



**.UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA  
GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



**INFLUÊNCIA DO COMBUSTÍVEL NA SÍNTESE POR REAÇÃO DE  
COMBUSTÃO DE FERRITAS Ni-Zn**

**Tatiana Silva Barros**

**CAMPINA GRANDE – PB**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

DEZEMBRO/2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DO COMBUSTÍVEL NA SÍNTESE POR REAÇÃO DE**  
**COMBUSTÃO DE FERRITAS Ni-Zn**

**Tatiana Silva Barros**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa  
Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucianna da Gama Fernandes Vieira

CAMPINA GRANDE – PB  
DEZEMBRO/2008

*"A mente que se abre a uma nova  
idéia, jamais voltará ao seu tamanho  
original". Albert Einstein*

*À minha mãe e avó Inês e ao meu  
marido Arthur, os quais amo de todo  
coração, DEDICO este trabalho.*

## **VITAE DA CANDIDATA**

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2007).

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DO MESTRANDO

TATIANA SILVA BARROS

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA  
GRANDE, EM \_\_\_\_\_ de 2008.

Aprovada em \_\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa  
Orientadora – UAEMa/CCT/UFCG

---

Lucianna da Gama Fernandes Vieira  
Orientadora – UAEMa/CCT/UFCG

---

Edson Guedes da Costa  
Examinador – UAEE/CCT/UFCG

---

Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami  
Examinadora – DEMa/UFSCar

CAMPINA GRANDE  
DEZEMBRO/2008

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus e a Nossa Senhora que em todos os momentos de minha caminhada estiveram presentes, iluminando, confortando e dando esperança para prosseguir em busca de meus ideais.

A minha família, em especial a minha avó e mãe Inês que me criou e me fez ser quem sou hoje.

Ao meu marido Arthur pelo apoio e amor incondicional, durante todos os momentos.

As colegas Verônica, Rafaela e Débora que trabalharam e/ou me acompanharam no laboratório durante o decorrer da pesquisa.

A professora Ana Cristina pela orientação nos trabalhos realizados.

A Prof. Dr. Daniel Reynaldo Cornejo pelos ensaios de medidas magnéticas.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami pelos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e distribuição granulométrica.

Ao CNPq e a RENAMI/CNPq pelo apoio financeiro.

E a todos que direta ou indiretamente deram sua contribuição para a realização desta conquista.

# INFLUÊNCIA DO COMBUSTÍVEL NA SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DE FERRITAS Ni-Zn

## RESUMO

Neste trabalho sintetizou-se ferritas Ni-Zn por reação de combustão usando como combustíveis uréia, glicina e mistura 1:1 de ambos, visando-se avaliar a influência dos mesmos na característica estrutural, morfológica e magnética dos pós. A composição estequiométrica foi estabelecida de acordo com os conceitos da química dos propelentes. Durante a síntese foi medida a temperatura e o tempo da chama de combustão. Os pós obtidos foram caracterizados por: DRX, EDX, adsorção de N<sub>2</sub>, distribuição granulométrica, MEV e AGM. Os resultados de caracterização mostram que para todas as composições houve a formação da fase ferrita Ni-Zn com traços de fases secundárias ZnO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O tamanho do cristalito, a área superficial e o diâmetro mediano dos aglomerados foram de 15; 36 e 31 nm; 67,23; 2,97 e 3,72 m<sup>2</sup>/g, e de 1,3; 6,4 e 11,3 μm para as composições com uréia, mistura 1:1 e glicina, respectivamente. A magnetização de saturação e o campo coercitivo para composição preparada com glicina foi 63% e 27%; 10% e 5% maior que as composições preparadas usando uréia e mistura 1:1 de uréia:glicina como combustível, respectivamente. A composição com uréia apresentou a formação de aglomerados de formato aproximadamente esférico, menores que 0,1 μm e com tamanho máximo em torno de 2 μm, enquanto que a composição usando a glicina e mistura 1:1 apresentou aglomerados de aspecto de esponja porosa e de formato irregular menor que 50 μm, mais também formou aglomerados menores de 3 e 1 μm, respectivamente. A composição sintetizada com mistura 1:1 de uréia:glicina mostrou características estruturais, morfológicas e magnéticas mais próxima da glicina, indicado, assim, que as características físico-químicas da glicina foram predominante na característica final dos pós. A composição obtida com uréia apresentou melhores nanocaracterísticas, tais como tamanho de cristalito, tamanho de partícula e área superficial, porém baixa magnetização de saturação. O melhor resultado de magnetização de saturação foi de 74,29 emu/g observado para a composição com glicina.

## INFLUENCE OF THE FUEL IN THE SYNTHESIS BY COMBUSTION REACTION OF Ni-Zn FERRITES

### ABSTRACT

In this work the Ni-Zn ferrites were synthesized by combustion reaction using as fuels the urea, glycine and a mixture 1:1 from both, aiming to evaluate the influence of the fuels in the structural, morphologic and magnetic characteristics of the powders. The stoichiometric composition was established according to the concepts of the chemistry of propellants. The powders were characterized by: XRD, EDX, nitrogen adsorption (BET), grain size distribution, SEM and AGM. The results of characterization of the powders showed that all the compositions presented the formation of the phase Ni-Zn ferrite with traces of secondary phases ZnO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The crystallite size, the surface area and the agglomerates medium diameter were 15, 36 and 31 nm; 67.23, 2.97 and 3.72 m<sup>2</sup>/g, and 1.3, 6.4 and 11.3 μm for the compositions with urea, mixture 1:1 and glycine, respectively. The saturation magnetization and the coercive field for prepared composition using glycine as fuel was 63% and 27%; 10% and 5% larger than the for the compositions with urea and mixture 1:1 of urea:glycine as fuel, respectively. The composition with urea presented the formation of agglomerates approximately in form spherical, smaller than 0,1 μm and with maximum size around 2 μm, while for the glycine and mixture 1:1, it was observed agglomerates of aspect of porous sponge and irregular form minor than 50 μm. It was observed too smaller agglomerates of 3 and 1 μm, respectively. The synthesized composition with mixture 1:1 of urea:glycine showed structural, morphologic and magnetic characteristics similar to the glycine, indicating that the physicochemical characteristics of the glycine were predominant in the final characteristic of the powders. The produced powders with urea presented better nanocharacteristics, such as crystallite size, particle size and surface area, however they presented lower saturation magnetization. The best result of saturation magnetization was 74.29 emu/g observed for composition with glycine.

## PUBLICAÇÕES

**BARROS, T. S.**; VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; SANTOS, R. L. P.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M. O efeito de combustíveis na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2008. v. CDROM. p. 1-12.

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; SANTOS, R. L. P.; **BARROS, T. S.**; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação da potência do forno microondas na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2008. v. CDROM. p. 1-10.

**BARROS, T. S.**; VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação das condições de aquecimento na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais - CBECiMat, 2008, Porto de Galinhas - PE. Anais do 18º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2008. CDROM: aceito.

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; SANTOS, R. L. P.; **BARROS, T. S.**; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Ferritas Ni-Zn sintetizadas por reação de combustão em microondas: avaliação da potência e tempo de exposição. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais - CBECiMat, 2008, Porto de Galinhas - PE. Anais do 18º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2008. CDROM: aceito.

COSTA, A. C. F. M.; SARUBO-JUNIOR, P.; VIEIRA, D. A.; SILVA, V. J.; **BARROS, T. S.**; CORNEJO, D. R. ; KIMINAMI, R. H. A. G. . Síntese por reação de combustão em forno microondas de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. Cerâmica, 2008.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xv
CAPÍTULO I	
1. Introdução.....	17
CAPÍTULO II	
2. Objetivos.....	20
2.1. <i>Objetivos Gerais</i> .....	20
2.2. <i>Objetivos Específicos</i> .....	20
CAPÍTULO III	
3. Revisão Bibliográfica.....	22
3.1. <i>Ferritas Espinélio</i> .....	22
3.2. <i>Métodos de Obtenção de Ferritas Ni-Zn</i> .....	26
3.3. <i>Reação de Combustão</i> .....	33
3.4. <i>Combustíveis (Uréia e Glicina)</i> .....	38
3.5. <i>Magnetismo</i> .....	47
CAPÍTULO IV	
4. Materiais e Métodos.....	56
4.1. <i>Materiais</i> .....	56
4.2. <i>Métodos</i> .....	56
4.2.1. Síntese dos Pós.....	56
4.2.2. Tempo e Temperatura.....	60
4.2.3. Caracterização.....	61
4.2.3.1. <u>Caracterização Estrutural</u> .....	61
4.2.3.1.1. <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	61
4.2.3.1.2. <i>Análise Química por Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)</i> .....	62

4.2.3.2. <u>Caracterização Morfológica</u> .....	62
4.2.3.2.1. <i>Absorção de Nitrogênio</i> .....	62
4.2.3.2.2. <i>Distribuição Granulométrica</i> .....	62
4.2.3.2.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	63
4.3.3.3. <u>Caracterização Magnética</u> .....	63
<b>CAPÍTULO V</b>	
<b>5. Resultados e Discussão</b> .....	64
<b>CAPÍTULO VI</b>	
<b>6. Conclusões</b> .....	84
<b>CAPÍTULO VII</b>	
<b>7. Sugestões para Pesquisas Futuras</b> .....	86
<b>CAPÍTULO VIII</b>	
<b>8. Referências Bibliográficas</b> .....	87
<b>CAPÍTULO IX</b>	
<b>9. Anexos</b> .....	97

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura cristalina de um espinélio inverso, $MFe_2O_4$ .....	23
Figura 2 – Reação de Combustão para o sistema $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ usando o combustível glicina.....	34
Figura 3 – Estrutura molecular da uréia. (a) modelo 3D (b) molécula.....	39
Figura 4 – Estrutura Molecular da Glicina. (a) modelo 3D (b) molécula.....	40
Figura 5 – Configuração eletrônica do átomo e íon de ferro.....	50
Figura 6 – Densidade do fluxo magnético em função da força do campo magnético.....	54
Figura 7 – Curvas esquemáticas de magnetização para um material magnético mole e um duro.....	55
Figura 8 – Fluxograma de obtenção dos pós produzidos com os combustíveis: uréia, glicina e mistura 1:1 de ambos.....	58
Figura 9 – Imagens da reação de combustão usando uréia como combustível. (a) Reagentes pesados no cadinho de sílica vítrea, (b) cadinho sobre a resistência espiral ( $\pm 600^\circ C$ ), (c) liberação de gases antes de ocorrer à chama, (d) chama da combustão pouco intensa e de cor amarela, (e) produto da reação: flocos porosos e (f) pó de ferrita Ni-Zn de coloração marrom.....	60
Figura 10 – Imagens das cores da chama durante a reação de combustão para as composições NU (uréia), NG (glicina) e NUG (uréia-glicina).....	65
Figura 11 – Temperatura em função do tempo de reação para composições NU, NG e NUG obtidos por reação de combustão com diferentes combustíveis.....	66
Figura 12 – Difratogramas de raios-X dos pós produzidos com os combustíveis: uréia (NU), glicina (NG) e mistura 1:1 de ambos (NUG).....	70
Figura 13 – Espectros de fluorescência de raios-X dos pós produzidos com os combustíveis: (a) uréia (NU), (b) glicina (NG) e (c) mistura 1:1 de ambos (NUG).....	71
Figura 14 – Distribuição granulométrica para os aglomerados das composições NU (a), NG (b) e NUG (c) dos pós de ferrita Ni-Zn obtidos pelo método de reação por combustão.....	75

Figura 15 – Micrografias do pó de ferrita Ni-Zn obtida por reação de combustão usando uréia como combustível (NU). (a) aumento 2k e (b) aumento 20k.....	76
Figura 16 – Micrografias do pó de ferrita Ni-Zn obtida por reação de combustão usando glicina como combustível (NG). (a) aumento 2k e (b) aumento 20k....	77
Figura 17 – Micrografias do pó de ferrita Ni-Zn obtida por reação de combustão usando glicina como combustível a mistura 1:1 em proporção mássica de uréia:glicina (NUG) (a) aumento 2k e (b) aumento 20k.....	78
Figura 18 - Histerese Magnética do pó obtido por reação de combustão com uréia como combustível.....	80
Figura 19 - Histerese Magnética do pó obtido por reação de combustão com glicina como combustível.....	80
Figura 20 - Histerese Magnética do pó obtido por reação de combustão com uréia-glicina como combustível.....	81

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição eletrônica e momento magnético de importantes íons.....	51
Tabela 2 – Códigos, combustíveis e quantidades de reagentes usados na reação de combustão de ferritas Ni-Zn.....	59
Tabela 3 – Características das sínteses com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão.....	66
Tabela 4 – Cristalinidade, tamanho de cristalito, microdeformação e parâmetros de rede dos pós preparados com diferentes combustíveis.....	69
Tabela 5 – Composições químicas dos pós produzidos com os combustíveis: (a) uréia (NU), (b) glicina (NG) e (c) mistura 1:1 de ambos (NUG).....	72
Tabela 6 – Área Superficial ( $S_{BET}$ ), tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ), tamanho de cristalito ( $D_{DRX}$ ) e a relação de $D_{BET}/D_{DRX}$ para as ferrita Ni-Zn as amostras NU, NG e NUG.....	73
Tabela 7 – Parâmetros de histerese dos pós de composições NU, NG e NUG dos pós de ferrita Ni-Zn.....	81

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

$\alpha$  – parâmetro do fitting

AFM – microscopia de força atômica

AGM – Magnetômetro de gradiente alternado

BET – Brunauer, Emmett e Teller

**B** – indução magnética

$B_R$  – densidade de fluxo remanescente ou remanente

$B_S$  – densidade de fluxo magnético de saturação

$D_{BET}$  – diâmetro esférico equivalente (nm);

$D_{DRX}$  – tamanho de cristalito calculado a partir dos dados de DRX

$D_t$  – densidade teórica ( $\text{g/cm}^3$ );

DRX – difração de raios-X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

FTIR – espectroscopia de infravermelho

$\emptyset$  – parâmetro de razão equivalente

$\emptyset_s$  – razão estequiométrica

$\emptyset_m$  – razão de mistura

$\emptyset_e$  – coeficiente estequiométrico

$H_c$  – Campo coercitivo ou coercitivo

**H** – campo magnético

HMT – hexametiltetramina

**L** – momentum angular

MAV – magnetometria de amostra vibrante

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MHz – Megahertz

$\mu\text{m}$  – Micrometro

**M** – Magnetização

$M_s$  - Magnetização de saturação

$\mu$  – Momento magnético

$\mu_0$  – Permeabilidade magnética no vácuo

$n$  – Quantidade do combustível em moles

NU – Código da composição da ferrita usando uréia como combustível

NG – Código da composição da ferrita usando glicina como combustível  
NUG – Código da composição da ferrita usando a mistura uréia:glicina em proporção mássica como combustível  
nm – Nanômetro  
OB – Balanço de oxigênio  
 $p$  – Momentum linear  
Q – Fator de qualidade  
RAM – Material absorvedor de radiação eletromagnética  
 $r$  – Vetor posição  
 $S_{BET}$  – Área superficial ( $m^2/g$ )  
TFTA – Triazina tetraformol  
 $\chi$  – Susceptibilidade magnética

## 1. Introdução

As ferritas são óxidos pertencentes ao grupo  $AB_2O_4$  que exibem uma indução magnética espontânea na ausência de um campo magnético externo e formam uma classe predominante entre as cerâmicas magnéticas. São materiais estáveis termicamente e quimicamente, de baixo custo, de fácil processamento, boas propriedades magnéticas, baixa perda dielétrica e elevada resistividade elétrica. Nestes materiais, o principal componente é o  $Fe_2O_3$ , o qual participa em torno de 70% da composição total. Os 30% restantes podem ser constituídos de óxidos de outros metais de transição interna e/ou externa divalente e trivalente.

Usualmente, os pós de diversos sistemas de ferritas têm sido preparados pelo método convencional cerâmico, que é a mistura de óxidos precursores a úmido em moinhos de bolas, seguido de posteriores etapas de compactação (prensagem) e de sinterização para obtenção do produto final. Este método de mistura de óxidos, apesar de ser o mais utilizado industrialmente e cientificamente, e o mais economicamente viável, apresenta alguns inconvenientes durante a síntese, tais como falta de controle da homogeneidade e pureza, principalmente por utilizar processos de mistura e moagem (COSTA, 2002). Assim, para minimizar estes problemas outros métodos de obtenção de pós por meio úmido, têm sido usados visando à preparação de produtos de elevado desempenho com relação as suas propriedades térmicas, mecânicas, elétricas e principalmente magnéticas (LINHARES et al., 2004).

Dentre os métodos de obtenção de pós de ferritas, a síntese por reação de combustão destaca-se como um método seguro, rápido, de custo relativamente baixo (levando-se em conta que não necessita de aparelhagem sofisticada), eficiente na obtenção de partículas com tamanho nanométrico e possibilita a reprodução em bateladas em escala piloto. Dependendo das condições em que a síntese é realizada, ou seja, teor e tipo de combustível (uréia, glicina, ácido cítrico, anilina, carbohidrazina, etc.), tipo de recipiente

(becker, cadinho de sílica vítrea, cadinho de porcelana, cadinho de aço inox, etc.) e fonte externa de aquecimento (forno tipo mufla, placa de aquecimento, manta aquecedora, forno microondas, etc.), ocorre alterações nos parâmetros de tempo e temperatura de combustão, os quais definem as características estruturais e morfológica finais do pó. Desta forma, garante-se a obtenção de pós de elevada pureza, cristalinos e de fácil desaglomeração, adequados para obtenção de produtos de elevada sinterabilidade, microestruturas uniformes e excelentes propriedades (COSTA et al., 2007; COSTA et al., 2003; BARROS et al., 2006).

Na síntese por reação de combustão, independente do tipo de material (sistema cerâmico) a ser obtido, ou seja, se são materiais óxidos ou não óxidos se faz necessário à utilização de um combustível, para que haja a auto-ignição e combustão. A escolha do combustível ideal para a preparação de pós de um determinado sistema cerâmico, depende principalmente do custo, mas outros fatores são importantes tais como a valência, tamanho da cadeia orgânica, facilidade de utilização e comercialização. Além disso, o tipo e o teor de combustível influencia diretamente a quantidade de gases gerados durante a síntese, o que afeta a temperatura e tempo de chama da combustão, que são parâmetros importantes na reação de combustão e que determinam na maioria das vezes as características estruturais e morfológicas finais dos pós produzidos (COSTA et al., 2008).

A forma de aquecimento utilizada na síntese por reação de combustão mais utilizada faz uso de um forno mufla convencional (PAIVA, 2005). Porém nos últimos anos pesquisadores tem relatado a utilização de placa quente e energia microondas como fonte de aquecimento externo para ativar este processo de forma a produzir a combustão (MENEZES, 2005; BARROS et al., 2006). Nesta pesquisa, uma alternativa promissora e inovadora para o aquecimento externo da reação, faz uso de uma resistência em forma de espiral exposta à atmosfera, a qual resulta em uma alternativa viável e de baixo custo, de simples construção e que atinge temperaturas de aproximadamente 600°C.

Diante do que foi exposto anteriormente, percebe-se que o entendimento dos métodos de síntese química a úmido para obtenção de pós de ferritas Ni-Zn, já se encontram bastantes avançados e consolidados. Porém, o efeito da

utilização de combustíveis diferentes e a mistura de ambos, como também, o uso de uma placa cerâmica com resistência em forma de espiral exposta à atmosfera como fonte de aquecimento externo para a síntese por reação de combustão, e o efeito destas mudanças nas condições da síntese sobre as características estruturais, morfológicas e magnéticas dos pós de ferrita Ni-Zn, são o grande destaque, e, portanto, constituem a principal contribuição desta dissertação.

## 2. Objetivos

### 2.1. *Objetivos Gerais*

O principal foco da respectiva pesquisa é estudar a influência dos combustíveis: uréia, glicina, e mistura de ambos, como também, o uso do aquecimento em placa cerâmica com resistência em forma de espiral exposta à atmosfera, na síntese por reação de combustão para preparação de pós de ferritas Ni-Zn, e sua subsequente caracterização estrutural, morfológica e magnética.

### 2.2. *Objetivos Específicos*

Para atingir o objetivo principal, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar por reação de combustão com os combustíveis (uréia, glicina e mistura 1:1 em proporção mássica de uréia:glicina) ferritas Ni-Zn visando à obtenção de pós nanométricos e com baixo grau de aglomeração.
- Avaliar a influência do uso do aquecimento em placa cerâmica com resistência em forma de espiral exposta à atmosfera e do tipo de combustível e sua mistura nos parâmetros temperatura de reação, temperatura máxima, tempo e cor de chama de combustão, os quais determinam as características finais estruturais e morfológicas dos pós de ferrita Ni-Zn.
- Caracterizar a estrutura dos pós por difração de raios-X e fluorescência de raios-X.
- Caracterizar morfológicamente os pós por diferentes técnicas, tais como: microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise textural por adsorção de nitrogênio (BET) e distribuição granulométrica.

- Caracterizar magneticamente os pós a partir das curvas de histerese obtida por meio de um magnetômetro de gradiente alternado (AGM).
- Comparar os resultados com os obtidos para as ferritas por outros métodos de síntese química a úmido e com outros sistemas de ferritas sintetizados por reação de combustão, utilizando-se os combustíveis reportados nesta pesquisa.

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Ferritas Espinélio

As ferritas constituem uma classe de compostos químicos com estrutura cristalina do tipo do mineral espinélio ( $MgAl_2O_4$ ), fórmula  $AB_2O_4$ , onde *A* e *B* representam os cátions metálicos nas posições intersticiais de coordenação tetraédrica (coordenação 4) e octaédrica (coordenação 6), respectivamente. Onde, **A** corresponde ao cátion divalente nos interstícios tetraédricos e **B** ao cátion trivalente nos interstícios octaédricos da estrutura cúbica de face centrada formada pelos átomos de oxigênio (SMIT e WIJN, 1959). Por serem materiais cuja origem do magnetismo ocorre por consequência da distribuição dos cátions na rede cristalina, são definidos como materiais ferrimagnéticos de alta resistividade, derivados na maioria de óxidos de ferro tais como: a hematita ( $Fe^{3+}_2O^{-2}_3$ ) e a magnetita ( $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O^{-2}_4$ ), os quais constituem em torno de 70% sua composição. Os 30% restantes podem ser constituídos de óxidos de outros metais de transição interna e/ou externa divalente e trivalente (GOLDMAN, 2006).

As ferritas são usadas em várias aplicações, desde como componentes magnéticos na indústria microeletrônica até como absorvedores de radiação ionizante (eletromagnética) em telecomunicações e blindagens de artefatos (produtos) no setor militar da aeronáutica, exército e marinha. Suas propriedades magnéticas decorrem da existência de íons magnéticos, como Fe, Ni, Co, Mn (transição interna) ou terras raras (transição externa), como Sm, Nd, La, nas posições intersticiais tetraédricas **A** ou octaédricas **B**. As ferritas do tipo espinélio são materiais ferrimagnéticos (ferritas cúbicas) e são representadas estruturalmente pela fórmula química  $MFe_2O_4$  (Figura 1), com o M que é um elemento do metal de transição, por exemplo, ferro, níquel, manganês ou zinco (CALLISTER Jr, 2002).

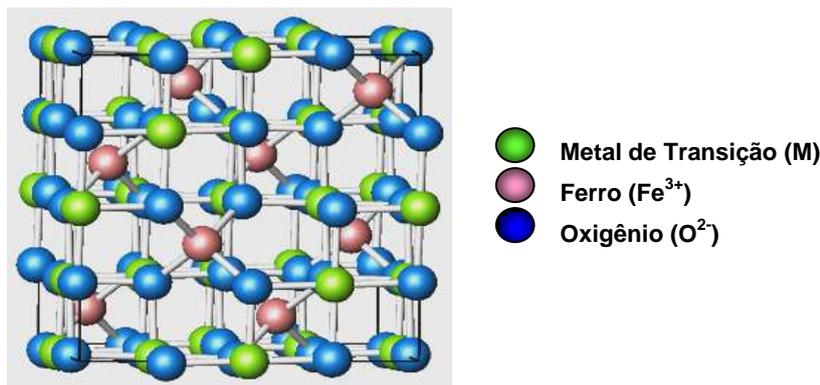


Figura 1 – Representação da estrutura cristalina de um espinélio inverso, MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

As ferritas Ni-Zn de estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, é uma estrutura cúbica de faces centrada de íons de oxigênio formada por oito unidades A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>O<sub>p</sub>, onde m = 1 mol, n = 2 moles e p = 4 moles. **A**, representa 1 mol de um cátion divalente nos interstícios tetraédricos (número de coordenação 4) e **B**, representa 2 moles de um cátion trivalente nos interstícios octaédricos (número de coordenação 6) da estrutura cúbica de face centrada (REZENDE, 1996).

A sua célula unitária é composta por oito sub-redes, onde estão localizadas as posições intersticiais. No total são 64 posições intersticiais de coordenação tetraédrica e 32 posições intersticiais de coordenação octaédrica, destas posições intersticiais, apenas 8 das posições tetraédricas e 16 das posições octaédricas são ocupadas por cátions di e trivalentes (GOLDMAN, 2006), de forma a manter a estabilidade elétrica da rede cristalina. Na ferrita Ni-Zn, as 8 posições tetraédricas são igualmente ocupadas por metade de íons trivalente de ferro e íons divalente de zinco. Por sua vez, as 16 posições octaédricas são ocupadas preferencialmente, por 12 íons de ferro trivalente e 4 íons de níquel divalente, resultando desta forma, em uma estrutura conhecida pelo espinélio inverso, com momento magnético de Bohr teórico estimado para rede de 48 μB (SILVA, 2007; COSTA, 2002; BRITO, 2007; REZENDE, 1996).

As ferritas são como a maioria das outras cerâmicas, mecanicamente consideradas de alta dureza e frágeis (alto módulo de elasticidade, por consequência das fortes ligações iônicas entre seus constituintes). Com relação às propriedades magnéticas, as ferritas são classificadas freqüentemente como materiais magnéticos "moles" e "duros", que se referem à sua baixa ou elevada coercitividade magnética e baixa ou alta perda de

energia por histerese, respectivamente. Com relação à estrutura cristalina são classificadas em três classes: i) espinélio; ii) hexagonais e iii) granadas. Quanto a suas aplicações são largamente utilizadas no campo de dispositivos eletrônicos de rádio frequência, em transformadores e nos eletroímãs eletrônicos, devido à permeabilidade inicial elevada em combinação com uma alta resistividade (HU & YAN, 2005). São estáveis termicamente e quimicamente, de baixo custo, manufaturadas facilmente, têm propriedades magnéticas boas, baixa perda dielétrica e resistividade elétrica elevada (MANGALARAJA et al., 2002).

Baseada na composição química, e na distribuição dos cátions nas posições intersticiais tetraédricas e octaédricas, as ferritas moles podem ser divididas em três categorias: espinélio normal (exemplo, ferrita de zinco), espinélio inverso (exemplo, ferrita de níquel, cobalto e mista de níquel-zinco) e espinélio aleatório ou randômico (exemplo, a ferrita mista manganês-zinco) (COSTA et al., 2008, GAMA, 2003). Em cada uma destas categorias muitas classes de diferentes materiais podem ser manufaturadas mudando a composição química por introdução de dopantes (impurezas) (característica intrínseca) ou modificando a sua estrutura pela introdução de defeitos eletrônicos (pontuais) ou superficiais por meio das condições de síntese ou de processamento (característica extrínseca) (COSTA et al., 2008; MMPA, 2008; CALTUN et al, 2001). Estes materiais ferrimagnéticos moles são assim conhecidos, por possuírem baixa coercividade magnética, elevada resistividade, moderada magnetização de saturação e baixa perda por corrente parasita em operações de alta frequência (10-500 MHz) (LINHARES et al., 2004).

Uma das primeiras aplicações das ferritas demonstra a vantagem imediata obtida com seu uso. As bobinas de telefonia que, antes do uso de todos os materiais magnéticos moles, nesta aplicação, eram robustas e pouco eficientes, obtiveram grandes melhorias, pois os núcleos produzidos a partir das ferritas para estas bobinas, introduzidas na década de 1930, reduziram o tamanho, se não visivelmente o peso, e aumentaram Q (fator de qualidade). Em 1944 a ferrita do tipo mole foi desenvolvida por J. L. Snoek nos laboratórios de Philips nos Países Baixos, durante a Segunda Guerra Mundial (PARKER, 2002).

Os núcleos toroidais de ferrita Ni-Zn são usados em frequências elevadas, tipicamente entre 10 KHz a 1 MHz, visando reduzir perdas, o tamanho físico, e o peso em fontes de alimentação. Um inconveniente da construção dos núcleos toroidais para transformador é o custo mais elevado do bobinamento (SAY, 1984). As ferritas têm um grande e crescente número de aplicações como componentes de circuitos elétricos. Em alguns casos, as ferritas possibilitam maior eficiência, menores volume do dispositivo, baixo custo e são mais fáceis de serem processadas (OWENS, 2007).

Há outros usos para ferritas do tipo mole, tais como sistemas de armazenamento de memória, dispositivos giro-rotacional em microondas, e dispositivos térmicos para interruptor. A literatura também aponta a possibilidade da aplicação deste tipo de ferrita como transdutores magnetoelásticos para a medição de forças e de tensões de compressão e como ferrofluidos e marcadores (sondas) magnéticos (BRITO, 2006; REZENDE, 1996; RUBIM et al., 2001; DIAZ, 2003).

Grande número de pesquisadores (cientistas, estudantes, técnicos, e coordenadores da pesquisa) nas áreas da Física, Química e Ciência dos Materiais estão engajados no estudo de técnicas de processamento visando à melhoria das propriedades e aplicações das ferritas. As ferritas comercialmente estão em uso diário em transformadores e indutores para telefonia, transformadores responsáveis pela varredura em tubos de TV (Flyback), e absorvedores de radiação eletromagnética. O desenvolvimento de dispositivos à base de ferritas para campos de circuitos de computador e de componentes de microondas promete um efeito ainda maior em nosso dia-a-dia em um futuro próximo (OWENS, 2007). No campo da ciência básica as ferritas vêm sendo estudadas com resultados promissores para aplicações como catalisadores heterogêneos em diversos processos químicos (COSTA et. al., 2006 (a); COSTA et. al., 2006 (b); COSTA et. al., 2006 (c)), absorvedores de radiação eletromagnética para diferentes faixas de frequência (COSTA et. al., 2008; SILVA et al, 2007), pigmentos (COSTA et. al., 2008), ferrofluidos (RUBIM et al., 2001) e marcadores magnéticos (DIAZ, 2003).

### 3.2. Métodos de obtenção de Ferrita Ni-Zn

Vários métodos químicos a úmido para a síntese de ferritas têm sido desenvolvidos, tornando-se possível a obtenção, em laboratório, de partículas nanométricas de tamanho uniforme e de alta pureza. Entre os mais estudados tem-se: i) síntese hidrotérmica (DIAS et al., 1997; WANG & KUNG, 2004; BUCKO & HABERKO, 2007); ii) a co-precipitação (JANASI et al., 2000; KÜPFERLING et al., 2005; KIM et al., 2001); iii) plasma térmico (SON et al., 2002; MOHAI et al., 2007); iv) sol-gel (ALBUQUERQUE et al., 1999; NAM et al., 2003; POPOVICI et al., 2003; LIMIN et al., 2006); v) citrato precursores (LIMA et al., 2006; MAI et al., 2005; THAKUR & SINGH, 2003) e vi) síntese por combustão (BARROS, 2005; COSTA et al., 2003; COSTA et al., 2007; SILVA et al., 2006, MANGALARAJA et al., 2002).

A seguir, será apresentado um resumo de trabalhos relacionados a alguns dos métodos utilizados, por diferentes autores, nos últimos anos na obtenção de ferritas Ni-Zn.

Luo et al. (2000) sintetizaram o compósito  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -Fosterita pelo método sol-gel. A relação estequiométrica utilizada foi 0,5:0,5:2:13,5:6,75, para  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , respectivamente. Os pós obtidos foram compactados, na forma de pastilhas de 10 mm de diâmetro e em toróides de 20 mm x 10 mm com espessuras variáveis, por prensagem uniaxial de 2 MPa. As amostras foram calcinadas nas temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100°C por 2h. Os resultados de DRX mostraram que a fase amorfa vai cristalizando e que os cristalitos  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  vão adquirindo forma, com o aumento da temperatura do tratamento térmico. O tamanho de partículas a 900°C foi de aproximadamente 100-200 nm, com cristalização da fase amorfa dominante. À 1000 e 1100°C, as partículas tem aproximadamente 400 nm. As constantes dielétricas são 6,5 para a amostra 900°C e 8-9 para as de 1000 e 1100°C. As perdas dielétricas para todas as amostras foram na ordem de 0,01.

Verma et al. (2000) estudaram as propriedades magnéticas tais como a temperatura de Curie, magnetização de saturação e o fator de perda da permeabilidade de ferritas NiZn preparadas pelo método dos citratos precursores. As composições preparadas e avaliadas foram  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  com

$x = 0,2; 0,35; 0,5$  e  $0,6$  moles de Zn. Amostras das ferritas foram calcinadas nas temperaturas de  $1200$  a  $1400^{\circ}\text{C}$  por  $1$  h. As melhores propriedades foram obtidas para as amostras sinterizadas a  $1200^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ . As vantagens do método de preparação foram: (i) a obtenção de amostras de ferritas com baixo fator de perda relativa,  $\tan(\delta/\mu)$ , da ordem de  $10^{-4} - 10^{-5}$  na escala de frequência  $100$  kHz a  $8$  MHz, dependendo da composição, (ii) redução na temperatura de sinterização e (iii) redução no tempo de sinterização, visto que pelo método convencional de mistura de óxidos são  $3$  h, enquanto pelo método dos citratos é necessário apenas  $1$  h.

Kim et al. (2001) obtiveram pós ultrafinos de  $\text{Ni}_{0,63}\text{Zn}_{0,17}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e filmes finos pelo método sol-gel. As propriedades magnéticas e estruturais foram investigadas com análise térmica termogravimétrica e diferencial (TG-DTA), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Mössbauer, microscopia de força atômica (AFM), e magnetometria de amostra vibrante (MAV). As medidas de TG-DTA mostraram pico exotérmico em  $306^{\circ}\text{C}$ , com perda de peso de  $49\%$ . Os pós da ferrita de NiZnCu que foram queimados acima de  $450^{\circ}\text{C}$  tiveram apenas a estrutura do espinélio e comportamento ferrimagnético. Os pós calcinados em  $250$  e  $350^{\circ}\text{C}$  apresentaram estrutura típica do espinélio e apresentaram natureza paramagnética e ferrimagnética. O comportamento magnético dos pós de ferrita NiZnCu queimados acima de  $550^{\circ}\text{C}$  mostrou que o aumento da temperatura de recozimento causou uma diminuição na coercividade e um aumento na magnetização de saturação. A coercividade máxima e a magnetização da saturação dos pós de ferrita NiZnCu foi  $160$  Oe e  $64$  emu/g, respectivamente. Os filmes finos calcinados a  $650^{\circ}\text{C}$  apresentaram-se monofásicos e com estrutura do espinélio, sem diferenças significativas em suas propriedades magnéticas quando submetidas a campos externos aplicados. A microestrutura dos filmes finos calcinados a  $650^{\circ}\text{C}$  consistiu em grãos esféricos com o tamanho médio de  $120$  e de  $5$  nm.

Kim et al. (2001) estudaram pós ultrafinos de ferrita  $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  para aplicação como catalisadores para decomposição do  $\text{CO}_2$ , preparados por síntese hidrotérmica e pelo método de co-precipitação. Os resultados de difração de raios-X identificaram a estrutura cristalina das ferritas do tipo espinélio. A área de superficial obtida por BET da ferrita preparada por síntese

hidrotérmica foi acima de 110 m<sup>2</sup>/g e foi maior do que para a amostra obtida pelo método da co-precipitação (77,6 m<sup>2</sup>/g). O tamanho de partícula obtido por MET foi na faixa de 5 -10 nm para ambos os métodos. A eficiência da decomposição do CO<sub>2</sub> da ferrita preparada pela síntese hidrotérmica foi melhor do que a da amostra obtida por co-precipitação.

Mangalaraja et al. (2002) obtiveram ferritas Ni-Zn de composição Ni<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparadas pela técnica auto-combustão e sinterizadas nas temperaturas de 1150, 1250 e 1350°C. As propriedades magnéticas como magnetização de saturação e a temperatura de Curie foram estudadas. As propriedades elétricas como resistividade c.a. em função da frequência e a resistividade c.c. em função da temperatura foram estudadas para as amostras de ferrita sinterizadas nas várias temperaturas. As propriedades dielétricas tais como a constante dielétrica e o fator de perda dielétrica (tanδ) foram estudados em função da frequência. A magnetização de saturação variou de 65,92 a 86,86 emu/g, para frequências de trabalho de 1, 5 e 8 KHz. Observou-se que as ferritas Ni-Zn preparadas por este método apresentaram resistividade c.a. da ordem 10<sup>6</sup>-10<sup>1</sup> Ωcm para frequência de 1 KHz a 13 MHz e resistividade c.c. da ordem ≥10<sup>9</sup> Ωcm. A resistividade obtida foi mais elevada e a constante dielétrica e a perda dielétrica foi inferior aos valores obtidos para as ferritas preparadas pelo método cerâmico convencional.

Costa et al. (2003)(a) obtiveram ferritas Ni-Zn-Sm sintetizadas por reação de combustão usando a uréia como combustível. Foi observado o efeito da substituição dos íons de Fe<sup>3+</sup> por Sm<sup>3+</sup> na microestrutura e parâmetros magnéticos do sistema Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>4</sub> com x = 0,0; 0,05; 0,075 e 0,1 mol % de Sm<sup>3+</sup>. Os pós foram compactados uniaxialmente e sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min. As amostras foram caracterizadas por medição de densidade aparente, densidade relativa, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e medidas magnéticas *B-H*. Os autores observaram que a adição de samário no sistema Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> inibiu o crescimento de grão e aumentou a densidade final das amostras, resultando em ferritas Ni-Zn-Sm com densidade relativa em torno de 100% da densidade teórica. A redução do tamanho de grão médio de 73%, 76% e 78% das amostras dopadas com samário, comparada com o tamanho

de grão das amostras sem samário, levou a uma alteração das propriedades magnéticas (aumento do campo coercivo e das perdas por histerese, e diminuição da magnetização e da permeabilidade das amostras) em nível de frequência de trabalho de 1 kHz. Os valores de densidade de fluxo máxima, campo coercivo, permeabilidade máxima e perdas por histerese para as amostras com 0,0; 0,05; 0,075 e 0,1 mol % de  $\text{Sm}^{3+}$  foram 0,35; 0,33; 0,30 e 0,28 T, 92,73; 294,31; 397,45 e 480,06 A/m, 776,54; 403,21; 334,48 e 308,28, e, 41,67; 49,54; 69,21 e 87,54 W/kg, respectivamente. Os resultados evidenciaram propriedades magnéticas adequadas para magnetos intermediários, atuando com bons absorvedores de radiação eletromagnética na faixa de microondas.

Costa et al. (2003)(b) investigaram o efeito da concentração de  $\text{Zn}^{2+}$  no sistema  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  na síntese por reação de combustão e sinterização de pós nanométricos de ferritas Ni-Zn. Os pós resultantes da combustão foram caracterizados por DRX, BET, MEV, picnometria de hélio e distribuição granulométrica. Em seguida foram prensados uniaxialmente e sinterizados com taxa constante de aquecimento (TCA) de  $5,0^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $600^\circ\text{C}$  até a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ , em um dilatômetro horizontal. Os compactos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostram que foi possível obter pós de ferritas Ni-Zn com tamanho de partícula entre 18 – 27 nm usando a síntese por reação de combustão. Durante sinterização dos pós nanométricos observou-se três estágios distintos, os quais foram identificados através da Teoria de Bannister. A adição do  $\text{Zn}^{2+}$  não modificou o mecanismo de sinterização nos três estágios. Para os estágios inicial e final, o mecanismo predominante foi por fluxo viscoso, atribuído ao rearranjo estrutural das nanopartículas e para o estágio intermediário foi difusão volumétrica.

Paulo et al. (2004) obtiveram compósitos de ferrita de Ni-Zn com policloropreno para utilização como material absorvedor de radiação eletromagnética (MARE). As ferritas de Ni-Zn foram obtidas pelo processo de mistura/moagem correspondendo a  $\text{Ni}_{0,32}\text{Zn}_{0,64}\text{Mn}_{0,04}\text{Fe}_{2,00}\text{O}_{4,00}$ , e foram misturadas com o policloropreno, com adição dos agentes de vulcanização, resultando na composição percentual em peso 80:20 da ferrita de Ni-Zn:CR. Os corpos de prova foram obtidos sob a forma de tapetes vulcanizados, com dimensões de 8,0 x 4,0 cm e espessuras de 2, 3 e 6 cm. Os compósitos foram

submetidos ao ensaio de resistência à névoa salina (Câmara de Névoa Salina Druckwal, modelo CA-680), realizado segundo a norma ASTM B-117-90, com o intuito de avaliar a resistência de materiais à atmosfera salina de cloreto de sódio (NaCl) durante aproximadamente 744 h, equivalente a 31 dias. A resistência do compósito de Ni-Zn:CR (80:20) à atmosfera marítima foi avaliada pelos resultados de refletividade (dB x GHz) após o ensaio de névoa salina. O compósito, com espessura de 6 mm, apresentou um bom desempenho como MARE para toda a faixa de frequência analisada com absorção de microondas superior a 96,9% (-15 dB) e com absorção máxima de 99,5% (-25 dB) em 3,2 GHz, viabilizando sua aplicação como um eficiente MARE em partes estratégicas de plataformas militares.

Cunha (2004) estudou a viabilidade de se obter mediante a síntese por reação por combustão, ferritas do sistema  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $0,0 \leq x \leq 0,5$  usando como combustível a uréia. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), medidas de área superficial (BET), tamanho e morfologia de aglomerados (sedimentação), microscopia eletrônica de varredura (MEV), além de resultados magnéticos obtido das curvas de histerese do pós. Os resultados mostraram que formam obtidas ferritas Ni-Cu-Zn cristalinas, monofásicas e com tamanho de cristalito entre 23,21 e 28,53 nm. Os pós obtidos apresentaram aglomerados moles (fácil desaglomeração) e de tamanho médio que variou entre 1,48 a 1,80  $\mu\text{m}$ . O tamanho médio de partícula variou entre 31,4 a 64,4 nm e a área específica de 36,55 a 17,83  $\text{m}^2/\text{g}$ . O aumento da adição do cobre no sistema ferritas Ni-Zn ocasionou uma diminuição na magnetização de saturação que variou de 0,336 a 0,281 T (fator de conversão:  $1 \text{ emu/g} = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T}$ ).

Hu et al. (2005) obtiveram ferritas de composição  $\text{Ni}_{0,17}\text{Zn}_{0,63}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,915}\text{O}_4$  usando como reagentes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO, CuO e ZnO. Os autores observam que as adições de CuO e de  $\text{V}_2\text{O}_5$  contribuíram com o crescimento de grão e densificação da matriz no processo da sinterização, conduzindo à diminuição em temperaturas da sinterização da ferrita Ni-Zn. A densidade após sinterização e a permeabilidade inicial foram afetadas igualmente e fortemente pelo tamanho de partícula médio dos precursores utilizados. Usando precursores com tamanho de partícula médio de 0,8  $\mu\text{m}$  e adicionando 10 mol% CuO e 0,20 mol%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , foi obtida uma ferrita Ni-Zn com

permeabilidade inicial de 1618 e coeficiente relativo de perda  $\tan\delta/\mu$  baixo de  $8.6 \times 10^{-6}$  (para 100 KHz) na temperatura de sinterização de 930°C.

Bezerra et al. (2006) obtiveram ferritas de Mn-Zn, Ni-Zn e Mg-Ni pelo método dos citratos precursores. As partículas obtidas foram homogêneas, finas e de boa reprodutibilidade. O material foi caracterizado por FTIR a 350°C/3,5h, observando a formação de estiramentos no intervalo entre 600-400  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo a vibrações intrínsecas do metal. Nas análises de DRX do material calcinado em 350° e 900°C/2h, observou-se na análise da primeira temperatura picos referentes à formação da fase única do tipo espinélio cúbica, na segunda temperatura para as ferritas de Ni-Zn e Mn-Zn além dos picos referentes à formação da fase do tipo espinélio cúbica, e picos característicos da fase hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Silva et al. (2006) obtiveram o sistema  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$  preparado por reação de combustão usando uréia como combustível. Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios-X, adsorção de nitrogênio por BET, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e medidas magnéticas por meio de um magnetômetro de amostra vibrante. O difratograma de raios-X mostrou que a composição resultou em pós nanométricos com formação direta da fase espinélio inverso ferrita Ni-Zn-Cr, com tamanho de cristalito correspondente a 21 nm, área superficial equivalente a 17,36  $\text{m}^2/\text{g}$  e uma magnetização de saturação de 41 emu/g.

Costa et al. (2007), estudou a síntese e caracterização dos pós de ferritas  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $x = 0,0; 0,3$  e  $0,5$  mol preparados por reação de combustão usando uréia como combustível. A influência da substituição simultânea do Ni por Cu na síntese e nas características finais dos pós também foi investigada. Os pós foram caracterizados por densidade real, BET, DRX, sedimentação e MEV. Os resultados mostram que a síntese por reação de favoreceu a obtenção de pós cristalinos com formação de fase majoritária da ferrita Ni-Cu-Zn com tamanho cristalito entre 30 a 36 nm, com traços de segunda fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e ZnO, constituídas por aglomerados moles de nanopartículas de 31,41 a 64,40 nm e área específica de 17,83 a 36,55  $\text{m}^2/\text{g}$ . Os autores concluíram que o aumento da adição de cobre conduziu a uma elevação no tamanho de partícula e estado de aglomeração devido a um maior tempo e temperatura de chama de combustão.

Gama et al. (2007) comparou as ferritas  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$  obtidas pela síntese da reação de combustão usando uréia como combustível. Os pós, que resultaram desta síntese, foram caracterizados por DRX, MEV, propriedades magnéticas (AGM) e ressonância ferromagnética (FMR). Os resultados de DRX, para os pós sem cromo, confirmaram a formação do espinélio  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e pequenas quantidades da segunda fase hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Entretanto, os pós com 0,1 mol de cromo, mostraram somente ferrita Ni-Zn de fase cúbica.  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$  mostraram tamanho médio dos cristalitos de 20,7 e de 22,7 nm, respectivamente. Os resultados de MEV dos pós sem cromo revelam nanopartículas com uma morfologia regular sem pré-sinterização e com a presença de aglomerados moles. O pó com 0,1 moles do cromo apresentou nanopartículas homogêneas, mais finas e aglomeradas. A magnetização de saturação da fase sem  $\text{Cr}^{3+}$  foi 61,97 emu/g, e a do pó com cromo foi 40,56 emu/g. A inclusão do cromo acarretou a diminuição da magnetização por 34% e do campo coercitivo,  $H_c$ , por 77%.

Torquato et al. (2008), avaliaram a microestrutura e as propriedades magnéticas das ferritas  $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_3\text{O}_4$  com  $x = 0,1; 0,2; 0,3$  e  $0,4$  mol de cobre, preparadas a partir de pós obtidos por reação de combustão usando uréia, com tamanho de partícula na faixa de 23 a 29 nm de acordo com a metodologia proposta por CUNHA (2004). Os pós obtidos foram prensados uniaxialmente e sinterizados a  $1000^\circ\text{C}/2$  h. As amostras foram caracterizadas por medidas de densidade e porosidade aparente, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e medidas magnéticas M-H. Os difratogramas de raios X mostram a presença da fase majoritária cristalina do espinélio inverso em todos os sistemas, e traços da fase secundária  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nas amostras com  $x = 0,1$  e  $0,4$ . O aumento do teor de cobre causou um pequeno aumento no tamanho médio de grão (0,65 para 0,68  $\mu\text{m}$ ), uma redução da porosidade aparente (33,7% para 6,6%) e redução da magnetização de saturação de 69 para 54 emu/g.

Vieira et al. (2008) estudaram a utilização do forno de microondas como fonte de aquecimento com potências de 450, 630 e 900 W e tempo de exposição de 10 minutos, na síntese por reação de combustão do espinélio  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , utilizando uréia como combustível. Os resultados de DRX mostram a formação de pós com baixa cristalinidade, observando-se apenas

os picos principais característicos da fase  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . O aumento da potência causou um aumento significativo na cristalinidade dos pós. Os aglomerados formados foram menores que  $5 \mu\text{m}$  e a área superficial variou de 42 a  $79 \text{ m}^2/\text{g}$ . Observou-se claramente que a potência influenciou na cristalinidade e formação da fase ferrita, bem como nos tamanhos de cristalito e tamanho de partícula os quais foram 60% e 49% respectivamente maiores quando comparados aos resultados de menor potência.

Com base nos relatos acima, observa-se a versatilidade das ferritas em relação a distintas aplicações como nanocompósitos, sensores magnéticos (medicina), absorvedores de radiação eletromagnética, etc. Além da variedade aplicações, verifica-se também, a obtenção das ferritas por diferentes métodos, buscando aperfeiçoar resultados e/ou produzi-las de acordo com a aplicação desejada. Tem-se que as ferritas podem ser obtidas por reação de combustão, método dos citratos percussores, mistura de óxidos, etc., com ou sem tratamentos térmicos posteriores (calcinações). Resultados demonstram que as ferritas podem apresentar partículas nanométricas, monofásicas ou não, constituídas por aglomerados moles com partículas esféricas ou não, com boas áreas específicas e magnetizações de saturação que podem variar de acordo com o sistema obtido e condições de síntese.

### **3.3. Reação de Combustão**

A síntese por reação de combustão emergiu como uma técnica importante para a síntese e processamento de cerâmica avançada (estrutural e funcional), tais como: catalisadores, compósitos, supercondutores, dielétricos, semicondutores e nanomateriais de uma forma geral. A síntese por combustão em solução ou conhecida por líquida é um método de desenvolvimento eficiente e simples, de preparar materiais na forma de óxidos, e está sendo usada no mundo inteiro para preparar vários sistemas cerâmicos para uma variedade de aplicações (PATIL et al, 2003).

A síntese por combustão ou simplesmente reação de combustão, deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, e um combustível,

geralmente a uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) como agente redutor (JAIN et al., 1981). A técnica é simples e utiliza uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material (ZHANG & STANGLE, 1994.). A Figura 2 ilustra um exemplo da reação de combustão para o sistema  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  usando o combustível glicina, onde se observa a chama produzida durante a reação realizada em cadinho de sílica. Cessada a chama formam-se aglomerados fofos (HWANG et al., 2005).

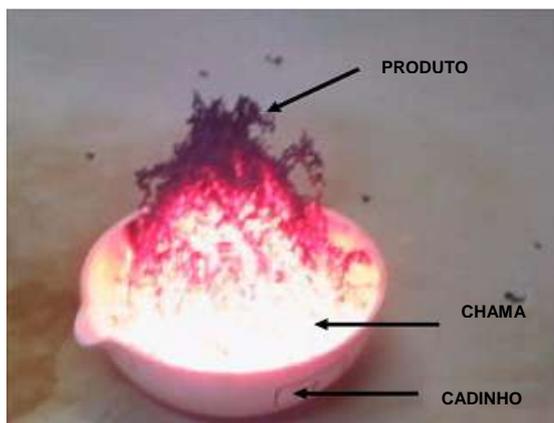


Figura 2 – Reação de Combustão para o sistema  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  usando o combustível glicina. Fonte: HWANG et al., 2005.

A combustão da mistura de nitratos metálicos com um combustível geralmente ocorre com uma alto-propagação (combustão espontânea), isto é, uma zona de combustão é iniciada perto da fonte de ignição e propagada durante toda a mistura, levando a uma reação exotérmica não explosiva. Esse método é auto-sustentável após o início da reação e atinge altas temperaturas, que garantem a cristalização e formação de óxidos em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que dissipa energia para o meio, devido à reação ser exotérmica, minimizando a aglomeração das partículas que se formam. Sendo assim, considerado simples, não envolve muitas etapas e produz pós com a composição e estrutura cristalina quase sempre desejada. As propriedades dos pós preparados pela combustão de misturas redutoras vão depender, entretanto, do tipo e concentração do combustível, do tipo de precursor (acetatos, nitratos, sulfatos, carbonatos ou outros), do tipo de recipiente (cadinho de sílica vítrea, porcelana, platina ou mesmo becker tipo pirex) e principalmente da fonte de aquecimento externa utilizada (placa aquecedora, forno mufla, manta aquecedora, forno microondas,

etc.), os quais são parâmetros que determinam a temperatura e do tempo da chama de combustão gerada durante a síntese (COSTA et al., 2008; DINIZ et al., 2004).

A técnica é uma maneira fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, e suas principais vantagens são que ela requer menos energia que os processos de síntese de materiais cerâmicos convencionais e, que o tempo de processamento é reduzido para poucos minutos (KIMINAMI, 2000).

Vários combustíveis têm sido usados na síntese por combustão para obtenção de diferentes sistemas de ferritas, tais como a uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) (BARROS et. al., 2008), triazina tetraformol (TFTA,  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ ) (CASTRO, 1997), hidrazida maléica ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ ) (CHANDRAN & PATIL, 1992), glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) (JIN et. al., 2008), ácido cítrico (LIMA et al., 2007), etilenoglicol (SMITHA et. al., 2008), carbohidrazida ( $\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$ ) (LEE & JUN, 2005), entre outros. Todos estes combustíveis contêm nitrogênio, mas diferem na quantidade de carbono, oxigênio e ou grupos laterais com hidroxilas, carboxilas e memo aminas. Isto determina a capacidade redutora - "redução de pó" – a qual está relacionada com a quantidade de gases gerados, que é consequência do tamanho da cadeia orgânica e valência do combustível determinado por seus elementos químicos constituintes. Estes fatores, alteram a temperatura e tempo da chama de combustão, e obviamente afetam as características estrutural e morfológica do produto de reação.

Na maioria dos sistemas cerâmicos sintetizados por reação de combustão, o combustível mais utilizado tem sido a uréia, principalmente pela sua baixa capacidade redutora (relacionado à menor valência, menor tamanho da cadeia orgânica e menor volume de gases gerado durante a síntese) e por ser a mais economicamente viável. Recentemente, a glicina tem sido usada em síntese de sistemas cerâmicos, principalmente quando é desejável a presença de uma segunda fase, como no caso da catálise ou em situações onde a presença da segunda fase contribuía para o controle da microestrutura favorecendo, assim, à melhoria das propriedades de um dado material (COSTA et. al., 2007; COSTA et. al., 2008). A glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), é um ácido amino de custo relativamente baixo, é um agente complexante, capaz de ligar-se a íons metálicos facilmente, de elevada cadeia orgânica quando comparado à uréia, possui uma alta capacidade redutora, e favorece a uma alta liberação de

gases o que contribui para alta dissipação de calor para as vizinhanças, sendo necessário obter oxigênio das vizinhanças para combustão ocorrer, contribuindo, assim, para altas temperaturas de combustão (HWANG et al., 2005; PUROHIT et al., 2001; CICILLINI, 2006).

O processo de síntese por reação de combustão é caracterizado por altas temperaturas, rápidas taxas de aquecimento e tempos de reação curtos. Estas características fazem da síntese por combustão um método atraente para fabricação de materiais tecnologicamente úteis a baixos custos comparados a processos cerâmicos convencionais (PATIL, 2003).

Em se tratando dos conceitos básicos da química dos propelentes e explosivos, a mistura de combustão composta de combustível redutor e precursores oxidantes comumente é caracterizada pelo parâmetro de razão equivalente  $\emptyset$ , o qual é definido pela expressão:

$$\emptyset = \frac{\emptyset_s}{\emptyset_m}, \quad (1)$$

onde  $\emptyset_s$  é a razão estequiométrica (relação estequiométrica combustível redutor / precursor oxidante) e  $\emptyset_m$  é a razão de mistura  $\emptyset_s$  (relação combustível redutor / precursor oxidante na mistura). Para valores de  $\emptyset > 1$ , a mistura é considerada deficiente em combustível; para  $\emptyset < 1$  a mistura é rica em combustível; e  $\emptyset = 1$  para sistemas misturados estequiometricamente (JAIN et al., 1981).

Para Backman, citado por Jain et al. (1981), a expressão que define  $\emptyset$  não considera a energia elementar contida simultaneamente nos elementos oxidantes e redutores, particularmente nos casos em que o combustível contém elementos oxidantes e elementos combustíveis, isto em elementos redutores. Assim, para incluir o efeito da energia dos elementos que constituem a mistura de combustão, Backman propôs outro parâmetro,  $\emptyset_e$ , denotado por coeficiente estequiométrico dos elementos e definido por:

$$\emptyset_e = \frac{\text{composição em elementos oxidantes}}{\text{composição em elementos redutores}} \quad (2)$$

ou

$$\emptyset_e = \frac{\sum \text{coef. do elemento oxidante na fórmula específica} \times \text{valência}}{(-1) \sum \text{coef. do elemento redutor na fórmula específica} \times \text{valência}}. \quad (3)$$

Como se pode observar nas equações acima, o coeficiente  $\varnothing_e$  considera tanto a massa molecular (formula específica) como também a valência dos elementos presentes. O combustível (reductor) e o precursor (oxidante) estão misturados em uma relação estequiométrica quando  $\varnothing = \varnothing_e = 1$ . Então, o cálculo de  $\varnothing_e$  pode ser utilizado para corrigir as equações de combustão, isto é, a relação estequiométrica entre o elemento reductor e o oxidante, em misturas com excesso ( $\varnothing_e < 1$ ) ou com deficiência de combustível.

Com a intenção de simplificar o método proposto por Backman, Jain et al. (1981) propôs um método simples, também aplicável a sistemas com mais de dois componentes, para determinar rapidamente a estequiometria do sistema. O método baseia-se no cálculo da valência total do elemento reductor e do oxidante. A mistura é estequiométrica quando o valor das respectivas valências for igual, desta forma pode-se concluir que a mistura será estequiométrica quando o valor total das valências positivas for igual ao valor total das valências negativas, como observar-se nas equações abaixo:

$$\varnothing_e = 1 = \frac{\sum(\text{coef. dos elementos oxidantes} \times \text{valência})}{(-1) \sum(\text{coef. dos elementos oxidantes} \times \text{valência})} \quad (4)$$

$$\text{e } \sum(\text{coef. do oxidante} \times \text{valência}) + (\text{coef. do reductor} \times \text{valência}) = 0 \quad (5)$$

Para a resolução dos cálculos acima, os elementos são considerados com as valências que apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão, que são  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ . Os elementos C e H são considerados como elementos redutores com valências correspondentes +4 e +1. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência -2 e o nitrogênio apresenta valência zero, por ser considerado inerte na mistura. Os valores de parâmetros de mistura calculados por este método são muito próximos daqueles reportado por Backman.

Jain e colaboradores (1981) demonstraram que, na mistura estequiométrica, existe uma relação entre a força oxidante e redutora total e o calor da reação, calculada a partir dos calores de formação dos reagentes e produtos de reação quando se tem uma mistura estequiométrica. A exploração destes conceitos para a síntese de óxidos cerâmicos se verifica quando se

consideram os cátions metálicos com as valências que apresentarão nos óxidos finais.

A temperatura da chama produzida pela combustão depende da força redutora disponível e da quantidade de gases que se forma. Condições estas que influenciam as características do pó produzido. Temperaturas elevadas favorecem a cristalização e sinterização do pó e quanto maior a quantidade de gases gerados maior será a dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sinterização e cristalização (FUMO, 1997). Porém, para a combustão ocorrer será necessário captura mais oxigênio das vizinhanças (HWANG et al., 2005) e isto eleva a temperatura da combustão e favorece a formação de segunda fase. Pois, parte do calor que deveria ser utilizado para formação da fase foi perdida para as vizinhanças. Assim, a característica físico-química do combustível utilizado para a reação de combustão determina a característica de geração de gases, a temperatura da combustão, e conseqüentemente, a formação das fases.

Baseado no contexto acima é importante o conhecimento das características físico-químico dos combustíveis utilizados para a obtenção de um determinado sistema cerâmico. Desta forma, a seguir será apresentado um breve resumo das características físico-química do combustível uréia e glicina, os quais são objetos do presente estudo.

### **3.4. Combustíveis (Uréia e Glicina)**

A uréia possui baixa força redutora “redução do pó”, pois possui apenas 1 átomo de carbono, 1 átomo de oxigênio, 2 átomos de nitrogênio e 2 átomos de hidrogênio, apresentando, assim, a valência total +6, o que leva a produzir um pequeno volume de gases durante as reações de combustão (SANTOS et al., 2006). As vantagens de se usar a uréia são: disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar temperaturas altas o necessário para a formação das fases desejadas nos produtos, com baixo estado de aglomeração e partículas finas, na maioria dos sistemas em escala nanométrica (SEGADÃES et al., 1998, COSTA et al., 2008).

A uréia, também chamada de carbamida ou carbonildiamida, é um composto cristalino, de fórmula  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (ou  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), branco ou incolor, com

um ponto de fusão de 132,7°C e peso molecular 60,06 g/mol. É solúvel em água, mas insolúvel em determinados solventes orgânicos. A uréia é sintetizada industrialmente a partir de amônia e de dióxido de carbono para ser usada em resinas uréia-formaldeído e em produtos farmacêuticos. A uréia pode ser produzida na forma de grânulos, flocos, pellets, cristais, e soluções (CICILLINI, 2006; COSTA, 2002; SEGADÃES et al., 1998; KIMINAMI et al., 2000). As Figuras 3a e 3b mostram a representação da estrutura molecular da uréia.

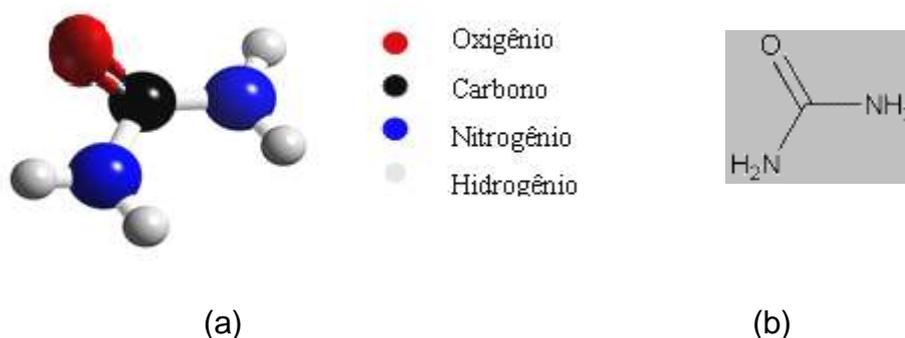


Figura 3 – Estrutura molecular da uréia. (a) modelo 3D (b) molécula.

Segundo Segadães (1998) e Kiminami (2000), a utilização do teor de uréia em excesso na reação, leva a uma maior liberação de gases, com maior dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sinterização e para a cristalização evitando-se a formação de aglomerados duros e/ou crescimento das partículas.

Costa et al. (2001) avaliaram o efeito do excesso de uréia na preparação de ferritas Ni-Zn por reação de combustão. Observaram que teores de uréia em excesso, a liberação de gases ocorre em tempo mais longo, resultando em maior temperatura e maior tempo de chama de combustão, provavelmente por dissipar menos energia para o meio, o que levou a obtenção de pós com partículas maiores, com início de pré-sinterização e formação de aglomerados mais densos. Os autores concluíram que além da quantidade de combustível, outros fatores influenciam a temperatura e o tempo de chama, por exemplo, o tipo e pureza dos precursores utilizados, a diluição dos reagentes, e também o tipo de sistema preparado. Pois, segundo os autores, o comportamento de um

dado combustível na síntese por reação de combustão é dependente também das características intrínsecas deste sistema.

A glicina é outro combustível que vem sendo bastante utilizado nas reações de combustão. Também chamada de ácido aminoacético, ácido aminoetanóico ou glicocoll, é um cristal branco ou pó cristalino, sem odor e de sabor adocicado, e prontamente solúvel em água e ácido fórmico e praticamente insolúvel em etanol. Possui fórmula molecular  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , ponto de fusão  $233^\circ\text{C}$  (decomposição) e peso molecular  $75,07 \text{ g/mol}$  (PUROHIT et al., 2001). Sua escolha como combustível foi devido ao seu baixo custo e, também, por seu elevado ponto de fusão, grupos laterais carboxílicos e amina e por seu calor de combustão ( $\Delta H$ ) ser mais negativo quando comparado com uréia (HWANG et al., 2005), o que leva a uma maior força redutora. As Figuras 4a e 4b mostram a representação da fórmula estrutural da glicina.

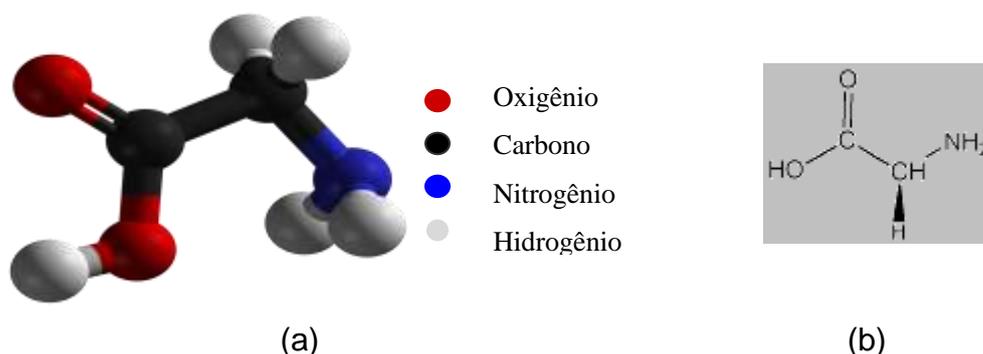


Figura 4 – Estrutura Molecular da Glicina. (a) modelo 3D (b) molécula.

Devido às características diferenciadas destes dois combustíveis, a seguir será apresentado um pequeno resumo, a partir de 2001 de alguns trabalhos que reportam o uso de alguns combustíveis na síntese por reação de combustão de diferentes sistemas cerâmicos, com o intuito de entender, principalmente, o comportamento do combustível uréia e glicina na síntese de reação de combustão e sua influência nas características físico-químicas do sistema ferrita Ni-Zn.

Mimani (2001) reportou a preparação e caracterização de aluminatos metálicos nanocristalinos  $\text{MAI}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cu}$  e  $\text{Zn}$ ) via reação de combustão utilizando como precursores nitratos metálicos, nitrato de amônio e diferentes combustíveis (uréia, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, hexametilenotretamina

(HMT) e glicina). A amostra do pó estequiométrica da mistura redox foi calculada baseada nas valências dos nitratos e combustíveis, com relação oxidantes/combustível igual à unidade. Os espinélios obtidos foram óxidos nanométricos (10-80 nm) com área superficial variando de 40 a 180 m<sup>2</sup>/g dependendo do tipo de combustível utilizado. O tipo de combustível demonstrou um papel significativo na morfologia das amostras dos pós. Os autores observaram que os aluminatos preparados com uréia apresentaram partículas de forma barras triangulares e plaquetas. Os aluminatos produzidos com HMT foram observados na forma de blocos hexagonais. Com a dihidrazina oxálica houve formação de aglomerados. Mas, nos espinélios com glicina e carbohidrazina observou-se formação de estrutura porosa. A morfologia porosa dos aglomerados observados com o uso de glicina e carbohidrazina foi, segundo os autores, devido à reação ser mais exotérmica, mais explosiva e com maior liberação de gases, o que favorece facilmente a porosidade. Os resultados de MET mostraram tamanho de partícula de variando de 15 a 65 nm dependendo do tipo de combustível utilizado. Os autores observaram ainda que, em comparação com os outros combustíveis, a uréia apresentou maior área superficial e menor tamanho de partícula, o que foi atribuído à natureza do combustível (menor valência, menor cadeia orgânica, etc.) e a menor liberação de gases durante a reação.

Gomes et al. (2002) prepararam o luminóforo azul Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> a partir dos precursores nitratos de estrôncio e de cério (III) pelo método de reação de combustão. Os autores avaliaram a utilização do ácido cítrico e glicina como combustível na síntese. Todos os reagentes utilizados foram de grau de pureza analítica, com exceção do nitrato de cério (III), o qual foi preparado a partir da purificação de uma solução de terras-raras. As soluções foram aquecidas em cápsula de porcelana eliminando primeiramente a água, e posteriormente, os gases formados, até ignição seguida da combustão. Após a combustão, as amostras na forma de pó, de granulação fina foram aquecidas em forno tipo mufla a 950°C/4 horas, necessário para formação completa da fase Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>. Os autores reportaram que as amostras dos pós preparados a partir da combustão com ácido cítrico apresentaram a formação da mistura de quatro fases (Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>, SrCeO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, e SrCO<sub>3</sub>), com picos de reflexão mais intensos das fases Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> e SrCeO<sub>3</sub>. Enquanto, que as amostras dos pós preparados

com glicina levaram a formação da fase predominante do óxido de cério,  $\text{CeO}_2$ , com traços discretos da fase secundária  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ . Portanto, os autores atribuíram que o ácido cítrico favorece a uma combustão mais eficiente para a formação das fases  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  e  $\text{SrCeO}_3$ . Após o tratamento térmico a  $950^\circ\text{C}$  as amostras dos pós apresentaram padrões de difração idênticos, característicos da mistura das quatro fases ( $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ ,  $\text{SrCeO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , e  $\text{SrCO}_3$ ) com predominância da fase majoritária  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ . A emissão de luz branca azulada foi somente observada nas amostras após tratamento térmico, e seus espectros de excitação e de emissão foram idênticos e característicos da fase luminescente  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ . Assim, os autores concluíram que o método de combustão foi apropriado para preparação de luminóforos azuis, requerendo apenas um estudo mais sistemático na temperatura de formação da fase luminescente para evitar o aparecimento das fases secundárias. Com relação aos combustíveis, os autores concluíram ainda, que a utilização do ácido cítrico ou glicina como combustível levou a formação de amostras com diferentes fases, onde para as amostras produzidas com ácido cítrico favoreceu a formação de pós com fases secundárias em menor predominância, as quais após tratamento térmico a  $950^\circ\text{C}$ , convertem-se em um material com predominância da fase  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ .

Aruna e Rajam (2004) estudaram o nanocompósito ZTA ( $(1 - x)\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{ZrO}_2$ ; ( $x = 0,2$ )) pela rota da combustão em solução empregando como combustível, a uréia, acetato de amônia e glicina. O ZTA – alumina reforçada com zircônia (em inglês: *zirconia toughened alumina*) foi preparado usando uréia e a mistura de combustíveis (uréia, acetato de amônia e glicina, com estequiometria relacionada ao peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de  $\text{ZrO}_2$ ), onde: a composição definida ZTA-1 foi proveniente do aquecimento de uma mistura estequiométrica entre o nitrato alumínio, nitrato de zircônio e uréia (combustível); e a composição definida ZTA-2 foi preparado usando mistura dos combustíveis como segue: uréia e acetato de amônio com quantidades correspondentes em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; e glicina correspondente em peso de  $\text{ZrO}_2$ . Alumina e zircônia nanocristalinas foram observadas por MET e DRX. Em ambos os nanocompósitos de ZTA, a alumina e  $\text{ZrO}_2$  exibiram a fase  $\alpha$  e a fase tetragonal, respectivamente. ZTA-1 preparado usando uréia como combustível teve um tamanho de partícula de 37 nm e área superficial de  $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Entretanto, ZTA-2 preparado usando a mistura dos combustíveis teve maior área superficial (7,7 m<sup>2</sup>/g) e menor tamanho de partícula (9 nm). Segundo os autores, as diferenças de tamanho de partícula observado, foram explicadas baseadas no número de moles de gases liberados durante a reação. A diferença pronunciada na área de superfície foi atribuída à escolha do combustível que altera energia da reação de combustão e eventualmente as propriedades do produto de combustão. A uréia rendeu óxidos com baixa área de superfície, por causa da formação de compostos poliméricos estáveis que diminuem a dissipação de calor e assim sinterização os óxidos durante combustão. Os autores concluíram que usando a mistura dos combustíveis foi possível, não só reduzir a exotermicidade da reação da combustão, como também reduzir o tamanho de partícula.

Hwang et al. (2005) reportou a síntese de ferritas Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via reação exotérmica de combustão entre nitratos metálicos (fonte de cátions e agente oxidante), nitrato de amônia (agente oxidante) e o combustível glicina (agente redutor). A influência do balanço de oxigênio, OB (OB < 0 – mistura rica em combustível, existe deficiência de oxigênio, requer oxigênio da atmosfera para a combustão ocorrer entre a glicina e os nitratos metálicos; OB = 0 – mistura estequiométrica, o teor de oxigênio proveniente dos nitratos metálicos reage completamente oxidando a quantidade de glicina equivalente e OB > 0 – mistura pobre em combustível, existe um excesso de oxigênio na mistura) de acordo com os conceitos da química dos propelentes (JAIN, 1981). Os fenômenos que envolvem as reações e as características dos produtos finais foram investigados. De acordo com os autores, quando as ferritas foram preparadas para valor de OB < 0, OB = 0 e OB > 0, a temperatura máxima da combustão foi em torno de 700°C, 1250°C, 995°C, resultando em valores de tamanho de cristalito, área superficial e teor de carbono de 27,8 nm, 39,1 m<sup>2</sup>/g, 9,25 wt%; 34,5 nm, 30,2 m<sup>2</sup>/g e 1,53 wt%; e 25,3 nm, 44,5 m<sup>2</sup>/g e 2,15 wt%, respectivamente. O tamanho de partícula determinado por MET foi de 20-25 nm e 35-40 nm para OB > 0 e OB = 0, respectivamente. Os valores de magnetização para os pós como preparados foram baixos e não atingiram a saturação para valos de campo de 15 kOe, indicando a natureza de comportamento superparamagnético. Embora, após sinterização a 950°C/2h a magnetização de saturação resultou em valores de 72 emu/g para campo de

2,5 kOe. Os autores observaram que uso da glicina com combustível propiciou pós nanométricos, com boa área superficial, bom tamanho de cristalito e com magnetização elevada.

Santos et al. (2006) sintetizaram e caracterizaram o catalisador de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  via reação de combustão utilizando uréia e glicina como combustíveis, visando sua aplicação na reação de deslocamento do vapor d'água (WGS). A proporção de cada reagente (nitratos de alumínio e de níquel, uréia e glicina) na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes e foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível=1. Durante a reação foi observado o tempo e a temperatura de chama da combustão. Os pós resultantes foram caracterizados por DRX, FTIR, BET, MEV e testes catalíticos. O tempo de chama médio e a temperatura máxima de chama de combustão foram de 32 s e 751°C, e 10 s e 1080°C para os catalisadores com uréia e glicina como combustíveis, respectivamente. O tamanho de cristalito, o tamanho de partícula e a área superficial foram 15,5 e 21,86 nm, 15,1 e 54,94 nm, e 88 e 24 m<sup>2</sup>/g para os catalisadores com uréia e glicina, respectivamente. Por meio das micrografias, verificou-se que os pós de ambos os catalisadores apresentam a formação de aglomerados com características moles (constituídos por forças fracas de Van der Waals, de fácil desaglomeração) formados por nanopartículas característico da morfologia típica de espinélio. De acordo com os testes catalíticos, na faixa de temperatura em que a reação é conduzida industrialmente (340 a 530°C) os dois catalisadores apresentam alta atividade, sendo, portanto promissores para produção ou purificação de hidrogênio. Ambos os combustíveis deram resultados satisfatórios, mas o catalisador com uréia apresentou melhor desempenho catalítico a 500°C. Os autores observaram que a glicina, devido a sua maior cadeia orgânica, presença de grupos laterais e maior valência com relação à uréia na sua estrutura, leva a um maior volume de gases, dissipando mais energia, o que requer mais oxigênio da atmosfera para a combustão ocorrer e, então, gerando altas temperaturas de combustão, o que permitiu a obtenção de pós menor tamanho de aglomerados, com maior estado de aglomeração e como maior tamanho de partícula, gerando assim, baixas áreas superficiais.

lanos et al. (2008) avaliaram o efeito dos combustíveis: uréia, glicina,  $\beta$ -alanina e mistura dos mesmos na síntese por combustão do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . As caracterizações realizadas foram DRX e análise termogravimétrica. Os autores, inicialmente, obtiveram aluminatos com uréia, glicina e  $\beta$ -alanina com os combustíveis e observaram que os precursores  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  exibem comportamento diferente com relação aos combustíveis: uréia, glicina e  $\beta$ -alanina. A uréia provou ser o combustível mais adequado para o nitrato precursor  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , enquanto  $\beta$ -alanina mostrou ser o combustível mais apropriado para o nitrato  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Os autores, considerando a preferência do nitrato metálico com respeito aos combustíveis, no caso síntese por combustão do espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , utilizaram misturas de uréia e  $\beta$ -alanina, de uréia e glicina como combustíveis visando obter melhores resultados. A estequiometria usada foi de acordo com as relações molares dos nitratos e combustíveis, buscando-se obter 0,07 mol de espinélio. O uso de misturas de combustível permitiu a formação de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  puro e nanocristalino diretamente da reação de combustão, sem qualquer passo de calcinação subsequente. O uso de da uréia, glicina ou  $\beta$ -alanina conduziu à formação de pó amorfo necessitando de etapas de calcinação para alcançar a formação de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  cristalino. Os autores concluíram que, para se fazer uso de uma mistura de combustíveis visando obter melhores resultados, é necessário considerar a afinidade de cada nitrato metálico a um determinado combustível.

Mangalaraja et al. (2008) prepararam pós de óxido de ítria nanométrico e dopado com itérbio pelas técnicas de reação de combustão e citratos percussores, utilizando glicina, uréia e ácido cítrico como combustíveis, respectivamente. As relações molares usadas para obtenção dos pós de óxido de ítria nanométrico e dopado com itérbio foram  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :uréia (1:5);  $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.75})_2\text{O}_3$ :uréia (1:5);  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :ácido cítrico (1:1.667);  $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.75})_2\text{O}_3$ :ácido cítrico (1:1.667);  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :glicina (1:3.33) e  $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.75})_2\text{O}_3$ :glicina (1:3.33). Os pós obtidos foram sinterizados a  $1100^\circ\text{C}$  por 4h e caracterizados DRX, BET, MEV, MET, DSC e análise termogravimétrica. As análises térmicas junto com resultados de difração de raios-X demonstram a eficácia do processo da combustão para a síntese de pós puros de fase nanocristalina. As áreas específicas obtidas foram 10,1; 20,6; 45,7; 11,3; 19,5 e  $46,3 \text{ m}^2/\text{g}$  para os pós

de óxido de ítria nanométrico e dopado com itérbio pelas técnicas de reação de combustão e citratos percussores, utilizando, uréia, ácido cítrico e glicina como combustíveis, respectivamente. O tamanho de cristalito para as amostras com uréia e glicina foram 5; 6; 9 e 10 nm. As amostras com ácido cítrico foram amorfas. O tamanho de cristalito para as amostras calcinadas a 1100°C foram 148, 135, 111, 105, 101 e 106 nm. Os resultados de MEV mostraram que, antes da calcinação as amostras apresentaram aglomerados em forma de plaquetas, esponjas e escamas com finas plaquetas, independente da dopagem, para uréia, ácido cítrico e glicina, respectivamente. Após a calcinação, foram observadas partículas individuais que ocorreram com o crescimento da fase cristalina durante tratamento térmico. Com temperatura alta, a estrutura escamosa e em plaquetas converteram-se em partículas nanométricas esféricas. Os autores concluíram que, os pós preparados usando glicina como combustível apresentaram melhores resultados, devido a característica mais redutora da glicina propiciada pela alta liberação de gases durante a combustão.

De acordo com os relatos descritos acima, sobre o uso de diferentes combustíveis na síntese por reação de combustão de diferentes sistemas cerâmicos pode-se observar que os combustíveis são parâmetros importantes, que influênciam diretamente a temperatura de chama de combustão, a qual determina as características estruturais, morfológicas e físico-químicas dos pós resultantes. Com relação, especificamente, ao uso dos combustíveis uréia e glicina na reação de combustão, os quais são um dos objetivos de nossa pesquisa, verifica-se que os mesmos apresentam comportamento bastante diferenciado, o que leva a obtenção de pós com características distintas. A uréia, por possuir uma cadeia orgânica e valência menor que a glicina, conduz a reações de combustão com baixo volume de gases. Assim, propicia a baixa temperatura de chama de combustão, levando a formação de pós com melhores nanocaracterísticas, ou seja, pós com maior área superficial, menos aglomerado e menor tamanho de cristalito, e na maioria dos casos a fase única de interesse, sem formação de fases secundárias. Por outro lado a glicina propicia a uma maior temperatura máxima de chama de combustão, o que contribui efetivamente para maior tamanho dos aglomerados, mais densos e

com formação de segunda fase devido a sua característica muito redutora, quando comparado com uréia.

### 3.4. Magnetismo

O magnetismo é uma propriedade física relacionada diretamente com a estrutura eletrônica do material. O magnetismo está intimamente ligado ao movimento dos elétrons nos átomos, pois uma carga em movimento gera um campo magnético. O número e a maneira como os elétrons estão organizados nos átomos constituintes dos diversos materiais é que vai explicar o comportamento dos mesmos quando sobre influência de um campo magnético. Toda matéria exhibe propriedades magnéticas quando submetida a um campo magnético externo. As propriedades magnéticas macroscópicas de um material são conseqüências de interações entre um campo magnético externo e os momentos dipolo magnético dos átomos constituintes.

O comportamento dos materiais num campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles. Os dipolos magnéticos têm origem no momentum angular dos elétrons nos íons ou átomos que formam a matéria. A grandeza que representa o estado magnético de um material é o vetor magnetização  $\mathbf{M}$ . Ele é definido como o momento de dipolo magnético por unidade de volume,

$$\vec{\mathbf{M}} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i, \quad (6)$$

onde o somatório é feito sobre todos os pontos  $i$  nos quais há dipolos de momento  $\mu_i$ , no interior de um volume  $V$ .

O campo magnético pode ser expresso por duas grandezas: o vetor indução magnética  $\mathbf{B}$  e o vetor intensidade de campo magnético  $\mathbf{H}$ . Enquanto,  $\mathbf{H}$  é relacionado com a corrente que cria o campo,  $\mathbf{B}$  depende tanto da corrente quanto da magnetização do meio. E o vetor  $\mathbf{B}$  que determina o fluxo magnético  $\Phi$  através de uma superfície  $S$ ,

$$\Phi = \int_S \vec{\mathbf{B}} \cdot d\vec{\mathbf{a}}, \quad (7)$$

onde  $d\mathbf{a}$  é um vetor normal a superfície em cada ponto. A relação  $B$  e  $H$  são dadas pela equação,

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}), \quad (8)$$

sendo,  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$ , a permeabilidade magnética no vácuo.

A resposta do material a um campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$ , caracterizada pelo comportamento  $\mathbf{M}$ , é representado pela susceptibilidade magnética  $\chi$ . No caso mais simples, a magnetização é induzida na mesma direção do campo aplicado de modo que  $\chi$  é um escalar definido por,

$$\chi = \frac{M}{H}. \quad (9)$$

A permeabilidade magnética  $\mu$  é definida através da razão entre  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{H}$ ,

$$\vec{B} = \mu \vec{H}. \quad (10)$$

E a relação entre  $\mu$  e  $\chi$  é dada por,

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi). \quad (11)$$

A magnetização da matéria tem origem no momento magnético associado ao momentum angular do elétron. Um momentum angular  $\mathbf{L}$  de uma partícula relacionada com um momentum linear  $\mathbf{p}$  e o vetor posição  $\mathbf{r}$  da partícula pela expressão  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ . Além do momento angular orbital, há o elétron momentum angular de spin (giro), que é representado pelo operador  $\mathbf{S}$ . O momentum angular orbital e o momentum angular de spin de elétron dão origem ao momento de dipolo magnético do átomo. Quando um átomo ou um íon tem vários elétrons fora da última camada completa, seu comportamento magnético é determinado pelas propriedades dos elétrons. Isto se explica pelo fato de que numa camada cheia, os elétrons ocupam orbitais com todos os valores de  $m_l$  (número quântico magnético) possíveis, positivos e negativos, bem como todos os valores de  $m_s$  (número quântico de spin) possíveis. Desta forma, o momentum angular total da camada fechada é nulo, acarretando, portanto, num momento magnético nulo. A maneira pela qual os elétrons externos ocupam os orbitais para formar o estado fundamental é determinada pelas condições de mínima energia. Tais condições são determinadas pelas regras de Hund, enunciadas da seguinte maneira (REZENDE, 1996):

- Os elétrons ocupam os estados de modo a maximizar a componente  $z$  do spin total,  $S = \sum m_s$ , sem violar o princípio de Pauli.

- Os elétrons ocupam orbitais que resultam no máximo valor de  $L = \sum m_l$ , consistente com a regra 1 e com o princípio de Pauli.
- O valor do número quântico de magnitude do momentum angular total é  $J = |L-S|$  quando a camada tem menos da metade do número de elétrons que ela comporta, e  $J = |L+S|$  quando tem mais da metade do número de elétrons.

Para calcular o momento magnético de átomos ou íons isolados, é necessário aplicar a regra de Hund para determinar a configuração do estado fundamental. No entanto, deve-se em primeiro lugar verificar na distribuição eletrônica destes, a quantidade de elétrons desemparelhados.

Na mecânica quântica, os átomos ou os íons são acumulados dos elétrons nos orbitais similares às órbitas de Bohr. Estas órbitas são classificadas igualmente de acordo com a forma da probabilidade de densidade eletrônica espacial. Os níveis de energia discretos são associados com cada um destes orbitais. Cada um orbital é dividido nos subníveis de energia, cada qual podendo acomodar um elétron de cada sentido da rotação. Pelas regras da mecânica quântica quando um subnível 3d (para o elementos de transição interna) está sendo preenchido, todas as rotações dos elétrons devem estar no mesmo sentido (desemparelhados) seguido, então pelo preenchimento no sentido oposto (emparelhados). A Figura 5 ilustra a maneira em que os orbitais são preenchidos usando uma convenção, tomando como exemplo o átomo de ferro. O sobrescrito indica o número de elétrons que preenchem o orbital. A ordem de adição de subnível é geralmente da esquerda para a direita com exceção o  $4s^2$ , que é adicionado antes do  $3d^3$ . Note que há quatro elétrons desemparelhados no caso do átomo do ferro apresentando, então, um momentum líquido de  $4 \mu_B$ . Para dar origem ao íon  $Fe^{3+}$  do átomo do ferro, os dois elétrons 4s (são os menos energéticos) são removidos primeiramente que os elétron 3d o que causa 5 elétrons desemparelhados. Os elétrons desemparelhados conduzem a um momento magnético líquido de  $5 \mu_B$  (GOLDMAN, 2006).

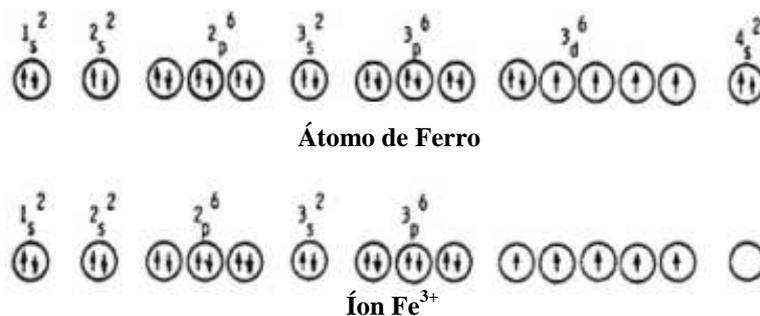


Figura 5 – Configuração eletrônica do átomo e íon de ferro. Fonte: GOLDMAN, 2006.

Cada rotação dos elétrons desemparelhados produziu 1 Magneto de Bohr ( $\mu_B$ ). O magneto de Bohr é a unidade universal de momento magnético que acomoda os momentos do orbital e da rotação dos elétrons. Para 5 elétrons desemparelhados tem-se uma magnetização de saturação intrínseca de  $5\mu_B$ . O número de elétrons desemparelhados classifica o material quanto ao seu comportamento magnético (GOLDMAN, 2006).

Segundo Bueno et. al. (1997), reportado por Costa et al. (2002) a célula unitária de uma ferrita Ni-Zn é representada pela fórmula  $(Zn_xFe_{1-x}) [Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ . Os íons oxigênio formam um sistema de empacotamento fechado de face centrada. Os íons metálicos ( $Fe^{3+}$ ) na rede espinélio podem ocupar as duas posições de simetrias diferentes (sítios tetraédricos e octaédricos). Se os íons de  $Fe^{3+}$  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  $Ni^{2+}$  (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  $Fe^{3+}$  podem não estarem distribuídos igualmente nos sítios tetraédricos e octaédricos, e isso pode ocorrer por meio do aumento do momento magnético molecular pela adição de ferrita normal, como por exemplo,  $ZnFe_2O_4$ . Neste caso, os íons de  $Zn^{2+}$  vão ocupar o sítio tetraédrico e forçar um número igual de íons  $Fe^{3+}$  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. A Tabela 1 apresenta a distribuição eletrônica e momento magnético dos íons Ni, Zn e Fe, que são os elementos metálicos constituintes das ferritas Ni-Zn. Calculando o momento magnético teórico total da rede espinélio usando a fórmula  $(Zn_xFe_{1-x}) [Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$  para  $x = 0,5$  mol, tem-se:  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4 \rightarrow 48,0 \mu_B$  (COSTA, 2002, SILVA, 2007).

Tabela 1 – Distribuição eletrônica e momento magnético de alguns íons importantes.

Íon	Configuração	Distribuição Eletrônica	Momento Magnético Teórico ( $\mu_B$ )
Ni <sup>2+</sup>	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^8 4s^2$		2 $\mu_B$
Zn <sup>2+</sup>	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^{10} 4s^2$		0
Fe <sup>3+</sup>	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^5$		5 $\mu_B$

Os materiais são classificados quanto ao seu comportamento magnético em diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos e superparamagnéticos. O *diamagnetismo* resulta das mudanças no movimento orbital dos elétrons que são induzidas por um campo externo. O efeito é extremamente pequeno e se dá na oposição ao campo aplicado. Os *materiais paramagnéticos* são aqueles que têm os dipolos atômicos permanentes, os quais atuam individualmente e alinhados no sentido de um campo externo. Nos *materiais ferromagnéticos* os momentos magnéticos se encontram alinhados de forma paralela entre si e uma magnetização espontânea surge mesmo sem aplicação de um campo magnético e são de origem dos átomos metálicos.

Alguns materiais cerâmicos podem apresentar forte magnetização permanente (espontânea), denominada *ferrimagnetismo*. Estes materiais são denominados ferritas. As características macroscópicas do ferromagnetismo e do ferrimagnetismo são similares. As diferenças encontram-se na origem do momento magnético. No ferromagnético o momento magnético é dependente

apenas da natureza do átomo, enquanto que no ferrimagnético, o momento magnético depende da distribuição dos cátions nas posições intersticiais da rede ou estrutura constituinte (CALLISTER Jr, 2002).

Existem ainda, os chamados materiais *superparamagnéticos*, constituídos por conjunto de partículas que não interagem entre si, com uma distribuição larga de tamanhos e formas, com eixos de fácil magnetização distribuídos aleatoriamente, e com movimento coerente dos momentos magnéticos no interior de cada partícula, o que pode variar com a temperatura e o tempo de relaxação (KNOBEL, 2000). Segundo Santos (2007) a diferença do material superparamagnético dos materiais ferromagnéticos, é que nos materiais ferromagnéticos cada partícula possui inúmeros domínios, e estes giram ao longo do processo de magnetização e desmagnetização, enquanto nos materiais superparamagnéticos, cada partícula é um domínio, que também gira ao longo do processo magnetização-desmagnetização.

As ferritas podem ser representadas pela fórmula geral  $MFe_2O_4$ , onde M é um elemento metálico. O protótipo das ferritas é a magnetita,  $Fe_3O_4$ , a qual possui estrutura cristalina cúbica típica do espinélio normal e pode ter sua fórmula química representada como  $Fe^{2+}O^{2-} (Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$ . Na estrutura cúbica da magnetita o cátion  $Fe^{3+}$  ocupa interstícios octaédricos e o cátion  $Fe^{2+}$  ocupa os interstícios tetraédricos. O ânion  $O^{2-}$  é magneticamente neutro. Desta forma, os momentos magnéticos dos dois tipos de íons de ferro não se cancelam totalmente e o material apresenta magnetismo permanente (PADILHA, 1997).

As propriedades magnéticas de um material são determinadas intrinsecamente pela estrutura eletrônica dos átomos constituintes e por sua estrutura cristalina. Extrinsicamente, são determinadas pela microestrutura, a qual depende do processamento utilizado (condições de temperatura, tempo e atmosfera de sinterização, métodos de síntese utilizados para obtenção do pó, etc.). Por sua vez, a microestrutura determina a forma e o tamanho do domínio magnético (COSTA, 2002). Um material ferromagnético é dividido em regiões (domínios), dentro das quais a magnetização é igual ao valor de saturação. A magnetização de diferentes domínios varia com a direção, de modo que a magnetização de um material ferromagnético pode ser pequena ou mesmo nula. O valor de saturação é atingido quando os domínios são alinhados pela aplicação de campo magnético externo. A fronteira entre domínios vizinhos é

uma região de transição, com espessura da ordem de 100 nm, na qual a direção de magnetização muda gradualmente. Esta fronteira pode ser considerada como sendo um defeito bidimensional e é denominada *parede de Bloch* ou *parede de domínio* (PADILHA, 1997, McCURRIE, 1994).

Quando um campo  $H$  é aplicado, os domínios mudam de forma e de tamanho pelo movimento dos limites de domínio. Inicialmente, os momentos dos domínios constituintes estão randomicamente orientados de maneira que não existe nenhum campo líquido (resultante)  $B$  (ou  $M$ ). À medida que o campo externo é aplicado, os domínios que estão orientados em sentido favoráveis ao campo aplicado (ou quase alinhados com o mesmo campo) crescem às expensas daqueles que estão desfavoravelmente orientados. O processo continua com o crescimento da força de campo até que a amostra macroscópica se torne um único domínio, que é aproximadamente alinhado com o campo. A saturação é encontrada quando este domínio, por meio de rotação, se torna orientado com o campo  $H$ . A partir da saturação, ponto  $S$  na Figura 6, à medida em que o campo  $H$  é reduzido por reversão do sentido do campo, a curva não retrança seu passo original. É produzido um efeito de *histerese* em que o campo  $B$  se atrasa em relação ao campo  $H$ , ou decresce numa taxa menor. Em campo  $H$  igual a zero (ponto  $R$  na curva), existe um campo  $B$  residual que é chamado a *remanescência* ou densidade de fluxo remanescente,  $B_r$ ; o material remanesce magnetizado na ausência de um campo  $H$  externo (CULLITY, 1972). Na Figura 6 o ciclo de histerese está representado pela curva contínua e a curva tracejada indica a magnetização inicial.

Geralmente, a histerese magnética é relacionada ao movimento da parede do domínio. As paredes de domínios se movimentam quando a amostra está sob a ação de um campo externo. Partindo-se da condição campo igual a zero e começando-se a aumentar o campo numa dada direção, as paredes vão se deslocando, ou seja, irão prevalecer as regiões que possuem uma maior componente da magnetização no sentido oposto ao campo externo aplicado (RIBEIRO, 2000).

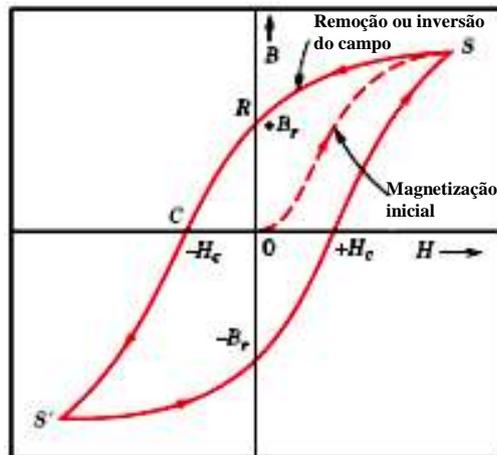


Figura 6 – Densidade do fluxo magnético em função da força do campo magnético. Fonte: CALLISTER Jr, 1994.

Do ponto de vista de aplicações, os materiais magnéticos (ferro e ferrimagnéticos) podem ser idealmente classificados em *moles ou doces (softs)* ou *duros (hard)*. Mole significa fácil de ser magnetizado ou desmagnetizado. Duro significa que ele necessita de altos valores de campo externo para ser magnetizado, permanecendo magnético ou um magneto permanente, pois para ser desmagnetizado requer alta energia (como é necessário um elevado campo externo para a magnetização, conseqüentemente para a desmagnetização o campo externo também deve ser elevado) (CALLISTER Jr, 2002).

O requisito principal para os materiais magnéticos moles é que uma alta magnetização de saturação,  $M_s$ , ou densidade de fluxo magnético,  $B_s$  (atingida quando os domínios são completamente alinhados pela aplicação de campo magnético externo), seja produzida por um pequeno campo externo,  $H$ , aplicado. O campo necessário para provocar a desmagnetização, campo coercitivo ou coercitivo,  $H_c$ , também é pequeno. Em outras palavras, *a área do ciclo de histerese ou a perda de energia por ciclo são pequenas*. Este comportamento é útil em aplicações que envolvem mudanças contínuas na direção de magnetização. Geradores, motores elétricos e transformadores têm eficiência maior se a magnetização não permanece depois que o campo cai à zero. Para estas aplicações são necessários materiais magnéticos moles de baixa remanência, tais como ferro puro, aço-silício, superliga e ferritas cúbicas

do tipo espinélio (PADILHA, 1997). A Figura 7 mostra as curvas esquemáticas de magnetização para um material magnético mole e um duro.

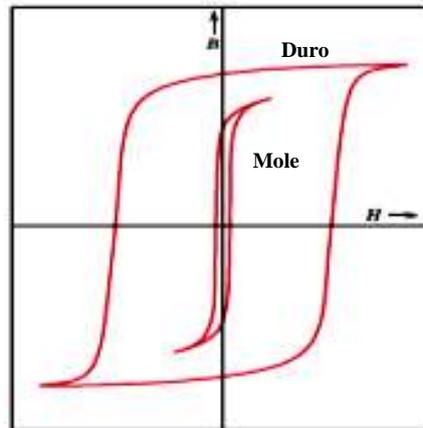


Figura 7 – Curvas esquemáticas de magnetização para um material magnético mole e um duro. Fonte: CALLISTER Jr, 1994.

### 4. Materiais e Métodos

No presente capítulo serão relatados os materiais e métodos utilizados para a obtenção dos pós de ferritas Ni-Zn e as técnicas de caracterização utilizadas.

#### 4.1. Materiais

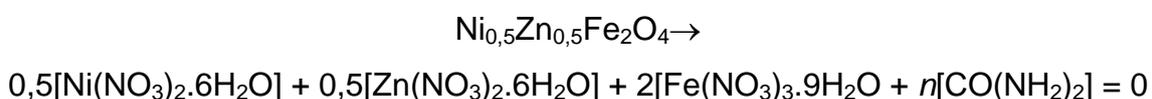
Os materiais utilizados no decorrer da pesquisa foram nitrato de zinco  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ECIBRA), nitrato de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (VETEC), nitrato de ferro  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (SIGMA-ALDRICH), glicina  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  (ALDRICH) e uréia  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (VETEC). Todos os reagentes possuem pureza acima ou igual a 98%.

#### 4.2. Métodos

##### 4.2.1. Síntese dos pós

A Figura 8 apresenta o fluxograma geral de obtenção dos pós de ferritas Ni-Zn com os combustíveis: uréia, glicina e mistura 1:1 de uréia:glicina em proporção mássica utilizado para toda pesquisa.

A obtenção dos pós de ferritas Ni-Zn por reação de combustão foi realizada usando os precursores nitrato de zinco, nitrato de níquel e nitrato de ferro como agentes oxidantes; e os precursores uréia, glicina ou mistura uréia:glicina na proporção mássica de 1:1 como agente redutor (combustível). A proporção dos reagentes foi calculada de acordo com a estequiometria estabelecida seguindo os conceitos da química dos propelentes e explosivos (JAIN, 1981) para  $\phi = 1$  (relação estequiométrica). Como exemplo, tem-se cálculo para obtenção dos sistemas da ferrita Ni-Zn usando a uréia como combustível:



$$0,5(-10) + 0,5(-10) + 2(-15) + n(+6) = 0$$

$$n = 6,66 \text{ moles}$$

Onde  $n$  é a quantidade de uréia em mols que desejamos encontrar e 6+ corresponde a valência total da uréia de acordo com sua fórmula química  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ .

Para determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) da uréia e dos reagentes, multiplica-se a quantidade (em moles), dos mesmos, pelos seus respectivos pesos moleculares.

Para a uréia:

$$n \times PM = 6,666 \text{ mols} \times 60,06 \text{ g/mol} = 400,360 \text{ g}$$

Para os nitratos:

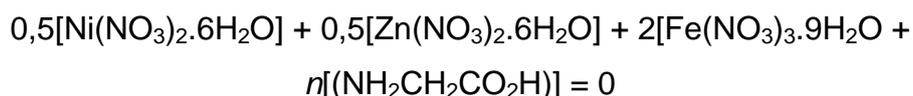
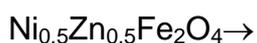
$$\text{Nitrato de níquel} = 0,5 \text{ mol} \times PM = 0,5 \text{ mol} \times 290,81 \text{ g/mol} = 145,405 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de zinco} = 0,5 \text{ mol} \times PM = 0,5 \text{ mol} \times 297,47 \text{ g/mol} = 148,735 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de ferro} = 2,0 \text{ mol} \times PM = 2,0 \text{ mol} \times 404,00 \text{ g/mol} = 808,000 \text{ g}$$

$$\text{Total de reagentes (nitratos + uréia)} = 1.502,50 \text{ g}$$

Os cálculos das quantidades em gramas para a glicina combustível foram realizados de forma semelhante:



$$0,5(-10) + 0,5(-10) + 2(-15) + n(+9) = 0$$

$$n = 4,444 \text{ moles}$$

$$\text{Quantidade estequiométrica de glicina} = 4,444 \times 75,05 = 333,522 \text{ g}$$

$$\text{Total de reagentes (nitratos + glicina)} = 1.435,662 \text{ g}$$

E para a mistura 1:1 de ambos foram usados 50% da quantidade de uréia e de glicina, dando uma relação de 1:1 de uréia:glicina. Então, neste caso usou-se, um total de 200,18 g de uréia e 166,761 g de glicina.

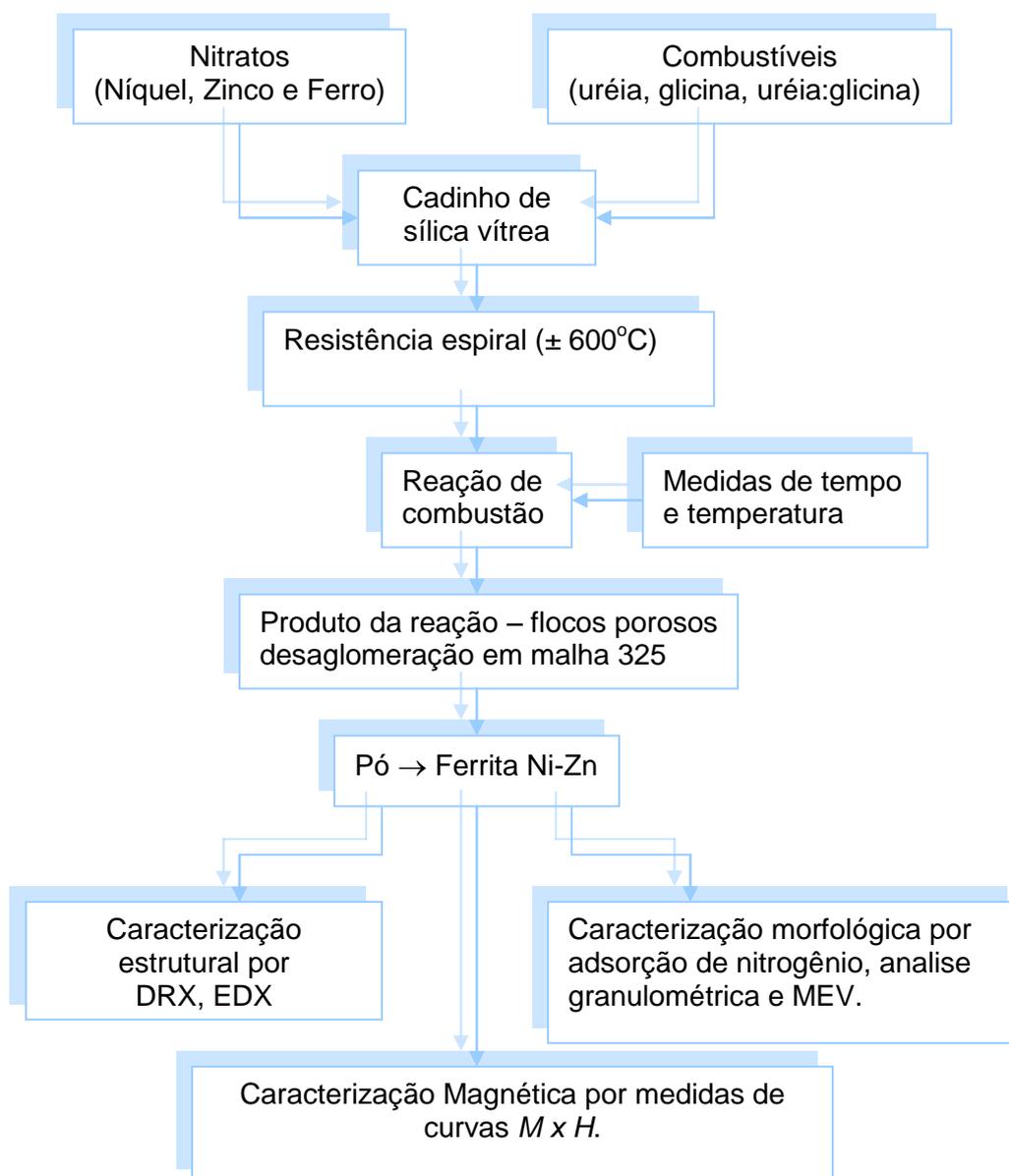


Figura 8 – Fluxograma de obtenção dos pós produzidos com os combustíveis: uréia, glicina e mistura 1:1 de ambos.

Os valores obtidos para cada amostra do pó foram divididos por valor numérico de 50, isto foi necessário para não ocorrer desperdício de reagentes durante as reações, devido à capacidade do cadinho de sílica vítrea utilizado ser de 200 ml e o total de reagentes obtidos nos cálculos para ambos os combustíveis ser bem superior a esta capacidade. A Tabela 2 apresenta os códigos e quantidades de reagentes usados para realizar as reações.

Tabela 2 – Códigos, combustíveis e quantidades de reagentes usados na reação de combustão de ferritas Ni-Zn.

Combustível	Código	Quantidade Total (g)	Quantidades (g)	Quantidade Total
Uréia	NU	Níquel = 145,405 Zinco = 148,735 Ferro = 808,000 Uréia = 400,360	Níquel = 2,908 Zinco = 2,974 Ferro = 16,160 Uréia = 8,006	30,102
Glicina	NG	Níquel = 145,405 Zinco = 148,735 Ferro = 808,000 Glicina = 333,522	Níquel = 2,908 Zinco = 2,974 Ferro = 16,160 Glicina = 6,670	28,766
Uréia:Glicina	NUG	Níquel = 145,405 Zinco = 148,735 Ferro = 808,000 Uréia = 200,18 Glicina = 166,761	Níquel = 2,908 Zinco = 2,974 Ferro = 16,160 Uréia = 4,003 Glicina = 3,335	29,434

Os reagentes (nitratos + combustível) foram misturados em um cadinho sílica vítrea para, posteriormente, serem aquecidos em uma resistência em forma de espiral (temperatura máxima atingida em torno de 600°C, após 10 minutos de aquecimento), até atingir a ignição e posterior combustão. Nesta etapa foram medidos os parâmetros da reação como: temperatura, temperatura e tempo de chama máxima de combustão e presença ou ausência da chama e sua coloração. Após a obtenção dos pós de ferrita Ni-Zn, o produto da reação, na forma de flocos porosos, foram desaglomerados em peneira malha 325 (abertura 44 µm).

A Figura 9 mostra imagens da reação de combustão, capturadas em máquina fotográfica digital durante os experimentos, para preparação do pó de ferrita Ni-Zn usando a uréia como combustível, com intuito de promover uma melhor visualização e entendimento da reação de combustão. As reações com glicina e mistura de 1:1 de uréia:glicina seguiram o mesmo procedimento.

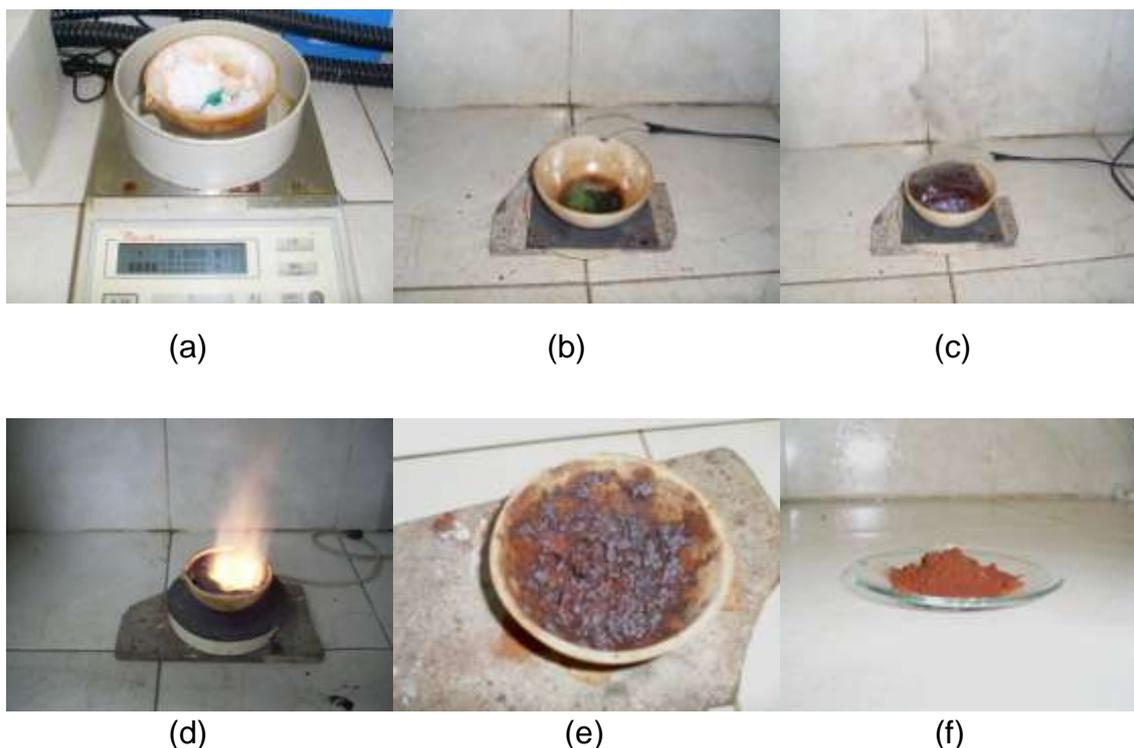


Figura 9 – Imagens da reação de combustão usando uréia como combustível. (a) Reagentes pesados no cadinho de sílica vítrea, (b) cadinho sobre a resistência espiral ( $\pm 600^{\circ}\text{C}$ ), (c) liberação de gases antes de ocorrer à chama, (d) chama da combustão pouco intensa e de cor amarela, (e) produto da reação: flocos porosos e (f) pó de ferrita Ni-Zn de coloração marrom.

#### 4.2.2. Temperatura e Tempo

A temperatura da reação de combustão foi obtida por um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR31  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ). O tempo de combustão foi determinado por um cronômetro digital, marca Technos. A temperatura de reação foi determinada em um intervalo de tempo de 0,5 e 0,5 minutos entre cada medição, usando uma média de quatro reações para cada combustível. O início da medição da temperatura da reação foi realizado 0,5 minutos após a mistura total dos reagentes sob a resistência em espiral, estar totalmente diluída, e o final da medição da temperatura de reação, ocorreu no momento quando atingiu a temperatura máxima da chama de combustão. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de  $250^{\circ}\text{C}$  a  $1700^{\circ}\text{C}$  e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada.

### 4.2.3. Caracterização

Os pós de ferritas Ni-Zn foram caracterizados estruturalmente por difração de raios-X e por fluorescência de raios-X; morfologicamente foram caracterizados por adsorção de nitrogênio (BET) e distribuição granulométrica e por microscopia eletrônica de varredura. A caracterização magnética foi realizada determinando-se os parâmetros magnéticos (coercividade, magnetização de saturação, campo remanente e perdas pela energia dissipada por meio da área do laço de histerese) através da curva ou laço de histerese.

#### 4.2.3.1. Caracterização Estrutural

##### 4.2.3.1.1. *Difração de Raios-X*

Por meio da difração de raios-X foram determinados às fases presentes, a cristalinidade, os parâmetros de rede e o tamanho de cristalito dos pós preparados por reação de combustão. Os dados de difração de raios-X foram obtidos em um difratômetro marca SHIMADZU modelo 6000, com radiação monocromática de cobre do Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade de Campina Grande. O tamanho de cristalito médio foi calculado a partir das linhas principais de alargamento de raios-X ( $d_{111}$ ); ( $d_{220}$ ); ( $d_{311}$ ); ( $d_{222}$ ); ( $d_{400}$ ); ( $d_{422}$ ); ( $d_{333}$ ) e ( $d_{440}$ ) por meio da deconvolução do pico de difração secundário do silício policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Scherrer (KLUNG, 1962). Os parâmetros de rede foram obtidos por meio da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff (LOUER & ROISNEL, 1993). A cristalinidade dos pós obtidos por reação de combustão foi determinada por meio da razão entre a área integrada dos picos de difração da porção cristalina e a área integrada da fração amorfa, usando-se o software Crystallinity fornecido pelo fabricante do difratômetro.

#### 4.2.3.1.2. *Análise Química por Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva*

O espectômetro de fluorescência identifica as energias de raios-X secundários emitidos pelos elétrons das camadas mais externas do átomo, durante o preenchimento dos vazios deixados nas camadas mais próximas do núcleo do átomo ionizado, por raios-X primários. Isto permite a identificação dos elementos químicos presentes na amostra e também as suas quantidades, que são proporcionais às intensidades das energias emitidas (PAULO, 2006).

Os espectros de fluorescência e a análise semi-quantitativa dos elementos presentes nos pós de ferritas Ni-Zn obtidos foram determinados por espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

#### 4.2.3.2. Caracterização Morfológica

##### 4.2.3.2.1. *Adsorção de Nitrogênio*

A determinação da área superficial dos pós foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando-se determinar a área superficial específica dos pós obtidos da reação de combustão. Foi utilizado porosímetro modelo ASAP 2020, marca Micromeritics. Esta técnica também será usada para determinar o tamanho de partículas por meio da seguinte equação (REED, 1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t \times S_{BET}},$$

onde,  $D_{BET}$  = diâmetro esférico equivalente (nm);  $D_t$  = densidade teórica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );  $S_{BET}$  = área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ );

A densidade teórica da ferrita  $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  é  $5,30 \text{ g}/\text{cm}^3$  obtida na ficha padrão número 08-0234 do pacote de dados do programa da SHIMADSU.

##### 4.2.3.2.2. *Distribuição Granulométrica*

Para a realização deste tipo de caracterização, os pós foram desaglomerados em malha 325 (abertura de 44  $\mu\text{m}$ ), dispersos em água deionizada com ultra-som durante 5 minutos, e, em seguida, foi analisado pelo método de sedimentação de partículas em uma fase líquida, associado com um processo de medida óptica através de transmissão de luz. Este método foi utilizado para determinar a distribuição e o tamanho médio dos aglomerados do pó de ferrita Ni-Zn obtido por reação de combustão. Para a realização deste tipo de caracterização foi utilizado um equipamento da marca HORIBA (Particle Size Distribution Analyzer, CAPA/700 U. S. version) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar).

#### 4.2.3.2.3. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para análise da morfologia dos pós utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 FEG, marca Philips do Laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar).

#### 4.2.3.3. Caracterização Magnética

Os parâmetros como coercitividade, magnetização de saturação, campo remanente e perdas por histerese podem ser obtidos através do gráfico da histerese magnética, observando-se o comportamento da curva na proximidade da origem do plano cartesiano. A perda por histerese foi determinada pela área da curva  $B-H$  ou  $M-H$  ou  $\sigma-H$ . O ciclo de histerese magnética dos pós de ferrita Ni-Zn foram obtidos através de um magnetômetro de gradiente alternado (AGM), desenvolvido pelo Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Departamento de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP. A magnetização de saturação foi determinada fazendo um ajuste dos dados do campo aplicado para a função  $M = M_s(1 - \alpha/H)$ , onde  $M$  é a magnetização,  $M_s$  é a magnetização de saturação,  $\alpha$  é o parâmetro de ajuste e  $H$  é o campo aplicado.

### 5. Resultados e Discussão

As características da síntese com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão foram observados no decorrer das reações, pois são parâmetros importantes que influenciam diretamente nas características estruturais e morfológicas finais dos pós. Uma chama com temperatura elevada apresentará um aspecto brilhante e a temperatura torna-se cada vez mais elevada à medida que a cor muda: de uma chama avermelhada para laranja, depois para amarelo e, por fim, para azul.

Durante a reação utilizou-se os recursos de filmagem e fotografia digital como forma de capturar as imagens e poder fazer uso das mesmas para comparar as cores das chamas obtidas. A Figura 10 apresenta as imagens das cores da chama da combustão das reações realizadas com uréia, glicina e mistura uréia-glicina como combustíveis.

De acordo com a Figura 10, pode-se observar que, para a reação usando a uréia (NU) como combustível é observada uma chama mais branda de coloração amarela no interior e nas extremidades vermelha. Para esta reação, observa-se que a combustão começa do interior para as bordas do cadinho. O volume de gás observado durante a combustão é alto. Para a glicina (NG), observou-se uma chama amarela muito intensa e brilhante com as extremidades azulada, a qual queima intensamente de forma rápida em todo o cadinho. No caso da mistura de combustíveis, verifica-se um comportamento mais parecido com a glicina, com uma chama amarela-azulada com pouco de vermelho e laranja nas faíscas. A reação queima rápida e explosiva com pouco volume de gás durante a combustão.

A Tabela 3 e a Figura 11 apresentam as características da síntese com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão.



Figura 10 – Imagens das cores da chama durante a reação de combustão para as composições NU (uréia), NG (glicina) e NUG (uréia-glicina).

O comportamento da temperatura em função do tempo foi o mesmo, independente do tipo de combustível utilizado. Observa-se de uma forma geral uma tendência crescente da temperatura com o tempo de reação. O intervalo de tempo total até a temperatura máxima da chama de combustão variou de acordo com o combustível utilizado, sendo o maior tempo de 4,0 minutos para a reação usando uréia; 2,5 minutos para reações usando glicina e 3,0 minutos para reações usando a mistura 1:1 de uréia:glicina. Por meio da Figura 11, observa-se que a uréia conduz a um aumento mais discreto da temperatura em um maior intervalo de tempo (entre 3,5 e 4,0 minutos). No caso, da glicina e mistura verifica-se um crescimento brusco da temperatura para pequenos

intervalos de tempo. Para glicina ocorre entre 2,0 e 2,5 minutos, enquanto para a mistura ocorre entre 2,5 e 3,0 minutos. De uma forma geral, por meio das Figuras 10 e 11 verifica-se que, o comportamento da reação com a mistura de combustíveis, com relação à cor e a temperatura, é mais parecido ao comportamento da reação com a glicina. Isto indica que as características físico-químicas da glicina é mais predominante que a da uréia.

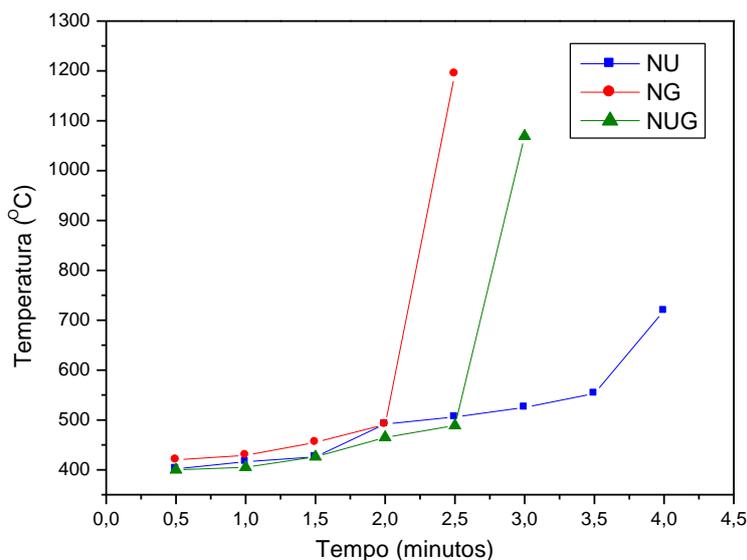


Figura 11 – Temperatura em função do tempo de reação para composições NU, NG e NUG obtidos por reação de combustão com diferentes combustíveis.

Tabela 3 – Características das sínteses com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão.

Composições	NU	NG	NUG
Tempo de chama (segundos)	16	6	10
Temperatura da chama (°C)	719	1194	1069
Cor da chama	Vermelho – amarelo	Amarelo – azul	Azul – Vermelho – amarelo

Pode-se observar que a reação usando combustível glicina levou a formação de uma chama de cor amarelo e azul, indicando ser mais quente e

atingindo, experimentalmente o valor máximo de 1194°C, ou seja, 475°C a mais que a temperatura máxima atingida para a reação com combustível uréia que pela cor indicou ser menos quente. A reação com uréia apresentou chama de cor vermelho e amarelo com menor temperatura da chama observada. Quando se misturou em proporção 1:1 os dois combustíveis, observou-se uma redução na temperatura de 125°C quando comparado com a reação com glicina e a chama apresentou cor misturada de vermelho, amarelo e azul, caracterizando a mistura da uréia e da glicina. Quanto ao tempo de chama, de acordo com as curvas de tempo e temperatura, observou-se que a temperatura da reação cresceu com pequenas variações de tempo. Observa-se também, que o menor tempo foi com a glicina e o maior tempo para a uréia, diminuindo quando usamos a mistura. Portanto, fica evidente que a glicina levou a uma maior temperatura e um tempo mais curto da chama de combustão quando comparada com a uréia. Quando se misturou na proporção 1:1 observou-se que o efeito da glicina foi mais preponderante, levando o comportamento da reação ser mais parecida com a da reação usando a glicina apenas como combustível. Outras observações experimentais mostram que durante a reação com uréia formou-se uma espécie de espuma que sob o aquecimento queima e seca gerando bastante fumaça (gás) e produzindo um sólido de coloração escura com chama demorada. Nas reações com glicina (NG) e com a mistura uréia:glicina (NUG), observou-se menos fumaça (gás) e chama rápida.

O valor de temperatura de chama de combustão usando uréia como combustível foi superior ao reportado por Costa (2002) e Costa et al. (2007), que foram de 703 e 578°C, respectivamente, quando estudaram a obtenção ferrita NiZn e Ni-Cu-Zn com uréia usando como aquecimento uma placa aquecedora a  $\pm 500^\circ\text{C}$ . O valor temperatura da chama obtida com a glicina e mistura de 1:1 de uréia:glicina foi inferior ao reportado por Hwang et al. (2005) quando avaliou a síntese de ferritas  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  por combustão entre nitratos metálicos (fonte de cátions e agente oxidante), nitrato de amônia (agente oxidante) e o combustível glicina (agente redutor) que foi de 1250°C. Diante disso, tem-se que a temperatura de chama pode ser otimizada por meio de variações nas condições da síntese, por mudança no tipo de combustível, tipo de aquecimento externo, dopante, precursores, etc. Isto foi constatado, visto que, o mesmo sistema foi preparado pelo mesmo método, porém com

fonte de aquecimento, e precursores diferentes, o que gerou alteração considerável na temperatura de chama mais elevada tanto relativo a uréia como a glicina.

O comportamento observado com o uso dos dois combustíveis e mistura 1:1 de ambos mostrou claramente que o tipo do combustível utilizado para produzir pós por reação de combustão é um parâmetro que define a característica quanto à estrutura e morfologia dos pós. Pois, a temperatura e o tempo alcançado pela chama da combustão dependem da constituição química do combustível e da quantidade que está sendo utilizada. A quantidade de combustível utilizada na reação de combustão para  $\phi = 1$  ( $\phi$  é o coeficiente estequiométrico) foi baseada no cálculo das valências oxidantes e redutoras totais dos componentes da mistura, uréia e glicina, os quais apresentam valências iguais a +6 e +9, respectivamente. A maior valência e o tamanho da cadeia orgânica da glicina indicam que esta é mais redutora.

Os combustíveis são substâncias formadas por hidrocarbonetos (carbono e hidrogênio). Quanto maior a cadeia orgânica de átomos, ou seja, quanto maior sua massa molecular, mais quente será a chama, devido a uma maior liberação de gases durante a reação, o que exige mais oxigênio do meio para a combustão ocorrer, favorecendo, assim, a maiores temperaturas de chama de combustão (FERNANDES, 2005; SANTOS et al., 2006). Comparando-se a fórmula química dos combustíveis uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) e glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) percebe-se que a uréia possui uma cadeia mais curta e com menor quantidade de hidrogênio, de carbono e de oxigênio quando comparado com a glicina. Desta forma, as reações usando glicina, produzem maior volume de gases, dissipando mais energia para as vizinhanças. Isto exige buscar mais oxigênio do meio para a combustão ocorrer, o que favorece, assim, a maiores temperaturas de chama de combustão. Por outro lado, o calor que deveria ser consumido para a formação da fase é perdido para as vizinhanças e como a reação ocorre de forma muito rápida, mesmo a alta temperatura de combustão gerada, ainda, favorece a formação de segunda fase.

A Figura 12 mostra os difratogramas de raios-X para os pós de ferrita Ni-Zn usando uréia, glicina e mistura uréia:glicina como combustível. Pode-se observar para todas as composições a presença da fase majoritária  $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (ficha JCPDS # 08-0234). Para a composição com uréia além

da fase majoritária observa-se a discreta presença da fase secundária ZnO (JCPDS # 36-1451). Para a composição com glicina e mistura 1:1 observou-se traços das fases secundárias Ni e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fichas JCPDS # 65-0380 e 25-1402), respectivamente. Para a mistura 1:1 os traços das fases secundárias foram mais discretos.

A segunda fase foi mais evidente na composição com glicina (NG), mesmo sendo a composição que alcançou maior temperatura de combustão, o que comprova o caráter redutor deste combustível. As amostras utilizando glicina e mistura 1:1 apresentaram uma maior intensidade dos picos de difração e um menor alargamento dos picos quando comparados com a uréia. O maior alargamento apresentado pela composição NU indicou a característica mais fina destes pós.

A Tabela 4 mostra a cristalinidade, tamanho de cristalito, microdeformação e os parâmetros de rede dos pós calculado a partir dos dados de difração de raios-X. Observa-se que o combustível glicina (NG) levou a formação de pós com a maior cristalinidade, ou seja, em torno de 5% e 30% e tamanho de cristalito de 14% e 58% superior à mistura de combustíveis e a uréia, respectivamente. Isto foi conseqüência da maior temperatura da chama de combustão alcançada com este combustível. Foram obtidas partículas com maior cristalinidade e, deste modo, possui uma intensidade maior que as demais. Como o pó obtido com uréia apresentou um maior alargamento tem-se um menor tamanho de cristalito e uma maior microdeformação. Com relação aos parâmetros de rede as amostras NG e NUG apresentaram uma redução devido à formação de segunda fase mais pronunciada.

Tabela 4 – Cristalinidade, tamanho de cristalito, microdeformação e parâmetros de rede dos pós preparados com diferentes combustíveis obtidos a partir dos dados de difração de raios-X.

Composição	Cristalinidade (%)	Cristalinidade Relativa (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	Microdeformação (%)	Parâmetros de Rede (Å)
NU	55	70	15	0,0069	<b>8,39</b>
NG	79	100	36	0,0029	<b>8,35</b>
<b>NUG</b>	<b>75</b>	<b>95</b>	<b>31</b>	<b>0,0032</b>	<b>8,37</b>

Parâmetro de rede teórico  $a = b = c = 8,399$ ; ficha JCPDS # 08-0234

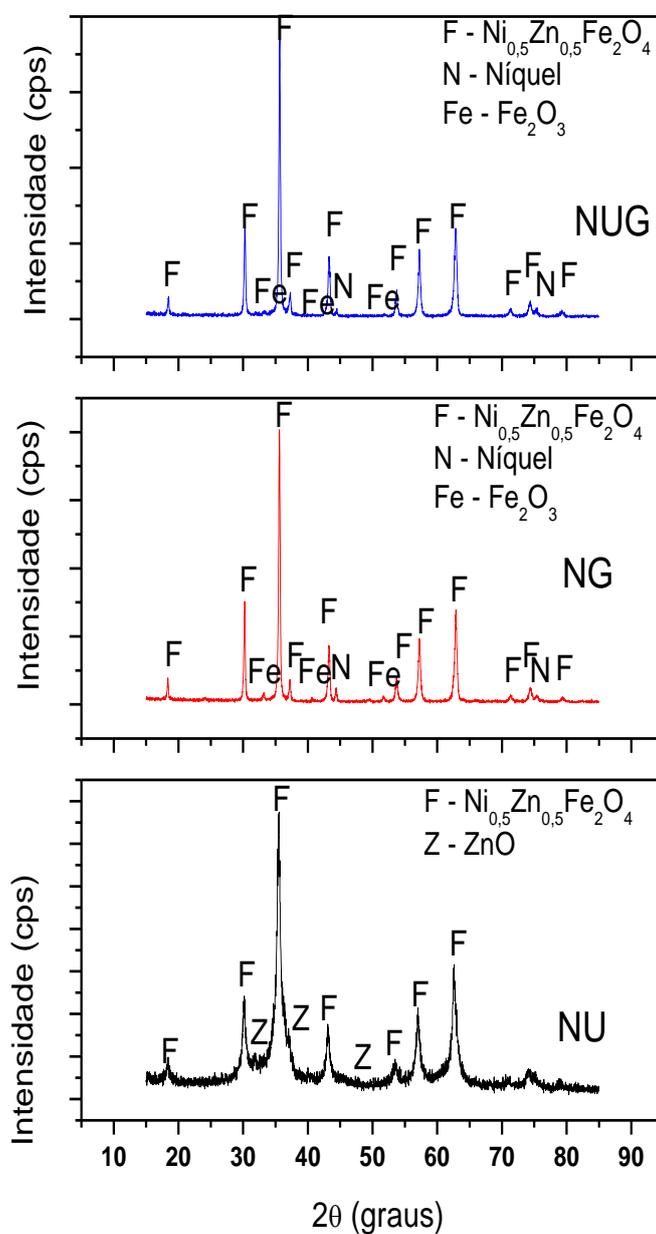


Figura 12– Difrátogramas de raios-X dos pós produzidos com os combustíveis: uréia (NU), glicina (NG) e mistura 1:1 de ambos (NUG).

A Figura 13 apresenta os espectros de fluorescência de raios-X dos pós produzidos com os combustíveis uréia (NU), glicina (NG) e mistura 1:1 de ambos (NUG). Pode-se observar que, para todos os combustíveis, os

espectros são semelhantes, evidenciando a presença de Fe, Ni e Zn nas composições estudadas.

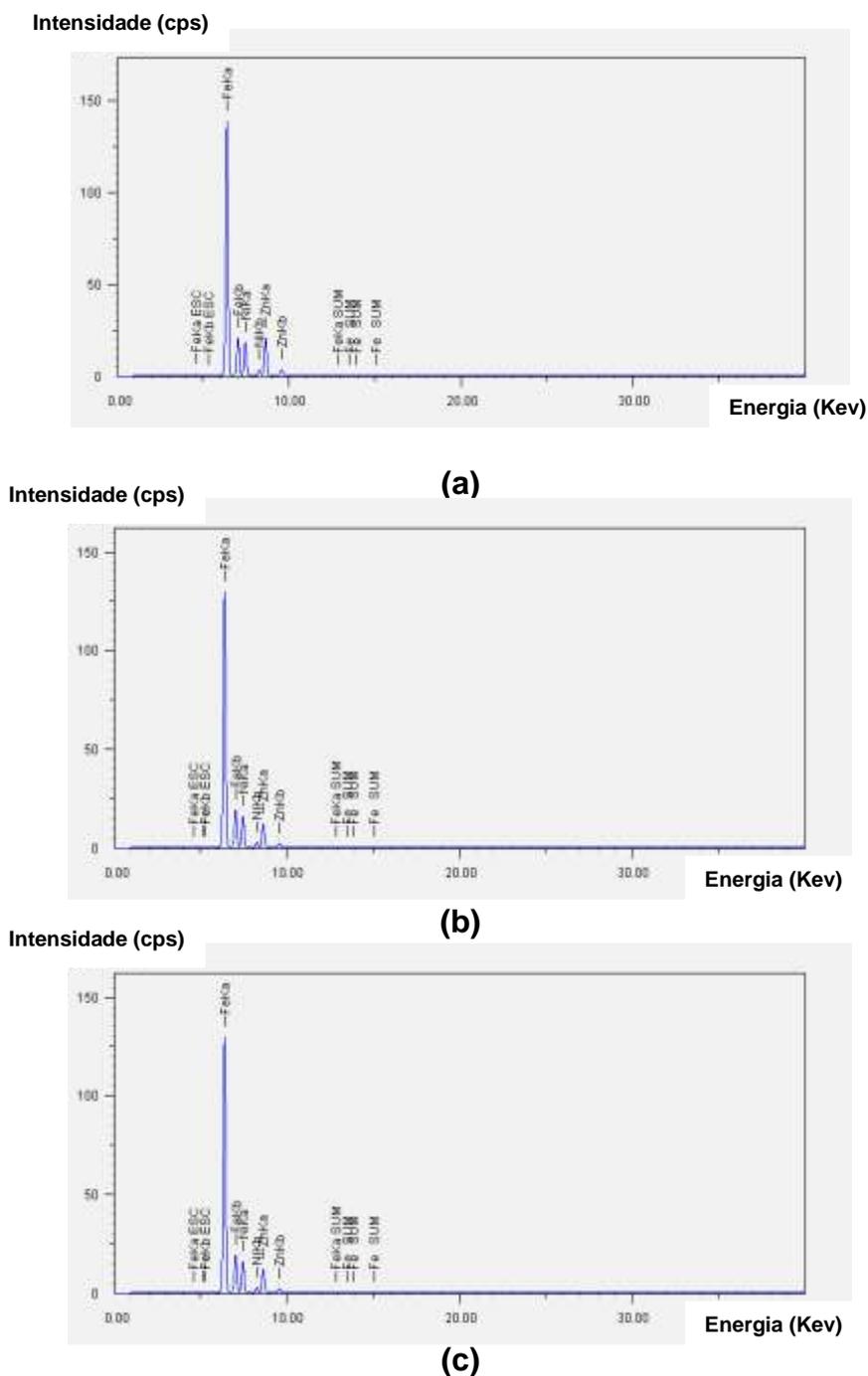


Figura 13 – Espectros de fluorescência de raios-X dos pós produzidos com os combustíveis: (a) uréia (NU), (b) glicina (NG) e (c) mistura 1:1 de ambos (NUG).

A ferrita que se buscou obter, durante a pesquisa, é a  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , o que corresponde a  $0,5NiO.0,5ZnO.Fe_2O_3$ . Com o auxílio de uma tabela

periódica calculou-se a massa molecular total da ferrita e de cada óxido presente, e usando regra de três se obteve as porcentagens teóricas para 0,5NiO, 0,5ZnO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que correspondem a 15,71; 17,11 e 67,18%, respectivamente (cálculos no anexo I). A partir destes cálculos, verifica-se que o ferro se encontra em maior quantidade devido maior numero de moles, em relação ao zinco e o níquel na composição estudada.

A Tabela 5 mostra as composições químicas obtidas por fluorescência de raios-X das composições dos pós produzidos de ferritas Ni-Zn com uréia, glicina e mistura 1:1 de ambos. Observa-se que para todas as composições, independente do combustível usado, a porcentagem experimental apresentou valores próximos aos obtidos teoricamente. A discrepância observada foi consequência da presença de segunda fase, uma vez que percentagens variaram de acordo com a segunda fase presente nas composições. Para a composição preparada com glicina, em que a segunda fase foi mais pronunciada e caracterizada como Ni metálico e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as porcentagens de NiO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram maiores o que reduziu a porcentagem de ZnO. No caso da composição com a mistura, foi observado o mesmo comportamento, observado apenas, uma redução no teor de Ni e Fe e aumento do Zn, por consequência da redução do teor das fases secundárias em comparação com a composição com a glicina.

Tabela 5 – Composições químicas dos pós produzidos com os combustíveis: (a) uréia (NU), (b) glicina (NG) e (c) mistura 1:1 de ambos (NUG).

Amostra	Concentração (%)		
	NiO	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NU	18,40	15,50	66,10
NG	19,73	6,75	73,52
NUG	19,00	10,30	70,70

Porém, o pó da composição preparada com uréia, que teve como segunda fase, apenas ZnO, apresentou porcentagem de ZnO ainda inferior a calculada teoricamente, e deveria ser maior. Isto provavelmente, pode ser explicado pela fase amorfa, a qual está presente no difratograma de raios-X, mais é eliminada nos cálculos dos parâmetros de DRX. A presença da fase

amorfa contribui para a não formação completa da fase da ferrita e isto alterou a quantidade dos elementos Fe, Zn e Ni presentes, ou seja, a temperatura não foi suficientemente elevada, para promover a maior formação da fase majoritária, como ocorreu com os outros combustíveis.

A Tabela 6 apresenta os dados de área superficial obtido a partir do método de adsorção de nitrogênio/hélio e o tamanho médio de partículas obtidas por meio da equação proposta por REED (1996) calculado a partir do valor da área superficial.

Tabela 6 – Área Superficial ( $S_{BET}$ ), tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ), tamanho de cristalito ( $D_{DRX}$ ) e a relação de  $D_{BET}/D_{DRX}$  para as ferrita Ni-Zn as amostras NU, NG e NUG.

Composição	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$D_{BET}$ (nm)	$D_{DRX}$ (nm)	$D_{BET}/D_{DRX}$
NU	67,23	17	15	<b>1,1</b>
NG	2,97	380	36	<b>10,6</b>
<b>NUG</b>	<b>3,72</b>	<b>304</b>	<b>31</b>	<b>9,9</b>

De acordo com a Tabela 6, pode-se observar que o pó obtido com uréia (NU) apresentou elevado valor de área superficial como consequência da menor temperatura de chama de combustão alcançada na síntese. As composições NG e NUG apresentaram baixo valor de área superficial, conseqüentemente maior tamanho de partícula calculado pelos dados de BET, quando comparadas com a composição NU, que apresentou um valor de área superficial quase 20 vezes maior que a área superficial das composições NG e NUG, fica claro que este resultado, foi devido à elevada temperatura de chama atingida.

É sabido que temperaturas mais elevadas induzem a uma maior energia de ativação favorecendo a uma maior cristalinidade e, conseqüentemente, formação de pós com partículas maiores. A relação  $D_{BET}/D_{DRX}$  que para as composições com glicina e mistura, foi muito elevada, indicou que as partículas são policristalinas (em torno de 10 cristais por partícula). Para a composição com uréia observa-se que esta relação foi muito próxima à unidade, indicando

que o tamanho do cristal é aproximadamente igual ao tamanho da partícula. Este alto fator de aglomeração observado para a glicina e mistura dos combustíveis é consequência das elevadas temperaturas de combustão alcançadas durante a síntese. O estado de aglomeração aumenta devido à elevada energia térmica que favorece ao crescimento das partículas, tendendo a formar aglomerados maiores, porém constituídos por partículas interligadas fortemente.

Hwang et al. (2005) quando estudaram  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com glicina como combustível obtiveram tamanhos de cristalito e de partículas, de 25,3 nm a 34,5; e de 20 a 40 nm, respectivamente. O tamanho de cristalito e o tamanho de partículas usando glicina como combustível, obtido nesta pesquisa, foram superior ao obtido por Hwang et al, caracterizando que nossas partículas são mais policristalinas. Silva (2007) quando sintetizou ferritas Ni-Zn dopadas com cromo usando uréia como combustível obteve tamanhos de cristalito e de partículas (22 e 26 nm) maiores 32% e 35% que as obtidas aqui, mas com características semelhantes, pois a relação de  $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$  também foi próxima à unidade.

A Figura 14 mostra a distribuição granulométrica para os aglomerados das composições NU, NG e NUG dos pós de ferrita Ni-Zn obtidos pelo método de reação de combustão. Comparando as curvas entre si, pode-se observar que a composição NU foi o que mostrou uma distribuição de aglomerados mais estreita, pois os aglomerados se concentram em uma maior frequência com maior valor de massa cumulativa. Por outro lado, a composição NG foi a que mostrou a distribuição de aglomerados mais larga, pois os aglomerados se encontram distribuídos em menor frequência com menor valor de massa cumulativa para valores de diâmetros diferentes.

De acordo com as curvas obtidas, o diâmetro mediano dos aglomerados foi de 1,27; 6,43 e 11,27  $\mu\text{m}$  para as composições NU, NG e NUG, respectivamente. Estes resultados mostram que o pó produzido com a glicina e mistura de combustíveis levou a formação de pós com tamanho mediano de aglomerados de 80 e 88% superiores quando comparado com os pós produzidos com a uréia e estão em concordância com os resultados obtidos para o tamanho de partícula determinado por BET e com os resultados de temperatura máxima de chama de combustão alcançados durante as sínteses.

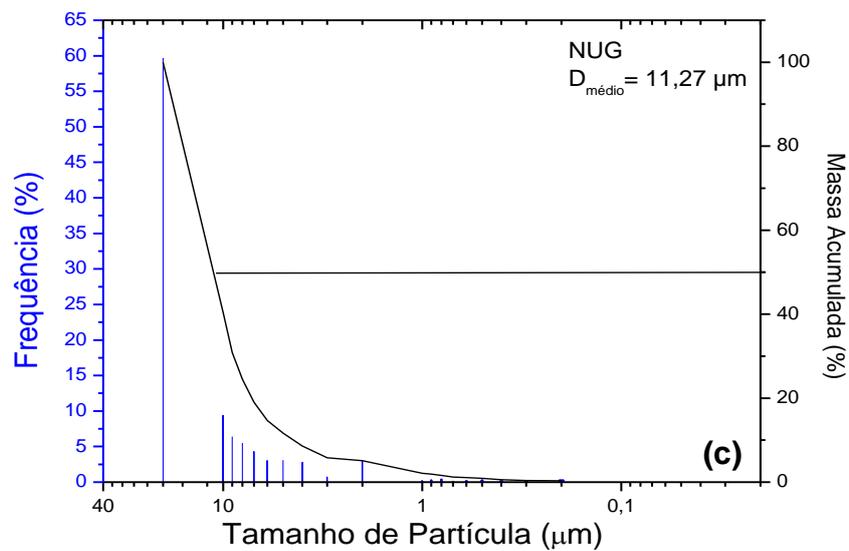
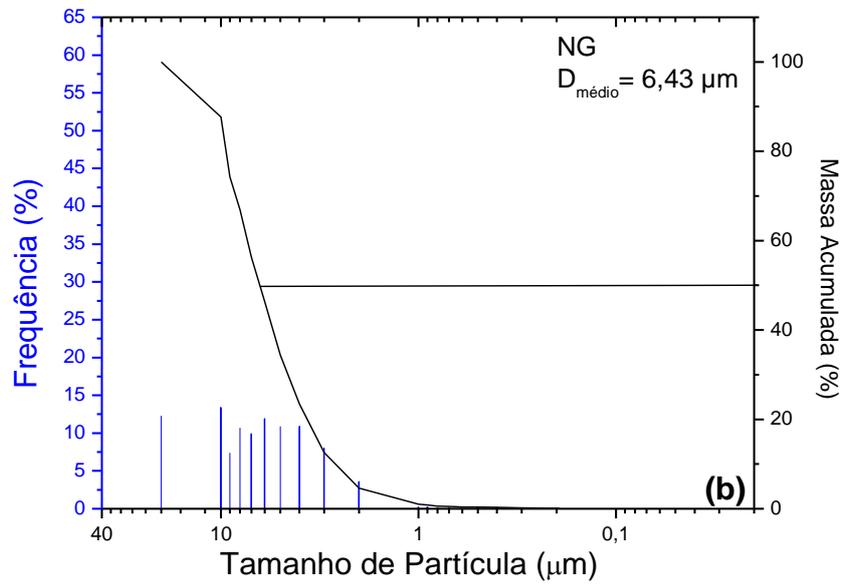
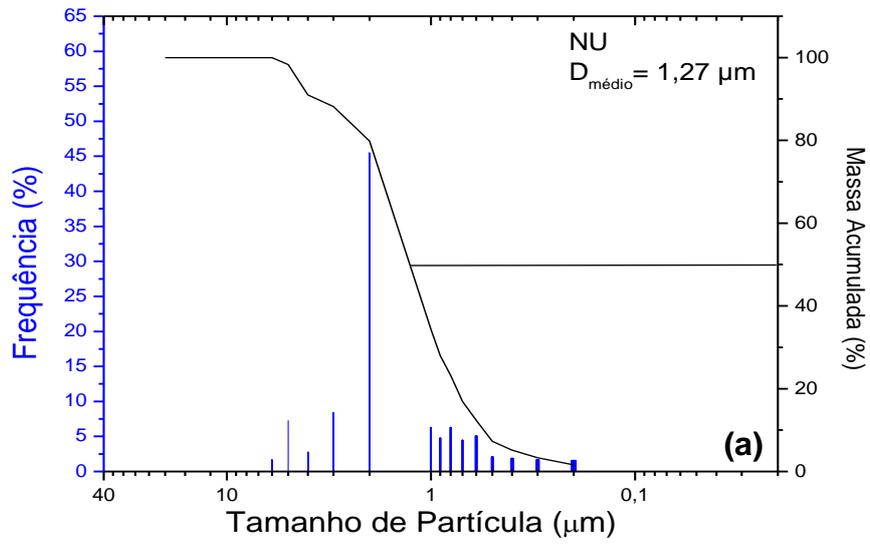
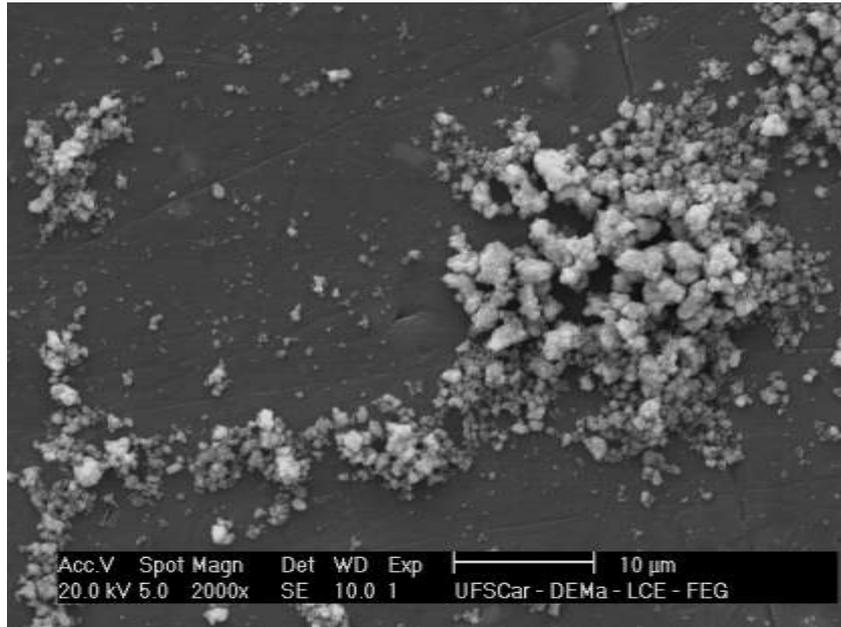
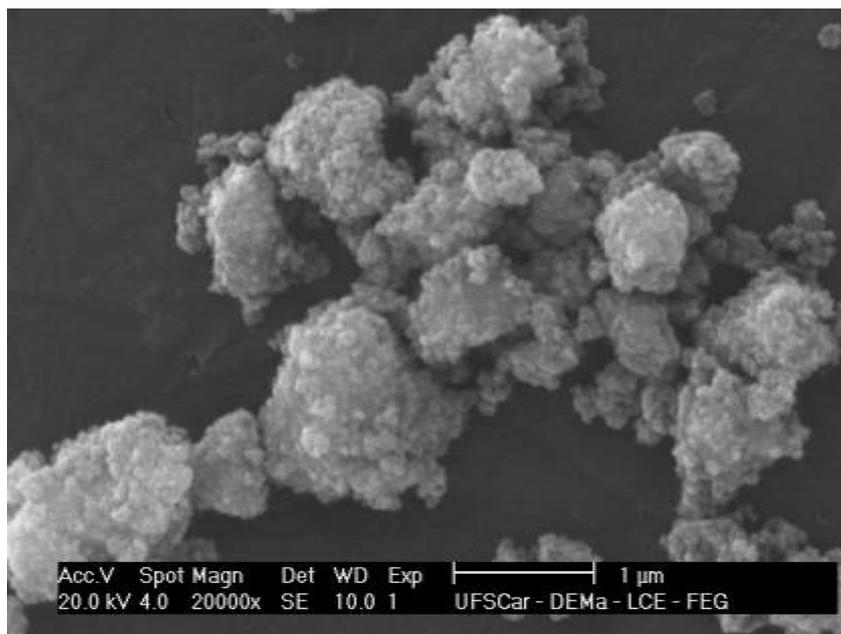


Figura 14 – Distribuição granulométrica para os aglomerados das composições NU (a), NG (b) e NUG (c) dos pós de ferrita Ni-Zn obtidos pelo método de reação por combustão.

O aspecto morfológico obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós sintetizados usando uréia, glicina e mistura 1:1 em proporção mássica de uréia:glicina estão ilustrados nas Figuras 15, 16 e 17.

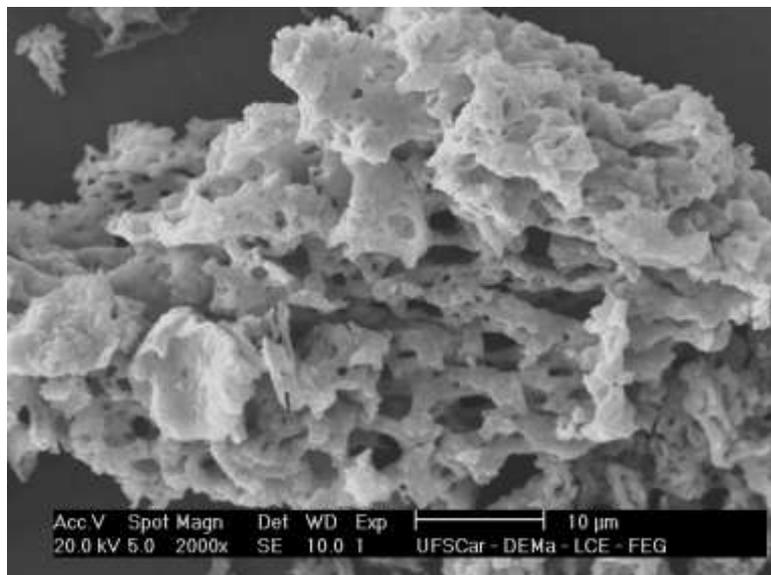


(a)

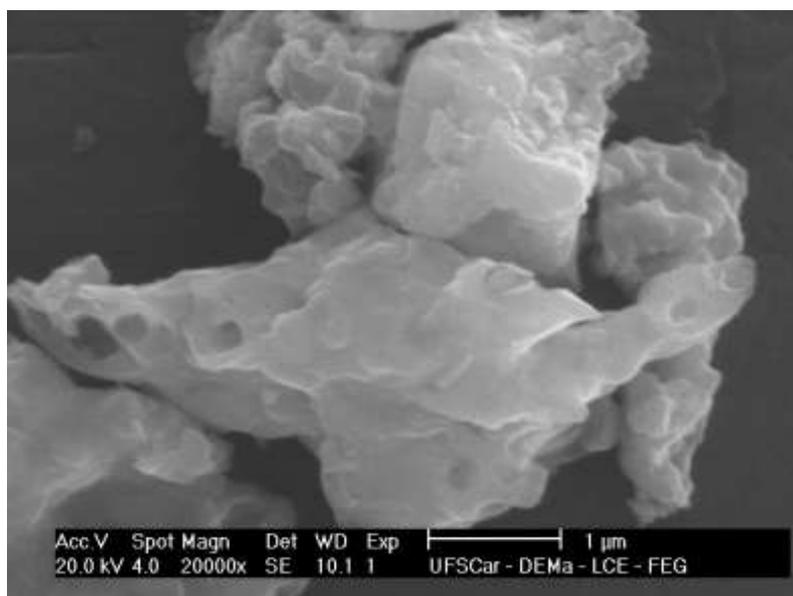


(b)

Figura 15 – Micrografias do pó de ferrita Ni-Zn obtida por reação de combustão usando uréia como combustível (NU). (a) aumento 2k e (b) aumento 20k.



(a)

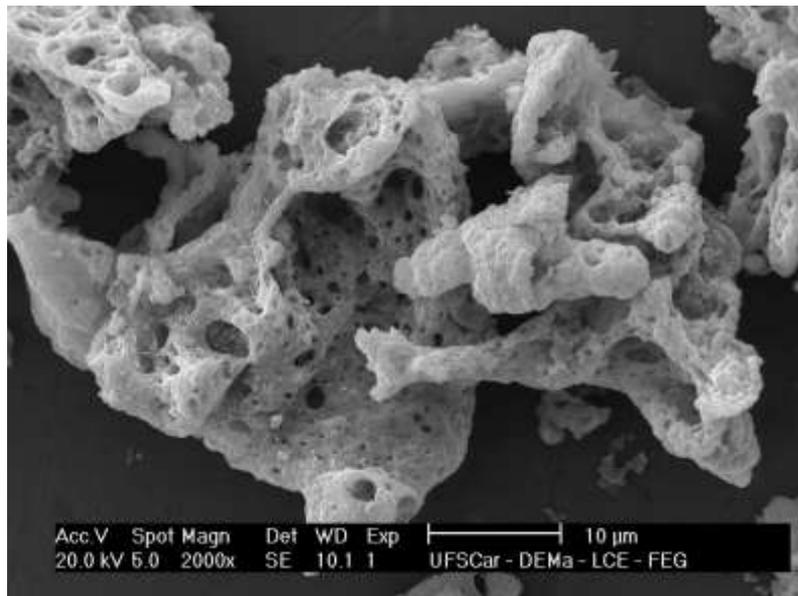


(b)

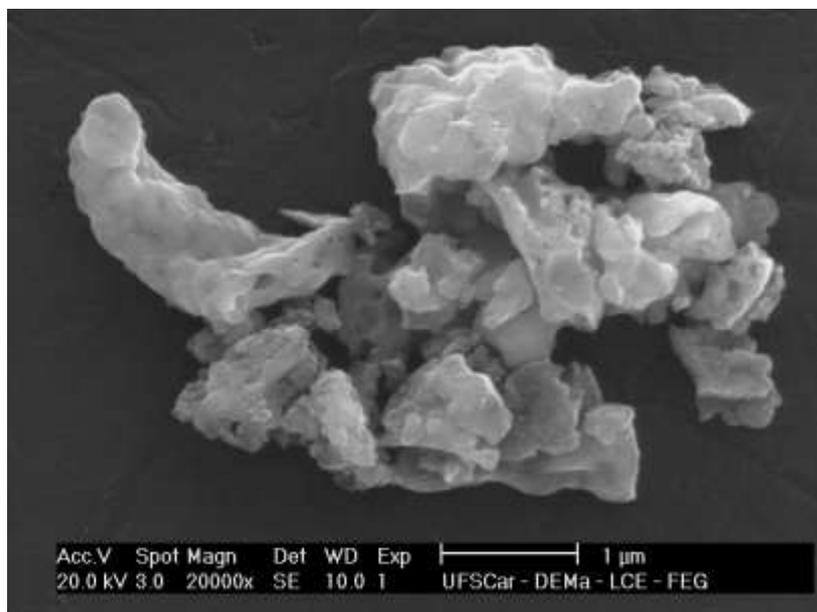
Figura 16 – Micrografias do pó de ferrita Ni-Zn obtida por reação de combustão usando glicina como combustível (NG). (a) aumento 2k e (b) aumento 20k.

O pó sintetizado com uréia (NU) (Figura 15a) mostra a formação de aglomerados de formato aproximadamente esférico, distribuição larga, ou seja, observa-se a formação de aglomerados menores que  $0,1 \mu\text{m}$  e com tamanho

máximo em torno de 2  $\mu\text{m}$ . Não é observado aspecto de esponja porosa, isto devido aos gases ter sido liberados em menor quantidade. Por meio da Figura 15b, observa-se que estes aglomerados são formados por partículas muito pequenas, de tamanho inferior a 50 nm, e devido à alta reatividade, por consequência da alta tensão superficial se encontram aglomeradas ligadas por forças fracas de Van der Waals.



(a)



(b)

Figura 17 – Micrografias do pó de ferrita Ni-Zn obtida por reação de combustão usando glicina como combustível a mistura 1:1 em proporção mássica de uréia:glicina (NUG) (a) aumento 2k e (b) aumento 20k.

A Figura 16a ilustra a morfologia dos pós sintetizados com glicina, onde se pode observar a formação de um grande aglomerado de tamanho maior que 50  $\mu\text{m}$ , mais também pode-se observar aglomerados de tamanho inferior a 3  $\mu\text{m}$ . Os aglomerados apresentam um aspecto de esponja porosa e de formato irregular. A porosidade é devido à elevada liberação dos gases durante a combustão. Por meio da Figura 16b observa-se que os aglomerados mostram um aspecto denso, ou seja, formados por partículas fortemente ligadas (sinterizadas) com forte estado de agregação, o que não permite visualizar as partículas como observado para os pós sintetizados com a uréia.

Para os pós preparados com a mistura 1:1 em proporção mássica de uréia:glicina (NUG) (Figura 17a) mostrou aglomerados menores que 50  $\mu\text{m}$ , mais também tem aglomerados menores de 1  $\mu\text{m}$ . Estes aglomerados apresentaram também um aspecto de esponja porosa e de formato irregular. Na Figura 17b observa-se que os aglomerados são densos, não sendo possível observar as partículas. Então, comparando com os pós sintetizados com a uréia e a glicina verifica-se que a morfologia dos pós usando a mistura é aparentemente idêntica à morfologia dos pós sintetizados com glicina, confirmando, assim, a característica mais forte da glicina.

As Figuras 18, 19 e 20 mostram a dependência da magnetização  $M$  em função do campo magnético aplicado  $H$  para as composições dos pós sintetizados com uréia, glicina e mistura 1:1 de uréia:glicina (NU, NG e NUG), respectivamente. Por meio das curvas foi possível determinar os valores de parâmetros magnéticos, como: campo coercitivo ( $H_c$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ) e magnetização de saturação ( $M_s$ ). As perdas magnéticas foram estimadas a partir da medição da área ( $W_B$ ) da curva de histerese  $M \times H$ .

Pode-se observar que todos os pós apresentaram ciclo  $M \times H$  estreito, com comportamento de material mole (fácil magnetização e desmagnetização). Para o pó preparado com a uréia observa-se uma redução grande do laço de histerese por consequência do baixo valor de magnetização de saturação, o que necessita de baixo valor de campo coercitivo para desmagnetizar o material. Esta característica magnética baixa comparada à característica dos demais pós foi consequência do menor tamanho de partícula observado que foi de 17 nm, quando comparado com os pós preparados com glicina e mistura 1:1

que foram 380 e 304 nm, respectivamente. É sabido que partículas nanométricas apresentam pequena área de domínio magnético e, portanto a fixação da parede de domínio é alta, devido à elevada área superficial, o que leva a formação de materiais com baixa magnetização. Então quanto maior o tamanho da partícula maior será a área de domínio e conseqüentemente menor será o contorno interpartícula, o que diminui a área superficial, diminuindo a fixação da parede do domínio, resultando em uma maior magnetização de saturação. A melhor característica magnética observada para o pó produzido com a glicina foi conseqüência do maior tamanho de partícula obtido para este pó.

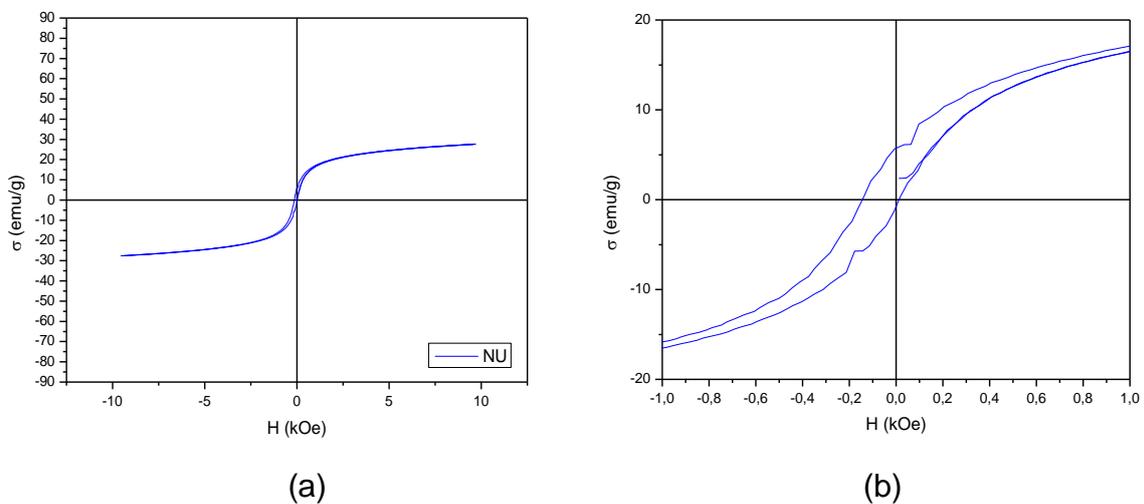
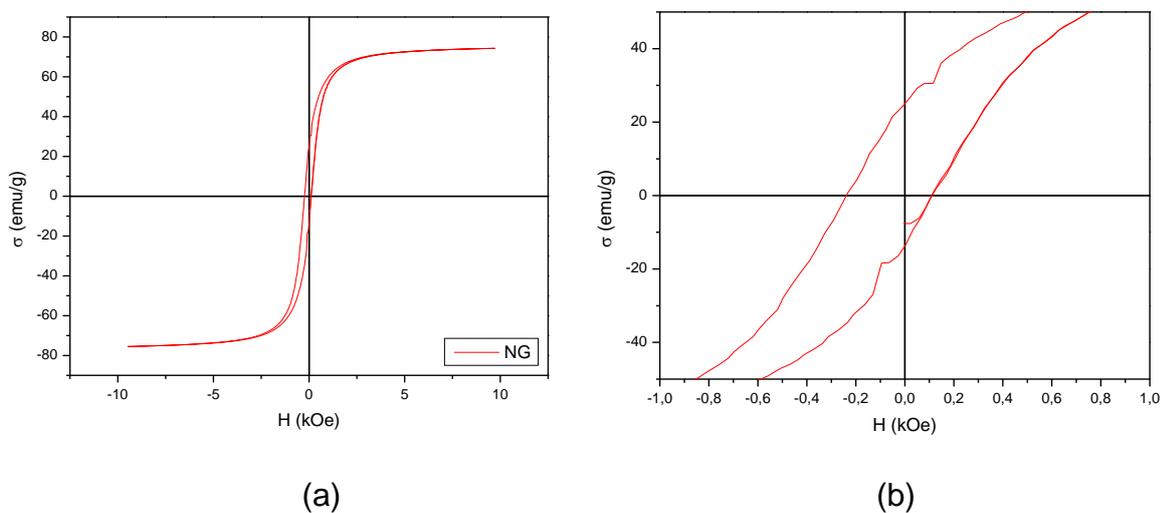


Figura 18 - Histerese magnética do pó obtido por reação de combustão com uréia como combustível.



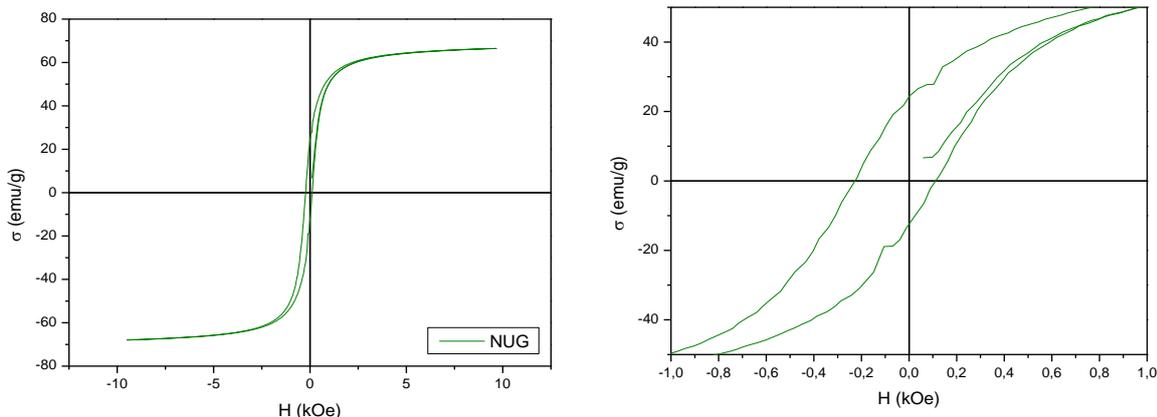


Figura 19 - Histerese magnética do pó obtido por reação de combustão com glicina como combustível.

(a)

(b)

Figura 20 - Histerese Magnética do pó obtido por reação de combustão com uréia-glicina como combustível.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros de histerese dos pós de ferritas Ni-Zn obtidos por reação de combustão com os combustíveis: uréia, glicina e mistura 1:1 de uréia:glicina. Verifica-se que o pó preparado usando glicina como combustível (NG) resultou em uma magnetização de saturação e campo coercitivo de 63% e 27%; 10% e 5% maior quando comparado com a uréia e mistura 1:1 de uréia:glicina, respectivamente. Os baixos valores dos parâmetros magnéticos observados para os pós produzidos com uréia é atribuído ao pequeno valor de tamanho de cristalito e tamanho de partícula obtido que foi de 15 e 17 nm, respectivamente. Pois, é sabido que partículas nanométricas comportam-se como um único domínio o que contribui para baixos valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ) e coercividade ( $H_c$ ).

Tabela 7 – Parâmetros de histerese dos pós de composições NU, NG e NUG dos pós de ferrita Ni-Zn.

Amostras	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (kOe)	$M_r/M_s$	Área (emu/g x kOe)
----------	------------------	------------------	----------------	-----------	-----------------------

NU	27,64	4,63	0,16	0,17	209,49
NG	74,29	24,10	0,22	0,32	604,99
NUG	66,48	20,63	0,21	0,31	542,03

Com relação às perdas por histerese calculada pela área do laço de histerese observa-se que o pó preparado com a glicina apresentou valor de 604,99 emu/g x kOe, o que foi 65% e 10% maior quando comparado com a área do laço de histerese para o pó preparado usando uréia e mistura 1:1 como combustível, respectivamente. Verifica-se que de uma forma geral os resultados magnéticos do pó preparado com a mistura foi muito próximo aos resultados magnéticos do pó preparado com a glicina, o que confirma a característica mais forte da glicina em comparação com a uréia.

Comparando os valores dos parâmetros magnéticos obtidos neste trabalho com os valores dos parâmetros magnéticos reportado por Costa et al. (2008) quando obtiveram o sistema ferrita Ni-Zn por reação de combustão usando uma placa aquecedora (temperatura máxima 480°C), que foi 58,74 emu/g e 0,88 kOe para Ms e Hc, respectivamente, verifica-se que os valores para os pós sintetizados com glicina e mistura de uréia:glicina usando o método de combustão, porém utilizando uma resistência em espiral como fonte de aquecimento externa apresentou valor de Ms 21% e 11,6% superior, enquanto que o Hc foi 75% e 76% menor. A magnetização de saturação reportada por Kim et al. (2001), quando obtiveram pós ultrafinos de  $Ni_{0,63}Zn_{0,17}Cu_{0,2}Fe_2O_4$  e filmes finos pelo método sol-gel, foi de 64 emu/g, sendo inferior 14% e 4% a obtida com glicina e mistura 1:1, respectivamente.

Então, de acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se atribuir que os pós produzidos com glicina e mistura, devido à elevada magnetização e elevado tamanho de partículas, são promissores para utilização como material absorvedor de radiação eletromagnética, onde necessita de pós com morfologia de partículas grandes e valores de magnetização e perdas magnéticas moderadas para a absorção de energia. Por outro lado, os pós produzidos com uréia, são viáveis para serem fabricados dispositivos magnéticos moles, visto o tamanho de partícula nanométrico favorecer ao aumento de energia para sinterização, contribuindo desta forma,

para a redução da temperatura de sinterização imposta para fabricação destes produtos (partículas nanométricas possuem maior área superficial sendo mais facilmente unidas, de forma que, como a sinterização promove a união das partículas para obtenção de sólido ou núcleo, a temperatura para sinterização não necessita ser tão elevada).

Comparando os resultados estruturais, morfológicos e magnéticos obtidos nesta pesquisa com os resultados obtidos por alguns pesquisadores, cujos trabalhos foram citados na revisão bibliográfica, verifica-se que os resultados foram semelhantes aos desta pesquisa, o que mostra a influência da uréia e da glicina nas características finas dos pós obtidos.

Mimani (2001) observou maior área superficial e menor tamanho de partícula, obtidos com uréia e em comparação com outros combustíveis. Nesta pesquisa comparando-se a uréia com glicina e mistura, também foi observada maior área superficial e menor tamanho de partículas para a uréia, o que verifica a influência da uréia como combustível, uma vez que, o material obtido e as condições de síntese utilizadas por Mimani (2001) são distintos dos que se obteve neste trabalho.

Comparando os resultados obtidos por Hwang et al (2005) verificou-se que a magnetização de saturação obtida, também foi maior que 70 emu/g. Verificou-se ainda, elevada temperatura de combustão durante a síntese. Embora Hwang (2005) também tenha estudado ferritas NiZn por reação de combustão, as condições de síntese são distintas, de forma, que a influência da glicina como combustível é o fator que reúne as semelhanças reportadas.

Comparando os resultados com os apresentados por Santos et al (2006), encontrou-se inúmeras semelhanças. A primeira delas foi o tamanho de cristalito em torno de 15,5 nm obtido para a uréia, que é praticamente igual ao reportado nesta dissertação (15 nm). Outras semelhanças residem comparando uréia e glicina, onde também se verificou maior tempo de chama, menor temperatura de chama, maior área superficial e maior tamanho de partículas para uréia como combustível. Embora, Santos et al (2006) tenha feito uso da síntese por reação de combustão em seu estudo, o produto obtido foi aluminatos de níquel e usou como fonte de aquecimento uma placa quente, enquanto neste trabalho se obteve ferritas usando-se uma resistência em espiral exposta a atmosfera. Daí supõe-se, que o combustível acaba sendo

mais predominante do que os outros fatores que influenciam a reação de combustão como aquecimento, tipo de recipiente, etc.

---

---

## *Capítulo VI*

---

---

### **6. Conclusões**

Por meio dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- ✓ Os principais parâmetros avaliados, o efeito dos combustíveis: uréia, glicina e mistura 1:1 de ambos, tiveram grande influência na síntese, acarretando modificações significativas nas características finais estruturais, morfológicas e magnéticas dos pós obtidos.
- ✓ Com relação ao efeito dos combustíveis, ficou evidente a característica mais forte do combustível glicina, pois a composição com mistura (NUG) levou a formação de pós com características estruturais e morfológicas, mais próximas da composição com glicina pura. A glicina propiciou menor tempo de chama médio, maior temperatura máxima de chama de combustão, maior tamanho de partículas, menor área superficial e maior magnetização de saturação, quando comparado com a uréia.
- ✓ A uréia fornece a formação de pós com melhores nanocaracterísticas em comparação com os outros combustíveis avaliados. Isto é bastante viável quando queremos reduzir a temperatura de sinterização dos produtos (dispositivos) de ferritas, favorecendo a melhoria da microestrutura e propriedades magnéticas. Para a utilização destes pós como sintetizados em aplicações eletromagnéticas, a utilização dos pós produzidos com a glicina e mistura de combustível, é a melhor opção, devido às partículas serem maiores e, portanto, contribuir para a área de domínio necessária para elevados valores de magnetização.
- ✓ O método de síntese por reação de combustão com aquecimento em placa cerâmica com resistência em forma de espiral exposta à atmosfera pode ser recomendado como um método promissor, uma vez que, a ferrita Ni-Zn foi obtida com sucesso, na forma de pós com boas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas.

- ✓ Em comparação com a literatura, os resultados obtidos foram semelhantes e/ou melhores, do que os apresentados por outros autores. Além disso, o combustível mostrou-se mais predominante do que os outros fatores que influenciam a reação de combustão como aquecimento, tipo de recipiente, etc., uma vez que, independente do produto obtido e das condições de síntese o comportamento não apresentou discrepâncias.

### **7. Sugestões para Pesquisas Futuras**

- Avaliar o efeito da condição de sinterização (atmosfera controlada, forno microondas e plasma) na microestrutura e propriedades magnéticas nas composições e comparar com a literatura;
- Utilizar outros combustíveis para a reação, além da uréia e glicina, tais como o ácido cítrico, anilina,  $\beta$ -alanina, hexametiltetramina e carbohidrazina;
- Avaliar outras misturas de combustíveis, em comparação com a uréia-glicina, tais como uréia e  $\beta$ -alanina, uréia e hexametiltetramina, glicina e carbohidrazina;
- Avaliar outras proporções da mistura uréia e glicina como combustível, tais como 30%-70%, 70%-30%, 40%-60%, entre outras;
- Utilizar outras formas de aquecimento, ao invés de resistência em espiral, como forno mufla e microondas.

### 8. Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, A. S.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A. A study of nanocrystalline NiZn-ferrite-SiO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 192, p.277-280, 1999.

ARUNA, S. T.; RAJAM, K. S. Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite. **Materials Research Bulletin** 39, p. 157-167, 2004.

BARROS, B. S. **Síntese e caracterização das propriedades morfológicas e luminescentes do aluminato de zinco (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dopado com íons terras raras Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>**. 2005. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campina Grande.

BARROS, T. S.; BARROS, B. S.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Preparação de ZnO via reação de combustão utilizando diferentes condições de aquecimento. In:17º CBECIMat – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais do 17º CBECIMat**, 2006, p. 2241-2250.

BEZERRA, M. J. O. S.; LIMA, U. R.; SILVA, J. E. M.; NASAR, R. S.; NASAR, M. C.; RESENDE, M. C. Síntese de ferritas via método dos citratos precursores em diferentes atmosferas. In:17º CBECIMat – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais do 17º CBECIMat**, 2006, p.1-10.

BRITO, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: uma breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. **Cerâmica** 52, p. 221-231, 2006.

BRITO, V. L. O. **Seleção, Elaboração e Caracterização de Ferritas Ni-Zn para aplicação em Motores de corrente pulsada**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências) – Pós-graduação e pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

BUCKO, M. M.; HABERKO, K. Hydrothermal synthesis of nickel ferrite powders, their properties and sintering. **Journal of the European Ceramic Society** 27, p. 723-727, 2007.

BUENO, A. R.; GOMES, L. C. F. L.; NÓBREGA, M. C. S. MnZn ferrites: relações das propriedades magnéticas com a microestrutura. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 41, São Paulo, 1997. **Anais do Congresso Brasileiro**

**de Cerâmica**, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1997. v.1, p.135-138.

CALLISTER Jr, W. D. **Materials science and engineering**. Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.

CALLISTER Jr, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma introdução**. Trad. Sérgio Murilo Stamile Soares, Ed. LTC, 5ª Ed., Rio de Janeiro, 2002.

CALTUN, O, F.; SPINU, L.; STANCU, A. Magnetic Properties of High Frequency Ni–Zn Ferrites Doped with CuO. **IEEE Transactions on Magnetics**, vol. 37, no. 4, 2001.

CASTRO, S.; GAYOSO, M.; RODRIGUEZ, C. A Study of the Combustion Method to Prepare Fine Ferrite Particles. **Journal of Solid State Chemistry** 134, p.227-231, 1997.

CHANDRAN, R. G.; PATIL, K. C. Combustion synthesis of rare earth cuprates. **Materials Research Bulletin**, 27, p.147-154, 1992.

CICILLINI, S. A. **Síntese e caracterização de compostos de terras raras com potencial para aplicação na detecção de radiação ionizante**. 2006. 144f. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto.

COSTA, A. C. F. M.; SILVA, V. J.; CORNEJO, D. R.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Magnetic and structural properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanopowder doped with Zn<sup>2+</sup>. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 320, p.370-372, 2008.

COSTA, A. C. F. M.; LEITE, A. M. D.; FERREIRA, H. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CAVA, S.; GAMA, L. Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2033-2037, 2008.

COSTA, A. C. F. M.; DINIZ, A. P.; SILVA, V. J.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; GAMA, A. M.; REZENDE, M. C., GAMA, L. Influence of Calcination Temperature on the Morphology and Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite Applied as an Electromagnetic Energy Absorber. **Journal of Alloys and Compounds**, 2008 (accepted).

COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A.; LULA, R. P. T.; BARROS, B. S.; GAMA, L.; SANTOS, P. T. A.; JESUS, A. A.; ANDRADE, H. M. C. Catalisadores ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por reação de combustão para reação de deslocamento do gás de vapor d'água (WGS). **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1-2, p.1-8, 2006. (a)

COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A.; LULA, R. P. T.; ANDRADE, H. M. C.; SOUSA, E. C.; GAMA, L. Preparação do suporte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via reação de combustão e sua caracterização. **Revista Eletrônica de Materiais e**

**Processos**, v.1-2, p.37- 45, 2006. (b)

COSTA, A. C. F. M., LULA, R. P. T.; GAMA, L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; JESUS, A. A.; ANDRADE, H. M. C. Preparation of nanostructured NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts by combustion reaction. **Journal of Materials Science**,v.41, p.4871 – 4875, 2006. (c)

COSTA, A. C. F. M.; SILVA, V. J. ; DINIZ, A. P.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R. ; GAMA, A. M.; REZENDE, M. C. ; GAMA, L. Ferritas Ni-Zn para uso em materiais absorvedores de radiação eletromagnética: influência do tratamento térmico. In: 9º Simpósio de Guerra Eletrônica (SIGE), 2007, São José dos Campos. **Anais do 9º Simpósio de Guerra Eletrônica (SIGE)**. São José dos Campos: Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial, 2007. v. CDROM. p. 1-5.

COSTA, A. C. F. M. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn**. 2002. 221f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm. **Cerâmica** **49**, p.168-173, 2003. (a)

COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. **ASP-Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices**. Chapter-80-Page, 2008.

COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. **Cerâmica** **49**, p.133-140, 2003.

COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L.; PORTELA, F. A.; SILVA, V. J.; TORQUARTO, R. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; OLIVEIRA, J. B. L. Ferritas Ni-Cu-Zn Preparadas por Reação de Combustão: Síntese e Caracterização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, p.10-17, 2007.

COSTA, A. C. F. M.; DINIZ, A. P., SILVA, V. J.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; GAMA, A. M.; REZENDE, M. C.; GAMA, L. Influence of Calcination Temperature on the Morphology and Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite Applied as an Electromagnetic Energy Absorber. **Journal of Alloys and Compounds**, 2008 (accepted).

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **256**, p.174–182, 2003. (b)

CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials**. London: Addison – Wesley Publishing, 1972.

CUNHA, F. A. P. **Síntese, caracterização morfológica e magnética de ferritas ni-zn dopadas com cobre por reação de combustão**. 2004. 97f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Química, João Pessoa.

DIAS, A.; PANIAGOB, R. M.; BUONO, V. T. L. Influence of hydrothermal powder morphology on the sintered microstructure of MnZn ferrites. **Journal Materials Chemistry** 7(12), p. 2441–2446, 1997.

DIAZ, A. B. **Preparação de compostos micro e nanoparticulados de ferritas e ciclodextrinas**. 2003. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

DINIZ, A. P. A.; LEITE, A. M. D. ; GAMA, L. ; MENEZES, R. R. ; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. . Efeito da adição de samário na síntese por reação de combustão e caracterização de pós nanométricos de ferritas Ni-Zn. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE CIENCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2004, PORTO ALEGRE, 2004. **Anais 16 Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais**. São Paulo – SP: Associação Brasileira de Metais, Cerâmica e Polímeros, 2004. v. 1. p. 605-614.

FERNANDES, F. Metodologia para escolha de segmentos industriais para substituição da eletrotermia por gás. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005, Salvador. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2005, p.1-6.

FUMO, D. A. **Cimentos em betões refratários LCC e ULCC: Síntese mecanismos de hidratação e interação com os microenchedores**. 1997. 157p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Cerâmica) – Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro. Aveiro, Portugal.

GAMA, A. M. **Efeito das proporções de Mn/Zn e Fe/Mn+Zn na temperatura de Curie de ferritas do tipo  $(\text{Mn}+\text{Zn})_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_{4+\delta}$** . 2003, 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo.

GAMA, L.; HERNANDEZ, E. P.; COMEJO, D. R.; COSTA, A. A.; REZENDE, S. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. ; COSTA, A. C. F. M. Magnetic and structural properties of nanosize Ni-Zn-Cr ferrite particles synthesized by combustion reaction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 317, p.29 - 33, 2007.

GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. Pittsburgh: Springer, 2006. 445p.

GOMES, J.; SERRA, O. A.; PIRES, A. M. Luminóforo azul preparado a partir do método de combustão. **Eclética Química** 27, n.1, p. 1-9, 2002.

GUPTA, N.; VERMA, A.; KASHYAP, S. C.; DUBE, D. C. Dielectric behavior of spin-deposited nanocrystalline nickel–zinc ferrite thin films processed by citrate-route. **Solid State Communications** 134, p. 689-694, 2005.

HU, J.; YAN, M. Preparation of high-permeability NiCuZn ferrite. **Journal Zhejiang University Science** 6B(6), p.580-583, 2005.

HU, J.; YAN, M.; LUO, W. Preparation of high-permeability NiZn ferrites at low sintering temperatures. **Physica B** 368, p. 251–260, 2005.

HWANG, C. C.; TSAI, J. S.; HUANG, T. H.; PENG, C. H.; CHEN, S.Y. Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite powder – influence of oxygen balance value. **Journal of Solid State Chemistry** 178, p. 382–389, 2005.

IANOS, R.; LAZAU, I.; PACURARIU, C.; BARVINSCHI, P. Solution combustion synthesis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> using fuel mixtures. **Materials Research Bulletin**, 2008 (accepted).

JAIN, S. R.; ADIGA, K.C.; VERNEKER, V. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxider mixture. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

JANASI, S. R.; RODRIGUES, D.; LANDGRAF, F. J. G. and EMURA, M. Magnetic Properties of Coprecipitated Barium Ferrite Powders as a Function of Synthesis Conditions. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.36, n. 5, p.3327-3329, 2000.

JIN, Y.; QIN, W.; ZHANG, J.; WANG, Y.; CAO, C.; ZHANG, J.; REN, X.; WANG, G.; WEI, G.; WANG, L.; JIN, L.; ZHU, P. La<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles — A novel red phosphor. **Materials Letters** 62, p.–3148, 2008.

KIM, J. S.; AHN, J. R.; LEE, C. W.; MURAKAMIB, Y. and SHINDO, D. Morphological properties of ultra-fine (Ni,Zn) - ferrites and their ability to decompose CO<sub>2</sub>. **Journal of Materials Chemistry** 11, p.3373–3376, 2001.

KIM, W. C.; KIM, S. J.; UHM, Y. R.; and KIM, C. S. Magnetic Properties of NiZnCu Ferrite Powders and Thin Films Prepared by a Sol-Gel Method. **IEEE Transactions on Magnetics**, vol. 37, No. 4, 2001.

KIMINAMI, R. H. G. A.; FOLZ D. C. and CLARCK, D. E., Microwave synthesis of alumina powders. **Ceramic Bulletin**, 70, No. 3, 63-67, 2000.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L.; **X-ray diffraction procedures**. Wiley. New York. EUA. 1962, p.491.

KNOBEL, M. Partículas Finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol. 22, no. 3, p. 387-395, 2000.

KÜPFERLING, M.; FLORES, V. C.; GRÖSSINGER, R.; AQUINO, J. M. Preparation and characterization of  $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 290–291, p.1255–1258, 2005.

LEE, S.; JUN, B. Preparation of ultrafine PZT powders by ultrasonic spray combustion synthesis (USCS). **Ceramics International**, 31, p.53–56, 2005.

LELIS, M. F. F. **Ferritas dopadas com Níquel ou Cobalto: Síntese, Caracterização e Ação Catalítica na oxidação do Monóxido de Carbono**. 2003. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Departamento de Química Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

LIMA, U. R.; BEZERRA, M. J. O. S.; PESSOA, R. C.; NASAR, M. C.; NASAR, R. S.; RESENDE, M. C. Síntese da ferrita de níquel zinco pelo método dos citratos precursores. In: 17<sup>o</sup> CBECIMat – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais do 17<sup>o</sup> CBECIMat**, 2006, p.658-666.

LIMA, U. R.; PESSOA, R. C.; NASAR, M. C.; NASAR, R. S.; ARAÚJO, J. H.; RESENDE, M. C.; RODRIGUES, M. K. C. Avaliação magnética de Ferritas de Ni-Zn dopadas com Cobre. In: 47<sup>o</sup> CBQ – Congresso Brasileiro de Química, 2007, Natal. **Anais do 47<sup>o</sup> CBQ**, 2007, p.1-3.

LIMIN, D.; ZHIDONG, H.; YAOMING, Z.; ZE, W.; XIANYOU, Z. Preparation and Sinterability of Mn-Zn Ferrite Powders by Sol-Gel Method. **Journal of Rare Earths**, v.24, p.54-56, 2006.

LINHARES, D. M. S.; LANDGRAF, F. J. G.; JANASI, S. R.; GAMA, A. M.; J.C. Teixeira. Medida de perdas magnéticas em ferritas de manganês zinco. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2004, Aveiro. **Anais XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2004, p. 1-16.

LOUER, D.; ROISNEL, T.; **DICVOL91 for Windows**. Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.

MAI, A.; HAANAPPEL, V. A. C.; UHLENBRUCK, S.; TIETZ, F.; STOVER, D. Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells. Part I. Variation of composition. **Solid State Ionics** 176, p.1341-1350, 2005.

MANGALARAJA, R.V.; ANANTHAKUMAR, S.; MANOHAR, P.; GNANAM, F.D. Magnetic, electrical and dielectric behaviour of  $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  prepared through flash combustion technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 253, p.56-64, 2002.

MANGALARAJA, R. V.; MOUZON, J.; HEDSTRÖM, P.; KERO, I.; RAMAM, K. V. S.; CAMURRI, C. P.; ODÉN, M. Combustion synthesis of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Yb-Y}_2\text{O}_3$

Part I. Nanopowders and their characterization. **Journal of Materials Processing Technology**, 2008 (accepted).

MENEZES, R. R., **Desenvolvimento de sistemas susceptores para sinterização de cerâmicas em microondas**. 2005. 166f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

MIMANI, T. Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates. **Journal of Alloys and Compounds** 315, p.123-128, 2001.

MOHAI, I.; GAL, L.; SZEPVOLGYI, J.; GUBICZA, J.; FARKAS, Z. Synthesis of nanosized zinc ferrites from liquid precursors in RF thermal plasma reactor. **Journal of the European Ceramic Society** 27, p. 941–945, 2007.

NAM, J. H.; PARK, S. J. and Kim, W. K. Microstructure and Magnetic Properties of Nanostructured NiZnCu Ferrite Powders Synthesized by Sol-Gel Process. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 39, n. 5, p.3139- 3141, 2003.

OWENS, C.D. A Survey of the Properties and Applications of Ferrites below Microwave Frequencies. **Proceedings of the IRE**. vol. 44, p.1234-1248, 2007.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia – microestrutura e propriedades**, São Paulo: Hemus Editora Limitada, 1997, p. 327-329.

PAIVA, A. C. L. A. **Influência da Substituição do Mn<sup>2+</sup> pelo Fe<sup>2+</sup> na Morfologia de Ferritas Mn-Zn e sua Caracterização Eletromagnética**. 2008. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFCG, PPGCEMat/UFCG, Campina Grande.

PAIVA, A. C. L. A; LEITE, A. M. D; GAMA, L.; LIRA, H. L. ; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Síntese de pós de ZrO<sub>2</sub> através do método de reação por combustão e sua caracterização, para preparação de membranas para separação óleo/água. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005, Salvador. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2005, p-1-6.

PARKER, Richard G. An Overview Of Ferrite Applications. **IEEE Transactions on Magnetics**. Vol. 18, p. 501-505, 2002.

PATIL, K. C.; ARUNA, S.T.; MIMAN, T. **Combustion synthesis: an update**. Elsevier, p.507-512, 2003.

PAULO, E. G. **Síntese e caracterização de ferrita de níquel e zinco nanocristalina por combustão, para aplicação em compósito elastomérico absorvedor de microondas**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programas de Pós-Graduação de

Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PAULO, E. G.; PINHO, M. S.; LIMA, R. C.; GREGORI, M. L.; OGASAWARA, T. Compósitos de ferrita de Ni-Zn com policloropreno para utilização como materiais absorvedores de radar para a banda S. **Cerâmica** 50, p.161-165, 2004.

POPOVICI, M.; SAVII, C.; NIZNANSKY, D.; SUBRT, J.; BOHACEK, J.; Becherescu, D.; CAIZER, C.; ENACHE, C.; IONESCU, C. Nanocrystalline Ni-Zn ferrites prepared by sol-gel method. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 5, n. 1, p. 251-256, 2003.

PUROHIT, R.D.; SHARMA, B.P.; PILLAI, K.T.; TYAGI, A.K. Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion. **Materials Research Bulletin** 36, p.2711–2721, 2001.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

REZENDE, S. M. **A física de materiais e dispositivos eletrônicos**. Recife: Editora Universitária da UFPE, 1996, 540p.

RIBEIRO, G. A. P. As **propriedades magnéticas da matéria: um Primeiro Contato**. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 22, nº 3 pp. 305, 2000.

RUBIM, J. C.; SOUSA, M. H.; SILVA, J. C. O.; TOURINHO, F. A. Raman spectroscopy as a powerful technique in the characterization of ferrofluids. **Brazilian Journal of Physics**, v. 31, p. 402-408 ,2006.

SANTOS, C. A. – Histerese magnética: perdas e ganhos. **Ciência Hoje Online**, Núcleo de Educação à distância, 2007.

SANTOS, P. T. A.; FREITAS, N. L.; GAMA, L.; JESUS, A. A.; ANDRADE, H. M. C.; COSTA, A. C. F. M. Síntese via reação de combustão de catalisadores de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  para a reação de deslocamento de vapor d'água. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1, 2, p. 46-54, 2006.

SAY, M. G. **Alternating Current Machines, Fifth Edition**. Halsted Press, 1984, p. 485.

SEGADÃES, A. M.; Morelli, M. R; KIMINAMI, R. G. A. **Combustion syntesis of aluminium titanate**. Journal of the European Ceramic Society, 18, p.771-781, 1998.

SHULTZ, M. D.; CALVIN, S; FATOUROS, P. P.; MORRISON, S. A.; CARPENTER, E. E. Enhanced ferrite nanoparticles as MRI contrast agents.. **Journal of Magnetism and Magnetic Material** 311, p. 464-468, 2007.

SILVA, V. J. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo.** 2007. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SILVA, V. J.; BARROS, B. S.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; GAMA, L. Ferritas  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,9}Cr_{0,1}O_4$ : síntese, morfologia e propriedades magnéticas. In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2006. Foz do Iguaçu. **Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2006, p. 2374-2385.

SILVA, V. J.; COSTA, A. C. F. M.; DINIZ, A. P. A.; BARROS, B. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; AZEVEDO, A. A.; GAMA, L. Propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo. In: 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. 2007. Salvador. **Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2007.

SILVA, V. J.; DINIZ, A. P. A.; GAMA, A. M.; REZENDE, M. C. ; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Nanocompósito de resina epóxi/ferritas Ni-Zn-Sm para materiais absorvedores de radiação eletromagnética. In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007, Campina Grande. **9º Congresso Brasileiro de Polímeros**. São Paulo – SP: Associação Brasileira de Polímeros, 2007. v. 9. p. 1-9.

SMIT, J.; WIJN, H. P. J. **Ferrites**. Philips Technical Library, Eindhoven, Netherlands, 1959.

SMITHA, P.; PANDEY, P.K.; GAJBHIYE, N.S. Polyol based auto-combustion synthesis of nanostructured PZT and its characterization. **Materials Chemistry and Physics**, 109, p. 500–505, 2008.

SON, S.; TAHERI M.; CARPENTER, E.; HARRIS, V. G.; MCHENRY, M. E. Synthesis of ferrite and nickel ferrite nanoparticles using radio-frequency thermal plasma torch. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 10, p. 7589-7591, 2002.

SOUSA, V.C. et al. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. **International Journal of Inorganic Materials**, v.1, p.235-241, 1999.

TORQUATO, R. A.; CUNHA, F. A. P.; GAMA, L.; CORNEJO, D. R.; REZENDE, S. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação da microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre. **Cerâmica**, v. 54, p. 55-62, 2008.

THAKUR, A.; SINGH, M.; Preparation and characterization of nanosize  $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$  ferrite by citrate precursor method. **Ceramics International** 29, p.505-511, 2003.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. E. Blucher, São Paulo, 1973.

VERMA, A.; GOEL, T. C.; MENDIRATTA, R. G.; KISHAN, P. Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 208, p.13-19, 2000.

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; SANTOS, R. L. P.; BARROS, T. S.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação da potência do forno microondas na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis. **Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2008. v. CDROM. p. 1-10.

WANG, H. W.; KUNG, S.C. Crystallization of nanosized Ni-Zn ferrite powders prepared by hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 270, p. 230–236, 2004.

WU, L.; YU, J. C.; ZHANG, L.; WANG, X.; LIB, S. Selective self-propagating combustion synthesis of hexagonal and orthorhombic nanocrystalline yttrium iron oxide. **Journal of Solid State Chemistry** 177, p. 3666–3674, 2004.

YANG, H.; ZHAO, L.; YANG, X.; SHEN, L.; YU, L.; SUN, W.; YAN, Y.; WANG, W.; FENG, S. The synthesis and the magnetic properties of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped Ni-Mn ferrites nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 271, p. 230-236, 2004.

ZHANG, Y.; STANGLE, G. C.; Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. **Journal materials research**, 9, No. 8, 1997-2004, 1994.

### 9. Anexos

Cálculos das porcentagens de óxidos teóricas:

Pesos Moleculares (g/mol):

Ni – 58,71

Zn – 65,37

Fe – 55,85

O – 16,00



$$0,5\text{NiO} = 0,5 \times (58,71 + 16,00) = 37,355 \text{ g}$$

$$0,5\text{ZnO} = 0,5 \times (65,37 + 16,00) = 40,685 \text{ g}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = (2 \times 55,85) + (3 \times 16,00) = \underline{159,700 \text{ g}}$$

$$\text{Massa total} \text{ ----- } 237,74 \text{ g}$$

$$237,74 \text{ g} \text{ ----- } 100\%$$

$$0,5\text{NiO} \text{ ----- } x \rightarrow x = 15,71\%$$

$$0,5\text{ZnO} \text{ ----- } y \rightarrow y = 17,11\%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ ----- } z \rightarrow z = 67,18\%$$

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)