

INFLUÊNCIA DA DOPAGEM DE ALUMÍNIO NAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DE PÓS DE FERRITAS Ni-Zn

P. T. A. Santos^{1a}, polyanaquimica@yahoo.com.br
J.P. L. M. L. Sousa^{1b}, la_martini@hotmail.com
P. C. Fernandes^{1c}, patricia.fernandes24@hotmail.com
D. A. Vieira^{1d}, deboralbq@hotmail.com
R. H. A. Kiminami², ruth@power.ufscar.br
E. M. Araújo^{1e}, edcleide@dema.ufcg.edu.br
A.C. F. M. Costa^{1f}, anacristina@dema.ufcg.edu.br

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

²Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos - SP, Brasil

Resumo: As ferritas são materiais cerâmicos com propriedades magnéticas, que devido às possíveis combinações de composições químicas e estruturais podem ser utilizadas em várias aplicações específicas. Nos últimos anos, vários métodos de síntese vêm sendo desenvolvidos, em escala de laboratório, visando à obtenção de pós cristalinos, com pequeno tamanho de partícula e elevada área superficial. Neste trabalho o sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,97}Al_{0,3}O_4$ foi sintetizado por reação de combustão usando um recipiente de aço e como fonte de aquecimento externo uma base cerâmica com resistência em espiral. O efeito da substituição do Fe^{3+} por Al^{3+} foi investigado. A composição estequiométrica foi estabelecida de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos para $\phi = 1$. Durante a síntese foi realizada a medição da temperatura e do tempo da chama de combustão e os pós foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. A temperatura e tempo de combustão alcançados durante a síntese foi de 411°C e 09 segundos. Os resultados do raios-x mostram que a composição resultou em pós nanométricos com fase majoritária de ferrita Ni-Zn com bandas características do mesmo, com tamanho médio de cristalito de 8,00 nm, validando a eficiência da reação de combustão em obter nanopartículas. Para a morfologia resultante, mostraram a formação de aglomerados moles, com porosidade interpartícula.

Palavras-chave: ferrita Ni-Zn, dopante, reação de combustão, nanopartículas

1. INTRODUÇÃO

Ferritas são materiais cerâmicos constituídos por uma mistura de óxidos metálicos (ZnO, NiO, MgO, Fe₂O₃), na qual a hematita (α -Fe₂O₃) participa com 70% da composição e os demais óxidos participam em 30% (Rane et al, 1999). Esses materiais vêm contribuindo de forma decisiva na evolução tecnológica da humanidade, desde a década de 30 do século passado, quando os pesquisadores japoneses Kato e Takei (Kato e Takei, 1933), apresentaram seus primeiros trabalhos com núcleo de ferritas. Este processo de evolução tecnológica das ferritas que começou por volta dos anos 30, a princípio em núcleo de bobinas e transformadores, teve continuidade com o desenvolvimento de memórias magnéticas em meados dos anos 50, onde encontrou larga aplicação comercial como fitas de gravação magnética, tanto para aplicações em áudio como em memória auxiliar (rolo de fitas) nos primeiros computadores (Sugimoto, 1999). Outra importante descoberta foi à divulgação da teoria do ferrimagnetismo por Néel em 1948 que proporcionou grande avanço nos estudos das ferritas. Em 1954, o pesquisador americano Hogan (1952) investigou o comportamento das ferritas com respeito às interações com a radiação na região de microondas observando que estes materiais apresentavam a propriedade de absorver parte da radiação incidente, nesta faixa de frequência. Com o crescimento das pesquisas em Nanociências e Nanotecnologia e a decorrente necessidade de componentes elétricos e eletrônicos cada vez menores, tem se verificado um renovado impulso na busca de novos materiais magnéticos e nos estudos tendentes a otimizar os materiais conhecidos (Rezende, 1996).

As ferritas Ni-Zn apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial Fd3m, sendo materiais ferrimagnéticos, cuja composição química é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO, ZnO e

Fe₂O₃. O óxido de ferro na forma de hematita (α -Fe₂O₃) constitui em torno de 70% em peso de sua composição (RANE, 1999). As ferritas Ni-Zn com estrutura cúbica são formadas por oito unidades do tipo AB₂O₄. **A**, corresponde a um cátion divalente nos interstícios tetraédricos e **B** a um cátion trivalente nos interstícios octaédricos da estrutura cúbica de face centrada formada pelos átomos de oxigênio. Dependendo da posição dos cátions na rede cristalina, a estrutura espinélio é definida (REYNOLDS III, 1991) como normal (no caso de (Me²⁺)[Fe³⁺]₂O₄, sendo **Me** um metal) e inversa (no caso de (Fe³⁺)₂[Me²⁺Fe³⁺]₂O₄).

Segundo Bueno e Albuquerque (1997) a célula unitária da ferrita Ni-Zn mista do espinélio inverso pode ser representada pela fórmula (Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]₂O₄. Os íons de oxigênio formam um sistema de empacotamento fechado de face centrada. Os íons metálicos (Fe³⁺) na rede espinélio podem ocupar as duas posições de simetria diferentes (sítios tetraédricos e octaédricos). Se os íons de Fe³⁺ estiverem distribuídos igualmente em ambos os sítios, seus momentos magnéticos se cancelam e a magnetização total, portanto, deve ser resultante dos momentos magnéticos dos íons Ni²⁺ (magnético), os quais se encontram nos sítios octaédricos da rede espinélio. O momento magnético total é resultante apenas da fase inversa. Por outro lado, os íons de Fe³⁺ podem não estarem distribuídos igualmente nos sítios tetraédricos e octaédricos, o que pode ocorrer devido o aumento do momento magnético molecular pela adição de ferrita normal, como por exemplo, ZnFe₂O₄. Neste caso, os íons de Zn²⁺ vão ocupar o sítio tetraédrico e forçar um número igual de íons Fe³⁺ a saírem do sítio tetraédrico para o octaédrico. O que provoca um aumento adicional de magnetização nos sítios octaédricos. Então, o momento magnético é resultante da presença das fases normal e inversa. Dessa forma, é possível produzir um grande número de ferritas Ni-Zn com magnetização intrínseca, pela substituição adequada dos íons metálicos.

As propriedades magnéticas extrínsecas das ferritas, tais como a permeabilidade, coercividade, perdas por histerese e corrente parasita, dependem fortemente de sua microestrutura, ou seja, do contorno de grão, do seu tamanho médio e de sua porosidade. A microestrutura pode ser controlada pela variação no processamento, isto é, preparação do pó, calcinação, moagem e condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) e por introdução de dopantes (Costa, 2002).

A dopagem de materiais é uma ferramenta tecnológica de grande utilidade por permitir alterações substanciais nas propriedades dos materiais através da incorporação de pequenas quantidades de outro componente. Com intuito de melhorar as propriedades magnéticas e elétricas destes materiais vários dopantes vem sendo testados em suas composições utilizando diferentes métodos de obtenção e diferentes condições de sinterização. Entre alguns dopantes podemos citar o samário (Costa et al, 2003), cromo (Kuznetsov et al, 1998), manganês (Bhise et al. 1991), escândio (Rao et al. 1997) entre outros.

Assim, este trabalho teve como objetivo preparar ferritas Ni-Zn dopadas com alumínio via reação de combustão e sua caracterização morfológica e estrutural.

2. MATERIAIS E METODOS

2.1 Síntese dos pós

O processo de síntese por reação de combustão envolveu uma mistura contendo íons metálicos, como reagentes oxidantes (nitratos), e um combustível (uréia), como agente redutor. Para esta mistura redox foram utilizados nitrato de níquel - Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (Merck), nitrato de zinco - Zn(NO₃)₂ · 6H₂O (Merck), nitrato de ferro - Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (Merck), nitrato de alumínio - Al(NO₃)₃ · 9H₂O (Merck) e uréia - CO(NH₂)₂ (Merck).

A mistura inicial (composição estequiométrica) foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1 de acordo com a química dos propelentes (Jain et al, 1981). Para preparação dos pós utilizou-se como fonte de aquecimento externo uma base cerâmica com resistência em espiral. A medição experimental da temperatura máxima e tempo da chama de combustão foram determinados utilizando um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ±2°C) e para o tempo de combustão utilizou-se cronometro, marca Technos. Os pós obtidos por reação de combustão foram desaglomerados em peneira de malha 325 (abertura 45 µm) e em seguida foram submetidos para caracterização quanto à estrutura e morfologia.

2.2 Caracterização

Os pós resultantes apresentaram aspecto de flocos porosos não volumosos de cor marrom e foram caracterizados por difratometria de raios X obtido com o auxílio de um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática Cu-K α de $\lambda = 1,5418^\circ$, com tensão de 40Kv e uma corrente de 30mA. As leituras feitas varreram a faixa entre 15° e 85° com fendas 1:1:0,3, passo 0,02. Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e acessou o banco de dados JCPDF. Análise por espectroscopia de infravermelho foi realizada em um equipamento Perkin Elmer, modelo Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR Spectrometer. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características do espinélio normal. A análise morfológica foi feita a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 FEG, marca Philips.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura (1) ilustra os resultados da temperatura de reação em função do tempo de reação medida de 05 em 05 segundos para o sistema ferrita Ni-Zn dopado com 0,3 mol de Al^{3+} obtidos por reação de combustão. Pode-se observar que, para o sistema avaliado a temperatura da reação não cresceu regularmente. Nos primeiros 15 segundos observa-se uma queda na temperatura, a qual aumenta bruscamente com grandes variações de temperatura até alcançar a temperatura máxima em torno de 65 segundos que foi de $411^{\circ}C$. Em seguida observa-se uma queda brusca, porém com baixas oscilações na temperatura até ocorrer o encerramento da chama de combustão propriamente dita. Este comportamento, ocorreu possivelmente devido a grande liberação de gases durante a reação, o que ocasiona grande dissipação de energia para as vizinhanças, favorecendo temperaturas baixas de. O tempo de chama de combustão foi de 9 segundos.

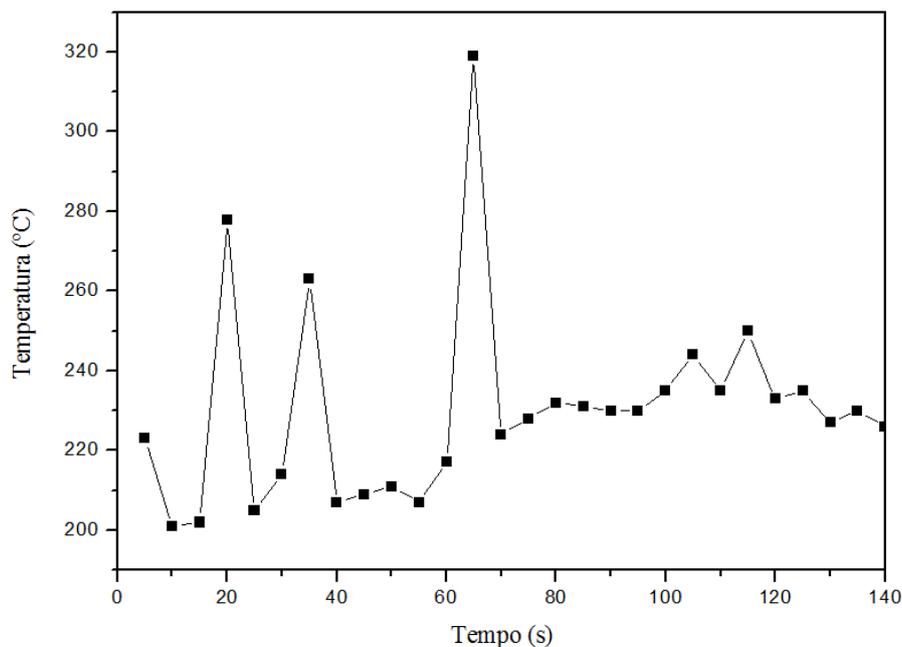


Figura 1. Temperatura e tempo da reação de combustão para o sistema ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Al_xO_4$ para $x= 0,30$ moles de Al^{3+} .

No gráfico da Fig. (2) é mostrado o difratograma de raios-X para os pós de ferrita Ni-Zn dopada com 0,30 moles de Al^{3+} . Pode-se observar a formação da fase majoritária do espinélio inverso $NiZnFe_2O_4$ de acordo com a ficha JCPDF (52-0278), mostrando que a síntese por reação de combustão foi eficaz na preparação da ferrita Ni-Zn. Ainda mostra que o Al^{3+} entrou na rede da ferrita Ni-Zn ao substituir o Fe^{3+} .

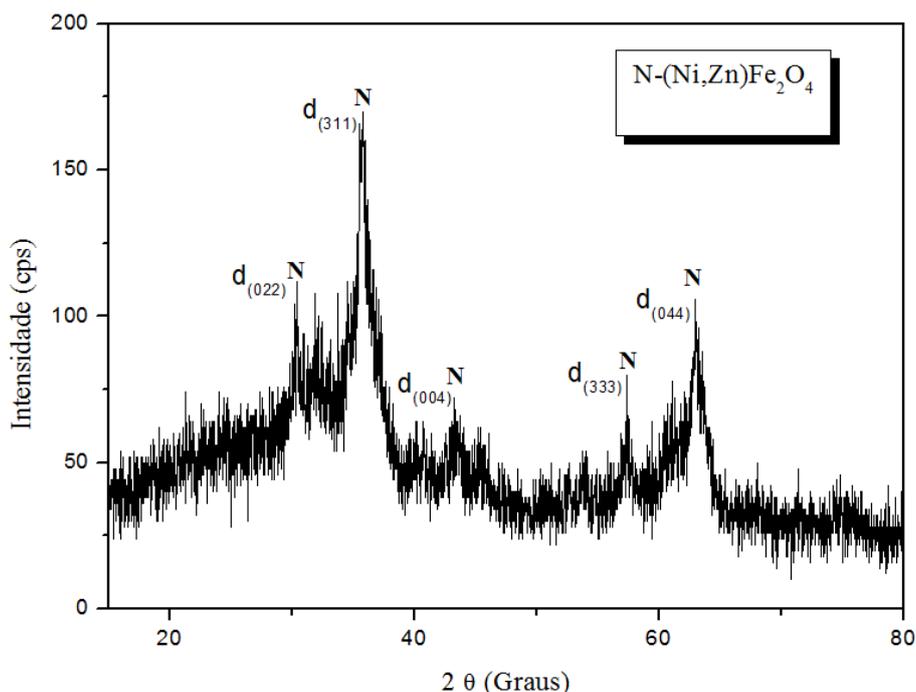


Figura 2. Difratoograma de raios-X para os pós de ferrita Ni-Zn dopada com 0,30 moles de Al³⁺.

A figura 3 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho dos pós de ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al³⁺ na faixa de 4000 a 650 cm⁻¹. De acordo com o espectro pode-se observar uma banda larga na faixa de 3600 cm⁻¹ característico de ligações H-O-H referente à presença de água no sistema que se confirma em aproximadamente 1630 cm⁻¹. Outra banda observada em aproximadamente 2400 cm⁻¹ é correspondente a presença de CO₂, que possivelmente é proveniente do gás liberado durante a síntese. Na faixa de 1000-400 cm⁻¹, as bandas do infravermelho dos sólidos são geralmente caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal. As principais bandas neste intervalo é por volta de 600 e 400 cm⁻¹ correspondentes aos estiramentos v₁ e v₂ dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina do espinélio inverso. Essas bandas não foram observadas no espectro da Fig. (3), pois a faixa utilizada no equipamento tem o limite de detecção em 650 cm⁻¹. O estiramento mais intenso geralmente é observado no intervalo entre 600-550 cm⁻¹ correspondendo a vibrações intrínsecas do metal no sítio tetraédrico, M_{tetra}↔O, ao passo que, a banda menos intensa, usualmente observada no intervalo entre 450-385 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento metal-octaedro (Wu et al, 2005).

El-Sayed et al. (2001), estudando a influência do zinco em algumas propriedades das feritas Ni-Zn obtida pelo método de mistura convencional de mistura de óxidos também observou as bandas de absorção v₁ e v₂ características da ferrita espinélio abaixo de 1000 cm⁻¹. Waldron (1995) e Hafner et al. (1961) atribuíram à banda v₁ as vibrações intrínsecas dos sítios tetraédricos e a banda v₂ às dos sítios octaédricos. Para uma terceira banda v₃ que é observada na faixa abaixo de 400 cm⁻¹, eles associaram com as vibrações do íon metal entre os campos de força dos seus vizinhos octaédricos ou tetraédricos.

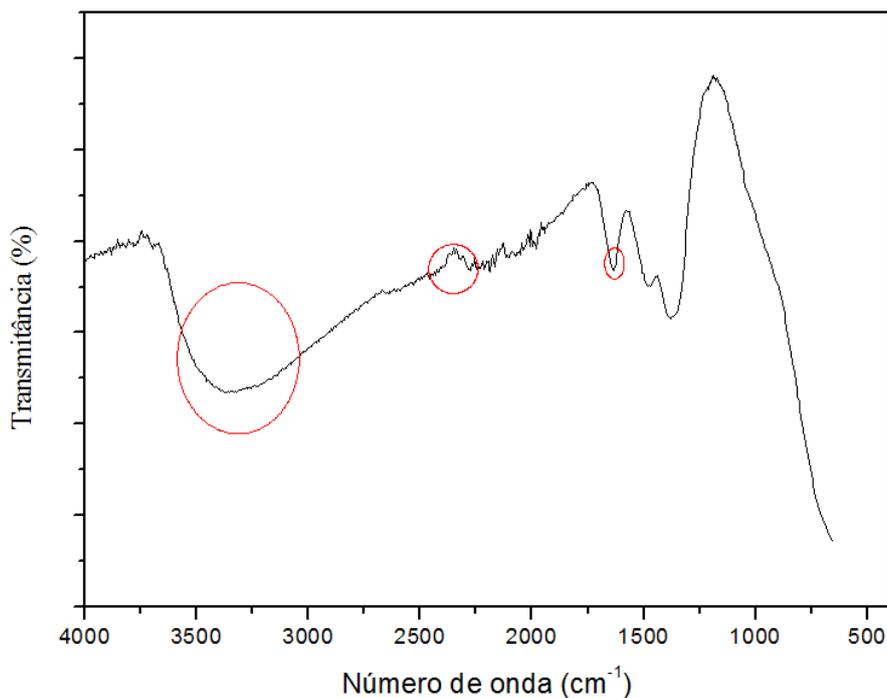


Figura 3. Espectro vibracional na região do infravermelho dos pós da ferrita Ni-Zn dopada com 0,30 mols de Al^{3+} .

A figura 4 apresenta a caracterização morfológica obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com diferentes aumentos, dos pós da ferrita Ni-Zn dopada com 0,30 mols de Al^{3+} preparados por reação de combustão.

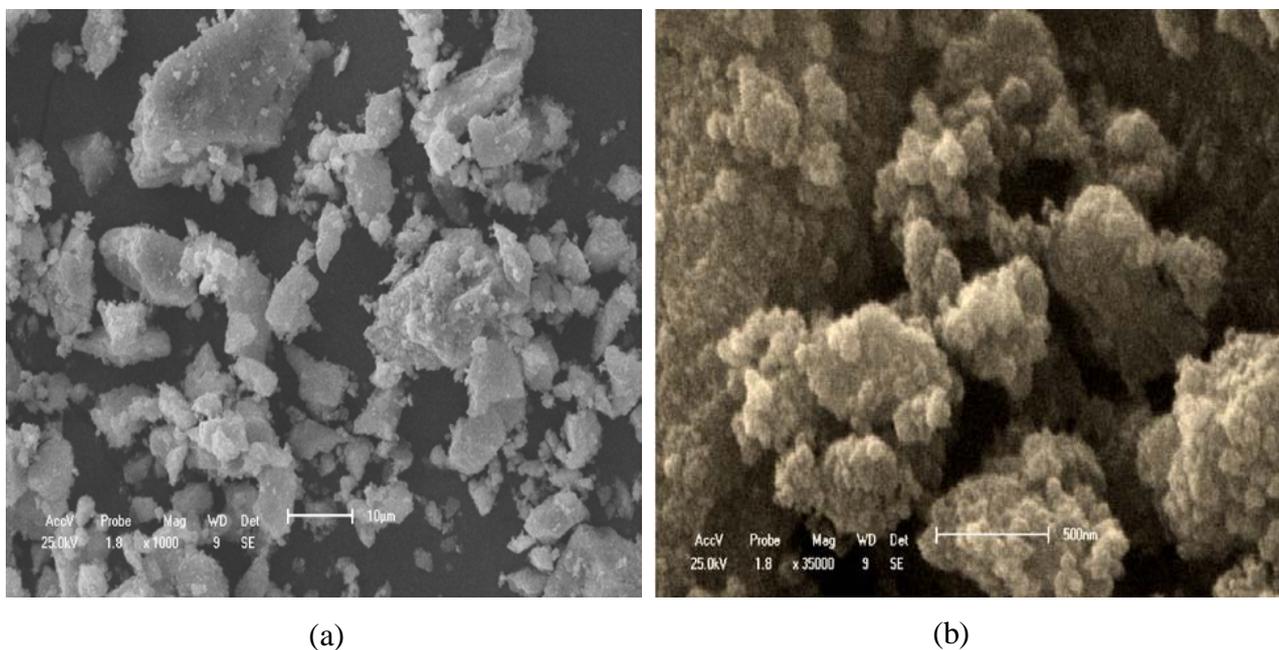


Figura 4. Micrografia obtida por MEV mostrando a morfologia dos pós de ferrita Ni-Zn dopada com 0,30 mols de Al^{3+} preparados por reação de combustão, em dois aumentos: (a) X1K; (b) X35K.

Pode-se observar, através das micrografias (a) e (b) da Fig.(4), que as partículas dos pós de ferrita com composição $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.97}Al_{0.3}O_4$ obtidos por reação de combustão, apresentam tamanho pequeno, acarretando a formação de aglomerados porosos com características moles (constituídos por forças fracas de Van der Waals e de fácil desaglomeração), partículas finas e de formato irregular.

4. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados do estudo de síntese para os pós de ferrita Ni-Zn, dopada com 0,3 mols de Al³⁺ preparados por reação de combustão utilizando-se como fonte de aquecimento uma resistência em espiral, conclui-se que:

Houve formação majoritária da ferrita Ni-Zn mostrando que ocorreu a substituição do Fe³⁺ pelo o Al³⁺, comprovando a entrada de Al³⁺ na rede da ferrita Ni-Zn;

Os resultados do raios-x mostram que a composição resultou em pós nanométricos com fase majoritária de ferrita Ni-Zn e bandas características do mesmo, com tamanho médio de cristalito de 8,00 nm, validando a eficiência da reação de combustão em obter nanopartículas;

Os pós obtidos apresentaram morfologia de aglomerados moles, partículas irregulares, com porosidade interpartícula, compatível com a morfologia correspondentes as de ferrita Ni-Zn.;

A substituição do Fe³⁺ por Al³⁺ não causou mudanças estrutural e morfológica nas ferritas de Ni-Zn.

5. AGRADECIMENTOS

Ao PROCAD/NF-CAPES, a RENAMI-CNPq e ao CNPq pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Aruma, S. T.; Patil, K. C., 1996. "Synthesis and properties of nanosize titania". *Journal of Materials Synthesis and Processing*, v. 4, n. 3, p. 175-179.
- Bhise B. V., Dongare M. B., Patil S. A., Sawant S. R., 1991. "X-ray infrared and magnetization studies on Mn substituted Ni-Zn ferrites". *Journal of Materials Science Letters*, vol. 10, pp. 922-924.
- Bueno, A. R., Gomes, L. C. F. L., Nóbrega, M. C. S., 1997. Anais do 41o Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, S. P., vol.1, pp. 135-138.
- Costa A. C. F. M., Morelli, M. R., Kiminami, R. H. G. A., 2003. *Cerâmica* 49, 311.
- Costa, A. C. F. M. 2002. "Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni- Zn", Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- El-Sayed, A.M, 2002. "Influence of zinc content on some properties of Ni-Zn ferrites". *Ceramics International*, vol. 28, p. 363-367.
- Hafner, S., 1961. "The absorption of some metal oxides with spinel structure", *Zeitschrift für Kristallographie*, vol.115, p.331-358.
- Hogan, C. L., 1952. "Ferromagnetic faraday effect at microwave frequency and its applications –The Microwave Cylator". *System Tecnology Journal*. vol.31, pp.1-31.
- Jain, R. S.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V.,1981. "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxidizer mixture". *Combustion and Flame*, v. 40, p. 71-79.
- Kato, Y., Takei, T., 1933. "Characteristics of metallic oxide magnetic". *Journal of the institute Eletronic Engineering of Japan*, vol. 53, pp. 408-412.
- Kiminami, R. H. G. A. et al., 2000 "Microwave synthesis of alumina powders". *Journal of the American Ceramic Society Bulletin*, v. 70, n.3, p. 63-67.
- Kiminami, R. H. G. A.,2001. Aceito para publicação na revista KONA J.
- Kuznetsov M. V., Pankhurst, Q. A., Parkin, I., 1998. *Journal Materials Chemistry* 8, 2701-2706.
- Kuznetsov, M. V., Pankhurst, Q. A., Parkin, I.,1998. *Journal Physics D: Applied Physics* 31, 2886-2893.
- Rao Parvatheeswara B.; Subba Rao, P. S. V.; Rao, K., 1997. "H. X-ray and magnetic studies of scandium substituted Ni-Zn ferrites". *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 33, nº 6, pp. 4454-4458.
- Rane, K. S., Vrenkar, V. M. S., Sawant, P. Y., 1999. "Hydrazine method of synthesis of γ -Fe₂O₃ useful in ferrites preparation. Part IV – preparation and characterization of magnesium ferrite, MgFe₂O₄ from γ -Fe₂O₃ obtained from hydrazinated iron oxyhydroxides and iron (II) carboxylato-hydrazinates". *Journal of Materials Science Materials Electronics*, vol. 10, pp. 133-140.
- Rezende S. M., 1996. "A física de materiais e dispositivos eletrônicos". Ed. Univ. Fed. Pernambuco, Recife, PE. pp. 392-411.
- Sugimoto, M., 1999. "The past, present, and future of ferrites". *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, n. 2, pp. 269-280.
- Waldron, R. D., 1955. "Infrared spectra of ferrites". *Physical Review A*, vol. 99, p. 1727-1735.
- Wu, K. H.; Ting, T. H.; Yang, C. C.; Wang, G. P., 2005. "Effect of complexant/fuel on the chemical and electromagnetic properties of SiO₂-doped Ni-Zn ferrite". *Mater. Sci.Eng. B*. 123, 227-233 .
- Zhang, Y.; Stangle, G. C., 1994. "Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process". *Journal Materials Research*, v. 9, n. 8, p. 1997-2004.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.



INFLUENCE OF DOPAGEM OF ALUMINUM IN THE CHARACTERISTICS MORPHOLOGIC AND STRUCTURAL OF POWDERS OF FERRITES Ni-Zn

P. T. A. Santos^{1a}, polyanaquimica@yahoo.com.br
J.P. L. M. L. Sousa^{1b}, la_martini@hotmail.com
P. C. Fernandes^{1c}, patricia.fernandes24@hotmail.com
D. A. Vieira^{1d}, deboralbq@hotmail.com
R. H. A. Kiminami², ruth@power.ufscar.br
E. M. Araújo^{1e}, edcleide@dema.ufcg.edu.br
A.C. F. M. Costa^{1f}, anacristina@dema.ufcg.edu.br

¹ Department of Engineering of Materials, Federal University of Campina Grande - Av. Aprígio Veloso, 882. Bodocongó. Campina Grande, PB - Brazil.

² Federal university of São Carlos, Department of Engineering of Materials, São Carlos - SP, Brazil.

Abstract: *The ferrites are material ceramic with magnetic properties, that due to the possible combinations of chemical compositions and structural they can be used in several specific applications. In the last years, several synthesis methods have been developed, in laboratory scale, seeking to the obtaining of crystalline powders, with small particle size and high superficial area. In this work the system $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,97}Al_{0,3}O_4$ was synthesized by combustion reaction using a container of steel and as source of external heating a ceramic base with resistance in spiral. The effect of the substitution of Fe^{3+} for Al^{3+} it was investigated. The composition estequiométrica was established in agreement with the theory of the propelentes and explosives for $\phi = 1$. During the synthesis the measurement of the temperature was accomplished and of the time of the combustion fire and the powders were characterized by diffraction of ray-X, espectroscopia of infrared and electronic microscopia of sweeping. The temperature and time of combustion reached during the synthesis was of $411^{\circ}C$ and 09 seconds. The results of the ray-x they show that the composition resulted in powders nanométricos with majority phase of $NiFe_2O_4$ and secondary lines of $AlFe_2O_4$, ZnO_2 and characteristic bands of the same, with medium size of cristalito of 7.80 nm, validating the efficiency of the combustion reaction in obtaining nanopartículas. For the resulting morphology, they showed the formation of soft agglomerates, with porosity interpartículas.*

Word-key: ferrite Ni-Zn, dopante, combustion reaction, nanoparticles