

# Síntese, por reação de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo

## *(Synthesis of nickel nanoferrites doped with chromium by microwave assisted combustion reaction)*

A. C. F. M. Costa<sup>1</sup>, P. Sarubo-Junior<sup>3</sup>, D. A. Vieira<sup>1</sup>, V. J. Silva<sup>1</sup>, T. S. Barros<sup>1</sup>,  
D. R. Cornejo<sup>2</sup>, R. H. G. A. Kiminami<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande,  
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande, PB

<sup>2</sup>Instituto de Física, Universidade de S. Paulo, S. Paulo, SP, 05508-900

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos,  
Rod. Washington Luiz, km 235, S. Carlos, SP, 13656-905  
anacristina@dema.ufcg.edu.br, ruth@power.ufscar.br

### Resumo

Pós nanométricos de ferritas de níquel dopadas com cromo foram sintetizados por reação de combustão em forno de microondas. A influência da concentração de Cr<sup>3+</sup> nas proporções de x = 0; 0,5 e 1 no sistema NiCr<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> foi investigada. Os pós foram preparados de acordo com o conceito da química dos propelentes e aquecidos em forno microondas com potência 980 W. Os pós sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios X, adsorção de nitrogênio (método BET), microscopia eletrônica de varredura, picnometria de hélio e medidas magnéticas. Os resultados mostraram que foi possível obter nanopós de ferritas de níquel dopadas com cromo e que a elevação da concentração de cromo causou um aumento no tamanho de partículas (15 nm para 55 nm) e redução nos parâmetros magnéticos.

**Palavras-chave:** síntese, reação de combustão, microondas, nanoferritas.

### Abstract

Chromium-doped nickel nanoferrite powder was prepared by combustion reaction, using microwave energy as the external heating source, and the influence of the Cr<sup>3+</sup> concentration on the NiCr<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> system was investigated. The powder, which was prepared according to the concept of propellant chemistry, was heated in a microwave oven under a power of 980 W. The resulting material was characterized by XRD, BET, SEM, helium picnometry and magnetic measurements. The results indicate that it was possible to obtain chromium-doped nickel ferrite nanopowders and that raising the chromium concentration caused an increase in particle size (from 15 nm to 55 nm), and a reduction in the magnetic parameters.

**Keywords:** synthesis, combustion reaction, microwave, nanopowders

## INTRODUÇÃO

As ferritas de níquel são materiais cerâmicos ferrimagnéticos e apresentam estrutura cristalina tipo espinélio inverso. São consideradas materiais magnéticos moles, pois apresentam baixo campo coercitivo e elevada permeabilidade [1]. Esse tipo de material é comumente produzido por meio da mistura de óxidos, que consiste na mistura de pós-precusores e uma posterior reação no estado sólido a elevadas temperaturas (>1200 °C) [2]. Apesar do método de mistura de óxido cerâmico ser relativamente simples e o mais utilizado industrialmente, ele apresenta desvantagens inerentes, como: impurezas acrescidas durante o processo de moagem; baixo controle da composição; baixa homogeneidade química; tamanhos

excessivamente grosseiros das partículas, comprometendo a microestrutura e propriedades finais desses materiais [3-8]. Para contornar os problemas advindos do método de mistura de óxidos, métodos químicos em escala de laboratório, tais como: sol-gel [9], co-precipitação [10], hidrotérmica [11], microemulsão [12], reação por combustão [13, 14], entre outros, foram desenvolvidos, visando obter principalmente o controle da homogeneidade química, morfológica e granulométrica dos pós, garantindo, assim, o controle da microestrutura e propriedades finais do material. O método de reação por combustão vem se destacando nos últimos anos, devido principalmente à facilidade de sua aplicação, ao custo relativamente baixo, ao controle da homogeneidade química, por requerer poucas etapas e curto tempo de duração [3-8].

O processo de síntese de reação por combustão de pós utilizando-se a energia de microondas é fundamentalmente diferente do processo convencional com relação às condições dos mecanismos de aquecimento. No forno de microondas, o calor é gerado uniformemente em todo o volume da amostra pela interação instantânea das microondas com a solução. Em um aquecimento convencional, o calor é gerado por meio dos elementos de aquecimento e, então, transferido para a superfície da amostra [15].

A síntese por microondas tem diversas vantagens sobre os métodos convencionais de aquecimento, tais como: aquecimento rápido e uniforme, temperaturas mais baixas de síntese e redução de custos em termos de energia e tempo [16-18]. Assim, neste contexto este trabalho tem como objetivo a síntese por reação de combustão em microondas e caracterização de ferritas de níquel dopadas com cromo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As síntese dos pós do sistema  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{O}_4$ , onde  $x = 1,0, 0,5$  e  $0,0\%$  mol  $\text{Cr}^{3+}$  foi feita pelo método de reação de combustão em microondas com  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  como reagentes precursores e fontes de cátions, e a uréia  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  como combustível, em um cadinho de sílica vítrea como recipiente. 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 [19]. As reações de combustão ocorreram dentro de um forno de microondas Panasonic, potência 980 W. As amostras foram designadas M0, M0,5 e M1 para os sistemas com  $x = 0,0, 0,5$  e  $1,0\%$  mol  $\text{Cr}^{3+}$ , respectivamente. A temperatura máxima e o tempo da chama de combustão foram determinados em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum GX ( $\pm 2$  °C) e um cronômetro digital Condor, respectivamente. Os pós resultantes apresentaram-se na estrutura de flocos porosos, pouco volumosos e de coloração marrom escuro; posteriormente, foram desaglomerados em almofariz de ágata, peneirados em malha 200 mesh ( $74 \mu\text{m}$ ), e depois submetidos à caracterização. A análise de difração de raios X foi feita em um difratômetro de raios X Siemens D5000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Os difratogramas foram obtidos na faixa  $2\theta$  de  $10$  a  $60^\circ$  a  $25$  °C. A morfologia dos pós foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura em um microscópio Zeiss DSM 940. Para a determinação da área superficial específica foi utilizado o método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) em um equipamento Gemini 2370 (Micromeritics). Os resultados da área superficial específica foram utilizados para calcular o tamanho de partícula utilizando a equação:

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{D_i \cdot S_{\text{BET}}}$$

na qual  $D_{\text{BET}}$  é o diâmetro esférico equivalente (nm),  $D_i$  a

densidade teórica da ferrita ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e  $S_{\text{BET}}$  a área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). A densidade real foi determinada num picnômetro a hélio Accupyc 1330 (Micromeritics) e as propriedades magnéticas (campo coercivo, magnetização de saturação, e magnetização remanente) em um magnetômetro de gradiente alternado (AGM), operando em campo aplicado até  $+6000$  Oe à temperatura ambiente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises das características dos nanopós sintetizados por reação de combustão em microondas foram feitas em função da concentração do íon  $\text{Cr}^{3+}$  no sistema  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  com  $x = 1,0, 0,5$  e  $0$  mol. As Figs. 1a e 1b mostram os valores e a curva de tendência para temperatura máxima e do tempo de chama de ignição em função do aumento da concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  no sistema  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  para os nanopós preparados por reação de combustão usando forno microondas como fonte de aquecimento.

A elevação da concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  causou um aumento na temperatura máxima de ignição e redução do tempo de chama de combustão. As reações de síntese por combustão foram favorecidas pela síntese ter sido assistida em forno de microondas e o efeito da adição do Cr no sistema analisado ter sido nitidamente observado. O fato de o cromo tender a elevar a temperatura da síntese deve ser provavelmente causado pela razão de o calor de formação do cromo ( $-1139,7$  kJ/mol) ser inferior ao de formação do ferro ( $-824,2$  kJ/mol), o que necessita gerar maior temperatura para ocorrer completa formação da fase. Esse comportamento já foi reportado no estudo do sistema ferrita Ni-Zn dopado com cromo por reação de combustão convencional, usando um becker de pirex e aquecimento direto em uma placa quente a  $480$  °C para a síntese.

A Fig. 2 apresenta os difratogramas de raios X dos pós obtidos por reação de combustão em forno de microondas. Os nanopós apresentaram apenas a formação da fase cristalina cúbica do espinélio inverso  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (JCPDF 05-0669). O nanopó do sistema M0 resultou em menor cristalinidade quando comparado com as composições dopadas com  $0,5$  e  $1,0$  mol de  $\text{Cr}^{3+}$ . Isso se deu em função da menor temperatura de combustão ( $560$  °C) alcançada nesta composição. Esses resultados confirmam a forte influência do cromo e do tipo de aquecimento, indicando que o aumento da concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  e a própria uniformidade de aquecimento no forno de microondas favoreceram o aumento da temperatura e redução do tempo de combustão, levando à formação de nanopós com alta cristalinidade e completa formação da fase ferrita, sem a presença de traços da fase hematita.

A Tabela I apresenta os resultados das características dos nanopós sintetizados por reação de combustão em forno microondas. Observamos que o aumento da concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  no sistema da ferrita de níquel levou a uma acentuada redução na área superficial e, conseqüentemente, a um aumento no tamanho de partícula.

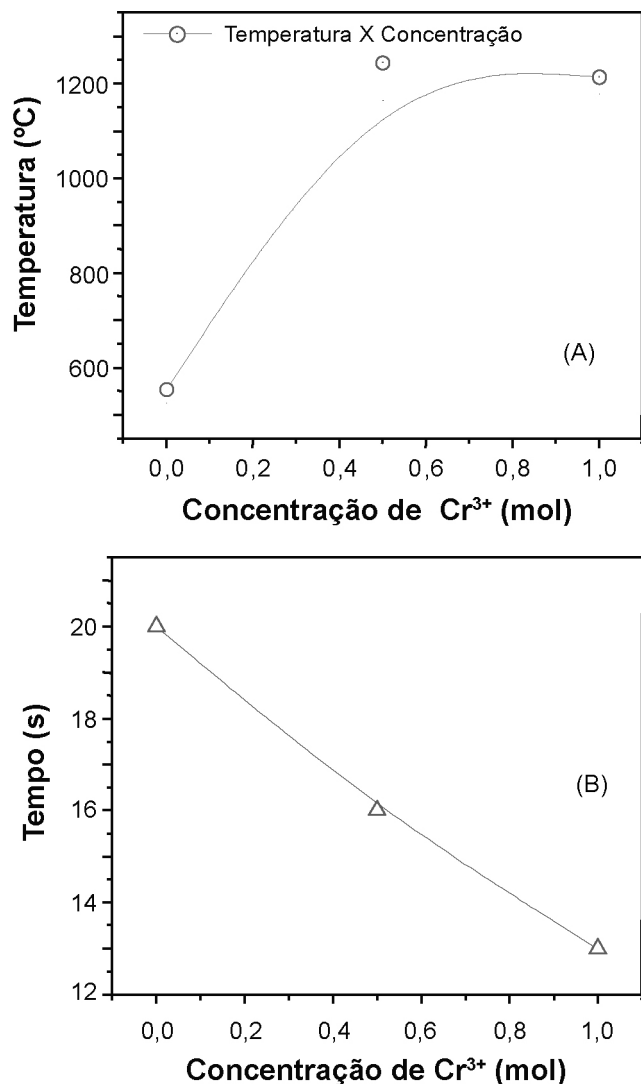


Figura 1: Temperatura da chama de combustão (a) e tempo de chama (b) das ferritas de níquel dopadas com cromo com composição de  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{O}_4$ ,  $x = 1,0; 0,5$  e  $0\%$  mol de  $\text{Cr}^{3+}$ , obtidas por reação de combustão em forno de microondas.

[Figure 1: Combustion flame temperatures (a) and time (b) of the Ni-doped ferrites with nominal compositions  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{O}_4$ ,  $x = 1,0, 0,5$  and  $0 \text{ mol}\%$   $\text{Cr}^{3+}$ , obtained by microwave assisted combustion reaction.]

Estes resultados demonstram o efeito inerente da adição do Cr nas características estruturais das ferritas de níquel, a conseqüente alteração nos parâmetros de temperatura e o tempo de reação.

As Figs 3a, b e c apresentam as micrografias para os nanopós de ferrita preparados por reação de combustão em forno microondas. As nanopartículas dos três sistemas são inferiores a 200 nm, que favoreceu a formação de aglomerados moles de nanopartículas.

Em todos os sistemas estudados observamos que as nanopartículas apresentaram morfologia e tamanho uniformes, constituídas apenas por nanopartículas primárias aglomeradas. É sabido que quanto menor o tamanho de partículas, maior a sua tensão superficial, o que gera força

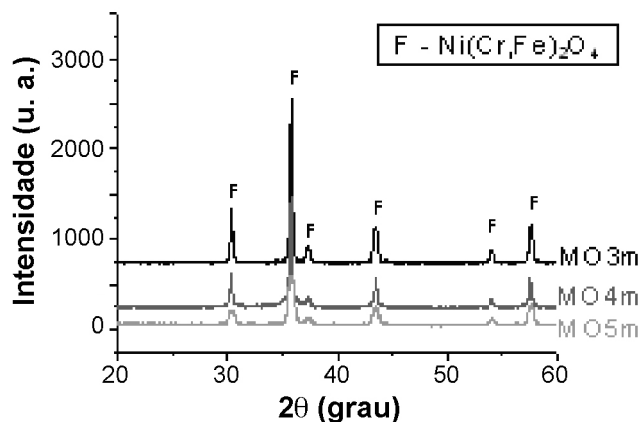


Figura 2: Difratomogramas de raios X dos nanopós de ferrita de níquel dopados com cromo obtidos por reação de combustão em forno microondas.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of chromium-doped nickel nanoferrite powders obtained by microwave assisted combustion reaction.]

motriz para favorecer o aumento do estado de aglomeração e/ou agregação. Experimentalmente (no processo de peneiramento), observamos que quanto maior a concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  no sistema, menos friável, ou seja, mais difícil foi a desaglomeração do pó. Por meio dessas micrografias, podemos, então, observar que, para as composições M0 e M0,5, houve a formação de aglomerados moles (fácil desaglomeração) com morfologia irregular e um aspecto poroso constituído de partículas bastante finas; e que o estado de aglomeração tornou-se mais duro à medida que se elevou a concentração de íons  $\text{Cr}^{3+}$  na ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), amostra M1.

As Figs. 4a, b e c apresentam as curvas de histerese para os sistemas preparados por reação de combustão em forno microondas. Observamos que a magnetização de saturação ( $M_s$ ) para os pós M0, M0,5 e M1 foram 37, 12 e 3 emu/g, respectivamente. Por meio das curvas de histerese  $\sigma \times H$ , podemos observar que o aumento da concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  causou um alargamento do laço de histerese e redução da magnetização de saturação, ou seja, compromete o comportamento de materiais magnéticos moles (baixo campo coercitivo, baixa perda por histerese e valores de

Tabela I - Tamanho de partícula estimado a partir da área superficial específica.

[Table I - Particle size after surface area measurements.]

Sistemas	M0	M0,5	M1
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$	$\text{NiCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$
Área superficial (BET) [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	72,8	68,7	20,0
Tamanho de partícula* [nm]	15	16	55

\* valor calculado

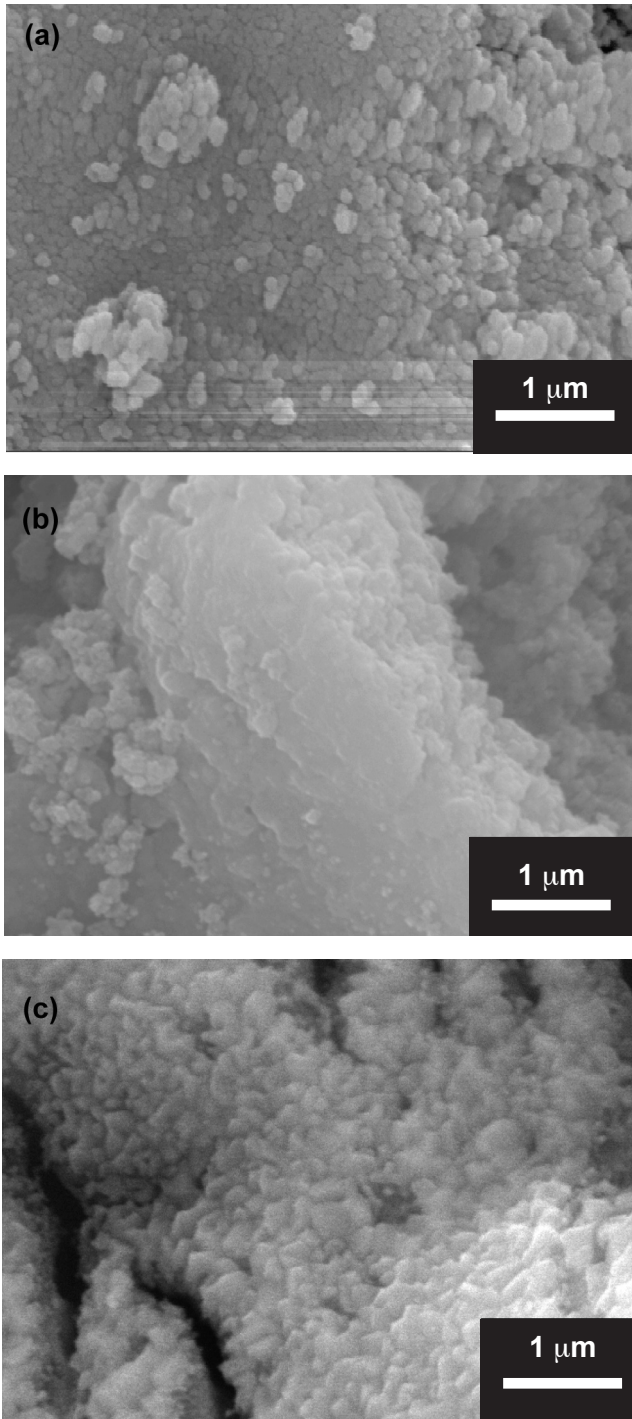


Figura 3: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos nanopós de ferritas dopadas com cromo: (a) M0 ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), (b) M0,5 ( $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ ) e (c) M1  $\text{NiCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$ .  
 [Figure 3: SEM micrographs of chromium-doped nickel nanoferrite powders: (a) M0 ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), (b) M0.5 ( $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ ) e (c) M1  $\text{NiCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$ .]

magnetização elevados).

A Tabela II mostra os dados magnéticos (campo coercivo, magnetização de saturação, magnetização remanente e perda por histerese) obtidos a partir das curvas  $\sigma \times H$ .

O aumento da concentração de cromo reduziu

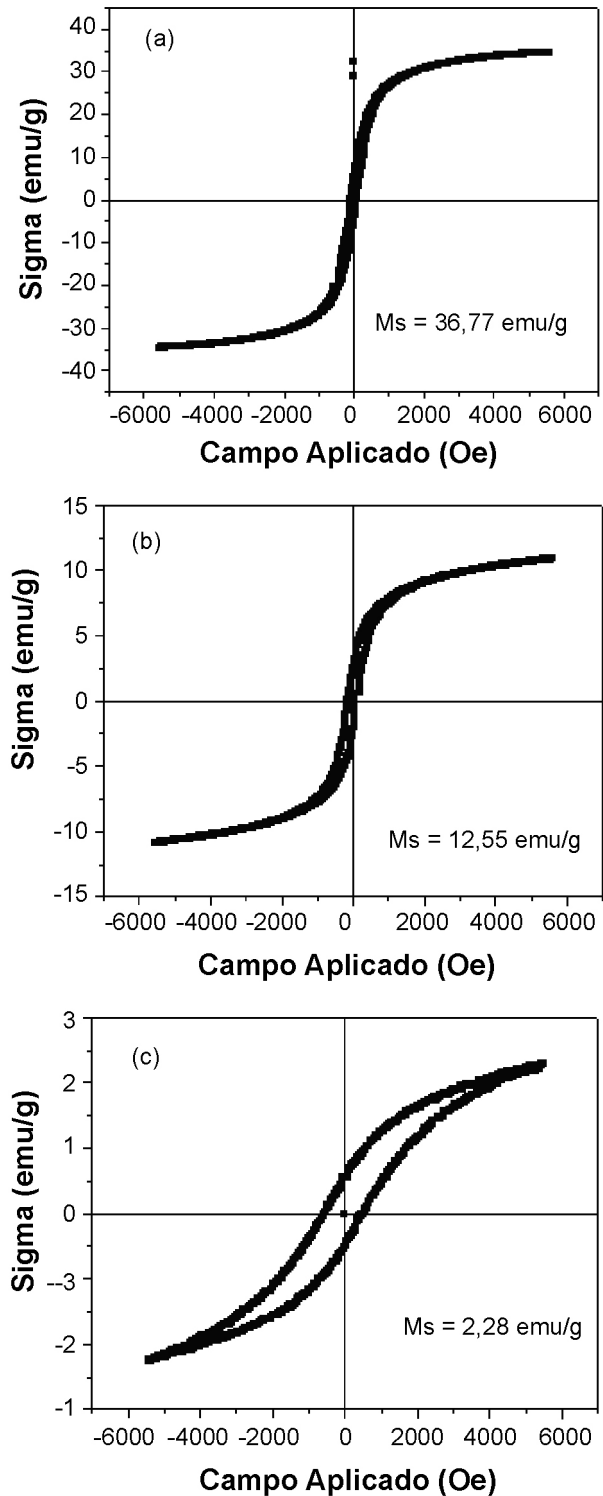


Figura 4: Curva de histerese à temperatura ambiente dos nanopós de ferritas de níquel dopadas com cromo: (a) M0 ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), (b) M0,5 ( $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ ) e (c) M1 ( $\text{NiCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$ ).

[Figure 4: Room temperature hysteresis loops of chromium-doped nickel nanoferrite powders: (a) M0 ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), (b) M0.5 ( $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ ) e (c) M1 ( $\text{NiCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$ ).]

drasticamente a magnetização de saturação e aumentou excessivamente o campo coercivo. Comparando os sistemas com  $x = 1,0$  e  $0,0$  mol de cromo, verificamos uma redução



Tabela II - Dados magnéticos dos nanopós sintetizados por reação de combustão em forno microondas.

[Table II - Magnetic parameters of powders obtained by microwave assisted combustion reaction.]

	M0	M0,5	M1
	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiCr <sub>0,5</sub> Fe <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	NiCr <sub>1,0</sub> Fe <sub>1,0</sub> O <sub>4</sub>
Hc (Oe)	92,4	141,6	563,8
Ms (emu/g)	37	12	3
Mr (emu/g)	4,4	2,2	0,6
Mr/Ms	0,12	0,17	0,24

na magnetização de aproximadamente 10 vezes. Isso indica que a substituição de 1,0 mol de cromo por ferro foi excessivamente alta, perdendo, assim, a característica de uma ferrita e se comportando mais como uma cromita, a qual não tem característica de materiais ferrimagnéticos e, sim, paramagnéticos. Deve-se salientar que a concentração de ferro para constituir um sistema ferrita deve ser igual ou superior a 70%.

É sabido que a ferrita de níquel é um espinélio inverso, cuja célula unitária é representada pela fórmula (Fe<sub>1-x</sub>)[NiFe<sub>1+x</sub>]O<sub>4</sub>, onde os íons de Fe<sup>3+</sup> estão igualmente distribuídos nas posições tetraédrica e octaédrica da rede. O íon Cr<sup>3+</sup> é conhecido por ser um elemento paramagnético [21] cujo momento magnético de Bohr é 3 μ<sub>B</sub>. O Fe<sup>3+</sup> e o Ni<sup>2+</sup> são magnéticos, com momento magnético de Bohr 5 μ<sub>B</sub> e 2 μ<sub>B</sub>, respectivamente. Considerando a forte preferência do íon Cr<sup>3+</sup> pela posição octaédrica da rede espinélio [22] e supondo que o cromo substitui totalmente os íons Fe<sup>3+</sup> nesta posição, teremos que a magnetização teórica (característica intrínseca) calculada da rede dos espinélios NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>1,5</sub>Cr<sub>0,5</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>1,0</sub>Cr<sub>1,0</sub>O<sub>4</sub> é 16 μ<sub>B</sub>, 8 μ<sub>B</sub> e 0 μ<sub>B</sub>, respectivamente. Portanto, uma redução drástica nas propriedades magnéticas quando da substituição simultânea do cromo por ferro na rede espinélio da ferrita de níquel é esperado. Por outro lado, é sabido que as características extrínsecas como tamanho de grão e/ou partícula influenciam a área de domínio magnético e podem contribuir para o aumento da magnetização, pois quanto maior o tamanho da partícula e/ou dos grãos, menor o número de barreiras, favorecendo uma maior magnetização. Neste trabalho, verificamos que o aumento da concentração de cromo levou a um crescimento do tamanho da partícula, porém, com relação à magnetização, observamos uma queda acentuada e um aumento no campo coercivo, o que indicou que a característica intrínseca prevaleceu. Assim, ficou evidente a influência significativa do cromo em substituição aos íons de ferro na rede da ferrita de níquel tanto na síntese, quanto nas características morfológicas e magnéticas dos nanopós sintetizados em microondas.

## CONCLUSÃO

A síntese por reação de combustão assistida em

microondas foi favorável para a obtenção de pós nanocristalinos de ferritas de Ni dopadas com cromo. Todas as composições estudadas apresentaram apenas a formação da fase cristalina cúbica do espinélio inverso NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. O aumento da concentração de cromo proporcionou aumento da temperatura e redução do tempo de chama de ignição, o que interferiu diretamente nas características estruturais das nanopartículas, causando redução da magnetização de saturação e aumento do campo coercivo.

Os sistemas de ferritas estudados (NiCr<sub>x</sub>Fe<sub>(2-x)</sub>O<sub>4</sub>, x = 1,0, 0,5 e 0% mol de Cr<sup>3+</sup>) apresentaram características magnéticas diferenciadas, de acordo com a quantidade de dopante utilizado, permitindo o uso desses materiais como magnéticos moles (permeável) e intermediários (meio de gravação magnética), com ciclos de histerese relativamente estreitos.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro (Proc. 05/60095-9) e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

## REFERÊNCIAS

- [1] A. Verma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, P. Kishan, J. Magn. Mater. **208** (2000) 13-19.
- [2] K. Kondo, T. Chiba, S. Yamada, J. Magn. Mater. **254-255** (2003) 541-543.
- [3] A. C. F. M. Costa, E. Tortella, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminami, J. Metastable and Nanocryst. Mater. **14** (2002) 57-63.
- [4] Y. Zhang, G. C. Stangle, J. Mater. Res. **9**, 8 (1994) 1997-2004.
- [5] A. C. F. M. Costa, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos (2002).
- [6] A. C. F. M. Costa, R. H. G. A. Kiminami, M. R. Morelli, J. Mater. Sci. **42** (2007) 779-783.
- [7] M. A. F. Ramalho, A. C. F. M. Costa, L. Gama, R. H. G. A. Kiminami, E. P. Hernandez, D. R. Cornejo, S. M. Rezende, Mater. Sci. Forum **530-531** (2006) 637-642.
- [8] A. C. F. M. Costa, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminami, Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics, Handbook of Nanoceramics and their Based Nanodevices Ed. Am. Sci. Publ. (2008).
- [9] C. Otero Areán, M. Penarroya Mentrui, A. J. López López, J. B. Parra, Physicochem. Eng. Aspects **180** (2001) 253-258.
- [10] P. Cesteros, F. Salagre, J. E. Medina, Sueiras, Chem. Mater. **12** (2000) 331.
- [11] F. Meyer, R. Hemplemann, S. Mathur, M. Veith, J. Mater. Chem. **9** (1999) 1955.
- [12] S. Ono, S. Hironi, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 10 (1997) 2533.
- [13] T. Minami, J. Alloys Compds. **315** (2001) 123-128.
- [14] Y. Zhang, G. C. Stangle, J. Mater. Res. **9**, 8 (1994) 1997-2004.
- [15] Yen-Pei Fu, Yu-Hsiu Su, She-Huang Wu, Cheng-

Hsiung Lin, J. Alloys Compds. **426** (2006) 228-234.

[16] N. S. L. S. Vasconcelos, V. Bouquet, S. M. Zanetti, E. R. Leite, E. Longo, M. I. Bernardi, A. Perrin, M. Guilloux-Viry, J. A. Varela, Cerâmica **50** (2004) 128-133.

[17] R. H. G. A. Kiminami, M. R. Morelli, D. C. Folz, D. E. Clark, Am. Ceram. Soc. Bull. **70**, 3 (2000) 63-67.

[18] R. H. G. A. Kiminami, KONA Powder and Particle, **19** (2001) 156-165.

[19] S. R. Jain, K. C. Adiga, V. Pai Verneker, Combustion and Flame **40** (1981) 71-79.

[20] A. C. F. M. Costa, L. Gama, R. H. G. A. Kiminami, M.

A. F. Ramalho, C. O. Paiva-Santos, V. H. S. Utuni, Effect of substituting chromium in nickel ferrite: synthesis and characterization, Proc. Fourth Int. Latin-American Conf. Powder Technology, S. Paulo, SP (2003) cd-rom, p. 1297-1298.

[21] S. M. Rezende, A física de materiais e dispositivos eletrônicos, Ed. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE (1991) 922-924.

[22] R. C. O'Handley, Modern Magnetics Materials: Principles and Applications. New York: John Wiley & Sons, Inc. (1999).

(*Rec.* 27/03/2008, *Ac.* 20/06/2008)