



## Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ sintetizada por reação de combustão

R. L. P. Santos<sup>1\*</sup>, P. C. Ribeiro<sup>1</sup>, D. A. Vieira<sup>1</sup>, P. T. A. Santos<sup>1</sup>, J. M. Sasaki<sup>2</sup>, A. C. F. M. Costa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso - 882, Bodocongó, 58109 -970, Campina Grande, PB, Brazi

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, Brasil

(Recebido em 19/02/2011; revisado em 04/08/2011; aceito em 30/11/2011)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Neste trabalho, amostras de ferrita  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  foram sintetizadas por reação de combustão, utilizando-se glicina como combustível. O efeito da diluição com água destilada dos reagentes sobre a característica estrutural das amostras foi investigada. As amostras foram caracterizadas por DRX e refinamento dos parâmetros da estrutura cristalina pelo método de Rietveld. Observou-se que o aumento da diluição contribuiu para a obtenção de ferrita Mn-Zn monofásica. O tamanho dos cristalitos variou de 47 a 53 nm.

**Palavras-chave:** Ferritas Mn-Zn; reação de combustão; glicina.

### Abstract:

In this study, samples of ferrite  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  were synthesized by combustion, using glycine as fuel. The effect of dilution with distilled water reagent on structural characteristic of the samples was investigated. The samples were characterized by XRD and refinement of crystal structure parameters by Rietveld method. It was observed that increasing the dilution contributed to obtain Mn-Zn ferrite phase. The crystallite size ranged from 47 to 53 nm.

**Keywords:** Ferrites Mn-Zn; combustion reaction; glycine.

## 1. Introdução

As ferritas são compostos químicos ferrimagnéticos, que apresentam estrutura cristalina tipo espinélio e geralmente são produtos da mistura de óxidos metálicos divalentes, como  $Zn^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ , e íons trivalentes como  $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+3}$  ou  $Cr^{+3}$ . Podendo também ser formados por outros óxidos como Mg, Cu, Co e  $Fe_2O_3$  (Hematita) [1]. Dentre os diversos métodos de obtenção de ferritas, destaca-se o método de reação de combustão que permite obter materiais monofásicos com controle da microestrutura, das características dos pós como (pureza, homogeneidade química, morfologia, e tamanho médio das partículas). A técnica de reação por combustão é vista de forma simples, segura e rápida. Apresenta diversas vantagens como menor consumo energético, tempo de processamento rápido, temperatura de chama de combustão alta, o que permite eliminar grande quantidade de gases, aumentando conseqüentemente sua pureza [2,3]. Assim, este trabalho propõe produzir ferritas  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  por reação de combustão utilizando glicina como combustível e proporções entre a quantidade de reagentes total e água

destilada (RT/ $H_2O$ ) de 1:14, 1:21 e 1:25, visando obtenção de amostras com partículas nanométricas e monofásicas.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

Para a síntese das amostras de ferritas Mn-Zn foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 1.

### 2.2. Metodologia

Inicialmente os nitratos metálicos de zinco, manganês e ferro (agentes oxidantes) foram pesados e misturados ao combustível glicina (agentes redutor), em proporções estequiométricas de modo a formar uma solução redox. A quantidade dos reagentes utilizados se baseou na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando a teoria dos propelentes e explosivos [4].

De acordo com a teoria dos propelentes e explosivos, o carbono, hidrogênio, manganês, zinco e ferro são considerados como elementos redutores com as seguintes valências de  $4^+$ ,  $1^+$ ,  $2^+$ ,  $2^+$  e  $3^+$ , respectivamente. O oxigênio é

\*Email: raffitasantos8@hotmail.com (R. L. P. Santos)

considerado como elemento oxidante com valência de 2<sup>-</sup> e a valência do nitrogênio não é considerada na reação, devido o mesmo ser eliminado como gases de combustão e não como produto. A valência da glicina é 9<sup>+</sup>. Então, de acordo com os cálculos estequiométricos para as reações tem-se que a quantidade de glicina a ser utilizada é 4,44 mols.

Utilizando-se as respectivas massas moleculares dos reagentes e sua quantidade em mol estabelecida na estequiometria, obtêm uma quantidade de reagente total (RT)

de 1432,28g. O recipiente utilizado para síntese foi um cadinho de sílica vítrea com capacidade de 200 mL. Para evitar o desperdício de reagentes durante as reações, os valores obtidos para cada reagente foram divididos por valor numérico diferentes. Os valores referentes às proporções utilizadas RT:H<sub>2</sub>O na síntese da ferrita Mn<sub>0,65</sub>Zn<sub>0,35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizada com glicina, diluindo em uma quantidade fixa de 100 mL H<sub>2</sub>O destilada estão apresentadas nas Tabelas 2.

Tabela 1. Reagentes utilizados para a obtenção das amostras de ferritas Mn-Zn sintetizadas com glicina e uréia diluída com água destilada em diferentes proporções

Reagentes	Fórmula molecular	Fornecedor	Pureza
Nitrato de manganês tetrahidratado	Mn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2,4</sub> H <sub>2</sub> O	Aldrich	98
Nitrato de zinco hexahidratado	Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2,6</sub> H <sub>2</sub> O	Vetec	98
Nitrato de ferro nonohidratado	Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3,9</sub> H <sub>2</sub> O	Aldrich	99
Glicina	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	Aldrich	99

Tabela 2. Proporções de diluições para o sistema Mn<sub>0,65</sub>Zn<sub>0,35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> utilizando glicina como combustível

Sistema	RT(g)	H <sub>2</sub> O (mL)	Valor numérico	RT/Vn (g)	RT:H <sub>2</sub> O
G1	1432,2850	100	50	28,6457	1:3,5
G2	1432,2850	100	100	14,3172	1:7
G3	1432,2850	100	150	9,5487	1:10
G4	1432,2850	100	200	7,1616	1:14
G5	1432,2850	100	300	4,7742	1:21
G6	1432,2850	100	350	4,0924	1:25

A mistura dos reagentes com e sem diluição foram submetidas ao aquecimento externo em resistência espiral a uma temperatura (na resistência) de aproximadamente 600°C, até atingir a auto-ignição e conseqüentemente a combustão. Após a obtenção, as amostras de ferrita Mn-Zn (produto da reação), na forma de flocos porosos, foram desaglomerados em peneira malha 325 (abertura 44 µm) e caracterizadas.

A determinação das fases presentes nas amostras de Mn-Zn foi caracterizada por difratometria de raios-X obtidos com o auxílio de um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática Cu-Kα de λ = 1,5418, com tensão de 40 Kv e uma corrente de 30 mA. As medidas varreram a faixa entre 15° e 85° (2θ) com fendas 1 (fendas de divergência: DS): 1 (fendas de espalhamento: SS): 0,3 (fendas de recepção: RS); modulo tempo fixo (*fixed time*), com passo de 0,02° (2θ) e tempo de contagem de 0,6 s por passo. Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e acessou o banco de dados ICDD.

De posse dos dados de difração de raios X foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld [5], usando o programa da série DBWS-9807 [6], sendo possível assim, determinar a quantidade de cada fase presente na amostra de Mn-Zn e o tamanho de cristalito para todos os planos cristalográficos usando a equação de Scherrer [7].

Por meio do gráfico de Williamson-Hall pode-se expressar o comportamento linear das amostras utilizando a Equação (1) de Williamson-Hall [8].

$$\frac{\beta \times \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (1)$$

onde β é a largura a meia altura do pico (FWHM), λ é comprimento de onda dos raios X e k é a constante que depende da simetria da reflexão e que em geral adota-se k = 1. O coeficiente angular e o coeficiente linear do gráfico βcosθ/λ em função do sen θ, será aproximado por uma reta (regressão linear: y = b + a.x), fornecendo o valor aproximado para a microdeformação e para o tamanho de cristalito, respectivamente. O coeficiente linear b é igual a 1/D onde D é o diâmetro médio do tamanho de cristalito e o coeficiente angular a é igual a 4ε/λ onde ε é a microdeformação e λ é o comprimento de onda dos raios X, que é igual a 1,54 Å.

O padrão de difração de um material policristalino pode ser pensado como uma coletânea de reflexões, cada um tendo uma altura de pico, posição do pico, largura, e a área integrada é proporcional à intensidade de Bragg I<sub>k</sub>, onde K corresponde ao índice de Miller da reflexão h,k,l. I<sub>k</sub> é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, |F<sub>k</sub>|<sup>2</sup>. O método Rietveld [5] tem a particularidade de resolver picos sobrepostos e para isso é necessário que se tenha primeiramente um modelo de partida. O método Rietveld, portanto se constitui um refinamento de estrutura.

Tipicamente, muitas reflexões Bragg contribuem para a intensidade  $y_i$ , observado a qualquer ponto escolhido,  $i$ , no padrão de difração. As intensidades calculadas  $y_{ci}$  são feitas a partir dos valores calculados de  $F_K$  a partir de um modelo de estrutura pela soma das contribuições calculadas das reflexões vizinhas Bragg mais o “background”, conforme a Equação (2):

$$y_{ci} = s \cdot \frac{I_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K + y_{bi}}{K} \quad (2)$$

em que:

$s$  é o fator de escala;

$K$  representa os índices de Miller,  $h, k, l$ , para uma reflexão Bragg,

Bragg,

$L_K$  contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade,

$\Phi$  é a função perfil da reflexão,

$P_K$  é a função orientação preferencial,

$F_K$  é o fator de estrutura para o  $K$ -ésimo reflexão Bragg,

$y_{bi}$  é a intensidade do “background” para o  $i$ -ésimo ponto.

O refinamento de estrutura está baseado na minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e observada para cada ponto do padrão de difração. Este método necessita previamente da estrutura cristalina para todas as fases envolvidas na mistura. O erro residual minimizado pelo programa é dado por (3):

$$S_y = \sum_i w_i (I_{Obs} - I_{Calc})^2 \quad (3)$$

onde  $I_{Obs}$  e  $I_{Calc}$  são as intensidades observadas e calculadas para cada passo, respectivamente e  $w_i = 1/I_{Obs}$ .

O cálculo de tamanho de cristalito  $D_{hkl}$  para todos os planos cristalográficos foi realizado usando a equação de Scherrer [7]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

onde  $k$  é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico (FWHM), e  $\theta$  é o ângulo de difração. O parâmetro  $\beta$  foi corrigido utilizando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (5)$$

onde  $\beta_{inst}$  é a largura instrumental da meia altura do pico extraída da amostra padrão que tenha um tamanho de partícula muito grande ( $\sim 10 \mu m$ ), e  $\beta_{exp}$  é a largura experimental da meia altura do pico da amostra a ser analisada. O padrão utilizado foi o hexaboreto de lantânio (LaB<sub>6</sub>, NIST).

### 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  obtidas com glicina em diferentes diluições.

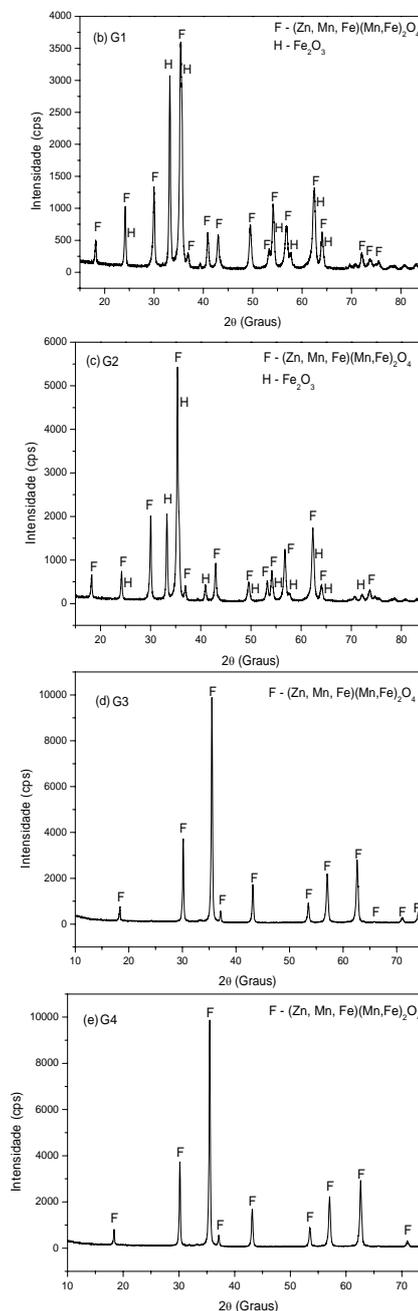


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras de ferrita Mn-Zn preparados por reação de combustão utilizando glicina como combustível nas proporções (b) 1:3,5 (G1), (c) 1:7 (G2), (d) 1:10 (G3) e (e) 1:14 (G4)

De acordo com os difratogramas de raios X, das amostras sintetizadas com glicina com diluição de 1:10 e 1:14

(amostras G3 e G4), Figuras 1(d) e 1(e), respectivamente, observa-se que houve apenas a formação da fase majoritária cúbica do espinélio (ficha padrão ICDD 89-7554). Para as demais amostras, com diluição de 1:3,5 e 1:7, Figuras 1(b) e 1(c), observa-se que além da presença da fase majoritária cúbica do espinélio  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  (ficha padrão ICDD 89-7554), ocorreu a formação de traços de hematita ( $Fe_2O_3$ ) como fase segregada (ICDD 89-8103).

Verificou-se que a diluição levou a mudança de fase, ou seja, o material que era polifásico (G1 e G2) passou a ser monofásico (G3 e G4). Este comportamento foi diferenciado do observado por Diniz et al (2004) [9], quando estudou o mesmo sistema com glicina usando como aquecimento uma placa quente a  $480^\circ C$ , com diluição 50, 100, 150 mL e sem diluição. Diniz reportou que as reações realizadas utilizando

glicina como combustível sem diluição resultou em fase secundária hematita ( $Fe_2O_3$ ) e que apenas com elevada diluição foi possível obter um sistema monofásico.

Com base nos estudo realizado por DRX para as amostras obtidas nas proporções 1:3,5; 1:7; 1:10 e 1:14 utilizando glicina foram determinados quantidade de fases, e tamanho de cristalito. Pode-se observar mediante a Tabela 3, que as amostras G1 e G2, cujas proporções de diluição foram 1:3,5 e 1:7, respectivamente, utilizando glicina como combustível apresentaram as fases: ferrita e hematita, cuja concentração da fase hematita não ultrapassou 47%. A amostra 1:3,5 foi a que resultou na maior concentração da fase hematita de 46% e foi a amostra cuja intensidade dos picos da fase hematita Figura 1(b) foi mais intensa

Tabela 3. Quantidades de fases e o tamanho de cristalito (D) para o pico de maior intensidade, que corresponde a família de planos  $\{311\}$ , para as amostras de ferrita Mn-Zn sintetizadas com glicina

Amostras	G1		G2		G3	G4
	Fe	Hm	Fe	Hm	Fe	Fe
Quantidade de fases (%)	54	46	64	36	100	100
D (nm)	14	n.d.*	27	n.d.*	37	38

n.d.\* - Não determinado; Fe - Ferrita; Hm - Hematita

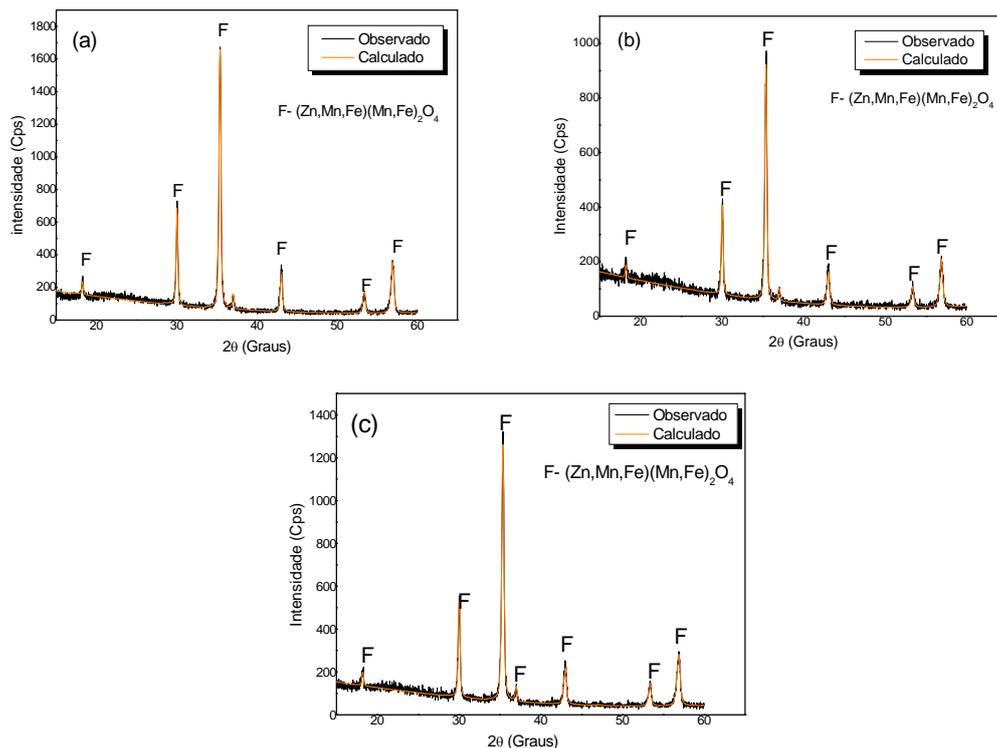


Figura 2. Difração de raios-X da ferritas Mn-Zn obtidos por reação de combustão para diluição de: (a) 1:14 (G4), (b) 1:21 (G5) e (c) 1:25 (G6), respectivamente

Para se comprovar o efeito da diluição sobre a formação da fase única da ferrita, realizou-se refinamento por Rietveld em amostras com maior teor de diluição. Para tanto, iniciou-se o estudo a partir da amostra com diluição 1:14 (amostra G4), e aumentando-se a diluição para 1:21 e 1:25 (amostras G5 e G6).

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X, com refinamento pelo método de Rietveld para as amostras de ferrita  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  obtido por reação de combustão para diluições de 1:14, 1:21 e 1:25. Os pontos experimentais (pontos pretos) foram ajustados a intensidade (linha laranja)

com o programa DBWS-9807 cuja ficha padrão é (ICDD 89-7554).

Mediante os dados de refinamento foi possível observar que, as quantidades de fases, para as proporções 1:14, 1:21 e 1:25 obtidas por reação de combustão, foram de 100%, portanto pode-se concluir que estas apresentaram única fase ( $Zn_{0,75}Mn_{0,75}Fe_{1,5}O_4$ ).

A Figura 3 apresenta os gráficos de Williamson-Hall para as amostras G4, G5 e G6 realizadas o refinamento. Para efeito de comparação a Tabela 4 apresenta o tamanho de cristalito do pico mais intenso que corresponde a família de planos {311}, calculado pela equação de Scherrer. O valor calculado através da regressão linear utiliza ferramentas do programa do origin e a microdeformação dos cristalitos é observada a partir do gráfico Williamson-Hall para as amostras com proporções 1:14, 1:21 e 1:25.

Pode-se observar que as amostras G4 e G5 apresentaram não linearidade das curvas, indicando uma não uniformidade no tamanho dos cristalitos, o que caracteriza a amostra com morfologia não uniforme. Por outro lado, verifica-se que a amostra G6, apresenta boa linearidade, indicando assim, que o tamanho dos cristalitos é uniforme para todos os planos.

Observou-se que para as amostras G5 e G6 de proporções 1:21 e 1:25 respectivamente, o tamanho de cristalito calculado pelo gráfico Williamson-Hall, foi bem próximo ao valor calculado pela equação de Scherrer, apresentando uma diferença de 2 e 32%, respectivamente nos seus valores.

Enquanto que para a amostra G4, a diferença no valor do tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherrer e pela análise de Williamson-Hall foi de 50%.

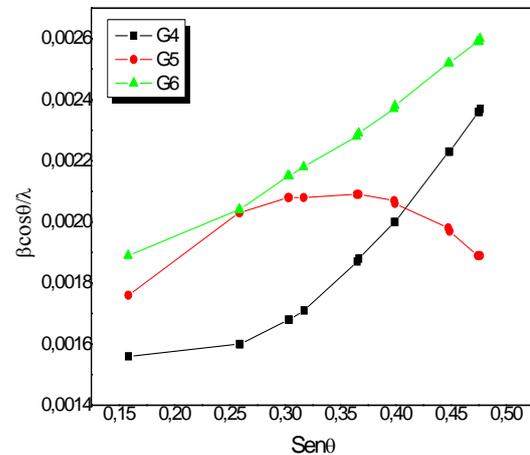


Figura 3. Dados de microdeformação para as amostras de proporção 1:14 (G4), 1:21 (G5) e 1:25 (G6), respectivamente

Tabela 4. Valores do tamanho médio de partícula e da microdeformação para as amostras G4, G5 e G6, cujas proporções de diluição foram 1:14, 1:21 e 1:25

Amostras	Equação regressão linear	Tamanho de cristalito D (nm)		Microdeformação (ε)
		Equação de Scherrer	Williamson-Hall	
G4	$Y = 0,00302x + 0,00084$	59	119	0,0011
G5	$Y = -0,00005x + 0,00202$	48	49	-0,00002
G6	$Y = 0,00237x + 0,00144$	47	69	0,0009

#### 4. Conclusões

A partir dos resultados de DRX conclui-se que: A síntese por reação de combustão usando glicina como combustível e adicionando  $H_2O$  na reação foi eficiente para produzir o sistema monofásico e com formação de nanocristais. O aumento da diluição contribuiu para a obtenção de ferrita Mn-Zn monofásica, com tamanho de cristalito em torno de 50 nm e maior uniformidade na morfologia. A técnica de refinamento por Rietveld foi eficiente para comprovar que o sistema produzido é monofásico e nanométrico.

#### Agradecimentos

Ao CNPq/Multi-usuários processo: (402561/2007-4) pelas medidas no Laboratório de raios X da Universidade Federal do Ceará (UFC), ao PROCAD/NF-CAPEs, e ao INAMI/CNPq pelo apoio financeiro e as análises de DRX realizadas.

#### Referências

- [1] Luciano, A., Síntese e caracterização de compostos obtidos por moagem de alta energia do sistema  $Fe-Mn_2O_3$ . (2004), 141 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2004.
- [2] Fumo, D. A.; Morelli, M. R.; Segadães, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. *Materials Research Bulletin*, v. 31, n. 10, (1996) 1243-1255.
- [3] Manoharan, S. S.; Prasad, V.; Subramanyam, S. V.; Patil, K. C. Combustion synthesis and properties of fine particle  $La_2CuO_4$  and  $La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_4$ . *Physica C*, v. 190, (1992) 225-228.
- [4] Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Verneker, V. R. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. *Combustion and flame*, v. 40, (1981) 71-79.
- [5] Rietveld, H. M., Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica*, v. 22, (1967) p.151.

- [6] Young, R. A.; Larson, A.C.; Paiva-Santos, C. O., Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns, *User's Guide*, (2000).
- [7] Klung, H.; Alexander, L. In *X-ray diffraction procedures*, Wiley, New York, EUA, (1962) p. 495.
- [8] Williamson, G. K.; Hall. W. H., X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram, *Act. Metal.* 1 (1953) 22-31.
- [9] Diniz, A. P. A.; Gama, L.; Morelli, M. R.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Comparison of Ni-Zn ferrite powder preparation by combustion reaction using different synthetization routes. *Journal of metastable and nanocrystalline materials*, v.20-21, (2004) 582–587.