

Síntese e caracterização de pós de ferrita Mn-Zn: efeito da substituição do Mn^{2+} pelo Fe^{2+} e da quantidade de H_2O

A. C. L. A. Paiva^{1*}, V. J. Silva¹, D. A. Vieira¹, L. Gama¹, A. C. F. M. Costa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande – Departamento de Engenharia de Materiais

Centro de Ciências e Tecnologia - Av. Aprígio Veloso, 882 – CEP 58109-970 – Campina Grande – Paraíba

Fone – 83 3310 1182 – Fax – 83 3310 1178

(Recebido em 19/11/2007; revisado em 15/02/2008; aceito em 18/04/2008)

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

Resumo:

Este trabalho tem como objetivo sintetizar pós de ferrita Mn-Zn pelo método de síntese por combustão utilizando glicina como combustível. A influência da substituição do íon Mn^{2+} pelo íon Fe^{2+} sobre os parâmetros estruturais dos pós foi investigada por difração de raios-X. De acordo com os resultados obtidos foi observado que a diminuição da concentração dos íons metálicos favoreceu a formação de pós de ferrita Mn-Zn monofásicos e que a substituição do íon Mn^{2+} pelo Fe^{2+} acarretou uma diminuição do tamanho de cristalito e parâmetros de rede do espinélio misto aleatório. Todos os pós produzidos apresentaram alta cristalinidade e tamanho de cristalito entre 37 e 39 nm.

Palavras-chave: Reação de combustão; ferrita Mn-Zn; glicina; materiais magnéticos.

Abstract:

The aim of this work is to synthesize Mn-Zn ferrite powders by the combustion method using glycine as fuel. The influence of the substitution of the Mn^{2+} by the Fe^{2+} on the structural parameters of the powders also was investigated by X rays diffraction. According to the results it can be observed that the decrease in concentration of the metallic ions favored the formation of single crystalline Mn-Zn ferrite phase and the substitution of the Mn^{2+} by Fe^{2+} conferred a decrease in the crystallite size and in the lattice parameters of aleatory mixed spinel. All the powders presented high crystallinity and crystallite size between 37 and 39 nm.

Keywords: Combustion reaction; Mn-Zn ferrite; glycine; magnetic materials.

* E-mail: anneclap@yahoo.com.br (A. C. L. A. Paiva)

1. Introdução

Ferritas Mn-Zn consiste numa importante categoria de materiais cerâmicos magnéticos com uma grande faixa de aplicações tecnológicas, em dispositivos como transformadores, indutores e absorvedores[1,2].

As propriedades elétricas e magnéticas específicas desejáveis nestes materiais dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados (forma, tamanho médio e distribuição do tamanho das partículas, grau de aglomeração, etc.), as quais influenciam a densificação e microestrutura do produto final[3]. E os fatores responsáveis pelo controle do tamanho de grão desses materiais são o método e as condições de preparação[4].

Ferritas são comercialmente produzidas por um processo cerâmico envolvendo alta temperatura em reação no estado sólido entre os constituintes óxidos e carbonatos. As partículas obtidas por tal processo são consideravelmente grandes e com um tamanho de partícula não uniforme[5]. Devido ao desenvolvimento rápido da nanotecnologia e a busca pelo desenvolvimento de nanopartículas de ferrita Mn-Zn que levem a fabricação de dispositivos com alto desempenho, vários métodos de sínteses diferentes tem sido proposto, tais como o método da co-precipitação[6,5], precipitação hidrotérmica[7,5], a síntese sol-gel[8,5], microemulsão[9,5]. Entre estes vários métodos a síntese por reação de combustão tem se destacado, visto ser um procedimento fácil, seguro e rápido para produzir pós cerâmicos, e suas vantagens potenciais são que requer menos energia do que processos cerâmicos convencionais de sinterização e que o tempo necessário está reduzido a alguns minutos. A alta temperatura da combustão pode evaporar as impurezas, tornando o produto com pureza mais elevada. Além do mais, este processo pode ser usado para produzir pós cerâmicos nanométricos, homogêneo, de alta pureza e óxidos cristalinos[10,11].

Assim este trabalho teve como objetivo sintetizar pós de ferrita Mn-Zn usando o método de síntese por reação de combustão usando glicina como combustível e sua caracterização estrutural por difração de raios-X. A influência da substituição do íon Mn^{2+} pelo íon Fe^{2+} e também o efeito da diluição dos íons metálicos na característica estrutural dos pós obtidos foi investigado.

2. Procedimento Experimental

2.1. Obtenção dos pós de ferrita Mn-Zn

O sistema estudado neste trabalho foi o para $x = 0,05; 0,1$ e $0,2$ mols de Fe^{2+} , os quais foram designados por S005 ($Mn_{0,45}Zn_{0,5}Fe_{2,05}O_4$), S01 ($Mn_{0,4}Zn_{0,5}Fe_{2,1}O_4$) e S02 ($Mn_{0,3}Zn_{0,5}Fe_{2,2}O_4$), respectivamente. Os pós de ferrita Mn-Zn foram obtidos utilizando como reagentes químicos os nitratos de alumínio III, zinco II e ferro III e o acetato de ferro II (agentes oxidantes), os quais foram misturados à glicina (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[12].

Para a realização da reação de combustão, misturou-se a quantidade de reagentes calculada de acordo com a estequiometria (quantidade de agentes oxidantes equivalente a quantidades de agente redutor para estabelecer a estequiometria da reação) com 100ml de água destilada para todos os sistemas. Como a capacidade de volume do cadinho de sílica vítrea utilizado para a realização da reação de combustão é de 200 ml, a mistura de reagentes total (RT) calculada na estequiometria foi dividida por 200 de forma a se obter quantidades menores de reagentes, o que equivale a uma relação de RT:H₂O de 7,08703g:100ml, ou seja, 1:14 (14 vezes maior a quantidade de H₂O em relação aos reagentes). De acordo com estudos anteriores realizados por Diniz (2005) [13], em sistemas de $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ obtidos por reação de combustão usando glicina, os autores reportaram que a quantidade de H₂O utilizada para diluição dos íons metálicos influenciava a característica final dos pós produzidos, ou seja, quanto mais diluído o sistema maior tendência a um sistema monofásico.

Assim, visando à obtenção dos sistemas de ferritas Mn-Zn monofásicos foram analisadas três diferentes quantidades de reagentes totais (RT) considerando a quantidade fixa de água destilada de 100 ml, para cada sistema. A Tabela 1 mostra esta relação RT:H₂O como exemplo para o sistema S005 ($x = 0,05$ moles de Fe^{2+}), os demais sistemas foram preparados nas mesmas condições, visto que a quantidade de reagente total foi a mesma, apenas foi realizada uma variação na quantidade de íons de Fe^{2+} em substituição aos íons de Mn^{2+} na rede do espinélio misto aleatório.

Tabela 1: Descrição das proporções RT:H₂O para o sistema S005 (x = 0,05 moles de Fe²⁺) onde, A = peso total dos reagentes (g); B= valor dividido; C= peso total dos reagentes após divisão (g); D= quantidade de H₂O (ml); E= proporção RT:H₂O.

A	B	C	D	E
1417,406	200	7,0870	100	1:14
1417,406	300	4,7246	100	1:21
1417,406	350	4,0497	100	1:25

Estabelecida às proporções, o cadinho contendo a mistura dos reagentes mais a água destilada referente a cada sistema foi colocado sobre uma placa quente (temperatura máxima 480°C), onde se formou uma solução até ocorrer à ignição (combustão). Ao término da reação de combustão, o produto da mesma foi mantido na mufla a 500°C por 5 minutos para a eliminação de voláteis possivelmente remanescentes. Depois, o produto da combustão foi desaglomerado em um almofariz e peneirado em peneira 325 mesh (45 µm), e por fim, os pós foram encaminhados para a caracterização por difração de raios-X.

2.2. Caracterização Estrutural por Difração de raios-X

Os pós de ferrita Mn-Zn foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) para determinação das fases formadas, tamanho de cristalito, cristalinidade e parâmetros de rede a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação Cu K). O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios-X (d311) através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer[14]. Os parâmetros de rede foram obtidos por meio da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff [15], usando a lei de Vegard's par as misturas sólidas.

3. Resultados e discussão

Para que ocorra formação da fase única do espinélio misto aleatório Mn-Zn o íon de manganês deverá se encontrar com valência 2+ distribuído aleatoriamente em ambos os sítios tetraédricos e octaédricos da rede.

Por outro lado, é sabido que o estado mais estável para manganês e ferro são o Mn³⁺ e Fe³⁺ na forma dos óxidos de Mn₂O₃ e Fe₂O₃. A elevação da temperatura seja proveniente dos processos de síntese ou por calcinação, assim como a presença do oxigênio atmosférico tende a favorecer facilmente a mudança no estado 2+ para 3+ tanto do íon Mn²⁺ quanto do Fe²⁺.

De acordo com O'Handley (1999)[16], os íons de Mn²⁺, Mn³⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺ possuem energia preferencial para ocuparem ambos os sítios tetraédricos e octaédricos e os íons de Zn²⁺ tem energia preferencial para ocupação dos sítios tetraédricos. Então, durante a síntese por reação de combustão o oxigênio atmosférico necessário para que ocorra a combustão provoca a mudança do íon Mn²⁺ para Mn³⁺ e Fe²⁺ para Fe³⁺. Como consequência, causa excesso de íons Fe³⁺ nos sítios tetraédricos ou octaédricos, os quais migram para fora da rede espinélio, e segregam formando segunda fase hematita (αFe₂O₃). Esta segunda fase é indesejada na ferrita, visto a mesma ser condutora e desta maneira reduzir a resistividade da ferrita e aumentar as perdas por histerese e corrente parasita.

As Figuras 1, 2 e 3 ilustram os difratogramas de raios-X dos pós de ferrita Mn-Zn designados S005, S01 e S02 diferenciados de acordo com o teor em moles de Fe²⁺ para as proporções de 1:14, 1:21 e 1:25 de reagentes total:100ml (RT:H₂O) de água destilada, respectivamente. Por meio dessas Figuras podemos verificar a formação da fase majoritária de ferrita Mn-Zn (JCPDF 89-7554) e traços de hematita como fase secundária (JCPDF 89-0599). Observamos também os picos de difração bem definidos com um bom alargamento das linhas de difração, indicando assim, a formação de pós com elevado grau de cristalinidade e constituídos de finas partículas.

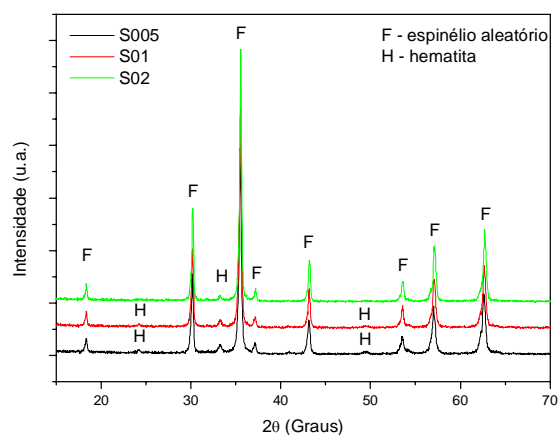


Figura 1: Difratogramas de raios-X dos pós de ferrita Mn-Zn preparados por reação de combustão usando a proporção 1:14 de reagentes total:H₂O.

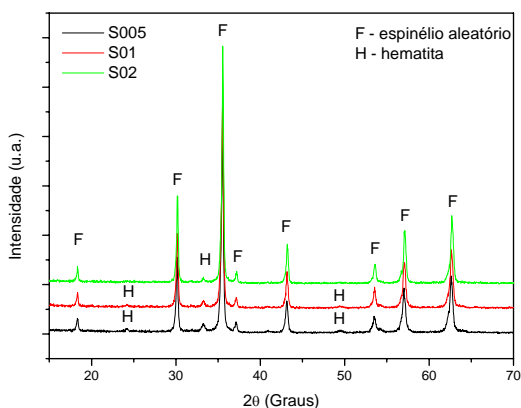


Figura 2: Difratomogramas de raios-X dos pós de ferrita Mn-Zn preparados por reação de combustão usando a proporção 1:21 de reagentes total:H₂O.

A presença da segunda fase nas Figuras 1 e 2 mostraram que a diluição total dos íons de 1:14 e 1:21 utilizada não foi suficiente para obter os sistemas monofásicos. Isto ocorreu provavelmente devido a presença do Fe²⁺ o qual por se oxidar facilmente junto com o Mn²⁺ favorecendo a presença da segunda fase.

Por meio da Figura 3 observamos apenas a formação da fase única ferrita Mn-Zn, não sendo possível identificar nenhum traço da fase hematita como fase secundária.

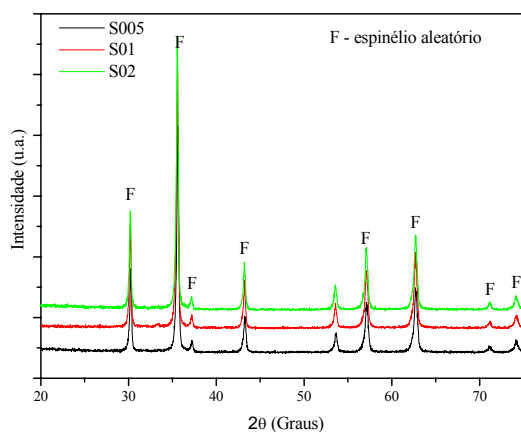


Figura 3: Difratomogramas de raios-X dos pós de ferrita Mn-Zn preparados por reação de combustão usando a proporção 1:25 de reagentes total:H₂O.

Então para diluição dos íons na proporção RT:H₂O de 1:25, na qual a quantidade de reagentes total foram divididos por 350 podemos verificar que provavelmente o caminho para difusão foi maior, favorecendo a uma reação mais rápida e não permitindo desta forma que os íons de Mn²⁺ e Fe²⁺ se oxide para Mn³⁺ e Fe³⁺, respectivamente, o que

evitou assim a formação de segunda fase hematita. Os pós nesta condição de síntese também se apresentaram com alto grau de cristalinidade e um considerável alargamento dos picos de difração o que é um indicativo na natureza fina das partículas destes pós.

Com base no estudo realizado por DRX, para os pós obtidos na condição de síntese de 1:25, foram determinados os parâmetros estruturais a partir dos dados de difração de raios-X como tamanho de cristalito e parâmetro de rede, os quais estão contidos na Tabela 2.

De uma forma geral observamos uma leve diminuição no tamanho médio de cristalito, observando uma diferença máxima de 3 nm entre o sistema S02 e S01. Quanto ao parâmetro de rede também observamos uma leve redução na terceira casa decimal quando comparamos os sistemas entre si, ou seja, o aumento do teor de mols de Fe²⁺ diminuiu os valores do parâmetro de rede. Comparando estes resultados com o parâmetro de rede teórico da ferrita (a = b = c = 8,442 (Å) JCPDF 89-7554) observamos uma redução no parâmetro de rede bem mais significativa, em torno de aproximadamente 0,7%. Esta redução pode ser explicada pela substituição dos íons Mn²⁺ pelos íons de Fe²⁺ nos sítios tetraédricos e octaédricos devido à diferença nos seus raios iônicos.

Tabela 2: Tamanho de cristalito e parâmetro de rede dos pós preparados por reação de combustão utilizando a condição RT:H₂O de 1:25.

Sistemas	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetros de Rede (Å)		
		a	b	c
S005	37	8,3833	8,3833	8,3833
S01	40	8,3828	8,3828	8,3828
S02	36	8,3802	8,3802	8,3802

A Tabela 3 apresenta os valores dos raios iônicos dos íons Fe²⁺ e Mn²⁺ de acordo com o número de coordenação[17]. Podemos observar que independente do número de coordenação, o raio iônico do Fe²⁺ é menor que o raio iônico do Mn²⁺. Portanto é de se esperar que a substituição dos íons Mn²⁺ por íons de Fe²⁺ diminua o parâmetro de rede.

Por outro lado, os íons Fe²⁺ possuem na sua camada mais energética 6 elétrons/spins de acordo com sua configuração (1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶) 3d⁶ comparado com os íons Mn²⁺ que possui 5 elétrons/spins de acordo com sua configuração eletrônica (1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶) 3d⁵ 4s². Isto faz com

que, o íon Fe^{2+} possui energia de ligação maior que o íon Mn^{2+} (interação eletrostática, chamada de energia de Madelung[18]), tendendo a formar ligações menores (mais curtas) que as do íon Mn^{2+} , contribuindo desta forma, para diminuição também do parâmetro de rede do espinélio misto aleatório cúbico com o aumento do teor de mols de Fe^{2+} .

Tabela 3: Valores dos raios iônicos de acordo com o número de coordenação.

Íon	Valor do raio iônico de acordo com o número de coordenação (NC) (nm)	
	NC = 4	NC=6
Fe^{2+}	0,063	0,078
Mn^{2+}	0,066	0,083

4. Conclusões

Com base nos resultados apresentados anteriormente podemos concluir que a diminuição da quantidade de reagentes total em relação à quantidade de H_2O utilizada, ou seja, aumento da diluição dos íons metálicos favoreceu a formação da fase única do espinélio misto aleatório. A substituição do Mn^{2+} pelo Fe^{2+} proporcionou uma diminuição dos parâmetros de rede dos pós de ferrita Mn-Zn e uma leve diminuição no tamanho de cristalito.

Agradecimentos

Os autores agradecem as instituições financeiras RENAMI – Rede Molecular de Nanotecnologia e Interfaces e CNPq – Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento.

Referências

- [1] SNELLING, E. C. Soft Ferrites; Properties and Applications, Butterworth & Co Ltd., Essex, 1988.
- [2] ZASPALIS, V. T.; TSAKALOU, V.; KOLENBRANDER, M. The effect of dopants on the incremental permeability of MnZn-ferrites, Journal of magnetism and magnetic materials, v. 313, p. 29-36, 2007.
- [3] COSTA, A. C. F. M.; Diniz, A. P. A.; Gama, L.; Morelli, M. R.; Kiminami, R. H. G. A.; J. Metas. Nanocryst. Mater. 20-21, p. 582-587, 2004
- [4] KELUSKAR, S. H.; TANGSALI, R. B.; NAIK, G. K.; BUDKULEY, J. S. High permeability of low loss Mn-Zn ferrite obtained by sintering nanoparticle Mn-Zn ferrite, Journal of magnetism and magnetic materials, v. 305, p. 296-303, 2006.
- [5] XUAN, Y.; LI, Q.; YANG, G. Synthesis and magnetic properties of Mn-Zn ferrite nanoparticles, Journal of magnetism and magnetic materials, v. 312, p. 464-469, 2007.
- [6] AUZANS, E.; ZINS, D.; MASSART, R.; MATER, J. Sci. 34, 1253, 1999.
- [7] ROZMAN, M.; DROFENIK, M. J. Am. Ceram. Soc. 78, 2449, 1995.
- [8] THAKUR, A.; SINGH, M. Ceram. Int. 29, 505, 2003.
- [9] MAKOVEC, D.; KOSAK, A.; DROFENIK, M. Nanotechnology 15, 160, 2004.
- [10] COSTA, A. C. F. M. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos, 2002.
- [11] COSTA, A.C. F. M.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R. H.G. A. Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics. Handbook of Nanoceramics Their Based Nanodevices. Ed. American Scientific Publishers, 2007.
- [12] JAIN, S. R.; ADIGA, K.C.; VERNEKER, V.P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. Combustion and Flame, v. 40, p. 71-79, 1981.
- [13] DINIZ, A. P. A., Síntese por reação de combustão e processamento de pós nanométricos de ferrita Ni-Zn. Relatório de Iniciação Científica, Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB, 2005.
- [14] KLUNG, H.; ALEXANDER, L. X-ray diffraction procedures. New York: Wiley, 1962.
- [15] LOUER, D.; ROISNEL, T. DICVOL91 For Windows, Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.
- [16] O'HANDLEY, R. C. Modern Magnetic Materials: Principles and Applications. Massachusetts Institute of Technology. John Wiley & Sons, 1999.
- [17] CHIANG, Y.; BIRNIE, D.; KINGERY, W. D. Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering, 1997.
- [18] KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido. Traduzido por Adir M. Luiz, quinta

edição, ed. Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, p. 85-88, 1978.