

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS A BASE DE ZINCO

Meneah Gabriella Nobre Silva¹, Elizabete Yoshie Kawachi¹

¹Instituto Tecnológico de Aeronáutica /Divisão de Ciências Fundamentais/ITA, São José dos Campos, SP, CEP 12228-900, Brasil

RESUMO – Ferritas de zinco de composição $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0,01, 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40$ ou $0,50$), na forma de pó, foram sintetizadas via método dos precursores poliméricos e calcinadas a 700, 900 ou 1100°C por 3 horas. Estas amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e ensaios de refletividade magnética para avaliar a influência da composição e da temperatura de tratamento térmico para aplicação em material absorvedor de radiação eletromagnética. Os resultados indicaram a presença de Fe_2O_3 e $ZnFe_2O_4$ em todas as amostras, sendo que a predominância do composto de Zn ocorreu apenas para $x \geq 0,4$. Para a ferrita de formulação $Zn_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, apenas a amostra calcinada à 900°C apresentou atenuação da radiação entre 8,2 e 10 GHz, provavelmente devido ao menor tamanho e à morfologia uniforme de suas partículas, quando comparada à amostra calcinada a 1100°C, que apresentou partículas sinterizadas.

Palavras-chave: Ferritas, Citratos precursores, material absorvedor de radiação.

I. INTRODUÇÃO

Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética (RAM, do inglês, *radar absorbing materials*) são materiais constituídos por compostos que proporcionam significativas perdas de energia [1]. Em frequências sintonizadas, esses materiais absorvem a radiação da onda eletromagnética incidente e dissipam a energia absorvida sob a forma de calor, por meio de mecanismos internos próprios, que podem ser de natureza física ou química [2-4]. Os materiais absorvedores são, em geral, materiais compósitos, normalmente utilizados como recobrimentos, constituídos de materiais com características magnéticas, como ferritas ou ferrocarbonila, inseridos em matrizes poliméricas, tais como elastômeros à base de poliisoprenos, neopreno, nitrilas, silicones. As principais características desses compósitos incluem a sua durabilidade, o baixo custo de síntese, o desempenho em uma ampla faixa de frequências e, também, sua fácil aplicação [5-7].

Óxidos mistos com estrutura do tipo espinélio apresentam inúmeras aplicações, sendo muito utilizados como pigmentos de elevada estabilidade termoquímica, ideais para coloração de esmaltes e cerâmicas [8]. Muitos compostos do tipo espinélio também são excelentes materiais refratários [9], magnéticos [8] e catalisadores [10, 11]. A estrutura de óxidos espinélio AB_2O_4 consiste de um arranjo compacto de estrutura cúbica de face centrada para os átomos de oxigênio com dois sítios cristalográficos A e B, de coordenação tetra e octaédrica, respectivamente. No ramo das cerâmicas magnéticas, as ferritas com estrutura espinélio baseiam-se na fórmula geral $MeFe_2O_4$, nesta composição além do Fe^{+3} , o Me pode representar íons metálicos divalentes tais como Ni, Mg, Zn, Fe, Mn e Cu. As ferritas são extremamente sensíveis às condições de processamento e as

suas propriedades apresentam grande dependência com a sua microestrutura e, portanto, com o processamento. Trabalhos empregando métodos de produção por via úmida têm sido realizados, pois resultam em pós com boa homogeneidade, alto grau de pureza, boa reatividade e com menor agregação. Desta forma, a escolha da composição e do método de síntese de uma ferrita torna-se importante, pois esta escolha irá determinar a aplicação futura do material. O método dos citratos precursores tem se mostrado um método viável e de menor custo de processamento em relação a outros métodos [12, 13]. Neste trabalho, o método Pechini foi usado na síntese da ferrita de zinco $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,50$) e seu potencial para aplicação em RAM foi avaliado na faixa de frequências de 8,2 a 12GHz, que caracteriza a banda X.

II. METODOLOGIA

As ferritas $Zn_xFe_{3-x}O_4$, na forma de pó foram preparadas via método dos precursores poliméricos (Pechini) [14], com $x = 0,01, 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40$ e $0,50$. Os reagentes empregados, todos grau P.A. (para análise), foram: (i) ácido cítrico (SYNTH), (ii) etilenoglicol (SYNTH), (iii) ácido nítrico (VETEC), (iv) sulfato de ferro III (VETEC), (v) nitrato de zinco hexahidratado (VETEC). Foram preparadas soluções de citrato, sob constatação agitação e aquecimento, misturando-se os precursores de cada cátion, o ácido cítrico e o etilenoglicol em uma proporção molar de 1:4:16. Após a formação de uma resina viscosa com aparência vítrea, foi realizado tratamento térmico em um forno tipo mufla, em três estágios: a 250°C, a 350°C e a 450°C, com rampa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 2 horas em cada temperatura. O sólido poroso resultante foi desagregado em almofariz de ágata e dividido em três partes para calcinação: a 700, a 900 e a 1100°C por 3 horas, respectivamente.

Os difratogramas dos pós calcinados foram obtidos usando um difratômetro de raios X (DRX) Philips/PANalytical X'Pert Pro 3060, com radiação $CuK\alpha$ de 1,5418 Å e varredura de 20° a 80°. Os difratogramas foram identificados com base nos padrões PCPDFWIN - ICDD. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi realizada em um espectrofotômetro FT-IR – Spectrum One – PerkinElmer, usando o método da pastilha de KBr. O tamanho de partículas e a morfologia foram avaliados por um Microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss, modelo 950 de vácuo variável. Os procedimentos para o dimensionamento e a preparação dos corpos-de-prova utilizados neste trabalho foram os mesmos descritos por Pereira [15].

III. RESULTADOS

Uma das grandes preocupações com o emprego do método dos citratos precursores para a síntese de materiais inorgânicos é a necessidade de eliminação da matéria orgânica sem a formação de carbonatos, que podem ser prejudiciais às aplicações futuras. Neste trabalho, análises por FTIR foram conduzidas em amostras calcinadas a 700°C, tendo indicado a completa eliminação da matéria orgânica, bandas ausentes na região de 712-686 cm⁻¹ e 1425-1325 cm⁻¹, sem a indicação de bandas de carbonatos (Fig. 1). Além disso, os espectros de FTIR mostraram uma banda por volta de 550 cm⁻¹, que pode ser atribuída à substituição de íons Fe³⁺ por íons Zn²⁺ em sítios tetraédricos [16]

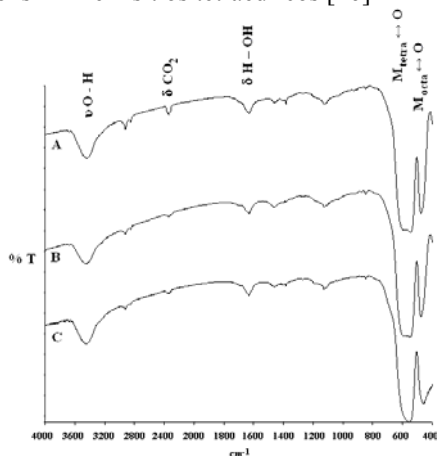


Fig. 1 – Espectros FT-IR de Amostras $Zn_xFe_{3-x}O_4$ tratadas a 700°C, com x igual a (A) 0,001; (b) 0,1 e (C) 0,5.

A evolução cristalográfica foi avaliada por DRX. As análises (resultados não apresentados) indicaram a cristalização da fase $ZnFe_2O_4$ a partir da concentração de $x = 0,05$, após tratamento a 700°C por 3 horas. Porém, esta fase somente se torna majoritária à concentração de $x = 0,30$ para a amostra tratada à temperatura de 1100°C ou para composições em que $x > 0,30$, independentemente da temperatura de tratamento térmico, como pode ser observado nos difratogramas da Figura 2. Em todas as amostras analisadas as fases formadas são de $ZnFe_2O_4$ – franklinita (do sistema cúbico de face centrada) e Fe_2O_3 – hematita (do sistema romboédrico centrado), cujos planos cristalográficos são indicados na Tabela 1.

TABELA 1 – VALORES DE 2θ E ÍNDICES DE MILLER DA FASE $ZnFe_2O_4$ PARA A AMOSTRA DE $Zn_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ CALCINADA À 900°C POR 3 HORAS.

h k l	2θ	2θ
(Literatura)*	(Literatura)*	(Neste trabalho)
3 1 1	35,26	35,31
2 2 0	29,92	29,99
4 4 0	62,21	62,22
5 1 1	56,63	56,70
4 0 0	42,84	42,87

*Ficha PDF-ICDD 22-1012

São José dos Campos, 27 a 30 de setembro de 2011

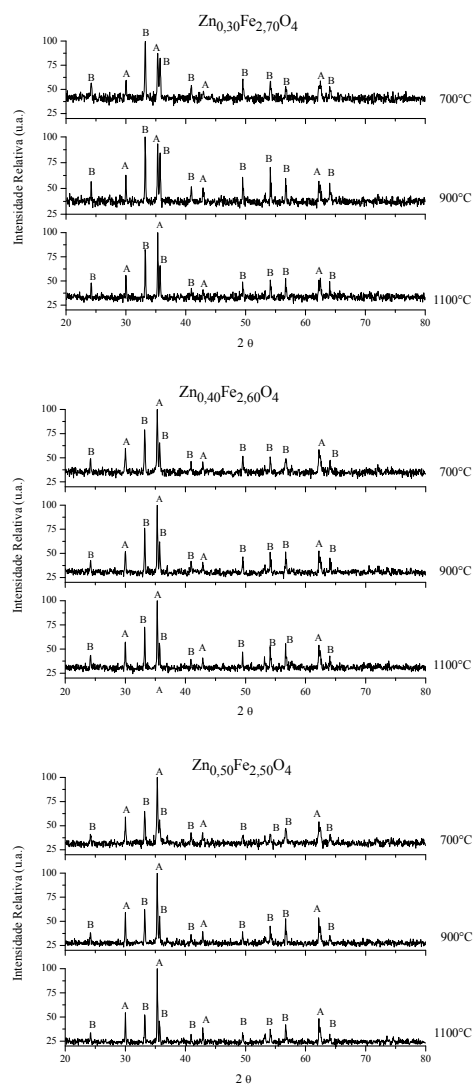


Fig. 2 – Difratogramas de raios X de pós de ferrita $Zn_xFe_{3-x}O_4$, para $0,30 \leq x \leq 0,50$, após calcinação por 3 horas na temperatura indicada ao lado de cada difratograma. A = $Zn_xFe_{3-x}O_4$ e B = Fe_2O_3 .

Para avaliar a viabilidade de uso destas amostras como materiais absorvedores de radiação eletromagnética, ensaios de refletividade foram realizados comparando a atenuação da radiação na faixa de 8 a 12 GHz. Foram analisadas amostras de ferrita pura (sintetizada da mesma forma que as amostras de ferrita, mas sem a incorporação de Zn) e amostras de ferrita contendo majoritariamente hematita ($x = 0,1$) ou franklinita ($x = 0,5$). No caso da amostra $Zn_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, o efeito do tratamento térmico do material foi avaliado comparando os resultados para amostras tratadas a 900 e a 1100°C. As curvas da Figura 3 mostram a influência das diferentes composições e temperaturas de tratamento térmico na atenuação da radiação eletromagnética.

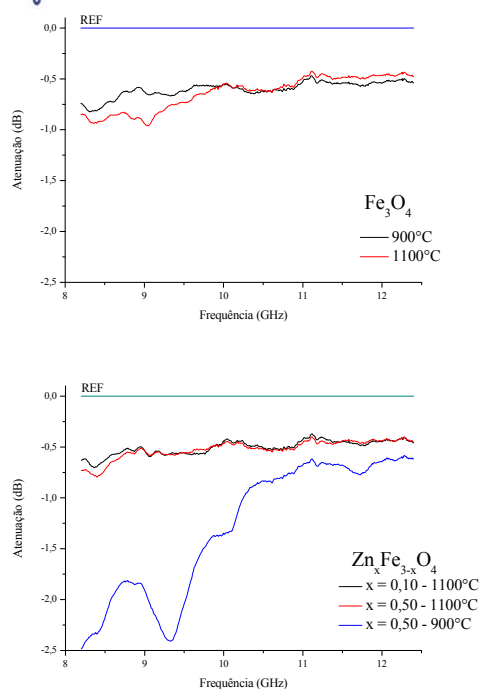


Fig. 3 – Atenuações da radiação eletromagnética em função da frequência referentes ao sistema Fe_2O_3 e $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ com $x = 0,1$ e $0,5$, calcinados às temperaturas de 900 e $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Analisando a ferrita pura, pode-se observar que a atenuação para o material Fe_2O_3 alcança valores apenas $-0,5$ e $-1,0$ dB (8 - 18%), na região de frequências de $8,2$ - $9,5$ GHz, para ambas as temperaturas de tratamento térmico, sendo possível observar que a atenuação é um pouco maior para a amostra tratada a 1100°C , em relação à amostra tratada a 900°C . O mesmo comportamento pode ser observado para a ferrita de Zn tratada a 1100° , com formulações $\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$ e $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$. Este resultado indica que a mera presença de íons Zn na rede cristalina da ferrita não é suficiente para atenuar a radiação, na faixa de frequências analisada, ou seja, ferrita pura (Fe_2O_3) ou ferrita de zinco contendo majoritariamente hematita ($\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$, 1100°C) ou majoritariamente franklinita ($\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, 1100°C) não são bons absorvedores de radiação eletromagnética entre 8 e 12 GHz de frequência.

A exceção de comportamento está para a formulação $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ calcinada a 900°C . Para esta amostra, o valor de maior atenuação de radiação alcançado é de $-2,48$ dB ($43,5\%$) no limite inferior de frequência avaliado, de $8,2$ GHz. Outro pico que se destaca é entre $9,0$ e $9,5$ GHz, com atenuação de até $-2,41$ dB ($42,3\%$). A ferrita Fe_2O_3 resulta em valores consideravelmente menores para a atenuação em comparação à ferrita de zinco.

Dados de refletividade para ferritas de zinco não foram encontradas na literatura para possibilitar uma comparação de eficiência. Desta forma, exemplos obtidos de trabalhos que estudam materiais semelhantes foram utilizados como referência. Por exemplo, Silva [17] obteve ferritas de Ni-Mg pelo mesmo método empregado neste trabalho, visando aplicação do material como absorvedor de radiação eletromagnética. Algumas formulações se destacam para a medida de refletividade, como por exemplo, $\text{Ni}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada à $900^\circ\text{C}/3\text{h}$, com uma banda de absorção no intervalo de frequências de 10 - 11 GHz com valores de

atenuação de até $-2,2$ dB (39%). Para a formulação de $\text{Ni}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada à $900^\circ\text{C}/3\text{h}$, o intervalo de frequências para melhor refletividade está entre $11,5$ e 12 GHz, com valores de atenuação de até $-2,5$ dB (44%).

Costa e colaboradores [13] obtiveram materiais absorvedores para serem utilizados na faixa de frequência de 8 - 12 GHz. Estes pesquisadores utilizaram ferrita de Ni-Zn com composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtida pela reação de combustão e posterior tratamento térmico nas temperaturas de 800 , 1000 e 1200°C por 2 horas. Os resultados obtidos demonstraram que, para a amostra tratada à temperatura de $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ foi observado o melhor valor de refletividade (≈ -7 dB) para a frequência de $8,0$ GHz e mostra-se adequado para o uso como absorvedores de banda estreita, enquanto os pós calcinados a 800 e $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ apresentaram-se adequados para utilização como absorvedores de banda larga.

Comparando os resultados de absorção reportados no presente trabalho com os resultados de Silva [17] para ferritas de Ni-Mg obtidas pelo método dos citratos precursores, podemos observar um comportamento semelhante em relação às propriedades de reflexão e atenuação de reflexão, com valores entre -2 e $-2,5$ dB, o que sugere que a formulação $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ calcinada a $900^\circ\text{C}/3\text{h}$ pode ter potencial aplicação como absorvedores de radiação eletromagnética.

Com base nos resultados de refletividade e DRX, observa-se que as amostras de Fe_2O_3 (900 e 1100°C) e $\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$ (1100°C) são compostas majoritariamente por hematita, indicando que esta fase não desempenha adequadamente a função de material absorvedor de radiação na banda X. Por outro lado, as amostras $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ são compostas majoritariamente por franklinita, no entanto a amostra tratada a 900°C apresentou menor refletividade que a tratada a 1100°C , cuja cristalinidade é relativamente maior. Desta forma, além da composição e da cristalinidade do material, outro fator influencia a eficiência na atenuação da radiação eletromagnética por estes materiais.

Ao analisar as micrografias eletrônicas de varredura das amostras $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ tratada a 900°C e a 1100°C (Figura 4), observa-se que a amostra tratada a 900°C apresenta partículas de morfologia arredondada e dimensões que variam entre $0,3$ e $0,46 \mu$. Por outro lado, a amostra tratada a 1100°C apresenta partículas de aspecto sinterizado, com morfologia menos uniforme e dimensões maiores. Estas observações apontam para a necessidade do controle não só da composição e da cristalinidade do material, como também do tamanho e da morfologia de suas partículas. Acredita-se que as partículas menores e mais uniformes, apesar de aglomeradas, foram mais facilmente dispersas na matriz polimérica, o que também pode ter contribuído para os melhores resultados verificados para a amostra $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ tratada a 900°C por 3h .

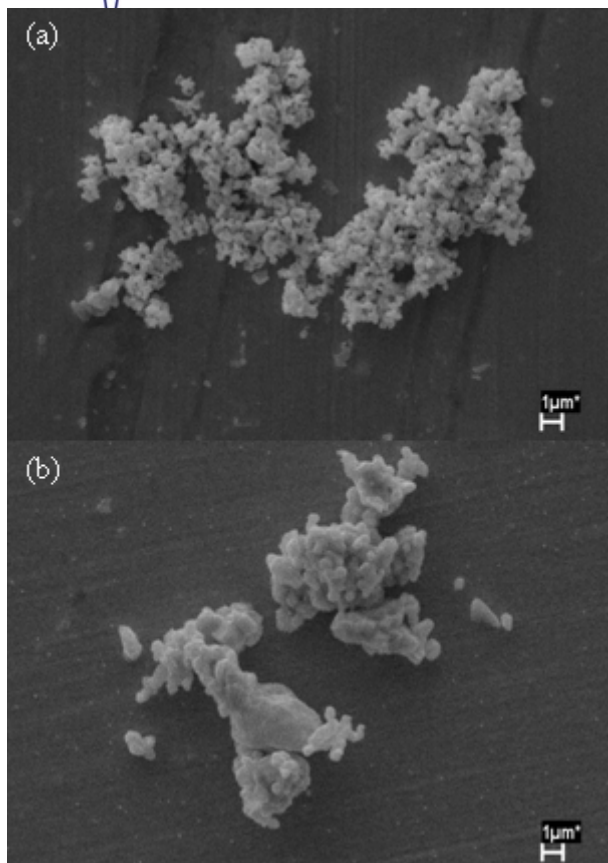


Fig. 4 – Micrografias dos pós de $Zn_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ calcinados a 900°C (a) e a 1100°C (b), por 3 horas.

IV. CONCLUSÃO

Amostras de ferritas de zinco foram obtidas usando o método dos citratos precursores. A incorporação de íons Zn^{2+} à rede da ferrita depende tanto da concentração quanto da temperatura de tratamento térmico, que neste trabalho foi definida como concentração mínima de 0,05 à temperatura de 700°C. No entanto, verificou-se que a completa incorporação do zinco à estrutura da ferrita ocorre à concentrações de 0,40 e 0,50 à temperatura de tratamento térmico de 700°C. Medidas magnéticas de refletividade preliminares indicaram que a ferrita de zinco de composição $Zn_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ calcinada a 900°C/3 horas se apresenta como melhor candidata a material absorvedor de radiação eletromagnética, possivelmente devido à maior cristalinidade do material associado ao menor tamanho das partículas obtidas.

AGRADECIMENTOS

Aos técnicos do AQI-IAE, pelas análises IV, do AMR-IAE, pelas análises MEV e DRX. Às Pesquisadoras do AMR-IAE, pelas análises magnéticas de refletividade.

À Instituição de Fomento à Pesquisa Capes, pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

[1] Interavia, editorial, "Hiding from radar," vol. 11, 1988, pp. 1191-1192.
[2] J. C. Dias, "Obtenção de revestimentos absorvedores de radiação eletromagnética (2-18 GHz) aplicados no setor aeronáutico," 2000. 175f.

Tese (Doutorado em Ciência) – Curso de Física, área de Física de Plasma – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2000.

[3] L. C. Folgueras, "Obtenção e caracterização de materiais absorvedores de microondas flexíveis impregnados com polianilina," 2005. 230f. Tese (Doutorado em Ciência) – Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica, área de Física e Química de Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

[4] E. L. Nohara, "Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (8-12 GHz) obtidos pela combinação de compósitos avançados dielétricos e revestimentos magnéticos," 2003. 220f. Tese (Doutorado em Ciência) – Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica, área de Física e Química de Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2003.

[5] E. G. Paulo e colaboradores "Compósitos de ferrita de Ni-Zn com policloropreno para utilização como materiais absorvedores de radar para a banda S," Revista Cerâmica, v. 50, 2004, pp. 161-165.

[6] M. S. Pinho e colaboradores, "Avaliação do desempenho de materiais absorvedores de radiação eletromagnética por guia de ondas," Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 9, n. 4, 1999, pp. 23-26.

[7] A. N. Yusoff and M. H. Abdullh, "Microwave electromagnetic and absorbing properties of some LiZn ferrites," Journal of Magnetism and Materials, v. 269, 2004, pp. 271-280.

[8] W. Büchner et. al., "Industrial Inorganic Chemistry," VCH Publishers: New York, 1989, pp. 247-255.

[9] A. R. West, "Solid state chemistry and its applications," Ed. John Wiley & Sons, 1987, pp. 319.

[10] G. Delpiero et al. "Non-stoichiometric Zn-Cr spinel as active phase in the catalytic synthesis of methanol," J. Chem. Soc. Chem Commun, 1984, pp. 656-658.

[11] Z. Kowalczyk and S. Jodzis, "Activity and thermoresistance of fused iron catalyst for ammonia synthesis," Applied Catalysis, v. 58, 1990, pp. 29-34.

[12] F. Grasset et. al., "Synthesis and magnetic characterization of zinc ferrite nanoparticles with different environments: powder, colloidal solution and zinc ferrite-silica core-shell nanoparticles," Langmuir, v. 18, 2002, pp. 8209-8216

[13] A. C. F. M. Costa e colaboradores, "Ferritas Ni-Zn para uso em materiais absorvedores de radiação eletromagnética: influência do tratamento térmico," IX Simpósio de Guerra Eletrônica – IX SIGE (2007).

[14] M. P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor," US Patent No. 3.330.697, 1967.

[15] J. J. PEREIRA, "Caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de microondas via medidas de permissividade e permeabilidade complexas na banda X", 2007. 201 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté, Taubaté.

[16] L. Yu, S. Cao, Y. Liu, J. Wang, C. Jing and J. Zhang, "Thermal and structural analysis on the nanocrystalline NiCuZn ferrites synthesized in different atmospheres", J. Mag. and Mag. Mat., v. 301. 2006, pp. 100-106

[17] J. E. M. da Silva, "Síntese, análises das propriedades magnéticas da ferrita de NiMg e características de absorção de radiação," 2007, 115f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.