

Influência do teor de Zn^{2+} nas características morfológicas e magnéticas de ferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sintetizados em grande escala por reação de combustão

(Influence of Zn^{2+} content on morphological and magnetic properties of $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites synthesized on a large scale by combustion reaction)

V. C. S. Diniz¹, J. E. R. Silveira Jr.¹, D. R. Cornejo³, R. H. G. A. Kiminami², A. C. F. M. Costa¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, Brasil

²Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil

³Instituto de Física, USP, São Paulo, SP, Brasil

veronicacristhina@hotmail.com, juniorramos_1@hotmail.com, ruth@ufscar.br,
cornejo@if.usp.br, c_r_i_s_2005@yahoo.com.br

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do Zn^{2+} nas características morfológicas e magnéticas de ferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (onde $x=0,0, 0,35, 0,5$ e $0,65$ em mol de Zn) sintetizadas por reação de combustão em escala piloto com bateladas de 200 g/reação. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura/transmissão e medidas magnéticas. Os resultados indicaram que todas as composições de ferritas foram monofásicas; morfológicamente a adição de Zn ao sistema $MnFe_2O_4$ causou leve redução no tamanho dos aglomerados e redução no tamanho das partículas, mas esse comportamento não foi linear com o teor de Zn^{2+} . As amostras apresentaram comportamento magnético característico de materiais magnéticos moles, com magnetização de saturação máxima de 62 emu/g para a amostra com menor teor de zinco em sua composição.

Palavras-chave: nanoferritas, reação de combustão, características microestruturais.

Abstract

This study aimed to evaluate the influence of Zn^{2+} in the morphological and magnetic characteristics of ferrites $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (where $x=0,0, 0,35, 0,5$ and $0,65$ mol of Zn) synthesized by combustion reaction in a pilot scale with batches of 200 g/reaction. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning/transmission electron microscopy, and magnetic measurements. The results indicated that all compositions were single phase of ferrite; morphologically the addition of Zn to $MnFe_2O_4$ system caused a slight reduction in size of the agglomerates, and reduced the particle size, but this behavior was not linear with the Zn^{2+} content. The samples had characteristic magnetic behavior of soft magnetic materials, maximum saturation magnetization of 62 emu/g for the sample with lower zinc content in its composition.

Keywords: nanoferrites, combustion reaction, microstructural characteristics.

INTRODUÇÃO

Nanopartículas de ferrita em comparação com os seus homólogos em massa apresentam propriedades físico-químicas únicas, tais como alta estabilidade química, propriedades magnéticas melhoradas, alta resistividade elétrica e baixas perdas por correntes de Foucault. Com isso, estão situadas na classe dos materiais magnéticos, como apropriado para vários tipos de aplicações nas áreas de eletrônica, para supressão de interferência eletromagnética (EMI) e armazenamento de dados [1], e também em aplicações biomédicas, como a entrega de drogas específicas, hipertermia e como agentes de contraste em imagens de ressonância magnética (MRI) [2-4]. Além disso, as nanopartículas de ferritas Mn-Zn são também utilizadas na modalidade de neuroproteção ocular em aplicações clínicas

de glaucoma [5].

Existem diversos métodos descritos para a preparação de ferritas Mn-Zn, por exemplo, a síntese de sol-gel [6], moagem de alta energia [7], coprecipitação [8], técnica de microemulsão [9], síntese hidrotérmica [10, 11], método de combustão [12-16], entre outros. Independentemente do tipo de método utilizado para preparação das ferritas mistas Mn-Zn, a obtenção desses materiais monofásicos com dimensões nanométricas é extremamente complexo e alvo de estudo de vários pesquisadores. Para essa categoria de ferritas, fatores como temperatura de calcinação, atmosfera de sinterização, tipo e pureza dos reagentes e condições específicas de processamento de cada método podem induzir formação de segunda fase e variação no tamanho, distribuição e agregação das partículas. Essas características influenciam diretamente as propriedades eletromagnéticas e

consequentemente a aplicação desse material.

Assim, dentre os vários métodos de síntese propostos para a produção das ferritas Mn-Zn, a técnica de reação de combustão se destaca por ser segura, rápida, possui reprodutibilidade para produção de pós cerâmicos, além de apresentar características interessantes, como custo relativamente baixo, normalmente possibilita a produção de materiais com estrutura e composição desejadas e oferece a possibilidade de obtenção de um produto em grande escala de produção [17-20]. Com base neste contexto, este trabalho teve como objetivo investigar a influência do Zn^{2+} nas características morfológicas e magnéticas de ferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0,65$) sintetizado em grande escala por reação de combustão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese das ferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com ($x = 0, 0,35, 0,5$ e $0,65$ mol de Zn) foram utilizados os reagentes nitratos de ferro [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$], zinco [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] e manganês [$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] e como combustível a glicina [$C_2H_5(NO_2)$], todos os reagentes da Aldrich e com teor de pureza igual a 98%. A proporção dos reagentes foi calculada de acordo com a estequiometria estabelecida seguindo a teoria dos propelentes e explosivos para $\phi=1$ (relação estequiométrica) [21]. A mistura redox de nitratos metálicos e combustível foi submetida ao aquecimento direto em um reator e recipiente, com temperatura de aproximadamente $800^\circ C$ e capacidade de produção de 200 g/batelada do produto [22].

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X em um difratômetro Shimadzu (XRD 6000) utilizando fonte de radiação monocromática ($CuK\alpha$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Os aspectos morfológicos foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu (Superscan SS-500) e um microscópio eletrônico de transmissão Philips (EM420, 120 kV). Os ciclos de histerese magnética ($M \times H$) das amostras estudadas foram obtidos por um magnetômetro de gradiente alternado (AGM), e a magnetização de saturação foi determinada fazendo um ajuste dos dados do campo aplicado para a função $M=Ms \cdot (1-\alpha/H)$, onde M é a magnetização, Ms é a magnetização de saturação, α é o parâmetro do ajuste e H é o campo aplicado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 ilustra os difratogramas de raios X de ferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0,35, 0,5$ e $0,65$ mol de Zn). Pôde-se observar a formação da fase única cúbica do espinélio inverso da ferrita simples de $MnFe_2O_4$ para a composição $x=0$, identificada mediante o arquivo cristalográfico JCPDF 74-2403, e ferrita mista Mn-Zn para as demais composições, identificada mediante arquivo JCPDF 89-7556. O valor da cristalinidade foi de 91, 85, 88 e 87% para $x = 0, 0,35, 0,5$ e $0,65$, respectivamente. Isso indicou a eficiência da técnica de combustão em possibilitar a obtenção desses sistemas monofásicos, além da possibilidade de obtenção em grande

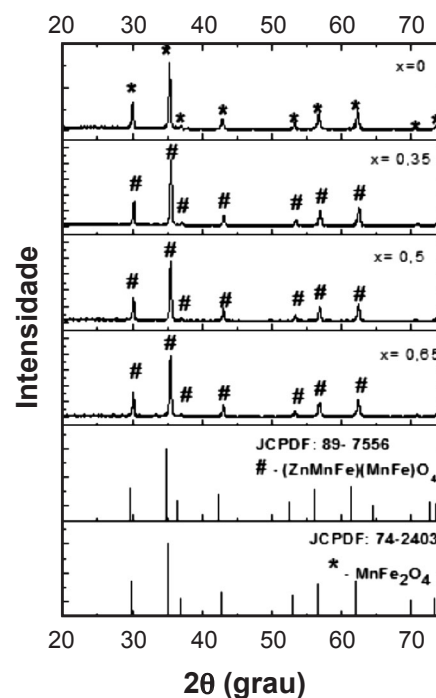


Figura 1: Difratogramas de raios X das ferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0,35, 0,5, 0,65$).

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites ($x = 0, 0,35, 0,5, 0,65$).]

escala de produção. A obtenção de ferrita Mn-Zn monofásica é um desafio na área científica; vale ressaltar que a síntese de combustão em escala de laboratório de 2 g/reação usando glicina em condições específicas da síntese já foi relatada monofásica em [23]. Para tanto, os autores tiveram que avaliar o efeito da diluição e justificaram a obtenção do sistema monofásico ao impedimento da mudança no estado de oxidação do Mn^{2+} para Mn^{3+} durante as condições de sínteses estudadas. Neste trabalho, a obtenção da fase da ferrita Mn-Zn monofásica, diferentemente do relatado em [23], foi obtida em um reator com produção de 200 g de produto/batelada, o que é totalmente inédito devido ao produto resultar em características estruturais e morfológicas diferenciadas.

A Fig. 2 ilustra a morfologia das amostras de ferritas com composições $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0,35, 0,5$ e $0,65$) obtidas por reação de combustão em grande escala. A partir das micrografias foi possível observar de forma geral que as amostras apresentaram aspecto poroso, constituídas por aglomerados não densos e de formato irregular. Foi percebida alta porosidade, o que possivelmente pode ser atribuída à maior liberação dos gases durante a combustão proporcionada pelo comportamento da glicina como combustível na reação, uma vez que a natureza da aglomeração é regida por 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. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi empregada para analisar o tamanho e a forma das partículas e para confirmar a natureza cristalina foram

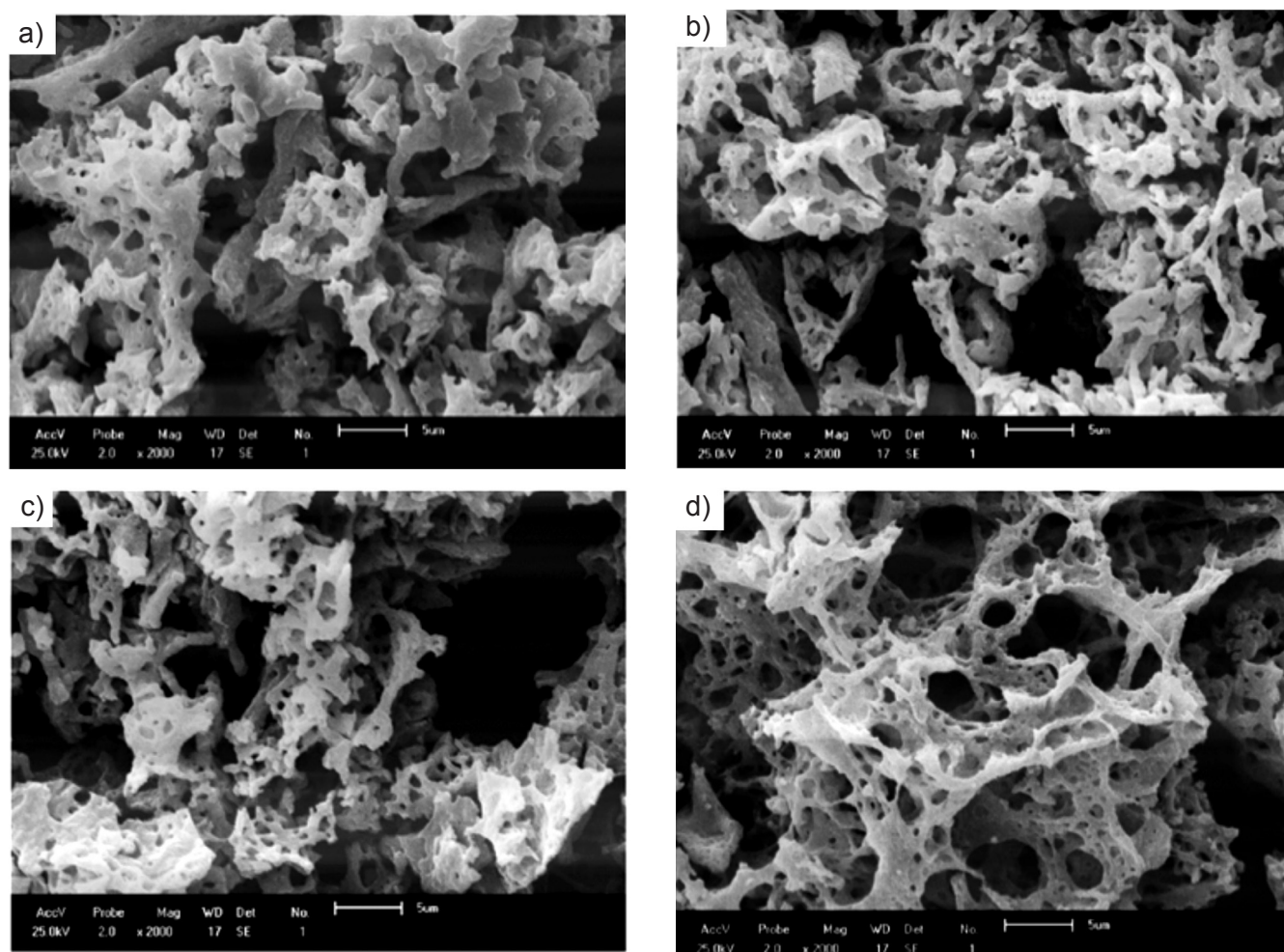


Figura 2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando características morfológicas da ferrita $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ para as amostras: (a) $x=0$, (b) $x=0,35$, (c) $x=0,5$ e (d) $x=0,65$.

[Figure 2: SEM micrographs showing morphological characteristics of $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrite for the samples: (a) $x=0$, (b) $x=0.35$, (c) $x=0.5$, and (d) $x=0.65$.]

obtidos os padrões de difração de elétrons das composições $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ obtidas por reação de combustão em grande escala (Fig. 3). Foi possível observar a partir das micrografias, de forma geral, a formação de aglomerados constituídos por nanopartículas de formato hexagonal e esféricos com tamanhos variados. Em relação ao padrão de difração, foi observada a presença de anéis concêntricos bem definidos demonstrando a alta cristalinidade das amostras. Dentre elas a que apresentou um anel mais definido foi a amostra sem zinco ($x=0$), confirmando o maior valor obtido de cristalinidade reportado nos resultados de difração de raios X.

A partir da largura à meia altura da linha de difração de raios X (DRX) utilizando como padrão o óxido de cério policristalino com base na equação de Scherrer [24], foi calculado o tamanho médio de cristalito. Os valores de tamanho de cristalito juntamente com outros parâmetros magnéticos e tamanhos de partícula estimados a partir das imagens de MET obtidos para todas as amostras estão listados na Tabela I. Observou-se que as amostras com $x=0$ e $0,5$, além de apresentarem maiores tamanhos de partícula,

apresentaram também um aspecto de maior aglomeração, com a presença de contornos de grãos das partículas pré-sinterizadas ilustradas nas Figs. 3a e 3c. A partir da Tabela I, pôde-se observar que os tamanhos das partículas foram superiores em comparação com os valores de tamanho de cristalito determinados por DRX, o que pode ser justificado possivelmente devido à natureza policristalina das amostras. O maior valor de tamanho de partícula foi observado para a amostra com $x=0,5$ que apresentou valor de $78,0 \pm 1,2$ nm. Em relação ao aumento do teor de zinco na composição, observou-se um comportamento não linear, uma vez que à medida que se aumentou o teor de zinco da amostra com $x=0,35$ para $0,5$ ocorreu um aumento de aproximadamente 8% seguido de um decréscimo de 20% da amostra $x=0,5$ para $0,65$. De forma geral, todas as amostras apresentaram tamanho de partícula menor que 100 nm indicando que podem ser consideradas como materiais de características nanoestruturais.

Observou-se pela Tabela I que ocorreu redução na magnetização de saturação de cerca de 10% com o aumento do teor de zinco para a amostra $x=0,65$ em relação a $x=0,35$;

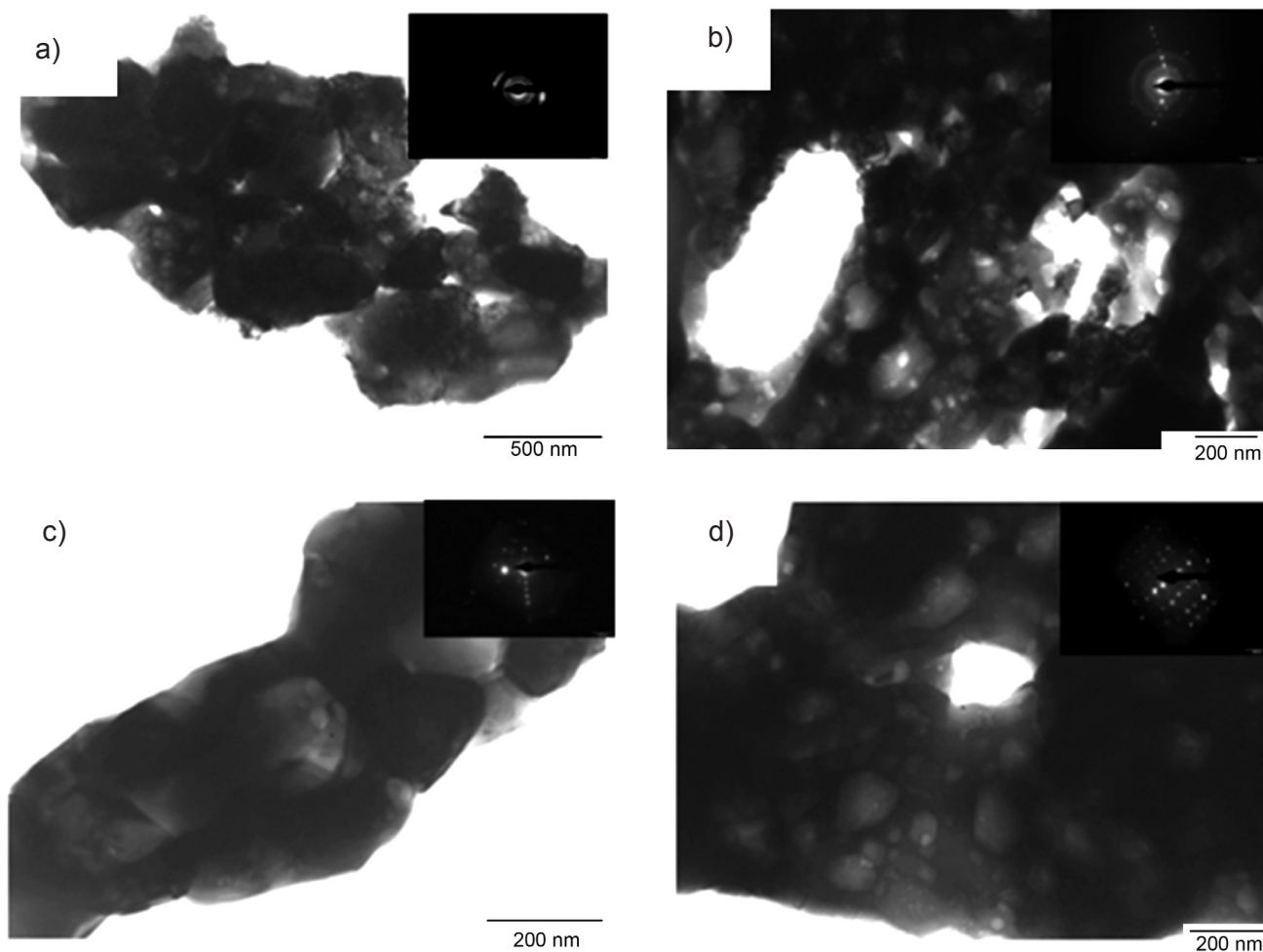


Figura 3: Micrografias obtida por microscopia eletrônica de transmissão e padrões de difração de ferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$: (a) $x=0$, (b) $x=0,35$, (c) $x=0,5$ e (d) $x=0,65$.

[Figure 3: TEM micrographs and diffraction patterns for $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites: (a) $x=0$, (b) $x=0.35$, (c) $x=0.5$, and (d) $x=0.65$.]

Tabela I - Tamanho de cristalito pela equação de Scherrer, tamanho de partícula pelo MET, magnetização de saturação e coercividade das ferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0, 0,35, 0,5, 0,65$).

[Table I - Crystallite size by Scherrer equation, TEM particle size, saturation magnetization, and coercivity of the ferrite $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0, 0.35, 0.5, 0.65$).]

| $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ | Tamanho de cristalito (nm) | Tamanho de partícula (nm) | Magnetização de saturação (emu/g) | Coercividade (kOe) |
|-----------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| $x=0$ | 30 | $75,0 \pm 0,9$ | 57,64 | 0,09 |
| $x=0,35$ | 32 | $71,5 \pm 0,4$ | 62,20 | 0,08 |
| $x=0,50$ | 34 | $78,0 \pm 1,2$ | 61,04 | 0,09 |
| $x=0,65$ | 52 | $63,0 \pm 0,5$ | 56,03 | 0,08 |

esse comportamento pode ser explicado pelo fato do Zn^{2+} ser um íon diamagnético e sua menor quantidade na composição da amostra $x=0,35$ favoreceu a maior magnetização. Džunuzović *et al.* [25] avaliaram o teor de zinco para a ferrita Ni-Zn com composição $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com ($x=0,0, 0,3, 0,5, 0,7$ e $1,0$) sintetizada por reação de combustão e também observaram redução na magnetização de saturação com o aumento de teor de zinco na composição e atribuíram esse

fato ao comportamento diamagnético do íon Zn^{2+} , uma vez que não é magnético e ocorre migração de íons de Fe^{3+} de sítios tetraédricos (A) para sítios de coordenação octaédrica (B), resultando no enfraquecimento da interação de trocas de íons dos seus respectivos sítios (A-B). Por meio da Fig. 4 observou-se que todos os ciclos de histerese para as amostras apresentaram laço estreito característico de materiais magnéticos moles (*soft*), comportamento que foi atribuído

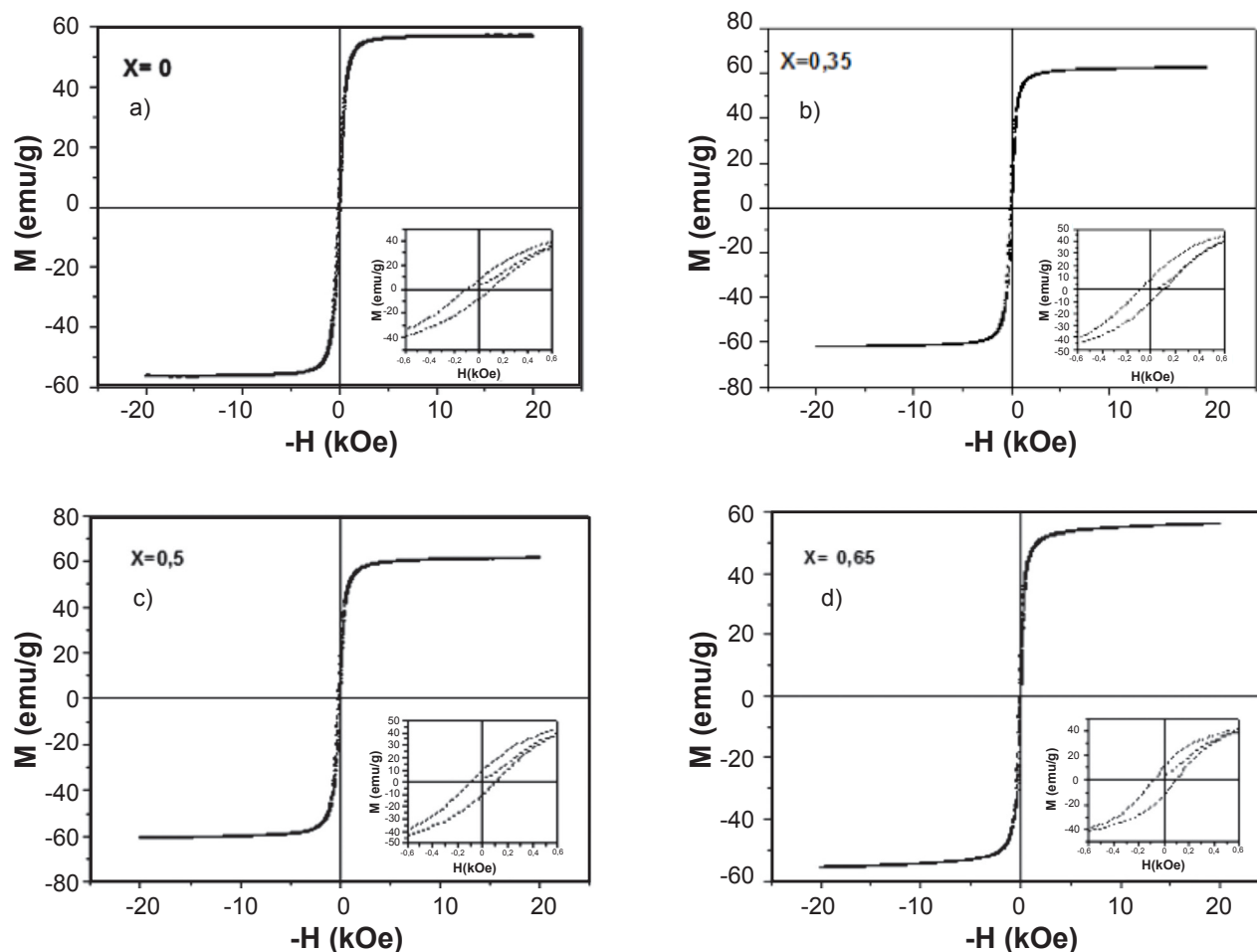


Figura 4: Histerese magnética para as amostras das composições $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0,35, 0,5, 0,65$) obtidas por reação de combustão em grande escala.

[Figure 4: Magnetic hysteresis for the samples of $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ compositions ($x = 0, 0.35, 0.5, 0.65$) obtained by combustion reaction on a large scale.]

aos valores de magnetização remanente (M_r) e coercividade (H_c) baixos, porém diferentes de zero, mostrando assim a formação completa do ciclo de histerese magnética estreito. Esses materiais são caracterizados por se magnetizar e desmagnetizar espontaneamente, comportamento também reportado em [26, 27].

CONCLUSÕES

A síntese por reação de combustão foi uma técnica favorável para obtenção da $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0,35, 0,5$ e $0,65$) em grande escala, monofásica, nanoestruturada e com alta cristalinidade. O efeito do aumento do teor de zinco na composição favoreceu a diminuição do tamanho de cristalito e tamanho de partícula. Morfologicamente a adição de Zn ao sistema $MnFe_2O_4$ causou uma leve redução no tamanho dos aglomerados e redução no tamanho das partículas, mas esse comportamento não foi linear com o teor de Zn. As amostras apresentaram comportamento magnético característico de materiais magnéticos moles, com magnetização de saturação máxima de 62 emu/g para a amostra com menor teor de zinco em sua composição.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ, à CAPES e ao COMAER pelo apoio financeiro à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] P. Hu, D. Pan, S. Zhang, J. Tian, A.A. Volinsky, J. Alloys Compd. **509** (2011) 3991-3994.
- [2] Z.G. Zheng, X.C. Zhong, Y.H. Zhang, H.Y. Yu, D.C. Zeng, J. Alloys Compd. **466** (2008) 377-382.
- [3] G. Kogias, V. Tsakaloudi, P. Van der Valk, V. Zaspalis, J. Magn. Mater. **324** (2012) 235-241.
- [4] H. Waqas, A.H. Qureshi, K. Subhan, M. Shahzad, Ceram. Int. **38** (2012) 1235-1240.
- [5] A. Thakur, M. Singh, Ceram. Int. **29** (2003) 505-511.
- [6] A.K. Subramani, K. Kondo, M. Tada, M. Abe, M. Yoshimura, N. Matsushita, J. Magn. Mater. **321** (2009) 3979-3983.
- [7] Q. Tang, D. Zhang, X. Cong, M. Wan, L. Jin, Biomater. **29** (2008) 2673-2679.
- [8] J. Xie, Y. Zhang, C. Yan, L. Song, S. Wen, F. Zang, G. Chen, Q. Ding, C. Yan, N. Gu, Biomater. **35** (2014) 9126-9136.

- [9] Q.-S. Tang, D.-S. Zhang, X.-M. Cong, M.-L. Wan, L.-Q. Jin, *Biomater.* **29** (2008) 2673-2679.
- [10] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, *J. Magn. Magn. Mater.* **324** (2012) 903-915.
- [11] A. Iftikhar, M.U. Islam, M.S. Awan, M. Ahmad, S. Naseem, M.A. Iqbal, *J. Alloys Compd.* **601** (2014) 116-119.
- [12] M.-R. Syue, F.-J. Wei, C.-S. Chou, C.-M. Fu, *Thin Solid Films* **519** (2011) 8303-8306.
- [13] L. Yang, G. Xi, J. Liu, *Ceram. Int.* **41** (2015) 3555-3560.
- [14] M.A. Gabal, A.M. Abdel-Daiem, Y.M. Al Angari, I.M. Ismail, *Polyhedron* **57** (2013) 105-111.
- [15] V.J. Angadi, B. Rudraswamy, K. Sadhana, S.R. Murthy, K. Praveena, *J. Alloys Compd.* **656** (2016) 5-12.
- [16] S.E. Shirsath, B.G. Toksha, R.H. Kadam, S.M. Patange, D.R. Mane, G.S. Jangam, A. Ghasemi, *J. Phys. Chem. Solids* **71** (2010) 1669-1675.
- [17] S.A.S. Ebrahimi, S.M. Masoudpanah, H. Amiri, M. Yousefzadeh, *Ceram. Int.* **40** (2014) 6713-6718.
- [18] W. Wang, C. Zang, Q. Jiao, *J. Magn. Magn. Mater.* **349** (2014) 116-120.
- [19] V.J. Angadi, B. Rudraswamy, K. Sadhana, K. Praveena, *J. Magn. Magn. Mater.* **409** (2016) 111-115.
- [20] E.R. Kumar, R. Jayaprakash, *J. Magn. Magn. Mater.* **348** (2013) 93-100.
- [21] S.R. Jain, K.C. Adiga, V.P. Verneker, *Combust. Flame* **40** (1981) 71-79.
- [22] A.C.F.M. Costa, R.H.G.A. Kiminami, "Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais", *Rev. Propriedade Ind.*, depositada nº BR 10 2012 002181-3 (2012).
- [23] R.L.P.S. Santos, M.M. Tavares, D. Cornejo, R.H.G.A. Kiminami, A.C.F.M. Costa, *Mater. Sci. Forum* **727-728** (2012) 1272-1277.
- [24] H. Klung, L. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, New York: Wiley (1962) 491.
- [25] A.S. Džunuzović, N.I. Ilić, M.M. Petrović, J.D. Bobić, *J. Magn. Magn. Mater.* **374** (2015) 245-251.
- [26] R.L.P. Santos, V.C.S. Diniz, R.H.G.A. Kiminami, D.R. Cornejo, A.C.F.M. Costa, *Cerâmica* **62**, 364 (2016) 370-375.
- [27] V.C.S. Diniz, B.B. Dantas, A.R. Figueiredo, D.R. Cornejo, A.C.F.M. Costa, *Cerâmica* **61**, 359 (2015) 289-302. (*Rec. 05/06/2016, Rev. 28/07/2016, Ac. 01/10/2016*)