



Estudo da distribuição dos cátions na ferrita de Ni-Zn

Robson O. Morais¹, Daniel Felipe de S. Alves¹, Ginna Thamiris M. Rocha¹, Ulisandra R. Lima².

¹Licenciando em Química – IFRN. Bolsista de iniciação científica

²Doutora em Química – UFRN. Professora de Química – IFRN

Resumo: Neste trabalho, as ferritas de Ni-Zn foram estudadas com o auxílio da teoria do campo cristalino (TCC), afim de prever teoricamente o posicionamento dos cátions metálicos na mesma. A energia de estabilização do campo cristalino foi calculada e comparada com o valor experimental. A TCC prevê uma preferência cristalográfica pelos sítios tetraédricos do íon Zn^{+2} , pelos sítios octaédricos do íon Ni^{+2} , além da ausência de preferência por qualquer um dos sítios do íon Fe^{+3} , devido as suas configurações eletrônicas e respectivas EECC (energia de estabilização do campo cristalino). Esses resultados estão de acordo com os encontrados na literatura a partir de outros métodos. O posicionamento dos cátions nem sempre é verificado nos pós de Ferrita, esses resultados trazem uma importante contribuição para a compreensão das configurações eletrônicas e consequentemente das propriedades magnéticas das ferritas de Ni-Zn.

Palavras-chave: espinélio, ferrita de Ni-Zn, teoria do campo cristalino

1. INTRODUÇÃO

Alguns sistemas eletrônicos e alguns equipamentos apresentam interferências eletromagnéticas quando em funcionamento, esse problema é agravado com miniaturização dos equipamentos eletrônicos e a necessidade de trabalhos em espaços integrados (PAULO, 2006).

As ferritas apresentam uma das mais difundidas soluções tecnológicas para a redução de interferência eletromagnética (PAULO, 2006). Estes materiais passaram a ter maior proeminência tecnologicamente em fins da segunda guerra mundial, embora os primeiros trabalhos com materiais ferrimagnéticos tenham sido feitos a partir da década de 1930 no Japão e na Holanda (PESSOA, 2009). Segundo Silva (2008) o grande desenvolvimento tecnológico das ferritas iniciou-se com trabalhos sobre óxidos binários magnéticos, realizados no laboratório da Philips por Snoek e seus colaboradores. Com o progresso das investigações a Philips, na década de 40, obteve matérias com estrutura cúbica de boa permeabilidade magnética e alta resistividade (SILVA, 2008) a partir de 1950 o armazenamento de dados em memórias magnéticas, tanto para equipamentos de áudio como para computadores, tornou-se possível (PESSOA, 2006).

No âmbito das cerâmicas magnéticas, as ferritas de Ni-Zn desperta grande interesse científico pelo seu elevado valor de permeabilidade e alta resistividade. Este fato constitui um motivo para a aplicação deste material em dispositivos de micro-ondas (PAULO, 2006).

As ferritas do tipo espinélio possuem geralmente uma fórmula molecular do tipo $MeFe_2O_4$, onde Me é um íon metálico divalente ou pode representar uma combinação de dois ou mais íons metálicos nas chamadas ferritas mistas. As ferritas mistas possuem propriedades magnéticas melhores que as ferritas normais, por isso são mais utilizadas tecnologicamente (LIMA, 2011).

Os cátions metálicos são distribuídos no retículo cristalino em sítios tetraédricos e octaédricos, com vértices ocupados por átomos de oxigênio. (LIMA, 2011) A distribuição dos íons nos sítios é designada pelo balanço de energia na rede cristalina, porém, em temperaturas elevadas, a distribuição não pode ser controlada. Ainda assim, alguns cátions apresentam alguma preferência entre os sítios cristalográficos na temperatura ambiente.

Neste trabalho, foram calculadas as energias de estabilização do campo cristalino (EECC) teóricos para as ferritas de níquel-zinco, e em seguida determinado a preferência cristalográfica de cada cátion na rede espinélio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa encontra-se em fase inicial. Nesta etapa foi levantado um referencial bibliográfico, que discute sobre as ferritas de Ni-Zn e avaliado as informações que revelam as

preferências cristalográficas dos cátions entre sítios A (tetraédricos) e B (octaédricos). Para auxiliar nos cálculos foram estudadas a teoria do campo cristalino e o efeito de Jahn-Teller que juntos permitem prever (teoricamente) a configuração eletrônica dos cátions em compostos de coordenação. A partir da configuração eletrônica foi calculada a EECC (energia de estabilização do campo cristalino) que revela a preferência de alguns cátions pelos sítios cristalográficos, esses resultados depois foram confrontados com os achados na literatura de referência.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com a teoria do campo cristalino (TCC) numa geometria octaédrica, os orbitais d de simetrias diferentes, sofrem um pequeno desdobramento nos seus níveis de energia. Os orbitais e_g que se situam sobre os eixos x , y e z , são repelidos mais fortemente pelas cargas negativas dos ligantes, como consequência, adquirem uma energia maior que os orbitais de simetria t_{2g} que situam-se entre os eixos, como observado na Figura 1.

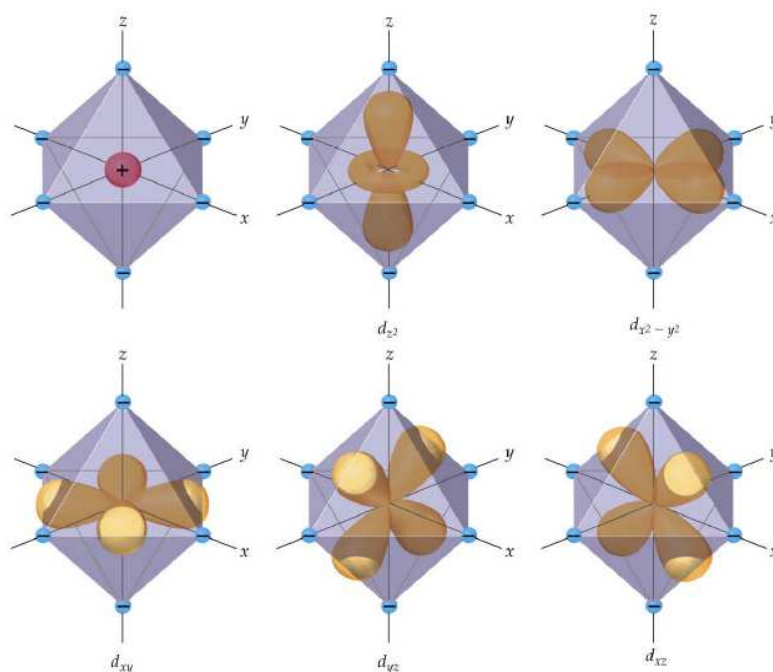


Figura 1- Posição dos ligantes em relação ao orbitais d . (BROWN, 2005)

O nível de energia de um ambiente de simetria esférica define o baricentro. A diferença entre os níveis de energia dos dois conjuntos de orbitais é chamada de parâmetro de desdobramento do campo ligante Δ_o .

Num arranjo octaédrico, em relação ao baricentro, a energia de um orbital t_{2g} é $-0,4 \Delta_o$ e de e_g é $+0,6 \Delta_o$. Dai segue que a energia resultante de uma configuração $t_{2g}^x e_g^y$ em relação ao baricentro é

$$EECC = (0,4x - 0,6y)\Delta_o$$

A energia de estabilização do Campo Cristalino (EECC) para íons d^0 e d^{10} de campo forte ou fraco é zero, e para íons d^5 de campo fraco também é zero (Lee, 1999, p.107).

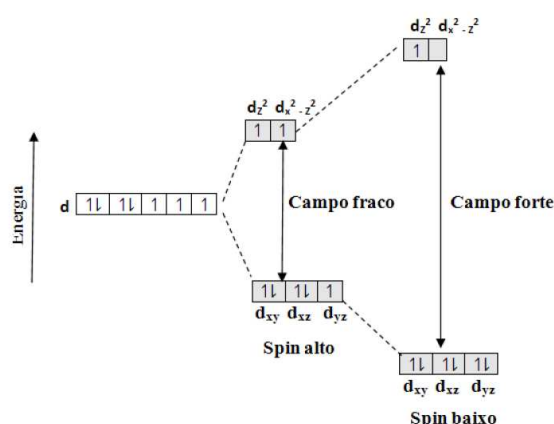


Figura 2 - efeito de campos ligantes fortes e fracos para o preenchimento dos orbitais d em um complexo d^7

Na geometria tetraédrica, também ocorrem os desdobramentos energéticos, porém esse desdobramento é menor ($\Delta_T < \Delta_o$). Isso se dá, porque numa geometria tetraédrica os ligantes não se posicionam em direção a nenhum orbital específico, entretanto, os orbitais t_{2g} sofrem maior influência da carga dos ligantes o que gera um desdobramento diferente da geometria octaédrica, com os orbitais e_g posicionados numa energia menor que os três orbitais t_g .

O valor de Δ_T pode ser calculada exatamente da mesma maneira que Δ_o , a diferença está na ordem da ocupação (e antes de t_2) e na contribuição de cada orbital para a energia total ($3/5 \Delta_T$ para um orbital e e $2/5 \Delta_T$ para um orbital t_2) (SHRIVER et al, 2008, p.488).

Para as ferritas de Ni-Zn pode-se determinar as EECC, considerando-se a forte interação do O^{2-} sobre os orbitais d , assim, a energia de estabilização para o Ni^{2+} , que possui distribuição $t_{2g}^6 e_g^2$ é

$$EECC = (0,4 \times 6 - 0,6 \times 2)\Delta_o$$

$$EECC = 1,2\Delta_o$$

Para o Zn^{2+} que possuem 10 elétrons no subnível $3d$, distribuídos em $t_{2g}^6 e_g^4$, aplicando-se os mesmos cálculos obtemos $EECC = 0\Delta_o$. Percebe-se que, em termos de EECC, as geometrias octaédricas são fortemente preferidas em relação às tetraédricas para todas as configurações d^n , os complexos do tipo d^3 e d^8 , mostram realmente uma excepcional preferência pelas geometrias octaédricas, já configurações do tipo d^1, d^2, d^6 , e d^7 , não desfavorecem tanto os complexos tetraédricos (SHRIVER et al, 2008, p.490).

Um fator que favorece a diminuição da energia dos orbitais d é a distorção tetragonal ou **efeito Jahn-Teller**: se a configuração eletrônica fundamental de um complexo não-linear é orbitalmente

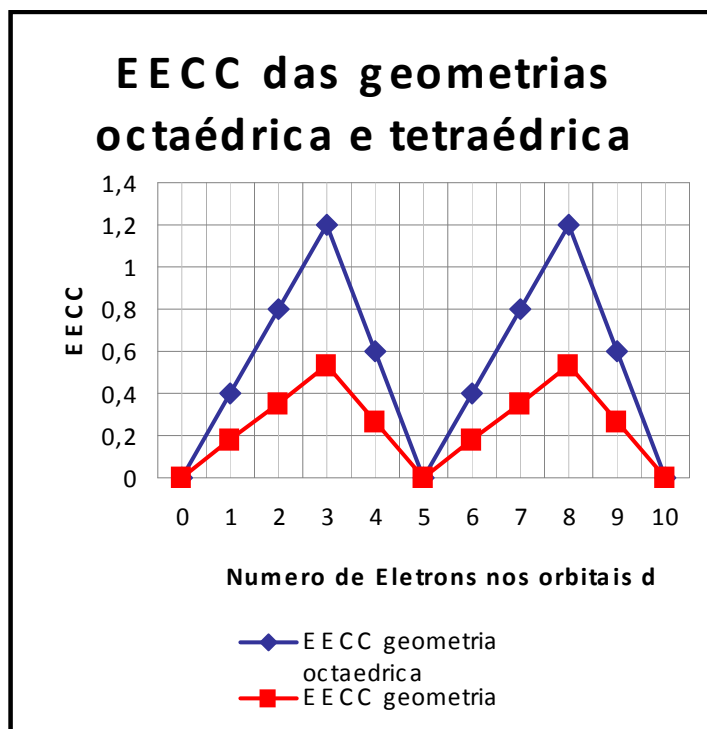


Figura 3 - Gráfico mostrando EECC para geometrias octaédricas e tetraédricas.

degenerada e assimetricamente preenchida, o complexo sofrerá distorção, removendo a degenerescência e alcançando uma energia menor

Os dois orbitais e são normalmente degenerados. Porém se eles não estiverem igualmente preenchidos, a degenerescência será quebrada. Se o orbital $d_{x^2-y^2}$ tiver um elétron a menos que o orbital d_z^2 , então os ligantes que se aproximarem pelas direções $+z$ e $-z$ terão maior dificuldade que os outros. A repulsão e consequente distorção levam a um alongamento do octaédrico segundo o eixo z . (LEE, 1999,p.110)

Se o elétron adicional estiver no orbital $d_{x^2-y^2}$ o alongamento será direcionado para os eixos x e y . O efeito Jahn-Teller identifica uma geometria instável, mas não prevê a distorção preferida, dessa forma, a distorção tetragonal é uma questão energética, e não de simetria. Entretanto, como o alongamento do eixo z enfraquece apenas duas ligações acaba sendo mais comum do que o alongamento dos eixos x e y (LIMA, 2011)

Analisando todos esses fatores, a teoria do campo cristalino revela a preferência dos cátions na estrutura octaédrica. Pela EECC observamos que o Ni^{2+} que tem configuração d^8 , favorece fortemente os sítios octaédricos, o Zn^{2+} com 10 elétrons em seus orbitais d assim como o Fe^{3+} que tem 5 elétrons em seus orbitais d não apresentam nenhuma preferência entre os sítios cristalográficos.

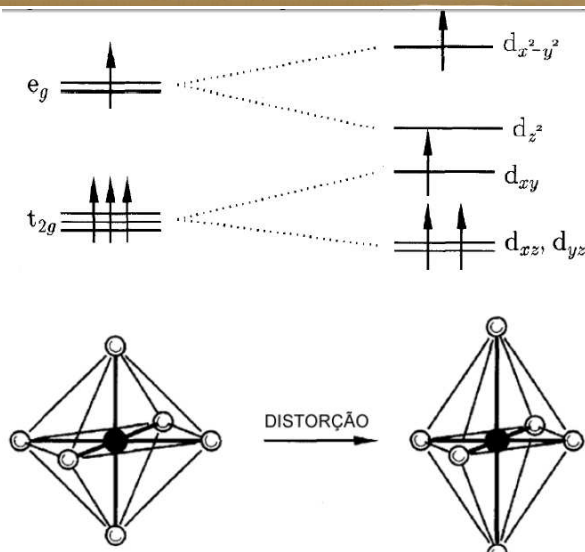


Figura 4 - Distorção tetragonal ou Efeito Jahn-Teller (LIMA, 2011)

Singh et al (2010) estudaram a distribuição dos cátions na rede espinélio, e afirmam haver uma acentuada preferência do Zn por sítios tetraédricos, e uma acentuada preferência do Ni pelos sítios octaédricos além da ausência de preferência do Fe por qualquer uma das posições. Amin; Newnham(1992) também observa essas mesmas características estruturais, usando os parâmetros de energia preferencial pelos sítios octaédricos, observado na Tabela .

Apesar dos cátions apresentarem preferências entre os sítios cristalográficos, é sabido que nem sempre essas distribuições são obedecidas, alguns fatores influenciam no posicionamento, como temperatura, tamanho da partícula, método de síntese, entre outros. Singh et al (2010) observaram que em partículas da faixa de 10nm ou menos, alguns cátions Zn^{2+} começam a ocupar os sítios octaédricos.

Tabela 1 - Energia preferencial pelos sítios octaédricos (OSPE) para cátions nas ferritas de espinélio (LIMA, 2011)

Cátion	OSPE (kcal/mol)	Sítio preferencial
Al^{+3}	-18,6	Fortemente octaédrico
Cd^{+2}	10	Fortemente tetraédrico
Co^{+2}	-7,06	Octaédrico
Cr^{+3}	-37,7	Fortemente octaédrico
Cu^{+2}	-15,2	Fortemente octaédrico
Fe^{+2}	-4,0	Octaédrico
Fe^{+3}	~0,0	Tetraédrico ou octaédrico
Mg^{+2}	-1,5	Octaédrico
Mn^{+2}	~0,0	Tetraédrico ou octaédrico
Ni^{+2}	-2,06	Octaédrico
Ti^{+4}	1~2	Tetraédrico
V^{+3}	-12,8	Octaédrico
Zn^{+2}	4	Fortemente Tetraédrico



4. CONCLUSÃO

A partir destes estudos observa-se que apesar de nem sempre ser possível determinar o posicionamento dos cátions na rede espinélio, é possível determinar a preferência destes pelos sítios cristalográficos.

A partir de cálculos de Energia de estabilização do campo cristalino, observa-se que numa ferrita de Ni-Zn, o zinco ocuparia preferencialmente os sítios tetraédricos, o níquel os sítios octaédricos e o ferro se distribuiria em ambas as posições. Esses resultados estão de acordo com os estudos feitos por Lima (2011) e por Singh et al (2010).

Como trabalhos futuros, pretende-se estudar os efeitos desta distribuição dos cations, juntamente com as suas respectivas distribuições eletrônicas, nas propriedades magnéticas das ferritas de Ni-Zn.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, PETER; JONES, LORETTA. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: BOOKMAN,2006.

SHRIVER, DUWART F. et al. **Química Inorgânica**. 4.ed. Porto Alegre: BOOKMAN,2008.

LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5.ed. São Paulo: BLUCHER, 1999.

LIMA, ULISANDRA R. **Otimização de síntese de ferrita de NiZn dopada com Cobre e Cobalto**. Tese (Doutorado em Química) – UFRN, Natal, 2011.

PESSOA, REGÍIA C. **Estudo das características magnéticas e absorvedoras das ferritas de NiZn, NiZnMn, MnZn, NiMg, NiCuZn e NiCuZnMg obtidas via método do citrato precursor**. Tese (Doutorado em Química) – UFRN, Natal,2009.

PAULO, EMILIO G. **Síntese e caracterização de ferrita de níquel e zinco nanocristalina por combustão, para aplicação em compósito Elastomérico absorvedor de microondas**. Dissertação (Mestrado em Ciências em engenharia e em materiais) – UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

MOURA, ALYSSON ELSON G. **Síntese, sinterização e caracterização de ferritas à base de Ni-Zn**. Dissertação (Mestrado em Química) – UFRN, Natal, 2008

SILVA, J. E. M. **Síntese, análise das propriedades magnéticas da ferrita de NiMg e características de absorção de radiação**. 2008. 125f. Dissertação (Mestrado em química) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SINGH, RAKESH K. **Cation distribution of Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ nanoparticles**, international Journal of engineering, Science and Technology. V.2, N.8, 2010,p.104-109.

BROWN, THEODORE L. et al. **QUÍMICA: A Ciência Central**. 9.ed. Pearson Education do Brasil, São Paulo, 2005.