EFEITO DA ATMOSFERA NA SÍNTESE DE FERRITA DE MAGNÉSIO

C. Fredericci, D. Rodrigues, S.R. Janasi, M.S. Perrone, B.F. Antunes da Silva.
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT
Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos
Rua Prof. Almeida Prado, 532 – 05508-901-São Paulo-SP
catiaf@ipt.br

RESUMO

Ferrita de magnésio (MgFe₂O₄) tem sido indicada como um potencial material para aplicações tecnológicas desde em dispositivos eletrônicos até em aplicações da área médica como hipertermia, para tratamento de câncer. A obtenção de pós de ferrita, homogêneos e monofásicos, depende de variáveis do processo de síntese, sendo uma delas a atmosfera do forno de calcinação. Este trabalho avalia a magnetização específica de saturação e a temperatura Curie dos pós resultantes da reação de MgO e Fe₂O₃ a 990°C/3h e 1050°C, em diferentes atmosferas: ar, vácuo mecânico e argônio. Os resultados mostraram que a magnetização específica de saturação foi de 6,4, 23,6, 33,2 e 42,7 emu/g para os pós obtidos em atmosfera de ar a 990°C, em ar a 1050°C, em vácuo a 1050°C e em argônio a 1050°C, respectivamente. As temperaturas Curie variaram de 283 a 386°C, sendo a maior temperatura obtida para a amostra sintetizada em ar a 1050°C.

Palavras-chave: ferritas, cerâmicas magnéticas, magnetização de saturação.

INTRODUÇÃO

A ferrita de magnésio (MgFe₂O₄) é um material ferrimagnético com amplas possibilidades de aplicações tecnológicas desde em memórias e circuitos de computadores digitais^[1], em sensores^[2], em catalisadores^[3] até em aplicações na área da saúde como hipertemia para o tratamento de câncer^[4,6]. De um modo geral, as ferritas são preparadas pelo método de reação química entre misturas de óxidos, hidróxidos ou carbonatos em temperaturas no intervalo de 600-1100°C. Paik et al^[1] determinaram que a energia de ativação da reação entre MgO e Fe₂O₃ no intervalo de 800 a 1000°C é de 335 kJ/mol, similar a energia de ativação de difusão do íon Mg²⁺ no MgO. Com base nesses resultados, estes autores relatam que a ferrita de magnésio é formada pela difusão de íons metálicos Mg²⁺ e Fe²⁺ em um retículo de oxigênio relativamente rígido, visto que a energia de ativação dos íons Mg²⁺ e Fe³⁺ (419 kJ/mol) é muito maior que as energias de ativação para difusão dos íons Mg²⁺ e Fe²⁺ de 327 e 126 kJ/mol, respectivamente, em seus respectivos óxidos.

Os espinélios cúbicos, como a magnesioferrita, apresentam fórmula geral AB₂O₄, onde A representa cátions divalentes e B representam cátions trivalentes. Nos espinélios "normais", os cátions A ocupam sítios tetraédricos e os cátions B os sítios octaédricos; nos chamados espinélios totalmente "inversos" os sítios tetraédricos contêm apenas os cátions B, enquanto os sítios octaédricos são ocupados pela metade dos íons divalentes^[7]. Entre esses limites há uma série de estruturas de espinélio, cujo grau de inversão é determinado pela porcentagem de ocupação dos sítios tetraédricos pelo íon Fe³⁺. Dessa forma, a fórmula estrutural do espinélio MgFe₂O₄ pode ser escrita como ^{IV}[Mg_{1-x}Fe_x]^{VI}[Mg_{x/2}Fe_{1-x/2}]₂O₄, onde x á a fração de íons Fe³⁺ em interstícios tetraédricos^[7]. As propriedades magnéticas das ferritas são fortemente dependentes da distribuição dos cátions entre esses sítios. O'Neill et al^[8] relatam que a temperatura de Curie (T_{Curie}) varia com a temperatura de tratamento térmico, da mistura do óxido de magnésio e óxido de ferro, e do grau de inversão, variando de 280 a 380°C para x no intervalo de 0,71 a 0,91. Ichiyanagi et al^[9] estudaram as propriedades magnéticas de ferrita de magnésio e observaram que a magnetização específica de saturação (σ_s) varia em função do método de síntese e da temperatura de tratamento térmico. Como as propriedades magnéticas variam em função das condições de obtenção dos pós de ferrita de magnésio, este trabalho tem como objetivo avaliar a variação da temperatura e da atmosfera do forno de tratamento térmico da mistura estequiométrica, de óxido de magnésio e óxido de ferro, na formação de MgFe₂O₄. Embora atualmente várias pesquisas estejam sendo direcionadas para a síntese de pós de ferritas nanométricos, há indicações na literatura de que para algumas aplicações pós micrométricos são tão favoráveis quanto os nanométricos^[4,6].

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados Fe₂O₃ (Carlos Erba) e MgO (Riedel de Haën). As matériasprimas, com relação 1:1 mol, foram colocadas em um frasco plástico contendo álcool etílico e bolas de zircônia, e foram misturadas em moinho de bolas, por 2 horas. A suspensão foi secada em estufa a 80° C/12 horas, e o pó seco foi colocado em cadinho de alumina e tratado nas condições apresentadas na Tabela 1. As misturas de pós foram tratadas em um forno tubular de marca Combustol em atmosfera de ar e vácuo. Para a realização do tratamento a vácuo o forno foi evacuado em nível de vácuo mecânico (4x10⁻²mbar). O tratamento térmico em atmosfera de argônio foi realizado em forno de um analisador térmico (Netzsch, modelo 404) com fluxo de gás de 2 L/min. Após o término dos tratamentos térmicos os fornos foram desligados e resfriados naturalmente até a temperatura ambiente.

Amostra	Temperatura Tratamento térmico (°C)	Atmosfera do Forno	Tempo de Tratamento Térmico (h)
AR990	990	Ar	3
AR1050	1050	Ar	3
ARG1050	1050	Argônio	3
VAC1050	1050	Vácuo	3

Tabela 1. Temperatura de tratamento térmico, atmosfera do forno e tempo de tratamento térmico da mistura de óxidos de magnésio e ferro para obtenção de ferrita de magnésio.

Os pós resultantes foram passados em peneira malha 325 mesh, e foram analisados por difração de raios X, utilizando difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, cuja radiação empregada foi a linha K_{α} do Cr.

Os ensaios em magnetômetro de amostra vibrante (MAV-IPT) foram realizados para as amostras na forma de pó, magnetizadas pelo campo máximo do equipamento de cerca de 20 kOe (1600kA/m). As medidas para determinação da

temperatura Curie foram realizadas em equipamento ATM-IPT, sob atmosfera de argônio e com velocidade de aquecimento de 1ºC/s.

Os pós foram misturados com álcool etílico e desaglomerados em ultrasom, por 5 minutos. Com conta gotas, uma pequena amostra foi colocada sobre uma superfície de vidro, que foi secada e recoberta com ouro e analisada em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 6300.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios X

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras AR990, AR1050, ARG1050 e VAC1050. Pode-se observar no difratograma da amostra obtida da síntese a 990°C por 3 horas, picos referentes ao Fe₂O₃ mostrando que a reação não foi completa, o que não foi observado para as demais amostras. Um fato interessante apresentado na Figura 1 é a presença de uma única fase cristalina identificada como MgFe₂O₄ a partir da ficha JCPDS n^{o.} 17-0464, para o pó tratado em atmosfera de argônio (amostra ARG1050), ao contrário dos pós tratados em atmosfera de ar e vácuo a 1050°C, que apresentaram uma segunda fase cristalina, ambas referentes à magnesiowustita (MgO.FeO), porém identificadas como Mg_{1-x}Fe_xO e (MgO)_{0.91}(FeO)_{0.09}, para as amostras AR1050 e VAC1050, respectivamente. Paik et al^[1] estudaram a cinética de reação e o mecanismo de formação de ferrita de magnésio, a partir de reação de MgO e Fe₂O₃, em atmosfera de ar, no intervalo de 800 a 1000°C, e relatam que íons férricos (Fe³⁺) no Fe₂O₃ são reduzidos a íons ferrosos (Fe²⁺) durante o processo de tratamento térmico resultando na formação de magnesiowustita.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 2 apresenta micrografias obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura das amostras AR900, AR1050, ARG1050 e VAC1050. Pode-se observar a presença de aglomerados da ordem de 10 μ m e partículas tão pequenas quanto 0,1 μ m. A morfologia do pó de ferrita obtida em atmosfera de argônio mostra diferenças em relação à das demais amostras.



Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras AR990, AR1050, ARG1050 e VAC1050. Na legenda do lado direito, são apresentados os números das fichas JCPDS das fases cristalinas correspondentes.



Figura 2. Micrografias obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura: (a) AR990, (b) AR1050, (c) ARG1050 e (d) VAC1050.

Propriedades Magnéticas

A Figura 3 apresenta as curvas de magnetização específica de saturação (σ_s) dos pós de ferrita de magnésio obtidos nas diferentes condições de tratamentos térmicos. Os valores de σ_s foram 6,4, 23,6, 33,2 e 42,7 emu/g, para as amostras AR990, AR1050, ARG1050 e VAC1050, respectivamente. O valor de saturação de 33,2 emu/g, obtido da amostra tratada em atmosfera de argônio, é muito próximo ao valor de magnetização específica de saturação de 33,4 emu/g da magnesioferrita (MgFe₂O₄) monolítica^[10]. É interessante observar que o difratograma de raios X dessa amostra indica apenas a fase cristalina correspondente a ferrita de magnésio. Com relação às amostras tratadas em ar, mas em diferentes temperaturas, observase que o pó obtido a partir do tratamento térmico em temperatura mais baixa, i.e. 990°C, apresenta menor valor de σ_s . Maensiri et al^[10] observaram que o valor de σ_s aumenta com o aumento da temperatura na síntese de ferrita de magnésio, e atribui essa diferença ao aumento da cristalinidade do pó com o aumento de temperatura de tratamento térmico. No entanto, no caso deste trabalho, não é possível somente atribuir os diferentes valores de σ_s obtidos à cristalinidade das ferritas, uma vez que estão envolvidas misturas de fases que não são as mesmas para os diferentes pós. O valor de σ_s de 43 emu/g para a amostra obtida do tratamento em vácuo é muito superior ao encontrado na literatura para a ferrita de magnésio.



Figura 3. Curvas de histereses das amostras AR990, AR1050, ARG1050 e VAC1050.

A Figura 4 apresenta as curvas de susceptibilidade magnética x temperatura, utilizadas para a determinação da temperatura Curie. A amostra obtida da síntese em atmosfera de argônio apresenta uma única temperatura Curie (320°C), consistente com os resultados de difração de raios X que indica a presença de uma única fase cristalina para a amostra ARG1050. As amostras AR990, AR1050 e VAC1050 apresentam duas temperaturas, indicando a presença de uma segunda fase magnética, de acordo com o resultado obtido da análise de difração de raios X.



Figura 4. Curvas para a determinação da temperatura Curie.

Harrison e Putnis^[11] relataram uma equação empírica (Eq. A) relacionando a temperatura Curie (T_{Curie}) da MgFe₂O₄ com a temperatura de tratamento térmico(T_a), baseados nos dados de O'Neill et al^[8].

$$T_{Curie} = 489.186 - 0.296Ta + 0.00009875Ta^2$$
 (A)

Utilizando essa equação, as temperaturas Curie calculadas, com base nas temperaturas de síntese utilizadas nesse trabalho (990°C e 1050°C), são 293 e 287°C, ou seja, T_{Curie} diminui com o aumento de temperatura de acordo com a equação A. Na Figura 5 são mostrados os dados de O'Neill et al^[8], e os valores de T_{Curie} obtidos pela curvas apresentadas na Figura 4. Pode-se observar que a T_{Curie} da amostra AR990 é muito próxima a encontrada por O'Neil et al^[8]. No entanto T_{Curie}

da amostra AR1050 é muito superior ao valor determinado pela equação A. Além disso, para a mesma temperatura de tratamento ($1050^{\circ}C$) os valores de temperatura Curie não são semelhantes, indicando que essa equação não se aplica aos diferentes pós de ferrita de magnésio obtidos em diferentes condições. Os resultados de O'Neill^[8] foram obtidos a partir de síntese de MgFe₂O₄ de misturas de óxidos de ferro e óxido de magnésio, em atmosfera de ar. Após tratamento térmico os pós foram resfriados em água, para manter a estrutura desordenada existente na temperatura de tratamento térmico. Os pós de ferrita sintetizados nesse trabalho não foram resfriados rapidamente, o que pode indicar maior ordenação dos cátions na estrutura, apresentando T_{Curie} maiores dos que às dos pós obtidos por O'Neill^[8].



Figura 5. Variação de T_{Curie} com a temperatura de tratamento térmico (T_a), de acordo com a equação empírica de O'Neill et al^[1,8].

CONCLUSÃO

Os resultados indicaram que a atmosfera do forno e temperatura de tratamento térmico, de mistura estequiométrica de Fe_2O_3 e MgO, tem papel fundamental na formação de fases cristalinas e nas propriedades magnéticas da ferrita de magnésio. Foram observadas fases cristalinas secundárias como magnesiowustita, além da fase majoritária magnesioferrita, nas amostras tratadas em atmosfera de ar e vácuo. Todas as amostras obtidas apresentaram propriedades magnéticas. No entanto, os valores de magnetização específica de saturação (σ_s) e temperatura Curie foram muito diferentes para cada amostra de pó obtido, indicando diferenças estruturais

das ferritas obtidas. A magnetização específica de saturação variou de 6,4 emu/g, para a amostra tratada em atmosfera de ar a 990°C, a 42,7 emu/g para a amostra tratada em atmosfera a vácuo mecânico. A amostra obtida do tratamento a 1050°C em atmosfera de argônio apresentou valor de magnetização específica de saturação de 33,4 emu/g, correspondente ao valor obtido para ferrita de magnésio monolítica, e a amostra tratada em ar a 1050°C apresentou valor intermediário de 23 emu/g. Temperaturas Curie variaram no intervalo de 283 a 386°C.

REFERÊNCIAS

[1]Paik, J-G.; Lee, M-J.; Hyum, H-S. – Reaction kinetics and formation mechanism of magnesium ferrite – *Thermochimica Acta*, 425, 131-136, 2005.

[2]Liu, Y-L; Liu, Z-M.;Yang, Y.; Yang, H-F.; Shen, G-L.; Yu, R-Q. – Simple synthesis of MgFe₂O₄ nanoparticles as gas sensing materials- *Sens. Actuators B*, 107, 600-604, 2005.

[3]Yang, B.L.; Cheng, D.S.; Lee, S.B. - Effect of steam on the oxidative dehydrogenation of butene over magnesium ferrites with and without chromium substitution, *Appl. Catal.*, 70, 161-173, 1991.

[4]Maehara, T.; Konishi, K.; Kamimori, T.; Aono, H.; Hirazawa, H.; Naohara, T.; Nomura, S.; Kikkawa, H.; Watanabe, Y.; Kawachi, K. - Selection of ferrite powder for thermal coagulation therapy with alternating field – *J. Mater. Sci.*, 40, 2005, 135-138.

[5]Hirazawa, H.; Kusamoto, S.; Aono, H.; Naohara, T.; et al – Preparation of fine $Mg_{1-x}Ca_xFe_2O_4$ powder using reverse coprecipitation method for thermal coagulation therapy in an ac magnetic field - *J. Alloys and Comp.*, 461, 467-473, 2008.

[6]Nomura, S.; Mukasa,S.; Yamasaki, H.; et al - Inductive heating of Mg ferrite powder in high-water content phantoms using AC magnetic field for local hyperthermia – *Heat Transfer Engineering*, 28, 12, 1017-1022, 2007.

[7]Antao, S.M.;Hassan, I.; Parise, J.B.– Cation ordering in magnesioferrite, MgFe₂O₄, to 932°C using in situ synchrotron X-ray powder diffraction - *American Mineralogist*, 90, 219-228, 2005.

[8] O'Neill, H. St. C.; Annersten, H.; Virgo, D. – The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe₂O₄) from powder XRD structural refinements and Mössbauer spectroscopy – *American Mineralogist*, 77, 725-740, 1992.

[9]Ichiyanagi, Y.; Kubota, M.; Moritake, S.; et al - Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles – *J. Magn and Mag Materials*, 310, 3, 2378-2380, 2007.

[10]Maensiri, S.; Sangmanee, M.; Wiengmoon, A. – Magnesium ferrite (MgFe₂O₄) nanostructures fabricated by eletrospinning – *Nanoscale Res. Lett.*, 4, 221-228, 2009.

[11]Harrison, R.J.; Putnis, A. – Determination of the mechanism of cation ordering in magnesioferrite (MgFe₂O₄) from time- and temperature-dependence of magnetic susceptibility – *Phys. Chem. Minerals*, 26, 322-332, 1999.

ATMOSPHERE EFFECT ON SYNTHESIS OF MAGNESIUM FERRITE

ABSTRACT

Magnesium ferrite (MgFe₂O₄) has been indicated as a potential material for technological applications from electronic devices to applications in the medical field as hyperthermia, for the treatment of cancer. Obtaining ferrite powders, homogeneous and single phase, depends on variables in the process of synthesis, one of which the atmosphere of the furnace for heat treatment. This study evaluates the specific saturation magnetization and Curie temperature of magnesium ferrite powders from the chemical reaction of MgO and Fe₂O₃ at 990°C/3h and at 1050°C/3h in different atmospheres: air, mechanic vacuum and argon. The results showed that the specific saturation magnetization was 6.4, 23.6, 33.2 and 42.7 emu/g for powders obtained in atmosphere of air at 990°C, in air at 1050°C, in vacuum at 1050°C, and in argon at 1050°C, respectively. The Curie temperatures ranged from 283 to 386°C, and the highest temperature was achieved for the sample obtained from the synthesis in air at 1050°C.

Key-words: ferrite, magnetic ceramic, specific saturation magnetization