

FERRITA $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_3$ SINTETIZADA POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO E MÉTODO PECHINI VISANDO SEU USO NA BIOMEDICINA – ANÁLISE COMPARATIVA

Allana Layla Costa do Nascimento; Izabelle Lizziane Temóteo de Albuquerque; Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Universidade Federal de Campina Grande, allana.layla@gmail.com, izabelleliz@hotmail.com, c_r_i_s_2005@yahoo.com.br

INTRODUÇÃO

As cerâmicas ternárias do tipo espinélio, exemplo a ferrita mista NiZn ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) em escala nanométrica podem desempenhar um papel importante hoje na sociedade moderna, sendo utilizadas em muitas aplicações como catalisador nos biocombustíveis [1], aplicações biomédicas como biossensores [2], carreadores de fármacos [3], catalisadores [4], fabricação de pigmentos [5,6], absorvedores de radiação eletromagnética [7,8], entre outros.

As ferritas NiZn são geralmente produzidos pelo método cerâmico de mistura de óxidos, que envolve a mistura mecânica de pós-precusores, seguida de reações no estado sólido a altas temperaturas (> 1200 °C). Embora este seja o método mais comum de preparação e o mais usado industrialmente, devido ao baixo custo e à possibilidade de produção de pós em larga escala, ele possui como desvantagens, o pobre controle composicional, não homogeneidade química, tamanho de partícula grosseiro e introdução de impurezas durante a moagem em moinho de bolas. Além disso, as partículas grosseiras e não uniformes provocam a formação de vazios durante a compactação ou áreas de baixa densidade nos compactos a verde. Na sinterização, os produtos não são necessariamente sempre estequiométricos e homogêneos em uma escala microscópica e por isso suas propriedades finais são, muitas vezes, não reprodutíveis [9, 10, 11]. Com o intuito de minimizar essas dificuldades, diversos métodos químicos de síntese têm sido utilizados. Entre os vários métodos, a síntese por reação de combustão e o método Pechini tem se destacado como alternativa bastante promissora, por serem processos simples, onde são obtidos produtos com partículas nanométricas, com alta homogeneidade química e alta área de superfície [12]. Pensando nisso juntamente com o crescimento da área da biomedicina, este trabalho tem como objetivo comparar os métodos por reação de combustão e Pechini na síntese da ferrita NiZn visando um material com características que possam ser utilizadas na biomedicina.

METODOLOGIA

Para a síntese da ferrita NiZn foi utilizado os seguintes reagentes: Ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) - 98% - VETEC; Nitrato de ferro nonohidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) - 99% - VETEC; Nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - 99% - VETEC; Nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - 98% - VETEC; Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) - 99% - VETEC; Etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) - 98% - VETEC.

Para a síntese por combustão as amostras foram preparadas de modo que as soluções contendo os reagentes oxidantes e o agente redutor fossem obtidos a partir da valência total dos reagentes oxidantes e redutores usando a teoria dos propelentes e explosivos propostos por Jain et al., (1981) [13] de modo a favorecer a relação estequiométrica oxidante/combustível, $\Phi_e = 1$. A mistura redox dos reagentes oxidantes e redutores preparados de acordo com a estequiometria pré-estabelecida foi obtida em um recipiente de aço inox com capacidade de produção em bateladas de 200 g e submetidos ao aquecimento direto em um reator cônico com resistência elétrica (temperatura aproximada 600 °C) [14] até atingir a auto-ignição (combustão). Em seguida o produto da reação (flocos porosos) foi desaglomerado em malha 325 (ABNT 45 μm).

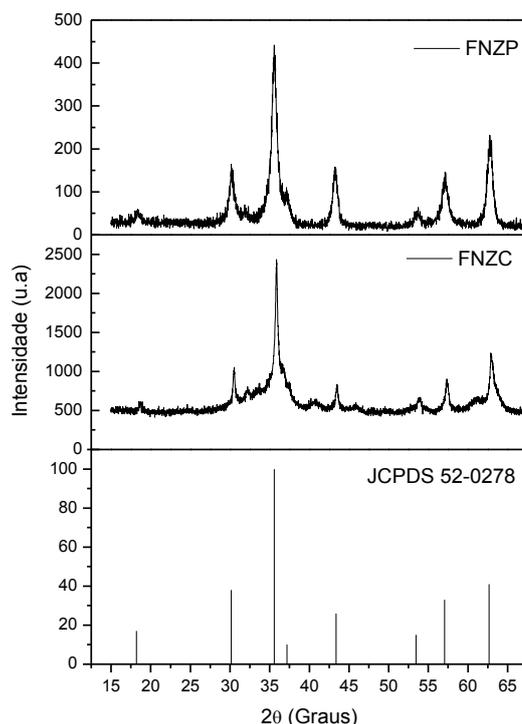
Para a síntese por método de Pechini a ferrita foi preparada na proporção ácido/metal de 3:1 em mol [15]. Inicialmente, o ácido cítrico foi dissolvido em 200 mL de água deionizada e em seguida adicionado os nitratos sob agitação constante e temperatura de 80°C. Ao ocorrer dissolução completa, foi adicionado o etilenoglicol (na proporção ácido/etilenoglicol, em massa/volume de 0.6) e aumentado a temperatura para 150°C, até a formação da resina, a qual foi pirolisada num forno mufla (Furnace, modelo 3P-S - EDG Equipments) a 400°C por 1 hora e taxa de aquecimento de 10°C/min. Em seguida, a resina foi desaglomerada num almofariz de ágata e peneirada em malha 325 ABNT (abertura 45 μm), para depois ser calcinada por 1 hora à 500°C e mesma taxa de aquecimento.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X usando um difratômetro XRD 6000 (Shimadzu) e o tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X (d_{311}) utilizando-se a equação de Scherrer [16]. A análise textural das amostras foram realizadas em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e. A caracterização magnética foi realizada usando um magnetômetro de gradiente alternado.

RESULTADOS

Os espectros de DRX foram usados para identificar as fases e determinar a cristalinidade e o tamanho do cristalito correspondente ao pico principal d_{311} . A Figura 1 mostra o DRX das amostras de ferrita NiZn por combustão (FNZC) e Pechini (FNZP) onde, em ambas se observa a formação do espinélio inverso $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ identificado mediante a ficha cristalográfica JCPDS 52-0278.

Figura 1 - DRX da amostra em estudo por combustão (FNZC) e Pechini (FNZP)



Pode-se observar que todos os picos apresentam-se bem definidos, com elevada intensidade e largura basal de todas as reflexões identificadas, o que permite dizer que as nanopartículas sintetizadas apresentam característica de partículas nanométricas e com boa cristalinidade.

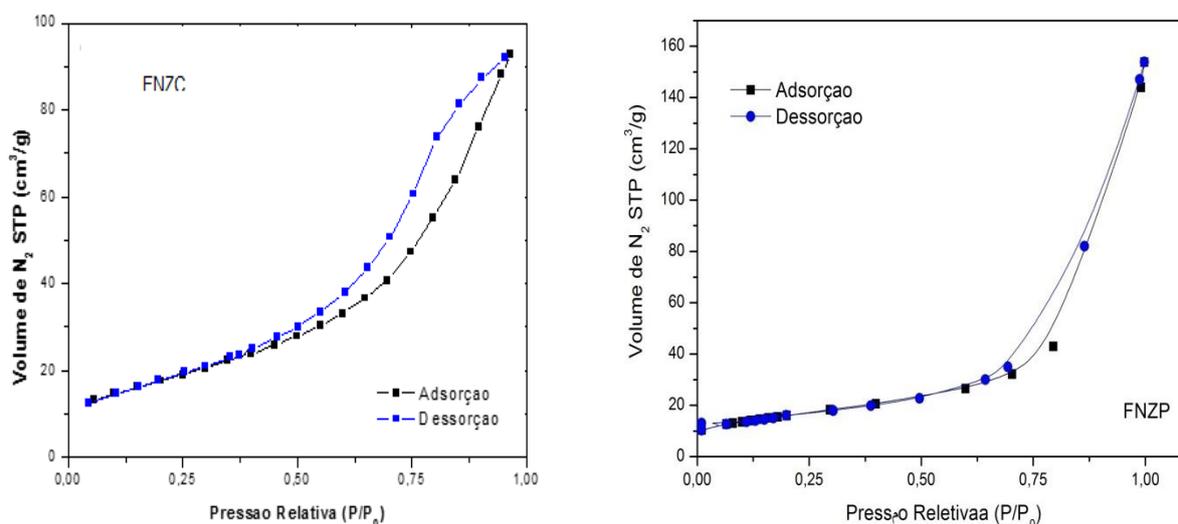
A Tabela 1 apresenta os valores medidos para cristalinidade e tamanho médio de cristalito. Analisando primeiramente a cristalinidade observa-se que ambos os métodos apresentaram cristalinidade próximas. Caso que não ocorreu com o tamanho médio do cristalito, pois a ferrita sintetizada pelo método Pechini apresentou tamanho médio de cristalito 26,78% menor que a sintetizada por reação de combustão. Isso é explicado pelo fato de que na combustão se utiliza altas temperaturas de decomposição podem significar uma maior agregação das partículas, especialmente se elas se aproximam da temperatura de fusão do material formado, resultando em tamanhos de cristal maiores [17]

Tabela 1 – Cristalinidade e tamanho médio de cristalito das amostras FNZC e FNZP.

Amostra	Cristalinidade (%)	Tamanho médio de cristalito (nm)
FNZC	57,23	40,78
FNZP	45,76	14,76

A Figura 2 ilustra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras FNZC e FNZP). Segundo classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a amostra FNZC apresentam perfil de isoterma do tipo IV, de acordo com este tipo de classificação sugere-se material com característica mesoporosa com raio de poros variando entre 10 e 250 Å, a amostra FNZP apresenta perfil de isoterma tipo III característico de sistemas com interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporosos, com raio de poro menor que 10 Å.

Figura 2 – Isotermas de adsorção para as amostras FNZC e FNZP.



A Tabela 2 apresenta os dados de área superficial obtidos a partir do método BET. A partir dos resultados de área superficial observa-se que houve uma redução da área superficial em torno

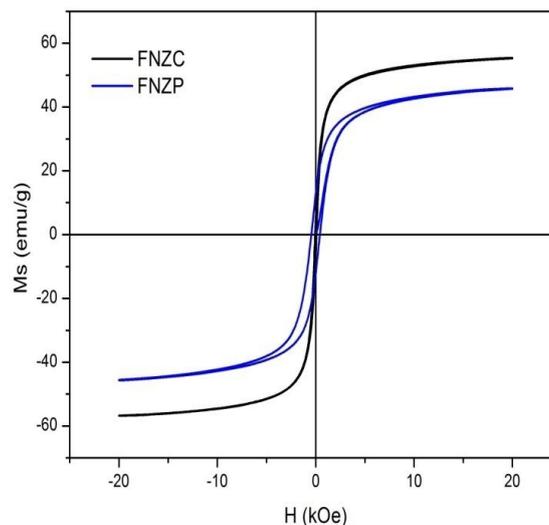
de 19,2% em relação a ferrita sintetizada por combustão fato já esperado pois acontece uma maior agregação das partículas, resultando em tamanhos de cristal maiores pois o que contribui para a redução da área de superfície. Logo, por consequência, o tamanho de partícula aumenta. Observa-se também que há um aumento na relação D_{BET}/D_{DRX} , indicando que as partículas se encontram mais aglomeradas.

Tabela 2- Área superficial (S_A), tamanho de partícula (D_{BET}), tamanho de cristalito (D_{DRX}) e razão tamanho de cristalito BET e DRX

Amostras	S_A (m^2/g)	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)	D_{BET}/D_{DRX}
FNZC	57,61	19,00	40,78	2,19
FNZP	76,81	14,22	14,76	0,96

Na Figura 3 pode-se observar que o material produzido apresentou a formação completa do ciclo de histerese estreito, característico de materiais ferrimagnéticos moles, para ambas amostras.

Figura 3- Curva de histerese das amostras FNZC e FNZP



Os parâmetros magnéticos, magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r), campo coercivo (H_c) e perdas por histerese (Área) calculados a partir da curva de histerese encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros magnéticos obtidos da curva de histerese para as amostras FNZC e FNZP.

Amostra	M_s [emu.g ⁻¹]	M_r [emu.g ⁻¹]	H_c [kOe]	M_r/M_s	Area [emu.g ⁻¹ .kOe]
FNZC	55,4	4,6	0,06	0,083	997,99
FNZP	46	13	0.45	0,28	700

Analisando a Tabela 3 em relação à M_s , percebe-se que os valores foram elevados e que estão em concordância com o encontrado na literatura para pós de ferrita e que a amostra FNZC teve um valor mais elevado que a amostra FNZP. Em relação ao M_r observa-se que FNZP apresenta uma magnetização remanente maior que a obtida FNZC, e H_c maior, indicando que para desmagnetizar o material pelo método de Pechini foi necessária uma maior força coercitiva.

Analisando os resultados acima, foi observado que a ferrita NiZn apresentou características muito semelhantes quando sintetizada tanto pela reação de combustão quanto pelo método Pechini, porém quando pensamos num material para ser utilizado no ser humano é preferível materiais que apresentem tamanhos muito pequenos, logo de acordo que as condições deste trabalho, a ferrita NiZn sintetizada pelo método Pechini apresentou pequena vantagem.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados podemos concluir que neste caso, a eficácia do método Pechini que ao utilizar temperaturas mais baixas que o processo de combustão obteve a mesma ferrita com área superficial maior e partícula um pouco menor. A síntese da ferrita NiZn pelo método de Pechini foi eficiente, obtendo-se produto com partículas nanométricas e com única fase, com magnetização de saturação ($M_s = 46 \text{ emu.g}^{-1}$) adequado para aplicações biomédicas, dessa forma, a síntese mais adequada da ferrita apresentada para utilização na nanomedicina é pelo método de Pechini.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DANTAS, J; SILVA, F. N; PEREIRA, K. R. O; SILVA, A. S; COSTA, A. C. F. M. Materials Science Forum, v. 820, p 113-118, 2015.
- [2] CHIRIAC, H.; HEREA, D.D.; CORODEANU, S. J. Magn. Mater., v.311, p.425–428, 2007.
- [3] LIU, Y.; YANG, K.; CHENG, L.; ZHU, J.; MA, X.; XU, H.; LI, Y.; GUO, L.; GU,H.; LIU, Z. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, 9, 1077–1088, 2013.
- [4] DANTAS, J. Dissertação em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande, 108 p., Campina Grande, 2012.
- [5] COSTA, A. C. F. M. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2002.
- [6] LIMA, R. C. Tese Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 180 p. 2007.

- [7] SANTOS, P. T. A. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, 106 p. Campina Grande, 2011.
- [8] SONG, W.; CAO, M.; QIAO, B.; HOU, Z.; LU, M.; WANG, C.; YUAN, J.; LIU, D.; FAN, L. Materials Research Bulletin, 51, 277–286, 2014.
- [9] COSTA, A.C.F.M. MORELLI, M. R., KIMINAMI, R.H.G.A. Cerâmica, v. 49, 311, p. 133-140, 2003.
- [10] A. Verma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, P. Kishan, J. Magn. Mater. 208, p. 13-19, 2000.
- [11] P. S. Anil Kumar, Mater. Lett. 27 (1996) 293-296.
- [12] COSTA, A.C.F.M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. J. Magn. Mater., v.256, p.174 -182, 2003.
- [13] JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A. New approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxidier mixture. Combustion and Flame, 40, 1981.
- [14] COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Depósito de patente. Revista de Propriedade Industrial – RPI, depositada em 25/01/2012b, recebendo o nº BR 10 2012 002181-3.
- [15] M. P. Pechini, U.S. Patent 3.330.697, 1967.
- [16] CULLITY, B.D. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley: Reading, 1978
- [17] SILVA, A. L. A. Tese, 2011.