

ANÁLISE ESTRUTURAL DE FERRITAS $MnFe_2O_4$ E $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ SINTERIZADAS EM FORNO CONVENCIONAL

Diniz, V. C. S.¹, Figueiredo, A. R.¹; Costa, A. C. F. M.¹, Costa Júnior, A. D. S.¹,
Maracajá, H. D.¹.

¹Universidade Federal de Campina Grande – Departamento de Engenharia de
Materiais - Av. Aprígio Veloso, 882; Campina Grande – PB.

veronicacristhina@hotmail.com

RESUMO

As ferritas do tipo espinélio são materiais ferrimagnéticos que vem sendo estudados e utilizados nos mais diversos campos tecnológicos, devido as suas atrativas propriedades magnéticas. Neste trabalho pretende-se investigar as características estruturais de ferritas $MnFe_2O_4$ e $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ sintetizadas por reação de combustão em escala de 10g de produção e sinterizadas em forno convencional a 1200°C por 2 horas de exposição. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, cristalinidade, tamanho de cristalito e fluorescência de raios X. Diante dos resultados observou-se que a síntese por reação de combustão foi eficiente para a produção das ferritas monofásicas, a sinterização em forno convencional provocou a formação da segunda fase da hematita e com relação à análise de fluorescência de raios X observou-se que os valores experimentais de composição foram coerentes aos valores teóricos calculados para ambas as amostras.

Palavras-Chave: ferrita Mn-Zn, reação de combustão, propriedades estruturais.

INTRODUÇÃO

As ferritas de manganês são materiais ferrimagnéticos que apresentam características eletromagnéticas muito atrativas para a pesquisa científica, como

por exemplo, uma elevada permeabilidade inicial, alta magnetização de saturação, baixa resistividade, entre outras. Em decorrência dessas características, as ferritas são amplamente utilizadas em muitas aplicações eletrônicas, como transformadoras de banda larga, cabeças de gravação, fabricação de bobinas de frequência de rádio, absorvedores de radiação eletromagnética e outros ⁽¹⁾. Além destas aplicações, as ferritas MnZn nanométricas também são encontrados potencialmente útil na tecnologia ferrofluido ⁽²⁾, marcadores biológicos ⁽³⁾, na ressonância magnética ⁽⁴⁾. Muitas investigações sobre as características das ferrita Mn-Zn, tais como a sua estrutura, propriedades magnéticas, a condutividade elétrica, comportamento dielétrico, foram citados em literatura ⁽⁵⁻⁷⁾.

Entre os vários métodos de obtenção das ferritas, a síntese por reação de combustão tem se destacado, por se tratar de um método fácil, seguro e rápido para produzir pós cerâmicos, além de requerer menos energia e tempo de processamento quando comparado com processos cerâmicos convencionais. A alta temperatura da combustão pode evaporar as impurezas, tornando o produto com pureza mais elevada. Além disso, este processo pode ser usado para produzir pós cerâmicos com estruturas nanométricas, homogênea, e principalmente em grande escala de produção ⁽⁸⁾.

Dentre as etapas de processamento, a sinterização é uma que merece destaque, por ser responsável pela complexidade de mecanismos envolvidos durante o processo de densificação dos materiais cerâmicos. Trata-se de um processo no quais partículas em contato agregam-se quando aquecidas a uma temperatura adequada. O processo é termicamente ativado, envolve transporte de matéria, podendo ocorrer tanto no estado sólido, via fase líquida ou fase vapor. E este é influenciado por vários parâmetros como: temperatura e tempo de sinterização; tamanho e distribuição de tamanho de partículas e poros na amostra; homogeneidade da mistura; composição do material, incluindo aditivos; atmosfera de sinterização e pressão de compactação, dentre outros ⁽⁹⁾.

Com base neste contexto, esse trabalho propõe investigar as características estruturais de $MnFe_2O_4$ e $Mn_{0,65}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sintetizadas por reação de combustão

em escala de 10g de produção e sinterizadas em forno convencional a 1200°C por 2 horas de exposição.

MATERIAIS E MÉTODOS

As ferritas $MnFe_2O_4$ e $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ foram obtidas por reação de combustão, através de uma solução redox com estequiometria pré estabelecida. Foram utilizados como reagentes oxidantes: nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de manganês ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) e nitrato de ferro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) e como agente redutor utilizou-se a glicina ($C_2H_5NO_2$). A mistura dos reagentes foi submetida ao aquecimento direto em um reator cônico⁽¹⁰⁾ e recipiente de aço inoxidável com capacidade de produção de 10g/bateladas. Após obtenção das ferritas ambas foram sinterizadas em forno convencional a 1200°C por 2 horas de exposição. A temperatura da reação de combustão foi aferida por um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I) que armazena em seu visor a temperatura máxima da reação, com um tempo programado para leitura de 5 em 5 segundos entre cada medida.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando fonte de radiação monocromática (Cu-K α de $\lambda = 1,5418$). A determinação das fases presentes e o tamanho de cristalito das amostras foram determinados utilizando um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação Cu K). A cristalinidade foi obtida por meio do programa (Pmgr) da Shimadzu crystallinity utilizando o coeficiente de correção de Lorentz. Para a identificação dos componentes presentes nas amostras dentro de uma região e sua análise semiquantitativa dos óxidos nas amostras foi determinado por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, no equipamento modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 ilustra o perfil de temperatura da reação de combustão em função do tempo de reação para a obtenção das ferritas MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Verifica-se pela Figura 1a que a temperatura da reação para o sistema MnFe_2O_4 se mantém praticamente constante em torno de 301°C , no intervalo de 22 a 582 s de reação. Em seguida ocorre uma elevação brusca atingindo a temperatura máxima de 705°C em 590 s de reação, em seguida observa-se uma redução atingindo a temperatura de 314°C em 614 s, momento em que a chama cessou.

Mediante o perfil de temperatura para reação do sistema $\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Fig. 1b) verificou-se que a temperatura da reação teve uma pequena oscilação no intervalo de 50 a 200 s de reação e depois de 200 s manteve quase que constante com uma temperatura média em torno de 350°C , seguida por uma elevação brusca na temperatura atingindo o valor máximo de 768°C nos 600 s de reação. A partir de então, observa-se uma queda brusca da temperatura atingindo o valor mínimo de 200°C em 650 s de reação, momento em que a chama cessou.

Comparando o perfil de temperatura de ambos os sistemas verifica-se que são semelhantes e que a presença de 0,35 mol de Zn no sistema MnFe_2O_4 causou apenas uma elevação de 63°C na temperatura máxima de combustão. O aumento na temperatura e a redução no tempo de combustão observada com o aumento da concentração de Zn^{2+} na mistura redutora podem ser atribuídos ao menor calor de formação do nitrato de zinco ($\Delta H_f^\circ = -551,30 \text{ kcal/mol}$) comparado ao calor de formação do nitrato de manganês ($\Delta H_f^\circ = -528,60 \text{ kcal/mol}$). Além disso, a temperatura e o tempo de combustão da reação são determinados primariamente pela transição de fase, que é uma característica intrínseca de cada sistema e varia de material para material ⁽¹¹⁾.

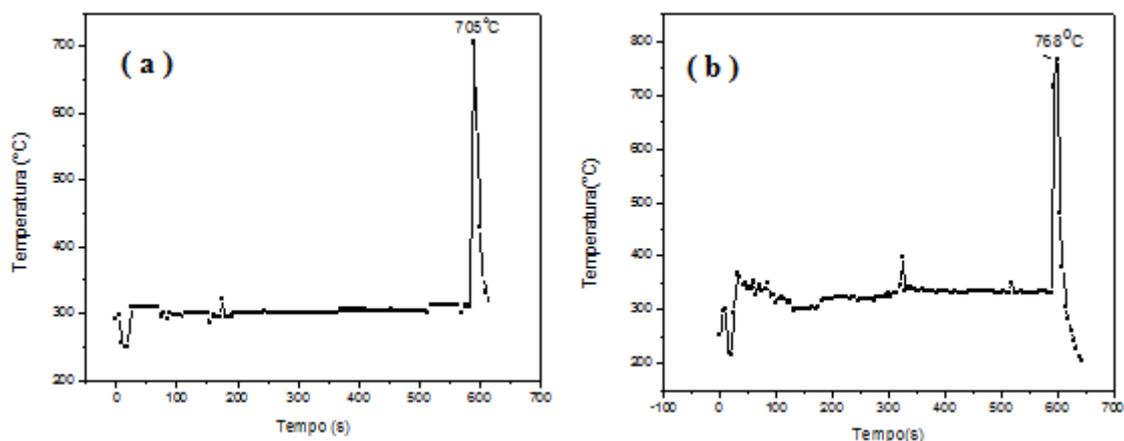


Figura 1 - Tempo e temperatura da reação de combustão: (a) MnFe_2O_4 e (b) $\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

A Figura 2 ilustra os difratogramas de raios X da ferrita MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtidas por reação de combustão e sinterizadas em forno convencional, respectivamente. Pode-se observar a partir da Figura 2a, a formação da fase cúbica do espinélio inverso da ferrita de MnFe_2O_4 identificada mediante a ficha cristalográfica JCPDF 88-1965 e a partir da Figura 2b, a fase cúbica do espinélio aleatório de $\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ identificada mediante a ficha padrão cristalográfica JCPDF 89-7554. Ambas as amostras apresentaram todos os picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, demonstrando a possível cristalinidade das amostras e suas características nanoestruturais. Vale ressaltar que foi possível a obtenção de fases monofásicas, sem a presença de fases secundárias, como por exemplo, da hematita (Fe_2O_3) reportada comumente na literatura ^(5, 7, 12), o que mostra a eficiência da reação de combustão no processamento de materiais monofásicos com produção de 10g de produto por bateladas.

Em relação à Figura 2c e 2d, pode-se observar que tanto a ferrita de MnFe_2O_4 quanto a $\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ após sinterização em forno convencional apresentaram a formação da fase secundária da hematita (Fe_2O_3) mediante a ficha cristalográfica JCPDF 33-0664. Segundo Gimenes et. al (2012), quando avaliaram as características estruturais e magnéticas de ferritas MnZn obtidas pelo método de citrato percussor, a formação de hematita está relacionada com a forte

preferência do Mn^{2+} ocuparem os sítios tetraédricos, enquanto Mn^{3+} tem forte preferência por sítios octaédrico (B). A nucleação de $MnFe_2O_4$, cerca de 20 % de Mn, está localizado no sítio B, para compensação de carga uma quantidade equivalente de íons de ferro Fe^{3+} nos sítios tetraédricos ou octaédricos, migram para fora da rede espinélio, e segregam formando segunda fase hematita (Fe_2O_3), devido à baixa capacidade do ar atmosférico resgatar os íons de oxigênio intersticiais. Esse comportamento também pode ser observado com o aumento da temperatura proveniente tanto dos processos de síntese quanto de sinterização, como é reportado na literatura (13, 14).

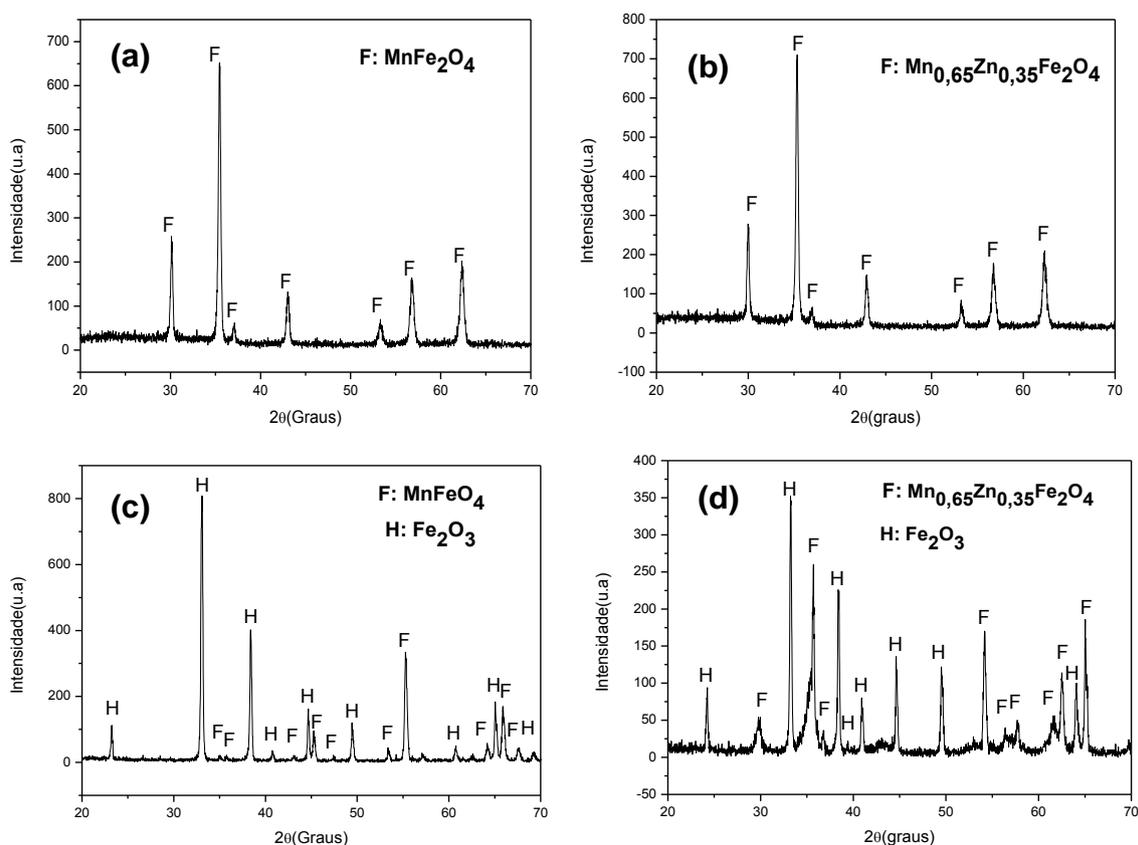


Figura 2 - Difratograma de raios X: (a) ferrita $MnFe_2O_4$, (b) ferrita $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$, (c) ferrita $MnFe_2O_4$ sinterizada e (d) ferrita $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ sinterizada.

A Tabela 1 ilustra os resultados da cristalinidade e do tamanho médio de cristalito para a reflexão de primeira ordem (intensidade 100) correspondendo à

família de planos {113} do espinélio. Em relação aos valores de cristalinidade, pode-se observar que o processo de sinterização proporcionou um aumento de 16,5% e 6,1% no valor da cristalinidade para a ferrita $MnFe_2O_4$ e $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$, respectivamente. A avaliação da cristalinidade em relação ao processo de sinterização também foi observada por Wang et al. (2011), onde observaram que o aumento gradativo da temperatura de sinterização culminou no aumento da cristalinidade do material, revelando com isso que a temperatura de sinterização desempenha um papel determinante na cristalinidade do material.

Tabela 1- Cristalinidade, tamanho médio de cristalito para família de planos {113}, calculada a partir dos difratogramas de raios X.

Amostras	Cristalinidade (%)	Cristalinidade Relativa (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
$MnFe_2O_4$	76	83	39
$MnFe_2O_4$ (sinterizada)	91	100	52
$Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$	76	94	46
$Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ (sinterizada)	82	100	48

Em relação aos valores médios de tamanho de cristalito, verifica-se que o processo de sinterização proporcionou um aumento de 26% e 4% no valor de tamanho de cristalito para a ferrita $MnFe_2O_4$ e $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$, respectivamente.

A Tabela 2 expressa os valores teóricos em porcentagem, referentes aos óxidos individuais que constituem a composição estequiométrica em mol, bem como os valores experimentais da análise semi-quantitativa dos óxidos presentes nas composições da ferrita $MnFe_2O_4$ e $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ obtidas por reação de combustão e sinterizadas em forno convencional, respectivamente, determinados por EDX.

Tabela 2- Valores teóricos e experimentais da composição química das amostras de ferritas $MnFe_2O_4$ e $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ obtidas por reação de combustão e sinterizadas em forno convencional, respectivamente.

Amostras	Fe_2O_3 (%)	MnO (%)	ZnO (%)	Impurezas (%)
$MnFe_2O_4$	68,5	28	-	3,5
$MnFe_2O_4$ (sinterizada)	69,5	28,5	-	2,0
Teórico	70	30	-	-
$Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$	68,5	23,5	7,2	0,8
$Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ (sinterizada)	67,5	19,5	8,5	0,5
Teórico	68	20	12	-

Através dos resultados obtidos por meio da análise de fluorescência de raios X para as amostras contidas na Tabela 2, pode ser observado de forma geral que os valores experimentais foram próximos aos valores teóricos calculados. Porém, o percentual de ZnO apresentou valores bem diferentes do teórico, o que pode ser explicado pela volatilização de Zn durante ao processo de síntese e sinterização, devido as elevadas temperaturas alcançadas. Esse efeito de desvios da composição esperada devido à vaporização de alguns elementos também foi reportado na literatura ^(16,17).

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados conclui-se que: as ferritas $MnFe_2O_4$ e $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ foram obtidas de forma satisfatória via reação de combustão para produção de 10g por batelada de reação. Ambas as amostras sintetizadas foram monofásicas e apresentaram uma alta cristalinidade. A sinterização em forno convencional favoreceu a formação da fase secundária da hematita (Fe_2O_3) com uma maior cristalinidade, em ambas as amostras. Em relação à análise de fluorescência de raios X observou-se que os valores experimentais de composição foram coerentes aos valores teóricos calculados para ambas as amostras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, RENAMI-CNPq, INAMI-CNPq, ao PROCAD/NF-CAPES , pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) M. A. GABAL, R. S. AL-LUHAIBI, Y. M. AL ANGARI. Mn–Zn nano-crystalline ferrites synthesized from spent Zn–C batteries using novel gelatin method. *Journal of Hazardous Materials*, 246-247, 2013, p.227-233.
- (2) MAHESH CHAND, SANDEEP KUMAR, AJAY SHANKAR, RAJNI PORWAL, R. P. PANT. The size induced effect on rheological properties of Co-ferrite based ferrofluid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 361, (2013), p. 38-42.
- (3) PABLO DEL PINO, BEATRIZ PELAZ. Chapter 13 - Hyperthermia Using Inorganic Nanoparticles. *Frontiers of Nanoscience*, 4, 2012, p. 309-335.
- (4) PEIZHI GUO, GUOLIANG ZHANG, JIANQIANG YU, HONGLIANG LI, X. S. ZHAO. Controlled synthesis, magnetic and photocatalytic properties of hollow spheres and colloidal nanocrystal clusters of manganese ferrite *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 395, 2012, p.168-174.
- (5) A. ZAPATA, G. HERRERA. Effect of zinc concentration on the microstructure and relaxation frequency of Mn–Zn ferrites synthesized by solid state reaction. *Ceramics International*, 39, 2013, p.7853-7860.
- [6] SHEN WU, AIZHI SUN, WENHUAN XU, QIAN ZHANG, FUQIANG ZHAI, PHILIP LOGAN, ALEX A. VOLINSKY. Iron-based soft magnetic composites with Mn-Zn ferrite nanoparticles coating obtained by sol-gel method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 2012, p. 3899-3905.
- (7) K. PRAVEENA, K. SADHANA, S.R. MURTHY. Elastic behaviour of microwave hydrothermally synthesized nanocrystalline $Mn_{1-x}Zn_x$ ferrites. *Materials Research Bulletin*, 47, 2012, p.1096-1103.
- (8) E. RANJITH KUMAR, R. JAYAPRAKASH. Effect of combustion rate and annealing temperature on structural and magnetic properties of manganese substituted nickel and zinc ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 348, 2013, p. 93-100.
- (9) OGHBAEI, M., MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 494, p. 175-189; 2010.

(10) COSTA, A. C. F. M. e KIMINAMI, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Depósito de patente. Revista de Propriedade Industrial – RPI, depositada em 25/01/2012, recebendo o nº BR 10 2012 002181-3.

(11) RAJJAB ALI, MUHAMMAD AZHAR KHAN, AZHAR MAHMOOD, ADEEL HUSSAIN CHUGHTAI, AMBER SULTAN, MUHAMMAD SHAHID, MUHAMMAD ISHAQ, MUHAMMAD FAROOQ WARSI. International, In Press, Corrected Proof, 2013

(12) R. GIMENES, M.R. BALDISSERA, M.R.A. DA SILVA, C.A. DA SILVEIRA, D.A.W. SOARES, L.A. PERAZOLLI, M.R. DA SILVA, M.A. ZAGHETE. Structural and magnetic characterization of $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2; 0.35; 0.65; 0.8; 1.0$) ferrites obtained by the citrate precursor method. *Ceramics International*, Volume 38, Issue 1, 2012, p. 741-746.

(13) A. C. L. A. PAIVA, V. J. SILVA, D. A. VIEIRA, L. GAMA, A. C. F. M. COSTA Síntese e caracterização de pós de ferrita Mn-Zn: efeito da substituição do Mn^{2+} pelo Fe^{2+} e da quantidade de H_2O Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.1, 2008, p. 25-30.

(14) DARKO MAKOVEC, MIHA DROFENIK, ANDREJ ŽNIDARŠIČ Sintering of MnZn-ferrite powders prepared by hydrothermal reactions between oxides *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 21, 10–11, 2001, p. 1945-1949

(16) WANG, Z.; XIE, Y.; WANG P.; MA Y.; JIN, S.; LIU X. Microwave anneal effect on magnetic properties of $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ nano-particles prepared by conventional hydrothermal method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011.

(17) E. RANJITH KUMAR, R. JAYAPRAKASH, M.S. SEEHRA, T. PRAKASH, SANJAY KUMAR. Effect of $\alpha-Fe_2O_3$ phase on structural, magnetic and dielectric properties of Mn–Zn ferrite nanoparticles *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 74, 7, 2013, p. 943-949.

(18) HUANG,C.; ZHAO,L.; QIU, T.; YANG, J.; SHEN, C. Effects of microwave sintering on the properties of $0,87(Mg_{0,7}Zn_{0,3})TiO_3 - 0,13(Ca_{0,61}La_{0,26})TiO_3$ ceramics. *Ceramics International*, v. 38, p. 5493 – 5496, 2012.

STRUCTURAL ANALYSIS OF FERRITES $MnFe_2O_4$ AND $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ SINTERED CONVENTIONAL OVEN

ABSTRACT

Spinel type ferrites are ferrimagnetic materials that have been studied and used in many technological field , due to their attractive magnetic properties . This paper aims to investigate the structural characteristics of ferrites $MnFe_2O_4$ and $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ synthesized by combustion reaction in 10g scale production and sintered by conventional furnace at 1200°C for 2 hours of exposure . The samples were characterized by XRD , crystallinity , crystallite size and X-ray fluorescence Given the observed that the synthesis combustion reaction was efficient for the production of single-phase ferrites, results in conventional sintering furnace caused the second stage of formation of hematite and with respect to the analysis of X-ray fluorescence was noted that the experimental values of composition were consistent with the theoretical values calculated for both samples .

Keywords: Mn - Zn ferrite, combustion reaction, structural properties.