



Efeito da concentração de zinco nas características estruturais do sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtido por reação de combustão

A. C. Gomes Filho¹, A. N. Simões², L. S. Neiva², L. Gama, L.², J. B. L. Oliveira, J. B. L.³

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba – Cidade Universitária– João Pessoa , PB– Brasil

²Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasil

³Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Av. Salgado Filho, 3000– Lagoa Nova – Natal, RN – Brasil

(Recebido em 24/10/2011; revisado em 07/02/2012; aceito em 29/03/2012)

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

Resumo:

Nos últimos anos, vários métodos de síntese vêm sendo desenvolvidos, em escala de laboratório, visando à obtenção de pós cristalinos, com pequeno tamanho de partícula e elevada área superficial. Neste trabalho foram sintetizadas diferentes composições da ferrita $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $0,5 \leq x \leq 1,0$ pelo uso do método de combustão, visando avaliar o efeito da quantidade de zinco sobre as propriedades estruturais dos pós obtidos. Os pós produzidos foram caracterizados por DRX quanto às fases formadas, tamanho de cristalito, cristalinidade e parâmetros de rede, e por BET foi feita a determinação da área superficial específica. Para todas as composições as ferritas de Ni-Zn sintetizadas apresentaram o mesmo conjunto de picos correspondentes à formação de pós monofásicos que foram indexados à fase espinélio de ferrita, mostrando a eficiência do método de síntese aplicado. A inclusão de zinco no sistema causou uma diminuição da cristalinidade e do tamanho de cristalito. Os valores dos parâmetros de rede das amostras também foram alterados. E os valores de área superficial variaram de $4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ à $61 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ com o aumento da concentração de zinco.

Palavras-chave: Ferrita; espinélio; reação de combustão.

Abstract:

In recent years, several synthesis methods have been developed in a laboratory scale in order to obtain crystalline powders with small particle size and high surface area. In this work different compositions were synthesized ferrite $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ with $0,5 \leq x \leq 1,0$ by using the combustion method, to evaluate the effect of the amount of zinc on the structural properties of the powders obtained. The powders produced were characterized by XRD according to phase formation, crystallite size, crystallinity and network parameters, and BET was made to determine the specific surface area. For all the compositions of Ni-Zn ferrites synthesized showed the same set of peaks corresponding to the formation of single phase powders were indexed to the spinel ferrite phase, showing the efficiency of the synthesis method applied. The inclusion of zinc in the system caused a decrease in crystallinity and crystallite size. The values of network parameters of the samples were also changed. And the values of surface area ranged from $4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ to $61 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ with increasing concentration of zinc.

Keywords: Ferrite; spinel; combustion reaction.

1. Introdução

As ferritas Ni-Zn são materiais cerâmicos ferrimagnéticos, também conhecidos como materiais magnéticos moles ou macios (soft), que apresentam configuração cúbica do tipo espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, cuja composição química é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO, ZnO, e Fe_2O_4 . A célula unitária é representada pela fórmula $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$ [1,2].

Esses materiais são frequentemente aplicados em transformadores e indutores de alta frequência utilizados em equipamentos eletrônicos, dispositivos de microondas usados em telecomunicações e em radar, em cabeça de gravação magnética em circuitos de computadores, barras para antenas, bem como dispositivos utilizados em aparelhos de microondas [3, 4] e como absorvedores de radiação eletromagnética [5, 6, 7].

O processamento de ferritas do tipo espinélio em escala industrial é feito pelo método convencional de mistura de óxidos, que apesar de ser um método relativamente

*Email: albertoc.gomes@hotmail.com (A. C. Gomes Filho)

econômico, não permite o controle da homogeneidade e pureza, principalmente por utilizar processos de mistura e moagem. Em escala de laboratório, vários métodos têm sido desenvolvidos para síntese de ferritas [8, 9, 10]. Entre os métodos químicos estudados para obtenção de ferritas, o processo de síntese por reação de combustão tem sido empregado com sucesso visto que possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas e elevada área superficial. Este método de síntese torna-se vantajoso devido à sua simplicidade, pequeno tempo de duração entre a preparação de reagentes, o produto final não necessitar de etapas intermediárias de calcinação subsequente, e baixo consumo de energia envolvido durante a síntese [11]. Além do mais, possibilita a preparação de pós com alta pureza, homogeneidade química, e normalmente gera produtos com estruturas e composição desejadas, devido à elevada homogeneidade favorecida pela solubilidade dos sais em água [12,13].

Com base neste contexto, este trabalho tem como objetivo preparar ferritas Ni-Zn via reação de combustão e sua caracterização estrutural, com o intuito de avaliar o efeito do zinco nas propriedades estruturais das ferritas Ni-Zn.

2. Materiais e Métodos

Os pós de ferrita Ni-Zn sintetizados por reação de combustão foram obtidos utilizando como reagentes químicos os nitratos de níquel II, zinco II e ferro III (agentes oxidantes), os quais foram misturados à uréia (agente redutor) de modo a formar uma solução redox. A composição inicial da solução foi calculada baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos [14].

Os pós de ferrita com composição nominal de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (onde $x = 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$ e $1,0$) foram designados Zn5, Zn6, Zn7, Zn8, Zn9 e Zn10, respectivamente. Para a realização da reação de combustão, misturou-se a quantidade de reagentes calculada (quantidade de agentes oxidantes equivalente a quantidades de agente redutor para estabelecer a estequiometria da reação) em um cadinho de sílica vítrea e submetidos ao aquecimento direto na placa quente, até a ocorrência da auto-ignição e a consequente reação de combustão.

Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios-X (difratômetro de raios X Shimadzu XRD 6000, com uma fonte de radiação $CuK\alpha$ com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA) para determinação das fases formadas, tamanho de cristalito, cristalinidade e parâmetros de rede. O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir do alargamento de raios-X (d311), através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão) usando-se a equação de Scherrer [15]. A determinação da área superficial dos pós foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), foi utilizado um microporosímetro modelo ASAP 2010, marca micromeritics.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios X do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (onde $x = 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$ e $1,0$) sintetizado por reação de combustão.

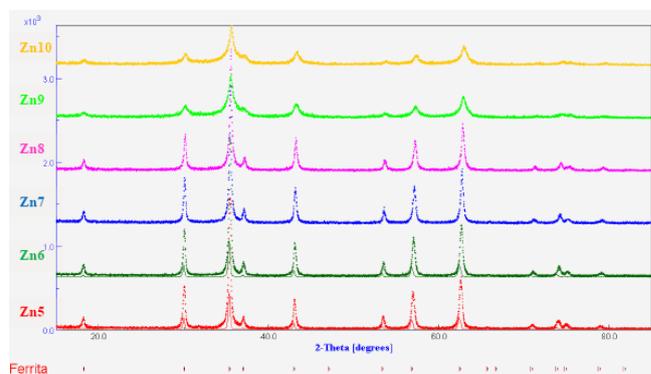


Figura 1. Difratograma de raios X das amostras Zn5, Zn6, Zn7, Zn8, Zn9 e Zn10 (onde $x = 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$ e $1,0$, respectivamente) obtidas por reação de combustão

De acordo com os difratogramas de raios X acima, pode-se observar que todas as amostras obtidas apresentam picos característicos da fase ferrita do tipo espinélio inverso, sem que houvesse necessidade de serem submetidas a posteriores calcinações e sem que fosse observada a presença de fases secundárias. Pode-se também observar que os picos de difração de raios X mostram considerável alargamento, o que é um forte indicativo da natureza nanométrica das partículas desses pós.

A Figura 2 e a Figura 3 apresentam a variação da cristalinidade e do tamanho de cristalito, respectivamente.

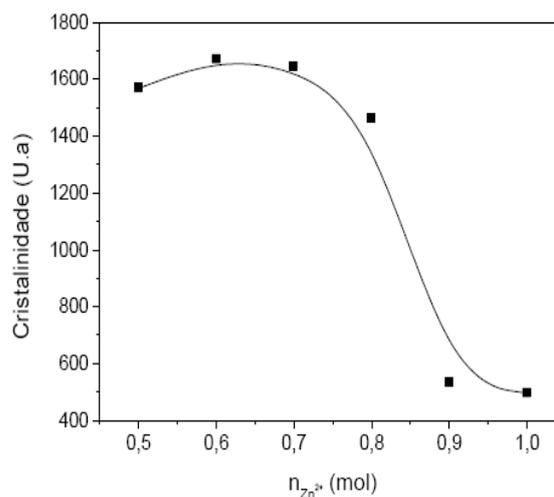


Figura 2. Variação da cristalinidade das amostras obtidas por reação de combustão

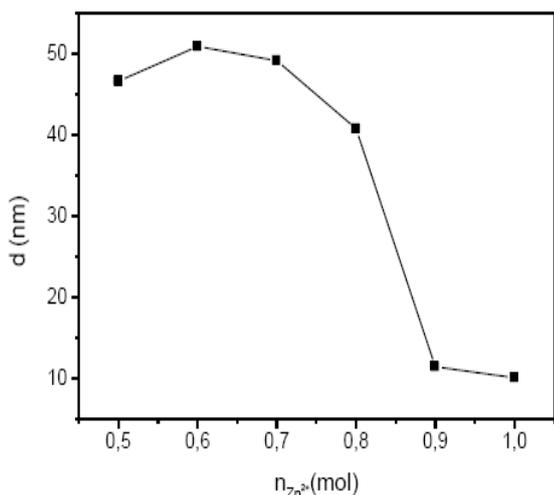


Figura 3. Variação do tamanho de cristalito das amostras obtidas por reação de combustão

A influência do teor de Zn^{2+} sobre a cristalinidade e o tamanho de cristalito, pode ser facilmente evidenciada mediante os dados apresentados nas figuras acima. De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 2 e 3, pode-se observar que a elevação de Zn^{2+} causou uma diminuição na cristalinidade das amostras e uma diminuição também nos tamanhos de cristalitos. Este comportamento provavelmente está relacionado com uma diminuição da temperatura da chama de combustão à medida que o teor de Zn^{2+} foi aumentado no sistema. Pois é sabido que uma baixa temperatura não favorece a formação da fase com alta cristalinidade e maior tamanho de partícula devido à baixa energia térmica promovida [16]. A amostra Zn6, possui o maior tamanho de cristalito, tendo assim no difratograma de raios X (Figura 1) o pico principal com maior intensidade.

Silva [17] estudou a influência do cromo como dopante nas características da ferrita Ni-Zn sintetizada por reação de combustão, e diferentemente do que ocorreu em nosso estudo, o aumento do teor de cromo elevou o tamanho das partículas devido ao aumento da temperatura da chama de combustão que variou de 538°C para 638°C.

Os valores dos tamanhos de cristalito obtidos neste trabalho variaram de 10,13 nm à 46,62 nm. Esses valores são

semelhantes aos valores de tamanho de cristalito reportado por Simões et al. [18] quando usaram o método Pechini para obtenção de ferrita Ni-Zn, sendo os valores obtidos variados de 10,5 nm à 30,8 nm.

A Figura 4 ilustra a variação dos parâmetros de rede das amostras obtidas.

Quanto ao parâmetro de rede, observamos através da Figura 4, um leve aumento na terceira casa decimal quando comparamos os sistemas entre si, ou seja, o aumento do teor de mols de Zn^{2+} aumentou os valores dos parâmetros de rede. Este aumento pode ser explicado pela substituição dos íons de Ni^{2+} pelos íons de Zn^{2+} nos sítios tetraédricos e octaédricos devido a diferença nos raios iônicos, já que o raio do íon Zn^{2+} (0,88 Å) é maior do que o raio do íon Ni^{2+} (0,83 Å).

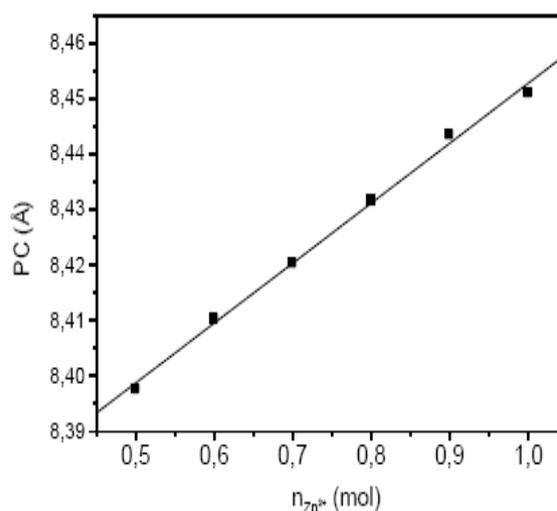


Figura 4. Variação do parâmetro de rede com o aumento do teor de Zn^{2+}

A Tabela 1 mostra os dados de área superficial, tamanho de partícula e a razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito dos pós obtidos.

Tabela 1. Área superficial, tamanho de partícula, tamanho de cristalito e razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}) dos pós obtidos

Amostra	Área superficial S_{BET} (m^2/g)	Tamanho de partícula (nm)	Tamanho de Cristalito (nm)	D_{BET}/D_{DRX}
Zn5	13	86	46,6	2,0
Zn6	4	279,7	50,9	5,5
Zn7	8	139,8	49,1	3,0
Zn8	23	48,6	41,2	1,2
Zn9	61	18,3	11,4	1,6
Zn10	55	20,3	10,1	2,0

Observamos que o aumento da concentração de Zn^{2+} no sistema levou a um acentuado aumento da área superficial,

sendo esses valores variados de 4 m^2g^{-1} à 61 m^2g^{-1} , onde nas baixas composições não ocorreu tanta variação nos valores

porém a medida que o zinco é incrementado ocorre um aumento exponencial na área atingindo um limite na amostra Zn9, como pode ser visto através da Tabela 1. Este aumento nos valores de área superficial com o aumento do teor de Zn²⁺ teve como consequência uma diminuição no tamanho das partículas.

De acordo com a relação D_{BET}/D_{DRX} , verificamos que todas as amostras apresentam um valor superior a 1, indicando que as partículas são policristalinas e se aglomeram facilmente devido a alta tensão superficial. Percebemos que, de uma forma geral, a elevação do teor de zinco levou a uma diminuição dos valores da relação D_{BET}/D_{DRX} , indicando que os pós tenderam a formar aglomerados menores, o que provavelmente foi devido a diminuição da temperatura de combustão com o aumento de zinco no sistema.

4. Conclusões

Os pós obtidos por reação de combustão apresentaram formação da fase cristalina ferrita Ni-Zn, sem presença de fases secundárias, mostrando assim que a síntese é eficaz na obtenção de pós cerâmicos, e apresenta ainda outras vantagens como praticidade, rapidez, eficiência e reprodutibilidade na obtenção de ferritas Ni-Zn. Todas as características dos pós foram alteradas pela adição do zinco. O tamanho de cristalito e a cristalinidade diminuíram com o aumento do teor de zinco no sistema, sendo a amostra Zn6 a que obteve maior tamanho de cristalito e maior cristalinidade. Os valores dos parâmetros de rede também foram alterados com a variação da quantidade de zinco, ocorrendo um aumento linear à medida que a concentração de zinco aumentou. E a área superficial variou de 4 m²g⁻¹ à 61 m²g⁻¹

Referências

- [1] Bueno, A. R.; Gomes, L. C. F. L.; Nóbrega, M. C. S. In: Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, S. P., vol.1, p. 135-138, 1997.
- [2] Albuquerque, A. S.; Ardisson, J.; Macedo, W. A. A. *Propriedades magnéticas de ferrita de níquel e zinco*. In: Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.142-145, 1997.
- [3] Rezende, S. M. *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*. Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996.
- [4] Tsay, C. Y.; Liu, K. S.; Lin, T. F.; Lin, I. N. Microwave sintering of NiCuZn ferrites and multilayer chip inductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 209, p. 189-192, 2000.
- [5] Helberg, H. W.; Kose, V.; *Angew. Z. Physica.*, v. 19, p. 509, 1965.
- [6] Naito, Y., *Journal Physical IV*, Colloq. 7 C1, p. 405, 1997.
- [7] Shin, Y.; Ohs, J. H., *IEEE Transaction Magnetism*, v. 29, p. 3437, 1993.
- [8] Hu, P.; Yang, H. B.; Pan, D.A.; Wang, H.; Tian, J. J.; Zhang, S.G.; Wang, X.F.; Volinsky, A. A. Heat treatment effects on microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrite powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.322, p.173-177, 2010.
- [9] Yamauchi, T.; Tsukahar, Y.; Sakata, T.; Mori, H.; Chikata, T.; Katoh, S.; Wada, Y. Barium ferrite powders prepared by microwave-induced hydrothermal reaction and magnetic property. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.321, p. 8-11, 2009.
- [10] Bueno, A. R.; Gregori, M. L.; Nóbrega, M. C. S. Effect of Mn substitution on the microstructure and magnetic properties of Ni_{0.50-x}Zn_{0.50-x}Mn_{2x}Fe₂O₄ ferrite prepared by the citrate-nitrate precursor method. *Materials Chemistry and Physics*, v.105, p. 229-233, 2007.
- [11] Costa, A. C. F. M. *Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni- Zn*. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- [12] Verma, A. High-resistivity nickel-zinc ferrites by the citrate precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, p. 271-276, 1999.
- [13] Verma, A.; Goel, T. C.; Mendiratta, R. G.; Kishan, P. Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 208, p. 13-19, 2000.
- [14] Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxide mixture. *Combustion and Flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.
- [15] Peelamedu, R.; Grimes, C.; Agrawal, D.; Roy, R. Ultralow dielectric constant nickel-zinc ferrites using microwave sintering. *J. Mater. Res.*, v. 18, 2003.
- [16] Costa, A. C. F. M.; Diniz, A. P. A.; Gama, L.; Morelli, M. R.; Kiminami, R. H. G. A. Comparison of Ni-Zn ferrite powder preparation by combustion reaction using different synthesization rotes, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 20-21, p.582-587, 2004.
- [17] Silva, V. J. *Síntese por Reação de Combustão, Sinterização e Caracterização de Ferritas Ni-Zn Dopadas com Cromo*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.
- [18] Simões, A. N.; Silva, M. C.; Neiva, L. S.; Gama, L. *Estudo das propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn preparadas pelo método Pechini*. In: VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, p.1-8, Campina Grande.