

Avaliação estrutural e magnética de ferritas $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sintetizadas por reação de combustão utilizando glicina como combustível

R. L. P. Santos⁽¹⁾, A. T. C. Silva⁽¹⁾, D. R. Cornejo⁽²⁾, R. H. G. A. Kiminami⁽³⁾, A. C. F. M. Costa⁽¹⁾,
Júnior C. A.⁽⁴⁾

¹Universidade Federal de Campina Grande – Departamento de Engenharia de Materiais – Av. Aprígio Veloso, 882 – CEP 58490-900 – Campina Grande – Paraíba, Brasil.

²Universidade de São Paulo – Instituto de Física – CEP 05509-900 – São Paulo – SP, Brasil.

³Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia de Materiais – CEP 13565-905 – São Carlos - SP.

⁴Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Departamento de Engenharia Mecânica – CEP 59072-970 – Natal – RN.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é avaliar as características estruturais, morfológica e magnéticas do sistema $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sintetizado por reação de combustão utilizando a glicina como combustível e diluição em água destilada. A quantidade de reagentes total, foi obtida de acordo com a teoria de propelentes e explosivos utilizando parâmetros estequiométricos de forma que a relação combustível/nitratos = 1. Durante a síntese foram realizadas medições de temperatura e tempo de chama de combustão. O sistema foi caracterizado por difração de raios-X, distribuição granulométrica, medição de área superficial, microscopia eletrônica de varredura e medidas magnéticas. Os resultados de DRX mostraram a formação da fase cúbica de espinélio aleatório de ferrita Mn-Zn. Os pós apresentaram morfologia característica de aglomerados moles irregulares com elevada porosidade. As curvas de histerese M-H apresentou ciclo estreito com magnetização de saturação e coercividade de 57,0 emu/g e 0,005 KOe respectivamente.

Palavras-chave: glicina, ferrita Mn-Zn, reação de combustão, diluição em água destilada.

INTRODUÇÃO

As ferritas cúbicas são materiais cerâmicos de estrutura cristalina pertencente à classe do mineral espinélio ($MgFe_2O_4$). Quimicamente são compostos representados pela fórmula geral MFe_2O_4 , onde M representa um íon metálico divalente ou a combinação de mais de um destes íons, como ocorre com a ferrita mista Mn-Zn. Nesta ferrita os íons de Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} , estão distribuídos aleatoriamente entre os sítios tetraédricos e octaédricos da rede, sendo assim conhecidos, como estrutura cristalina do espinélio aleatório (random)⁽¹⁾.

Dentro deste grupo dos espinélios aleatórios, a ferrita Mn-Zn é a mais estudada cientificamente, e mais utilizada comercialmente nos últimos anos. Isto, por decorrência, de suas inúmeras aplicações que apresentam em função das suas propriedades magnéticas extrínsecas e intrínsecas, tais como permeabilidade, coercividade, perdas magnéticas (perdas por histerese e corrente parasita), magnetização de saturação, anisotropia cristalina, etc. As propriedades extrínsecas são amplamente influenciadas pela microestrutura, ou seja, o contorno de grão, tamanho médio do grão e de sua porosidade. A microestrutura, por sua vez, pode ser controlada pela variação no processamento, isto é, método de preparação do pó, calcinação, moagem e condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) ⁽²⁾.

As ferritas Mn-Zn comercialmente estão em uso diário em transformadores e indutores para telefonia, bobinas de deflexão, para ajuste da indutância dentro aparelhos de televisão, nas antenas e transformadores de rádio. Então, desta maneira, o desenvolvimento de dispositivos a base de ferritas para campos de circuitos de computador e de componentes de microondas prometem um efeito ainda maior em nosso dia-a-dia em um futuro próximo ⁽³⁾. No campo da ciência básica as ferritas vêm sendo estudadas com resultados promissores para aplicações como catalisadores heterogêneos em diversos processos químicos, absorvedores de radiação eletromagnética para diferentes faixas de frequência, pigmentos ^(4,5), e dispositivos para rede de alta potência ⁽⁶⁾. Devido, a esta vasta gama de aplicações tecnológicas, muitos autores tem estudado métodos novos ou modificados os métodos de síntese já existentes, visando obter estas ferritas com características controladas para determinadas aplicações específicas.

Dos vários métodos químicos utilizados para obtenção de pós de ferritas Mn-Zn, a síntese por reação de combustão é uma técnica segura, rápida, de custo relativamente baixo, eficiente na obtenção de nanopartículas e possibilita a reprodução em bateladas em uma escala piloto ⁽⁷⁾. As condições em que a síntese por reação de combustão é realizada, ou seja, teor e tipo de combustível, tipo de precursores, pureza, tipo de recipiente e fonte externa de aquecimento, afeta diretamente os parâmetros de tempo e temperatura da chama de combustão, os quais são parâmetros que definem as características

finais do pó obtido. Desta forma, é possível se obter pós puros (monofásicos), cristalinos, nanométricos e com baixo grau de aglomeração, adequados para obtenção de produtos de elevada sinterabilidade, microestruturas uniformes e excelentes propriedades ⁽⁸⁾.

Os combustíveis utilizados na reação de combustão são de suma importância, pois propiciam a obtenção de sistemas cerâmicos com diferentes características estruturais e morfológicas. O sucesso do processo ocorre, devido à mistura adequada entre os reagentes utilizados, ou seja, o combustível adequado ou agente complexante (por exemplo, ácido cítrico, uréia, glicina, etc.) em um meio aquoso, através de uma reação exotérmica redox e um oxidante (por exemplo, nitratos metálicos) ^(9,10). As características do pó como tamanho do cristalino, área superficial, e natureza da aglomeração das partículas são primordialmente regidos pela entalpia e temperatura da chama gerada durante a combustão, que por sua vez é dependente da natureza do combustível e da relação agente oxidante/agente redutor ^(8,10).

Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar as características estruturais, morfológica e magnéticas da ferrita de $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sintetizadas por reação de combustão, utilizando a glicina como combustível e como fonte de aquecimento externo uma resistência elétrica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de ferritas Mn-Zn de composição nominal $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, foram obtidos por meio da mistura dos reagentes químicos, $Mn(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (agentes oxidantes), $C_2H_2NO_2$ glicina (agente redutor) e água destilada, de modo a formar uma solução redox. A composição inicial da mistura foi calculada baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando teoria dos propelentes e explosivos⁽¹¹⁾. Utilizando a concentração de cada elemento determinou-se a quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes, multiplicando-se a quantidade (em mols), pelo peso molecular do seu respectivo reagente, obtendo-se uma quantidade total

de reagentes de 1433,5658 g. Porém, a capacidade do cadinho de sílica vítrea utilizado para a realização da reação é de 200 mL, sendo então utilizado apenas 0,28% da quantidade de reagentes total, de forma a não haver desperdício de material.

Seqüencialmente, o cadinho contendo a mistura dos reagentes e 100mL de água destilada foi colocado sobre uma base cerâmica com uma resistência elétrica espiral (temperatura máxima em torno de 600°C), onde se formou uma solução. Com o aquecimento ocorreu um aumento da viscosidade, formando bolhas e dando início à volatilização de gases até ocorrer à ignição (combustão). Ao término da reação de combustão, o produto da mesma (flocos porosos de coloração cinza escuro - grafite) foi mantido no forno-mufla a 500°C por 5 minutos. Depois, o produto da combustão foi desaglomerado em um almofariz e peneirado em peneira 325 mesh (45 µm) para serem caracterizados.

A temperatura da reação de combustão foi realizada a medição por um pirômetro óptico infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ± 2°C). O tempo de combustão foi medido por um cronômetro digital, marca Technos. A temperatura de reação foi medida em um intervalo de tempo de 5 em 5 minutos entre cada medição, usando uma média de seis reações. O início da medição da temperatura da reação foi realizado logo após os reagentes no cadinho tornarem-se líquidos, e o final da medição da temperatura de reação, ocorreu após a chama de combustão ter cessado. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 250°C a 1700°C e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada durante a combustão.

Os pós resultantes da combustão foram caracterizados quanto à estrutura por difração de raios-X (DRX). A determinação das fases presentes, parâmetros de rede e o tamanho de cristalito foram determinados 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 (d_{311}) por meio da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer. Os aspectos morfológicos dos pós de ferritas Mn-Zn resultantes da reação de combustão foram analisados por meio da microscopia

eletrônica de varredura (MEV) marca Philips, modelo XL30 FEG. Para determinação da área superficial pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio utilizou-se um porosímetro modelo NOVA 3200, marca Quantachrome. Com os dados de área superficial foi calculado o tamanho de partículas por meio da equação (1) considerando as partículas como esferas ⁽¹²⁾.

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (1)$$

Onde, D_{BET} é diâmetro da partícula (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g) e ρ é densidade teórica (g/cm^3). A densidade teórica utilizada foi de $5,13 g/cm^3$ obtida a partir da ficha JCPDF 89-7554 do pacote de dados do programa da SHIMADZU.

Os parâmetros magnéticos (coercividade, magnetização de saturação, campo remanente e área da curva de histerese, que dá um indicativo da energia dissipada pelo material ou simplesmente perdas por histerese), foram obtidos a partir das curvas de histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano. As perdas por histerese são determinadas pela área da curva *M-H*. O ciclo de histerese magnética dos pós de ferrita Mn-Zn foi obtido por meio de um magnetômetro de gradiente alternado (AGM).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tempo e a temperatura de chama de combustão são parâmetros importantes que controlam a transformação de fase e a morfologia dos pós durante o processo de síntese por reação de combustão. Portanto, a análise destes parâmetros é de fundamental importância para o entendimento das características estruturais e morfológicas do material a ser obtido. A Figura 1 ilustra o comportamento da temperatura versus tempo da reação de combustão para o sistema ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

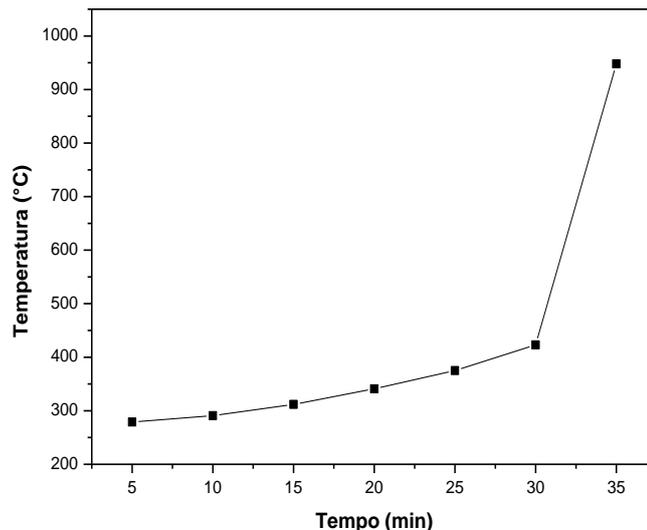


Figura 1. Temperatura versus tempo da reação de combustão para o sistema ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

De acordo com os resultados obtidos se pode observar que houve um aumento quase que exponencial da temperatura, que ocorre desde o início da reação até o momento que se inicia a liberação dos gases (observado visualmente durante a síntese) com aumento substancial da viscosidade, por volta de 30 minutos de reação. Em seguida, observa-se uma elevação acentuada da viscosidade e uma liberação mais intensa dos gases até atingir a combustão que ocorreu por volta dos 35 minutos, onde a chama alcançou a temperatura máxima. O valor médio determinado a partir de seis reações para temperatura máxima da chama de combustão para o sistema $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ foi de 948°C.

A Figura 2 ilustra o difratograma de raio-X dos pós de ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

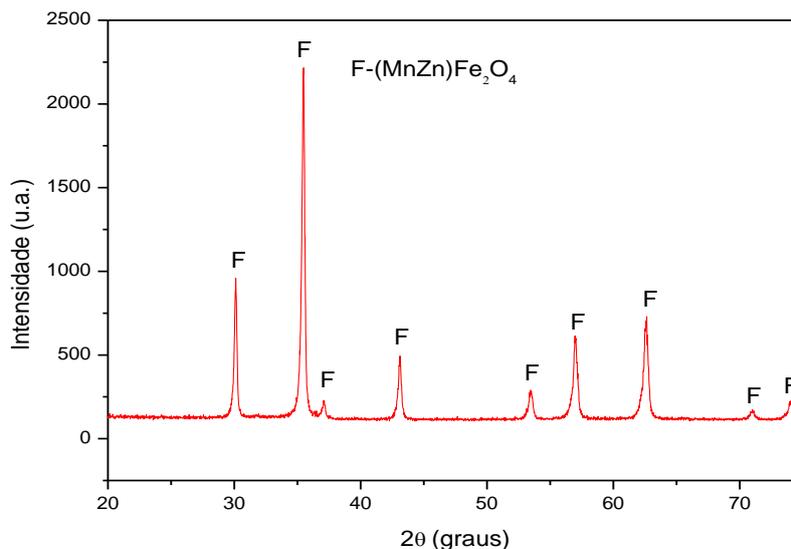


Figura 2. Difratoograma de raios-X dos pós de ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

Podemos observar apenas a formação da fase única ferrita Mn-Zn (ficha JCPDF 897554), não sendo possível identificar nenhum traço da fase hematita como fase secundária. O espectro mostra uma boa cristalinidade, com microdeformação média em torno de 0,003286%, e uma considerável largura dos picos de difração, o que é um indicativo na natureza nanométrica das partículas deste material. O tamanho médio de cristalito determinado foi de 34,64 nm. O valor de tamanho de cristalito obtido neste trabalho usando a glicina como combustível, diluição do reagente total em 100 mL de água destilada e utilizando como fonte de aquecimento uma resistência elétrica em espiral, foi equivalente com os valores de tamanho de cristalito (35 e 50 nm) reportados por ⁽¹³⁾ e ⁽¹⁴⁾ quando estudaram o sistema $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e $MnZnFe_2O_4$, respectivamente. Ambos trabalhos usaram a técnica de reação de combustão, utilizando glicina como combustível, sem diluição e como fonte de aquecimento uma placa quente. Em relação ao valor obtido por Xin 2006 ⁽¹³⁾ (50 nm), o valor do tamanho de cristalito obtido em condições de síntese diferente, apresentou uma redução de 30% com relação ao valor obtido. Este estudo mostra que estes resultados estão em boa concordância com os encontrados na literatura, mesmo se tratando de sistemas diferentes, porém com o mesmo método de síntese e utilizando o mesmo combustível. Keluskar 2006 ⁽¹⁵⁾, obteve pós pelo método precursor nitrilotriacetato, resultando em pós

com valor do tamanho de cristalito na faixa de 10-80 nm, comparando com o valor obtido por reação de combustão, verifica-se a possibilidade de obtenção, com pós de tamanho de cristalito menores.

A Figura 3 mostra os valores de diâmetro esférico equivalente em função da massa cumulativa para o pó de ferrita Mn-Zn obtidos por reação de combustão, através do aquecimento de uma resistência elétrica, utilizando glicina como combustível.

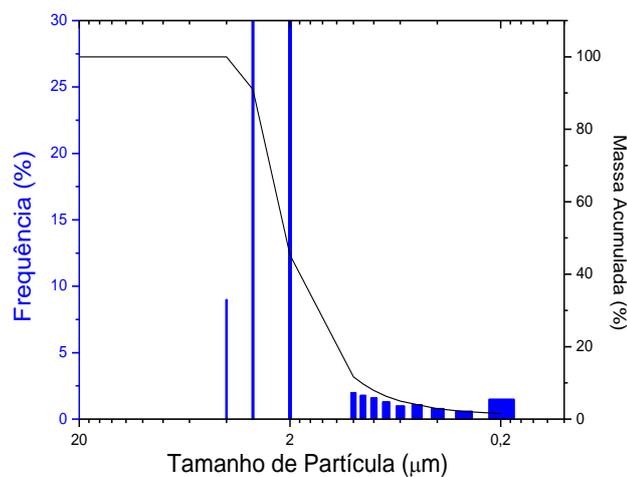
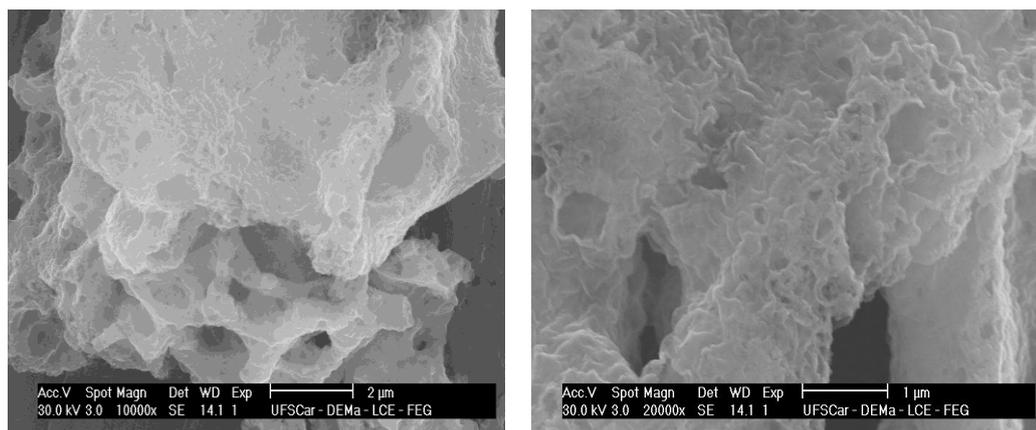


Figura 3. Distribuição granulométrica para os pós de ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

Pode-se verificar que o pó obtido apresenta uma distribuição relativamente larga, e assimétrica, com a maior concentração de aglomerados na faixa de 3,01 a 2,0 μm . O tamanho de aglomerado D(50) foi determinado 2,08 μm .

O valor de área superficial e tamanho de partícula calculado a partir dos dados de BET foram 7,19 m^2/g e 162 nm, respectivamente.

A Figura 4 ilustra a morfologia do pó de ferrita Mn-Zn obtido por meio do método de síntese por combustão.



(a)

(b)

Figura 4. Características morfológicas obtidas por MEV dos pós de ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, obtidos por reação de combustão (a) 10.000 X e (b) 20.000 X.

As micrografias ilustram a formação de pós com características morfológicas constituídas de aglomerados não densos, com aspecto poroso, na forma de espumas irregulares, constituídas de partículas muito finas e que se encontram aglomeradas. A elevada porosidade observada é proveniente da quantidade de gases liberada durante a síntese. Esta mesma morfologia observada pode também ser encontrada em pós de ferrita Mn-Zn preparados por outros métodos de síntese como o de refluxo de microondas ⁽¹⁶⁾, ativação mecanoquímica ⁽¹⁷⁾ e co-precipitação química ⁽¹⁸⁾.

A Figura 5 ilustra a curva de histerese M x H do pós de ferrita Mn-Zn obtidos pelo método de síntese de reação por combustão.

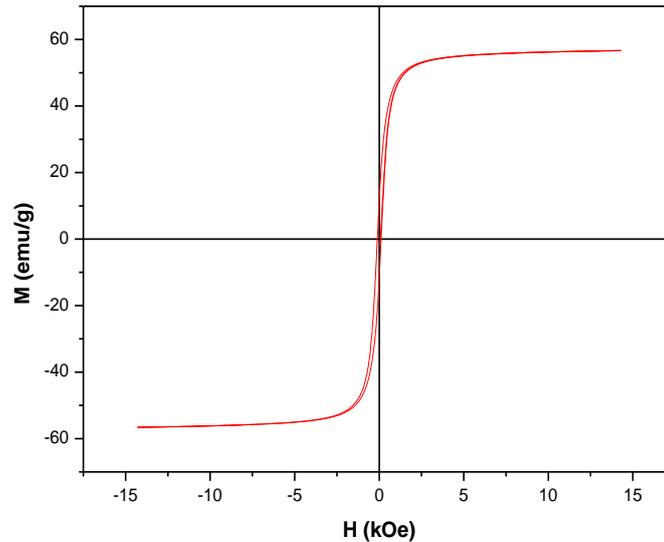


Figura 5. Curva de histerese σ - H referente ao pó de ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ obtidos por reação de combustão.

A curva ilustrada caracteriza a formação de um material magnético com comportamento mole (fácil magnetização e desmagnetização), pois apresentou ciclo $M \times H$ estreito. Este tipo de material pode encontrar aplicações que exijam alta frequência, pois apresentam baixas perdas magnéticas. Por meio da curva de histerese, foram obtidos os dados dos parâmetros magnéticos que foi para a magnetização de saturação de 57 emu/g, a magnetização remanescente de 15 emu/g, o campo coercivo de 0,005 kOe e área de perda por histerese de 735,48 emu/g.kOe. Comparando os valores de magnetização de saturação com os valores obtidos por outros métodos de síntese, verifica-se que a magnetização de saturação obtida por reação de combustão neste trabalho (57 emu/g) foi superior à obtida pelo método de refluxo de microondas ⁽¹⁶⁾ que foi de 45 – 56 emu/g e pelo método químico de co-precipitação ⁽¹⁸⁾ que foi de 34 – 48 emu/g.

CONCLUSÕES

Para o sistema estudado neste trabalho, houve um aumento quase que exponencial da temperatura com o tempo de reação. A temperatura da chama máxima de combustão foi de 948°C, possibilitando a formação da fase única ferrita Mn-Zn, com tamanho médio de cristalito observado foi de 34,64nm. A

morfologia foi típica de pós produzidos por reação de combustão, isto é, aglomerados densos, na forma de espumas irregulares, constituídas de partículas muito finas e que se encontram aglomeradas. O material resultou ferrita Mn-Zn com comportamento mole, com magnetização de saturação 57 emu/g e campo coercitivo de 0,005 kOe.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PROCAD/NF-CAPES, PRO-Engenharia-CAPES e RENAMI-CNPq, CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) Goldman, A. Modern Ferrite Technology. **Pittsburgh: Springer**, 445p. 2006.
- (2) Costa, A. C. F. M., Morelli, M. R., Kiminami R. H. G. A., “Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm”, **Cerâmica** vol.49 pp168-173, 2003.
- (3) Owens, C. D. A survey of the properties and applications of ferrites below microwave frequencies. **Proceedings of the IRE**. vol. 44, p.1234-1248, 2007.
- (4) Costa, A. C. F. M.; Leite, A. M. D.; Ferreira, H. S.; Kiminami, R. H. G. A.; Cava, S.; Gama, L. Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2033-2037, 2008.
- (5) Silva, V. J.; Diniz, A. P. A.; Gama, A. M. ; Rezende, M. C. ; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Nanocompósito de resina epóxi/ferritas Ni-Zn-Sm para materiais absorvedores de radiação eletromagnética. In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007, Campina Grande. **9º Congresso Brasileiro de Polímeros**. São Paulo - SP: Associação Brasileira de Polímeros, v. 9. p. 1-9. 2007.

- (6) Gleann, R. S. ***High-Frequency Dimensional Effects in Ferrite-Core Magnetic Devices***. Dissertação (Doutorado de Filosofia e Engenharia Elétrica) – Faculdade do Instituto Politécnico e Universidade do Estado de Virgínia, Blacksburg. 191f. 1996.
- (7) Costa, A. C. F. M.; Gama, L.; Portela, F. A.; Silva, V. J.; Torquato, R. A.; Kiminami, R. H. G. A.; Paiva-Santos, C. O.; Oliveira, J. B. L. Ferritas Ni-Cu-Zn Preparadas por Reação de Combustão: Síntese e Caracterização. ***Revista Eletrônica de Materiais e Processos***, v.2, p.10-17, 2007.
- (8) Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A.; Morelli, M. R.; Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics In: ***'Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices' ed. California : Americam Scientific Publishers***, 2008, v.5, p. 80-98.
- (9) Zhiyuan Q.; Maoren, X. Effects of iron deficiency on magnetic properties of $Ni_{0,76}Zn_{0,24}O(Fe_2O_3)_{0,575}$ ferrite. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, vol. 219, pp. 9-14, 2000.
- (10) Selvan, R. K; Berhmans L.J., Kumar P.N.S.; Augustin C.O.; Structural and electrical properties of $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ synthesized by citrato gel process. ***Journal of Magnetismo and Magnetic Materials*** vol. 279 p.103-110 (2004).
- (11) Jain, S. R.; Adiga, K. C., Pai Verneker, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxide mixture. *Comb. Flame*, vol. 40, p. 71-79, 1981.
- (12) Reed, M.; Johansen, O.; Brandvik, P. J.; Daling, P.; Lewis, A.; Fiocco, R.; Mackay, D.; Prentki, R.; Oil Spill Modeling Towards the Close 20th Century: Overview of the State of the Art; ***Spill Science & Technology Bulletin***, v. 5, n. 1, p. 3-16, 1999.
- (13) Xin, C. C. ***Síntese e Caracterização de Feritas Mn-Zn via Reação de Combustão***, Dissertação de Mestrado, 2006.

- (14) Kikukawa, N.; Takemori, M.; Nagano, Y.; Sugasawa, M.; Kobayashi, S., Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine-nitrate process. ***Journal of magnetism and magnetic materials***, v. 284, p. 206-214, 2004.
- (15) 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.
- (16) Giri, J.; Sriharsha, T.; Asthana, S.; Rao, T. K. G.; Nigam, A. K.; Bahadur, D., Synthesis of capped nanosized $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0,8$) by microwave refluxing for bio-medical applications, ***Journal of magnetism and magnetic materials***, v. 293, p. 55-61, 2005.
- (17) Botta, P. M.; Bercoff, P. G.; Aglietti, E. F.; Bertorello, H. R.; López, J. M. P. Preparación y caracterización de ferritas MnZn a partir de mezclas de $ZnFe_2O_4$ y $MnFe_2O_4$. ***Jornadas Sam/ Conamet/ Simpósio Matéria*** 2003, p. 1042-1045, 2003.
- (18) Arulmurugan, R.; Vaidyanathan, G.; Sendhilnathan, S.; Jeyadevan, B., Mn-Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: Study on thermal-magnetic properties, ***Journal of magnetism and magnetic materials***, v. 298, p. 83-94, 2006.

Evaluated structural and magnetic ferrite $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ synthesized by combustion reaction using glycine as fuel

ABSTRACT

The aim of this study is to assess the structural, morphological and magnetic system $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ synthesized by combustion synthesis using glycine as fuel and dilution in distilled water. The total amount of reagents was obtained according to the theory of

propellants and explosives using parameters so that the stoichiometric ratio fuel / nitrate = 1. During the synthesis was measured in temperature and time of the combustion flame. The system was characterized by x-ray diffraction, size distribution, surface area measurement, scanning electron microscopy and magnetic measurements. XRD results show the formation of cubic phase of spinel random Mn-Zn ferrite. The powders showed characteristic morphology of soft agglomerates with irregular high porosity. Hysteresis curves MH loop with narrow coercivity and saturation magnetization of 57.0 emu / g and 0.005 KOe respectively.

Keywords: glycine, Mn-Zn ferrite, combustion reaction, dilution in distilled water.