

PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DE FERRITAS DE ÍTRIO

Ricardo H. M. Godoi*, Miguel Jafelici Jr., Rodrigo F. C. Marques e Laudemir C. Varanda

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - Campus de Araraquara - Araraquara - SP

Roberto C. Lima

Instituto de Pesquisas da Marinha - IPqM - Ilha do Governador - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 2/12/97; aceito em 29/6/99

NANOMETRIC PARTICLES OF YTTRIUM FERRITE. Nanoparticles of yttrium iron garnet (YIG) were obtained by coprecipitation. The particles were prepared by hydrolysis in acid medium with addition of ammonia or urea, for homogeneous nucleation, at 90°C. Different compositions and spherical morphologies were achieved by changing reactants concentrations and precipitation agent. X-ray diffractometry, transmission electron microscopy, differential thermal analysis and electrophoretic mobility were carried out on these particles to investigate the obtained phase, phase transition temperature, morphology, particle size and zeta potential, respectively.

Keywords: nanometric particles; yttrium iron garnet; voprecipitation; ferrite.

INTRODUÇÃO

Diferentes propriedades magnéticas de armazenamento de informações, rotação do plano da luz polarizada e absorção de microondas estão baseadas na magnetização de partículas sólidas dispersas¹, sendo estes sólidos denominados, genericamente, pigmentos magnéticos. Para se obter pigmentos com alta qualidade e desempenho é importante investigar as propriedades magnéticas e coloidais do material, dos intermediários e dos precursores. Assim, a preparação de pigmentos magnéticos não envolve unicamente a obtenção de uma substância específica², mas também o controle das propriedades magnéticas e coloidais em função dos diversos parâmetros envolvidos na síntese³⁻⁶. Deste modo, o conhecimento da estrutura, da forma, das propriedades coloidais e magnéticas permitem projetar e elaborar materiais especiais e consequentemente novas aplicações de materiais convencionais. Para a obtenção de pigmentos com bom desempenho é necessário que as partículas também apresentem uma estreita distribuição de tamanho e de forma para o controle da anisotropia magnética. A coprecipitação da ferrita de ítrio, $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG)^{7,8} é um processo relevante na preparação de partículas coloidais a partir de um meio quimicamente homogêneo resultando em um produto com forma e tamanho controlados e possibilitando diversas aplicações industriais⁹ tais como: fluidos magnéticos, dispositivos magnético-ópticos, pigmentos magnéticos e absorvedores de microondas. A coprecipitação de materiais magnéticos tem se mostrado útil do ponto de vista científico e tecnológico, apresentando diversas vantagens em relação aos métodos convencionais¹⁰ tais como: baixa temperatura de processo, alta pureza e homogeneidade.

Este trabalho descreve a obtenção de partículas esféricas de YIG pelo método de coprecipitação e a caracterização dos produtos pelas técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, análise térmica diferencial e mobilidade eletroforética.

PARTE EXPERIMENTAL

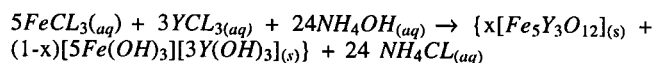
Reagentes

Cloreto de ítrio, cloreto de ferro, uréia, hidróxido de amônio,

polivinilpirrolidona (PVP), todos com grau analítico, foram utilizados em solução, previamente filtrada. As condições de precipitação e a identificação das amostras estão descritas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente, sendo o fluxograma de obtenção do material apresentado na Figura 1. A obtenção da ferrita de ítrio é descrita com diferentes concentrações dos agentes precipitantes, uréia ou amônia na presença e na ausência de polivinilpirrolidona, o qual é denominado protetor da partícula coloidal.

Obtenção e caracterização da ferrita de ítrio

Todas as soluções estoques foram preparadas com água desionizada e filtradas em uma membrana microporosa de 0,1µ. Ferrita de ítrio foi preparada a partir da reação de hidrólise do metal e na presença dos ânions correspondentes, segundo a reação⁹:



As soluções precursoras de cloreto ou nitrato de ítrio e cloreto ou nitrato de ferro foram misturadas em meio ácido. As soluções de ferro e ítrio foram misturadas na razão molar de 5:3, respectivamente, e a solução resultante foi aquecida a 90°C por 3 horas.

Após a mistura das soluções dos precursores, adicionou-se ao sistema uréia ou amônia em diferentes concentrações para iniciar a etapa de precipitação com a elevação do pH até meio alcalino. A polivinilpirrolidona foi adicionada ao sistema com objetivo de estabilizar a dispersão coloidal¹² resultante da precipitação.

As amostras sólidas obtidas da secagem das dispersões foram analisadas por DTA até a temperatura de 1200°C com uma razão de aquecimento de 20°C por minuto contra a referência de Al_2O_3 , por difratometria de raios-X para identificação das fases obtidas em diferentes temperaturas do tratamento térmico, por microscopia eletrônica de transmissão para se observar a morfologia e o tamanho de partícula obtida e por mobilidade eletroforética para se conhecer a densidade de carga superficial das ferritas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra as curvas de análise térmica diferencial obtidas para as amostras S₂, S₃, S₉ e S₄. Os resultados de DTA

*e.mail: ricgodoi@iq.unesp.br

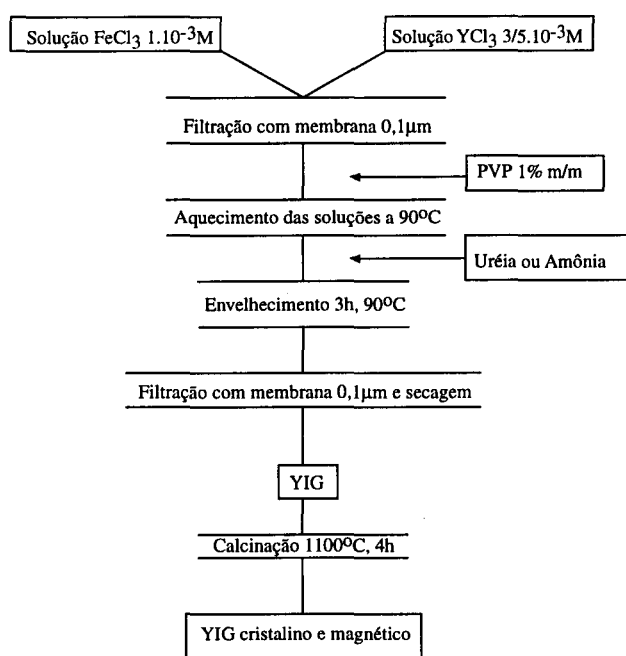
Tabela 1. Condições de obtenção da ferrita de ítrio.

	Concentrações dos Sais Precursores	Ânion	Agente de precipitação	PVP
Sínteses	[Fe] $1,10^{-2}$ - $1,10^{-4}$ mol.L ⁻¹ e [Y] 3/5, $1,10^{-2}$ - $1,10^{-4}$ mol.L ⁻¹	Cloreto	Uréia ou Amônia	1,0% m/m

Tabela 2. Identificação das amostras e condições de precipitação.

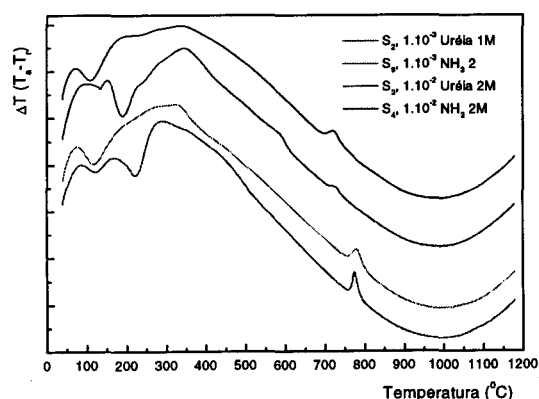
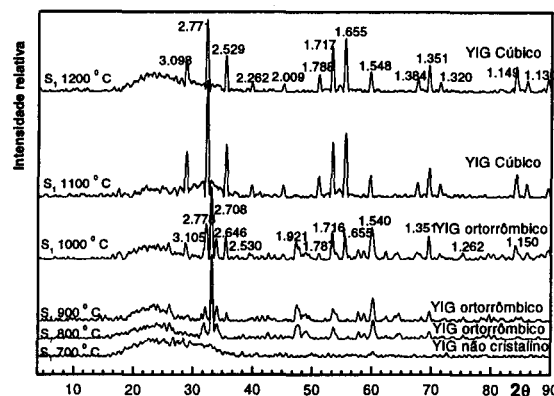
Amostra	[Fe] / mol.L ⁻¹	Uréia / mol.L ⁻¹	NH ₃ /mol.L ⁻¹	PVP%
S ₁	$1,10^{-3}$	2	-	-
S ₂	$1,10^{-3}$	1	-	-
S ₃	$1,10^{-2}$	2	-	-
S ₄	$1,10^{-2}$	-	2	-
S ₅	$1,10^{-3}$	1	-	-
S ₆	$1,10^{-3}$	1	-	1
S ₇	$1,10^{-4}$	2	-	-
S ₈	$1,10^{-4}$	1	-	-
S ₉	$1,10^{-3}$	-	2	-

Identificação dos códigos utilizados na Tabela 2: [Fe] / mol.L⁻¹ = Concentração do sal precursor (mol.L⁻¹); Uréia, NH₃ / mol.L⁻¹ = Agente de precipitação e concentração (mol.L⁻¹); PVP% = Porcentagem de polivinilpirolidona adicionada ao sistema

**Figura 1.** Fluxograma do método de coprecipitação:

da Figura 2 mostram dois picos exotérmicos cuja temperatura se desloca em função da concentração do sal precursor utilizado para a obtenção das amostras. Esses picos são referentes à cristalização do YIG a partir do óxido-hidróxido precursor, sendo esta confirmada pelos resultados de difratometria de raios X da figura 3. Os difratogramas de raios X obtidos no intervalo de 4 - 90 graus 2θ para as amostras de YIG obtidas em diferentes temperaturas estão na Figura 3, a qual mostra os difratogramas da amostra S₁ (concentração de ferro e ítrio de $1,10^{-3}$ mol.L⁻¹ e de uréia 1 mol.L⁻¹), após 2h de aquecimento às temperaturas de 700, 800, 900, 1000, 1100, e 1200°C.

A cristalização da ferrita de ítrio inicia-se a partir da temperatura de 800°C conforme indicado pelos resultados de análise térmica e de difratometria de raios-X. O efeito da temperatura de calcinação pode também ser observado através da Figura 3, na qual após a cristalização da fase YIG ocorre um rearranjo da

**Figura 2.** Curvas DTA das amostras S₂, S₃, S₉ e S₄, Calcinadas a 1200°C em atmosfera dinâmica de ar sintético (90 Ml min⁻¹) à razão de aquecimento de 20°C min⁻¹.**Figura 3.** Difratograma de raios-x das amostras calcinadas em diferentes temperaturas por 2h: amostras S₁ 700°C(amorfo), S₁ 800°C (ortorrômbica), S₁ 900°C (ortorrômbica), S₁ 1000°C (ortorrômbica), S₁ 1100°C (cúbica) e S₁ 1200°C (cúbica).

estrutura cristalina. Esta transformação de fase ortorrômbica-cúbica é intensificada nas amostras calcinadas às temperaturas de 1000°C e 1100°C e confirmada pelas fichas JCPDS 21-1485 e 43-0507. A formação de ferritas ortorrômbicas ou cúbicas está relacionada com a estabilidade de fase e com a velocidade de

resfriamento da amostra. As formações dessas fases distintas são confirmadas pelos matizes das amostras calcinadas do pigmento obtido. À temperatura de 1000°C as amostras são marrom-escuro, enquanto que em temperaturas superiores a 1100°C as amostras são verde-escuro, característica do pó de YIG puro⁹.

Através das micrografias eletrônicas de transmissão, Figuras 4 e 5, observa-se que as características morfológicas das partículas precipitadas apresentam geometria esférica mista. Porém, não é possível inferir se os diferentes agentes de precipitação, uréia ou amônia, influenciam diretamente na morfologia das partículas de YIG.

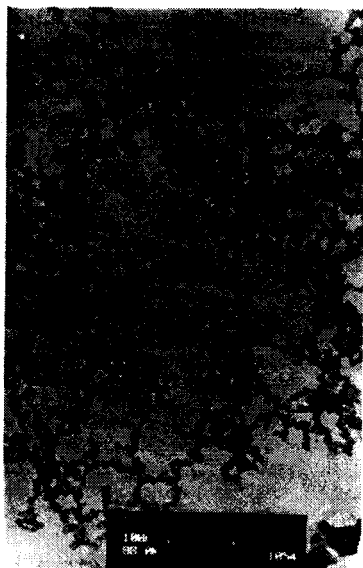


Figura 4. Micrografia eletrônica de transmissão da amostra S_3 , $[Fe] 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, Ureia 2 mol.L^{-1} .



Figura 5. Micrografia eletrônica de transmissão da amostra S_4 , $[Fe] 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, Amônia 2 mol.L^{-1} .

O comportamento eletrocinético das partículas coloidais da ferrita de ítrio foi acompanhado em função do pH visando a comparação entre as variações na concentração de partida dos sais precursores, concentração do agente de precipitação e adição ou não do agente estabilizante, PVP. Na Figura 6, acompanha-se três

parâmetros variáveis na obtenção da amostra: concentração de uréia, concentração dos sais de partida e adição de polímero estabilizante. Comparando-se o comportamento das amostras S_5 e S_8 , que apresentam uma variação na concentração dos sais de partida, observa-se que para o intervalo de pH 5 - 6,8 as amostras apresentam valores distintos de mobilidade eletroforética. O perfil da curva de mobilidade eletroforética da amostra S_8 mostra um comportamento não linear frente à adição de diferentes volumes de NH_4OH . A carga superficial da ferrita de ítrio resulta da dissociação dos grupos óxidos das camadas da superfície. Em certas concentrações de amônia um efeito desestabilizante da dispersão coloidal é observado, tornando-se mais importante que o efeito e repulsão interpartícula devido à baixa carga de superfície. A adição de amônia em um sistema, pode levar primeiramente a um abaixamento do potencial de superfície e em um segundo momento favorecer o efeito inverso, qual seja a elevação do potencial da superfície em função das alterações na dupla camada elétrica. Dois efeitos fazem a análise dos resultados complexa; por um lado, o aumento na concentração de amônia aumenta as cargas da superfície, através da dissociação dos óxidos da superfície e por outro lado, aumentando a concentração de amônia, aumentará a concentração de íons amônio e hidroxila, diminuindo, portanto, a espessura da dupla camada elétrica tendo como consequência a elevação do potencial zeta¹⁰. O comportamento anômalo da amostra S_8 pode também ser devido ao caráter anfotérico da ferrita, já que em meio básico a amostra apresenta mobilidade positiva. Outro importante efeito é o caráter anisotrópico da superfície da ferrita de ítrio que altera o comportamento eletroforético. Kaczmarek *et al*¹⁴ descreveram o comportamento eletroforético da ferrita de bário e constatou que o desvio da linearidade acima do ponto de carga zero pode ser atribuído ao caráter anisotrópico do material.

Este caráter anisotrópico da ferrita de bário se deve à estrutura cristalina que é constituída de estruturas do tipo espinelio e hexagonal e que contêm íons oxigênio, ferro e bário sendo que o processo de troca iônica ocorre predominantemente nas faces do cristal perpendicular ao eixo-c. As forças repulsivas eletrostáticas no plano cristalino-ab são perpendiculares às forças de atração magnéticas na direção do eixo c. Isto confere aos materiais magnéticos a propriedade de anisotropia magneto-cristalina com implicações nas propriedades de superfície de partículas magnéticas coloidais. As curvas de mobilidade eletroforéticas em função do pH para as amostras S_7 e S_8 , obtidas com concentrações de uréia diferentes não são coincidentes. Comparativamente, as variações nas concentrações de uréia e de amônia, na etapa de precipitação, influenciam a formação e o arranjo dos grupos da superfície da ferrita o que reflete diretamente na mobilidade das amostras.

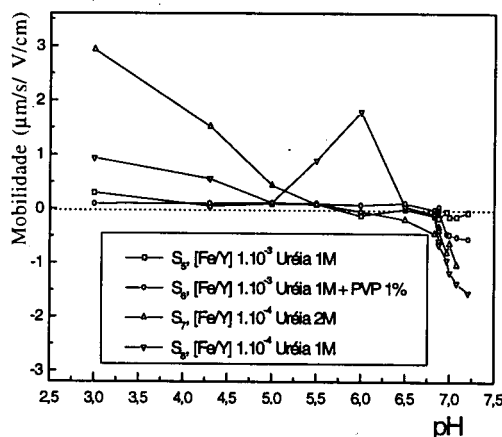


Figura 6. Mobilidade eletrocinética das dispersões S_5 $1.10^{-3} \text{ Mol.L}^{-1}$, Ureia 1 mol.L^{-1} , S_6 $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, Ureia 1 mol.L^{-1} , 1% M/M PVP; S_7 $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, Ureia 2 mol.L^{-1} e S_8 $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, Ureia 1 mol.L^{-1} em função do pH. PCZ É o ponto de carga zero.

Comparando-se as amostras S₅ e S₆, a adição de % m/m de PVP na etapa de precipitação parece não influenciar as cargas de superfície para a região de pH avaliada devido ao fato de que a molécula de polivinilpirrolidona não é carregada, e após a calcinação ocorre degradação do polímero. O efeito estérico de proteção coloidal limita-se às etapas de nucleação e crescimento da partícula dispersa no meio de dispersão.

CONCLUSÕES

Os resultados mostram a viabilidade do método de coprecipitação da ferrita de ítrio na preparação de nanopartículas. As microscopias eletrônicas de transmissão de ferrita de ítrio obtida por precipitação revelam tamanho de partícula da ordem de 20-30 nm e geometria próxima à esférica. Os resultados de análise térmica diferencial indicam que a cristalização da fase ferrita ocorre acima de 800°C. Esta cristalização foi confirmada por difratometria de raios-X que também permite identificar a transformação de fase ortorrômbica-cúbica do YIG em 1100°C. As variações de concentração dos sais precursores, concentração do agente precipitante e adição de PVP mostram alterações na mobilidade eletroforética das partículas. O conjunto de amostras analisado apresentou regiões bem definidas, onde o ponto de carga zero se estabelece no intervalo de pH 5,0 - 6,8. Particularmente, a adição de PVP, que é um agente de estabilização estérica coloidal, deve ser pesquisada com bastante critério, pois a adição de diferentes porcentagens de PVP ao sistema pode levar a diferentes estados de agregação alterando assim a mobilidade eletrocinética das partículas ou dos aglomerados. Assim, a influência das concentrações dos sais precursores, da concentração de uréia ou amônia e de PVP levam à modificações no produto final em consequência das

interações dos diversos fatores variados ou da predominância de um fator individual.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro concedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM).

REFERÊNCIAS

1. Buchner, W.; Schliebs, R.; Winter, G.; Buche, K. H.; *Industrial Inorganic Chemistry*; Ed.; VCH; New York 1994.
2. Cahn, R. W.; Haasen, P.; Kramer, E. J.; *A Comprehensive Treatment*; Ed. VCH; New York 1994, Vol 3B.
3. Matijevic, E.; *Chemtech.* **1991**, March, 412.
4. Matijevic, E.; *Langmuir.* **1994**, 10, 8.
5. Matijevic, E.; *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 1703.
6. Bacri, J. C.; Perzynski, R.; *J. Magn. Magn. Mat.* **1990**, 85, 27.
7. Gomi, M.; Serada, S.; Abe, M.; *Dig. Symp. Magn. Soc. Jpn. 13th*, 24aF-2 1989, 384.
8. Mazdiyasi, K. S.; Lynch, C. T.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1965**, 48, 372.
9. Taketomi, S.; Kawasaki, K.; Osaki, Y.; Yuasa.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, 77, 1787.
10. Hunter, R. J. *Foundations of colloid science* v.I, Clarendon Press, Oxford 1989.
11. Grosseau, P.; Bachiorrini, A.; Guilhot, B.; *Powder Technology* **1997**, 93, 247.
12. Matijevic, E.; Hsu, W. P.; Wang, G.; *Colloids and Surfaces* **1991**, 61, 255.
13. Matijevic, E.; Kosmulski, M.; *Langmuir* **1997**, 7, 2066.