

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. Costa¹, P. Sarubo-Junior³, D. A. Vieira¹, V. J. Silva¹, T. S. Barros¹,
D. R. Cornejo², R. H. G. A. Kiminami³

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

²Instituto de Física, Universidade de S. Paulo, S. Paulo, SP, 05508-900

³Departamento 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 Cr³⁺ nas proporções de x = 0; 0,5 e 1 no sistema NiCr_xFe_{2-x}O₄ 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 Cr³⁺ concentration on the NiCr_xFe_{2-x}O₄ 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 á 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 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 Cr^{3+} , respectivamente. A temperatura máxima e o tempo da chama de combustão foram determinados em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum GX (± 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 2θ de 10 a 60° 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_{BET} é o diâmetro esférico equivalente (nm), D_i a

densidade teórica da ferrita (g/cm^3) e S_{BET} a área superficial (m^2/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 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 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 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 NiFe_2O_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 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 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 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.

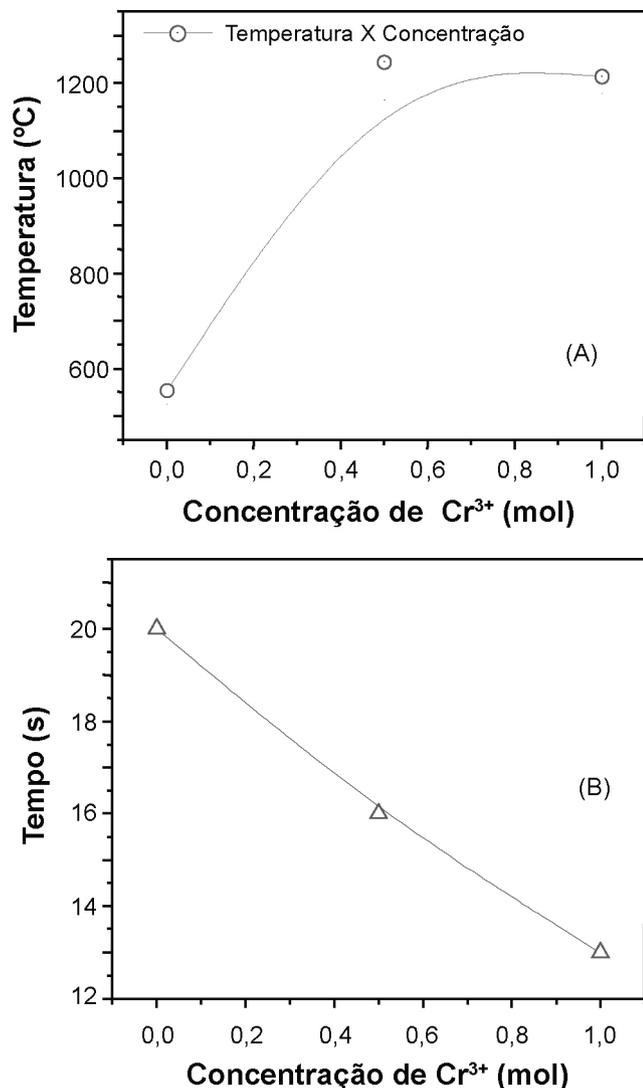


Figura 1: Temperatura da chama de combustão (a) e tempo de chama (b) das ferritas de níquel dopadas com cromo com composição de $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{O}_4$, $x = 1,0; 0,5$ e 0% mol de Cr^{3+} , obtidas por reação de combustão em forno de microondas.

[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 $0 \text{ mol}\%$ 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

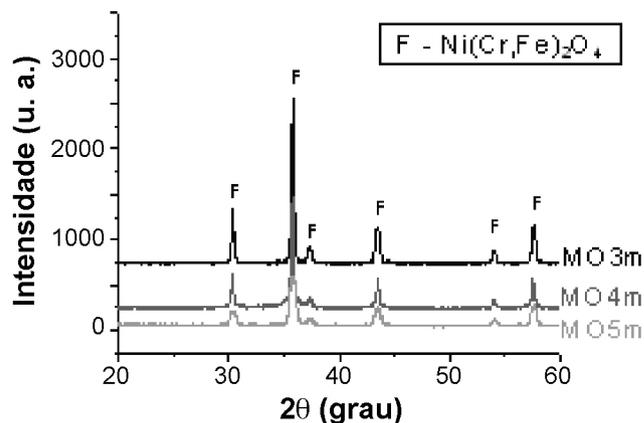


Figura 2: Difratomogramas de raios X dos nanopós de ferrita de níquel dopados com cromo obtidos por reação de combustão em forno microondas.

[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 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 Cr^{3+} na ferrita de níquel (NiFe_2O_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 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
	NiFe_2O_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) [m^2/g]	72,8	68,7	20,0
Tamanho de partícula* [nm]	15	16	55

* valor calculado

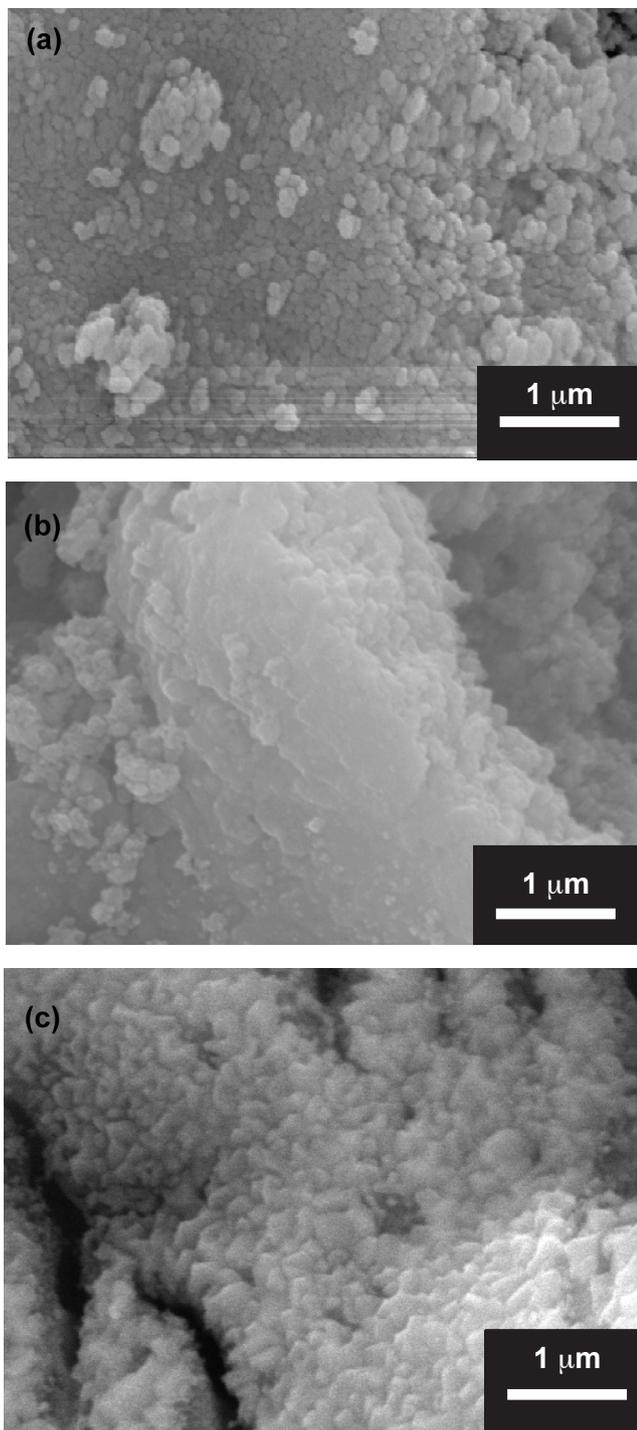


Figura 3: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos nanopós de ferritas dopadas com cromo: (a) M0 (NiFe_2O_4), (b) M0,5 ($\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$) e (c) M1 $\text{NiCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$.
 [Figure 3: SEM micrographs of chromium-doped nickel nanoferrite powders: (a) M0 (NiFe_2O_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

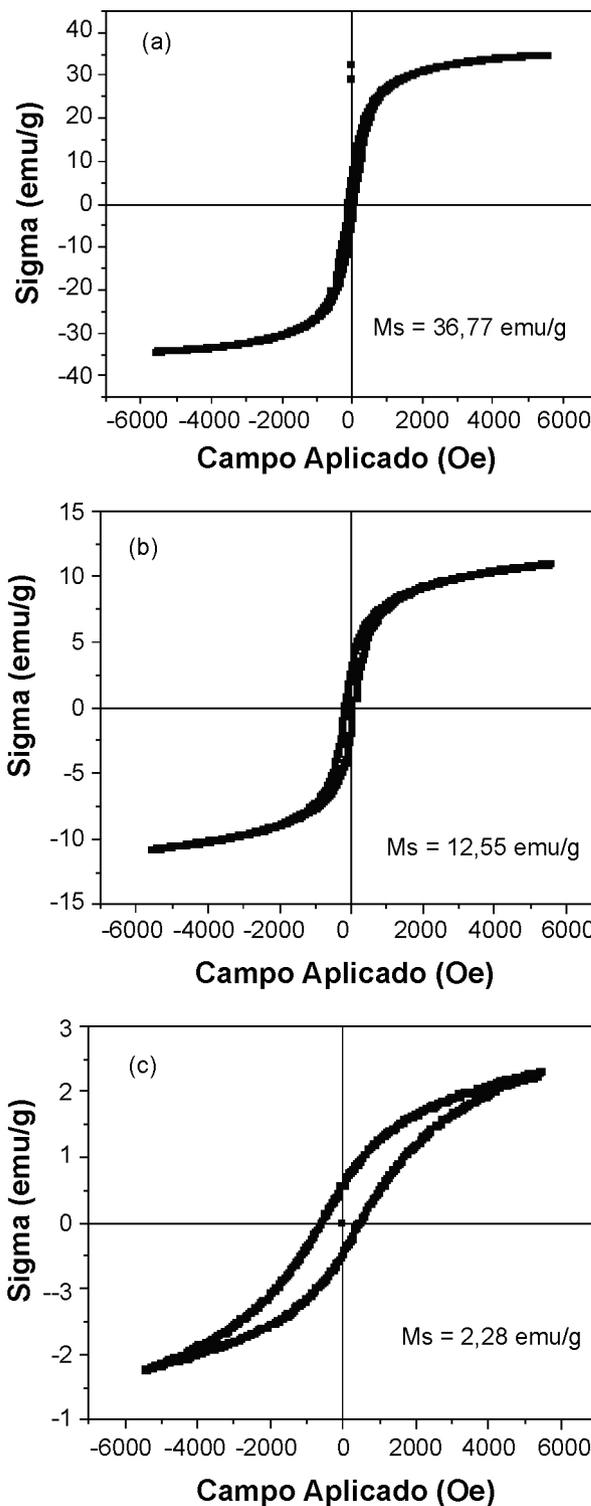


Figura 4: Curva de histerese à temperatura ambiente dos nanopós de ferritas de níquel dopadas com cromo: (a) M0 (NiFe_2O_4), (b) M0,5 ($\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$) e (c) M1 ($\text{NiCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$).
 [Figure 4: Room temperature hysteresis loops of chromium-doped nickel nanoferrite powders: (a) M0 (NiFe_2O_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 ₂ O ₄	NiCr _{0,5} Fe _{1,5} O ₄	NiCr _{1,0} Fe _{1,0} O ₄
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_{1-x})[NiFe_{1+x}]O₄, onde os íons de Fe³⁺ estão igualmente distribuídos nas posições tetraédrica e octaédrica da rede. O íon Cr³⁺ é conhecido por ser um elemento paramagnético [21] cujo momento magnético de Bohr é 3 μB. O Fe³⁺ e o Ni²⁺ são magnéticos, com momento magnético de Bohr 5 μB e 2 μB, respectivamente. Considerando a forte preferência do íon Cr³⁺ pela posição octaédrica da rede espinélio [22] e supondo que o cromo substitui totalmente os íons Fe³⁺ nesta posição, teremos que a magnetização teórica (característica intrínseca) calculada da rede dos espinélios NiFe₂O₄, NiFe_{1,5}Cr_{0,5}O₄ e NiFe_{1,0}Cr_{1,0}O₄ é 16 μ_B, 8 μ_B e 0 μ_B, 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 NiFe₂O₄. 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_xFe_(2-x)O₄, x = 1,0, 0,5 e 0% mol de Cr³⁺) 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)