

# INFLUÊNCIA DO TIPO DE COMBUSTÍVEL SOBRE $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ NANOCRISTALINA OBTIDA A PARTIR DA SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

Da Dalt, S.; Bergmann, C. P.  
Laboratório de Materiais Cerâmicos - LACER, Escola de Engenharia, Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul  
Av. Osvaldo Aranha 99, sl. 705C, CEP 90035-190, Porto Alegre, RS, Brasil  
E-mail: [silvana.da.dalt@ufrgs.br](mailto:silvana.da.dalt@ufrgs.br)

## RESUMO

*Este trabalho investigou o efeito de diferentes combustíveis empregados sobre as propriedades estruturais da composição estequiométrica de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtida a partir da síntese por combustão. Soluções precursoras foram preparadas a partir do nitrato de ferro nonahidratado e nitrato de níquel hexahidratado, e dos agentes complexantes anidrido maleico, ácido oxálico e sacarose. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios-X, para determinação de fases e tamanho de cristalito pelo método single-line; área superficial específica (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para análise morfológica dos pós. Os resultados indicam que a fase  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  pode ser obtida após tratamento térmico de  $800^\circ\text{C}$ , com tamanho de partícula de aproximadamente 60nm.*

Palavras-chaves: espinélios, ferritas magnéticas, síntese por combustão, DRX.

## 1. INTRODUÇÃO

Os óxidos binários de ferro ou ferritas com estrutura cúbica do tipo  $\text{A}^{2+}(\text{B}^{+3})_2\text{O}_4$ , comumente conhecidas por estruturas do tipo espinélio, pois advêm originalmente do mineral espinélio aluminato de magnésio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  <sup>(1)</sup>, são materiais inorgânicos com importante aplicação industrial. As ferritas-espinélio, em particular, compõem um importante grupo de materiais ferrimagnéticos com as mais diversificadas aplicações tecnológicas, que envolvem as áreas de biologia, eletrônica, transportes e tecnologia da informação, tal como o armazenamento de dados utilizando materiais de alta densidade, ferrofluidos, magnetos de refrigeração <sup>(2,3)</sup>, RAMs (Radar Absorbing Materials) que absorvem e dispersam a energia eletromagnética

<sup>(4)</sup>, e pigmentos estáveis a altas temperaturas ( $T > 1000^{\circ}\text{C}$ ) empregados na coloração de porcelanas e cerâmicas em geral <sup>(5)</sup>. Tais aplicações têm motivado estudos no desenvolvimento de novas técnicas de síntese para produção de óxidos binários magnéticos e ferritas-espínélios, que apresentam novos e diversificados resultados estruturais, morfológicos e magnéticos.

As propriedades estruturais e morfológicas, assim como magnéticas e elétricas de ferritas-espínélio são sensíveis à preparação metodológica adotada durante a síntese <sup>(2)</sup>. Os processos químicos de sínteses mais recentemente utilizados na obtenção destes materiais são co-precipitação, sol-gel, reação por combustão, microemulsão, processo hidrotérmico e método polimérico ou método Pecchini <sup>(3,6,7,8)</sup>, entre outros.

O processo de combustão é uma reação de oxidação-redução na qual o íon  $\text{NO}_3^-$  é oxidante e o grupo carboxila é redutor. Devido ao fato de que as propriedades e os aspectos da aplicação de pós finos dependem fortemente do tamanho das partículas e da morfologia, a preparação de partículas finas bem definidas em tamanho e morfologia tem despertado maior interesse nos últimos anos <sup>(7)</sup>. Neste aspecto, a síntese por combustão se candidata como um método promissor para tal objetivo, pois também agrega resultados como alta área superficial específica, homogeneidade e baixo custo de produção <sup>(9,10)</sup>.

Neste contexto, este trabalho propõe obter pós nanoestruturados de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , a partir da síntese por combustão em solução utilizando três distintos combustíveis, visando um estudo comparativo, a partir da caracterização estrutural e morfológica entre as amostras obtidas.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção das amostras foram utilizados os precursores inorgânicos: nitrato de ferro  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e nitrato de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec), que atuaram como agentes oxidantes, e precursores orgânicos: anidrido maleico (Vetec), ácido oxálico e sacarose (Synth), que desempenharam a função redutora. Todos os precursores utilizados possuem elevada pureza. As soluções preparadas obedeceram à composição estequiométrica entre agentes oxidantes e redutores, segundo a química dos propelentes <sup>(11)</sup>.

Inicialmente os nitratos foram dissolvidos, em *becher* de vidro, em quantidade mínima de água deionizada (suficiente para dissolução) e submetidos à agitação

térmica até aproximadamente 60°C, onde se adicionou o complexante, permanecendo por alguns minutos sob agitação para garantir a homogeneização da solução precursora. Subseqüentemente as soluções, depositadas em um recipiente de aço inox com dimensões de 6 cm de altura e 5 cm de diâmetro, foram levadas ao forno elétrico, tipo mufla (marca Sanchis), pré-aquecido à temperatura de 400°C, onde ocorreu a auto-ignição, desta forma foram obtidas amostras identificadas pela nomenclatura *NF\_AM*, *NF\_AO* e *NF\_S*, contendo como agente complexante anidrido maleico (*AM*), ácido oxálico (*AO*) e sacarose (*S*), respectivamente.

Após a síntese, os pós como-obtidos foram igualmente submetidos a tratamentos térmicos em forno elétrico a 600°C, 800°C e 1000°C por 2h. As nomenclaturas das amostras obtidas foram designadas por *NF\_AM600*, *NF\_AO600*, *NF\_S600* (após tratamento a 600°C); *NF\_AM800*, *NF\_AO800*, *NF\_S800* (após tratamento a 800°C); *NF\_AM1000*, *NF\_AO1000* e *NF\_S1000* (após tratamento a 1000°C).

A caracterização dos pós resultantes após os tratamentos térmicos ocorreu por meio de difração de raios X (DRX) para verificação das fases cristalinas e tamanho de cristalito pelo método *single-line*. Foi utilizado o difratômetro de raios X Siemens, modelo D500 que utiliza radiação de comprimento de onda ( $\lambda = 0.154056$  nm) de Cu-K $\alpha$ . O Autosorb Quantachrome (modelo Nova 1000) foi o equipamento utilizado para as medidas de área superficial específica que utiliza o método de absorção/adsorção de He/Ni – BET (*BRANAUER*, *EMMETT* e *TELLER*). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para análise morfológica dos pós. As micrografias foram registradas a partir de um equipamento Jeol (modelo JSM – 6060).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os difratogramas mostrados na Figura 1 referem-se às amostras *NF\_AM*, *NF\_AO* e *NF\_S* sintetizadas a 400°C. As amostras *NF\_AM* e *NF\_AO* apresentaram fases de óxido de ferro (hematita) e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com diferentes graus de cristalinidade. No entanto a amostra *NF\_S*, enquanto somente sintetizada, não apresentou cristalinidade relevante frente às fases encontradas nas outras amostras.

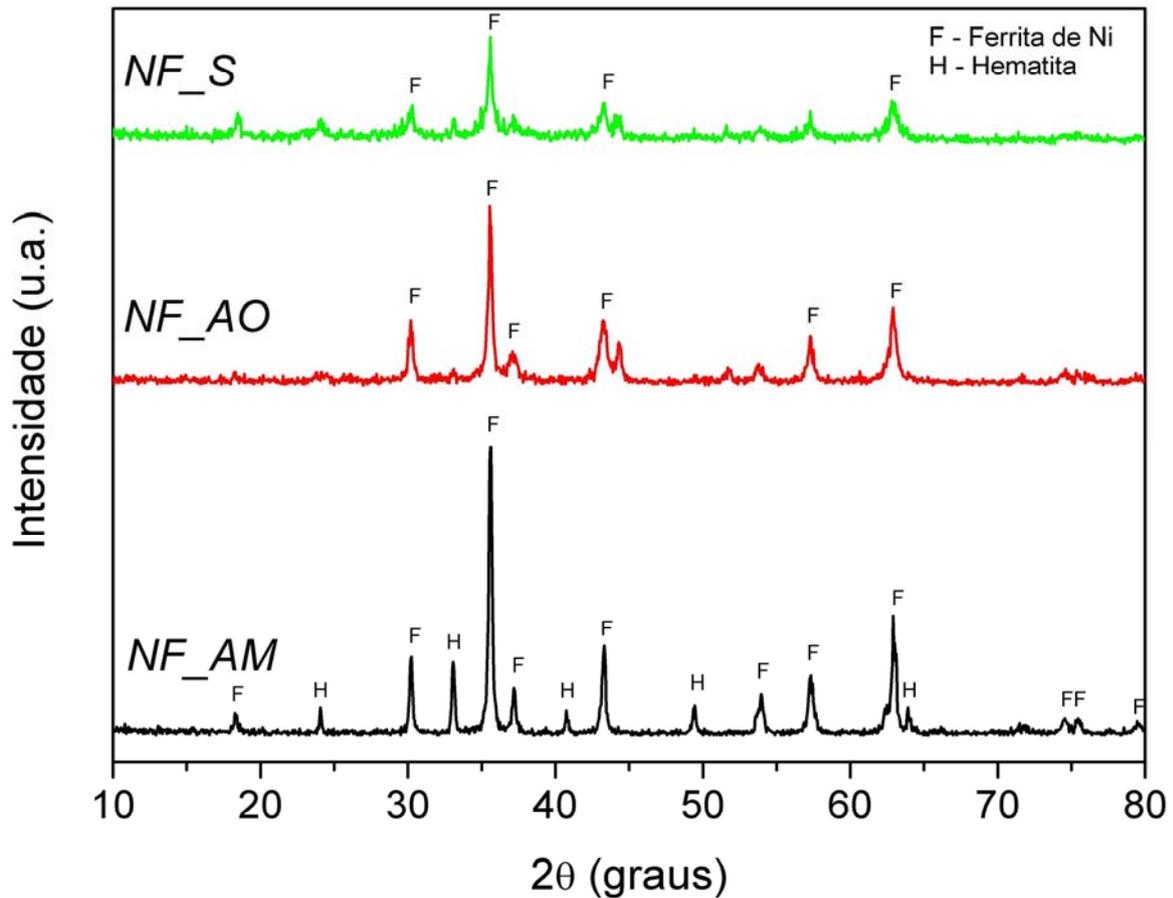


Figura 1 – Difratomogramas as amostras *NF\_AM*, *NF\_AO* e *NF\_S* sintetizadas a 400°C.

A Figura 2 apresenta os difratogramas obtidos das amostras *NF\_AM*, *NF\_AO* e *NF\_S* tratadas termicamente a 600°C, após a síntese. Averiguou-se nestas amostras o aumento no grau de cristalinidade tanto da fase hematita, quanto da fase  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , quando comparadas ao resultado mostrado na Figura 1.

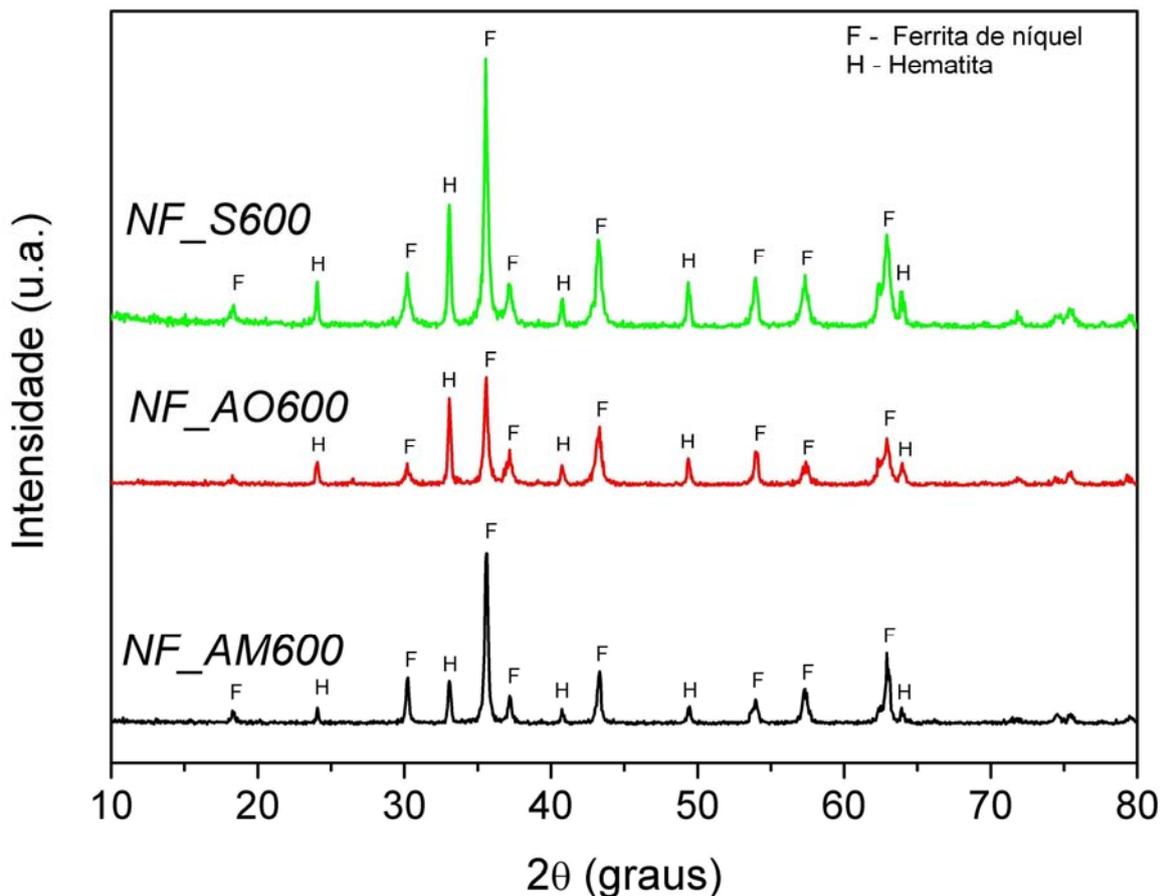


Figura 2 – Difratomogramas as amostras *NF\_AM*, *NF\_AO* e *NF\_S* sinterizadas a 600°C.

Pela Figura 3, pode-se perceber observando os difratogramas das amostras calcinadas a 800°C, que as reações *NF\_AM* e *NF\_AO* apresentam ainda resquícios do óxido de ferro (hematita), enquanto a amostra *NF\_S* apresenta somente a fase desejada, ferrita de níquel. Acredita-se que a sacarose tenha apresentado um melhor desempenho enquanto agente redutor no sentido de complexar de modo mais efetivo os íons metálicos, promovendo a desidratação térmica seguida da decomposição dos nitratos. Isto, provavelmente, evitou a formação de óxidos <sup>(12)</sup>, quando comparado aos demais combustíveis calcinados a mesma temperatura. A maior quantidade de energia associada à sacarose também pode estar relacionada à formação monofásica do pó utilizando este tipo de combustível. A quantidade de energia está promove a liberação de uma maior quantidade de gases durante o processo de síntese, o que elevaria a exotermicidade da reação <sup>(13)</sup>, favorecendo a formação monofásica do espinélio.

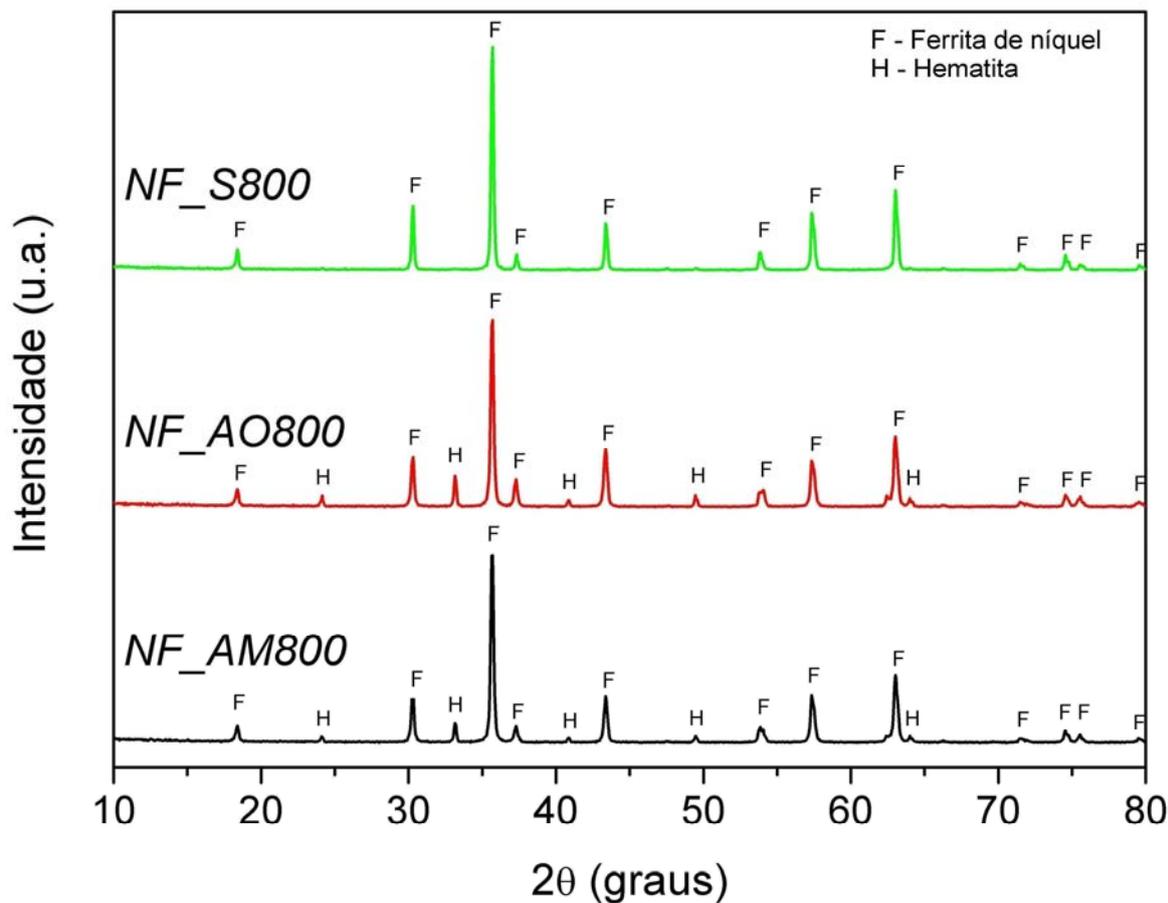


Figura 3 – Difratomogramas as amostras *NF\_AM*, *NF\_AO* e *NF\_S* sinterizadas a 800°C.

A Figura 4 sugere que os pós *NF\_AM* e *NF\_AO* atingiram o estado monofásico da  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  somente após a calcinação a 1000°C. Resultados similares a estes foram também obtidos por Azadmanjiri *et al.* <sup>(7)</sup>, onde somente obtiveram a monofase  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  após a temperatura de calcinação de 1000°C para pós sintetizados sob o método sol-gel/combustão. Contudo o incremento no valor da temperatura de calcinação ocasiona a deterioração das propriedades magnéticas do material <sup>(7)</sup>.

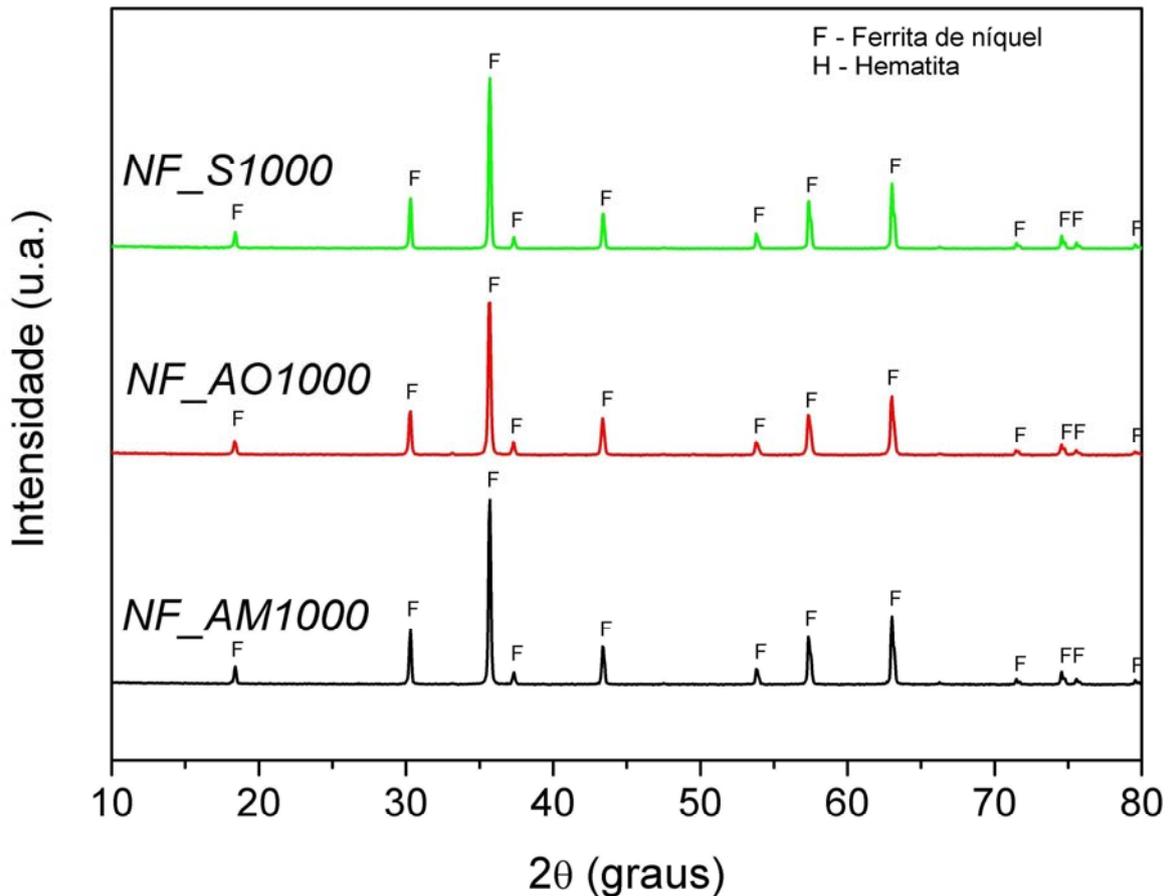


Figura 4 – Difratogramas as amostras *NF\_AM*, *NF\_AO* e *NF\_S* sinterizadas a 1000°C.

O tamanho de cristalito foi determinado pelo pico (220) ou (400) das amostras, a partir dos difratogramas obtidos, utilizando-se o método *single-line*. É possível perceber a partir da Figura 4 que o aumento da temperatura do tratamento térmico ocasiona um considerável aumento no tamanho de cristalito das amostras enquanto o valor da área superficial específica é reduzida. Este comportamento é previsto, visto que o aumento da temperatura propicia o crescimento por coalescimento dos núcleos, ocasionando maiores partículas e reduzindo as interfaces com o meio a procura de um estado de menor energia livre. Por *Single Line*, foi estimado o maior e o menor tamanho de cristalito entre 60 nm e 34,5 nm para as amostras *NF\_AM1000* e *NF\_AO800*, respectivamente. A Tabela 1 sumariza os resultados obtidos para área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e tamanho de cristalito ( $D$ ) dos pós obtidos por SCS, em função da temperatura de tratamento térmico.

Tabela 1 – Medidas da área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e tamanho de cristalito ( $D$ ) dos pós obtidos por SCS.

Amostra	Temperatura (°C)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$D$ (nm)
<i>NF_AM800</i>	800	9,44	38
<i>NF_AO800</i>	800	12,21	34,5
<i>NF_S800</i>	800	6,23	43,5
<i>NF_AM1000</i>	1000	8,71	60
<i>NF_AO1000</i>	1000	10,97	51
<i>NF_S1000</i>	1000	5,16	56

A morfologia dos aglomerados das amostras *NF\_AM*, *NF\_AO* e *NF\_S* sinterizadas a 800°C, obtidas por MEV, está representada na Figura 6, Figura 7 e Figura 8, respectivamente. As amostras das Figuras 6 e 7 apresentam aglomerados de formatos irregulares, e superfície porosa e disforme, contudo a morfologia da amostra *NF\_S800*, mostrada na Figura 8, apresenta-se menos porosa. A formação destes grandes sistemas aglomerados é típica de partículas nanoestruturadas, devido às intensas as forças de atração de van der Waals entre partículas <sup>(14)</sup>.

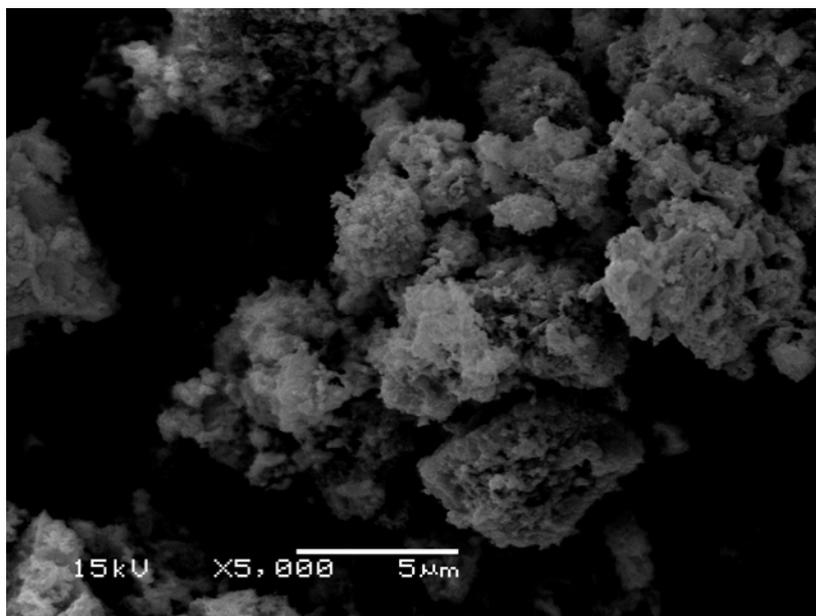


Figura 5 - Micrografia de MEV referente à amostra *NF\_AM800* sinterizada a 800°C.

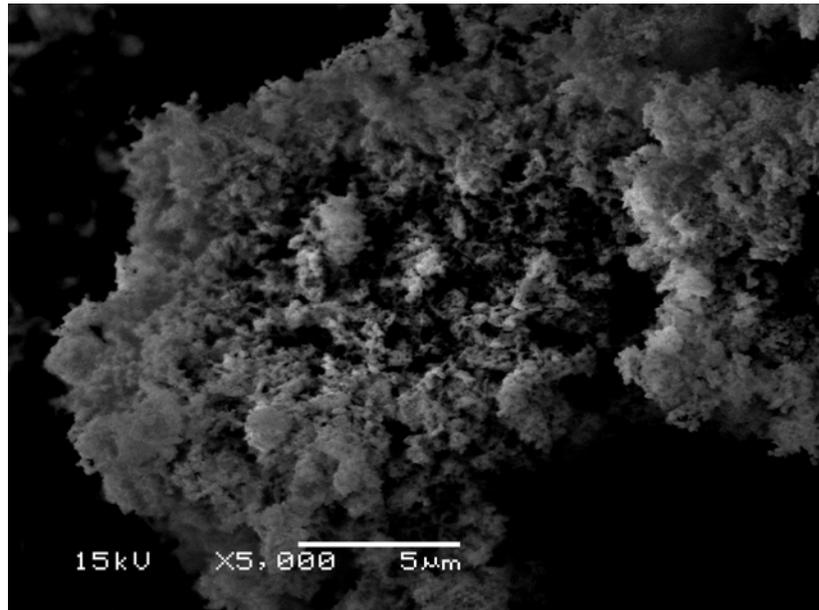


Figura 6 - Micrografia de MEV, referente à amostra *NF\_AO800* sinterizada a 800°C.

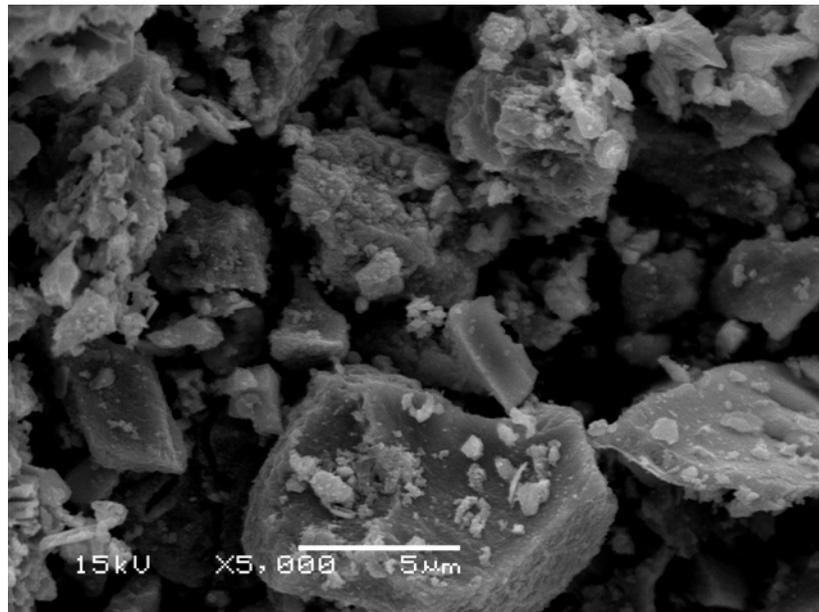


Figura 7 - Micrografia de MEV, referente à amostra *NF\_S800* sinterizada a 800°C.

#### 4. CONCLUSÕES

As caracterizações indicam que o método de síntese empregado foi eficaz na obtenção da fase desejada,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , após tratamento térmico a 800°C para a amostra contendo sacarose. No entanto, as amostras contendo anidrido maleico e ácido oxálico somente atingiram a fase desejada após tratamento térmico a 1000°C. É possível perceber que o aumento na temperatura de sinterização ocasiona uma

intensificação no grau de cristalinidade, assim como o aumento do tamanho de cristalito, o que, em contrapartida, promove uma redução no valor da área superficial específica. O estado de aglomeração observado a partir da análise morfológicas dos pós sinterizados é condizente com resultados encontrados na literatura para produtos de SCS.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao *Centro de Microscopia Eletrônica (CME)* - UFRGS pelo apoio na microscopia eletrônica de varredura e ao CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo apoio financeiro.

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

- (1) Warren, M. C.; Dove, M. T.; Redfem, S. A. T. Disordering of  $MgAl_2O_4$  spinel from first principles. *Mineralogical Magazine* 64(2) (2000) p. 311-317.
- (2) Jiang, J.; Yang, Y. M. Facile synthesis of nanocrystalline spinel  $NiFe_2O_4$  via a novel soft chemistry route. *Materials Letters* 61 (2007) p.4276–4279.
- (3) Zhang, D.; Tong, Z.; Xu, G.; Li, S. Juanjuan Ma. Templated fabrication of  $NiFe_2O_4$  nanorods: Characterization, magnetic and electrochemical properties. *Solid State Sciences* 11 (2009) p.113-117.
- (4) Zhao, H; Sun, X.; Mao, C.; Du, J. Preparation and microwave-absorbing properties of  $NiFe_2O_4$ -polystyrene composites. *Physica B* 404 (2009) p. 69–72.
- (5) Pailhé, N.; Wattiaux, A.; Gaudon, M.; Demourgues, A. Correlation between structural features and vis-NIR spectra of  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  hematite and  $AFe_2O_4$  spinel oxides (A=Mg, Zn). *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 181 (2008) p. 1040-1047.
- (6) Gaudon, M.; Pailhé, N.; Wattiaux, A.; Demourgues, A. Structural defects in  $AFe_2O_4$  (A = Zn, Mg) spinels. *Materials Research Bulletin*, Volume 44 (2009) p. 479-484.
- (7) Azadmanjiri, J.; Seyyed Ebrahimi, S. A.; Salehani, H. K. Magnetic properties of nanosize  $NiFe_2O_4$  particles synthesized by sol-gel auto combustion method. *Ceramics International* 33 (2007) p.1623–1625.

- (8) Chen, X. Y.; Ma, C.; Zhang, Z. J.; NianWang, B. Ultrafine gahnite ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) nanocrystals: Ultrafine gahnite ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties. *Materials Science and Engineering B* 151 (2008) 224–230.
- (9) Dinka, P.; Mukasyan, A.S. In situ preparation of oxide-based supported catalysts by solution combustion synthesis. *Journal Physics and Chemistry B*, Volume 109, 2005, p. 21627-21633.
- (10) Mukasyan, A. S.; Epstein, P.; Dinka, P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 31, 2007, p. 1789-1795.
- (11) Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Verneker, P. V. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxide mixture. *Combustion and Flame*, Volume 40, 1981, p. 71-79.
- (12) Wu, K. H.; Ting, T. H.; Li, M. C.; Ho, W. D. Sol–gel auto-combustion synthesis of  $\text{SiO}_2$ -doped NiZn ferrite by using various fuels. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 298, 2006, p. 25-32.
- (13) Castro, S.; Gayoso, M.; Rodriguez, C. A Study of the Combustion Method to Prepare Fine Ferrite Particles. *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 134, 1997, p. 227-231.
- (14) Buschow, K. H. J. *Handbook of Magnetic Materials*. Volume 8, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1995.

## **ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF FUEL ON $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ NANOCRYSTALLINE OBTAINED BY SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS**

### **ABSTRACT**

*This paper investigates the effect of different fuels used on a structural properties stoichiometric composition of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtained from the combustion synthesis. Precursor solutions were prepared from iron nitrate nonahydrate and nickel nitrate hexahydrate, and complexing agents as maleic anhydride, oxalic acid and sucrose. The samples were characterized by X-ray diffraction to evaluate the presents phases, and crystallite size from single-line method, specific surface area (BET) and*

*scanning electron microscopy (SEM) for morphological analysis of powders. The results indicate that NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> can be obtained after heat treatment at 800 °C with particle size of approximately 60nm.*

Key-words: spinels, magnetic ferrites, combustion synthesis, XRD