

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Estudo das características magnéticas e absorvedoras das ferritas de
NiZn, NiZnMn, MnZn, NiMg, NiCuZn e NiCuZnMg
obtidas via método do citrato precursor

Régia Chacon Pessoa

Tese de Doutorado
Natal/RN, dezembro de 2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Régia Chacon Pessoa

**ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS MAGNÉTICAS E ABSORVEDORAS DAS
FERRITAS DE NiZn, NiZnMn, MnZn, NiMg, NiCuZn E NiCuZnMg OBTIDAS VIA
MÉTODO DO CITRATO PRECURSOR**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Silveira Nasar.

Co-Orientadora: Profa. Dra. Marinalva C. Nasar

Natal-RN

2009

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Pessoa, Régia Chacon.

Estudo das características magnéticas e absorvedoras das ferritas de NiZn, NiZnMn, MnZn, NiMg, NiCuZn e NiCuZnMg obtidas via método do citrato precursor / Régia Chacon Pessoa. Natal, RN, 2009.

211 f.

Orientador: Ricardo Silveira Nasar

Co-Orientadora: Marinalva C. Nasar

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Cerâmica – Ferritas - Tese. 2. Materiais Magnéticos – Ferritas - Tese. 3. Materiais Absorvedores de Radiação (MARE.) – Ferritas – Tese. I. Nasar, Ricardo Silveira. II. Nasar, Marinalva C. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 666.3-1

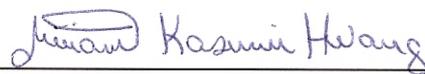
RÉGIA CHACON PESSOA

***ESTUDOS DAS CARACTERÍSTICAS MAGNÉTICAS E ABSORVEDORAS DAS
FERRITAS DE NiZn, NiZnMn, MnZn, NiMg, NiCuZn E NiCuZnMg OBTIDAS VIA
MÉTODO DO CITRATO PRECURSOR***

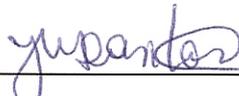
Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 22 de dezembro de 2009.

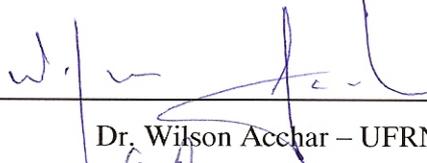
Comissão Examinadora:



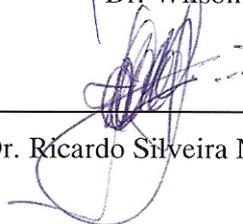
Dra. Miriam Kasumi Hwang – IAE



Dra. Josivânia Marisa Dantas – UFCG



Dr. Wilson Acchar – UFRN



Dr. Ricardo Silveira Nasar (orientador) – UFRN

É com imenso carinho que dedico este trabalho aos meus pais, **Maria Dalva** e **Waldomiro**, por terem acreditado em mim e me dado todo apoio em toda minha vida escolar e acadêmica. Mãe, obrigada por seu amor e dedicação, saiba que tudo que sou hoje devo a você. Pai, obrigada pelos seus conselhos e por ser um exemplo na minha vida, hoje que sou mãe compreendo suas preocupações.

Amo muito vocês

Este trabalho é especialmente dedicado a minha filha **Letícia** e ao meu esposo **Reginaldo**, que por tantas vezes, compreenderam minha ausência e sempre me apoiaram na busca do meu sonho. Letícia, você é o melhor presente que Deus poderia me dar. Você é a Luz da minha existência. Reginaldo, você foi a escolha perfeita, obrigada por seu amor, paciência e compreensão, obrigada também por sempre estar ao meu lado nos momentos mais difíceis. Agradeço a Deus por ter posto você no meu caminho.

Vocês são a razão do meu viver.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha admiração aos Professores **Ricardo e Marinalva** por não desistirem, e terem sempre encontrado uma maneira de continuar, quando nem laboratório nós tínhamos. Sou imensamente grata a vocês pela orientação precisa, paciência e acima de tudo confiança no meu trabalho, o que me fez acreditar na realização dos meus sonhos. A vocês de coração meu **muito obrigada**.

Agradeço a **Dra. Mirabel Cerqueira Rezende** do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial/Instituto de Aeronáutica e Espaço/Divisão de Materiais pelo apoio dado durante o desenvolvimento desta dissertação, principalmente nas medidas de refletividade.

O meu muito obrigada ao **Prof. Dr. José Humberto de Araújo** do Departamento de Física Teórica e Experimental da UFRN, pelas contribuições nas medidas magnéticas deste trabalho. Obrigada também a **Armando** que muito me ajudou nas análises magnéticas.

Agradeço aos meus irmãos **Maria Emília e Junior** pelo constante interesse e pelo incentivo na realização deste trabalho.

Agradeço em particular as minhas grandes amigas **Ulisandra, Izangela, Maria e Manuela** por terem me ajudado tanto quando eu mais precisei, vocês são responsáveis por esta conquista. Obrigada.

Aos meus amigos do LCAV, **Eves, Denise, Artur e Eptácio** obrigada pela alegre convivência e pela amizade. Em especial agradeço a **Charles** que me ajudou nas sínteses realizadas para este trabalho e a **Francinaldo** que me ajudou nos refinamentos por Rietveld. A vocês, obrigada por tudo!

Não poderia deixar de agradecer o meu grande amigo **Alysson**, que sempre me incentivou nos momentos que pensei em desistir. Obrigada por seu carinho e pela sua honestidade, sempre me apontando o que fiz de certo ou errado.

Agradeço imensamente a minha amiga **Miriam**, por ter me recebido em sua casa no período em que estive em São José dos Campos. Nunca esquecerei do seu apoio e sua atenção, sempre dispostas a me ajudar a dar continuidade ao meu trabalho. A você meu profundo obrigada!

Jamais poderia esquecer de agradecer ao meu grande amigo **Ronaldo**, que tão prontamente se dispôs a me ajudar. Obrigada pela sua amizade.

Agradeço também ao Programa de Pós-graduação em Química por me ajudar com análises de DRX. Meus sinceros agradecimentos a **Gisele**, secretária da Pós, a **Antônio**, diretor do Programa, **Érico e Artjose**, técnicos de raios-X e MEV.

Quero agradecer também a todos os funcionários do Departamento de Química, em especial a Josélia e Alberto.

As minhas amigas de infância **Luciene e Gissiane**, obrigada pelo sempre apoio e incentivo.

Serei eternamente grata a minha mãe, minha primeira professora e a todos os professores que passaram pela minha vida, desde o primário até a faculdade.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”. (Cora Coralina)

Agradeço Ao CNPq pelo apoio financeiro, através da concessão de bolsa de estudos.

Por fim agradeço a todos, cujo apoio, interesse e sugestões foram indispensáveis para a conclusão deste trabalho.

Sobretudo, agradeço a **Deus**, a quem devo o dom da vida, a graça de gerar um filho, e ainda por ter me guiado sempre no bom caminho e conhecendo pessoas que me fazem acreditar no amor e na amizade verdadeira.

Senhor, fazei-me instrumento de vossa paz...

*Permita-me, Senhor, colaborar na sua grande tarefa
de levar um pouco de luz a toda essa escuridão.
Permita-me, Senhor, tentar semear
um pouco de amor entre meus irmãos.
Permita-me, com todo meu empenho, alcançar a coragem,
amor e humildade em meu coração.
Permita-me, realizar um pouco do que tanto desejo.
Ajuda-me a ajudá-lo, Senhor, porque é seu o tempo da minha vida.
São suas as minhas manhãs, tardes e noites.
É seu o meu coração.*

RESUMO

Foram sintetizados os sistemas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,08}\text{Fe}_2\text{O}_4$, pelo método dos citratos precursores. A decomposição dos precursores foi estudada por análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho, na temperatura de 350°C/3h. A evolução das fases formadas após as calcinações a 350, 500, 900 e 1100°C/3h foi acompanhada por difração de raios X utilizando o refinamento de Rietveld, para melhor identificação das estruturas formadas. Os materiais foram também analisados por microscopia eletrônica de varredura, medidas magnéticas e análise da refletividade do material. As amostras calcinadas em diferentes temperaturas indicaram um aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura de calcinação, verificando-se que, para algumas composições, em temperaturas acima de 500°C ocorre a precipitação de segunda fase, como hematita e CuO. As composições com manganês na estrutura apresentaram processos de difusão mais lentos devido ao raio iônico do manganês ser maior em relação aos outros íons substituintes, fato que retarda a estabilização da estrutura espinélio e favorece a precipitação de segunda fase. As composições com cobre apresentaram precipitação da fase CuO na temperatura de 900 e 1100°C/3h, fato que ocorre segundo a literatura porque a concentração de cobre na estrutura é maior que 0,25 mol%. As medidas magnéticas revelaram características de um material ferrimagnético macio, obtendo-se melhores parâmetros magnéticos para as ferritas de NiZn e NiCuZnMg em altas temperaturas. As medidas de refletividade mostraram maior absorção da radiação eletromagnética na faixa de microondas para as amostras calcinadas a 1100°C/3h, que tem maior tamanho do cristalito e em consequência formação de multidomínios, aumentando a magnetização do material. Os resultados de absorção concordaram com as medidas magnéticas, indicando dentre as ferritas estudadas, as de NiZn e NiCuZnMg como melhores absorvedoras da radiação incidente.

Palavras chave: Ferritas. Materiais Magnéticos. Materiais Absorvedores de Radiação - MARE.

ABSTRACT

Were synthesized systems $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,08}\text{Fe}_2\text{O}_4$, the precursors citrate method. The decomposition of the precursors was studied by thermogravimetric analysis and spectroscopy in the infrared region, the temperature of 350°C/3h. The evolution of the phases formed after calcinations at 350, 500, 900 and 1100°C/3h was accompanied by X-ray diffraction using the Rietveld refinement to better identify the structures formed. The materials were also analyzed by scanning electron microscopy, magnetic measurements and analysis of the reflectivity of the material. The samples calcined at different temperatures showed an increase of crystallinity with increasing calcination temperature, verifying that for some compositions at temperatures above 500°C precipitates of second phase such as hematite and CuO. The compositions of manganese present in the structure diffusion processes slower due to the ionic radius of manganese is greater than for other ions substitutes, a fact that delays the stabilization of spinel structure and promotes the precipitation of second phase. The compositions presented with copper precipitation CuO phase at a temperature of 900 and 1100°C/3h This occurs according to the literature because the concentration of copper in the structure is greater than 0.25 mol%. The magnetic measurements revealed features of a soft ferrimagnetic material, resulting in better magnetic properties for the NiZn ferrite and NiCuZnMg at high temperatures. The reflectivity measurements showed greater absorption of electromagnetic radiation in the microwave band for the samples calcined at 1100°C/3h, which has higher crystallite size and consequently the formation of multi-domain, increasing the magnetization of the material. The results of absorption agreed with the magnetic measurements, indicating among the ferrites studied, those of NiZn and NiCuZnMg as better absorbing the incident radiation.

Key words: Ferrites. Magnetic Materials. Radar absorbing materials - RAM.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2	29
Figura 2.1.1 Instrumento conhecido como bússola.....	31
Figura 2.1.1.1 a) Orientação parcial dos domínios magnéticos do material diamagnético. b) Orientação parcial dos domínios magnéticos do material paramagnético.....	32
Figura 2.1.1.2 Orientação dos domínios magnéticos do material ferromagnético com maior grau de alinhamento.....	34
Figura 2.1.1.3 Orientação dos domínios magnéticos do material ferrimagnético.....	34
Figura 2.1.2.1 Uma partícula que se move em órbita circular tem um momento angular L cujo módulo é dado por $L = Mvr$. Se a carga é (+) o momento magnético associado à corrente tem o mesmo sentido de L; se for (-) tem sentido contrário.....	35
Figura 2.1.2.2 a) Domínios magnéticos com spins desalinhados. b) Domínios magnéticos com spins alinhados.....	36
Figura 2.1.2.3 Esquema de uma parede de 180° (A) e da ordenação dos momentos em uma parede de domínio adjacentes (B).....	37
Figura 2.1.3.1 Curva de histerese.....	39
Figura 2.2.1.1 Cella unitária da estrutura espinélio.....	42
Figura 2.2.2.1 Magnetização de saturação em número de magnétons de Bohr por molécula de vários cristais ferroespinélio	50
Figura 2.2.2.2 Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com $x=0,5$	52
Figura 2.3.1.1 Esquema da transformação da energia eletromagnética em calor pelos RAM.....	53
Figura 2.3.1.2 Aeronave F-117, que emprega em sua estrutura materiais absorvedores de radiação eletromagnética (RAM).....	54
Figura 2.3.1.3 Gráfico do coeficiente de reflexão versus freqüência de um absorvedor do tipo WF.....	55
Figura 2.3.1.4 Gráfico do coeficiente de reflexão versus freqüência de um absorvedor do tipo NF.....	56
Figura 2.3.2.1 Representação de uma típica câmara anecóica.....	57

Figura 2.3.2.2	Imagem do interior de uma câmara anecóica.....	57
Figura 2.3.3.1	Representação de um forno de microondas.....	58
Figura 2.3.1.1	Formação do (a) gel e (b) aglomerados de micelas.....	60
Figura 2.3.5.1	Representação esquemática da reação de complexação entre o ácido cítrico e o metal.....	64
CAPÍTULO 3		65
Figura 3.1.1	Balança utilizada no laboratório.....	66
Figura 3.1.2	Diagrama de blocos esquematizando a síntese dos citratos precursores.....	67
Figura 3.2.1	Fluxograma de preparação das ferritas.....	68
Figura 3.2.2	Material obtido após a degradação.....	69
Figura 3.2.3	Processo de peneiramento do pó.....	70
Figura 3.3.3.1	Representação do ângulo incidente e difratado, de acordo com a lei de Bragg.....	73
Figura 3.3.6.1	Diagrama de um magnetômetro de amostra vibrante.....	79
Figura 3.3.7.1	Acoplador direcional utilizando para medidas em guia de onda.....	81
Figura 3.3.7.2	Suporte das amostras no sistema de guia de ondas. (a) amostra não encaixada no suporte; (b) amostra encaixada no suporte.....	81
Figura 3.3.7.3	Esquema de ligação do guia de ondas para determinação da energia refletida pela amostra (E_r).....	82
Figura 3.3.7.4	Esquema de ligação do guia de ondas para a determinação da energia transmitida pela amostra (E_t).....	82
Figura 3.3.7.5	Molde fixado na placa de alumínio utilizando parafina.....	83
Figura 3.3.7.6	(a) Pesagem da resina epóxi + endurecedor; (b) Pesagem do pó da ferrita e (c) Mistura de pó de ferrita + resina + endurecedor dentro do molde.....	84
Figura 3.3.7.7	(a) Bolsa de vácuo utilizada na preparação dos CDP's e (b) Corpos-de-prova dentro da bolsa de vácuo.....	84
Figura 3.3.7.8	Desbaste dos corpos-de-prova utilizando uma lixadeira.....	85
CAPÍTULO 4		86
Figura 4.1.1	Análise termogravimétrica das ferritas de composição A-I, A-	

	II e A-III calcinadas a 350°C/3h.	89
Figura 4.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho para as amostras de composição A-I, A-II e A-III.....	91
Figura 4.3.1	Difratograma de raios X das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.....	93
Figura 4.3.2	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.....	94
Figura 4.3.3	Difratogramas de raios X das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h.....	95
Figura 4.3.4	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h.....	96
Figura 4.3.5	Difratograma de raios X das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.....	98
Figura 4.3.6	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculados (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composições A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.....	99
Figura 4.3.7	Difratograma de raios X das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h.....	101
Figura 4.3.8	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculados (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composições A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h.....	102
Figura 4.3.9	Parâmetro de rede em função da composição da ferrita $Ni_{0,5-x}Zn_{0,5}Mn_xFe_2O_4$	104
Figura 4.4.1	Micrografia da ferrita de NiZn (composição A-I) calcinada a 900°C/3h.....	105
Figura 4.4.2	Micrografia da ferrita de NiZnMn (composição A-II) calcinada a 900°C/3h.....	106
Figura 4.4.3	Micrografia da ferrita de MnZn (composição A-III) calcinada a 900°C/3h.....	107
Figura 4.4.4	Micrografia da ferrita de MnZn (composição A-III) calcinada a 900°C/3h.....	107

Figura 4.4.5	Micrografia da ferrita de NiZn (composição A-I) calcinada a 1100°C/3h.....	108
Figura 4.4.6	Micrografia da ferrita de NiZnMn (composição A-II) calcinada a 1100°C/3h.....	109
Figura 4.4.7	Micrografia da ferrita de MnZn (composição A-III) calcinada a 1100°C/3h.....	110
Figura 4.5.1	Ciclos de histereses das ferritas de composição A-I, A-II e A-III.....	112
Figura 4.5.2	Ciclos de histereses das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h.....	113
Figura 4.5.3	Ciclos de histereses das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.....	115
Figura 4.5.4	Ciclos de histereses das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h.....	117
Figura 4.5.5	Magnetização de saturação como uma função da concentração de x na ferrita $Ni_{0,5-x}Zn_{0,5}Mn_xFe_2O_4$	118
Figura 4.5.7	Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	120
Figura 4.5.8	Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $Ni_{0,2}Zn_{0,5}Mn_{0,3}Fe_2O_4$	120
Figura 4.5.9	Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	121
Figura 4.5.10	Magnetização de saturação, em termos de magnéton de Borh por molécula da ferrita de composição $Ni_{0,5-x}Zn_{0,5}Mn_xFe_2O_4$	122
Figura 4.6.1	Curvas de Refletividade da composição A-I (ferrita de NiZn) calcinada a 500°C/3h.....	125
Figura 4.6.2	Curvas de Refletividade da composição A-II (ferrita de NiZnMn) calcinada a 500°C/3h.....	126
Figura 4.6.3	Curvas de Refletividade da composição A-III (ferrita de MnZn) calcinada a 500°C/3h.....	127
Figura 4.6.4	Comparação entre as curvas de refletividade das composições A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h.....	128

Figura 4.6.5	Curvas de Refletividade da composição A-I (ferrita de NiZn) calcinada a 900°C/3h.....	130
Figura 4.6.6	Curvas de Refletividade da composição A-II (ferrita de NiZnMn) calcinada a 900°C/3h.....	131
Figura 4.6.7	Curvas de Refletividade da composição A-III (ferrita de MnZn) calcinada a 900°C/3h.....	132
Figura 4.6.8	Comparação entre as curvas de refletividade das composições A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.....	134
Figura 4.6.9	Curvas de Refletividade da composição A-I (ferrita de NiZn) calcinada a 1100°C/3h.....	136
Figura 4.6.10	Curvas de Refletividade da composição A-II (ferrita de NiZnMn) calcinada a 1100°C/3h.....	137
Figura 4.6.11	Figura 4.6.11 – Curvas de Refletividade da composição A-III (ferrita de MnZn) calcinada a 1100°C/3h.....	138
Figura 4.6.12	Comparação entre as curvas de refletividade das composições A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h.....	139
CAPÍTULO 5		141
Figura 5.1.1	Análise termogravimétrica das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.	143
Figura 5.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho para as amostras de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.....	145
Figura 5.3.1	Difratograma de raios X das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.....	146
Figura 5.3.2	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.....	148
Figura 5.3.3	Difratograma de raios X das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h.....	149
Figura 5.3.4	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h.....	150
Figura 5.3.5	Difratograma de raios X das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h.....	152

Figura 5.3.6	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h.....	153
Figura 5.3.7	Difratograma de raios X das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 1100°C/3h.....	154
Figura 5.3.8	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 1100°C/3h.....	155
Figura 5.3.9	Parâmetro de rede em função das composições B-I, B-II e B-III.....	157
Figura 5.4.1	Micrografia da ferrita de NiMg (composição B-I) calcinada a 900°C/3h.....	158
Figura 5.4.2	Micrografia da ferrita de NiCuZn (composição B-II) calcinada a 900°C/3h.....	159
Figura 5.4.3	Micrografia da ferrita de NiCuZnMg (composição B-III) calcinada a 900°C/3h.....	159
Figura 5.4.4	Micrografia da ferrita de NiMg (composição B-I) calcinada a 1100°C/3h.....	160
Figura 5.4.5	Micrografia da ferrita de NiCuZn (composição B-II) calcinada a 1100°C/3h.....	161
Figura 5.4.6	Micrografia da ferrita de NiCuZnMg (composição B-III) calcinada a 1100°C/3h.....	162
Figura 5.5.1	Ciclos de histereses das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.....	163
Figura 5.5.2	Ciclos de histereses das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h.....	165
Figura 5.5.3	Ciclos de histereses das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h.....	168
Figura 5.5.4	Ciclos de histereses das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 1100°C/3h.....	170
Figura 5.5.5	Magnetização de saturação como uma função das composições B-I, B-II e B-III em diferentes temperaturas de calcinação.....	172

Figura 5.5.6	Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	174
Figura 5.5.7	Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	175
Figura 5.5.8	Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $\text{Ni}_{0,12}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,08}\text{Fe}_2\text{O}_4$	175
Figura 5.5.9	Magnetização de saturação, em termos de magnéton de Borh por molécula das ferritas de composição B-I, B-II e B-III	177
Figura 5.6.1	Curvas de Refletividade da composição B-I (ferrita de NiMg) calcinada a 500°C/3h.....	179
Figura 5.6.2	Curvas de Refletividade da composição B-II (ferrita de NiCuZn) calcinada a 500°C/3h.....	180
Figura 5.6.3	Curvas de Refletividade da composição B-III (ferrita de NiCuZnMg) calcinada a 500°C/3h.....	181
Figura 5.6.4	Comparação entre as curvas de refletividade das composições B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h.....	183
Figura 5.6.5	Curvas de Refletividade da composição B-I (ferrita de NiMg) calcinada a 900°C/3h.....	184
Figura 5.6.6	Curvas de Refletividade da composição B-II (ferrita de NiCuZn) calcinada a 900°C/3h.....	185
Figura 5.6.7	Curvas de Refletividade da composição B-III (ferrita de NiCuZnMg) calcinada a 900°C/3h.....	186
Figura 5.6.8	Comparação entre as curvas de refletividade das composições B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h.....	188

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2	29
Tabela 2.1.2.1 Constante diamagnética relativa de alguns materiais.....	35
CAPÍTULO 3	65
Tabela 3.1.1 Reagentes utilizados nas sínteses.....	66
Tabela 3.1.2 Famílias e seus respectivos sistemas e variações.....	68
Tabela 3.2.1 Etapas de queima para degradação dos citratos precursores...	69
Tabela 3.2.3.1 Disposição das composições de ferritas sintetizadas e seus respectivos códigos.....	70
CAPÍTULO 4	86
Tabela 4.1.1 Rendimento cerâmico das ferritas.....	90
Tabela 4.2.1 Relação entre as regiões espectroscópicas onde foram encontradas as bandas de infravermelho e suas respectivas atribuições.....	92
Tabela 4.3.1 Dados do refinamento de Rietveld das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.....	94
Tabela 4.3.2 Dados do refinamento de Rietveld das ferritas A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h.....	96
Tabela 4.3.3 Dados do refinamento de Rietveld das ferritas A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.....	99
Tabela 4.3.4 Dados do refinamento de Rietveld das ferritas A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.....	102
Tabela 4.3.5 Parâmetros estruturais das amostras de composição A-I, A-II e A-III.....	103
Tabela 4.5.1 Propriedades Magnéticas para as amostras de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.....	112
Tabela 4.5.2 Propriedades Magnéticas para as amostras de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h.....	114
Tabela 4.5.3 Propriedades Magnéticas para as amostras de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.....	116
Tabela 4.5.4 Propriedades Magnéticas para as amostras de composição A-	

	I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h.....	117
Tabela 4.5.5	Raio iônico, sítio preferencial e momento magnético dos íons substituintes.....	119
Tabela 4.5.6	Magnetização teórica, magnetização de saturação, magnetização experimental em termos de magnétons de Bohr e a porcentagem de fase ferrita formada para as três composições calcinadas a 900 e 1100°C/3h.....	123
Tabela 4.6.1	Tabela 4.6.1 – Atenuação média, absorção da radiação incidente, magnetização de saturação e tamanhos médios de cristalitos das amostras A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h.	129
Tabela 4.6.2	Atenuação média, absorção da radiação incidente, magnetização de saturação (Ms), tamanhos médios de cristalitos (Tc) e porcentagem de fase ferrita nas amostras A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.....	134
Tabela 4.6.3	Atenuação média, absorção da radiação incidente, magnetização de saturação (Ms), tamanhos médios de cristalitos (Tc) e porcentagem de fase ferrita nas amostras A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h.....	140
CAPÍTULO 5	141
Tabela 5.1.1	Rendimento cerâmico das ferritas.....	144
Tabela 5.2.1	Relação entre as regiões espectroscópicas onde foram encontradas as bandas de infravermelho e suas respectivas atribuições.....	146
Tabela 5.3.1	Dados do refinamento de Rietveld das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.....	149
Tabela 5.3.2	Dados do refinamento de Rietveld das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h.....	150
Tabela 5.3.3	Dados do refinamento de Rietveld das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h.....	153
Tabela 5.3.4	Dados do refinamento de Rietveld das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 1100°C/3h.....	155
Tabela 5.3.5	Parâmetros estruturais das amostras de composição B-I, B-II e B-III.....	156

Tabela 5.5.1	Propriedades Magnéticas para as amostras de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.....	164
Tabela 5.5.2	Propriedades Magnéticas para as amostras de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h.....	166
Tabela 5.5.3	Propriedades Magnéticas para as amostras de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h.....	168
Tabela 5.5.4	Propriedades Magnéticas para as amostras de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 1100°C/3h.....	170
Tabela 5.5.5	Raio iônico, sítio preferencial e momento magnético dos íons substituintes.....	173
Tabela 5.5.6	Magnetização teórica, magnetização de saturação, magnetização experimental em termos de magnétons de Bohr e a porcentagem de fase ferrita formada para as três composições calcinadas a 900 e 1100°C/3h.....	177
Tabela 5.6.1	Atenuação média, absorção da radiação incidente, magnetização de saturação e tamanhos médios de cristalitos das amostras B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h.....	183
Tabela 5.6.2	Atenuação média, absorção da radiação incidente, magnetização de saturação e tamanhos médios de cristalitos das amostras B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h.....	188

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de normas técnicas
CFC	Estrutura cúbica de fase centrada
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
MAV	Magnetômetro de amostra vibrante
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TGA	Análise termogravimétrica
kV	Kilovolt
kg	Quilograma
min	Minuto
s	segundo
kHz	Quilohertz
MHz	Megahertz
GHz	Gigahertz
cm	Centímetro
m	Metro
mm	Milímetro
mL	Mililitro
μm	Micrômetro
nm	Nanômetro
emu/g	emu por grama
Oe	Oersted

LISTA DE SÍMBOLOS

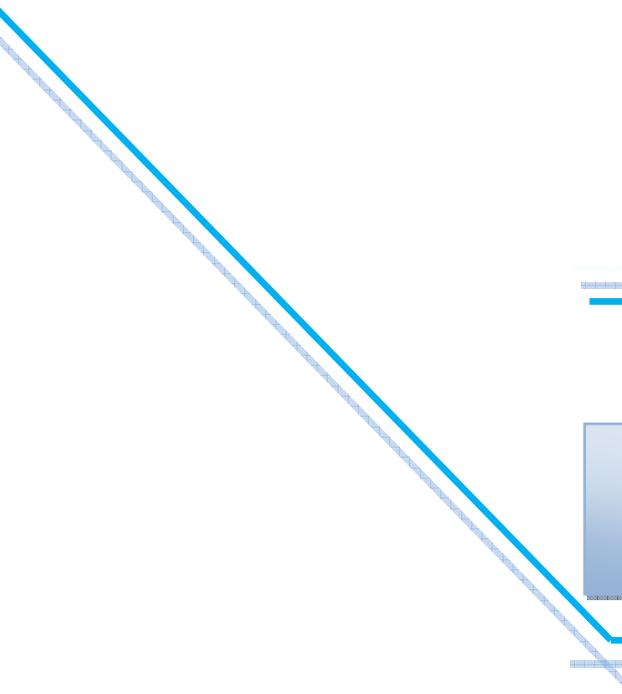
A	Sítio tetraédrico
B	Sítio octaédrico
Fd-3m:1	Grupo espacial da estrutura espinélio
Me ⁺²	Cátion metálico bivalente
A	Ampère
B	Densidade de fluxo magnético
β	Fator de conversão
δ	Deformação axial
f	Freqüência
g	Fator g de Landé
H	Intensidade de campo magnético
Hc	Campo Coercitivo
Hz	Hertz
J	Joule
K	Kelvin
L	Indutância
λ	Comprimento de onda
μ_B	Magnéton de Bohr
M	Magnetização em unidades de magnéton de Bohr
Mr	Magnetização remanescente
M _s	Magnetização de saturação
N	Número de Avogadro
ν	estiramento
<i>Pm</i>	Peso molecular
<i>Sm</i>	Spin total
T	Tesla
V	Volt
°C	Graus Celsius
cm ³	Centímetro cúbico
Å	Ângstron

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	OBJETIVOS.....	27
1.1.1	Objetivo Geral	27
1.1.2	Objetivo Específico	27
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA		29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	30
2.1.1	Fases Magnéticas	32
2.1.2	Domínios Magnéticos	35
2.1.3	Superparamagnetismo	37
2.1.4	Materias Magnéticos Duros e Macios	38
2.2	FERRITAS.....	40
2.2.1	Estruturas Cristalinas das Ferritas	41
2.2.2	Síntese de Ferritas	43
2.3	APLICAÇÃO DAS FERRITAS.....	53
2.3.1	Materiais Absorvedores	53
2.3.2	Revestimento de câmara anecóica para ensaios eletromagnético	56
2.3.3	Blindagem de fornos de microondas	58
2.3.4	Supressores de radiação e interferência eletromagnética	59
2.4	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE FERRITAS.....	59
2.4.1	Método Sol-Gel	60
2.4.2	Método de Co-precipitação	61
2.4.3	Método Hidrotérmico	62
2.4.4	Método dos Precursores Poliméricos (Pechini)	62
2.4.5	Método do Citrato Precursor	63
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS		65
3	MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.1	OBTENÇÃO DOS CITRATOS.....	66

3.2	SÍNTESE DAS FERRITAS.....	67
3.3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO.....	71
3.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	71
3.3.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	72
3.3.3	Difração de Raios X (DRX)	72
3.3.4	Tratamento Matemático por Rietveld	74
3.3.4.1	Fundamentação Teórica do Refinamento por Rietveld.....	75
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	77
3.3.6	Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)	78
3.3.7	Guia de Onda	79
CAPÍTULO 4: FAMÍLIA A FERRITAS DE COMPOSIÇÃO $Ni_{0,5-x}Zn_{0,5}Mn_xFe_2O_4$ ($x=0, x=0,3$ e $x=0,5$)		86
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES – FAMÍLIA A	87
4.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	87
4.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	90
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	92
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	104
4.5	CICLOS DE HISTERESE (MAV).....	110
4.6	REFLETIVIDADE.....	124
CAPÍTULO 5: FAMÍLIA B FERRITAS DE COMPOSIÇÃO $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x=0,5$) e $Ni_{0,2-x}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Mg_x$ ($x=0$ e $x=0,08$)		141
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES – FAMÍLIA B	142
5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	142
5.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	144
5.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	146
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	158
5.5	CICLOS DE HISTERESE (MAV).....	162
5.6	REFLETIVIDADE.....	178
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES		189
6	CONCLUSÕES	190
CAPÍTULO 7: PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS		195
7	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	196
	REFERÊNCIAS	197



Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os estudos em nanoferritas têm tido grandes avanços nas tradicionais áreas do conhecimento, constituindo em um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados ^(1,2). As ferritas de tamanho nano representam uma classe de materiais magnéticos cerâmicos com ampla aplicação em circuitos eletromagnéticos devido a boa combinação entre as propriedades elétricas e magnéticas nestes materiais ^(3,4,5).

A fórmula geral para as ferritas é MeFe_2O_4 , em que Me é um ou mais íons divalentes metálicos como Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , entre outros.

Dentre esses materiais, as ferritas de NiZn, NiCuZn, MnZn e MgNi são estruturas do tipo espinélio muito estudadas cientificamente e tecnologicamente, principalmente, devido às suas aplicações na indústria eletroeletrônica como dispositivos magnéticos de alta resistividade ^(6,7,8). Os espinélios incluem uma categoria ampla de compostos, empregados nas mais diversas áreas e com finalidades específicas, como os ferroelétricos, isolantes e supercondutores ^(9,10).

A preparação das ferritas policristalinas com boas propriedades magnéticas é considerada complexa e difícil, visto que o principal problema encontrado está no fato de que muitas das propriedades necessárias para as aplicações das ferritas não são intrínsecas, mas sim extrínsecas ^(11,12). Assim, a ferrita não é completamente definida pela sua composição química e estrutura cristalina, mas também requer conhecimento e controle dos parâmetros de sua microestrutura, tais como: densidade, tamanho de grãos, porosidade, excesso de oxigênio, sua distribuição intra e intergranular ^(13,14).

Em escala industrial as nanoferritas são preparadas pelo método cerâmico convencional, que provém da mistura de óxido em moinhos de alta energia. Porém, a maioria dos produtos resultantes não são necessariamente estequiométricos e homogêneos em escala microscópica, visto que os compostos já possuem fases cristalográficas definidas o que pode gerar no produto final a presença de fases que não reagiram. Assim, as propriedades muitas vezes não são reproduzíveis ⁽¹⁵⁾.

Dessa forma é conhecido o fato de que as propriedades de materiais a base de ferritas são fortemente influenciados pela composição e pela metodologia de preparação usada em sua síntese. Em laboratório, muitos métodos atuais, tais como a técnica da pirólise, sol-gel, co-precipitação e o método da combustão foram adotados para síntese de ferritas usando os nitratos metálicos ^(16,17).

Entre os métodos mais eficazes na síntese de nanomateriais destaca-se o processo dos citratos precursores, baseado no conhecido método Pechini ou precursores poliméricos como é mais comumente conhecido ⁽¹⁸⁾. O processo oferece vantagens para o processamento de pós-cerâmicos, tais como controle preciso e direto da estequiometria, mistura uniforme de multicomponentes em escala molecular, boa homogeneidade além de alta área de superfície ⁽¹⁹⁾.

As nanoferritas destacam-se não apenas pelos altos valores de resistividade e permeabilidade magnética inicial, como também, pelos baixos valores de perdas por histerese e correntes parasitas, altas densidades de fluxo de saturação, baixa coercitividade e boa absorção de radiação eletromagnética. Por estas e outras razões as ferritas são comumente utilizadas em núcleos de transformadores e indutores de alta frequência de equipamentos eletrônicos e dispositivos de microondas, são também empregados em telecomunicações, em radares (como isoladores, circuladores e absorvedores de radiação de microondas), barras para antenas, cabeças de leitura magnética de alta velocidade, entre outros, ⁽²⁰⁾.

Dentre estas aplicações a propriedade de absorver ondas eletromagnéticas têm atraído grande interesse nas últimas décadas devido, principalmente, ao seu uso no setor espacial e aeronáutico como tecnologia furtiva, empregado na defesa do espaço aéreo ^(21, 22). O uso de materiais absorvedores de radiações eletromagnéticas, ou MARE, como é mais conhecido tem aumentado significativamente podendo ser usado para se evitar que circuitos eletrônicos sofram interferência de radiação gerada por motores elétricos ou redes de alta tensão ou, ainda, para minimizar ou eliminar a presença de radiações danosas ao meio ambiente ⁽²³⁾. Estes materiais possuem características químicas e físicas que convertem a energia da onda eletromagnética incidente em energia térmica. Assim, o conhecimento de parâmetros cristalográficos dos denominados centros absorvedores de

radiação (ferritas), permite melhor compreender os fenômenos envolvidos na interação onda-matéria ⁽²⁴⁾.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Dependendo de fatores como: o tipo de dopante, método de preparação e temperatura de calcinação, as ferritas podem apresentar estrutura cristalina nas formas espinélio, granada e hexagonal. Os dopantes também podem melhorar as características ferrimagnéticas e o seu desempenho tecnológico.

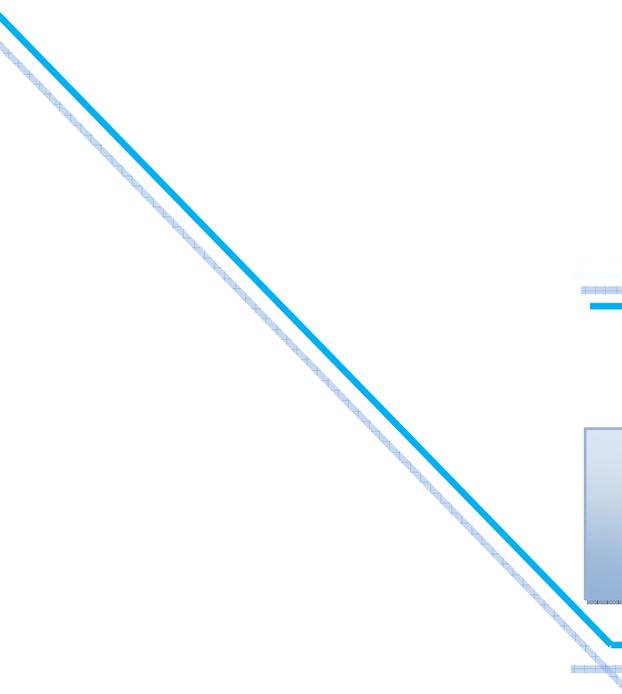
O conhecimento da tecnologia de MARE, devido principalmente a sua relação com a área aeroespacial e a tecnologia empregada na defesa do espaço aéreo é limitado, bem como o conhecimento de materiais que possam ser utilizados como MARE e novas técnicas de processamento dos mesmos. Além disso, as ferritas são empregadas em diversas áreas tecnológicas, sendo suas propriedades magnéticas muito sensíveis a sua microestrutura. Assim, obter uma ferrita com microestrutura uniforme e controlada tem sido o maior desafio no avanço de novas tecnologias ⁽²⁵⁾.

Assim, este trabalho tem como objetivo investigar as formações de fases ferritas com diferentes dopantes utilizando o método dos citratos precursores, assim como analisar suas características magnéticas.

1.1.2 Objetivo Específico

- Sintetizar amostras de ferritas do sistema $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ variando a concentração do íons Mn^{2+} , com $x=0$; $x=0,3$ e $x=0,5$, utilizando o método dos citratos precursores;

- Sintetizar amostras do sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (para $x=0,5$) e $\text{Ni}_{0,2-x}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_x$ (com $x=0$ e $x=0,08$) utilizando o método dos citratos precursores.
- Obter ferritas macias (*soft*), que apresentem baixas perdas por histerese, além de alta magnetização, o que viabiliza o uso destes materiais como absorvedores de radiação eletromagnética (MARE)
- Acompanhar a evolução das fases termicamente, variando a composição e os íons substituídos na rede espinélio.
- Avaliar as mudanças nas propriedades da ferrita com a variação da quantidade de íons substituídos, bem como o tipo de íon substituído, observando os aspectos físico-químicos, morfológicos e magnéticos.



Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Os fenômenos magnéticos são largamente utilizados no desenvolvimento de novas tecnologias, desde sistemas de geração e distribuição de energia (hidrelétricas, entre outros), a sistemas de conversão eletromecânica (eletrodomésticos, automóveis), eletrônica e de telecomunicações, transdutores, sensoriamento, prospecção geológica, informática, automação industrial até a medicina e a engenharia biomédica⁽²⁶⁾.

A origem do termo “magnetismo” é duvidosa, mas certamente decorre do fato de que pedras com propriedades especiais foram encontradas em uma região da Grécia menor, chamada Magnésia, local onde se encontram extensos depósitos de óxido de ferro. Pastores de ovelha daquela região ficavam surpresos ao observar que as pontas dos seus cajados (provavelmente reforçados com ferros) eram atraídas por estas pedras. Assim descobriram os ímãs naturais, as magnetitas⁽²⁷⁾. A magnetita (Fe_3O_4) é uma ocorrência natural das ferritas magnéticas. Entretanto, somente muito tempo após sua descoberta os chineses desenvolveram sua primeira aplicação, utilizando-as em agulhas para localizar o norte e sul da terra^(28,29).

A primeira aplicação tecnológica magnética foi à bússola, o período e o lugar de seu surgimento é assunto de disputa entre historiadores. Parte considerável afirma que seu lugar de origem foi a China, em algum tempo entre 2637 a.C. e 1100 d.C. Outras fontes assumem que a bússola foi introduzida na China no século XIII, e os pioneiros na sua utilização foram os Árabes⁽³⁰⁾. Entretanto, todos concordam que a bússola era certamente conhecida no oeste da Europa por volta do século XII, pois a primeira referência sobre a sua utilização foi feita por Alexander Neckma (1157-1217)⁽³⁰⁾.

A bússola, **Figura 3.1.1**, é composta por uma agulha magnética livre para se alinhar de maneira precisa com o campo magnético da Terra, ou seja, indica o pólo.



Figura 2.1.1: Instrumento conhecido como bússola ⁽³⁰⁾.

Os fenômenos magnéticos passaram a ser melhor modelados, a partir do século XIX, com a descoberta de sua correlação com a eletricidade. Em 1820, Oersted descobriu que uma corrente elétrica passando por um fio também produzia efeitos magnéticos, mudando a orientação da agulha de uma bússola. Posteriormente, Ampère formulou a lei que relaciona o campo magnético gerado com a intensidade de corrente no fio. Em 1831, Faraday e Henry, descobriram que um campo magnético variável induzia uma corrente elétrica em um circuito. Após a descoberta dos efeitos magnéticos das correntes, foi sugerido por Ampère, que a magnetização de meios materiais (ímãs permanentes) deveriam se originar de correntes microscópicas, que foram denominadas correntes de Ampère. Assim todos os fenômenos magnéticos seriam gerados por correntes, da mesma forma que todos os efeitos elétricos são gerados pelos portadores de carga (elétron) ⁽³¹⁾.

Os séculos XVIII, XIX e XX foram o período de maior desenvolvimento no campo da eletricidade e do magnetismo. Esta época ficou marcada por muitas descobertas, entre elas a lei de Coulomb, lei de Curie e a histerese. Após esse período foi dado início à busca de novos materiais magnéticos que atendessem a necessidade de mercado para novas tecnologias ⁽³²⁾.

2.1.1 Fases Magnéticas

Os materiais magnéticos podem ser classificados de acordo com a origem microscópica de sua magnetização e de suas interações internas. Os principais tipos de fases magnéticas são o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, entre outros ⁽³³⁾.

O diamagnetismo em geral corresponde ao tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema, caracterizado por susceptibilidade negativa é da ordem de $\chi_m \approx 10^{-5}$ (SI). O seu efeito é diminuir o módulo campo no interior do material. Está presente em todos os materiais, ou seja, todo material é diamagnético, mas isto só é observado quando não existem outros tipos de comportamento magnéticos superpostos ⁽³⁴⁾.

Nos materiais diamagnéticos, **Figura 2.1.1.1 a.** os átomos têm momento angular total nulo $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = 0$, ou seja, não possuem momento de dipolo magnético intrínseco, ele é induzido pelo campo magnético externo, sendo \vec{L} o momento angular orbital e \vec{S} o momento de spin.

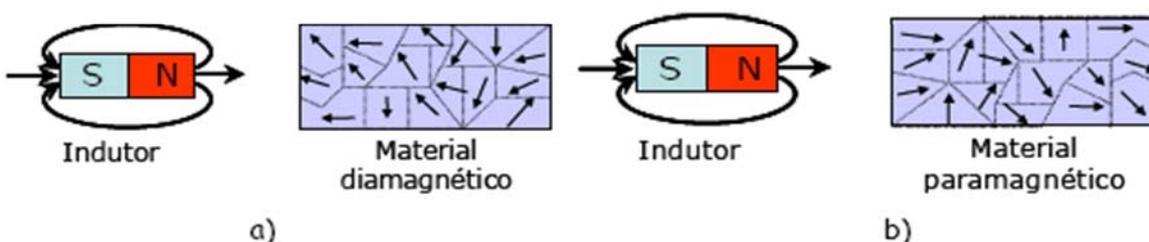


Figura 2.1.1.1: a) Orientação parcial dos domínios magnéticos do material diamagnético. b) Orientação parcial dos domínios magnéticos do material paramagnético ⁽³⁴⁾.

Paramagnetismo é o fenômeno que ocorre em materiais que possuem momentos magnéticos intrínsecos não interagentes entre si, **Figura 2.1.2.1 b.** Na ausência de campo magnético nestes materiais a magnetização \vec{M} é nula. A aplicação de um campo externo \vec{H} tenderá a alinhar os dipolos na direção do

campo magnético, pois esta configuração é energeticamente favorecida (o mínimo de energia é quando \vec{M} e \vec{H} estão alinhados. Por isso os materiais paramagnéticos têm susceptibilidade magnética positiva, com ordem de grandeza entre 10^{-5} e 10^{-3} (SI).

A tendência ao alinhamento encontra oposição na agitação térmica, assim, a susceptibilidade paramagnética deve depender da temperatura (T), diminuindo quando esta aumenta. Alguns materiais paramagnéticos são os metais de elementos não magnéticos, isolantes, os materiais que contêm átomos livres ou íons de elementos dos actinídeos, entre outros.

Os materiais diamagnéticos e paramagnéticos são classificados como não-magnéticos devido a baixa magnetização que esses materiais apresentam quando submetidos a influência de um campo magnético.

Os materiais ferromagnéticos são aqueles que apresentam um paramagnetismo elevado, ou seja, têm vários elétrons desemparelhados, seus spins alinham-se na direção do campo, possuindo susceptibilidade magnética reduzida e positiva, **Figura 2.1.1.2**. Alguns elementos do grupo de transição, como o ferro, níquel e cobalto puros ou em ligas com outros elementos, apresentam uma alta magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie (T_c)⁽³⁴⁾.

A temperatura de Curie é atribuída à temperatura na qual um material perde sua magnetização espontânea, ou seja, o material deixa de ter características ferri ou ferromagnéticas, pois o calor provoca um desarranjo na disposição dos íons, desarranjando os momentos magnéticos⁽³⁵⁾.

A alta magnetização nos materiais ferromagnéticos estão relacionadas ao fato destes possuírem momentos de dipolo magnético intrínseco altamente interagentes que se alinham paralelamente entre si. O módulo da magnetização em materiais ferromagnéticos é várias ordens de grandeza maior do que em materiais paramagnéticos e diamagnéticos e a sua relação com o campo \vec{H} é não linear. A curva de magnetização não depende somente do material, mas do tratamento (térmico, magnético) a que este foi submetido, ou seja, de sua história anterior. Por isso, costuma-se dizer que os materiais ferromagnéticos possuem memória ou uma função memória $\chi(H)$ ^(36,37).

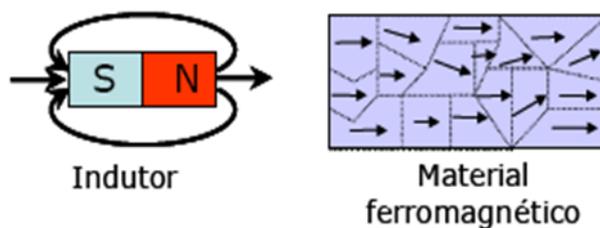


Figura 2.1.1.2: Orientação dos domínios magnéticos do material ferromagnético com maior grau de alinhamento ⁽³⁴⁾.

Nos materiais ferrimagnéticos, **Figura 2.1.1.3**, o alinhamento dos momentos antiparalelos, com números desiguais de *spins* nas duas direções, resultam em um momento magnético diferente de zero, no entanto, esse material apresenta magnetização inferior aos materiais ferromagnéticos que possuem os momentos magnéticos dos elétrons constituintes espontaneamente alinhados em paralelo, e o momento magnético resultante torna-se diferente de zero ^(38,39).

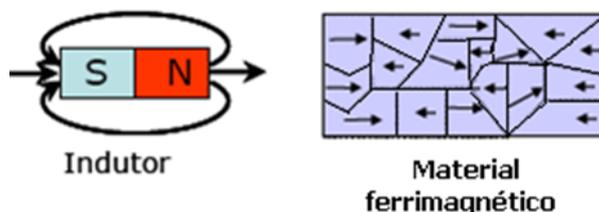


Figura 2.1.1.3: Orientação dos domínios magnéticos do material ferrimagnético ⁽³⁴⁾.

Os materiais são classificados em diamagnéticos, paramagnéticos ou ferromagnéticos segundo uma constante diamagnética relativa, **Tabela 2.1.1.1**. Esta constante é menor do que 1 para materiais diamagnéticos, próximo de 1 para materiais paramagnéticos e muito maior que 1 para materiais ferri e ferromagnéticos, podendo apresentar valores bastante distintos. Esta constante depende da intensidade do campo em que são submetidos e do passado magnético do material, chamado magnetismo residual ou histerese ⁽⁴⁰⁾.

Tabela 2.1.2.1: Constante diamagnética relativa de alguns materiais ⁽⁴⁰⁾.

Diamagnéticas		Paramagnéticas		Ferromagnéticas	
Substância	Constante	Substância	Constante	Substância	Constante
Antimônio	0,999952	Ar	1	Cobalto	170
Bismuto	0,999824	Alumínio	1,0000	Níquel	Até 1000
Cobre	0,999999	Cloreto de ferro	1,0039	Permalloy	Até 100.000
Nitrogênio	0,999999			Perinvar	Até 2000
Água	0,999999			Aço	Até 1500
				Ferro	Até 7000

Nos materiais antiferromagnéticos os átomos possuem momentos de dipolo permanentes, isto é, os momentos de dipolo adjacentes interagem entre si causando alinhamento antiparalelo, que só desaparece na temperatura de Néel, porém, na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética $|\chi| \cong 0 < \chi < 10^{-2}$.

2.1.2 Domínios Magnéticos

A propriedade magnética de um material origina-se das propriedades das partículas que formam a matéria. Uma grandeza relacionada ao momento angular intrínseco do elétron, chamado de spin, é responsável pela origem do magnetismo. Momento angular no mundo clássico é uma grandeza associada à rotação ^(41,42), **Figura 2.1.2.1**

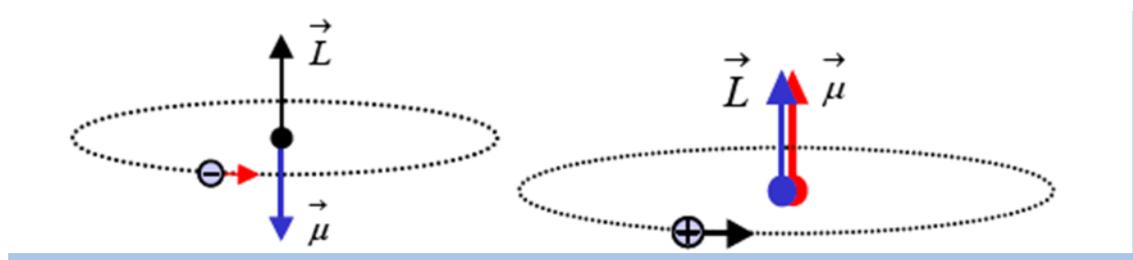


Figura 2.1.2.1: Uma partícula que se move em órbita circular tem um momento angular L cujo módulo é dado por $L = Mvr$ ⁽³⁴⁾.

Em um modelo clássico simples, o elétron se comporta como se estivesse girando em torno de si enquanto gira em torno do núcleo. O número quântico spin ou momento angular intrínseco, representado por m_s , especifica o spin do elétron e possui valor $+1/2$ ou $-1/2$, ou seja, spin para cima (up) ou spin para baixo (down), respectivamente. O movimento de partículas carregadas, como os elétrons, está relacionado às propriedades magnéticas de alguns materiais. Por exemplo, em uma agulha de aço, cada átomo de ferro funciona como um pequeno ímã. O campo magnético gerado por um deles interage com o campo de átomos vizinhos. Juntos podem gerar grandes aglomerados desses átomos com spins alinhados, formando pequeníssimas regiões magnéticas, o que é chamado de domínios magnéticos ⁽⁴³⁾, **Figura 2.1.2.2.**

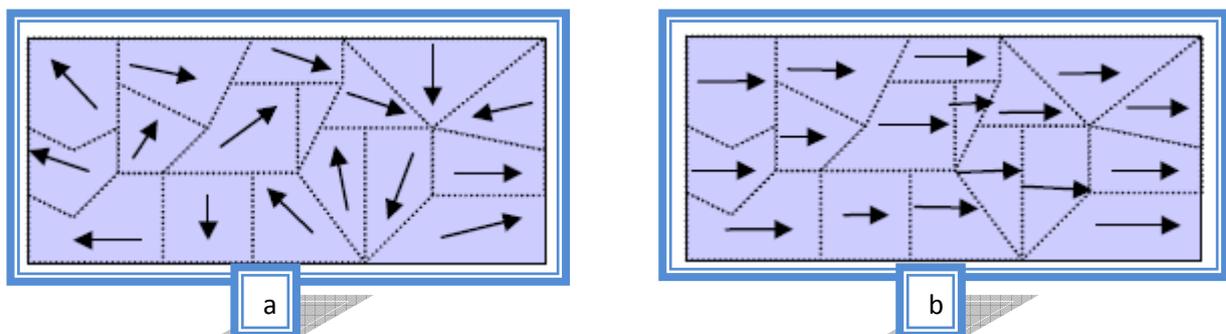


Figura 2.1.2.2: a) Domínios magnéticos com spins desalinhados. b) Domínios magnéticos com spins alinhados ⁽⁴³⁾.

Cada domínio magnético pode ser formado por bilhões de átomos com spins alinhados. Os domínios, apesar de serem formados por um grande número de átomos, são microscópicos e existem bilhões deles em um material magnético ⁽⁴⁴⁾.

Os grãos podem ser monodomínios, usualmente na faixa de 10 a 100 nm, ou multidomínios. Existe uma interface que separa dois domínios adjacentes com sentidos e direções diferentes, denominada de parede de domínio ou parede de Bloch, **Figura 2.1.2.3.**

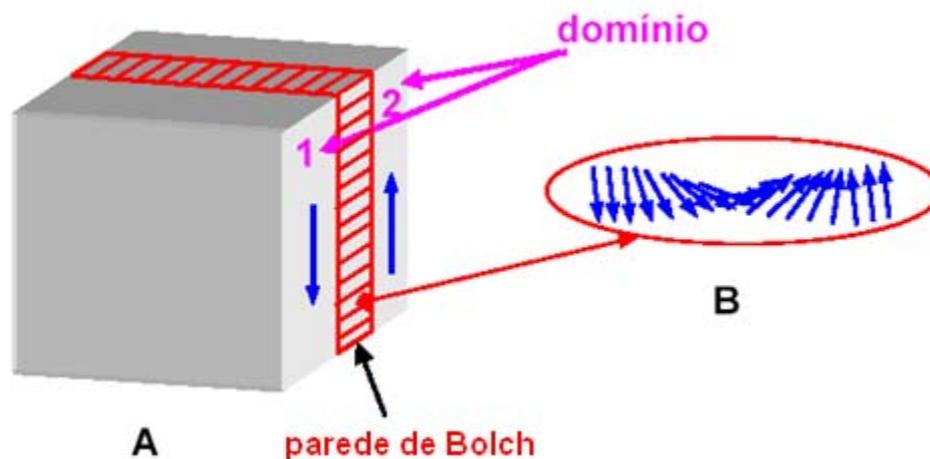


Figura 2.1.2.3: Esquema de uma parede de 180° (A) e da ordenação dos momentos em uma parede de domínio adjacentes (B) ⁽⁴⁵⁾.

Assim como ocorre o alinhamento dos átomos dentro de um mesmo domínio, pode ocorrer o alinhamento entre os domínios. As propriedades magnéticas de um material são evidenciadas quando ocorre alinhamento entre a maioria dos domínios. E quanto mais domínios estiverem alinhados e quanto maior a perfeição do alinhamento, mais intensa é a propriedade magnética de um material. Esses alinhamentos podem ocorrer por influência de um domínio sobre o outro ou por influência de um campo magnético externo ⁽⁴⁵⁾.

2.1.3 Superparamagnetismo

A primeira suposição da teoria superparamagnética é considerar que os momentos magnéticos atômicos no interior de uma partícula se movam coerentemente, isto é, que o momento magnético total possa ser representado por um único vetor clássico. A direção do momento magnético é determinada por uma anisotropia uniaxial (de origem magnetocristalina e/ou de forma, e/ou magnetoelástica), e por um campo magnético externo. Cada partícula tem um tempo de relaxação característico τ , que é essencialmente o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio até outro. O tempo

de relaxação é determinado por uma frequência de tentativas de saltos (da ordem de 10^{10} Hz), e por um fator de Boltzmann. A barreira de energia é dada pelo produto do volume da partícula V pela densidade de energia de anisotropia $K\alpha$ da partícula. Se $k_B T \gg E$ (altas temperaturas ou pequenos volumes), τ tende a ser muito menor que o tempo característico de uma medida, e a partícula se encontra no estado superparamagnético. Por outro lado, se $k_B T \ll E$, τ pode ser muito maior que qualquer tempo de observação, e a magnetização da partícula permanece bloqueada no mesmo mínimo local de energia, e portanto a partícula é dita bloqueada ^(45,46).

2.1.3 Materiais Magnéticos Duros e Macios

Os materiais magnéticos podem ser classificados como duros (*hard*) ou macios (*soft*) segundo a sua capacidade de polarização e despolarização quando submetido a um campo. Na **Figura 2.1.3.1**, o comportamento de M em função H é característico de um material magneticamente duro, pois apresenta uma histerese larga, ou seja possui alto campo coercitivo. Quando o campo coercitivo é pequeno, ou seja, quando a histerese apresenta-se fina, o material possui características de materiais magnéticos moles ou macios o que é caracterizado por uma fácil polarização e despolarização ⁽⁴⁷⁾. Os retângulos com as pequenas setas sugerem a existência de domínios magnéticos no material. Na verdade, as setas representam os momentos magnéticos, algo como ímãs microscópicos responsáveis pela magnetização do material. No estado desmagnetizado, os momentos magnéticos dos domínios apontam aleatoriamente em todas as direções. É por isso que nesse estado a magnetização total é nula ⁽⁴⁸⁾.

Aplicando-se um campo no material inicialmente desmagnetizado, este seguirá a curva pontilhada até atingir um patamar constante chamado de magnetização de saturação (M_s). Ou seja, à medida que a intensidade do campo magnético H aumenta, os momentos magnéticos tendem a seguir a orientação do campo externo, da mesma maneira como a agulha de uma bússola segue a orientação do campo magnético terrestre. Os momentos

magnéticos que apontam no sentido do campo externo produzem a magnetização do material, que cresce até certo limite, M_s . Este é um processo que exige energia, gasta-se energia ao usar o campo externo H para orientar os momentos magnéticos dos domínios ⁽⁴⁸⁾.

Diminuindo o campo a partir deste valor, M decresce mais lentamente seguindo o sentido dado pela seta até um valor residual da magnetização para um campo nulo chamado de magnetização remanente (M_r), onde o material permanece magnetizado sem aplicação de campo, um exemplo destes materiais são os ímãs de geladeira. Invertendo o sentido do campo segue no mesmo sentido da curva para valores de M menores que M_r até que a magnetização se anule para um determinado valor de campo chamado de campo coercivo (H_c) ⁽⁴⁹⁾.

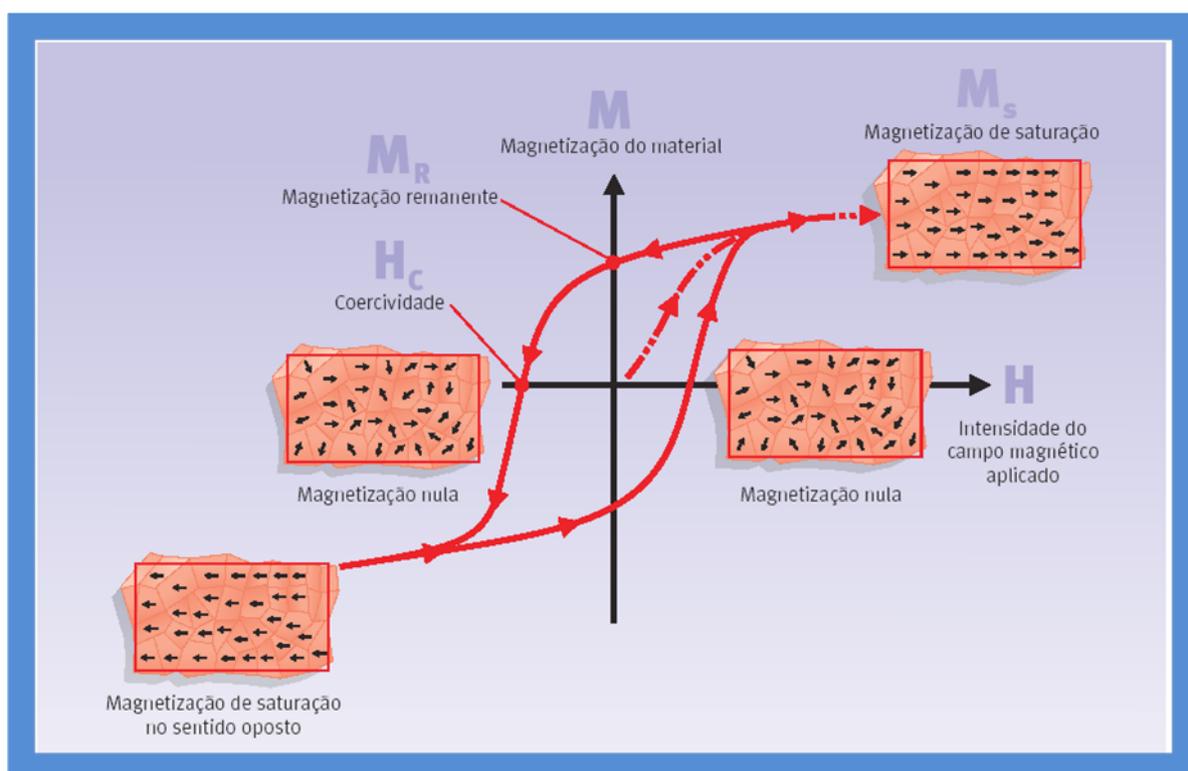


Figura 2.1.3.1: Curva de histerese ⁽⁴⁹⁾.

E se o módulo do campo continuar a variar, chega-se novamente a uma região de saturação e repetindo o ciclo no sentido inverso pode ser obtida uma

curva fechada que é chamada ciclo de histerese. Para um material como o ferro, em geral preparado por aquecimento até uma temperatura elevada, seguida de resfriamento lento (processo de recozimento) também possui um ciclo de histerese, mas a sua largura é muito pequena aparentando ser uma curva unívoca^(48,49).

2.2 FERRITAS

As ferritas se tornaram proeminentes tecnologicamente ao fim da 2ª guerra mundial, embora os primeiros trabalhos com materiais ferrimagnéticos tenham sido feitos, expressivamente, no Japão, através de Kato, Takei (1933) e Kawai⁽⁵⁰⁾, e na Holanda por Snoek (1936)⁽⁵¹⁾. Esse processo de evolução tecnológica, que começou nos anos 30, desenvolvia núcleos para bobinas e transformadores e, por volta dos anos 50, tornou-se possível o armazenamento de dados em memórias magnéticas, tanto para equipamentos de áudio como para os primeiros computadores.

As ferritas são materias que contêm ferro em sua estrutura podendo ser classificadas como simples ou mistas. Em geral possuem a fórmula $MeFe_2O_4$, onde Me pode ser um íon metálico divalente tal como Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , ou Cd^{2+} . Nas ferritas mistas o Me pode representar uma combinação de dois ou mais íons metálicos como, por exemplo, a ferrita de manganês e zinco representada por $Mn_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$, ou as ferritas de Ni-Zn, Mg-Ni, Ni-Cu-Zn e outras. Embora as ferritas simples apresentem boas propriedades magnéticas, as ferritas mistas apresentam propriedades magnéticas melhores, o que ampliou a sua utilização tecnológica⁽⁵²⁾.

A aplicação das ferritas como material magnético começou na década de 40, quando a Phillips, obteve materiais com estrutura cúbica de boa permeabilidade magnética e alta resistividade intrínseca, conhecidas comercialmente como Ferroxcube por causa da sua estrutura cúbica. Com isso, as ferritas produzidas receberam as denominações de Ferroxcube I (ferritas de cobre-zinco), Ferroxcube II (ferritas de magnésio-zinco), Ferroxcube III (ferritas de manganês-zinco) e Ferroxcube IV (ferritas de níquel-zinco)⁽⁵¹⁾.

Dentre as ferritas mistas, as ferritas de níquel-zinco, níquel-cobre-zinco, manganês-zinco e magnésio-níquel, são materiais cerâmicos eletrônicos com elevada resistividade elétrica e boas propriedades magnéticas, encontrando assim várias aplicações ⁽¹³⁾.

As propriedades magnéticas das ferritas deve-se a existência de elétrons 3d desemparelhados. Os números quânticos orbitais e de spin dos elétrons desemparelhados se combinam com os momentos magnéticos dos demais elétrons e a soma destes momentos dará o momento magnético do átomo. A ordenação dos momentos magnéticos fornece os tipos de magnetismo como diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo ⁽⁴⁵⁾.

2.2.1 Estruturas Cristalinas das Ferritas

Cristalograficamente as ferritas podem apresentar quatro estruturas distintas: espinélio (cúbica), magnetoplumbita (hexagonal), granada (cúbica) e perovskita (cúbica, monoclinica ou ortorrômbica). Tais estruturas podem ser caracterizadas quanto à sua performance magnética em moles, duras e ferritas de microondas.

As ferritas de estrutura hexagonal apresentam fórmula geral $MFe_{12}O_{19}$, onde M é, normalmente, Ba, Sr ou Pb. Esse tipo de ferrita apresenta um único eixo “c”, e pode ser visualizado pela combinação de três estruturas de células unitárias romboédricas ligadas em pontos comuns, formado uma estrutura hexagonal. Essa estrutura é considerada mais complexa que a espinélio, sendo construída por camadas de oxigênio, tendo os empacotamentos cúbicos e hexagonais fechados, apresentando ainda, outros dois eixos perpendiculares a “c” mas, geralmente, o eixo de magnetização é obtido na direção dos planos perpendiculares a “c”.

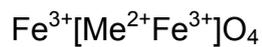
A estrutura granada que também é conhecida como granada de terras raras, é do tipo $M_3Fe_5O_{12}$, sendo M o ítrio ou algum outro íon de terra rara. Várias outras substituições em M podem ser realizadas com a intenção de se modificar as propriedades das ferritas ⁽¹³⁾.

Para definir a localização dos cátions nas redes octaédricas e tetraédricas deve-se seguir as seguintes convenções:



Espinélio normal

O íon ferro pode ocupar, ainda, as redes tetraédricas e octaédricas, dependendo do outro cátion presente e, isto pode resultar na:



Espinélio inversa

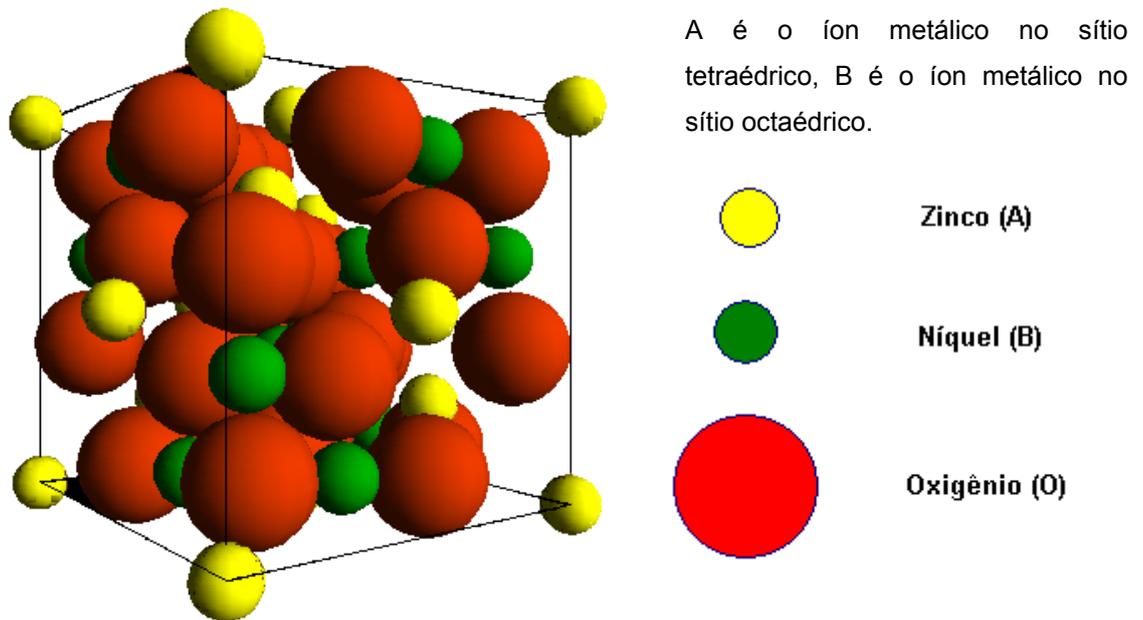


Figura 2.2.1.1: Cella unitária da estrutura espinélio.

Uma distribuição alternativa é escrever $(A)[B_2]\text{O}_4$ e designar colchetes para sítios octaédricos e os parênteses para sítios tetraédricos, dessa forma, a estrutura espinélio normal pode ser representada como $\text{Me}^{+2}[\text{Fe}_2^{+3}]\text{O}_4$, e a estrutura espinélio inversa por $\text{Fe}^{+3}[\text{Me}^{+2}\text{Fe}^{+3}]\text{O}_4$ como mostrado acima. Essas duas distribuições podem ser representadas pela fórmula $(A_{i+1}B_i)[A_iB_{2-i}]\text{O}_4$, onde i é denominado grau de inversão, variando de zero para um arranjo normal até 1 para perfeitamente inverso, estabelecendo-se assim uma série infinita de possibilidades ⁽⁵³⁾.

A forma como os íons são distribuídos nos dois tipos de sítios (octaédricos e tetraédricos) é designada pelo balanço de energia na rede

cristalina, sendo que em temperaturas elevadas, a distribuição não pode ser controlada. Alguns cátions apresentam certa preferência entre os sítios cristalográficos na temperatura ambiente ⁽⁵⁴⁾.

Os sítios cristalográficos podem ser tetraédricos ou sítios 8a, onde cada íon metálico encontra-se coordenado por quatro íons de oxigênio; e um grupo de sítios octaédricos ou sítios 16d, com cada íon metálico coordenado por seis íons de oxigênio. Os sítios tetraédricos e octaédricos são denominados de sítios A e sítios B, respectivamente ⁽⁵⁵⁾.

2.2.2 Síntese de Ferritas

Muitas das propriedades das ferritas são afetadas por fatores extrínsecos como pureza dos reagentes utilizados na síntese, métodos de obtenção e atmosfera de calcinação. Industrialmente as ferritas são sintetizadas pelo método cerâmico convencional que é baseado na mistura de óxidos em moinhos de alta energia. No entanto, este método promove algumas fases indesejadas no processo, bem como pouca homogeneidade. Assim é cada vez maior a busca pela otimização das propriedades das ferritas. Yen-Pei et al. ⁽⁵⁶⁾ sintetizaram a ferrita de Ni-Zn do tipo espinélio utilizando o método da combustão. Por DRX foi confirmada a formação da fase ferrita a 550°C. O estudo morfológico mostrou que o material calcinado a 850°C/4h tem partículas de vários tamanhos e que quando se eleva a temperatura de calcinação o diâmetro de partículas torna-se mais regular. A 950°C/4h o material apresentou magnetização de saturação de 59 emu/g e força coercitiva de 135 Oe. Para temperaturas acima de 950°C ocorre uma diminuição da magnetização de saturação, que é atribuída à transição de uma região de monodomínios para uma região de multidomínios.

Também pelo método da combustão Yen-Pei et al. ⁽⁵⁷⁾ obtiveram a fase espinélio da ferrita de Ni-Cu-Zn em várias temperaturas de calcinação. As micrografias mostraram partículas variando entre 3 e 6 µm. As medidas de magnetização, mostraram um aumento da magnetização de saturação até 700°C, 68 emu/g, acima desta temperatura, 750°C, ocorreu diminuição da

magnetização para 47 emu/g devido à transição de uma estrutura de monodomínios para uma estrutura de multidomínios. Os resultados concluíram que a introdução de cobre na estrutura provocou melhores características nas propriedades magnéticas em temperaturas mais baixas.

Li et al. ⁽⁵⁸⁾ investigaram a síntese do pó da ferrita de NiCuZn também pelo método da combustão com a introdução CuCO_3 . Os resultados obtidos são relativos a uma única fase espinélio. A ferrita sintetizada a $800^\circ\text{C}/2\text{h}$ sem aditivo mostrou melhores propriedades magnéticas do que a ferrita com CuCO_3 . Demonstrando que o CuCO_3 não influencia na fase espinélio.

Caizer et al. ⁽⁵⁹⁾ sintetizaram uma mistura de ferritas nanocristalinas a baixas temperaturas e o efeito do tamanho nanocristalino nas propriedades magnéticas. Por difração de raios X observaram que as amostras de ferritas de Ni-Zn calcinadas a 500 , 700 e $900^\circ\text{C}/3\text{h}$ mostraram a formação da ferrita espinélio. As curvas de histerese mostraram que a magnetização de saturação aumentou com o aumento da temperatura. Esse comportamento foi atribuído às modificações dos nanocristais e ao tamanho médio de partículas, indicando que as propriedades magnéticas da ferrita são fortemente dependentes do tamanho médio dos nanocristais. Caizer et al. ⁽⁶⁰⁾ também estudaram a influência da temperatura e do raio iônico nas propriedades magnéticas da ferrita de NiZn. Em seus estudos eles variaram a temperatura de calcinação e a concentração do íon zinco, obtendo formação da fase ferrita em temperaturas maiores, aproximadamente 1000°C . As medidas magnéticas revelaram que embora os íons Zn^{2+} não tenha momento magnético, até uma certa quantidade, $0,35$ mol% a magnetização de saturação foi aumentada, alcançando o máximo de $66,41$ emu/g. Este aumento é explicado pela mudança na distribuição dos íons magnéticos na rede espinélio.

Ahmed et al. ⁽⁶¹⁾ estudaram o efeito da distribuição do íon de cobre na magnetização das ferritas de composição $\text{Ni}_{(0,8-x)}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (com $x=0$; $0,25$; $0,42$; $0,45$; $0,5$ e $0,55$), calcinadas a $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$ pelo método de co-precipitação. Por difração de raios X foi observada a formação da fase espinélio, ocorrendo a formação de uma segunda fase, o CuO para frações acima de $0,42$ mol% de íon Cu. A mesma precipitação da fase óxido de cobre foi verificada por Rahman et al. ⁽⁶²⁾ por meio do método de co-precipitação. Em seus estudos estes pesquisadores analisaram o efeito do cobre na ferrita de composição

$\text{Ni}_{(0,8-x)}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (onde, $x=0; 0,05; 0,15; 0,25; 0,42; 0,45; 0,50; 0,55$ e $0,6$). As difrações de raios X, mostraram a fase espinélio cúbica até $x = 0,25$ e uma segunda fase de composição CuO para $x > 0,25$. Foi evidenciado a influência do diâmetro crítico e do tamanho médio dos cristais na coercitividade, onde o valor máximo da coercitividade foi obtido quando o tamanho do cristalito médio foi próximo do diâmetro crítico do cristal.

Costa et al. ⁽⁶³⁾ sinterizaram por reação de combustão, ferritas de NiZn com adição de samário. Os resultados indicaram que as amostras dopadas com samário, sinterizadas a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ formaram fase cúbica espinélio da ferrita de Ni-Zn como fase majoritária e pequenas quantidades de óxido de ferro samário como fase secundária. A presença do samário nas amostras inibiu o crescimento de grão e aumentou a densidade final das amostras, no entanto, os parâmetros magnéticos são fortemente dependentes do movimento das paredes de domínios e quanto maior o tamanho do grão mais fácil será esse deslocamento, era de se esperar que o aumento da concentração de Sm^{3+} no sistema diminuísse a magnetização da amostra.

As ferritas contendo manganês em sua estrutura possuem maior dificuldade na formação da fase ferrita devido, principalmente, ao fato do íon Mn^{2+} possuir maior dificuldade de mobilização na rede cristalina. Isto acontece porque o raio iônico do manganês é maior em relação aos outros dopantes mais comuns, como: Ni, Cu, Mg, Zn, entre outros, além disso, as ferritas a base de manganês são muito sensíveis ao teor de íons ferrosos, que por sua vez dependem do equilíbrio do material com a atmosfera de sinterização e resfriamento posterior.

Byeon et al. ⁽⁶⁴⁾ prepararam ferritas de MnZn pelo método cerâmico convencional (mistura de óxidos) com calcinações realizadas a $900^\circ\text{C}/2\text{h}$ sem controle da atmosfera de calcinação, posteriormente as amostras foram sinterizadas a $1350^\circ\text{C}/5\text{h}$ também sem controlar a atmosfera. Entretanto, durante o resfriamento, a pressão parcial de oxigênio foi controlada para evitar a precipitação da fase hematita. Segundo os autores tanto a magnetização de saturação quanto a permeabilidade inicial das amostras aumentam com o decréscimo da pressão parcial do oxigênio. Além disso, observações microestruturais indicaram que sob baixa pressão parcial de oxigênio acontece crescimento do grão, sugerindo que o aumento observado na permeabilidade

inicial e na magnetização de saturação ocorre devido à redução dos limites de grão que é o agente principal na fixação dos sítios magnéticos nas paredes dos domínios.

Bezerra et al. ⁽⁶⁵⁾ sintetizaram ferritas de MnZn pelo método dos citratos precursores. O DRX mostrou que as amostras calcinadas sem controle da atmosfera de queima em baixas temperaturas, 350°C, apresentaram formação de 100% de fase espinélio. No entanto, na temperatura de 900°C, foi observado além da formação da fase ferrita a precipitação também da fase hematita que é indesejada, pois deteriora as características magnéticas do material. Realizando as calcinações a 900°C, em atmosfera inerte de argônio e sob vácuo os resultados indicaram diminuição da fase hematita na queima sob atmosfera inerte e formação de 100% de fase ferrita na amostra calcinada sob vácuo, indicando que o controle da atmosfera de queima faz-se necessário para ocorrer formação de fase única.

Kilbride et al. ⁽⁶⁶⁾ estudaram a ferrita de MnZn obtida pelo método da mistura de óxidos com calcinação realizada a 900°C/2h em ambiente atmosférico. A difração de raios X dessas ferritas mostrou uma conversão parcial dos materiais em fase ferrita, contudo continha também picos relacionados ao óxido férrico. Com o intuito de obter apenas a fase espinélio da ferrita os autores realizaram a sinterização das amostras a 1390°C por períodos de 7,5, 11 e 16h sem controle da atmosfera e durante o resfriamento, o fluxo de oxigênio foi controlado em 0,0125; 0,025 e 0,05%. A análise de DRX das amostras após a sinterização mostrou a completa conversão dos materiais em única fase ferrita espinélio.

Thakur et al. ⁽⁶⁷⁾ obtiveram, pelo método dos citratos precursores nanopartículas da ferrita de MnZn. O trabalho publicado por estes autores faz uma comparação das propriedades elétricas e magnéticas das ferritas preparadas pelo método cerâmico convencional e o método dos citratos precursores. As medidas elétricas e magnéticas das amostras sintetizadas pelo método do citrato precursor apresentaram alta resistividade elétrica no material, além de baixas perdas magnéticas. A magnetização de saturação, a permeabilidade inicial e a temperatura de Curie também foram melhoradas com a utilização do método dos citratos precursores, visto que o mesmo tem boa uniformidade e homogeneidade dos grãos.

Skolyszewska et al. ⁽⁶⁸⁾ prepararam dois tipos de ferritas pelo método cerâmico convencional, as de MgZn e de MnZn, com calcinações realizadas em 900° e 1050 °C/1,5h sem controle da atmosfera. Em seguida as amostras foram sinterizadas entre 1200° - 1300°C por períodos de 4 horas e meia e 5 horas e meia, também sem controle da atmosfera de queima. As ferritas obtidas neste trabalho apresentam fase secundária proveniente do excesso de O₂ no ambiente de calcinação, causando a precipitação da hematita durante o resfriamento. O tamanho de partícula apresentou valores entre 25 - 415 µm. As curvas de histereses apresentaram características de materiais magnéticos macios e alta magnetizações de saturação.

Lezhong et al. ⁽⁶⁹⁾ estudaram a influencia do *quencher* (resfriamento brusco) na microestrutura e nas propriedades magnéticas da ferrita de MnZn. Foi verificado que a permeabilidade diminui e as perdas da ferrita aumentam com o aumento da temperatura de *quencher*, ou seja um choque térmico é feito na ferrita em alta temperatura com o intuito de “congelar” a fase formada e manter os parâmetros magnéticos. No entanto, foi evidenciado que a microestrutura e as propriedades da ferrita de MnZn melhoram com o resfriamento gradual do pó para a temperatura ambiente.

Mangalaraja et al. ⁽⁷⁰⁾ também sintetizaram ferritas de MnZn. As calcinações foram realizadas a 900°C e sinterizadas a 1340°C em atmosfera controlada de nitrogênio. Os difratogramas de DRX das amostras confirmaram a formação da fase espinélio e, também, a presença de picos referentes à fase α -Fe₂O₃ (hematita), sendo os picos referentes a fase hematita, mais intensos, comparados a fase ferrita, o que indica que a fase hematita é majoritária no sistema estudado.

Ghazanfar et al. ⁽⁷¹⁾ obtiveram ferritas de MnZn pelo método convencional em diferentes estequiometrias (Mn_xZn_{1-x}Fe₂O₄ com 0,66 ≤ x ≤ 0,99) e fizeram a análise de algumas propriedades tais como: constante de rede, densidade e porosidade com o conteúdo de Mn nas amostras. O material foi tratado termicamente a 1200°C/6h sem especificar o controle da atmosfera de queima. Uma particularidade deste trabalho é a adição de alguns mols de SiO₂ para melhorar, segundo os autores, as propriedades elétricas e mecânicas do material. Os dados da constante de rede em função da concentração do Mn mostram que, aumentos no parâmetro de rede são

proporcionais ao conteúdo de manganês e explicam que a proporcionalidade é devida ao maior raio iônico do Mn^{2+} (0,97 Å) em comparação ao do Zn^{2+} (0,74 Å). A análise da densidade e da porosidade das amostras em função da concentração de Mn mostrou diminuições com o aumento da concentração de Mn.

Diante do exposto tem-se uma boa dimensão do quanto é meticuloso o processamento das ferritas desde a escolha de um método de preparação, passando pela utilização de reagentes de alta pureza e pelo controle da atmosfera de queima até chegar à obtenção da fase cúbica do tipo espinélio.

Devido ao fato das ferritas serem materiais cerâmicos com propriedades magnéticas, que devido as possíveis combinações de composições químicas e controle da estrutura, podem ser utilizadas em várias aplicações específicas, tais como MAREs, alguns pesquisadores direcionaram seus estudos no sentido de desenvolver ferritas absorvedoras de radiação eletromagnética.

Paulo et al. ⁽⁷²⁾ obtiveram um compósito a base de ferrita de Ni-Zn e policloropreno para utilização como material absorvedor de radiação na banda S, que vai de 2,6 a 4,0 GHz. O compósito, com espessura de 6 mm apresentou um bom desempenho como material absorvedor de radiação para toda faixa de frequências analisada, com absorção de microondas superior a 96,9% (-15 dB) e com absorção máxima de 99,5% (-25 dB) em 3,2 GHz, além de oferecer boa resistência à atmosfera salina, sugerindo seu emprego como eficiente MARE.

Dias et al. ⁽⁷³⁾ mostraram resultados de refletividade na banda X, localizados entre 8,2 a 12,4 GHz, para as ferritas de Ni-Zn e Mn-Zn, utilizando como análise da refletividade do material, uma técnica nomeada de arco NRL. Os resultados de atenuação da radiação incidente mostram que os melhores valores de absorção da radiação, aproximadamente 85% (-7 dB) são obtidos quando partículas de negro de fumo e de ferritas de MnZn foram combinadas. A análise dos resultados de difração de raios X mostra que ambas as ferritas apresentam parâmetros cristalográficos bastante semelhantes, sugerindo que a composição química e o posicionamento dos elementos no retículo cristalino são os fatores determinantes na alteração das propriedades magnéticas.

Visto que muitas das propriedades magnéticas das ferritas são fortemente dependentes do íon substituinte na rede ferrospínélio e que cada íon substituinte possui um momento magnético que influenciará positiva ou

negativamente a ferrita formada, foi investigado o momento magnético da ferrita em termos de magnéton de Bohr teórica e experimentalmente. Peelamedu et al. ⁽⁷⁴⁾ sintetizaram ferritas de NiZn usando sinterização de microondas, tendo duas amostras de ferro como precursor, Fe₃O₄, denominada T34 e Fe₂O₃, T23. Foram observados altos valores de magnetização de saturação para a amostra T23, os quais foram atribuídos ao maior tamanho de cristalito que, possivelmente, contém paredes de domínio abundante. O momento magnético (μ_B) por átomo em magnéton de Bohr foi calculado para cada composição usando o valor da magnetização de saturação e a equação 1:

$$M_B = \frac{M \times M_s}{N \times \beta} \quad (1)$$

Sendo M_B a magnetização em unidades de magnétons de Bohr por molécula, M o peso molecular, M_s a magnetização de saturação, N o número de Avogadro e β é o fator de conversão para expressar o momento magnético por molécula, sendo igual a $9,27 \times 10^{-21}$ erg/Gauss ⁽⁷⁴⁾.

Teoricamente, para uma ferrita de NiZn, a magnetização é linearmente crescente à medida que se adiciona zinco nas ferritas tipo espinélio, **Figura 2.2.2.1** (linhas pontilhadas), observando-se também esse comportamento para ferritas de MnZn, CoZn, LiFeZn, CuZn e MgZn, onde todos os íons são divalentes.

$M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, onde
 $M^{2+} = Mn, Fe, Co,$
 $(Li_{0.5}Fe_{0.5}), Ni, Cu, Mg$

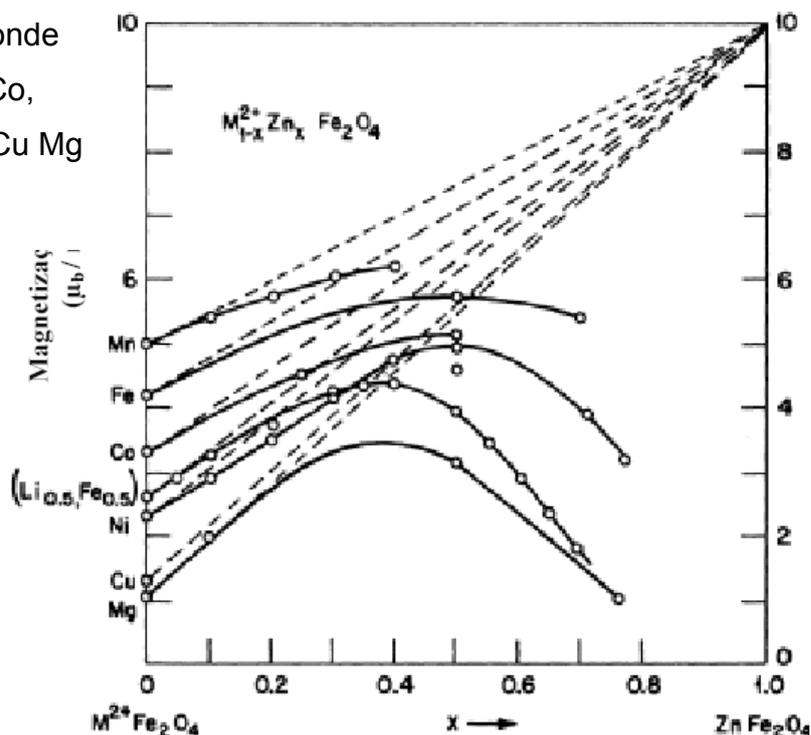


Figura 2.2.2.1: Magnetização de saturação em número de magnétons de Bohr por molécula de vários cristais ferrospinelio ⁽⁴⁴⁾.

No entanto, foi verificado experimentalmente, **Figura 2.2.2.1** (pontos das linhas contínuas), que o comportamento da magnetização em função do incremento da quantidade de zinco não obedece completamente a essa teoria. Em torno de $x=0,5$ mol% de zinco nos compostos, ocorre um contínuo decaimento nas curvas de magnetização.

Para se verificar a magnetização em termos de magnéton de Bohr teoricamente, leva-se em consideração que os íons da camada 3d, como Ni^{2+} ($3d^8$) e Fe^{3+} ($3d^5$) apresentam magnetização dada pela equação 2 ⁽³³⁾.

$$M = gSm\mu_B \quad (2)$$

Em que M é a magnetização do determinado íon, g é o fator de Landé, que é igual a 2, Sm é o spin total do íon, sendo $1/2\mu_B$ o spin de cada elétron desemparelhado e μ_B é a constante do magnéton de Bohr igual a $9,27 \times 10^{-24}$ J. T⁻¹.

Os íons de metais de transição possuem elétrons desemparelhados na camada 3d. Os espinelios destes íons apresentam desdobramento dos níveis

de energia (t_g e e_g) dessa camada, o que favorece uma configuração de spin alta ⁽³³⁾.

Assim, a distribuição eletrônica se dá de acordo com as regras de Hund, de modo que para o Fe^{3+} tem-se 5 elétrons desemparelhados e para o Ni^{2+} , 2 elétrons desemparelhados, resultando em 5 e 2 μ_B , respectivamente, de magnetização (M).

Nos ferros spinélio, os cátions do sítio tetraédrico e do sítio octaédrico representam subredes antiparalelas de spins. Assim, quando $x=0$ (**Figura 2.2.2.1**), os momentos magnéticos dos íons de ferro parcialmente se cancelam um ao outro, pois 8 íons de Fe^{3+} ocupam os sítios A enquanto que outros 8 íons de Fe^{3+} e 8 íons de Ni^{2+} ocupam sítios B, resultando em uma magnetização apenas de íons Ni^{2+} , uma vez que os 8 íons Fe^{3+} ocupantes das posições A anulam os 8 íons ocupantes das posições B.

Quando os íons não magnéticos de Zn^{2+} são adicionados ao sistema, estes ocupam posições preferenciais no sítio tetraédrico (A) forçando a migração dos íons Fe^{3+} para posições (B). Com isso, o efeito de cancelamento dos momentos magnético dos spins é diminuído gradativamente até o limite de $x=1$, onde todos os íons não magnéticos deveriam teoricamente se localizar no sítio A e toda a magnetização seria advinda dos íons da sub-rede (B), livres de cancelamento e com máxima contribuição em magnetização.

Dessa forma, no sistema ferros spinélio $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, considerando a contribuição de magnetização de cada íon nos sítios A e B, e o efeito de cancelamento de spins já citado, a cela unitária apresenta a magnetização M em unidades de magnéton de Bohr para o caso de $x=0,5$, **Figura 2.2.2.2**, onde o níquel ocupa preferencialmente sítios octaédricos e o zinco sítios tetraédricos:

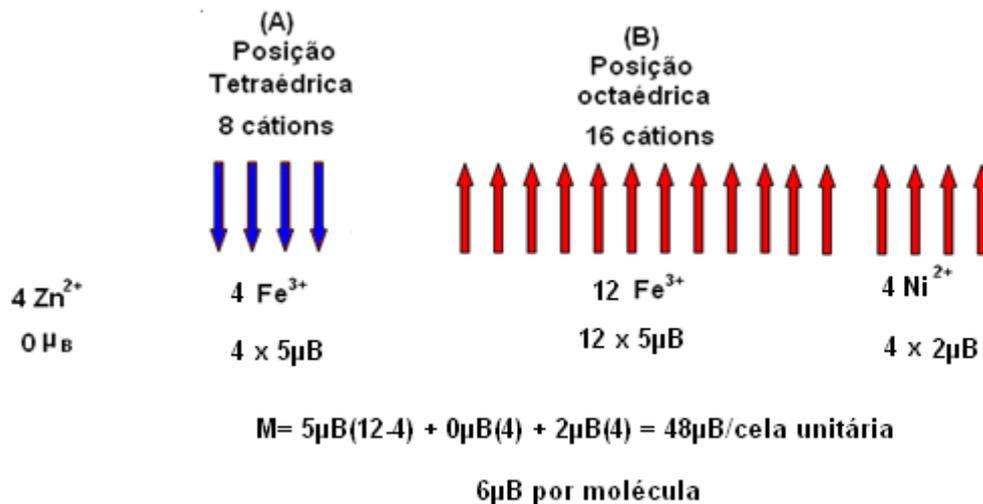


Figura 2.2.2.2: Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com $x=0,5$.

Naturalmente que, cada cela unitária contendo 8 fórmulas moleculares apresenta uma magnetização de saturação por molécula de 6 μ_B , o que pode ser visto na curva teórica para a ferrita de Ni-Zn da **Figura 2.2.2.1** (linhas pontilhadas).

Observando-se a **Figura 2.2.2.2**, é possível calcular da mesma maneira (teoricamente) M por molécula na cela unitária, de modo que para $x=0,4$, foi encontrado 5,2 $\mu_B/\text{molécula}$ e para $x=0,6$, foi encontrado 6,8 $\mu_B/\text{molécula}$. No limite de $x=1$, todos os 8 íons Zn^{2+} deveriam ocupar as posições tetraédricas e assim os 16 íons Fe^{3+} ocupariam as posições octaédricas e, como cada um possui momento magnético 5 μ_B , contribuiriam livremente para uma magnetização resultante de 80 $\mu_B/\text{cela unitária}$ e 10 $\mu_B/\text{molécula}$ (**Figura 2.2.2.1**, linhas pontilhadas).

Esses valores teóricos são considerados levando-se em conta que todos os íons estão no estado fundamental, sob a temperatura idealizada de 0 Kelvin e com as ocupações das posições da rede espinélio rigorosamente respeitadas pelos íons constituintes ⁽⁵⁴⁾.

Os pesquisadores discutem que a discrepância observada entre as magnitudes dos valores experimentais e teóricos se deve, principalmente, ao grau de inversão que ocorre por volta de $x=0,5$, onde os íons de Zn iniciam a

ocupação gradativa dos sítios B provocando uma diminuição generalizada da magnetização das ferritas espinélio do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

Além disso, devido ao método de preparação das amostras, pode ocorrer migração de outros íons das posições preferenciais para posições incomuns e a realização de medidas acima da temperatura de 0 K contribui, juntamente com os aspectos da morfologia da microestrutura, para obtenção de menores valores de magnetização.

2.3 APLICAÇÃO DAS FERRITAS

As ferritas em geral possuem aplicações diversas, levando em consideração suas propriedades magnéticas.

2.3.1 Materiais Absorvedores

Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética ou RAM (radar absorbing materials) como são conhecidos, possuem como principal característica a possibilidade de transformar a radiação magnética em energia térmica, **Figura 2.3.1.1**. Estes materiais quando atingidos por uma onda eletromagnética tem a estrutura molecular excitada e parte da energia incidente é transformada em calor ⁽⁷⁵⁾.

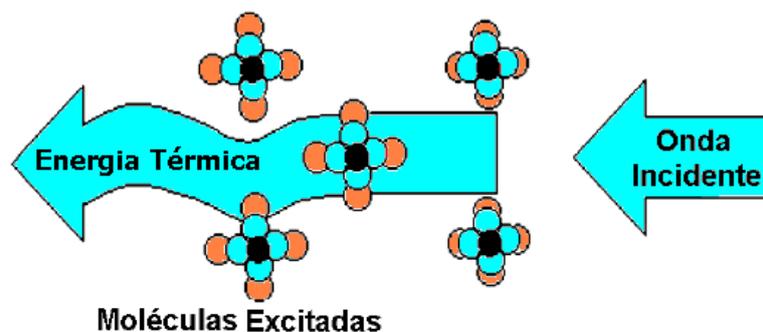


Figura 2.3.1.1: Esquema da transformação da energia eletromagnética em calor pelos RAM.

Assim, a onda incidente no material sofre atenuação, uma vez que parte dessa onda é dissipada na forma de calor e a resposta emitida ao radar não corresponde a real. Essa característica é chamada de tecnologia *Stealth*, sendo bastante utilizada na área militar. A tecnologia *Stealth* é baseada principalmente, na redução do RCS (*radar cross section*). A medida de RCS descreve o tamanho virtual do objeto detectado pelo radar na faixa de comprimento do emissor de ondas. Assim, um objeto com a tecnologia *stealth* é capaz de passar por um radar sem ser identificado, pois as ondas eletromagnéticas geradas pelo radar são atenuadas pelo material absorvedor de modo que sua resposta não condiz com o verdadeiro tamanho do objeto. Um exemplo de uso bem sucedido desses materiais podem ser encontrados na aeronáutica clássica, como a aeronave F-117A, caça *Stealth* (**Figura 2.3.1.2**).



Figura 2.3.1.2: Aeronave F-117, que emprega em sua estrutura materiais absorvedores de radiação eletromagnética (RAM) ^(75,76).

Assim, os materiais absorvedores podem reduzir o RCS, ou seja, *Radar Cross Section*, podendo favorecer a tecnologia militar ⁽²²⁾.

Os primeiros absorvedores de microondas datam de antes da segunda grande guerra mundial. Desde então, Estados Unidos, Alemanha e Grã-Bretanha têm trabalhado exaustivamente nessa área. O principal trabalho feito pelos alemães foi o de reduzir a seção reta radar (RCS), que descreve o

tamanho virtual do objeto. Um dos materiais desenvolvidos para esta finalidade foi projetado por J. Jauman e até hoje é utilizado.

De uma maneira simplificada, os RAM's podem ser agrupados em duas classes, de acordo com a abrangência espectral ⁽²³⁾:

- **Absorvedores de amplo espectro ou banda larga:** Estes materiais apresentam como característica o fato de tornarem-se ineficientes fora da faixa de frequência, para a qual estes foram designados, decorrente de mudanças em suas propriedades. Estes também podem ser chamados de absorvedores tipo WF (*Wide Frequency*). Na **Figura 2.3.1.3**, é ilustrado o gráfico do coeficiente de reflexão *versus* frequência para um absorvedor do tipo WF ⁽²³⁾.

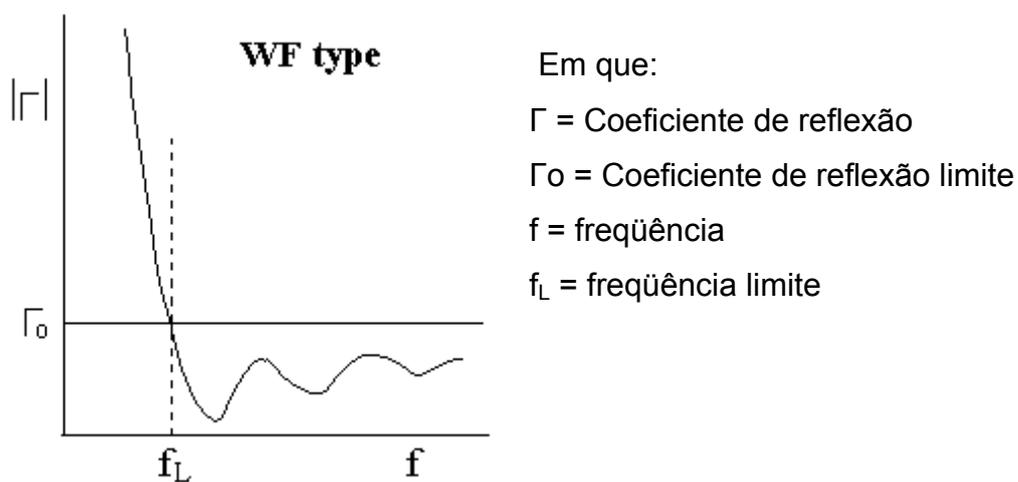


Figura 2.3.1.3: Gráfico do coeficiente de reflexão *versus* frequência de um absorvedor do tipo WF.

- **Absorvedores ressonantes de banda estreita:** O absorvedor ressonante apresenta, de forma satisfatória, as condições de redução da reflexão para uma ou mais frequências específicas. Estes também podem ser chamados de absorvedor tipo NF (*Narrow Frequency*). A **Figura 2.3.1.4** ilustra o gráfico do coeficiente de reflexão *versus* frequência de um absorvedor do tipo NF ⁽²³⁾.

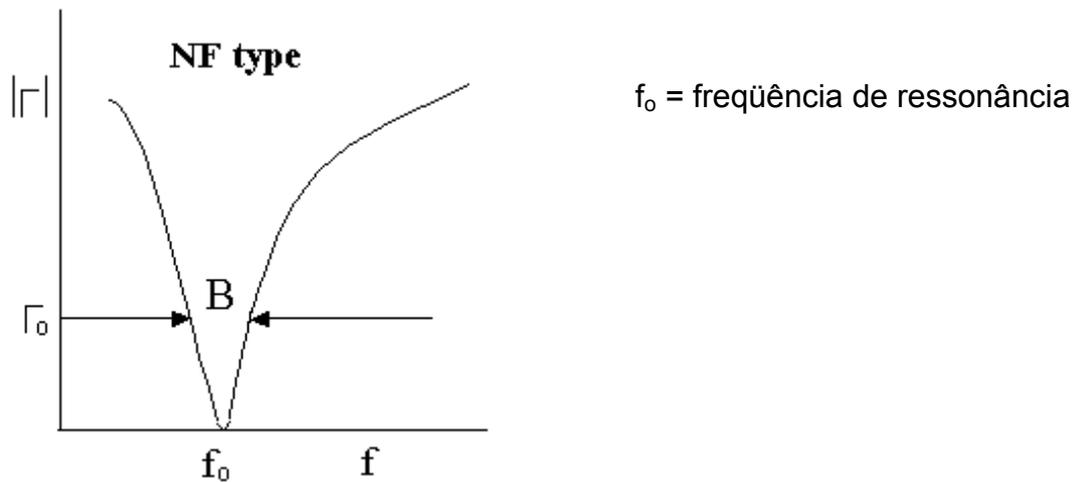


Figura 2.3.1.4: Gráfico do coeficiente de reflexão *versus* frequência de um absorvedor do tipo NF.

Os materiais absorvedores podem ser utilizados em vários outros ramos com diversas funções na faixa de frequência de 30 MHz a 100 GHz. Dentre as várias aplicações para os RAM, as mais importantes são:

2.3.2 Revestimento de câmara anecóica para ensaios eletromagnéticos

Uma câmara anecóica é basicamente uma sala completamente blindada onde as paredes, o teto e o chão são totalmente cobertos por material absorvedor de radiação eletromagnética (MARE), esses materiais são fabricados com uma geometria adequada, de forma a diminuir e dispersar reflexões indesejáveis das ondas eletromagnéticas. No interior da câmara não podem existir objetos estranhos ao sistema de medida ⁽⁷⁸⁾.

No interior da câmara, **Figuras** 2.3.2.1 e 2.3.2.2, tem-se em uma extremidade um posicionador sobre o qual está colocada a antena receptora e, na outra extremidade, sobre um tripé, tem-se a antena emissora. As antenas estão corretamente alinhadas entre si, utilizando-se polarização horizontal.

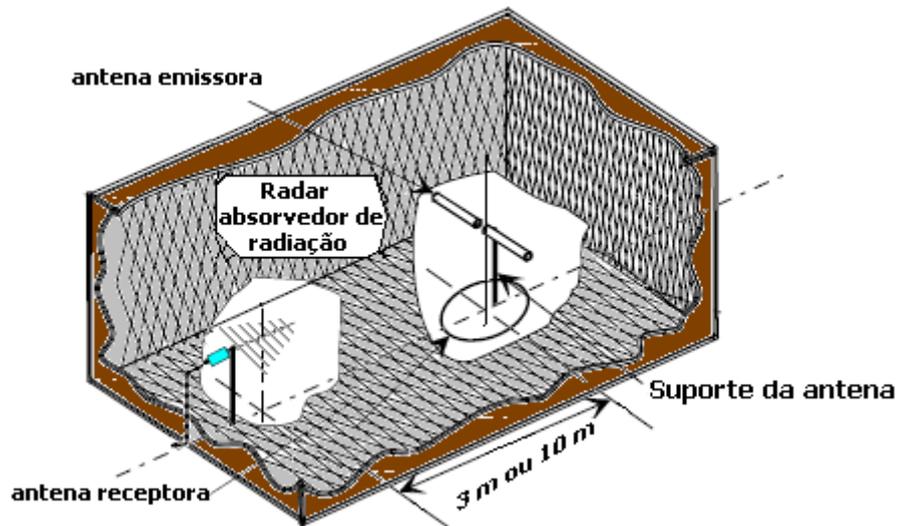


Figura 2.3.2.1: Representação de uma típica câmara anecóica ⁽⁷⁸⁾.

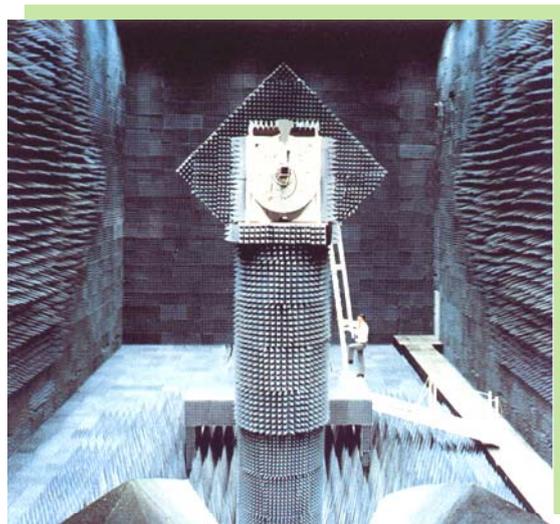


Figura 2.3.2.2: Imagem do interior de uma câmara anecóica ⁽⁷⁸⁾.

2.3.3 Blindagem de fornos de microondas

As microondas são um tipo de energia radiante que faz parte do espectro eletromagnético, ou seja, são uma forma de radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 1 e 300 nm. São classificadas como radiação não-ionizante, pois, diferentemente dos raios-X e dos raios alfa, beta e gama, seus efeitos são estritamente térmicos e, portanto, não alteram a estrutura molecular do item que está sendo irradiado. No interior de um forno de microondas, **Figura 2.3.3.1**, uma onda eletromagnética com frequência de 2450 MHz é gerada por um magnétron e irradiada por uma antena metálica (ventilador) para o interior do compartimento onde estão os alimentos. Mediante o processo de ressonância, essa onda é absorvida pelas partículas de água existentes nos alimentos a serem aquecidos ⁽⁷⁹⁾.

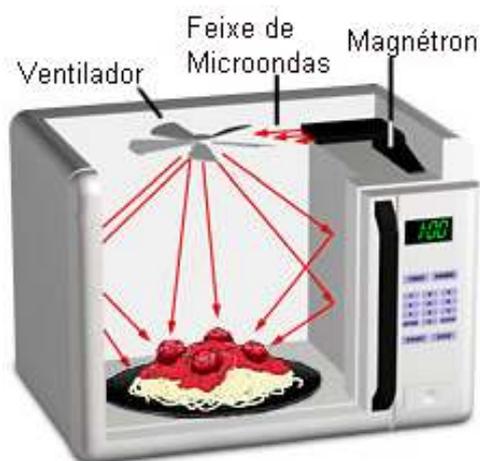


Figura 2.3.3.1: Representação de um forno de microondas ⁽⁷⁹⁾.

A energia absorvida aumenta a vibração das partículas, produzindo o aquecimento dos alimentos. Assim, os alimentos são aquecidos por vibração molecular. Elas penetram superficialmente nos alimentos, em uma profundidade que varia de 2 a 4 centímetros, fazendo vibrar as moléculas de água, gordura e açúcar, aquecendo-os. O calor é transmitido para as moléculas mais profundas por condução, ou seja, as moléculas que vibram, chocam-se com as outras, fazendo-as vibrar também.

Como o corpo humano é constituído basicamente por água e gorduras, as microondas podem causar queimaduras profundas em nosso organismo, assim como fazem com os alimentos, no caso da ocorrência de vazamentos. Dessa forma, os fornos precisam ser blindados de forma a evitar possíveis vazamentos. Os materiais absorvedores tem um importante papel na blindagem de fornos de microondas, pois absorvem a radiação e refletem para o alimento, impedindo que as mesma sejam transmitidas ao meio externo ⁽⁷⁹⁾.

2.3.4 Supressores de radiação e interferência eletromagnética

As ondas eletromagnéticas (microondas) se propagam na atmosfera de forma praticamente retilínea, elas são amplamente utilizadas nas telecomunicações, como na transmissão de sinais de televisão via satélite ou na troca de mensagens telefônicas de uma cidade para a outra. O problema é que muitas dessas ondas possuem comprimentos de onda muito próximos, o que pode dar interferência no sinal. Nestes casos, os materiais absorvedores são utilizados para impedir interferências que causam ruídos no sinal ⁽⁸⁰⁾.

Além dessas possibilidades de usos dos MARE existem várias outras aplicações, as quais estão na maioria das vezes relacionadas com a capacidade destes materiais em absorver ondas eletromagnéticas. Outras aplicações conhecidas são blindagem de ambientes com fontes intensas de radiofrequência danosas ao tecido humano, núcleo de transformadores em geral e de banda larga, indutor para fornecer indutância em circuitos eletrônicos, transdutores eletro-mecânicos, entre outras ⁽⁸¹⁾.

2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE FERRITAS

Muitos métodos são utilizados para a síntese de ferritas. Dentre os mais importantes tem-se os métodos: sol-gel, co-precipitação, combustão e método orgânico.

2.3.1 Método Sol-Gel

Este é um método de síntese polimérica ou de partículas através de soluções. Pode ser diferenciado de outros processos como precipitação pela sua propriedade específica de estabilizar uma fase finamente dispersa em solução através da formação de sóis. Este processo envolve a transformação de sol (dispersão líquida de partículas coloidais de 1 até 2 nm), em material amorfo poroso, onde partículas maiores interconectam-se para formar uma rede sólida similar a uma esponja, (gel polimérico), **Figura 2.3.1.1**. A transição sol-gel pode ser observada pelo aumento muito rápido da viscosidade ⁽⁸²⁾.

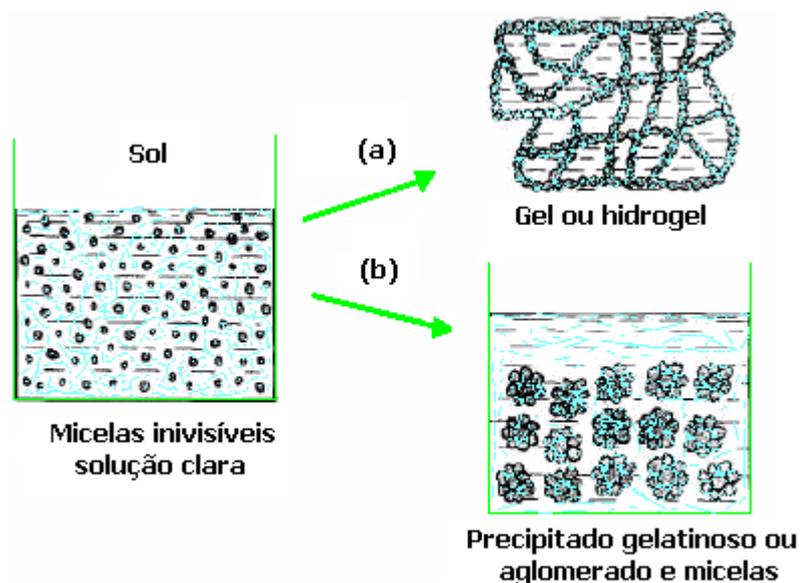


Figura 2.3.1.1: Formação do (a) gel e (b) aglomerados de micelas ⁽⁸²⁾.

O processo de formação de gel tem influência direta na estrutura, no volume e tamanho de poros. O método oferece várias vantagens como: controle na homogeneidade, abaixamento da temperatura de sinterização, controle da porosidade e da cristalinidade, pós com alta pureza e reatividade e homogeneidade a nível atômico dos cátions no composto final.

As desvantagens são destacadas como: matérias primas caras e de difícil manipulação, traços residuais de carbono permanecem após tratamento

térmico, crescimento anormal dos grãos quando a razão água/ alcoxido esta em excesso e tempo longo de hidrólise/condensação no caso de obtenção de monólitos.

2.3.2 Método de Co-precipitação

O método de co-precipitação pode ser definido como a preparação de soluções homogêneas contendo os cátions desejados e a precipitação estequiométrica desses cátions em solução, simultaneamente e estequiometricamente na forma de hidróxidos, oxalatos, entre outros. Para que ocorra a precipitação simultânea é necessário que as espécies em solução, os cátions ou ânions estejam em concentração suficiente para exceder o produto de solubilidade (K_{ps}), estejam solúveis no meio e quando misturados em solução não levem à precipitação de quaisquer dos cátions. A precipitação de todos os componentes deve ser simultânea, caso contrário o processo será heterogêneo. A precipitação simultânea ocorre em decorrência da mudança do pH, do meio do solvente ou pela adição de um ânion formador de sal insolúvel. No caso de soluções com múltiplos componentes, a razão da precipitação entre os cátions é função da concentração e das condições de precipitação. Portanto, o precursor de óxidos complexos obtidos por “precipitação simultânea” pode ter a estequiometria e a homogeneidade comprometida.

Algumas das vantagens oferecidas por este método são: aplicação em grande número de materiais, oferecer a oportunidade da lavagem de impurezas solúveis antes da calcinação e o fato de apresentar pós-estequiométricos, reativos e homogêneos.

As principais desvantagens são: homogeneidade garantida somente para a precipitação de uma única espécie, pois, cada composto formado pode ter uma constante de equilíbrio diferente que leva à dissolução diferenciada para cada precipitado, a concentração, temperatura e o pH de estabilidade desses sais influenciam na formação do composto, em casos de rigor estequiométrico ou a presença de dopantes em baixas concentrações dificilmente se obtém o compostos desejado ⁽⁸³⁾.

2.3.3 Método Hidrotérmico

No processo hidrotérmico, quantidades estequiométricas de sulfatos dos metais são solubilizados em água destilada e misturados sob agitação constante. Ao sistema é adicionada uma solução de hidróxido de sódio, com o objetivo de promover a precipitação dos metais resultantes, sendo em seguida levada a uma autoclave, com aquecimento hidrotérmico sob pressão e vapor saturado. A fase sólida é separada por centrifugação e lavada com água deionizada. O sólido obtido é secado em estufa a 60°C ⁽⁸⁴⁾.

2.3.4 Método dos Precursores Poliméricos (Pechini)

O método dos precursores poliméricos ou método Pechini como é mais conhecido é uma técnica que pode ser aplicada no desenvolvimento de materiais avançados. O processo tem várias vantagens para o processamento de pós-cerâmicos, tais como controle preciso e direto da estequiometria, mistura uniforme de multicomponentes em escala molecular e homogeneidade ⁽⁹⁴⁾. O método é bastante eficaz para obtenção de sólidos inorgânicos. O processo é baseado na capacidade que certos ácidos orgânicos (ácidos alfa-hidroxi carboxílicos), tais como os ácidos láctico, cítrico e o glicólico, possuem de formarem quelatos ácidos polibásicos. Os cátions podem estar na forma de nitratos, cloretos, oxalatos, acetatos ou hidróxidos que são adicionados à solução aquosa concentrada do ácido. A completa complexação dos cátions torna a solução límpida. Estes quelatos podem esterificar quando aquecidos com um poliálcool e polimerizar a temperaturas mais elevadas formando uma resina intermediária que em seguida é calcinada ⁽⁸⁵⁾.

Anderson et al. ⁽⁸⁶⁾ tornou o método Pechini popular aplicando-o para a fabricação de pós de estrutura perovskita para eletrodos magnetodinâmicos de alta temperatura (MHD) em 1970. Este método tem sido usado com sucesso em mais de 100 compostos de óxidos mistos diferentes incluindo manganato de lantânio e titanato de bário. O aquecimento em temperatura moderada

(150°C a 250°C) causa uma reação de poliesterificação com formação de uma molécula de água. Durante este aquecimento muito do excesso de água é removido, resultando em uma resina polimérica sólida. A calcinação da resina em atmosfera oxidativa ou com outros gases causa a quebra de cadeias orgânicas e a carbonização da resina polimérica. Subsequentemente, os cátions são oxidados para formar cristalitos de óxidos mistos na temperatura de 500°C a 900°C. A idéia geral do método é distribuir os cátions homogeneamente através da estrutura polimérica. Após a queima o material obtido resulta em um material esponjoso de fácil desaglomeração ⁽⁸⁷⁾.

2.3.5 Método do Citrato Precursor

Este método é muito parecido com o método Pechini, uma vez que parte de agentes quelantes que quando em solução com um metal, formam um complexo com o mesmo resultando em uma solução a base de citrato metálico, **Figura 2.3.5.1.** O pH ideal de complexação varia entre 1 e 4 dependendo do cátion. Os complexos típicos citrato – íon metálico são muito estáveis em função da forte coordenação que envolvem dois grupos carboxílicos e um hidroxílico. A diferença básica entre os dois métodos está no fato do método do citrato precursor não utilizar um poliálcool, ou seja, neste método não ocorre a reação de esterificação, na qual o álcool tem a função de ligar as cadeias de citratos, formando um polímero. Assim, este método forma apenas o citrato, que é denominado citrato precursor ⁽⁸⁸⁾.

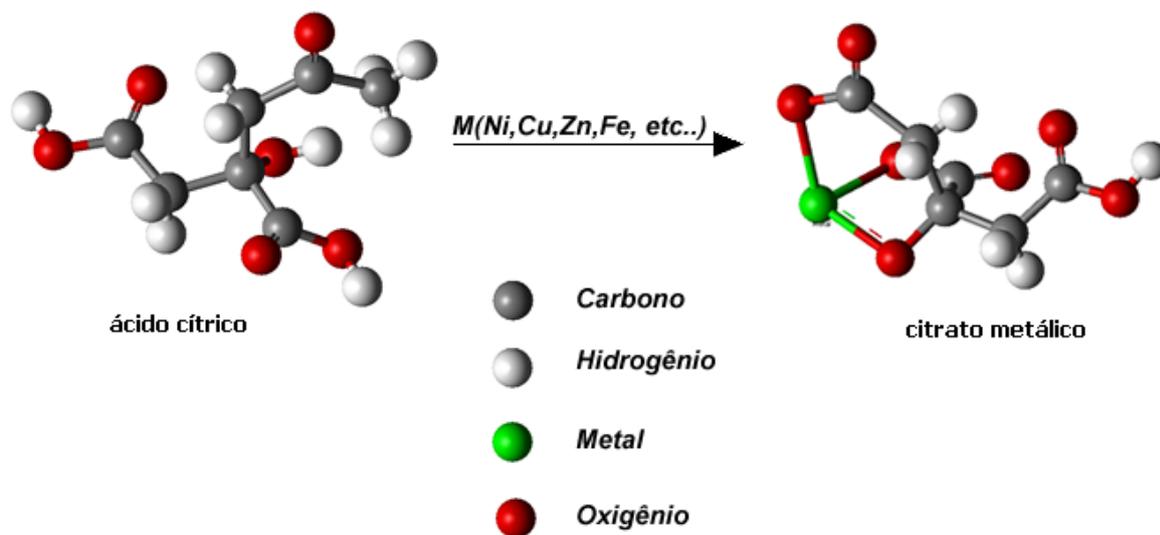
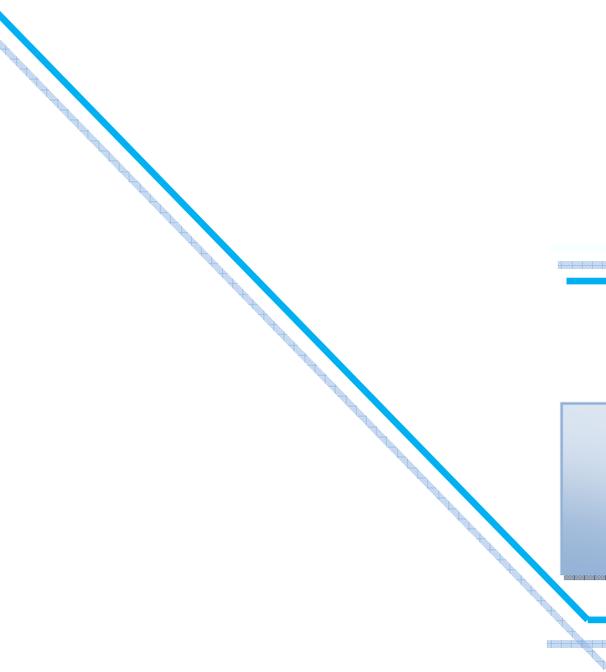


Figura 2.3.5.1: Representação esquemática da reação de complexação entre o ácido cítrico e o metal⁽⁸⁸⁾.



Capítulo 3

Materiais e Métodos

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO DOS CITRATOS

Inicialmente foram feitos os cálculos estequiométricos para a determinação das quantidades de reagentes utilizadas em cada etapa. Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico (P.A.), sendo sua procedência e suas respectivas purezas descritas na **Tabela 3.1.1.**

Tabela 3.1.1: Reagentes utilizados nas sínteses

<i>Nome Comercial</i>	<i>Reagentes</i>	<i>Pureza</i>	<i>Origem</i>
Ácido Cítrico	Ácido Cítrico	99,5 %	VETEC
Nitrato de ferro	Nitrato de Ferro Monohidratado	98%	ALDRICH
Nitrato de zinco	Nitrato de Zinco Hexahidratado	98%	ALDRICH
Nitrato de níquel	Nitrato de Níquel Hexahidratado	99,99	ALDRICH
Nitrato de manganês	Nitrato de Manganês Hexahidratado	99,5 %	ALDRICH
Nitrato de cobre	Nitrato de Cobre II Hemipentahidratado	99,99%	ALDRICH
Nitrato de magnésio	Nitrato de Magnésio Hexahidratado	98%	ALDRICH

Para a pesagem das massas de reagentes necessárias em cada etapa de síntese foi utilizada uma balança TECNAL modelo P236 – SP, que apresenta quatro algarismos significativos, **Figura 3.1.1.**



Figura 3.1.1: Balança utilizada no laboratório

Na **Figura 3.1.2** encontra-se um diagrama de blocos, no qual está esquematizado a síntese dos citratos. O processo foi iniciado dissolvendo-se a massa de ácido cítrico previamente pesado em aproximadamente 200 mL de água destilada. A mistura foi submetida à temperatura sob agitação magnética até 70°C, neste ponto foi adicionada a quantidade estabelecida mediante os cálculos do nitrato metálico. O nitrato adicionado depende do citrato que se deseja obter, por exemplo, se a síntese for do citrato de ferro deve-se adicionar o nitrato de ferro. Ao misturar-se a massa de nitrato com o ácido cítrico ocorre a reação de complexação do metal com o ácido cítrico. Após a síntese do citrato, a solução foi filtrada e acondicionada em frasco previamente pesado. O procedimento de gravimetria foi feito para determinar o teor de óxido do metal, presente no frasco e, assim, poder ser utilizado no cálculo para a síntese da ferrita.

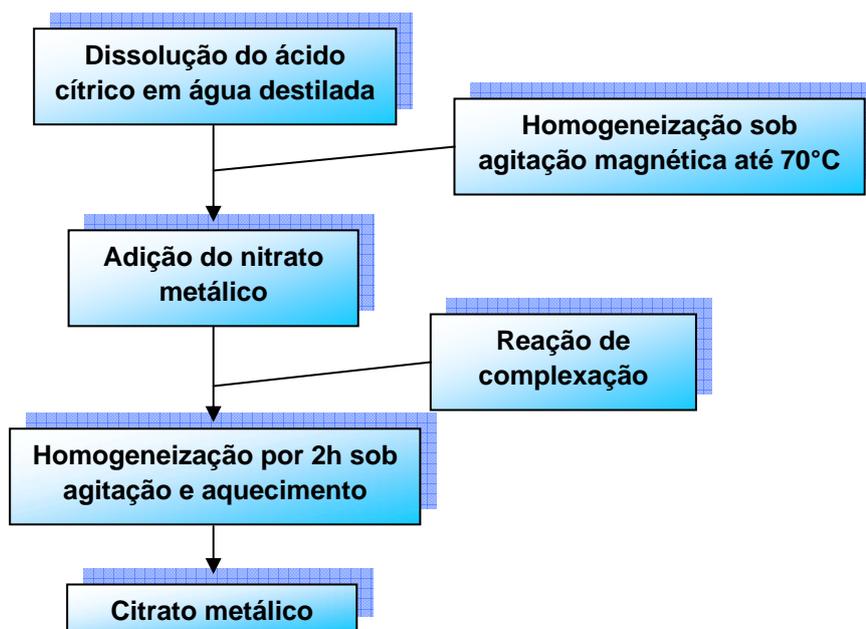


Figura 3.1.2: Diagrama de blocos esquematizando a síntese dos citratos precursores.

3.2 SÍNTESE DAS FERRITAS

Neste trabalho três sistemas foram sintetizados com o uso do método dos citratos precursores. Para melhor comparação entre os resultados os

sistemas foram divididos em famílias A e B. O quadro abaixo mostra as famílias e seus respectivos sistemas.

Tabela 3.1.2: Famílias e seus respectivos sistemas e variações

Famílias	Sistemas	variação
A	$Ni_{0,5-x}Zn_{0,5}Mn_xFe_2O_4$	$x=0$; $x=0,3$ e $x=0,5$
B	$Ni_{0,2-x}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Mg_xFe_2O_4$	$x= 0$ e $x=0,08$
	$Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$	$x=0,5$

Na **Figura 3.2.1**, tem-se o fluxograma das etapas de síntese das ferritas. A degradação dos citratos precursores foi realizada em forno EDG 3P–S cumprindo a programação descrita na **Tabela 3.2.1**, obtendo-se um pó fino e homogêneo.

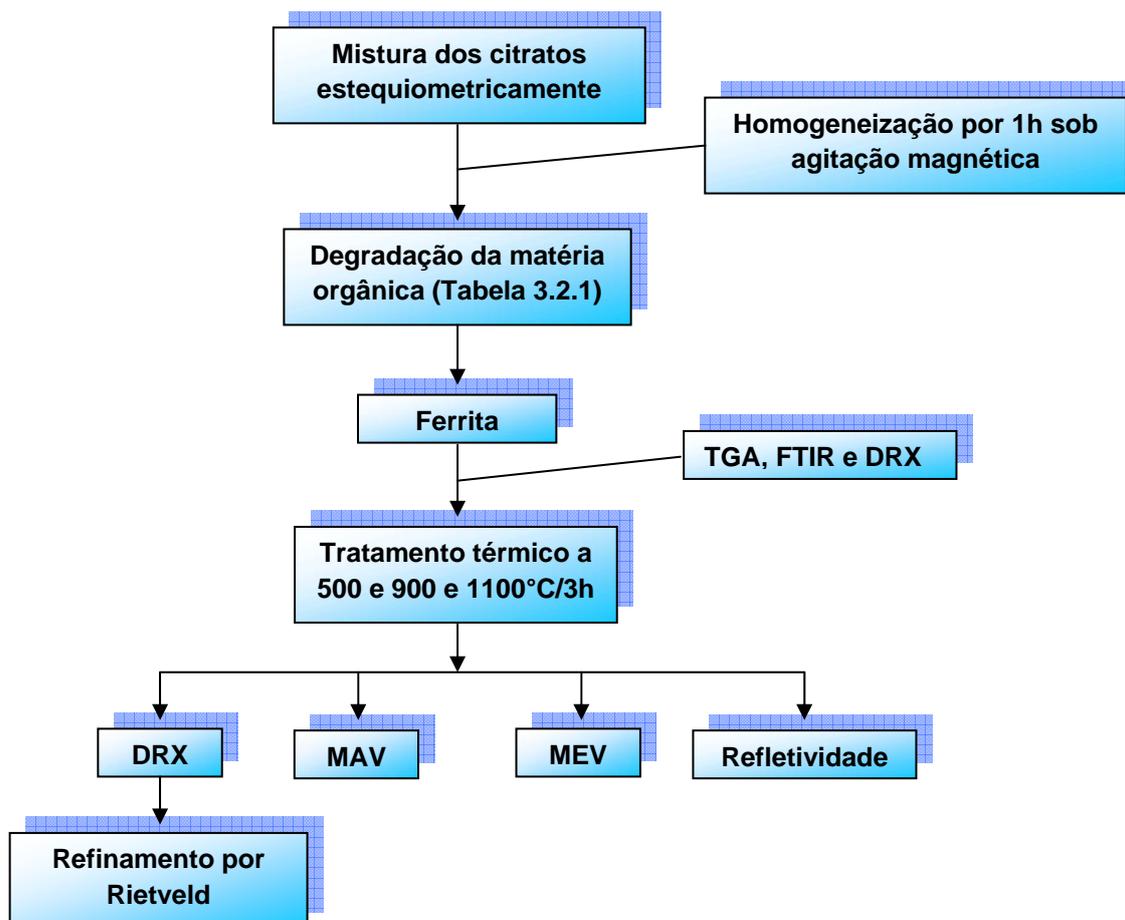


Figura 3.2.1: Fluxograma de preparação das ferritas.

Após a mistura das resinas de acordo com cada estequiometria, a solução foi homogeneizada sob agitação magnética por 1h. Em seguida, a mistura foi levada ao forno para ocorrer à degradação de parte da matéria orgânica de acordo com a **Tabela 3.2.1**.

Tabela 3.2.1: Etapas de queima para degradação dos citratos precursores.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo de Calcinação (min)</i>	<i>Razão de Aquecimento (°C/min)</i>
110	60	10
220	60	10
350	180	10

Após as etapas de queima, foi obtido um material com aparência esponjosa de fácil desaglomeração, este material é denominado “puff”, **Figura 3.2.2**. O material foi em seguida desaglomerado em almofariz e peneirado em malha 325 ABNT, **Figura 3.2.3**. Em seguida o pó é caracterizado por análise termogravimétrica (TGA), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX).



Figura 3.2.2: Material obtido após a degradação.



Figura 3.2.3: Processo de peneiramento do pó.

O pó depois de peneirado foi tratado termicamente nas temperaturas de 500, 900 e 1100°C/3h. Os pós foram, então, caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas magnéticas (MAV) e refletividade.

Códigos das composições sintetizadas

Para melhor identificação das composições trabalhadas, é usado um código que facilita na hora da rotulagem. Tais códigos de cada família estão dispostos na **Tabela 3.2.3.1**.

Tabela 3.2.3.1: Disposição das composições de ferritas sintetizadas e seus respectivos códigos.

Família	Ferrita	Código
A	$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	A-I
	$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	A-II
	$\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	A-III
B	$\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	B-I
	$\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	B-II
	$\text{Ni}_{0,12}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,08}\text{Fe}_2\text{O}_4$	B-III

3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E CARACTERIZAÇÃO

Neste tópico, apresentam-se as técnicas utilizadas para caracterizar as propriedades estruturais das ferritas da família A e B, em função de suas composições químicas. As técnicas apresentadas foram análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX) com análise dos dados por refinamento de Rietveld e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A fim de conhecer a eficiência das ferritas estudadas neste trabalho, como aditivo na preparação de material absorvedor de radiação eletromagnética realizou-se a caracterização eletromagnética onde os ciclos de histerese foram obtidos pela utilização de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) e as características refletoras do material foram analisadas por guia de onda obtendo-se o grau de absorção do material.

3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

É uma técnica térmica onde a massa da amostra é registrada em função da temperatura e do tempo. Frequentemente são usados três modos distintos na análise termogravimétrica: i) termogravimetria isotérmica, na qual a massa da amostra é registrada em função do tempo, a temperatura constante; ii) termogravimetria quase-isotérmica, na qual a amostra é aquecida até uma massa constante, em uma série de patamares de temperatura; iii) termogravimetria dinâmica, onde a amostra é aquecida com um programa de temperatura predeterminado, preferencialmente linear. Assim sendo, com a curva termogravimétrica é possível obter informações sobre a estabilidade térmica dos compostos e as quantidades de resíduos que se formam após a queima ^(89,90).

As análises termogravimétricas das amostras calcinadas a 350°C por 3,5h foram realizadas em uma termobalança (Perkin Elmer Modelo TGA 7 HT). Utilizando-se aproximadamente 10 mg da amostra, aquecidas da temperatura

ambiente até 1200°C, com taxa de aquecimento de 50°C/min, sob atmosfera oxidante.

3.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibrônico.

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise que coleta os dados variando-se a frequência da radiação infravermelha monocromática, a radiação IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva) (91,92).

Os espectros infravermelho obtidos neste trabalho foram realizados em um espectrofotômetro BOMEN, modelo ABB, série MB 104, operando no modo de transmissão entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr, com resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.3 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais. A técnica é tradicionalmente usada para análises qualitativas e quantitativas de fases e para determinação de estruturas cristalinas. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os

átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X.

A difração de raios X representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) ⁽⁹³⁾:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

Onde n é um número inteiro; λ o comprimento de onda dos raios X incidentes; d distância interplanar e θ o ângulo de difração.

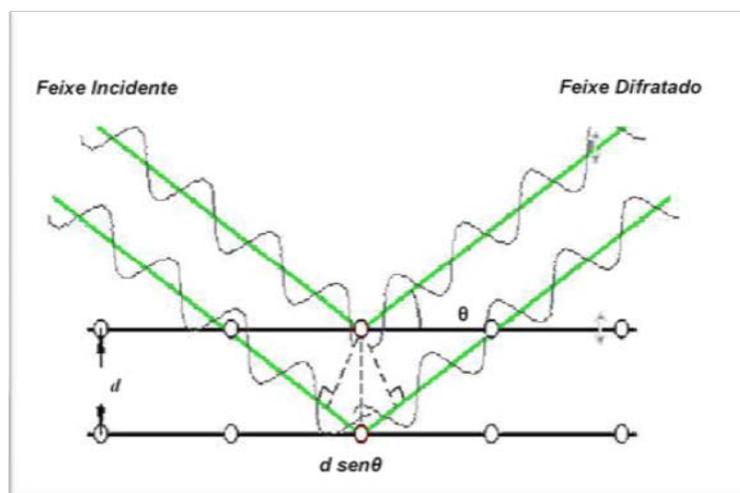


Figura 3.3.3.1: Representação do ângulo incidente e difratado, de acordo com a lei de Bragg.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destaca-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, visto que o perfil de difração obtido é

característico para cada fase cristalina, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (102).

Para obtenção das análises de raios X, foi usado um difratômetro de raios X Shimadzu XRD 6000, utilizando-se uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ de 1,5418 Å, com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA, em amostras pulverizadas.

3.3.4 Tratamento Matemático por Rietveld

O tratamento matemático por refinamento de Rietveld é uma técnica eficiente na caracterização de estruturas cristalinas. A técnica tem sido tradicionalmente usada para análise qualitativa e quantitativa das fases como, também, para a determinação de estruturas cristalinas. Esta técnica propõe obter valores refinados para os parâmetros da estrutura cristalina de um material a partir dos dados coletados na difração, ou seja, compara um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a cela unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e a largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo. Este padrão calculado é, então, comparado ao padrão observado ponto a ponto e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados (54,87,94).

A principal vantagem deste método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, sem grande consumo de tempo, de pessoal e de equipamento, além de eliminar a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. A introdução de modelos matemáticos permite, também, a correção de efeitos de aberrações sistemáticas provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X.

O refinamento permite a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg, de modo que, mesmo havendo sobreposição dos picos, as intensidades das reflexões de cada fase podem ser avaliadas com boa precisão. A utilização de todo o padrão de difração possibilita uma maior precisão nos resultados da análise quantitativa, quando comparado aos métodos tradicionais que utilizam reflexões isoladas. O refinamento pode ser avaliado pela verificação dos parâmetros estruturais e de perfil obtidos e a comparação dos resultados com aqueles obtidos para monocristais, observação da plotagem dos padrões calculado e observado. Os programas utilizados para o tratamento matemático por Rietveld disponível no mercado são, entre outros, Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan, Maud, etc. Nesta tese, o programa utilizado foi o Maud versão 2.044.

3.3.4.1 Fundamentação Teórica do Refinamento por Rietveld

A função mínima do refinamento padrão de difração do tratamento matemático por Rietveld é o resíduo, R , que é definido como ^(54, 87, 94):

$$R = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (4)$$

Em que $w_i = 1/y_i$, y_i é a intensidade observada (experimental) no i -ésimo passo do difratograma, y_{cal} é a intensidade calculada no i -ésimo passo enquanto a somatória deles estende-se ao grupo inteiro de todos os pontos do difratograma que se deseja ajustar.

As quantidades utilizadas, o progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e o calculado são os parâmetros obtidos a partir das diferenças das intensidades observadas e calculadas. As aproximações numéricas usadas no método de Rietveld para estimar a validade do refinamento, são obtidas a partir das equações:

$$R_B = \frac{\sum |I_k('obs') - I_{ki}(calc)|}{\sum |I_k(obs)|} \quad (5)$$

$$R_P = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i |y_i(obs)|} \quad (6)$$

$$R_{WP} = \frac{\sum |w_i(y_i(obs) - y_i(calc))|^2}{\sum w_i |y_i(obs)|}^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Em que I_k é a intensidade atribuída da k -ésima reflexão de Bragg ao fim do ciclo do refinamento. Nas equações acima os termos (*obs*) e (*calc*) são referentes aos valores observados e calculados, respectivamente. Na equação (5) o valor ('obs') é ressaltado em virtude da intensidade de Bragg (I_k) ser raramente observada diretamente; mas valores otimizados de I_k são obtidos do total das intensidades observadas em uma mistura de reflexões sobrepostas individualmente, de acordo com as razões destes no teste padrão calculado. De um ponto de vista puramente matemático, a equação (7) é a que melhor reflete a evolução do refinamento, visto que considera o erro associado a cada valor da intensidade. A equação é função do número de contagens, utilizando o fator de ponderação $w(2\theta)$, onde: $w(2\theta_i) = 1/[variação\ de\ y_i(obs)] = 1/y_i(obs)$. Por outro lado, este parâmetro é muito influenciado pela função escolhida para o ajuste do perfil do pico. Outro parâmetro a considerar é "Goodness of fit" (índice de qualidade de refinamento), χ , que inclui o número de variáveis sob refinamento:

$$S = \left[\frac{R}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{R_{WP}}{R_{EXP}} \quad (8)$$

$$R_{EXP} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w(2\theta_i) y_i^2(obs)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Em que N é o número de observações e P o número de parâmetros. Casagrande ⁽¹⁰⁶⁾, afirma que o valor de $S \leq 1,3$ é normalmente considerado satisfatório. Em todos os casos deve-se considerar que um valor muito

pequeno de χ pode ser devido a um alto valor de R_{EXP} , devido a tempos de recolhimento dos dados insuficientes, ou a um valor muito elevado de R_{WP} , que pode aparecer quando se tem uma baixa intensidade de radiação de fundo. Contudo, os valores obtidos por esses parâmetros constituem um guia eficiente para decidir se o ajuste é ou não satisfatório, mas em nenhum caso deve-se substituir a análise de um profissional familiarizado com este tipo de ajuste.

Os valores de R_{WP} para bons resultados são entre 2-10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam entre 10-20%. Para avaliar a qualidade do ajuste compara-se o valor final de R_{WP} com o valor do erro esperado. O erro esperado é derivado do erro estatístico associado às intensidades medidas conforme mostrado na equação (9). Os fatores que modificam R_{WP} são as diferenças na forma dos picos, como largura e a estatística da radiação de fundo. R_B é menos afetado pela estatística da radiação de fundo, sendo também um indicador importante, principalmente, da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real.

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de diversas amostras, **Figura 3.3.5.1**. O seu funcionamento consiste em incidir um feixe fino de elétrons de alta energia na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários) ⁽⁹⁴⁾.

As análises morfológicas constantes nesta tese foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura LEO modelo 435VPI.

3.3.6 Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)

A técnica do Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) foi desenvolvida inicialmente por Foner por volta de 1959, assistido de um equipamento utilizado para medir magnetização de uma dada amostra, utilizando como princípio de funcionamento a Lei de Faraday. O ciclo de histerese magnética obtido com magnetômetro tem uma importância fundamental na caracterização de materiais magnéticos, pois através dele é possível medir o campo coercivo, a remanência e a magnetização de saturação dessas amostras ^(54,95,96).

Neste sistema, o material é colocado em um campo magnético uniforme, um momento de dipolo será induzido na amostra proporcional ao produto de susceptibilidade e o campo aplicado. Se a amostra é colocada para vibrar em um movimento senoidal, a variação do fluxo magnético resultante próximo à amostra induzirá um sinal elétrico nas bobinas captadoras. Este sinal será proporcional ao movimento, amplitude e frequência de vibração. O porta-amostra é montado em uma haste de vibração que está conectada a um auto-falante. O auto-falante é controlado por um oscilador potencializado por um amplificador de potência. A amostra magnética sob estudo é colocada para vibrar somente ao longo do eixo vertical. A magnitude do sinal induzido pela amostra nas bobinas captadoras, que são enroladas em sentidos opostos, depende somente de suas propriedades magnéticas.

O sinal de saída dessa bobina alimenta a entrada de frequência de um amplificador lock-in. A saída do lock-in vai para uma interface de aquisição de dados de um computador, bem como a magnitude do campo magnético aplicado de um gaussímetro. O sinal do amplificador lock-in é diretamente proporcional ao momento magnético da amostra. O computador plota o momento magnético da amostra em função do campo magnético aplicado. A calibração é feita comparando-se a tensão elétrica induzida na bobina pela amostra e a tensão elétrica induzida por uma amostra padrão de momento e volume magnético conhecido (para esta fase foi usado o níquel puro e saturado magneticamente). Manter a mesma geometria do elemento de calibração e da amostra também auxilia no aumento da precisão da medida. Fontes externas e

ruídos (elétricos e mecânicos) podem afetar o funcionamento do equipamento (95).

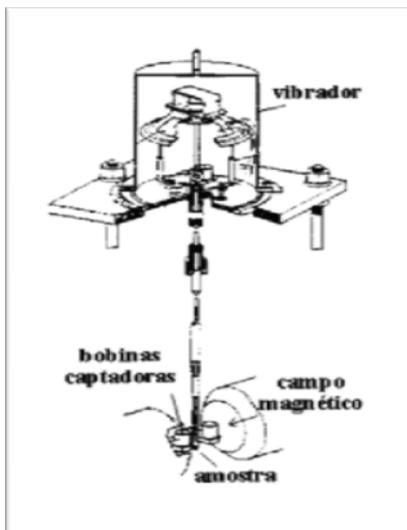


Figura 3.3.6.1: Diagrama de um magnetômetro de amostra vibrante (95).

O MAV descrito neste trabalho foi desenvolvido com autonomia de medir a magnetização em função da temperatura em um intervalo de temperatura de 77 a 650 K em campos magnéticos de até 10 kOe. Além disso, o ciclo de histerese pode ser traçado em campos de -10 a 10 kOe na mesma região de temperatura. O MAV foi desenvolvido e montado no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) do Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE) desta instituição de ensino (UFRN), sendo, dessa forma, um sistema de baixo custo, mas com a mesma qualidade de medidas feitas por equipamentos comerciais similares.

3.3.7 Guia de Onda

As medidas por guia de onda foram realizadas no laboratório de caracterização eletromagnética da divisão de materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço, (IAE), na faixa de frequências entre 8-12 GHz. Os

equipamentos e acessórios utilizados para viabilizar as medidas por guia de ondas estão listados a seguir:

- acoplador direcional (Direction Coupler), modelo X752C (Hewlett Packard);
- gerador de sinais sintetizados (Synthetized Seeper), modelo 83752A (Agilent);
- analisador de espectro, modelo 70000 (Hewlett Packard);
- microcomputadores, com interface GPIB (General Purpose Interface Bus), para aquisição de dados;
- carga de guia de onda Systron-Donner DBG-458; e
- cabos coaxiais de baixas perdas da empresa Suhner, Sucoform SM-141-PE (50Ω).

O acoplador direcional utilizado é uma peça de alta precisão mecânica, constituído de dois guias de ondas acoplados, sendo um deles reto e o outro curvo, com três terminais idênticos, esquematicamente ilustrados na **Figura 3.3.7.1**. O acoplador direcional foi projetado para a onda eletromagnética percorrê-lo da seguinte forma: a fonte de microondas é conectada no terminal A, onde percorrendo o guia de onda atinge o terminal B. A onda eletromagnética que percorre o sentido A → B do guia de ondas não chega até o terminal C. À amostra em estudo é posicionada no terminal B, com dimensões de 23 mm x 11 mm (8-12 GHz) utilizando um suporte construído com as dimensões exatas do acoplador direcional, conforme as **Figuras 3.3.7.1 e 3.3.7.2** ^(21, 22, 23 24).

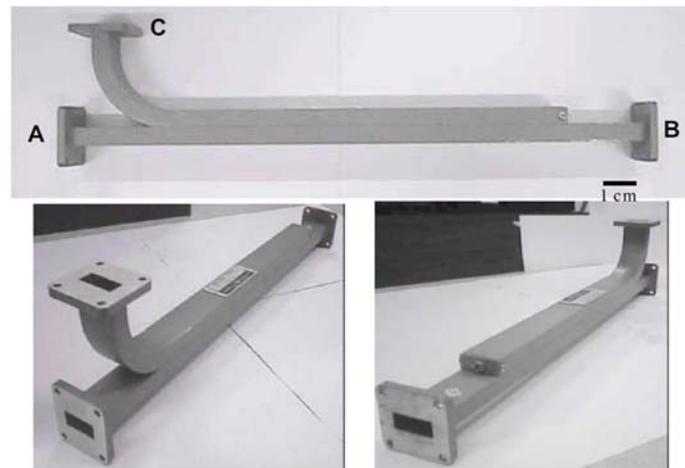


Figura 3.3.7.1: Acoplador direcional utilizado para medidas em guia de onda ^(21, 22, 23 24).

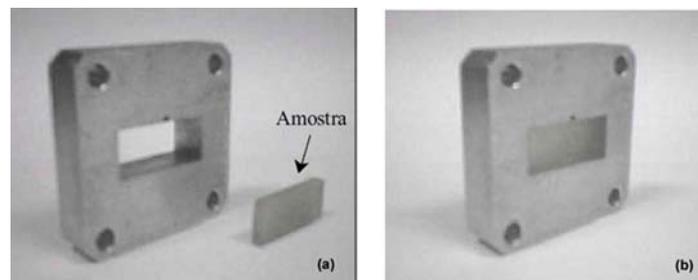


Figura 3.3.7.2: Suporte das amostras no sistema de guia de ondas. (a) amostra não encaixada no suporte; (b) amostra encaixada no suporte ^(21, 22, 23 24).

Na Figura 2.2.7.3 tem-se o esquema de ligação do acoplador direcional para medir a energia refletida pela amostra (E_r). O gerador de sinais é ligado por um cabo no adaptador coaxial no terminal A, e o analisador de espectro é ligado por um cabo no adaptador coaxial do terminal C. O porta-amostra é colocado no terminal B, com uma carga conectada na sua extremidade.

Um prolongamento de guia de ondas é colocado entre o conjunto porta-amostra/carga e acoplador direcional, uma vez que a conexão do porta-amostra diretamente no acoplador pode gerar interferências nas medidas. Assim, a onda eletromagnética gerada em A atinge a amostra; a energia transmitida (E_t) é totalmente absorvida pela carga, a energia refletida pela amostra é detectada em C e lida no analisador de espectro (E_r). Para a determinação do coeficiente de reflexão do material, basta retirar a carga e colocar uma placa metálica na sua posição.

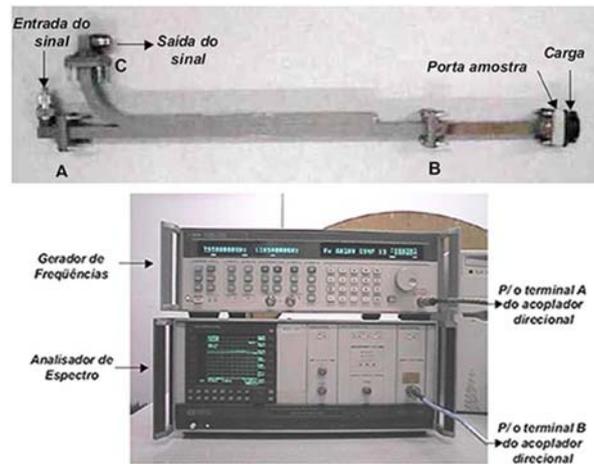


Figura 3.3.7.3: Esquema de ligação do guia de ondas para determinação da energia refletida pela amostra (E_r) ^(21, 22, 23 24).

O esquema de ligação do acoplador direcional para medir a energia transmitida pela amostra (E_t) pode ser visto na **Figura 3.3.7.4**. A diferença em relação ao esquema de ligação na **Figura 3.3.7.3** é colocada na carga do terminal C do acoplador direcional, bem como no posicionamento do detector (saída do sinal) atrás do porta-amostra.

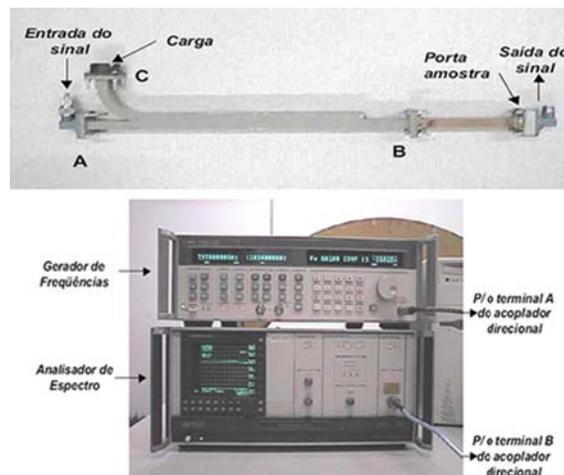


Figura 3.3.7.4: Esquema de ligação do guia de ondas para a determinação da energia transmitida pela amostra (E_t) ^(21, 22, 23 24).

Desta forma, a onda eletromagnética gerada em A atinge a amostra e a energia refletida é absorvida pela carga no terminal C, garantindo que o sinal

refletido não volte ao guia de onda AB, o que causaria interferência nas medidas. A energia transmitida (E_t) é detectada pelo analisador de espectro instalado atrás do porta-amostra.

Preparação do corpo-de-prova

Na metodologia de caracterização eletromagnética por guia de ondas, a amostra deve possuir dimensões exatas do guia de onda, de outra forma ocasiona erros na avaliação dos coeficientes de reflexão, transmissão ou absorção. Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética para estudo em guia de ondas foram preparados pela mistura com resina epóxi (Araldite Profissional – CIBA) e adicionados em um molde. Os moldes foram mergulhados em uma solução desmoldante e, posteriormente, colocados sobre a placa de alumínio. A parafina foi utilizada para fixar o molde na placa evitando-se, assim, o vazamento do material utilizado na preparação dos corpos-de-prova, conforme ilustra na **Figura 3.3.7.5**.

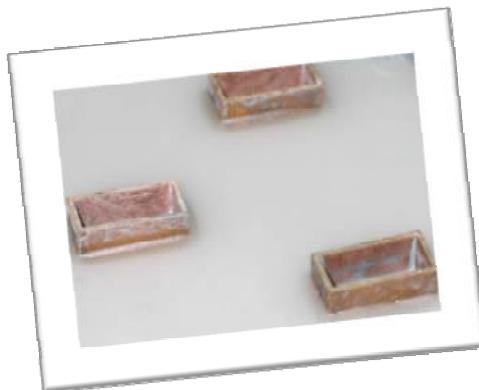


Figura 3.3.7.5: Molde fixado na placa de alumínio utilizando parafina ^(21, 22, 23 24).

A mistura da matéria-prima foi feita a partir da pesagem da resina e o endurecedor na proporção 1:1, e a adição do pó de ferrita na proporção de 50% em massa do peso total, conforme mostrado na **Figura 3.3.7.6**.

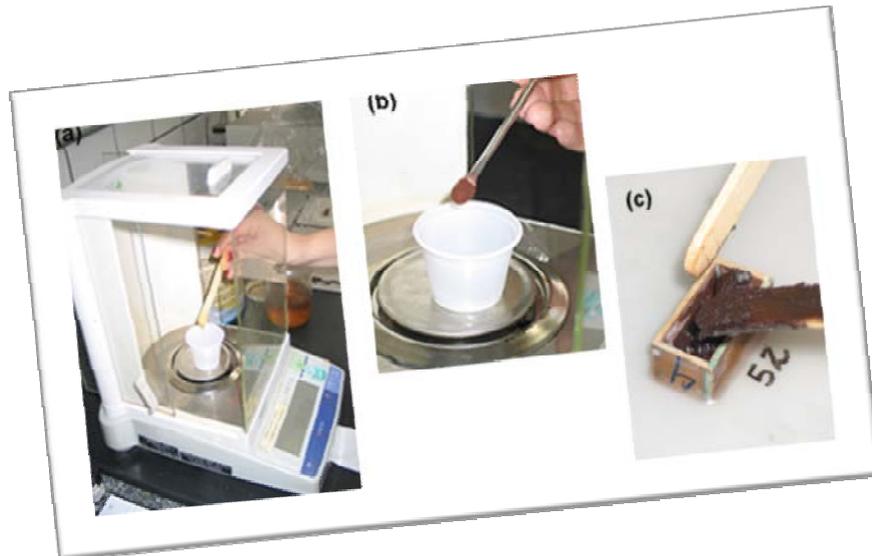


Figura 3.3.7.6: (a) Pesagem da resina epóxi + endurecedor; (b) Pesagem do pó da ferrita e (c) Mistura de pó de ferrita + resina + endurecedor dentro do molde ^(21, 22, 23 24).

A **Figura 3.3.7.7** mostra a bolsa de vácuo utilizada para auxiliar na preparação dos corpos-de-prova, facilitando a retirada de bolhas de dentro do material. Após a adição da mistura inicial dentro dos moldes, a fita de silicone Butyl-tape foi fixada ao redor da placa de alumínio com a finalidade de montar a bolsa de vácuo.

O tempo de cura foi de aproximadamente 24 horas. Passado esse tempo, o material foi desenformado e, posteriormente, foi feita a preparação para a medida da refletividade ^(21, 22, 23 24).



Figura 3.3.7.7: (a) Bolsa de vácuo utilizada na preparação dos CDP's e (b) Corpos-de-prova dentro da bolsa de vácuo ^(21, 22, 23 24).

Os corpos-de-prova após terem sido retirados do molde passaram por um tratamento metalográfico cuja finalidade é retirar as rebarbas e ajustar as dimensões. A Figura 3.3.7.8 mostra a utilização de uma lixadeira na preparação dos corpos-de-prova. Nesta etapa é utilizada lixa número 180.



Figura 3.3.7.8: Desbaste dos corpos-de-prova utilizando uma lixadeira.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Família A

Ferrita de composição

$Ni_{0,5-x}Zn_{0,5}Mn_x$ ($x=0$, $x=0,3$ e $x=0,5$)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES – FAMÍLIA A

4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises termogravimétricas das amostras denominadas A-I, A-II e A-III que representam, respectivamente as ferritas de NiZn, NiZnMn e MnZn nas razões estequiométricas $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ para $x=0$, $x=0,3$ e $x=0,5$ são mostradas na **Figura 4.1.1**. As amostras foram calcinadas a $350^\circ\text{C}/3,5\text{h}$ e, em seguida, analisadas por TGA e DTG (Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Diferencial). Os gráficos de TGA/DTG mostram informações de perda da massa em função da temperatura.

A curva TGA da amostra A-I, ferrita de NiZn, **Figura 4.1.1**, mostra a decomposição da matéria orgânica ocorrendo em duas etapas. A primeira ocorre entre 50 e 200°C , estando relacionada à perda de água residual. A segunda etapa ocorre entre 250 e 400°C e é devido à saída de água estrutural adsorvida durante a síntese do material e a saída de orgânicos voláteis decompostos nesta temperatura. Acima de 400°C pode-se observar uma estabilidade, indicando o término da decomposição com formação de fase cristalina.

Na **Figura 4.1.1** também é possível visualizar as curvas termogravimétricas das amostras A-II e A-III, relativas às ferritas de NiZnMn e MnZn, respectivamente. As curvas apresentam semelhanças, podendo assim ser analisadas conjuntamente quanto ao seu mecanismo de decomposição. Observando as curvas TG-DTG, de ambas as ferritas, pode-se identificar a degradação da matéria orgânica ocorrendo em três estágios. O primeiro estágio de degradação ocorre entre 30° e 200°C , sendo referente à saída de água residual, a qual é adsorvida no material durante a etapa de síntese. Esta etapa de degradação pode ser melhor visualizada através da curva DTG, que por ser a derivada da TG, amplia as perdas de massa que são sutilmente visualizadas nas curvas TG. A segunda etapa de degradação também é semelhante nas duas composições, ocorrendo entre 200 e 400°C . Este estágio de degradação está relacionado a saída de água estrutural e saída de matéria

orgânica. A terceira etapa ocorre acima de 400°C estendendo-se até aproximadamente 700°C, estando relacionada ao término da degradação da matéria orgânica e formação de fase estável. Acima de 700°C para as composições A-II e A-III observa-se, ainda existe um pequeno percentual de perda de massa. Esta diferença em relação a amostra A-I está associada a volatilização do zinco, uma vez que, como visto na literatura ⁽⁹⁸⁾, as composições com substituição parcial ou total de íons níquel por íons manganês, tendem a sofrer volatilização do zinco. A explicação para este fato pode estar relacionado a diferença no tamanho dos íons Ni^{2+} e Mn^{2+} , o raio iônico do íon manganês é maior, tendendo a ter menor solubilidade na estrutura. Isso provoca desvios composicionais que provocam desestabilidade na estrutura, assim, o zinco que tem baixo ponto de fusão, tende a volatilizar. Mauczok et. al. ⁽⁹⁷⁾ relataram a existência de picos exotérmicos discretos entre 500° e 700°C, estes, são atribuídos à reação de oxidação dos íons Mn^{2+} que permanecem na estrutura espinélio para Mn^{4+} , que é a forma termodinamicamente estável nessas temperaturas.

Bezerra ⁽⁹⁸⁾ sintetizou ferritas de MnZn em diferentes composições, verificando, de acordo com as análises termogravimétricas, picos relativos a oxidação, no entanto, de forma muito sutil, o que é explicado pelo uso de atmosfera inerte (N_2). A inibição da oxidação do Mn nas calcinações deste trabalho foi feita controlando o tempo de resfriamento da amostra em torno de 2°C/min.

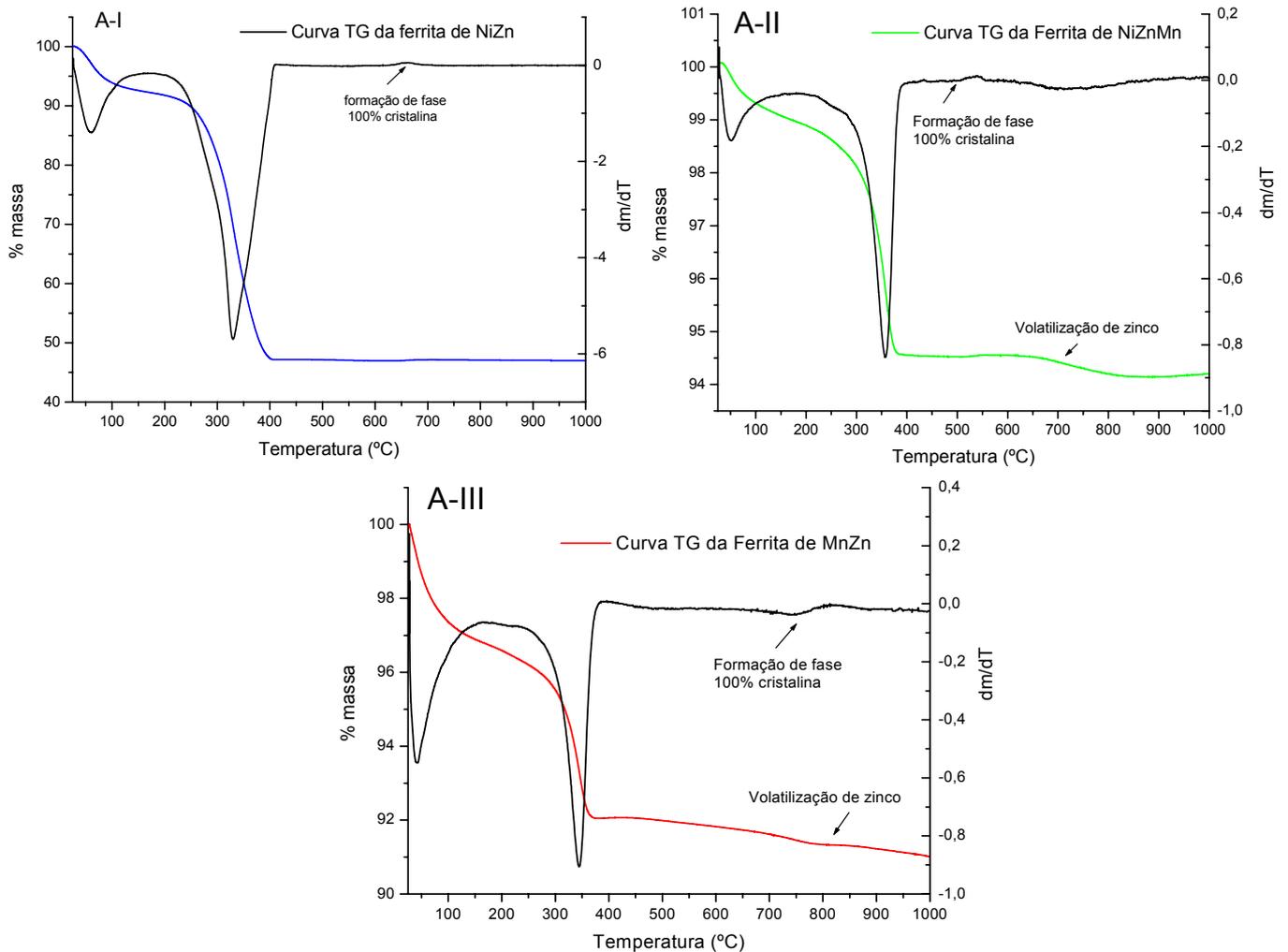


Figura 4.1.1: Análise termogravimétrica das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.

De acordo com a curva TG foi observado o rendimento cerâmico de cada ferrita, **Tabela 4.1.1**. Podemos observar que a amostra de composição A-I tem menor rendimento cerâmico que as amostras A-II e A-III. A diferença entre a decomposição das amostras se deu pela degradação rápida da amostra A-I e sua estabilidade em baixa temperatura, ou seja, a perda de massa cessou por volta de 400°C, mantendo-se praticamente estável com o aumento da temperatura. As amostras A-II e A-III apesar de apresentarem rendimento cerâmico superior, continuaram a perder massa mesmo em altas temperaturas, o que foi relacionado a volatilização do zinco. Entre as amostras A-II e A-III, o menor rendimento cerâmico foi da amostra A-III, indicando maior perda de massa.

Tabela 4.1.1: Rendimento cerâmico das ferritas.

<i>Amostras</i>	<i>Rendimento Cerâmico (%)</i>
A-I	46,97
A-II	94,15
A-III	90,91

4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

As análises na região do infravermelho entre 4000 e 500 cm^{-1} das amostras A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h, são observadas na **Figura 4.2.1**. São observados comportamentos semelhantes para as três composições, embora a composição A-I apresente menos intensidades nas bandas de absorção, devido, de acordo com as curvas de TGA, ser a composição que mais rapidamente teve a decomposição da matéria orgânica. Na região entre 3600-3200 cm^{-1} encontra-se uma banda larga de absorção referente a estiramentos de grupos hidroxila (OH^-) proveniente, principalmente, dos citratos e de moléculas de água residual adsorvidas nas cadeias carbônicas em decomposição. A presença de água é confirmada pela deformação do grupo H-O-H observada em 1596 cm^{-1} . A absorção em aproximadamente 2900-1450 cm^{-1} deve-se a deformação de moléculas de CO_2 . O estiramento C=O do grupo carboxilato (CO_2^-) é observado na faixa entre 1560-1350 cm^{-1} .

A região do infravermelho onde, geralmente, são observadas absorções referentes a vibrações metal-oxigênio em pós cerâmicos encontra-se na faixa de 1000 a 400 cm^{-1} e são, usualmente, caracterizados por vibrações de íons na rede do cristal. As principais faixas neste intervalo são por volta de 600 e 400 cm^{-1} correspondentes a estiramentos dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina. Para as estruturas espinélio e as ferritas em especial o estiramento mais intenso, geralmente, é observado no intervalo entre 600 – 550 cm^{-1} e o menos intenso entre 450 – 385 cm^{-1} , que corresponde

a vibrações intrínsecas do metal nos sítios tetraédricos ($M_{tetraédrico} \leftrightarrow O$) e octaédricos ($M_{octaédrico} \leftrightarrow O$), respectivamente. A vibração no sítio tetraédrico é mais intensa do que no sítio octaédrico devido aos valores atribuídos ao comprimento de ligação mais curto nos tetraedros em relação aos octaedros^(99, 100).

A **Tabela 4.2.1** indica os estiramentos e deformações encontrados nos espectros e suas respectivas atribuições.

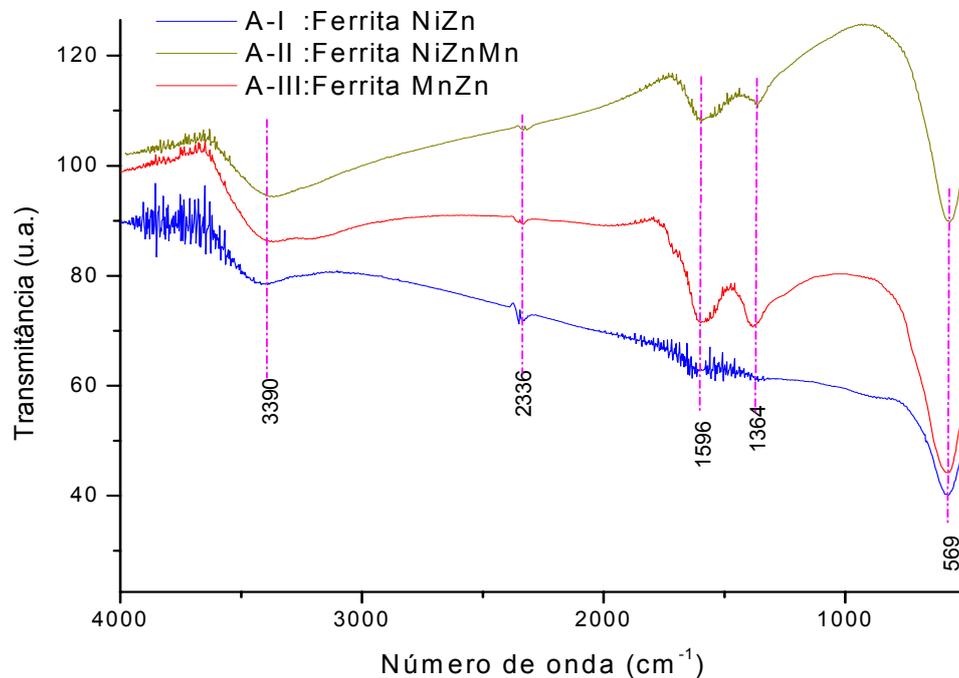


Figura 4.2.1: Espectroscopia na região do infravermelho para as amostras de composição A-I, A-II e A-III

Tabela 4.2.1 – Relação entre as regiões espectroscópicas onde foram encontradas as bandas de infravermelho e suas respectivas atribuições.

<i>N° de Onda (cm⁻¹) (observado neste trabalho) [91, 101]</i>	<i>Atribuição</i>	<i>N° de Onda (cm⁻¹) (literatura)</i>
~3390	vO-H (H ₂ O)	3600 – 3200
~2336	δCO ₂	2900 – 1450
~1596	δH-O-H	1645
~1364	vCO ₂	1560 – 1350
~569	$M_{tetraédrico} \leftrightarrow O$	600 – 550
Não observado	$M_{octaédrico} \leftrightarrow O$	450 – 385

Nos espectros de infravermelho presente neste trabalho não é possível a visualização da vibração do metal no sítio octaédrico, uma vez que este estiramento é comumente observado na faixa de 450 a 385cm⁻¹ e nos espectros obtidos só é visualizada a faixa de frequência de 4000 a 500cm⁻¹.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

O acompanhamento da evolução da fase ferrita cristalina foi feito por difração de raios X. A **Figura 4.3.1** mostra os difratogramas de raios X das composições de ferritas A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°/3,5h. Os difratogramas apresentaram a formação de fase única ferrita do tipo espinélio, evidenciada pelo aparecimento do pico em $2\theta = 35,5^\circ$, que é característico das ferritas cúbicas do tipo espinélio. Os espectros de difração de raios X para as composições A-I e A-III são idênticos indicando que a adição de manganês causou substituições parciais deste íon em posições que seria ocupada por níquel (Ni²⁺) na estrutura espinélio.

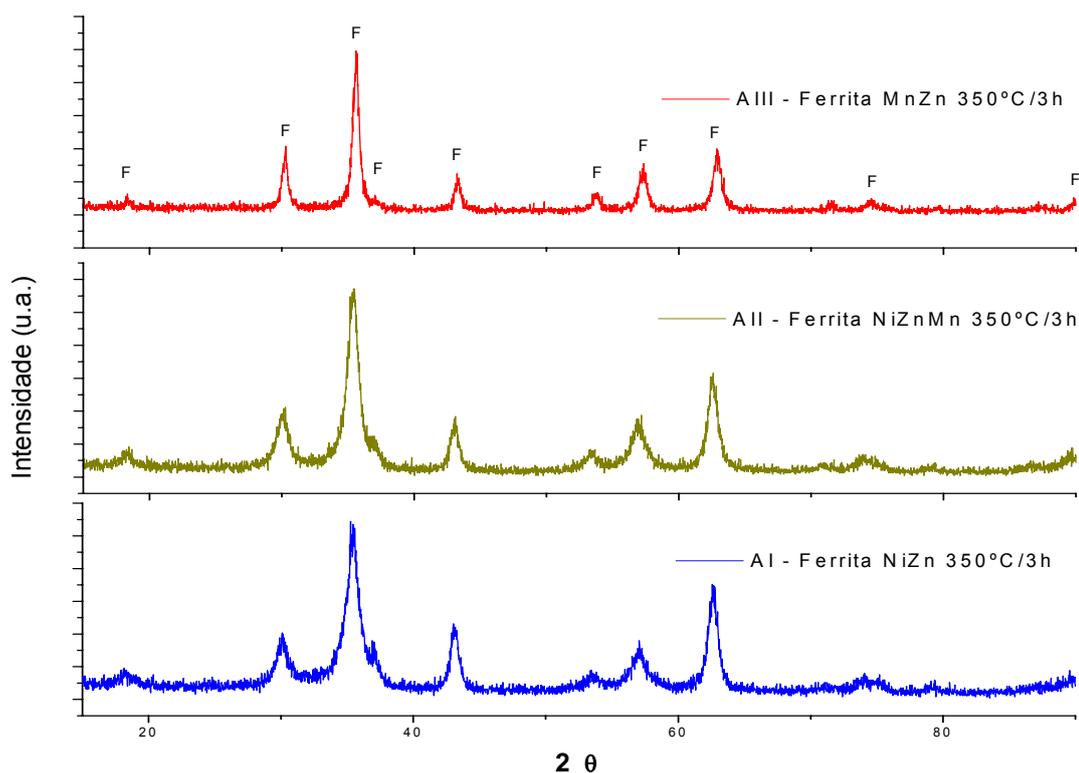


Figura 4.3.1: Difratoograma de raios X das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.

O método matemático de Rietveld foi utilizado para quantificar as fases, bem como extrair informações cristalográficas dos dados de difração de raios X, tais como tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede. A **Figura 4.3.2** mostra as análises de Rietveld dos picos das ferritas de NiZn (A-I), NiZnMn (A-II) e MnZn (A-III) calcinadas a 350°C/3h, respectivamente. A imagem indica os picos da ferrita em relação a um padrão, sendo observada boa concordância entre os picos experimentais e o espectro teórico. A **Tabela 4.3.1** mostra os dados extraídos do refinamento, apresentando valores de tamanho médio de cristalito (T_c) de 18,69, 16,82 e 14,92 nm para as ferritas de NiZn, NiZnMn e MnZn, respectivamente.

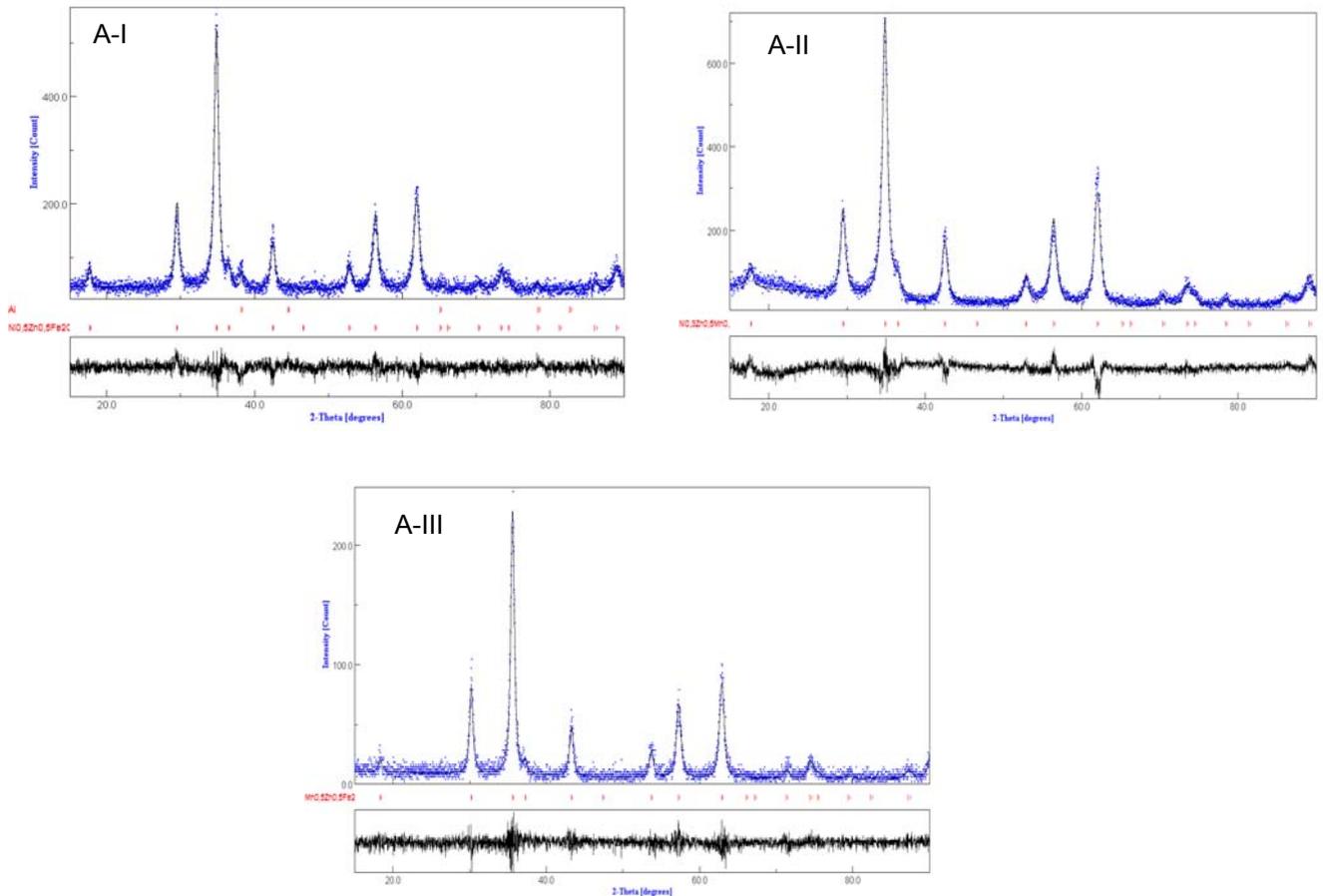


Figura 4.3.2: Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.

Tabela 4.3.1: Dados do refinamento de Rietveld das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.

Ferrita	% de fase	Par. de rede ()	T_c (nm)	R_w	Sig
A-I	100	8,39	$18,69 \pm 0,59$	14,07	1,09
A-II	100	8,40	$16,82 \pm 0,11$	17,24	1,36
A-III	100	8,40	$14,92 \pm 0,26$	14,41	1,19

T_c = tamanho médio dos cristalitos, Sig = otimização de refinamento, R_w = indicador de convergência numérica.

A **Figura 4.3.3** mostra respectivamente os difratogramas de raios X das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h. Os picos mostram a formação de fase única do tipo espinélio, semelhante ao observado

no pó calcinado a 350°C, mas com maior intensidade e picos mais estreitos em relação à temperatura de calcinação anterior, o que indica uma maior organização do sistema cristalino. Nesta temperatura, de acordo com a análise térmica, existe pequena remanescência de matéria orgânica, ou seja, o sistema formou próximo de 100% de fase espinélio.

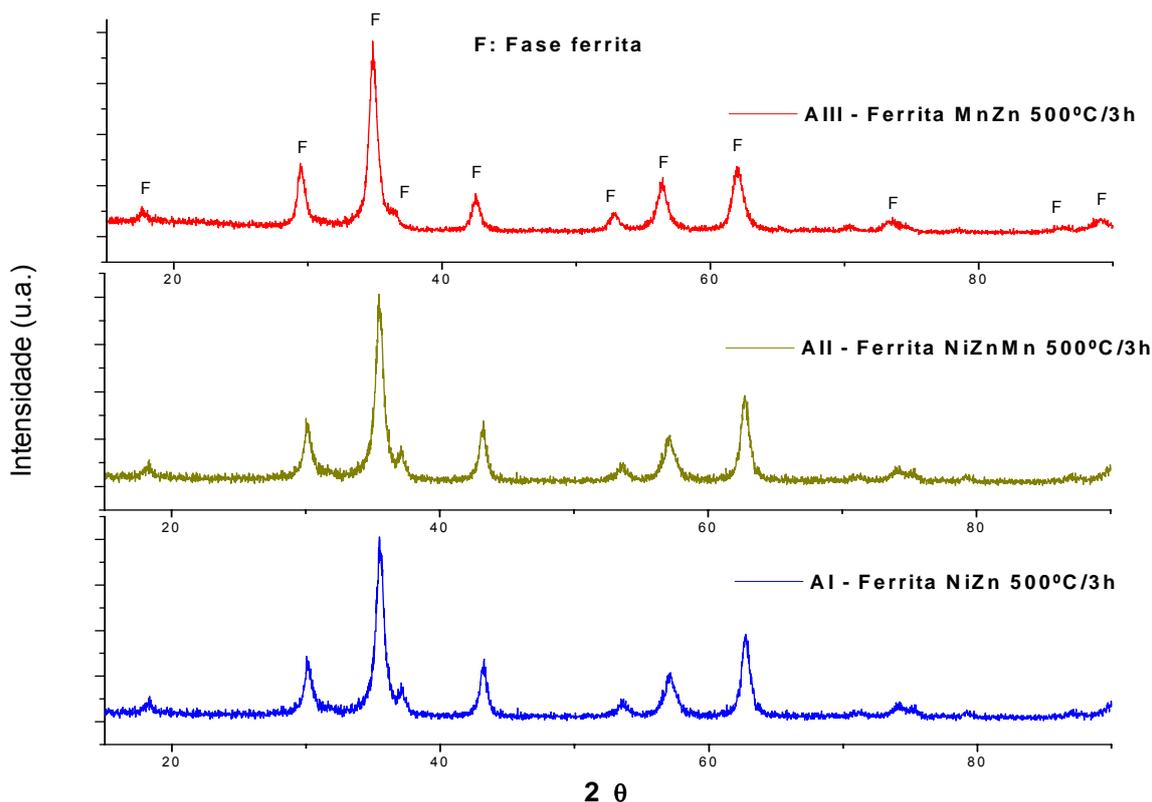


Figura 4.3.3: Difratogramas de raios X das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h.

O refinamento por Rietveld confirma a existência de 100% de fase ferrita, **Figura 4.3.4.** Na **Tabela 4.3.2,** encontram-se os dados do refinamento para as amostras calcinadas a 500°C/3h. Observando os dados verifica-se que o aumento da temperatura de calcinação provocou o aumento do tamanho médio dos cristalitos (T_c) de 26,87, 24,29 e 19,76 nm para as ferritas de NiZn, NiZnMn e MnZn, respectivamente, justificando os picos com melhor definição para as altas temperaturas. O aumento da temperatura de calcinação provoca maior difusão iônica entre os cristais, gerando aumento no tamanho médio de partículas.

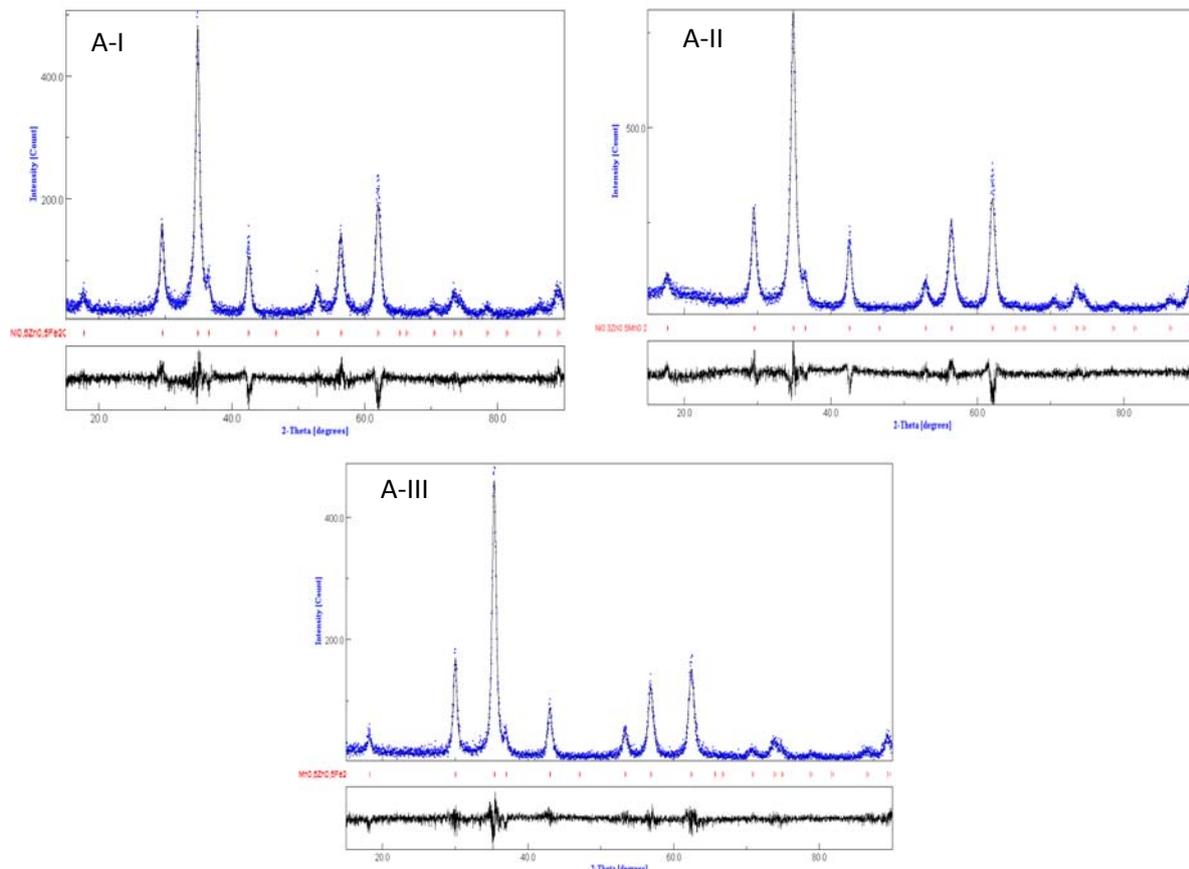


Figura 4.3.4: Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h.

Tabela 4.3.2: Dados do refinamento de Rietveld das ferritas A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h.

Fase	% de fase	Par. de rede ()	T_c (nm)	R_w	Sig
A-I	100	8,39	$26,87 \pm 0,09$	21,06	1,21
A-II	100	8,40	$24,29 \pm 0,16$	17,16	1,32
A-III	100	8,41	$19,76 \pm 0,15$	23,98	1,19

T_c = tamanho médio dos cristalitos, Sig = otimização de refinamento, R_w = indicador de convergência numérica.

A **Figura 4.3.5** mostra os difratogramas de raios X das amostras calcinadas a 900°C/3h. Pode-se observar que a amostra de composição A-I, ferrita de NiZn, apresentou fase única do tipo espinélio, enquanto que as duas outras composições A-II e A-III, ferritas de NiZnMn e MnZn, apresentaram,

além da fase ferrita cúbica, uma outra fase secundária identificada de acordo com o refinamento de Rietveld como sendo hematita (Fe_2O_3). A hematita é uma fase que tende a aparecer quando a amostra é submetida a uma temperatura de queima superior a 500°C e em ambiente rico em O_2 , isto porque abaixo de 500°C não é fornecida energia suficiente para que ocorra reação do ferro com o oxigênio do meio, formando a fase Fe_2O_3 . A hematita por ter propriedade antiferromagnética é indesejada, uma das alternativas para a não precipitação desta fase é o controle da atmosfera de queima ou o controle do tempo de resfriamento que deve ocorrer em taxas lentas. Lima ⁽¹⁰²⁾ e Bezerra ⁽⁹⁸⁾, sintetizaram ferritas de NiZn e MnZn pelo método dos citratos precursores, respectivamente. Nos dois trabalhos optou-se pelo controle da atmosfera de queima. Lima utilizou argônio e Bezerra nitrogênio, ambos, gases inertes que dificultariam a precipitação da fase hematita. No entanto, apenas a ferrita de NiZn apresentou fase cúbica do tipo espinélio pura, tendo a ferrita de MnZn apresentado a precipitação de várias outras fases como: FeO , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_3O_4 . Além disso, existe a possibilidade da volatilização do zinco que resulta em efeitos adversos na formação da estrutura das ferritas provocando desvios composicionais e favorecendo a precipitação de várias fases distintas. De acordo com a literatura ⁽¹⁰³⁾, a evaporação do zinco é favorecida por baixas pressões parciais de oxigênio na atmosfera de calcinação. Isto pode ser observado nas análises por TGA onde se verificou perda de massa acima da temperatura de 450°C , de acordo com a **Figura 4.1.1** (A-II e A-III).

Neste trabalho optou-se pelo controle do tempo, diminuindo ao máximo a taxa de resfriamento. Para a composição A-I, ferrita de NiZn, verifica-se a formação de fase única do tipo espinélio, o que já torna o gás desnecessário nesta composição. No entanto, nas composições A-II e A-III, ambas contendo Mn, observa-se a formação da fase hematita, mas como fase secundária e não como fase majoritária, que ocorre em queima sem controle da taxa de resfriamento.

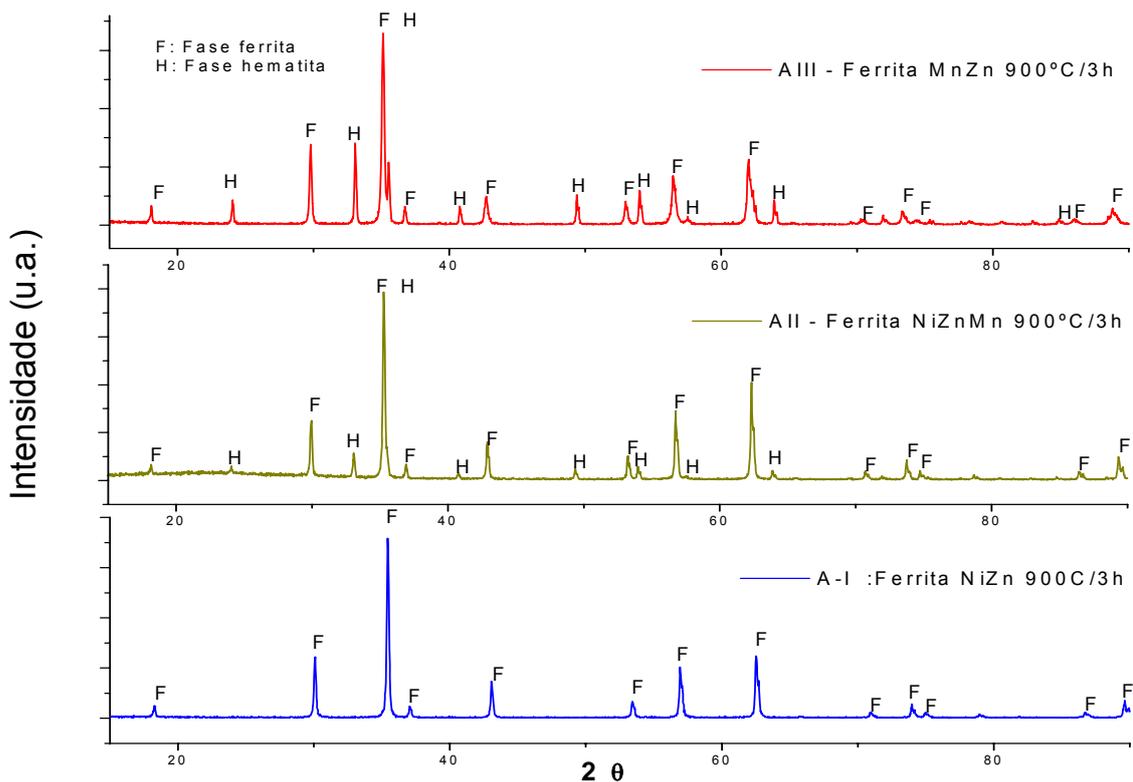


Figura 4.3.5: Difratogramas de raios X das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.

A **Figura 4.3.6** mostra o refinamento dos resultados de raios X por Rietveld das amostras A-I, A-II e A-III calcinadas a 1900°C/3h. Na **Tabela 4.3.3**, pode-se observar os dados quantitativos obtidos do refinamento. O tamanho médio de cristalito aumenta em relação aos da temperatura de 500°C/3h o que já era esperado devido ao aumento da difusão entre os íons, o que gera coalescência entre os cristais, formando cristais maiores. A composição A-I apresenta 100% de fase pura, já as composições A-II e A-III apresentam 82 e 69% de fase ferrita, respectivamente, o que indica que o aumento do percentual em mol do Mn, induz a formação de fase secundária, diminuindo a porcentagem de fase ferrita.

As composições com manganês tendem a apresentar processos de difusão mais lentos, considerando que o raio iônico do Mn^{2+} (0,97 Å) é maior que os raios iônicos do Zn^{2+} (0,74 Å) e do Ni^{2+} (0,69 Å). A dificuldade de difusão dos íons Mn^{2+} retarda a estabilização da estrutura espinélio e facilita a precipitação da fase hematita, o que justifica os resultados observados nos difratogramas de raios X das amostras A-II e A-III.

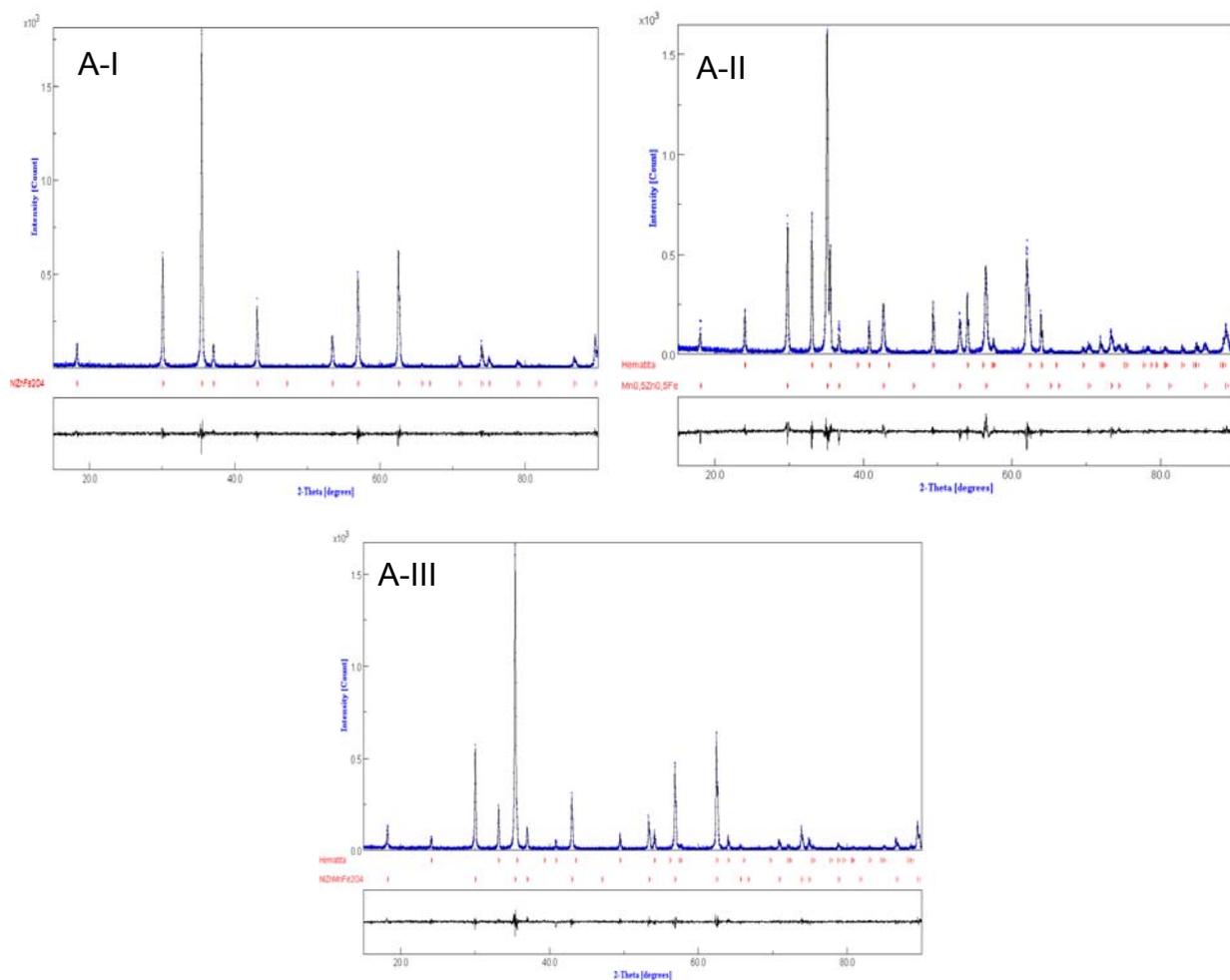


Figura 4.3.6: Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculados (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composições A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.

Tabela 4.3.3: Dados do refinamento de Rietveld das ferritas A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.

	<i>Fase</i>	<i>% de fase</i>	<i>Par. de rede a ()</i>	<i>Tc (nm)</i>	<i>Rw</i>	<i>Sig</i>
A-I	Ferrita NiZn	100	8,39	285 ± 39	23,21	1,18
A-II	Ferrita NiZnMn	82	8,41	160 ± 81	23,67	1,17
	Hematita	18	5,12	491 ± 40		
A-III	Ferrita MnZn	69	8,45	508 ± 35	21,50	1,31
	Hematita	31	5,04	594 ± 68		

Tc = tamanho médio dos cristalitos, Sig = otimização de refinamento, Rw = indicador de convergência numérica.

A **Figura 4.3.7** mostra o difratograma de raios X das amostras A-I, A-II e A-III, calcinadas a 1100°C/3h. Das três composições analisadas a única que não apresentou hematita foi a composição A-II. As composições A-I e A-III apresentaram 5 e 12% de precipitação de fase hematita, respectivamente. Fato interessante, visto que a 900°C as composições com manganês apresentaram altas porcentagens de fase hematita.

Os autores Byeon et al ⁽⁶⁴⁾ e Kilbride et al ⁽⁶⁵⁾ sintetizaram ferritas de MnZn pelo método cerâmico convencional. A fase ferrita de MnZn foi obtida com precipitação de fase hematita quando as calcinações foram realizadas em atmosfera oxidante. De acordo com a literatura o aumento da temperatura de calcinação favorece a formação de fase homogênea para as ferritas de manganês, visto que os arranjos cristalinos têm mais estabilidade em alta temperatura. Temperaturas acima de 1200°C são favoráveis a formação da ferrita monofásica, uma vez que o processo difusional para estas composições ocorre com maior facilidade devido ao efeito da temperatura. Neste caso, a estabilidade da fase se deu em menor temperatura, mostrando que o método utilizado na síntese foi eficaz para o preparo de ferritas de diferentes composições.

Dessa forma, foi verificada a diminuição de fase hematita na composição A-II e A-III.

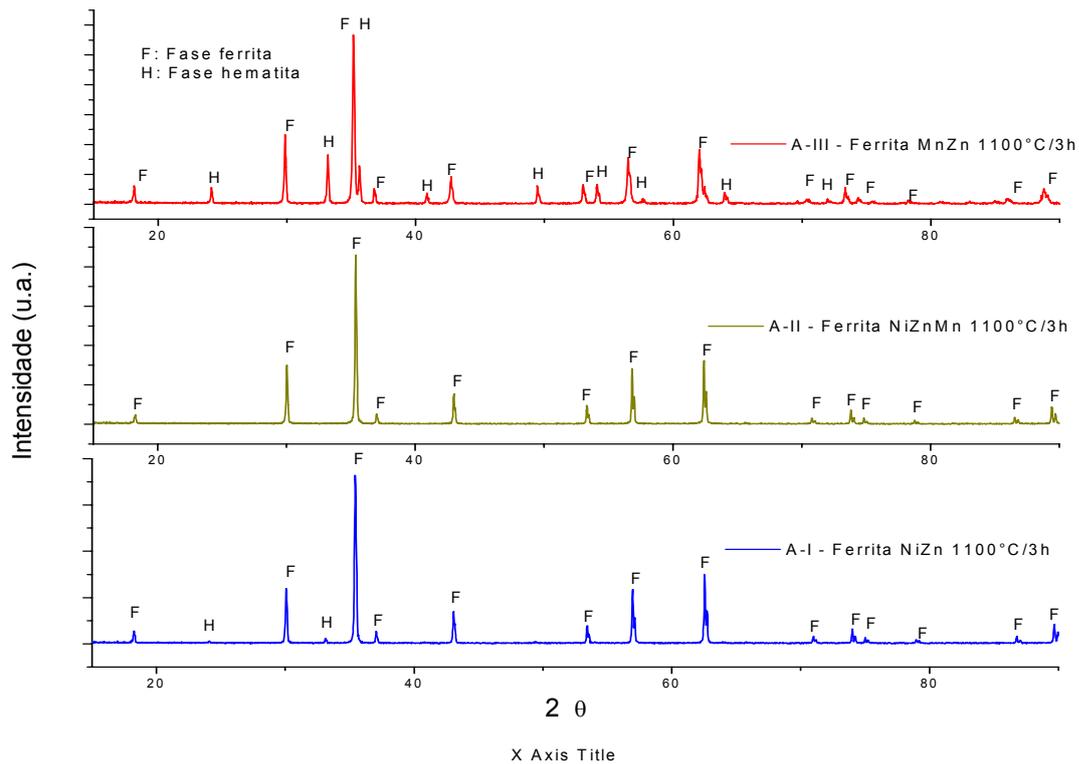


Figura 4.3.7: Difratoograma de raios X das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h.

A **Figura 4.3.8** mostra o refinamento de Rietveld das amostras A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h. A **Tabela 4.3.4** mostra os dados obtidos do refinamento. Os tamanhos médios de cristalitos foram de 1,03, 0,61 e 1,14 μm para as amostras A-I, A-II e A-III, respectivamente. Nesta temperatura os tamanhos médios de cristalitos são da ordem de micrômetro, como já mencionado, este aumento é devido ao efeito de difusão entre os íons que ocorre em altas temperaturas.

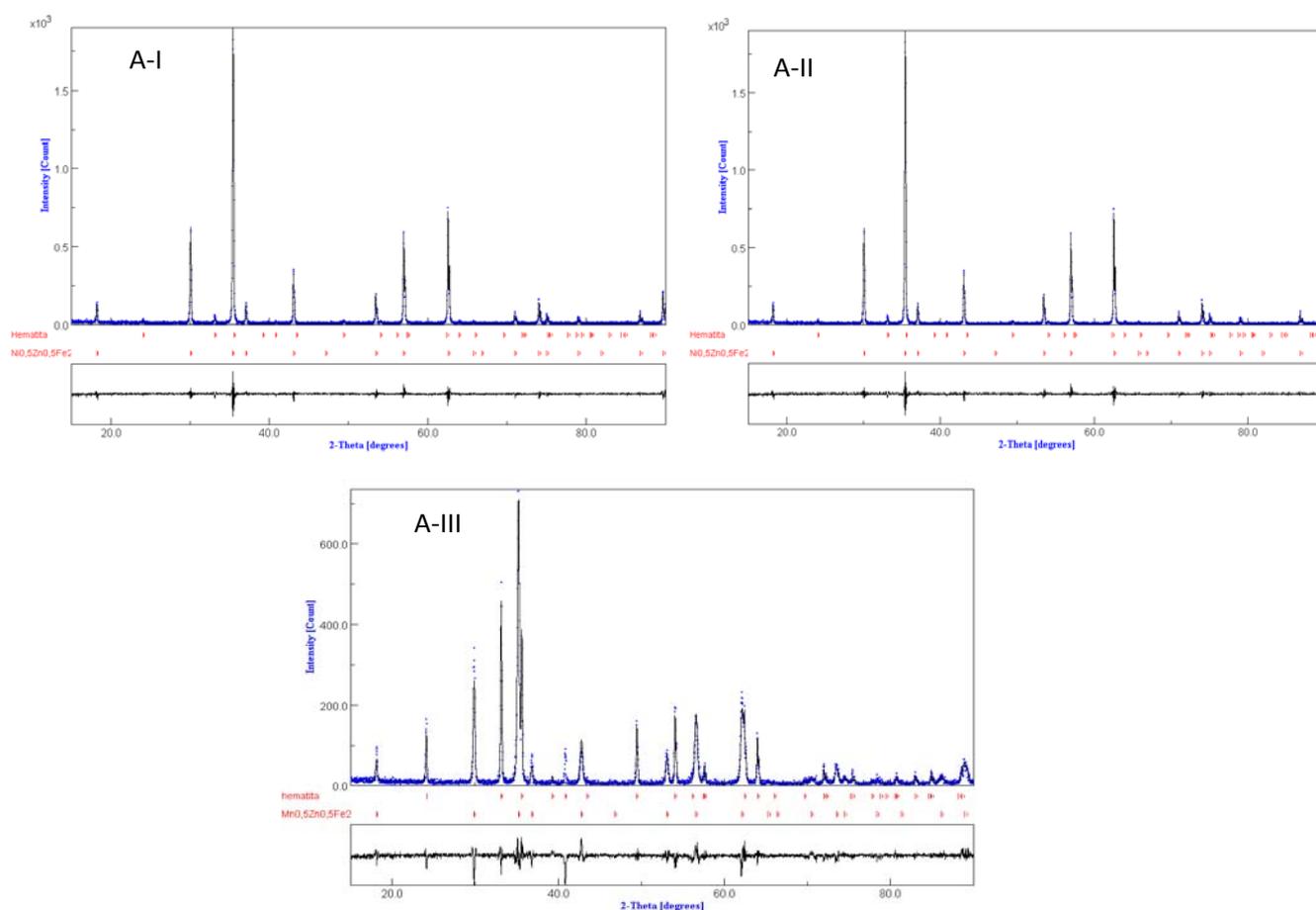


Figura 4.3.8: Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculados (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composições A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h.

Tabela 4.3.4: Dados do refinamento de Rietveld das ferritas A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h.

	<i>Fase</i>	<i>% de fase</i>	<i>Par. de rede a (Å)</i>	<i>Tc (µm)</i>	<i>R_w</i>	<i>Sig</i>
A-I	Ferrita NiZn	95	8,39	1,03 ± 0,10	26,15	1,22
	Hematita	5	5,43	0,54 ± 0,06		
A-II	Ferrita NiZnMn	100	8,41	0,61 ± 0,03	26,05	1,25
	Ferrita MnZn	88	8,45	1,14 ± 0,08	29,51	1,32
A-III	Hematita	12	5,42	0,49 ± 0,05		

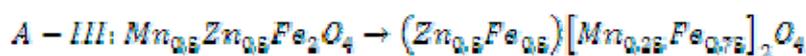
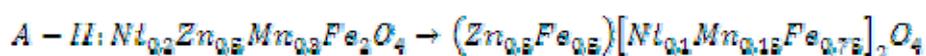
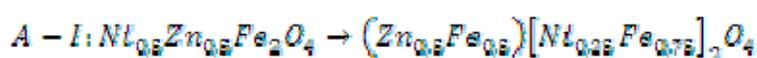
Tc = tamanho médio dos cristalitos, Sig = otimização de refinamento, R_w = indicador de convergência numérica.

A **Tabela 4.3.5** apresenta os parâmetros estruturais das ferritas de composição A-I, A-II e A-III, obtidos do arquivo padrão utilizado para o refinamento das amostras calcinadas a 1100°C/3h. Os parâmetros estruturais indicam que as ferritas sintetizadas cristalizam na estrutura cúbica com grupo espacial Fd-3m:1. Os dados indicam que as ferritas possuem estrutura do espinélio tipo inverso, ou seja, como visto no capítulo 2, os íons metálicos divalentes como o Ni²⁺ e o Mn²⁺ ocupam posições octaédricas, induzindo o ferro a sair da posição octaédrica para posições tetraédricas.

Tabela 4.3.5: Parâmetros estruturais das amostras de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h.

Átomos	Posições			Níveis de ocupação		
	x	y	z	A-I	A-II	A-III
Fe (octaédrica)	0,62	0,62	0,62	0,75	0,75	0,75
Fe(tetraédrica)	0	0	0	0,5	0,5	0,5
Mn(octaédrica)	0,62	0,62	0,62	-	0,15	0,25
Zn(tetraédrica)	0	0	0	0,5	0,5	0,5
Ni(octaédrica)	0,62	0,62	0,62	0,25	0,1	-

Portanto, a estrutura da fase ferrita para as composições A-I, A-II e A-III são:



A **Figura 4.3.9** mostra o gráfico da comparação entre o parâmetro de rede e o valor de x (concentração de Mn). Pode-se observar que o parâmetro de rede aumenta linearmente com o aumento da concentração de x. Isto ocorre porque x representa a concentração do íon manganês na estrutura, e este tem raio iônico maior que os íons Ni²⁺ e Zn²⁺, assim o parâmetro de rede aumenta de acordo com a concentração de íons Mn²⁺ na estrutura. A mudança do parâmetro de rede devido à substituição de íons Ni²⁺ por íons de raios maiores

também foi observado por outros autores. Brito ⁽¹⁰⁴⁾ sintetizou ferritas de NiZn variando a concentração do íon Zn^{2+} na estrutura. Em seu estudo o parâmetro de rede da ferrita de NiZn aumentou linearmente com o aumento da concentração de íons Zn^{2+} , devendo-se esse aumento ao fato do raio iônico do zinco ser cerca de 13,5% maior que o raio do íon Ni^{2+} . Rezlescu et al ⁽¹⁰⁴⁾ estudou o efeito da substituição de íons divalentes na ferrita de NiZn, encontrando um parâmetro de rede de 8,39 Å para a ferrita de NiZn sem substituição e 8,41 Å para a ferrita de NiZn com substituição do íon Mn^{2+} . Portanto, os valores encontrados nesse trabalho estão de acordo com os observados na literatura.

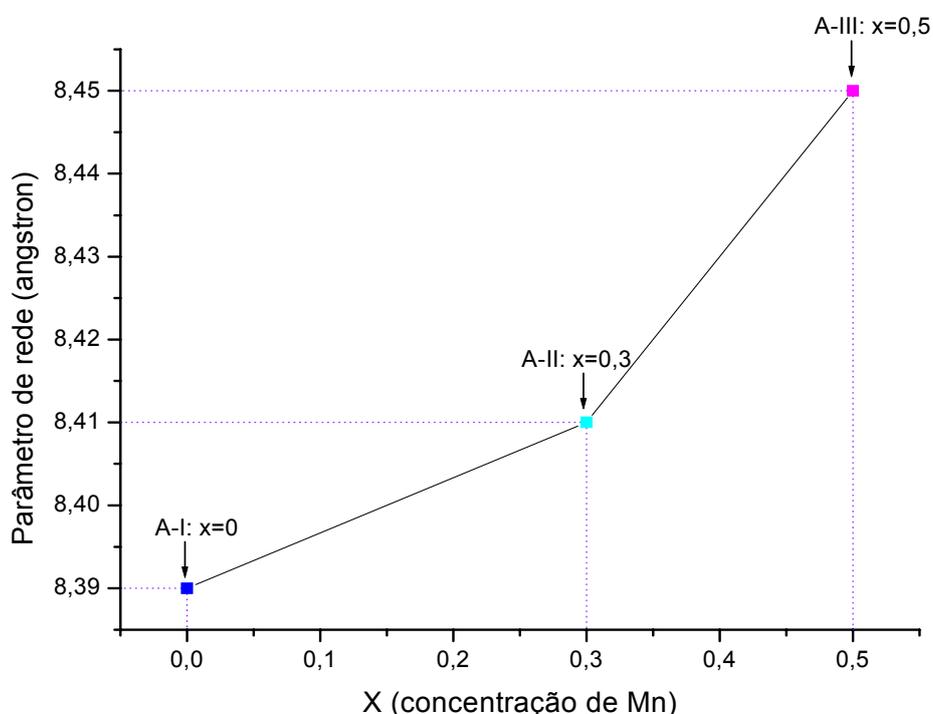


Figura 4.3.9: Parâmetro de rede (a) em função da composição da ferrita $Ni_{0,5-x}Zn_{0,5}Mn_xFe_2O_4$.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As **Figuras 4.4.1, 4.4.2, 4.4.3 e 4.4.4** mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h. É possível visualizar a formação de partículas pequenas, o que

contribui para a formação de aglomerados devido às interações de Van der Waals. Nota-se na micrografia da composição A-I, **Figura 4.4.1**, uma morfologia esférica homogênea composta por aglomerados de partículas de tamanho por volta de 200 nm, o resultado do refinamento de Rietveld mostrou tamanho médio de cristalito de 285 ± 39 nm.

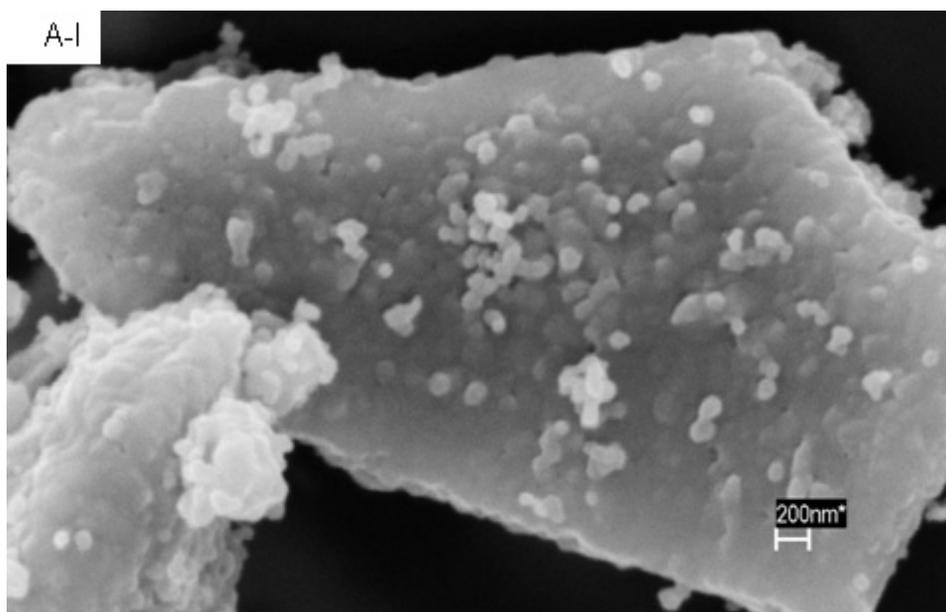


Figura 4.4.1: Micrografia da ferrita de NiZn (composição A-I) calcinada a 900°C/3h.

A micrografia da amostra A-II, **Figura 4.4.2**, mostra uma morfologia não regular com partículas pequenas menores que 200 nm e outras com aproximadamente o dobro do tamanho. Isto pode estar relacionado com a formação de fase secundária, a qual de acordo com o refinamento por Rietveld, possui tamanho médio de cristalitos maior, cerca de 491 ± 40 nm, em relação a fase ferrita que apresenta tamanho médio dos cristais de 160 ± 81 nm.

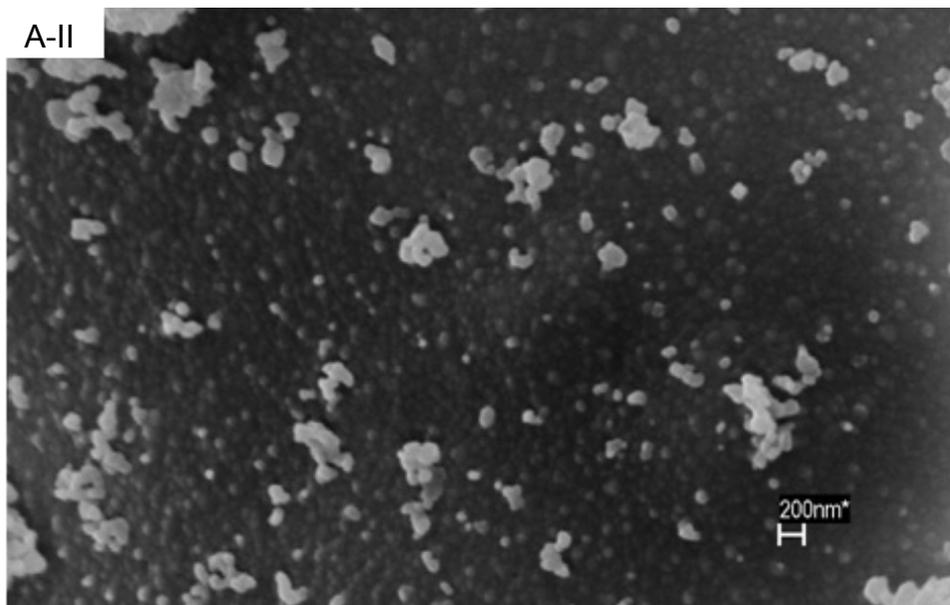


Figura 4.4.2: Micrografia da ferrita de NiZnMn (composição A-II) calcinada a 900°C/3h.

A composição A-III, **Figura 4.4.3**, apresenta morfologia não uniforme com tamanho de partículas irregulares de aproximadamente 500 nm (0,5 μm), também concordando com o refinamento de Rietveld, com tamanho médio de 508 ± 35 nm. A discrepância do tamanho de partículas da amostra A-III em relação à composição A-I e A-II, (**Figuras 4.4.1** e **4.4.2**) pode estar relacionado à formação de fase líquida de zinco, melhor visualizada na **Figura 4.4.4**. O zinco possui baixo ponto de fusão (470°C) e em algumas composições ocorre segregação dos componentes ocorrendo sua volatilização. Quando ocorre a formação de fase líquida, esta se forma no contorno dos grãos, o que reúne as partículas por forças capilares, possibilitando maior densificação e crescimento das partículas. O pó apresentou características de material em estágio inicial de sinterização, formando partículas de tamanho anormal com formação de pescoço entre as partículas (setas 1 e 2, **Figura 4.4.4**), comum em estágios de pré-sinterização, o que gera a formação de partículas maiores.

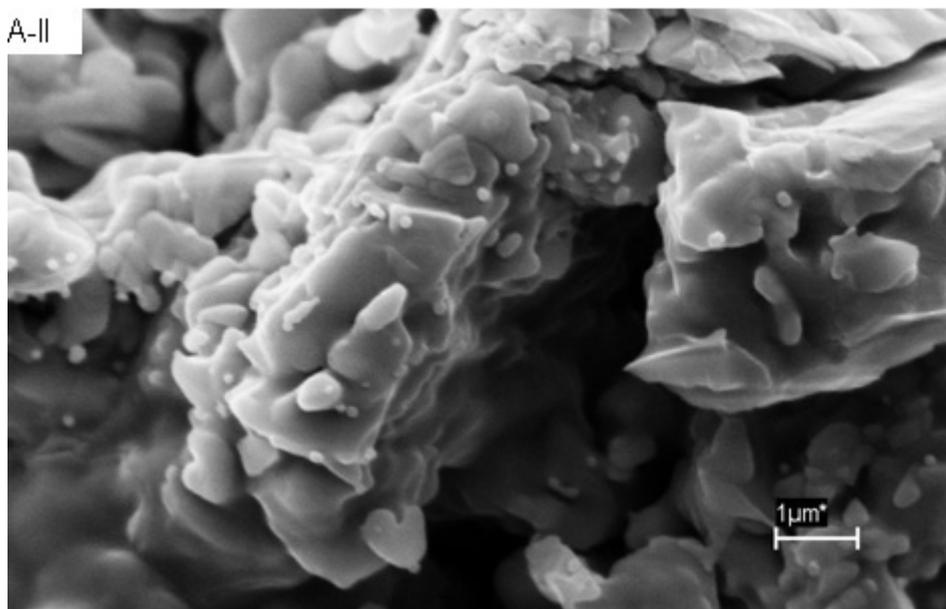


Figura 4.4.3: Micrografia da ferrita de MnZn (composição A-III) calcinada a 900°C/3h.

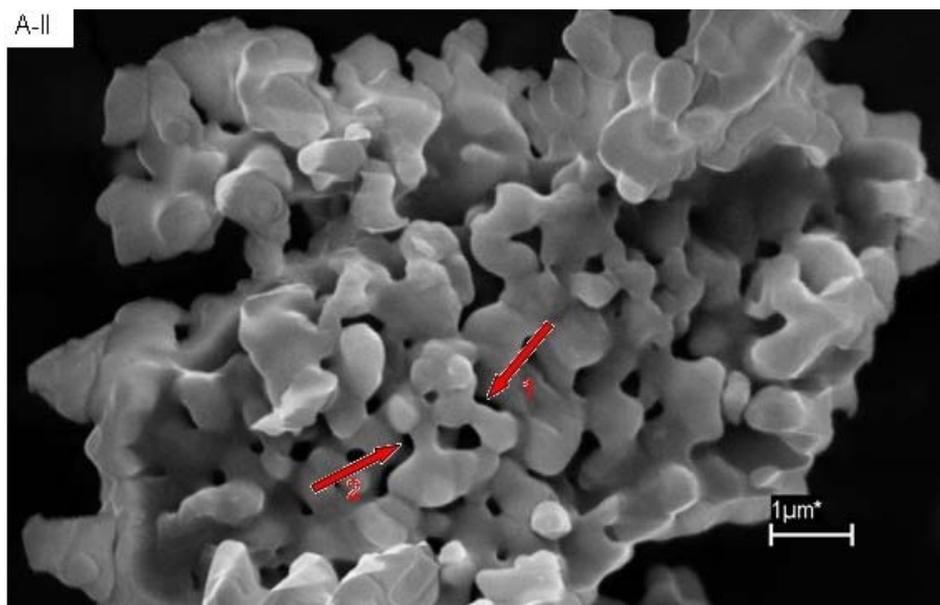


Figura 4.4.4: Micrografia da ferrita de MnZn (composição A-III) calcinada a 900°C/3h. Setas 1 e 2 – formação de pescoço entre as partículas.

Nas **Figuras 4.4.5, 4.4.6 e 4.4.7**, podemos visualizar as micrografias das amostras A-I, A-II e A-III, calcinadas a 1100°C, respectivamente. Observa-se para a amostra A-I, **Figura 4.4.5**, tamanhos médios de partículas em torno de $1,03 \pm 0,10 \mu\text{m}$, concordando com os obtidos por refinamento de Rietveld.

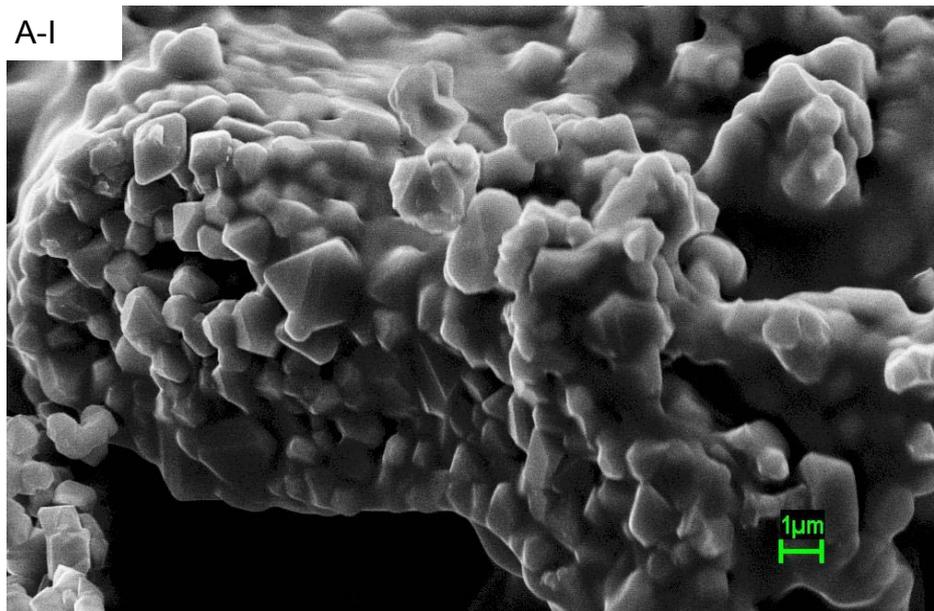


Figura 4.4.5: Micrografia da ferrita de NiZn (composição A-I) calcinada a 1100°C/3h.

Na micrografia das amostras de composição A-II, **Figura 4.4.6**, é possível identificar características de material sinterizado. As partículas cresceram em relação à amostra calcinada a 900°C, fato que acontece devido ao aumento da temperatura, que gera maior energia no sistema, formando grãos maiores. Portanto, é de se esperar aglomerados mais densos para maiores temperaturas de calcinação. A imagem mostra um material bem densificado com pouca visualização dos contornos dos grãos. As partículas apresentam tamanho médio menor que 1 µm formando aglomerados. Por Rietveld foi encontrado tamanho médio de cristalito de $0,61 \pm 0,03$ nm, havendo assim boa correlação entre as técnicas.

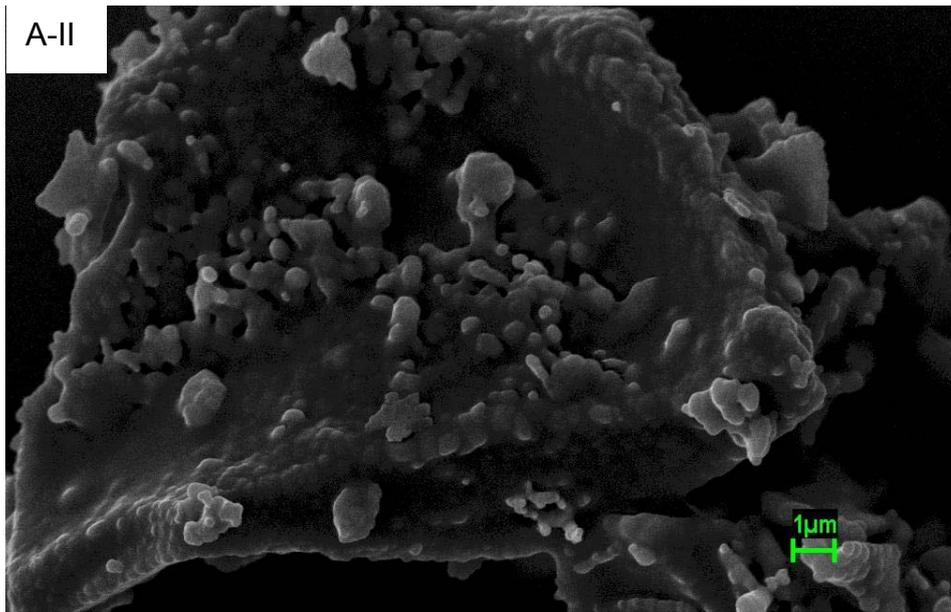


Figura 4.4.6: Micrografia da ferrita de NiZnMn (A-II) calcinada a 1100°C/3h.

A **Figura 4.4.7** mostra a micrografia da amostra de composição A-III, ferrita de MnZn. Nesta micrografia observa-se a formação de grãos irregulares com tamanhos médios superiores a 1µm. Nesta temperatura as partículas estão bem maiores comparadas às observadas na temperatura de 900°C, sendo esta característica morfológica explicada pelo aumento da temperatura de calcinação que fornece maior força motriz para o crescimento das partículas. Mesmo assim, é possível notar que, em algumas partículas menores, ainda ocorre a formação de pescoço (setas 1 e 2) com a tendência de difundirem-se umas nas outras, formando grãos maiores.

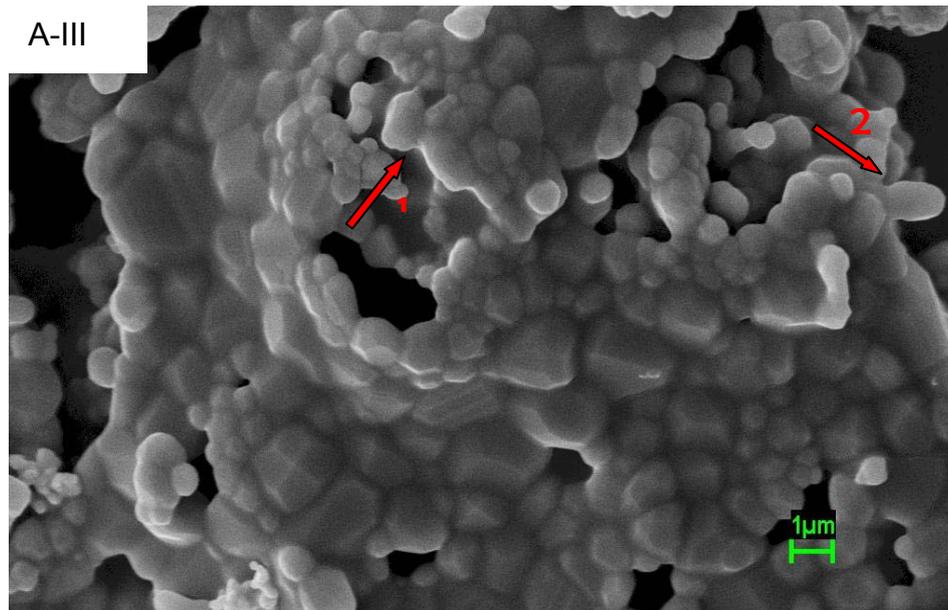


Figura 4.4.7: Micrografia da ferrita de MnZn (composição A-III) calcinada a 1100°C/3h.

4.5 CICLOS DE HISTERESE (MAV)

Na **Figura 4.5.1** pode ser observada a dependência da magnetização em função do campo magnético aplicado por meio do laço de histerese para os pós das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h em ar. As curvas apresentaram, para as três composições estequiométricas, tendência de histerese com baixa perda de energia e baixas coercitividades. As baixas perdas na inversão do campo magnético indicam que se trata de um material magnético macio sendo desprendida pouca energia para reverter os momentos magnéticos. Os parâmetros magnéticos como: magnetização de saturação, magnetização remanescente e campo coercitivo, calculados a partir da curva de histerese encontram-se dispostos na **Tabela 4.5.1**. A amostra A-II alcançou maior valor de magnetização de saturação em relação a amostra A-I, com valores variando de 33,2 para 30,92 Am²/Kg, respectivamente. No entanto, para a amostra A-I foi obtido maior valor de magnetização remanescente em relação à amostra A-II, com valores de 5,57 e 4,09 Am²/Kg, respectivamente. O campo coercitivo, variou entre 0,005 e 0,009 T, sendo maior para a amostra A-I, indicando que uma maior quantidade de energia é necessária para a inversão do campo de magnetização dessa ferrita. De acordo com o refinamento por

Rietveld, os tamanhos médios de cristalitos das três amostras variaram entre 17,69, 16,81 e 14,92 nm para as composições A-I, A-II e A-III, respectivamente. Segundo a literatura, em partículas muito pequenas abaixo de um tamanho crítico D_c , que não é bem definido, em torno de 100 nm, não há a formação de domínios magnéticos, sendo a magnetização explicada por rotação coerente dos momentos magnéticos. Observando as histereses das amostras A-I e A-II, pode-se notar que as curvas não saturam mesmo com intensidade de campo acima de 1T, indicando que pode estar ocorrendo o fenômeno do superparamagnetismo, onde é considerado apenas o tamanho médio dos cristais (T_c). Neste caso, o maior tamanho de cristal teria a maior magnetização. No entanto, a ordem de magnetização das duas ferritas não obedeceu a este critério, uma vez que a composição A-I possui maior tamanho de cristalito em relação a composição A-II que por sua vez apresenta tamanho de cristais maior que a composição A-III. No entanto, mesmo a amostra A-II mostrando magnetização de saturação maior em relação às outras duas composições (**Tabela 4.5.1**), a amostra A-I apresenta maior magnetização remanescente, o que pode ser explicado pela maior organização do sistema cristalino nesta amostra. Pois, como observado por TGA e FTIR, a amostra A-I possui menor incidência de matéria orgânica, com intensidades das difrações bem definidas, tendo assim maior cristalinidade.

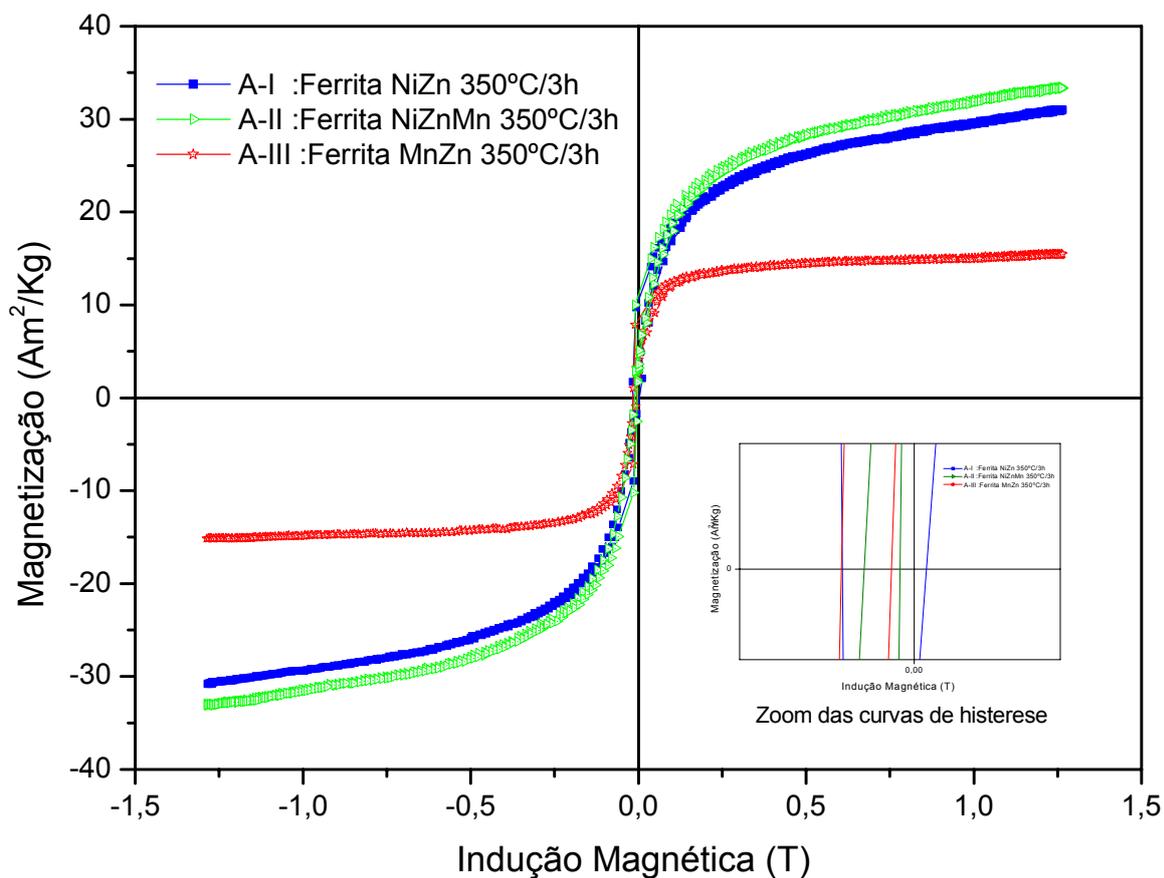


Figura 4.5.1: Ciclos de histereses das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.

Tabela 4.5.1: Propriedades Magnéticas para as amostras de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.

Ferrita	M_S (Am^2/kg)	M_R (Am^2/kg)	H_C (T)
A-I	30,92	5,57	0,009
A-II	33,20	4,09	0,004
A-III	15,48	2,95	0,006

Na **Figura 4.5.2**, têm-se as histereses magnéticas dos pós das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h. Observa-se que os valores de magnetização de saturação são superiores aos obtidos nas composições calcinadas a 350°C/3,5h. Na temperatura de 500°C, as partículas são maiores devido ao efeito de difusão provocado pelo aumento da temperatura de calcinação, com valores estimados de acordo com o refinamento de Rietveld

em torno de 26,87, 24,29 e 19,76 nm para as composições A-I, A-II e A-III, respectivamente. Mesmo com partículas nanométricas as ferritas calcinadas a 500°C não apresentaram comportamento superparamagnético avaliado pela saturação das amostras, sendo o comportamento magnético explicado pelo ferrimagnetismo. O valor máximo de magnetização de saturação foi obtido pela amostra A-I, 46,06 Am²/Kg, (**Tabela 4.5.2**) enquanto que a amostra A-II pouco aumentou sua magnetização de saturação em relação à temperatura de 350°C/3h aumentando de 33,20 para 35,35 Am²/Kg. Novamente a menor magnetização de saturação foi observada na amostra A-III, 26,03 Am²/Kg. Os valores de magnetização remanescente aumentaram com o aumento da magnetização de saturação, obtendo-se valores de 8,75, 3,44 e 3,29 Am²/Kg para as composições A-I, A-II e A-III, respectivamente.

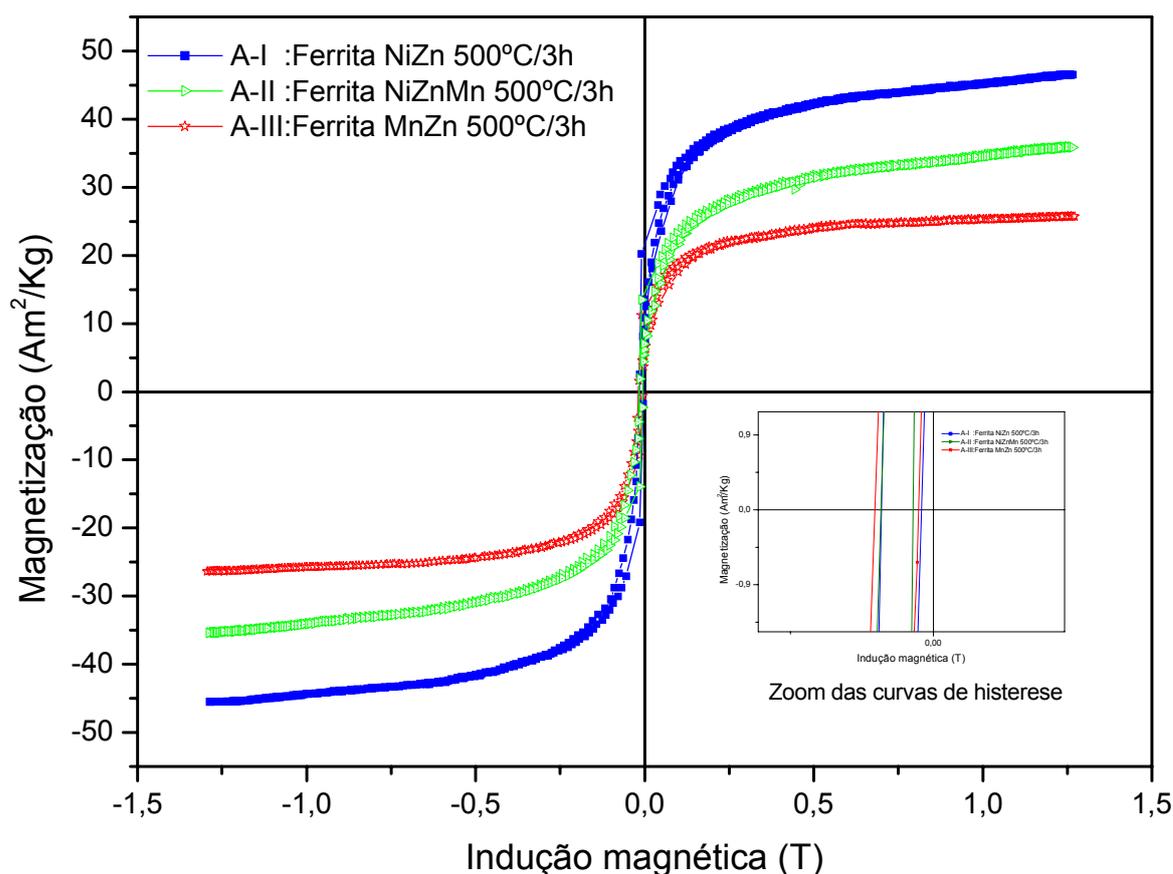


Figura 4.5.2: Ciclos de histereses das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h.

Tabela 4.5.2: Propriedades Magnéticas para as amostras de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h.

Ferrita	M_S (Am^2/kg)	M_R (Am^2/kg)	H_C (T)
A-I	46,06	8,75	0,006
A-II	35,35	3,44	0,005
A-III	26,03	3,29	0,006

Os ciclos de histereses correspondentes as amostras A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h estão dispostos na **Figura 4.5.3**. Observa-se que há uma grande diferença entre os valores de magnetização de saturação das três composições. Esta discrepância se deve a precipitação da fase hematita nas amostras de composição A-II e A-III. A hematita possui características antiferromagnéticas, deteriorando as propriedades magnéticas do material. A amostra A-III, por ter maior porcentagem de hematita em relação a composição A-II, apresentou baixa magnetização de saturação. Os tamanhos médios de cristalitos foram de 284,8 nm para a ferrita de NiZn (A-I), 260,1 nm para a ferrita de NiZnMn (A-II) e 507,7 nm para a ferrita de MnZn (A-III). Os cristais aumentaram com o aumento da temperatura, devido ao efeito de difusão. Com o aumento do tamanho dos cristais ocorre a formação de multidomínios, explicando o aumento na magnetização.

A magnetização total é a soma das resultantes magnéticas de todos os domínios. Dentro de cada domínio os momentos magnéticos apontam na mesma direção, mas de um domínio para outro os alinhamentos podem ter orientações diferentes, devido a direção do campo magnético, o que descompensa a magnetização no material em escala macroscópica⁽⁴⁵⁾. Assim, algumas vezes a formação de multidomínios pode não ser tão eficiente, de modo que, a resultante magnética de um domínio pode anular a resultante magnética de outro domínio, diminuindo a tendência no aumento da magnetização. Isto pode estar acontecendo na amostra A-III, onde o posicionamento antiparalelo dos domínios leva a um comportamento não magnético. Nas composições contendo manganês (A-II e A-III) houve a precipitação da fase hematita o que também contribui na diminuição da magnetização. Mesmo assim, na composição A-III a fase hematita não é majoritária, o que não se explica a fase ser a única causa da alta diminuição da

magnetização. Na **Tabela 4.5.3** encontram-se os valores extraídos dos ciclos de histereses das três composições. Foram observadas para a composição A-I a maior magnetização de saturação e magnetização remanescente, as quais apresentaram os respectivos valores, 72,37 e 9,32 Am²/Kg. A amostra A-II apresentou os valores de 45,55 e 6,91 Am²/Kg de magnetização de saturação e magnetização remanescente, respectivamente. A menor magnetização de saturação e remanescente foram observadas na amostra A-III, com valores respectivos de 2,55 e 1,27 Am²/Kg. Foi observado que para a ferrita de MnZn (A-III) calcinada a 900°C/3h ocorreu um abrupto aumento da coercitividade em relação a amostra A-I e A-II, detalhada no zoom da **Figura 4.5.3**. Este fato pode estar relacionado ao comportamento não magnético causado pela presença da fase hematita e do rápido aumento no tamanho dos cristalitos devido à possível volatilização do zinco.

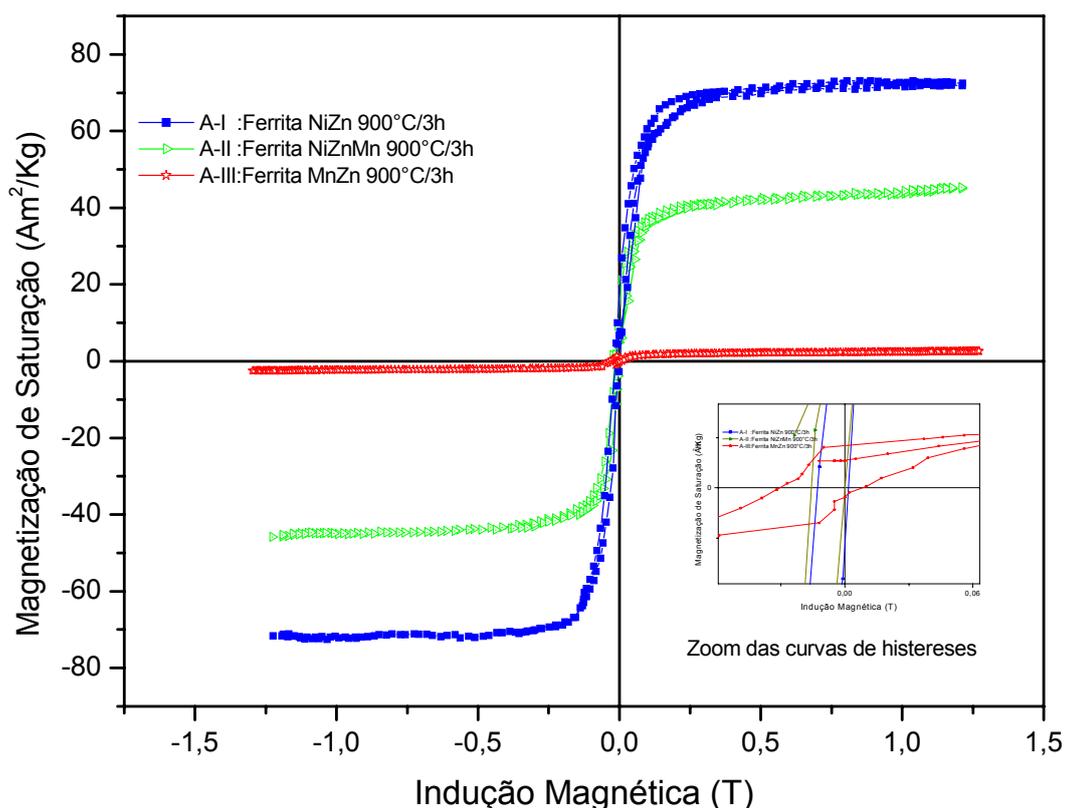


Figura 4.5.3: Ciclos de histereses das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.

Tabela 4.5.3: Propriedades Magnéticas para as amostras de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.

Ferrita	M_S (Am^2/kg)	M_R (Am^2/kg)	H_C (T)
A-I	72,37	9,32	0,007
A-II	45,55	6,91	0,009
A-III	2,55	1,27	0,019

A **Figura 4.5.4** mostra os ciclos de histereses referentes a magnetização das amostras de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h. De acordo com os valores da **Tabela 4.5.4**, nota-se um aumento na magnetização de saturação com valores de 86,05, 48,26 e 30,75 Am^2/Kg para as ferritas A-I, A-II e A-III, respectivamente. De acordo com as difrações de raios X, nesta temperatura de calcinação, houve uma diminuição da fase hematita, elevando a propriedade magnética do material. Nota-se que a composição A-III aumentou sua magnetização de saturação comparada à temperatura de 900°C. A amostra A-II de acordo com o DRX não apresenta fase hematita, no entanto, houve um sensível aumento na sua magnetização de saturação comparado a temperatura de 350 e 500°C/3h, fato que comprova que a baixa magnetização do material não advém apenas da fase hematita. Neste caso, os fatores como a composição química, homogeneidade e energia de troca entre os íons nas posições tetraédricas e octaédricas prevaleceram em relação a fatores como o método de obtenção dos pós. A mesma tendência no aumento da coercitividade da amostra A-III em relação às amostras A-I e A-II ocorreu a 1100°C/3h, melhor visualizado no zoom.

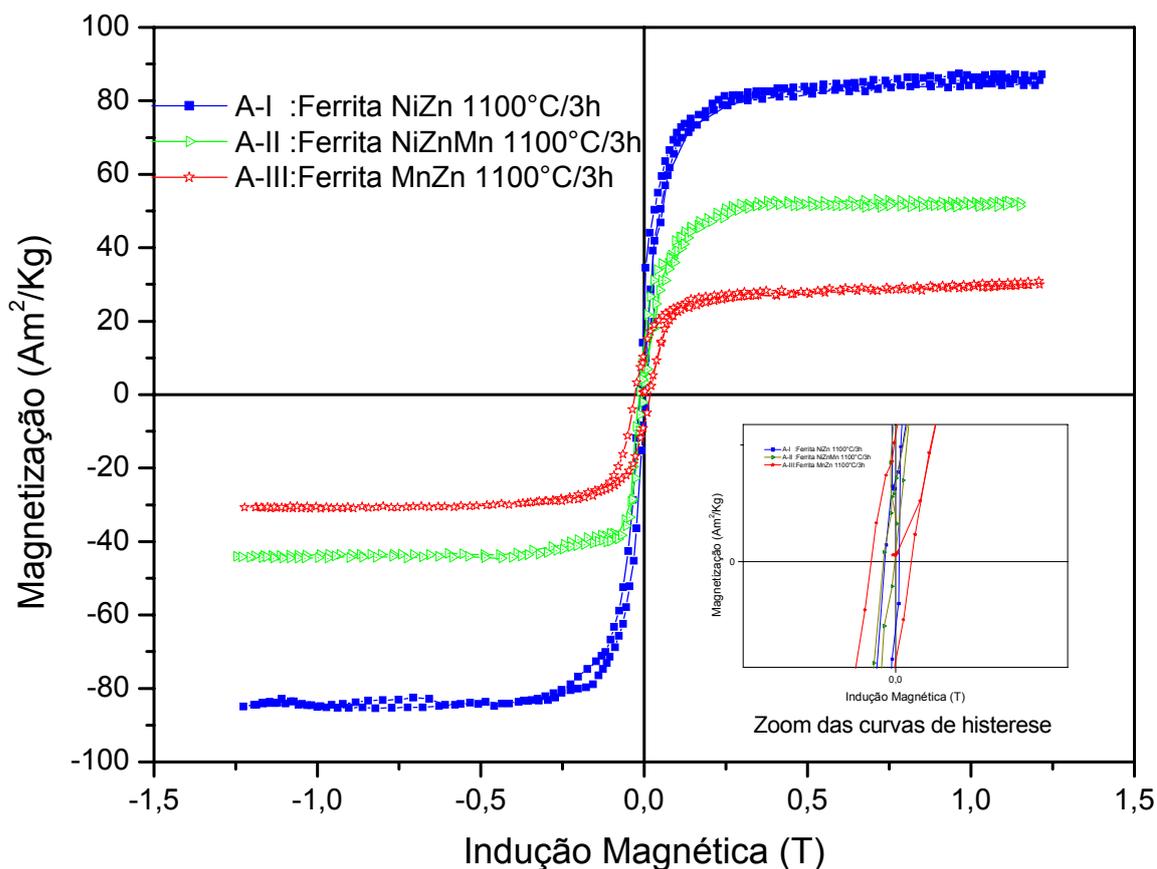


Figura 4.5.4: Ciclos de histereses das ferritas de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h.

Tabela 4.5.4: Propriedades Magnéticas para as amostras de composição A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h.

Ferrita	M_S (Am^2/kg)	M_R (Am^2/kg)	H_C (T)
A-I	86,05	14,51	0,008
A-II	48,26	7,47	0,008
A-III	30,75	9,82	0,020

A **Figura 4.5.5** mostra a magnetização de saturação como uma função da concentração de manganês na ferrita $Ni_{0,5-x}Zn_{0,5}Mn_xFe_2O_4$. Pode-se notar que a 350°C/3h houve um leve aumento na magnetização de saturação da amostra A-I para a amostra A-II, diminuindo o valor da magnetização na amostra A-III.

Nas demais temperaturas de calcinação, 500, 900 e 1100°C/3h, a magnetização diminuiu linearmente com o aumento da concentração de

manganês, sendo que na temperatura de 900°C/3h a amostra A-III, com $x=0,5$, teve magnetização quase zero.

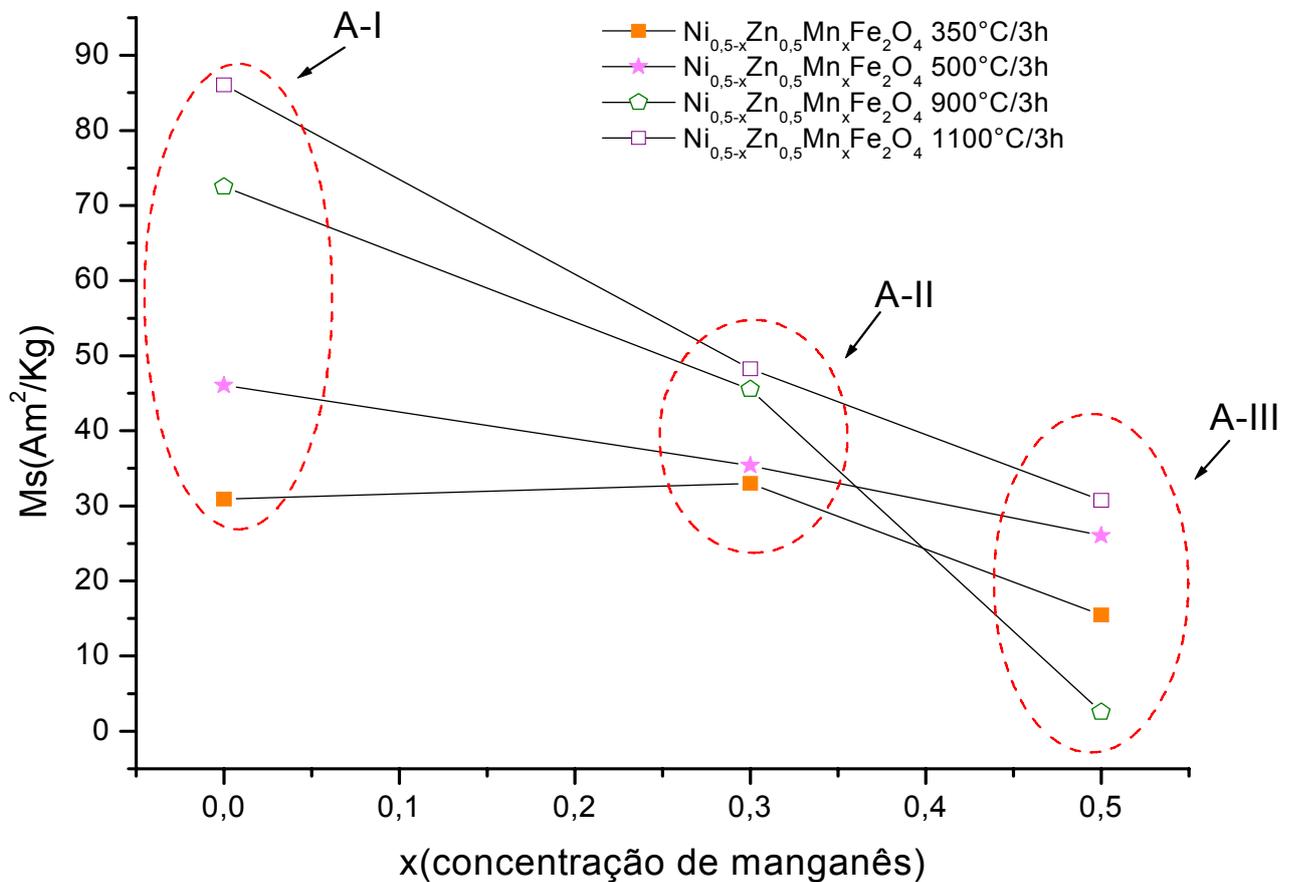


Figura 4.5.5: Magnetização de saturação como uma função da concentração de x na ferrita $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

A variação da magnetização de saturação, M_s , depende da distribuição dos cátions na rede espinélio. Os íons Ni^{2+} e Mn^{2+} têm preferência por posições octaédricas enquanto que os íons Zn^{2+} possuem energia de ligação mais forte para ocupar sítios tetraédricos. De acordo com a **Tabela 4.5.5** Os íons substituintes contribuem para a magnetização do material de acordo com seu momento magnético, ou seja, número de spins desemparelhados. O Ni^{2+} tem configuração $3d^8$ com 2 elétrons desemparelhados, já o íon Zn^{2+} tem camadas completas com $3d^{10}$, ficando com todos os spins emparelhados, possuindo momento magnético zero. O íon Fe^{3+} tem configuração $3d^5$, com 5 elétrons desemparelhados, o mesmo acontece com os íons Mn^{2+} , possuindo 5 elétrons desemparelhados.

Tabela 4.5.5: Raio iônico, sítio preferencial e momento magnético dos íons substituintes ⁽¹⁰⁶⁾.

Íon substituinte	Raio iônico	Sítio preferencial	Momento magnético (μ_B)
Ni	0,69	B	2
Zn	0,74	A	0
Mn	0,97	B	5

Os valores estimados para a magnetização total teórica de cada ferrita estão esquematizados nas **Figuras 4.5.7, 4.5.8 e 4.5.9**. Os valores são calculados com base na contribuição magnética e na quantidade estequiométrica de cada íon na estrutura.

A cela unitária tipo espinélio tem 16 posições octaédricas e oito posições tetraédricas. Na ferrita de NiZn das 16 posições octaédricas, 12 posições são ocupadas por íons Fe^{3+} e 4 posições com íons Ni^{2+} . As 8 posições tetraédricas, são ocupadas por 4 íons Zn^{2+} e 4 íons Fe^{3+} . Considerando que posições octaédricas e tetraédricas têm magnetizações inversas, isto resulta em uma magnetização com 8 íons de Fe e 4 íons Ni. Dessa forma, no sistema ferros spinélio $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ considerando a contribuição de magnetização de cada íon nos sítios A e B, e o efeito de cancelamento de spins já citado, a cela unitária apresenta a seguinte magnetização M em termos de magnéton de Bohr, **Figura 4.5.7**. Como cada cela unitária contém 8 fórmulas moleculares, logo a magnetização por molécula desta ferrita de NiZn é de $6 \mu_B$.

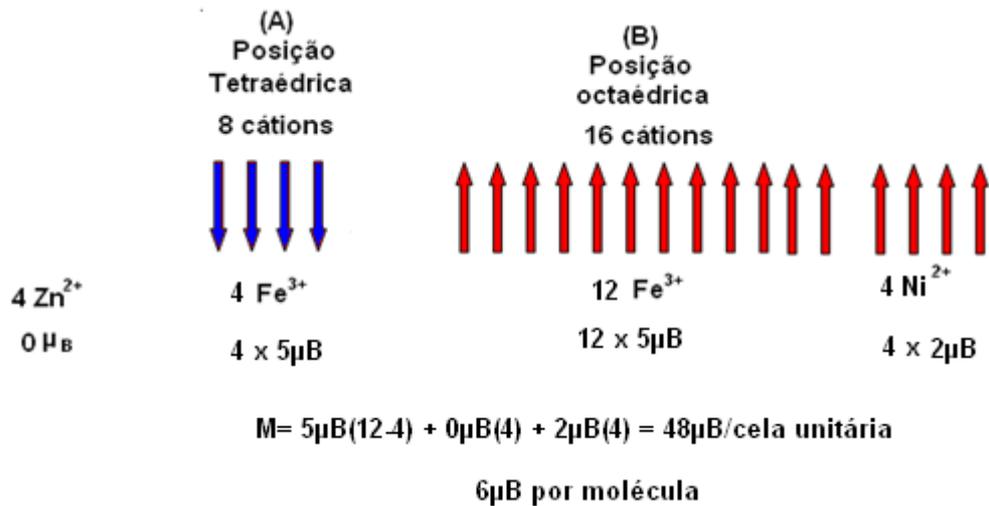


Figura 4.5.7: Magnetização teórica da célula unitária da ferrita Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄

Sabendo que íons Mn²⁺ têm preferência por ocupar posições octaédricas, quando estes substituem posições antes ocupadas por íons Ni²⁺, podemos supor que a magnetização M em termos de magnéton de Bohr é esquematizada como na **Figura 4.5.8**. O que dá uma magnetização de 6,9 μ_B por molécula.

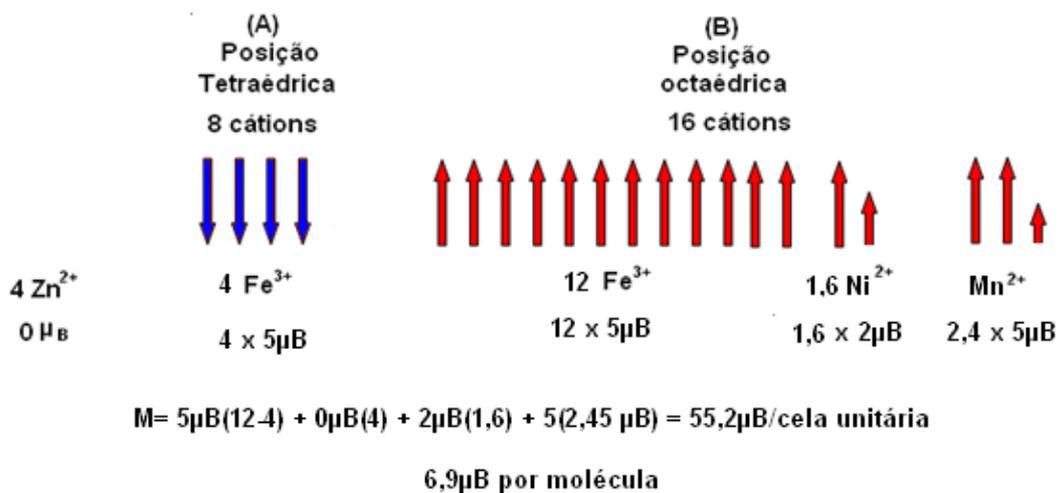


Figura 4.5.8: Magnetização teórica da célula unitária da ferrita Ni_{0,2}Zn_{0,5}Mn_{0,3}Fe₂O₄

Se a quantidade de íons Mn²⁺ substituintes na ferrita Ni_{0,5-x}Zn_{0,5}Mn_xFe₂O₄ aumentar até 0,5 o níquel não mais estará no sistema e, então, a magnetização M pode ser expressa como na **Figura 4.5.9**. Obtendo-se uma magnetização por molécula de 7,5 μ_B.

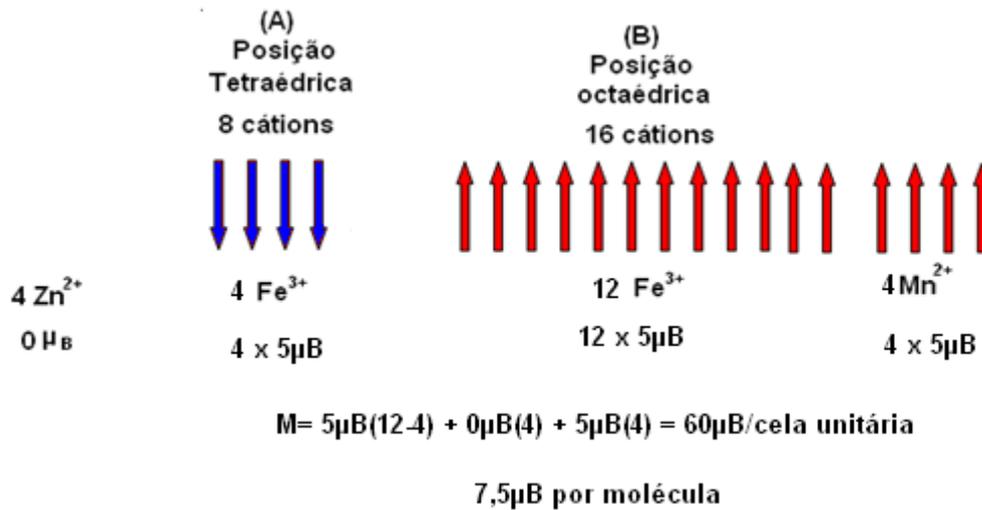


Figura 4.5.9: Magnetização teórica da célula unitária da ferrita $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

De acordo com os diagramas, pode-se observar teoricamente que o aumento da concentração de íons Mn^{2+} aumenta, também, a magnetização teórica. Como os valores teóricos obtidos foram em unidades de magnétons de Bohr, experimentalmente, os valores são obtidos em outra unidade, ficando difícil a comparação. Para se estimar os valores obtidos experimentalmente em termos de magnéton de Bohr, foi utilizada a equação a seguir [74]:

$$M = \frac{P_m \times M_s}{N \times \beta} \quad (1)$$

Sendo M a magnetização em unidades de magnétons de Bohr por molécula, P_m o peso molecular, M_s a magnetização de saturação, N o número de Avogadro e β é o fator de conversão para expressar o momento magnético por molécula, sendo igual a $9,27 \times 10^{-21}$ erg/Gauss.

A **Figura 4.5.10** mostra a magnetização teórica e experimental, em termos de magnéton de Bohr. Teoricamente, a magnetização calculada para estas amostras é linearmente crescente a medida que se adiciona manganês nas ferritas de composição $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. É esperado que a substituição de íons Ni^{2+} por íons Mn^{2+} provoque aumento nos parâmetros magnéticos, uma vez que o momento magnético do manganês é 5, enquanto o do níquel é 2. No

entanto, experimentalmente o incremento da concentração de Mn^{2+} não obedece a essa teoria, ocorrendo diminuição da magnetização com o aumento da concentração de manganês.

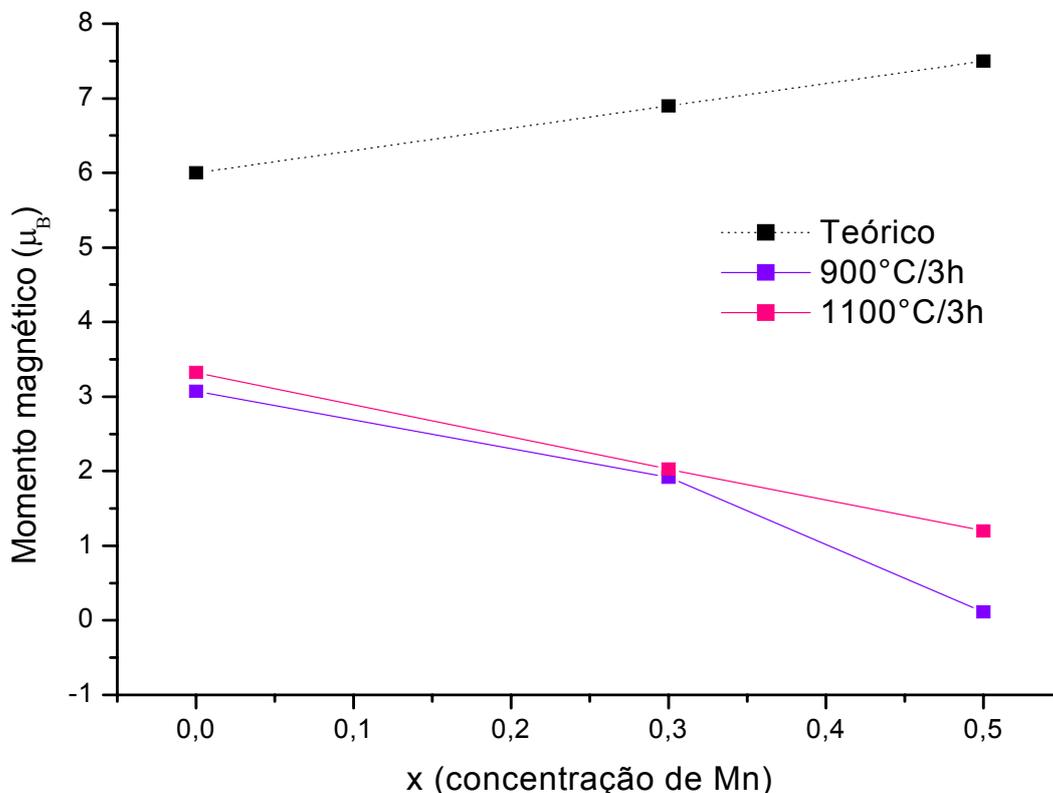


Figura 4.5.10: Magnetização de saturação, em termos de magnéton de Borh por molécula da ferrita de composição $Ni_{0,5-x}Zn_{0,5}Mn_xFe_2O_4$.

Pode-se observar na **Tabela 4.5.6** que as ferritas de NiZn, composição A-I, NiZnMn, composição A-II, e MnZn, composição A-III, calcinadas a 900°C/3h, apresentam 100, 82 e 69% de fase ferrita. Este fato contribui para a diminuição das características magnéticas das composições A-II e A-III, devido a presença de fase hematita (antiferromagnética) nestas ferritas. No entanto, o mesmo não acontece com a temperatura de calcinação de 1100°C/3h, a porcentagem de fase ferrita formada para as composições A-I, A-II e A-III nesta temperatura de calcinação foi de 95, 100 e 88% e, mesmo assim, a magnetização de saturação das composições diminuiu com o aumento da adição de manganês.

As mudanças nas propriedades magnéticas da ferrita de NiZn com a substituição de íons Ni^{2+} por íons Mn^{2+} depende fortemente de fatores intrínsecos como a solubilidade do manganês na rede espinélio e das posições

ocupadas por estes cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos. Por outro lado, estas propriedades também dependem fortemente da característica extrínseca que é dependente do processamento utilizado, bem como reagentes escolhidos para síntese, temperatura de calcinação e atmosfera de queima, que podem contribuir para alterações na distribuição dos cátions, assim como mudanças estruturais e microestruturais.

A literatura indica que a interação de troca entre os íons dos sítios A e B aumenta à medida que a distância interatômica diminui ⁽⁵⁴⁾. Como já discutido anteriormente, o fato do raio iônico do manganês ser cerca de 28,8% maior que o raio iônico do níquel dificulta a mobilidade deste íon na rede o que pode ocasionar desvios composicionais e, conseqüentemente, diminuição da magnetização. Neste caso, o desvio de estequiometria na amostra pode ser devido a volatilização do zinco, interferindo nas propriedades magnéticas do material. Foi observado por TGA/DTG que acima de 700°C ocorre perda de massa referente a volatilização do zinco, isto provoca transferência de íons Fe^{3+} para posições tetraédricas aumentando o cancelamento dos spins e diminuindo a magnetização. Outro fato relevante é a precipitação da fase hematita que, por ter propriedade antiferromagnética, provoca a desmagnetização da ferrita.

Rezllescu et al ⁽¹⁰⁵⁾ estudou o efeito da substituição de íons divalentes na ferrita de NiZn sinterizada. Foi observado, na análise, uma magnetização menor para a ferrita de NiZnMn em relação a ferrita de NiZn, atribuindo a diminuição da magnetização, não esperada, a baixa densificação do material.

Tabela 4.5.6: Magnetização teórica, magnetização de saturação, magnetização experimental em termos de magnétons de Bohr e a porcentagem de fase ferrita formada para as três composições calcinadas a 900 e 1100°C/3h.

Temperatura (°C)	Ferritas	Magneton de Bohr(μ_B)	M_s (Am^2/Kg)	M exp. em termos de μ_B	% de fase ferrita
900	NiZn (A-I)	6	72,37	3,07	100
	NiZnMn (A-II)	6,9	45,55	1,92	82
	MnZn (A-III)	7,5	2,55	0,11	69
1100	NiZn (A-I)	6	86,05	3,32	95
	NiZnMn (A-II)	6,9	48,26	2,03	100
	MnZn (A-III)	7,5	30,75	1,20	88

4.6 REFLETIVIDADE

Os gráficos das **Figuras** 4.6.1, 4.6.2 e 4.6.3 apresentam as curvas de absorção de radiação eletromagnética na faixa de frequência de 8,2 a 12,4 GHz (Banda X) das composições A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h. A linha preta horizontal é a referência, ou seja, usa-se um material metálico de alumínio que é 100% refletor como referência. Assim, se o valor medido da energia refletida de um material estiver próximo ao obtido para a placa de referência seu caráter refletor é inverso. Na **Figura** 4.6.1, os resultados mostram que a amostra A-I apresenta uma maior atenuação da radiação na espessura de 5,0mm, -8,27 dB na região de -8,3 GHz, correspondendo a uma diminuição de aproximadamente 85,2% da radiação incidente. A espessura de 5,5mm mostra uma tendência de absorção em uma região de frequência menor que 8,2 GHz. É observado que, à medida que a espessura diminui, ocorre uma tendência no deslocamento da banda de absorção para regiões de maiores frequências, no entanto, ocorre também a diminuição da atenuação. Isto é explicado pelo estreitamento do corpo de prova, com a diminuição da espessura torna-se menor a quantidade de centros absorvedores, diminuindo a absorção. O comportamento das curvas de absorção apresenta um perfil em “U”, obtendo maior atenuação na região entre 8,2 até aproximadamente 10 GHz, com atenuações entre -8,27 dB (85,1%) e -6,12 dB (75,6%). Em frequências superiores a 10 GHz, a atenuação tende a diminuir linearmente até aproximadamente -1 dB (21%). A curva da amostra de espessura 4,5 mm mostrou melhor desempenho, tendo maior atenuação em uma maior faixa de frequência, sendo caracterizado por absorver em banda larga.

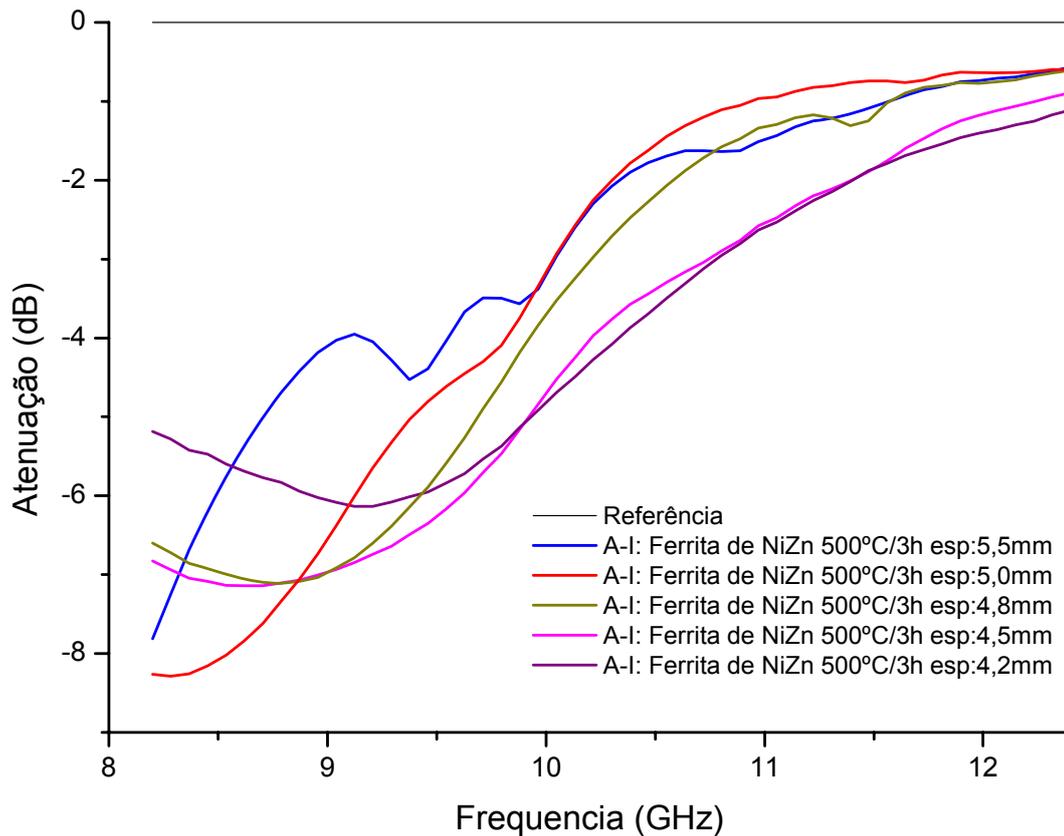


Figura 4.6.1: Curvas de Refletividade da composição A-I (ferrita de NiZn) calcinada a 500°C/3h

Na **Figura 4.6.2** podem ser observadas as curvas de refletividade das amostras de composição A-II (ferrita de NiZnMn) calcinadas a 500°C/3h. A amostra de espessura 5,5 mm demonstra ter uma tendência de atenuação em regiões de frequência fora da banda X, ou seja, em regiões inferiores a 8,2 GHz apresentando atenuação de -4 dB (60%) na região de 8,2 GHz, não sendo possível a visualização do seu máximo de atenuação. Foi observado que a absorção diminui com a diminuição da espessura o que está relacionado à redução de centros absorvedores. Outra observação é que, a cada desbaste dos corpos de prova, a atenuação máxima de cada espessura desloca-se no sentido de mais alta frequência da banda X. A espessura de 4,5 mm, embora com menor atenuação, consegue se manter por uma faixa maior de frequência na banda X.

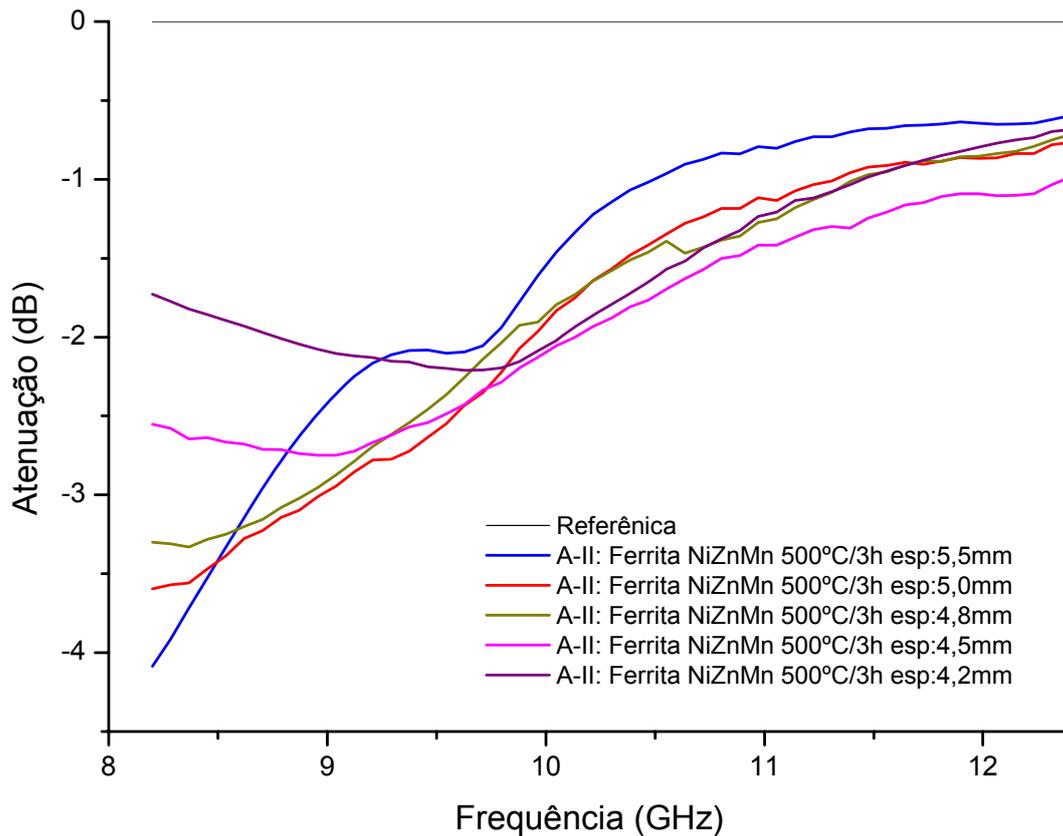


Figura 4.6.2: Curvas de Refletividade das amostras de composição A-II (ferritas de NiZnMn) calcinadas a 500°C/3h

A **Figura 4.6.3** mostra as curvas de refletividade das amostras de composição A-III (ferrita de MnZn) calcinadas a 500°C/3h. A curva que apresenta a melhor absorção é a amostra com 5,0 mm de espessura obtendo absorção em torno de -2,7 dB (46,2%) na faixa de frequência de 10 GHz, diminuindo a atenuação nos extremos de frequência da banda X, no entanto esta amostra tem características de absorver em uma banda estreita, uma vez que apresenta um perfil de absorção em “V”. As demais espessuras também apresentaram atenuações em outras faixas de frequência, mas com menor intensidade. A amostra com espessura de 4,5 mm se mantém por uma maior faixa de frequência, ainda que, com baixa intensidade de aproximadamente -2 dB (40%). A maioria das amostras mantiveram atenuação abaixo de -1 dB (21%)

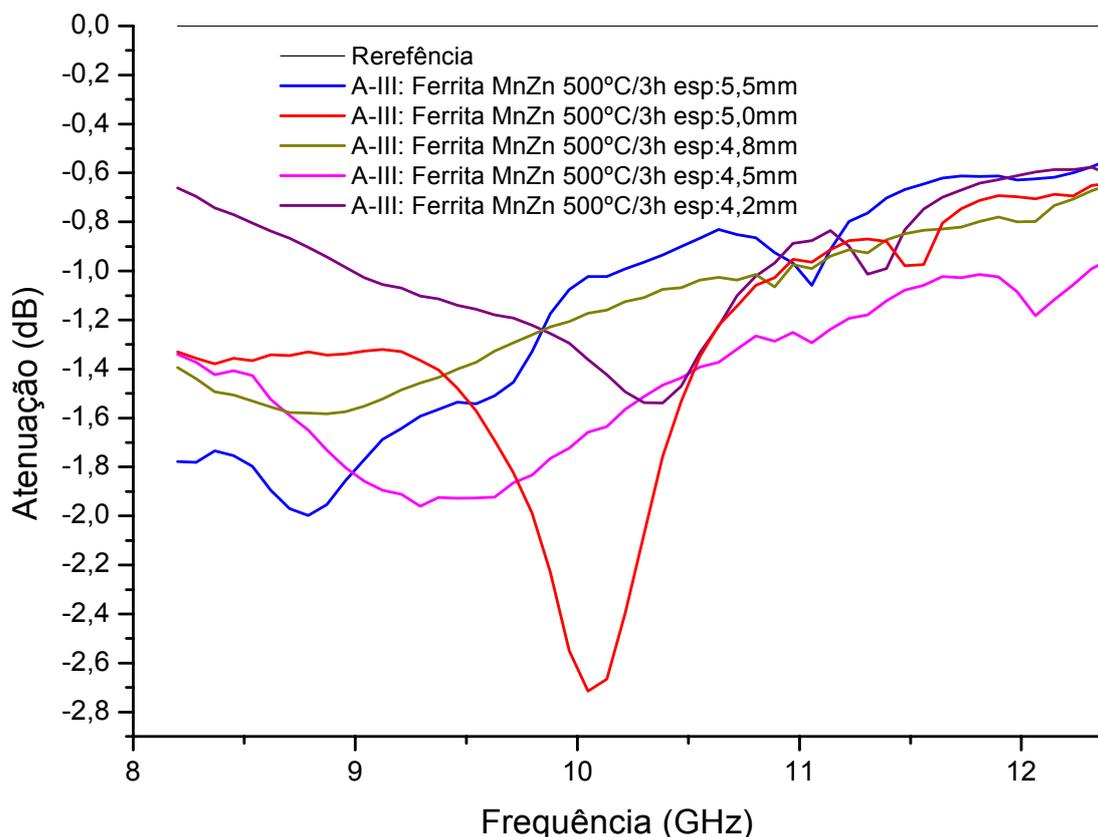


Figura 4.6.3: Curvas de Refletividade das amostras de composição A-III (ferritas de MnZn) calcinadas a 500°C/3h

Os gráficos da **Figura 4.6.4** mostram a comparação entre as curvas de refletividade das três amostras e suas respectivas espessuras a 500°C/3h. Pode-se observar que, para todas as espessuras a amostra A-I teve o melhor desempenho absorvedor. A **Tabela 4.6.1** mostra uma comparação dos dados obtidos nos ensaios de refletividades com a magnetização de saturação e o tamanhos médio dos cristalitos. De acordo com a **Tabela 4.6.1** observa-se que a amostra A-I apresenta a melhor atenuação, em torno de -8 dB (85,3%), seguido da amostra A-II, com atenuação em torno de -3 (47%) e da amostra A-III que apresenta absorção de -2 dB (37%). Estes resultados concordam com os dados de magnetização de saturação que foram de 46, 35 e 26 Am²/Kg para as amostras A-I, A-II e A-III, respectivamente. A granulometria, de acordo com a literatura, também exerce influência na absorção do material. Neste caso, os tamanhos médios de cristalitos extraídos do Rietveld foram de 27, 24 e 20 nm, concordando diretamente com os resultados de absorção. Assim, fica evidente que ocorre níveis relativamente altos de absorção mesmo em amostras

nanométricas, nas quais muitos autores desacreditam existir atenuação, visto que em partículas tão pequenas não haveria formação de domínios magnéticos e, por consequência, não ocorreria magnetização.

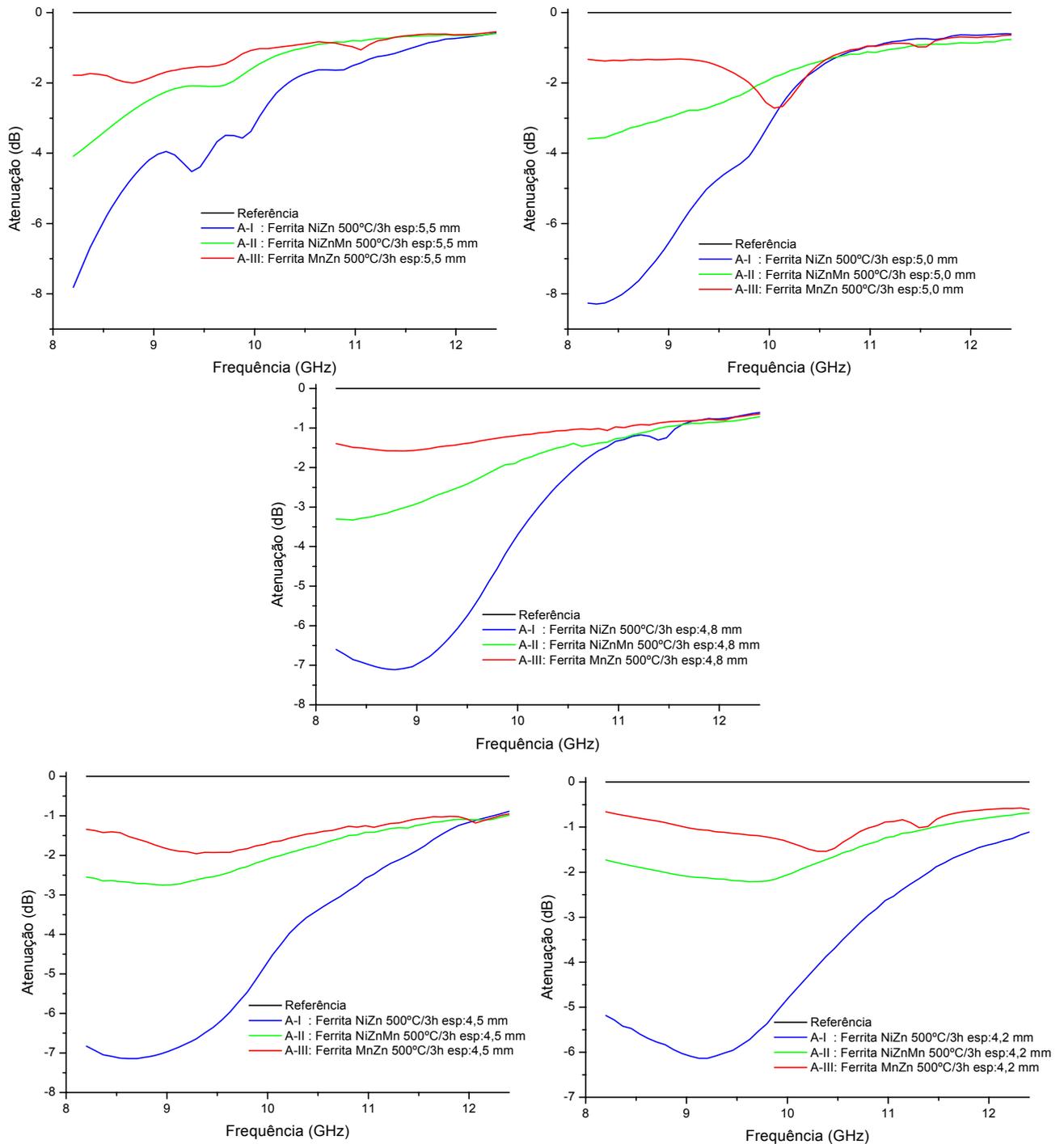


Figura 4.6.4: Comparação entre as curvas de refletividade das composições A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h.

Tabela 4.6.1: Atenuação média, absorção da radiação incidente, magnetização de saturação e tamanhos médios de cristalitos das amostras A-I, A-II e A-III calcinadas a 500°C/3h.

Composição	Atenuação média em dB (valores aproximados)	Absorção da radiação incidente (%)	Magnetização de saturação	Tamanho de cristalito (nm)
A-I	~ -8	85	46	27
A-II	~ -3	47	35	24
A-III	~ -2	37	26	20

A **Figura 4.6.5** mostra as curvas de refletividade das amostras A-I (ferritas de NiZn) calcinadas a 900°C/3h em diferentes espessuras. O maior valor de atenuação foi registrado na amostra de espessura 5,5 mm, com uma absorção de -8,32 dB (85,3%) na região de 8,3 GHz, diminuindo ao longo da banda X. A diminuição da espessura seguiu a mesma tendência ocorrida nas amostras calcinadas a 500°C/3h, ou seja, a atenuação diminuiu de acordo com a diminuição da espessura. No entanto, mesmo com a queda na absorção, ocorre um alargamento na banda absorvedora de onda eletromagnética, absorvendo também em regiões acima de 9,2 GHz. A amostra de espessura 5,0 mm apresentou atenuação de -6 dB (74,8%) com perfil de absorção em “U” se estendendo por frequências maiores em relação a amostra com 5,5 mm. Comparando as amostras A-I calcinadas a 500 e 900°C/3h observa-se que não houve aumento significativo na absorção da amostra, variando de 85,1% para 88% de atenuação, mesmo a magnetização de saturação variando de 46,06 para 72,37 Am²/Kg. Este fato pode estar relacionado ao pequeno aumento na magnetização remanescente entre as temperaturas de 500 e 900°C/3h, a amostra apresentou um aumento de aproximadamente 57% na magnetização de saturação, mas o aumento na magnetização remanescente foi de apenas 6,5%.

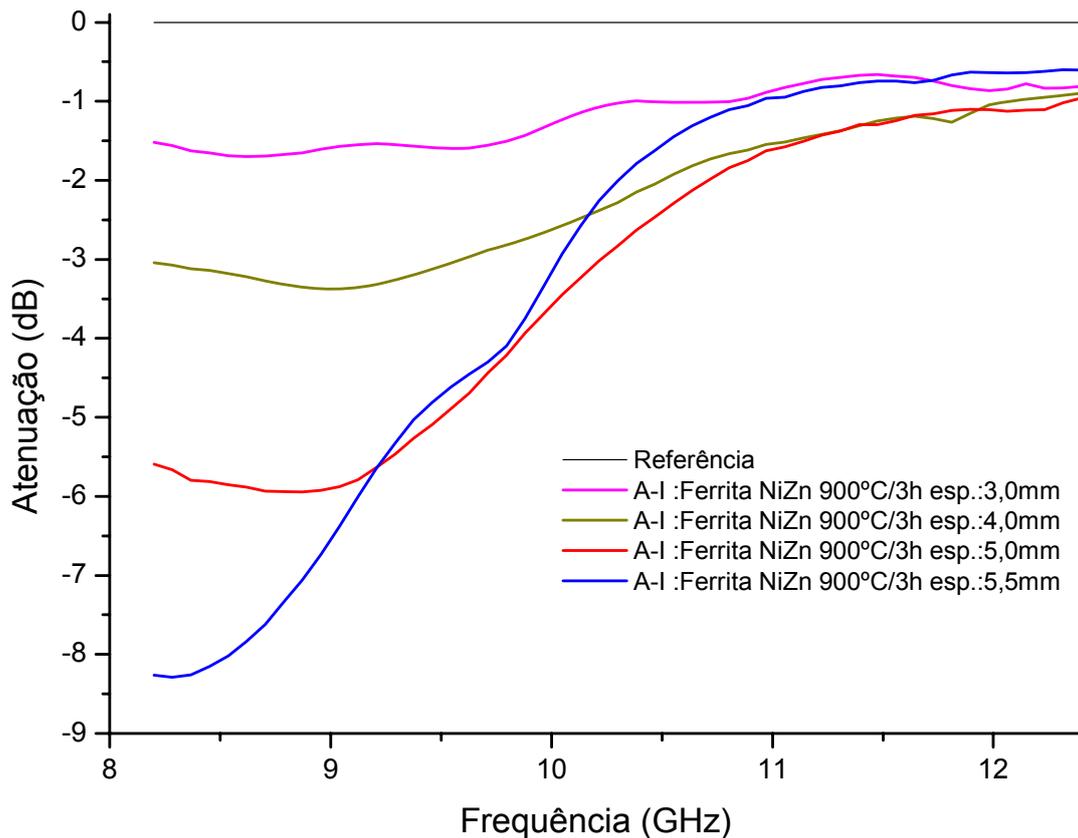


Figura 4.6.5: Curvas de Refletividade das amostras de composição A-I (ferritas de NiZn) calcinadas a 900°C/3h

A **Figura 4.6.6** exibe as curvas de refletividade das amostras de composição A-II (ferritas de NiZnMn) calcinadas a 900°C/3h. A curva da amostra de espessura de 5,5 mm apresentou maior atenuação -3,36 dB (53,8%), em aproximadamente 8,2 GHz, não sendo visualizado seu mínimo na curva, sugerindo que para esta espessura existe uma tendência na atenuação em frequências inferiores a 8,2 GHz. A amostra de espessura 5,0 mm alcançou seu máximo de atenuação em aproximadamente 2,17 dB (39,3%) na região 9 GHz, mas, foi a amostra de espessura 4,0 mm que apresentou, mesmo com baixa atenuação, aproximadamente -2 dB (37%), absorção em quase toda a banda X, ou seja, banda larga. Comparando esta amostra calcinada a 500 e 900°C/3h, observa-se redução na atenuação com o aumento da temperatura, o que pode estar relacionado a precipitação da fase hematita na temperatura de calcinação de 900°C/3h.

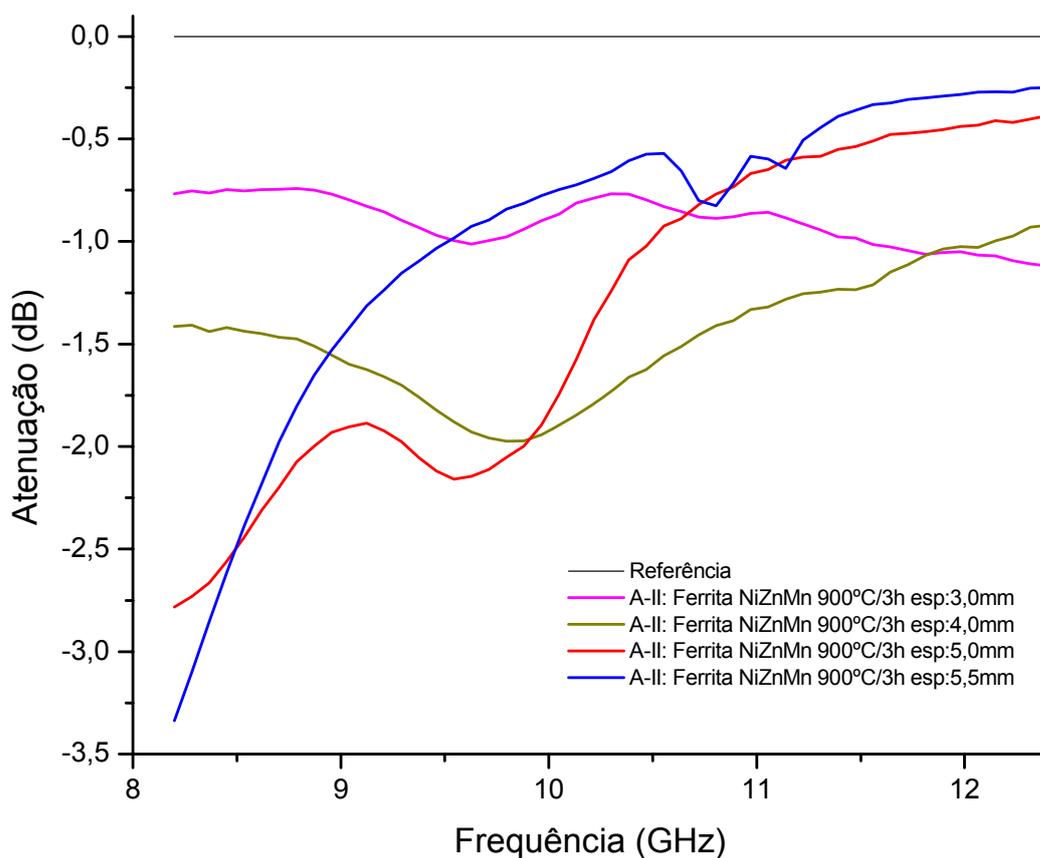


Figura 4.6.6: Curvas de Refletividade das amostras de composição A-II (ferritas de NiZnMn) calcinadas a 900°C/3h.

A **Figura 4.6.7**, mostra as curvas de refletividade das amostras de composição A-III (ferritas de MnZn) calcinadas a 900°C/3h. Os resultados mostram que a curva que apresentou melhor atenuação foi relativa à amostra de espessura 4,0 mm, com absorções máximas de -2,14 dB (39%), -2,13 dB (38,8%) e -2,19 dB (39,6%) ao longo da banda X, em aproximadamente 8,46, 9,66 e 10,76 GHz. As espessuras de 5,5 e 5,0 mm apresentaram atenuação em uma banda estreita, observada por uma curva absorvedora em “V”, apresentando atenuação de 1,46 dB (28,5%) e 1,34 dB (26,5%), em frequências de aproximadamente 11,06 e 11,31 GHz, respectivamente. Não houve aumento significativo da atenuação da amostra calcinada a 900°C/3h em relação a amostra calcinada a 500°C/3h, o que pode estar relacionado a existência de fase hematita que, como já foi discutido antes, apresenta propriedade antiferromagnética, deteriorando a magnetização do material e, conseqüentemente, a absorção. No entanto, a amostra de espessura 4,0 mm manteve sua atenuação em três curvas absorvedoras em forma de “U” ao

longo da banda X, fato que não ocorreu com as amostras calcinadas a $500^{\circ}\text{C}/3\text{h}$.

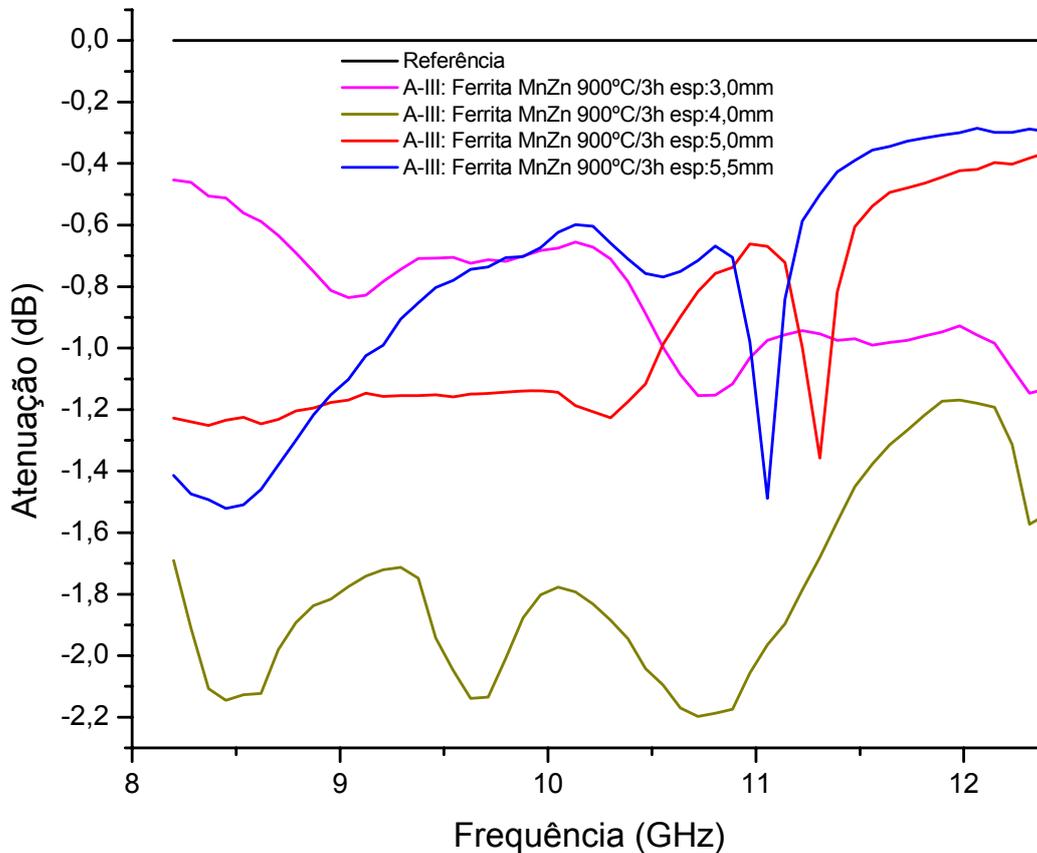


Figura 4.6.7: Curvas de Refletividade das amostras de composição A-III (ferrita de MnZn) calcinada a $900^{\circ}\text{C}/3\text{h}$.

A **Figura 4.6.8** mostra uma comparação entre os resultados de absorção de cada composição calcinada a $900^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ com as espessuras de 5,5, 5,0, 4,0 e 3,0 mm. Pode-se observar que na espessura de 5,0 mm a amostra A-I tem melhor absorção em toda a faixa de frequência estudada. Nas demais espessuras a amostra A-I tem melhor desempenho absorvedor em relação às outras duas composições até a frequência de 10,5 GHz, no entanto, acima desta frequência a amostra A-III demonstra melhor atenuação da onda incidente. De acordo com a Tabela 4.6.2, a amostra A-I possui característica absorvedora bem superior as amostras A-II e A-III com 85 % de atenuação da radiação incidente contra 54 e 39 % de atenuação para as amostras A-II e A-III, respectivamente. Os resultados estão de acordo com os parâmetros

magnéticos obtidos para estas composições, os quais apresentaram valores de magnetização de saturação de 73, 46 e 3 Am²/Kg. Vale ressaltar que na temperatura de calcinação de 900°C/3h a amostra A-I, de acordo com a difração de raios X, é monofásica, diferente das amostras A-II e A-III que apresentam 82 e 69% de fase ferrita, respectivamente. Nestas duas últimas composições houve a precipitação de uma segunda fase, a hematita que, como já citado anteriormente, tem propriedades destrutivas magneticamente. Dessa forma, a absorção na amostra A-I torna-se cerca de 47% superior em relação as outras duas composições.

Os resultados em frequências acima de 10,5 GHz não foram conclusivos, uma vez que mesmo a amostra A-III apresentando baixa magnetização, em determinada faixa de frequência, sua atenuação torna-se melhor em relação as outras duas composições. Além disso, seus níveis de atenuação mantêm-se próximo da absorção apresentada pela amostra A-II, chegando para a espessura de 4,0 mm a ter maior atenuação da radiação incidente. Os resultados parecem indicar que a amostra A-II teria melhor absorção em frequências inferiores a 8,2 GHz.

Com relação à granulometria, viu-se que as amostras A-II e A-III calcinadas a 900°C apresentaram tamanhos médios de cristalitos de 160 e 508 nm, respectivamente. Assim, mesmo a amostra A-III apresentando baixa magnetização em relação à amostra A-II, o tamanho dos cristalitos pode estar exercendo influência sobre as características absorvedoras do material. Outra observação a ser considerada é que as análises magnéticas foram feitas em baixa frequência enquanto que as características refletoras são medidas em alta frequência. Assim, fica difícil relacionar com clareza os resultados, no entanto, muito é preciso esclarecer sobre as inter-relações entre a magnetização e as absorções de onda eletromagnética.

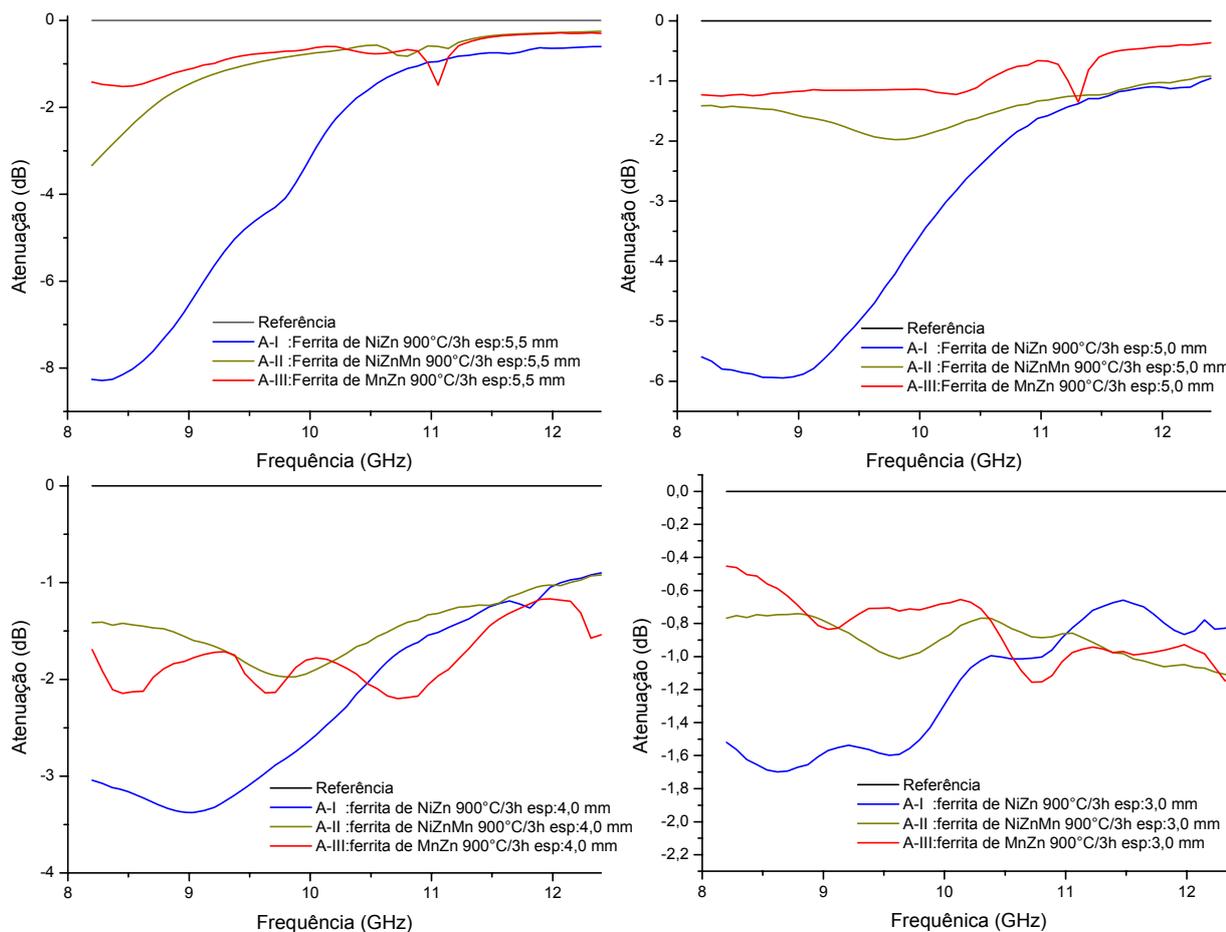


Figura 4.6.8: Comparação entre as curvas de refletividade das composições A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.

Tabela 4.6.2: Atenuação média, absorção da radiação incidente, magnetização de saturação (Ms), tamanhos médios de cristaltos (Tc) e porcentagem de fase ferrita nas amostras A-I, A-II e A-III calcinadas a 900°C/3h.

Composição	Atenuação média em dB (valores aproximados)	Absorção da radiação incidente (%)	Ms (Am ² /Kg)	Tc (nm)	% fase ferrita
A-I	~ -8	85	73	285	100
A-II	~ -3	54	46	160	82
A-III	~ -2	39	3	508	69

Na **Figura 4.6.9** podem ser visualizadas as curvas de refletividade em função da frequência para as amostras A-I (ferritas de NiZn) calcinadas a 1100°C/3h em diferentes espessuras. Do mesmo modo que ocorreu na amostra de composição A-I calcinada a 900°C/3h, o maior valor de atenuação foi registrado na amostra de espessura 5,5 mm, com uma absorção de -16,01

dB (97,5%) na região de 8,2 GHz (início da banda X). Não é possível a visualização da saturação da atenuação desse material, que pode apresentar maior absorção em frequências inferiores. Ao longo da banda X a atenuação diminui até -1 dB. A espessura de 5,0 mm apresenta atenuação máxima de -11,88 dB (93,5%) na região de 8,7 GHz. A diminuição da espessura para 4,0 mm diminui a atenuação para -5,88 dB (74,17%), isto representa uma diminuição de 20,33% em relação a espessura 5,5 mm, no entanto, mesmo tendo diminuição da atenuação, esta espessura mostra um comportamento de absorvedor de banda larga mantendo aproximadamente a absorção em parte da banda X, enquanto que a espessura de 5,5 mm e 5,0 mm mostram um comportamento de absorvedor de banda estreita, ou seja, a ressonância magnética ocorre em uma frequência específica. A espessura de 3,0 mm tem atenuação por volta de -2,56 dB (44,5%) também mantendo-se praticamente inalterada ao longo da frequência de 8,2 a 12,4 GHz.

Houve aumento de aproximadamente 10% na absorção do material em relação a mesma amostra calcinada a 900°C com esta mesma espessura. Isto ocorre porque, a medida que a temperatura se eleva, ocorre o aumento considerável no tamanho médio dos cristalitos (obtidos por Rietveld), aumentando cerca de quatro vezes seu tamanho médio, variando de 285 nm para 1,03 nm. Como visto na abordagem magnética o aumento no tamanho médio dos cristalitos provoca a formação de multidomínios, gerando aumento da magnetização e interferindo na propriedade absorvedora do material.

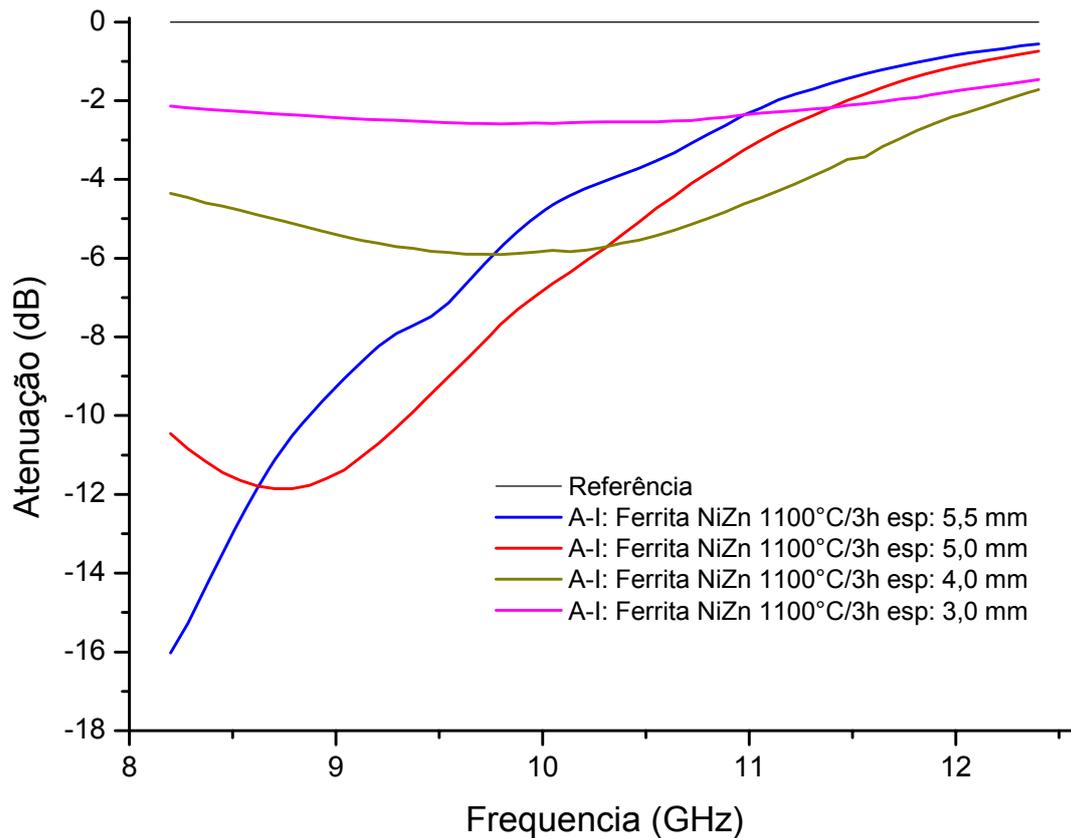


Figura 4.6.9: Curvas de Refletividade das amostras de composição A-I (ferritas de NiZn) calcinadas a 1100°C/3h.

A **Figura 4.6.10**, mostra as curvas de refletividade das amostras All (ferritas NiZnMn) calcinadas a 1100°C/3h. A espessura de 5,5 mm obteve atenuação em aproximadamente -7 dB (80%) na frequência de 8,2 GHz mostrando a mesma tendência da amostra calcinada a 900°C de absorver em frequências inferiores a banda X. A diminuição da espessura para 5,0, 4,0 e 3,0 mm provoca a redução da atenuação para $-4,91$ dB (67,7%), $-2,29$ dB (40,9%) e $-1,05$ dB (21,5%). A espessura de 5,0 mm apresenta curva absorvedora em “U” na região 8,3 GHz, enquanto que a espessura de 4,0 mm apresenta perfil absorvedor de banda larga, permanecendo por mais tempo inalterado ao longo da banda X. Houve um aumento considerável na atenuação desta amostra em relação a temperatura de calcinação de 900°C/3h, aumentando a atenuação em cerca de 26%. De acordo com a difração de raios X esta amostra calcinada a 1100°C/3h, apresentou 100% de fase ferrita, enquanto a mesma amostra calcinada a 900°C/3h apresentou 18% de fase hematita, interferindo na absorção do material.

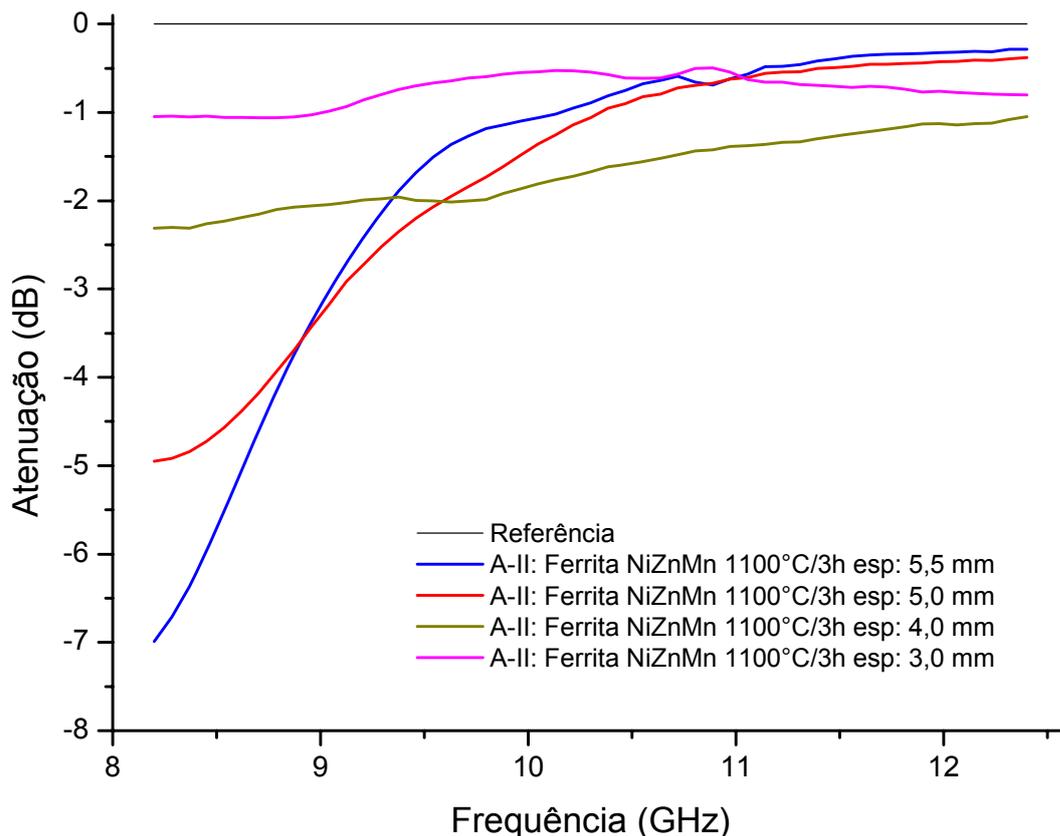


Figura 4.6.10: Curvas de Refletividade das amostras de composição A-II (ferritas de NiZnMn) calcinadas a 1100°C/3h.

Na **Figura 4.6.11** têm-se as curvas das amostras A-III calcinadas a 1100°C/3h. A espessura de 5,5 mm apresenta atenuação máxima em -3,31 dB (51%), apenas na região inicial da banda X, com tendência a absorver em uma região inferior a 8 GHz. As espessuras de 5,5 e 5,0 mm apresentam curvas absorvedoras em “V”, ou seja, banda estreita, com atenuações máximas em aproximadamente -1,96 dB (36,3%) na região de 11,2 GHz e -0,94 dB (19,4 %) na região de 11,7 GHz, respectivamente. As espessuras de 4,0 e 3,0 mm mostraram um comportamento de absorvedor de banda larga embora com menor atenuação que a espessura de 5,5 mm, apresentando atenuação de aproximadamente -1,83 dB (34,4%) e -1 dB (21%), por quase toda a banda X.

Não houve grandes mudanças na atenuação deste material relacionando às temperaturas de calcinação de 900 e 1100°C/3h, mesmo tendo ocorrido à diminuição da fase hematita e o aumento da magnetização deste material com o aumento da temperatura de calcinação, visto por Rietveld e pelos ciclos de histereses (**Tabelas 4.3.4 e 4.5.4**).

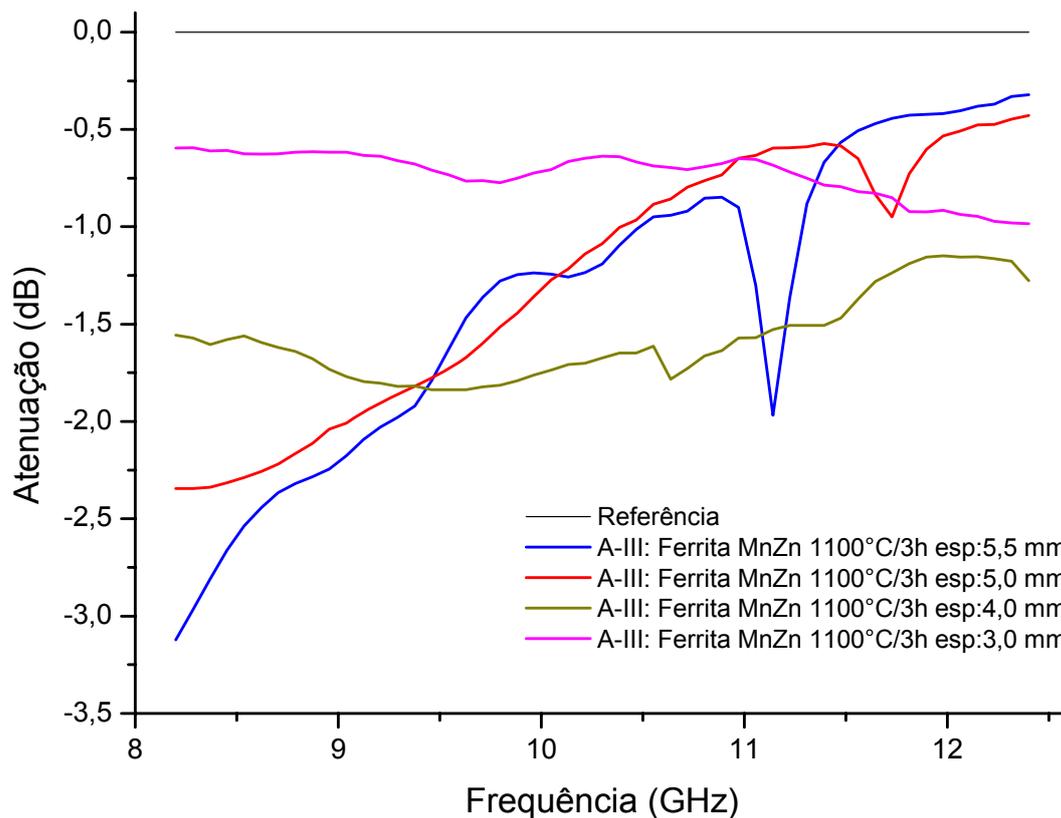


Figura 4.6.11: Curvas de Refletividade da composição A-III (ferrita de MnZn) calcinada a 1100°C/3h.

A **Figura 4.6.12** mostra a comparação entre as curvas de refletividade das composições A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100C/3h. Pode-se observar que a amostra A-I obteve o melhor desempenho absorvedor em todas as espessuras estudadas. Analisando os dados da **Tabela 4.6.3** pode-se observar que a eficiência na atenuação da onda magnética incidente repete-se em todas as temperaturas de calcinação. Ou seja, a composição A-I, mostra em todas as temperaturas de calcinação estudadas, um melhor desempenho como material absorvedor, com atenuação de 98% da onda eletromagnética incidente quando calcinado a 1100°C/3h. As composições A-II e A-III apresentaram, nesta temperatura de calcinação, atenuações de 80 e 50%, respectivamente. Correlacionando os dados de refletividade, com os obtidos nas curvas de histereses e na análise por Rietveld, podem verificar que as amostras apresentaram atenuações concordantes, observando que a porcentagem de absorção aumentou de acordo com a magnetização do material, mesmo os ensaios de magnetização tendo sido efetuado em baixa frequência. A granulometria aumentou consideravelmente em relação a temperatura de

900°C, isto contribuiu para o aumento dos parâmetros magnéticos e em conseqüência, melhor refletividade. O aumento na porcentagem de fase ferrita nas composições A-I e A-II também contribui para a otimização das características absorvedoras do material. No entanto, para a amostra A-III ainda não foi possível uma conclusão no seu comportamento, uma vez que a magnetização teve um aumento significativo, mas as características absorvedoras tiveram apenas um sensível aumento.

É importante observar que a eficiência na atenuação é muito dependente da composição química e do posicionamento dos átomos no retículo cristalino, gerando ferritas com boas propriedades absorvedoras. Até o momento, os estudos aqui apresentados mostram que o método de síntese utilizado foi eficiente na formulação de ferritas absorvedoras de radiação eletromagnética.

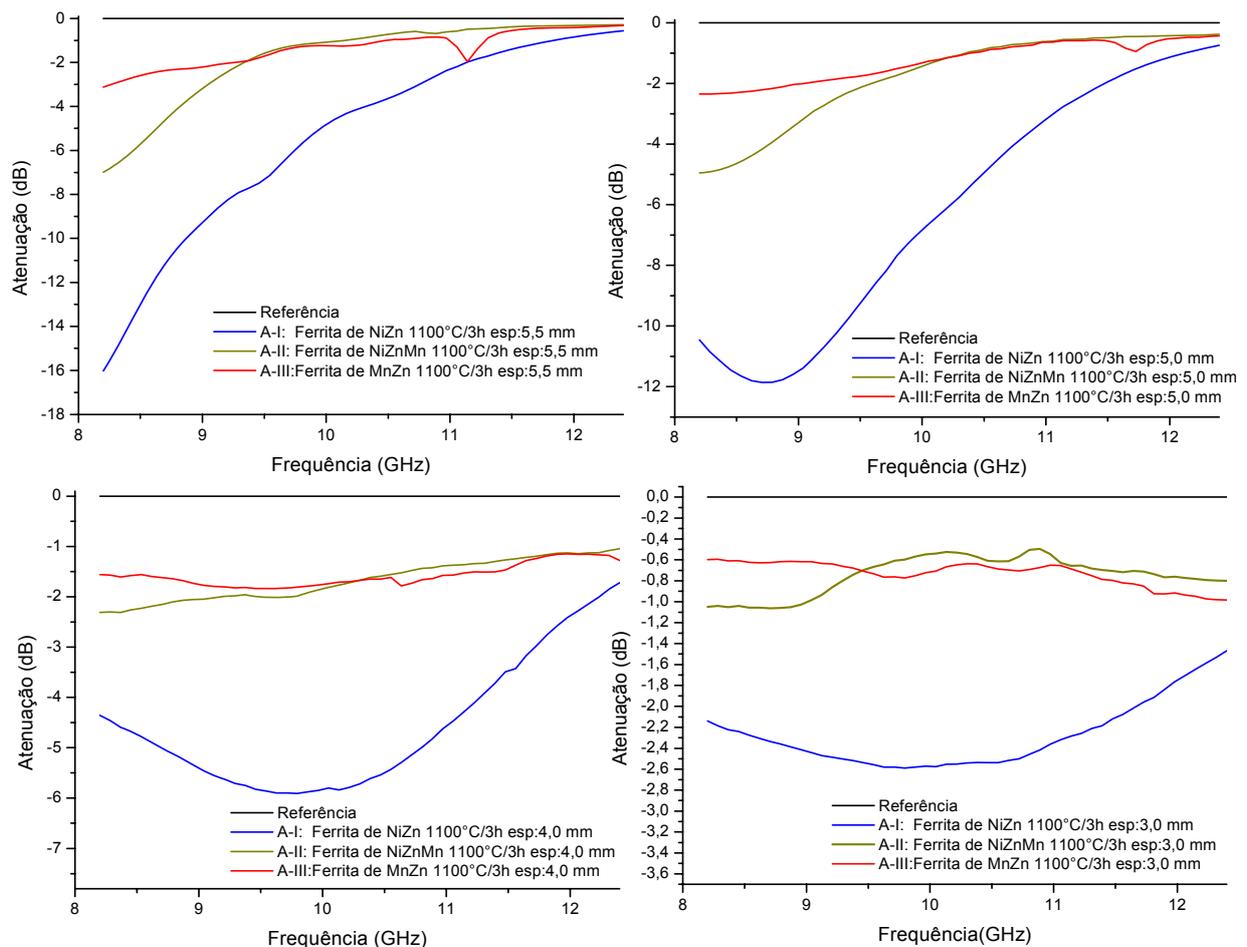


Figura 4.6.12: Comparação entre as curvas de refletividade das composições A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h.

Tabela 4.6.3: Atenuação média, absorção da radiação incidente, magnetização de saturação (M_s), tamanhos médios de cristalitos (T_c) e porcentagem de fase ferrita nas amostras A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h.

Composição	Atenuação média em dB (valores aproximados)	Absorção da radiação incidente (%)	M_s ($A m^2/Kg$)	T_c (nm)	% fase ferrita
A-I	~ -16	98	86	1,03	95
A-II	~ -7	80	48	0,61	100
A-III	~ -3	50	31	1,14	88

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Família B

Ferrita de composição



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES – FAMÍLIA B

5.1 ANÁLISE TERMIGRAVIMÉTRICA (TGA)

Na **Figura 5.1.1** pode ser observada as curvas termogravimétricas das amostras da família B, denominadas B-I, B-II e B-III que representam, respectivamente, as ferrita de NiMg, NiCuZn e NiCuZnMg nas razões estequiométricas $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ para $x=0,5$ e $Ni_{0,2-x}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Mg_x$, para $x=0$ e $x=0,08$. As análises térmicas foram realizadas nas amostras calcinadas a $350^\circ C/3h$, as curvas mostram informações semelhantes sobre o mecanismo de decomposição das amostras, salvo por algumas individualidades observadas para cada ferrita. Para a amostra B-I, observa-se que a degradação da matéria orgânica ocorre em duas etapas. A primeira etapa de degradação ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente $200^\circ C$ estando relacionada a volatilização de moléculas de água reabsorvidas no material, considerando que a análise foi feita no material calcinado a $350^\circ C$. A segunda etapa de degradação apresenta uma perda de massa mais acentuada entre 200 e $400^\circ C$, referente à decomposição de orgânicos voláteis como nitratos e carbonatos. Acima desta temperatura ocorre a formação dos óxidos dando origem à estrutura cristalina da ferrita, comprovado por difração de raios X.

As curvas TGA das amostras B-II e B-III apresentam características semelhantes, podendo ser analisadas conjuntamente. As mesmas apresentam estágios degradativos divididos em três etapas. A primeira etapa de degradação ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente $250^\circ C$. Este início de decomposição é atribuído a saída de água residual e/ou estrutural, como já mencionado antes, o material da análise já havia sido calcinado a $350^\circ C$, portanto a perda de massa é atribuída a saída de água estrutural ou reabsorvida pelo material, uma vez que o mesmo foi armazenado em temperatura ambiente, o que facilita a adsorção de água. O segundo estágio degradativo ocorre entre as temperaturas de 250 e $400^\circ C$, sendo esta decomposição atribuída a saída de orgânicos voláteis tais como: NO , NO_2 , CO_2 , CO e H_2 . A terceira etapa de degradação ocorre em um maior intervalo

de temperatura, entre 550 e 800°C, esta etapa está relacionada à volatilização dos últimos traços de matéria orgânica ainda existente no material e a formação da fase 100% cristalina. Para estas duas amostras é observado, em aproximadamente 1000°C, um discreto pico endotérmico, acompanhado de um leve aumento de massa, de acordo com a literatura o cobre pode sofrer redução de Cu^{2+} para Cu^{1+} , ocasionando ganho de massa no material.

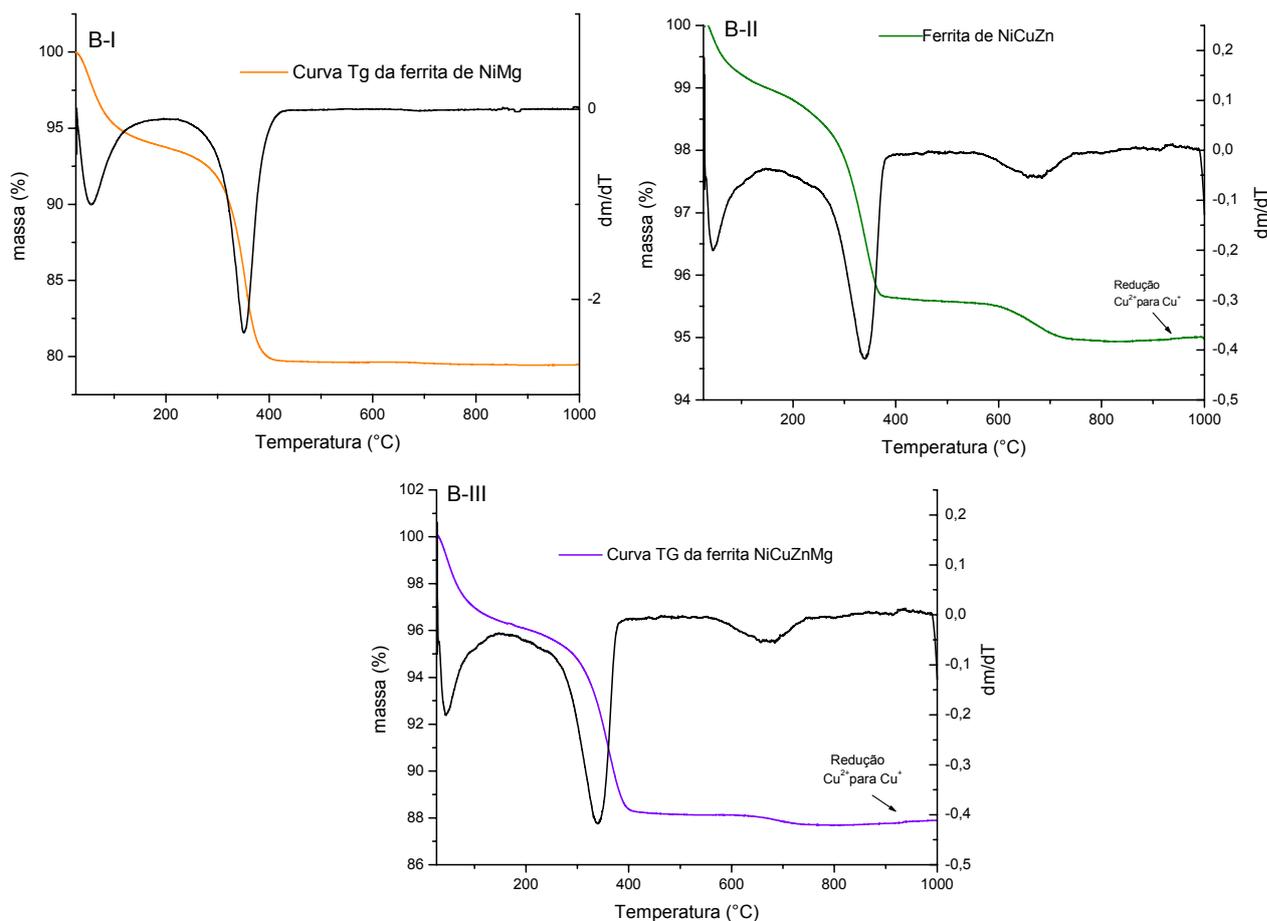


Figura 5.1.1: Análise termogravimétrica das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.

O rendimento cerâmico obtido para cada ferrita é destacado na **Tabela 5.1.1**. Pode-se perceber, de acordo com os dados observados na tabela, que a amostra B-I apresenta o menor rendimento cerâmico, aproximadamente 79,40%. As amostras B-II e B-III apresentaram rendimento cerâmico de 94,99 e 87,91%, respectivamente. A amostra B-I teve a decomposição de sua matéria orgânica mais rápida em relação às demais amostras, o que pode estar

relacionado ao número de componentes químicos na ferrita. Muitos componentes na mesma ferrita podem gerar aumento na concorrência por posições tetraédricas e octaédricas, o que pode provocar aumento da temperatura de formação da fase cristalina.

Tabela 5.1.1: Rendimento cerâmico das ferritas.

Amostras	Rendimento Cerâmico (%)
B-I	79,40
B-II	94,99
B-III	87,91

5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A **Figura 5.2.1** mostra as análises de infravermelho na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} das amostras B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h. Analisando os espectros pode-se observar um comportamento semelhante para as três composições em estudo. Uma banda larga é observada em aproximadamente 3407 cm^{-1} estando relacionada a estiramento de grupos OH^- dos citratos precursores e de moléculas de água adsorvida no sistema durante a estocagem do material. Uma banda de absorção em 1621 cm^{-1} confirma a presença de água indicando a deformação axial do grupo H-O-H. Em aproximadamente 2332 cm^{-1} observa-se a deformação de moléculas de CO_2 . O estiramento C=O do grupo carboxilato (CO_2^-) é observado por volta de 1384 cm^{-1} .

As bandas na região entre 1000 e 400 cm^{-1} são usualmente caracterizadas por vibrações de íons na rede cristalina de materiais cerâmicos. As principais bandas neste intervalo referentes à estrutura da ferrita ocorrem próximas de 580 e 400 cm^{-1} , correspondendo aos estiramentos vibracionais dos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura cúbica ferrimagnética. O estiramento mais intenso ocorre geralmente no intervalo entre 600 – 550 cm^{-1} correspondendo a vibrações intrínsecas do metal nos sítios tetraédricos ($M_{\text{tetraédrico}} \leftrightarrow O$). Outro estiramento menos intenso ocorre, geralmente, por volta

de $450 - 385 \text{ cm}^{-1}$, estando relacionado a vibrações do metal nos sítios octaédricos ($M_{\text{octaédrico}} \leftrightarrow O$). De acordo com a literatura a vibração no sítio tetraédrico é mais intensa em relação ao sítio octaédrico, devido aos valores atribuídos ao comprimento de ligação mais curto nos tetraedros em relação aos octaedros^(101,102).

Nas análises de infravermelho deste trabalho não é possível a visualização da banda referente a vibração do metal no sítio octaédrico, uma vez que as análises foram realizadas na faixa de $4000 \text{ a } 500 \text{ cm}^{-1}$. O estiramento do metal no sítio tetraédrico é visualizado através de uma banda em aproximadamente 584 cm^{-1} .

A **Tabela 5.2.1** indica os estiramentos e deformações encontrados nos espectros e suas respectivas atribuições.

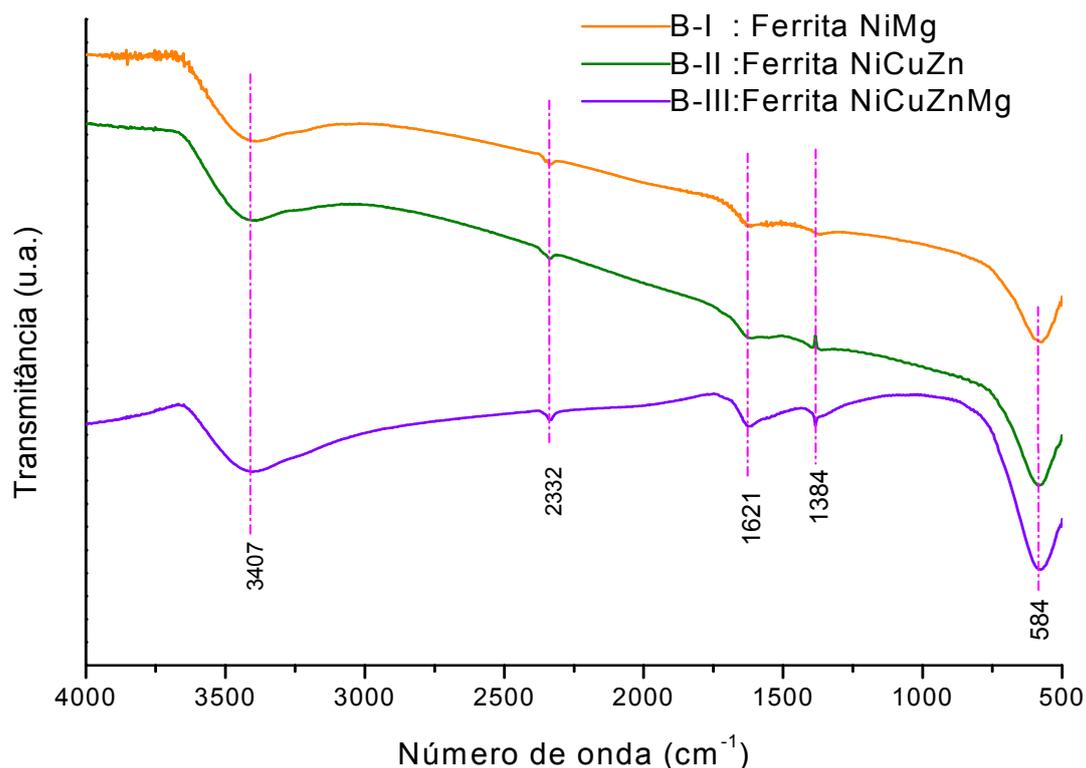


Figura 5.2.1: Espectroscopia na região do infravermelho para as amostras de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Tabela 5.2.1: Relação entre as regiões espectroscópicas onde foram encontradas as bandas de infravermelho e suas respectivas atribuições.

<i>N° de Onda (cm⁻¹) (observado neste trabalho) [91, 101]</i>	<i>Atribuição</i>	<i>N° de Onda (cm⁻¹) (literatura)</i>
~3407	vO-H (H ₂ O)	3600 – 3200
~2332	δCO ₂	2900 – 1450
~1621	δH-O-H	1595 – 1645
~1384	vCO ₂	1560 – 1350
~584	$M_{tetraédrico} \leftrightarrow O$	600 – 550
Não observado	$M_{octaédrico} \leftrightarrow O$	450 – 385

v: estiramento, δ: deformação axial

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As ferritas de composição B-I, B-II e B-III foram identificadas quanto a sua estrutura cristalina pela análise dos padrões de raios X. A Figura 5.3.1, mostra os difratogramas de raios X das amostras de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h. Nesta temperatura todas as composições apresentam formação de fase única do tipo espinélio, caracterizada pelo pico principal da fase cúbica espinélio em $2\theta=35,5^\circ$.

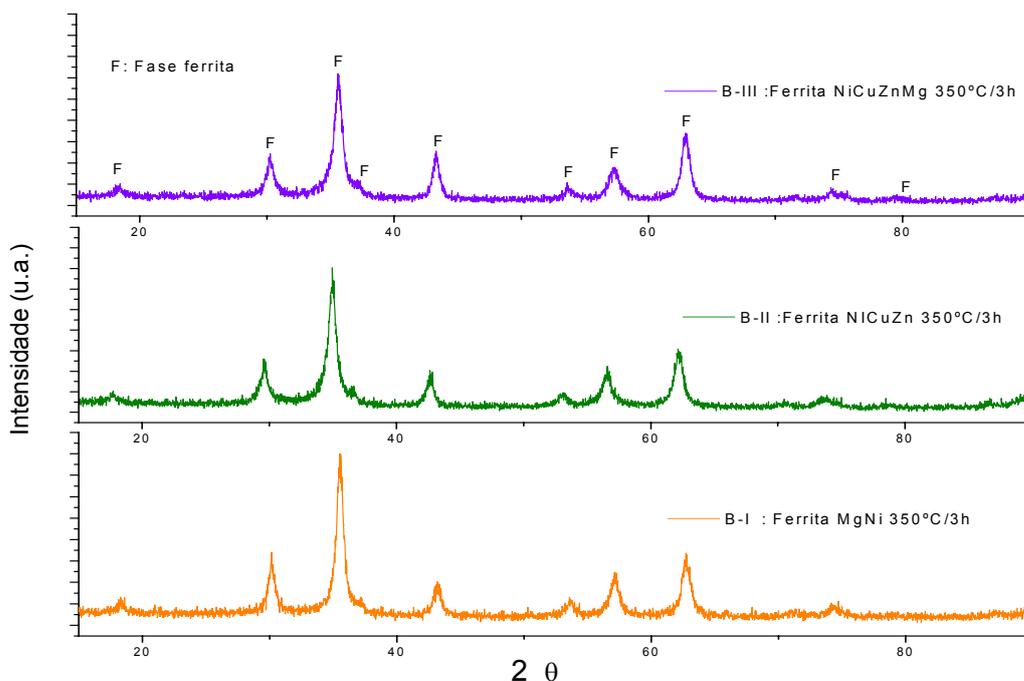


Figura 5.3.1: Difratogramas de raios X das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.

Os dados obtidos a partir dos difratogramas de raios X foram tratados matematicamente pela técnica de refinamento de Rietveld, onde tornou-se possível extrair informações detalhadas sobre os parâmetros da estrutura cristalina das ferritas processadas.

A análise por Rietveld confirma a formação da fase única do tipo espinélio para todas as composições estudadas. A imagem da **Figura 5.3.2** indica os picos da ferrita em relação a um padrão, sendo observada boa concordância entre os picos experimentais e o espectro teórico. Na **Tabela 5.3.1** observa-se os dados obtidos a partir do refinamento. Os valores médios de cristalitos foram de 17,68, 16,70 e 13,40 nm para as ferritas de NiMg, NiCuZn e NiCuZnMg, respectivamente. De acordo com os picos de raios X, a amostra B-I, mostrou picos mais bem definidos em relação às outras duas composições, o que justifica maior tamanho de cristalito. Isto também foi observado por TGA, visto que a amostra B-I teve decomposição da matéria orgânica mais rápida em relação à amostra B-II e B-III. O padrão de DRX da amostra B-III mostra picos mais alargados, o que indica menor organização do sistema cristalino, ou seja, menor tamanho de cristalito.

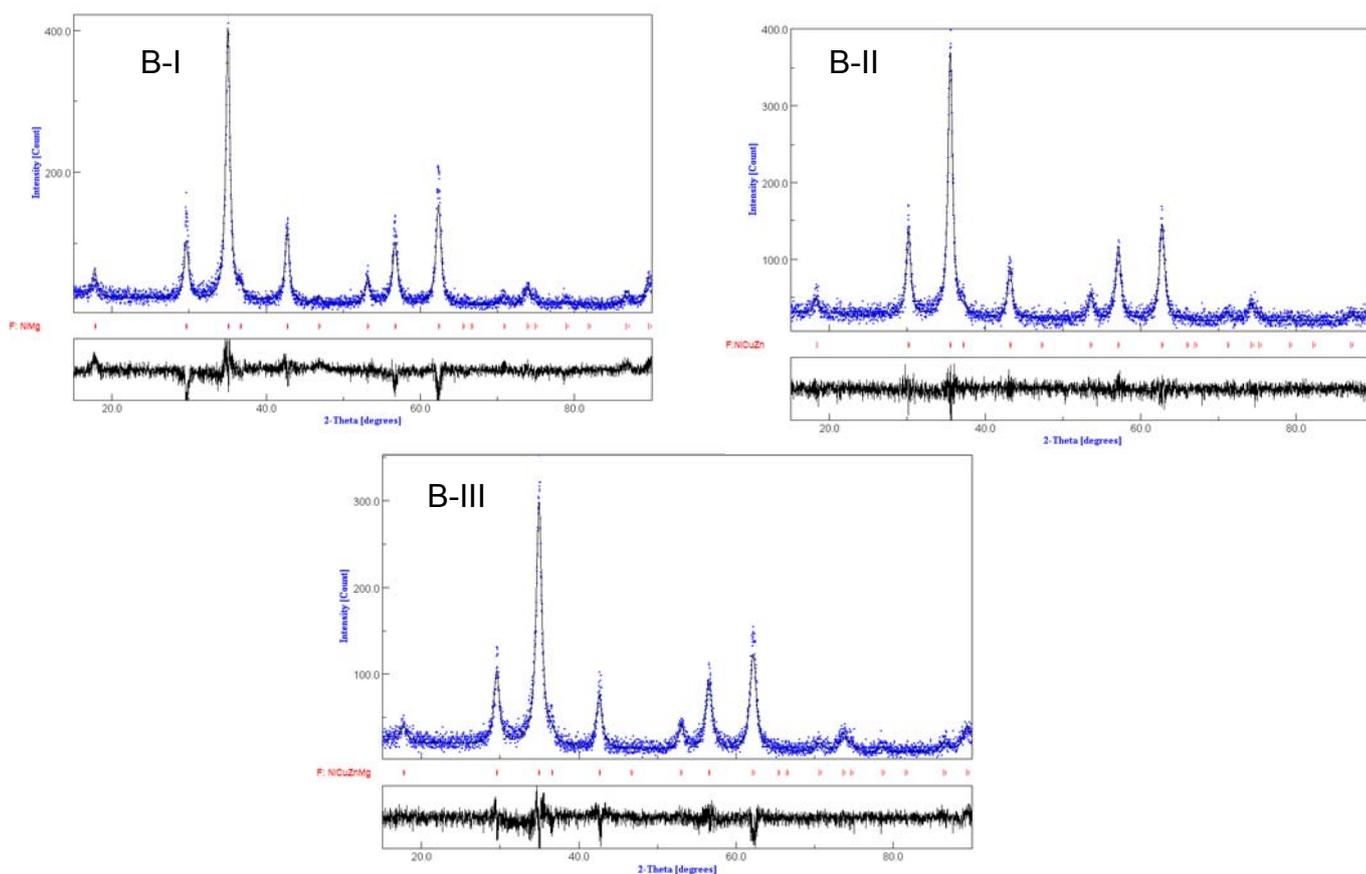


Figura 5.3.2: Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.

Conforme mencionado anteriormente, os parâmetros R_{exp} , R_w , R_{nw} , Sig e R_B são relativos ao progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e o calculado. Dentre eles, o Sig , chamado de índice de qualidade do refinamento (“Goodness off fit”) e o R_w são os de maior significância. Segundo Casagrande ⁽¹⁰⁷⁾, o Sig inclui o número de variáveis sob refinamento, valores de $Sig \leq 1,3$ são satisfatório. O parâmetro R_w indica o número de convergências, são aceitáveis valores entre 10 e 20.

Tabela 5.3.1: Dados do refinamento de Rietveld das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.

Ferrita	% de fase	a (Å)	Tc (nm)	R _w	Sig
B-I	100	8,35	17,68 ± 0,84	20,02	1,12
B-II	100	8,39	16,70 ± 2,14	18,24	1,08
B-III	100	8,37	14,53 ± 1,32	20,08	1,14

A **Figura 5.3.3** mostra o difratograma de raios X das amostras de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h sem controle da atmosfera de queima (em ar). A mesma fase observada na temperatura de 350°C/3h, repete-se na temperatura de 500°C/3h, ou seja, a precipitação da fase única do tipo espinélio das ferritas de NiMg, NiCuZn e NiCuZnMg, respectivamente, B-I, B-II e B-III.

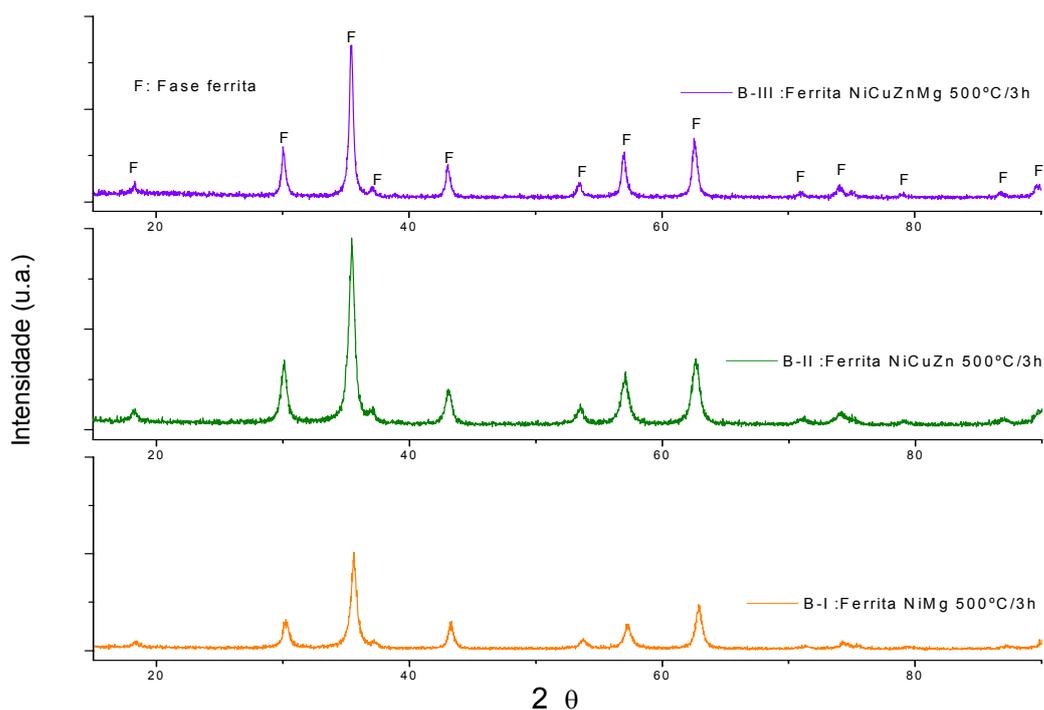


Figura 5.3.3: Difratograma de raios X das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h.

As amostras sintetizadas foram quantificadas pelo método matemático de Rietveld. Na **Tabela 5.3.2** encontra-se os dados do refinamento. Observa-se formação de 100% da fase ferrita para as três composições, o tamanho médio

dos cristalitos variam de 21,20; 36,40 e 29,76 nm para as amostras B-I, B-II e B-III, respectivamente. De acordo com os picos de raios X, as ferritas de NiCuZn (B-II) e NiCuZnMg (B-III) apresentam picos mais bem definidos em relação a ferrita de NiMg (B-I), justificados pela diferença no tamanho médio dos cristais.

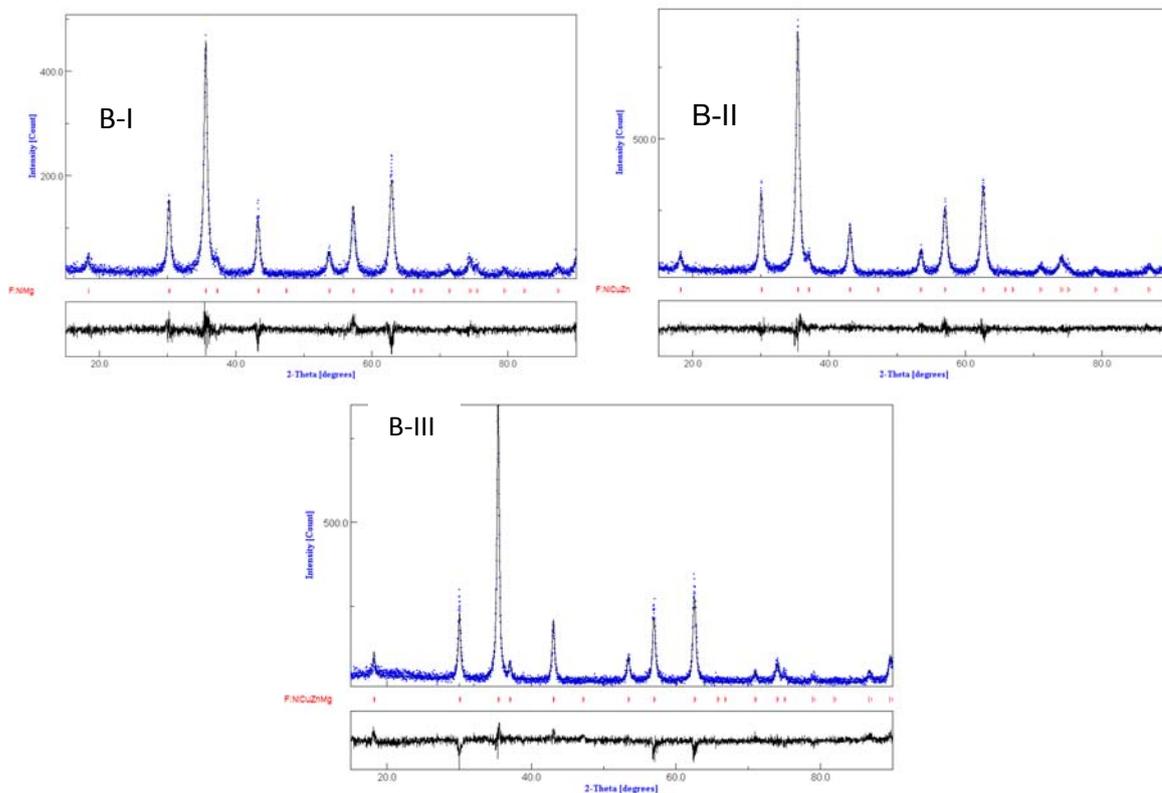


Figura 5.3.4: Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h.

Tabela 5.3.2: Dados do refinamento de Rietveld das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h.

Ferrita	% de fase	a (Å)	T_c (nm)	R_w	Sig
B-I	100	8,35	$21,20 \pm 1,73$	23,36	1,17
B-II	100	8,39	$36,40 \pm 2,11$	14,63	1,10
B-III	100	8,38	$29,76 \pm 1,22$	18,24	1,24

A **Figura 5.3.5** mostra o difratograma de raios X das amostras de composição B-I, B-II e B-II calcinadas a 900°C. O aumento da temperatura de calcinação, aumenta o efeito cinético entre os cristais, gerando maior efeito de

difusão e, conseqüentemente, aumento no tamanho das partículas, podendo ser observado na difração de raios X através dos picos mais bem definidos em relação a temperaturas mais baixas. De acordo com a análise TGA, nesta temperatura de calcinação toda a matéria orgânica remanescente dos citratos precursores foi decomposta, rendendo a fase cerâmica 100% cristalina. As amostras foram calcinadas sem controle de fluxo, ou seja, a pirólise foi feita em ar.

Silva ⁽¹⁰⁸⁾ sintetizou ferritas do sistema $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ variando a concentração de x entre 0,2 e 0,7, utilizando o método do citrato precursor. Para a temperatura de 900°C/3h ele obteve para todas as composições estudadas, uma mistura de fases ferrita e hematita.

De acordo com o difratograma de raios X apresentado na Figura 5.3.5, pode-se observar a formação de fase única do tipo espinélio apenas para a composição B-I (ferrita de NiMg). Nenhuma das composições estudadas apresentou formação de fase hematita, comum em altas temperaturas de calcinação. O diferencial usado na síntese das ferritas deste trabalho, foi o controle da taxa de resfriamento. As ferritas são muito sensíveis a variações bruscas de temperatura, daí a necessidade comprovada do controle da temperatura de resfriamento. Para as amostras de composição B-II (ferrita de NiCuZn) e B-III (ferrita de NiCuZnMg) é observada, além da formação da fase ferrita, a formação também da fase óxido de cobre, CuO. Rahman et al ⁽⁶²⁾ sintetizaram ferritas de NiCuZn variando a concentração de cobre na estrutura. A precipitação da fase CuO ocorreu em amostras com concentração de cobre superior a 0,25 mol % e em temperatura de 1000°C, estando de acordo com estes resultados.

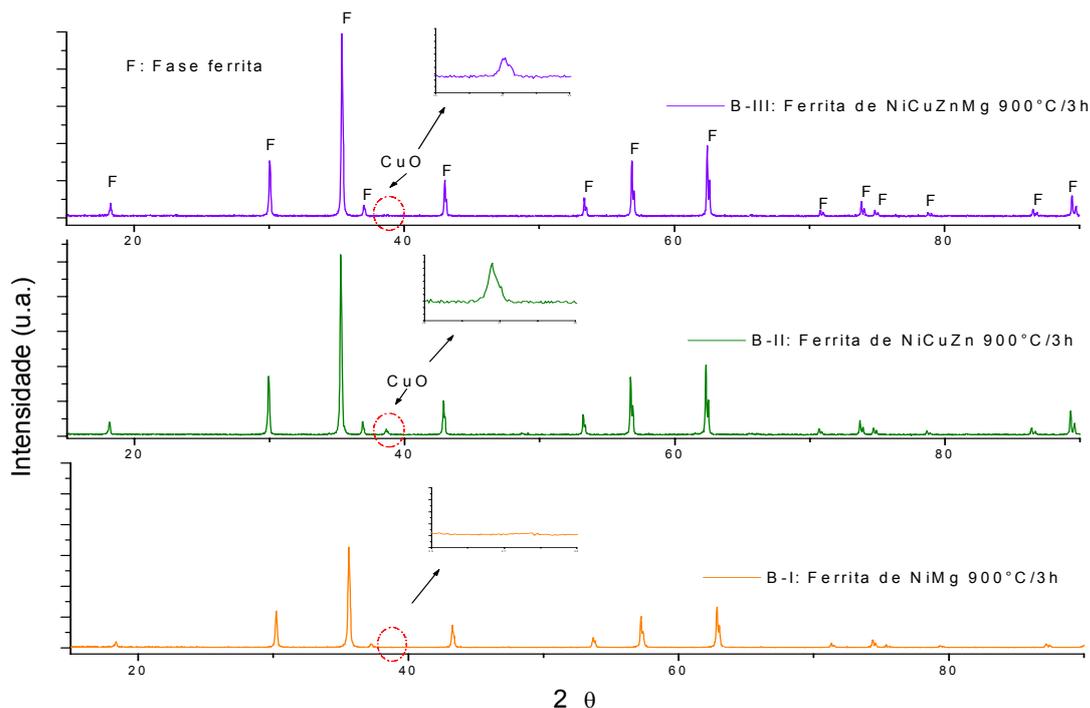


Figura 5.3.5: Difratoograma de raios X das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h.

Na **Figura 5.3.6** encontra-se o refinamento de Rietveld para as amostras B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h. O refinamento quantificou as fases obtidas, confirmando a formação de 100% de fase única do tipo espinélio para a composição B-I. A composição B-II apresentou 97% de formação de fase ferrita e 3% correspondem a formação da fase CuO, a composição B-III apresentou 99,2% de fase ferrita, com 0,8% de fase CuO. A **Tabela 5.3.3** mostra os parâmetros extraídos do refinamento, como já era esperado o tamanho dos cristallitos aumentaram linearmente com o aumento da temperatura. Esse aumento relativo no tamanho dos cristais ocorre devido ao efeito de difusão entre os mesmos, que aumenta em altas temperaturas, favorecendo a coalescência entre os grãos, formando cristais maiores. Os tamanhos médios dos cristais das amostras B-I, B-II e B-III para a temperatura de calcinação de 900°C/3h foram de 177; 294 e 978 nm, respectivamente. Os tamanhos médios dos cristais concordam com os picos de raios X, ou seja, picos mais bem definidos justificam tamanhos de cristallitos maiores, existindo boa correlação no método de refinamento.

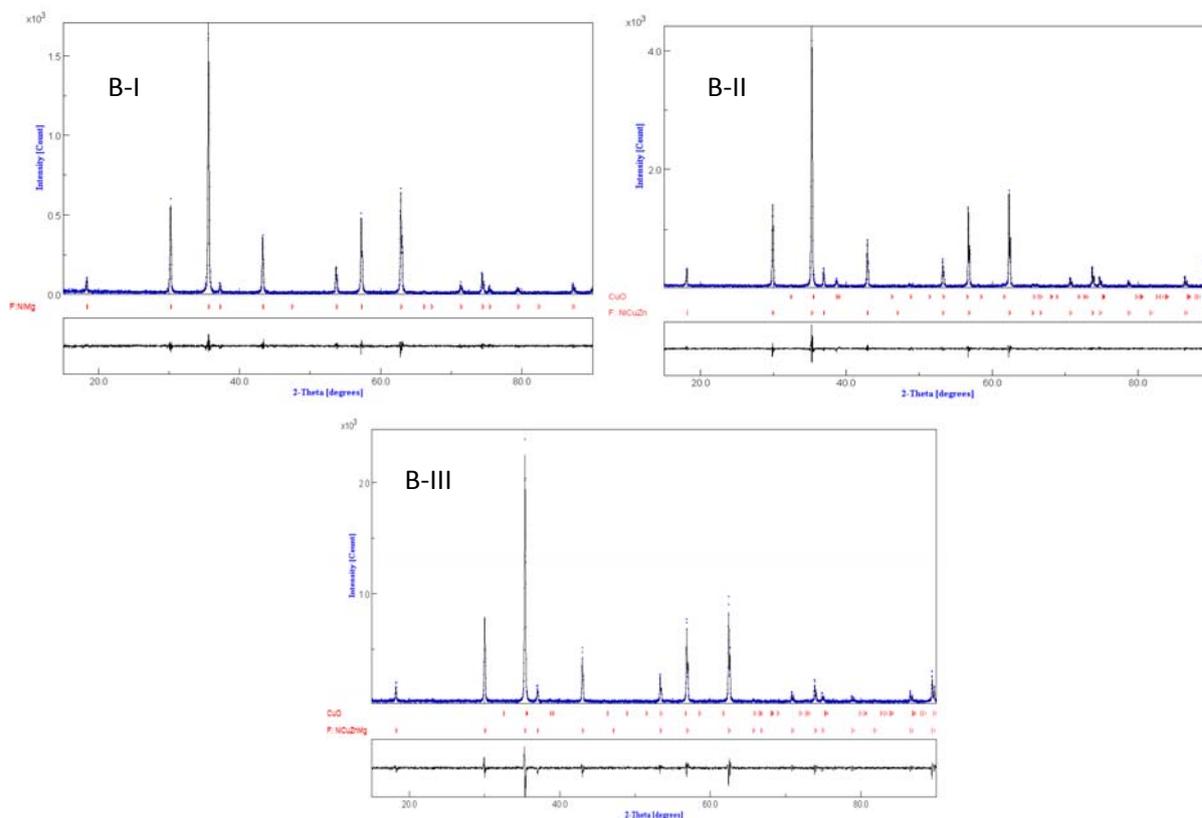


Figura 5.3.6: Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h.

Tabela 5.3.3: Dados do refinamento de Rietveld das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h.

	Fase	% de fase	Par. de rede a (Å)	Tc (nm)	R _w	Sig
B-I	Ferrita	100	8,36	177 ± 26	13,73	1,15
B-II	Ferrita	97	8,40	294 ± 82	16,96	1,11
	CuO	3	-	100 ± 8,5		
B-III	Ferrita	99,2	8,39	978 ± 59	18,04	1,16
	CuO	0,8	-	100 ± 11		

A **Figura 5.3.7** mostra o difratograma de raios X das amostras de composição B-I, B-II e B-II, calcinadas a 1100°C/3h. Novamente observa-se formação de fase única do tipo espinélio apenas para a composição B-I. A

composição B-II e B-III, Ferrita de NiCuZn e NiCuZnMg, apresenta uma pequena porcentagem de fase CuO.

Como já dito, o cobre sofre redução em aproximadamente 1000°C, favorecendo a formação da fase óxido de cobre. Os picos de DRX nesta temperatura são muito semelhantes à temperatura de 900°C/3h, isso porque a 900°C o sistema já atingiu 100% de cristalinidade, no entanto o efeito da temperatura de calcinação eleva ainda mais o tamanho dos grãos.

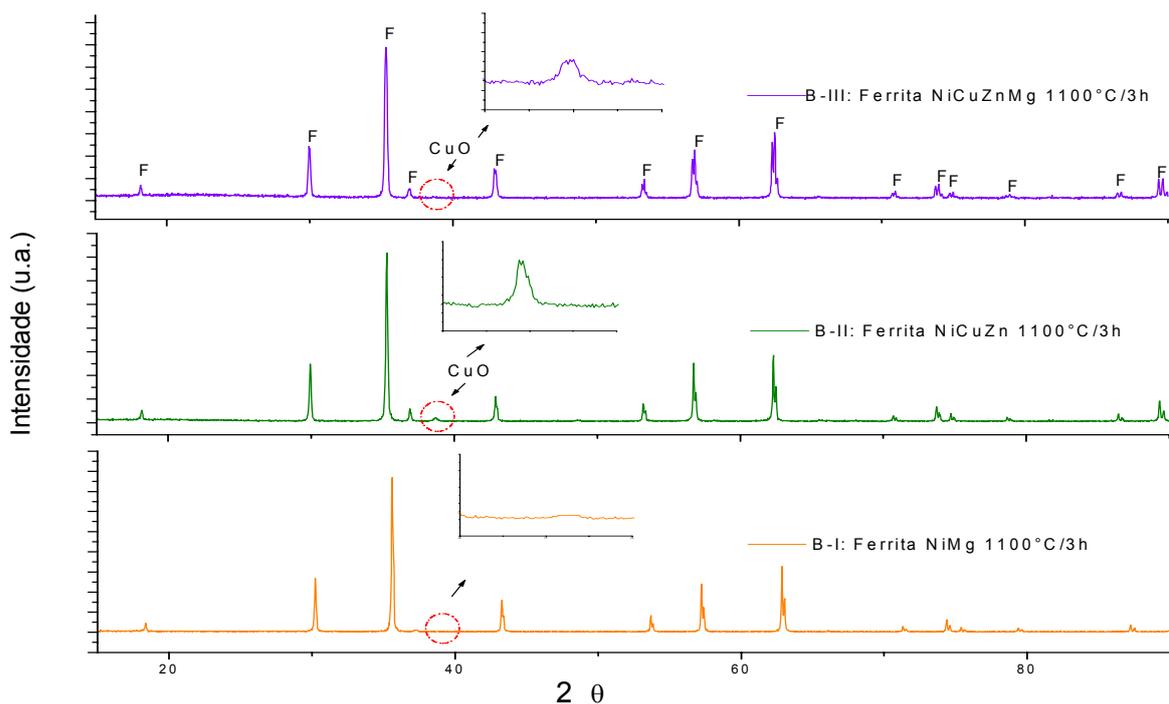


Figura 5.3.7: Difratograma de raios X das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 1100°C/3h.

A **Figura 5.3.8** mostra o refinamento por Rietveld para as amostras B-I, B-II e B-III calcinadas a 1100°C/3h. De acordo com a **Tabela 5.3.4** a fase única do tipo espinélio cúbica é confirmada para a composição B-I. Na composição B-II foi observado a formação de 97% da fase ferrita e 3% de fase CuO, já na amostra B-III foi identificada a formação de 99,2% de fase ferrita e 0,8% de fase CuO. Os tamanhos médios dos cristais aumentaram em relação à temperatura de 900°C, passando a apresentar 940,72 nm, 4,77 e 5,87 μm para as composições B-I, B-II e B-III, respectivamente. Durante a calcinação ocorre a tendência no sistema em atingir um estágio de menor energia livre na

superfície, buscando uma maior estabilidade. Esta estabilidade é acompanhada de uma redução na área de superfície que é gerada pelo aumento do tamanho das partículas, favorecendo uma maior densificação do pó.

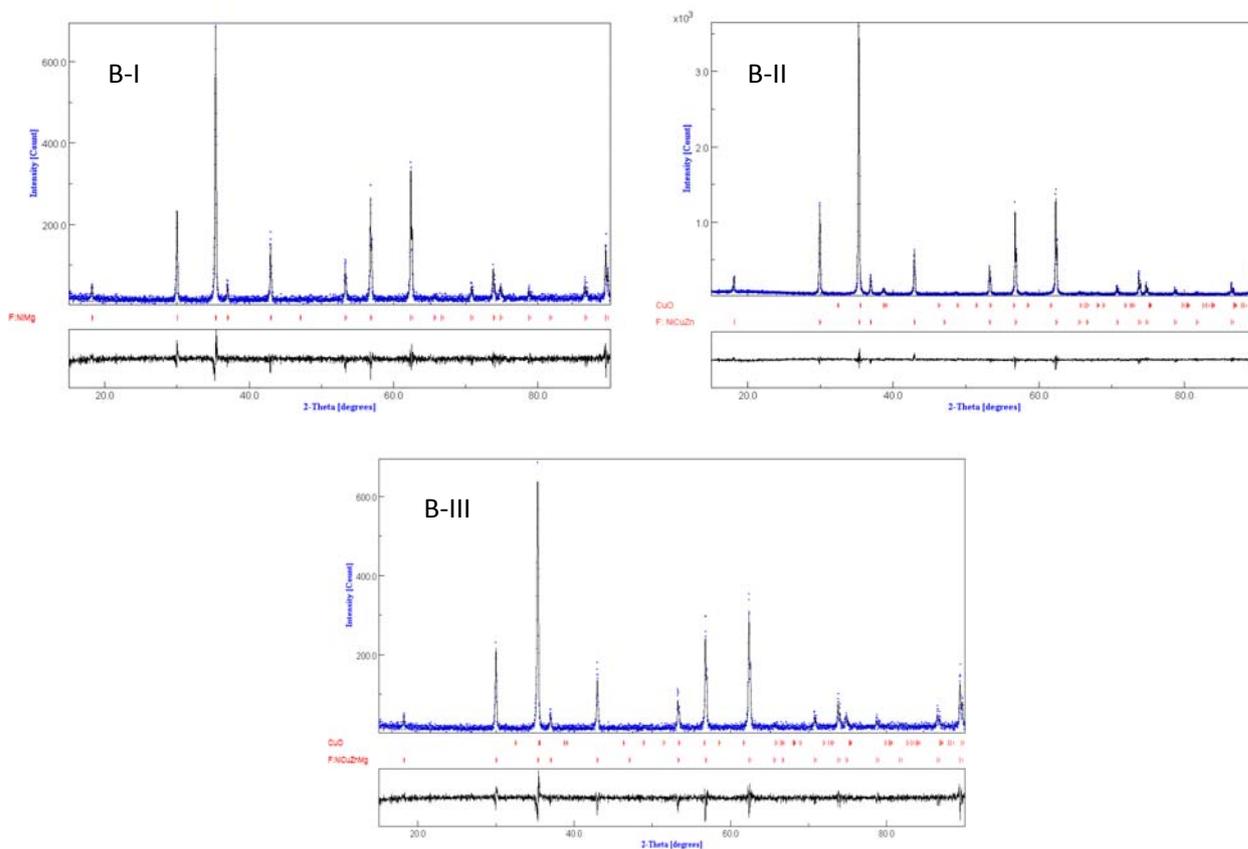


Figura 5.3.8: Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld para as ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 1100°C/3h.

Tabela 5.3.4: Dados do refinamento de Rietveld das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 1100°C/3h.

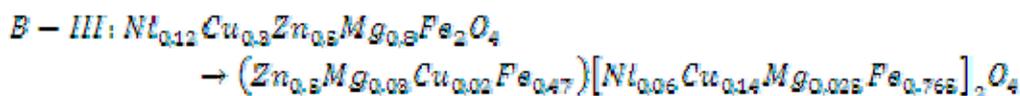
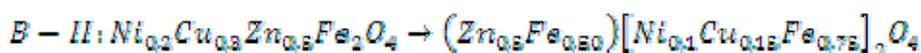
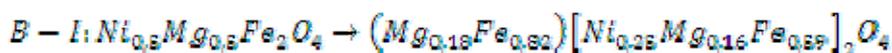
	<i>Fase</i>	<i>% fase</i>	<i>a (Å)</i>	<i>T_c (μm)</i>	<i>R_w</i>	<i>Sig</i>
B-I	Ferrita	100	8,36	0,94 ± 0,03	26,21	1,22
B-II	Ferrita	97	8,41	4,8 ± 0,07	14,62	1,23
	CuO	3	-	0,10 ± 0,08		
B-III	Ferrita	99,2	8,39	5,9 ± 0,05	24,52	1,16
	CuO	0,8	-	0,10 ± 0,09		

Na **Tabela 5.3.5** estão dispostos os dados obtidos mediante a análise por Rietveld referente a ocupação dos cátions nos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura cúbica com grupo espacial Fd-3m1. As posições indicadas pelo Rietveld são apenas uma estimativa feita pelo *software*, precisando ser atrelada a uma técnica como espectroscopia Mossbauer para que se tenha um resultado mais confiável. Uma ferrita do tipo espinélio normal apresenta o ferro ocupando apenas posições octaédricas e os cátions substituintes assumem posições tetraédricas, sendo assim representadas $(Me^{2+})[Fe^{3+}]O_4$. Em uma ferrita inversa os cátions substituintes assumem posições octaédricas, forçando a saída do ferro de posições octaédrica para posições tetraédricas, representadas da seguinte maneira, $(Fe^{3+})[Me^{2+}Fe^{3+}]O_4$.

Tabela 5.3.5: Parâmetros estruturais das amostras de composição B-I, B-II e B-III.

Átomos	Posições			Níveis de ocupação		
	x	y	Z	B-I	B-II	B-III
Fe (octaédrica)	0,62	0,62	0,62	0,590	0,750	0,765
Fe(tetraédrica)	0	0	0	0,820	0,500	0,470
Mg(octaédrica)	0,62	0,62	0,62	0,160	-	0,025
Mg(tetraédrica)	0	0	0	0,180	-	0,030
Zn(tetraédrica)	0	0	0	-	0,500	0,500
Ni(octaédrica)	0,62	0,62	0,62	0,250	0,100	0,060
Cu(octaédrica)	0,62	0,62	0,62	-	0,150	0,140
Cu(tetraédrica)	0	0	0	-	-	0,020

Portanto, a estrutura da fase ferrita para as composições B-I, B-II e B-III são:



Em que os elementos dentro dos parênteses, estão ocupando sítios tetraédricos, chamados de sítios A, e os elementos dentro dos colchetes, estão ocupando sítios octaédricos, que são chamados de sítios B. Nota-se que as amostras apresentam comportamento de espinélio normal e inverso, ou seja, os substituintes ocupam tanto posições tetraédricas quanto posições

octaédricas. Assim, fica claro que quanto maior a preferência dos substituintes por posições octaédricas, maior será a porcentagem de inversão da ferrita, pois isto deslocará maior quantidade de ferro para sítios tetraédricos.

A **Figura 5.3.9** mostra o gráfico da comparação entre o parâmetro de rede e as composições estudadas, B-I, B-II e B-III. Pode-se observar que o parâmetro de rede aumenta da composição B-I para a composição B-II e decresce da composição B-II para B-III. Isso ocorre porque na composição B-I estão presentes na ferrita os íons Ni e Mg com raios iônicos de 0,69 e 0,62 Å, respectivamente, na composição B-II os íons presentes são: Ni, Cu e Zn com raios iônicos de 0,69, 0,73 e 0,74 Å, respectivamente. Assim pode-se notar que como os íons Cu e Zn possuem raios iônicos maiores, aumenta o parâmetro de rede. Já na composição B-III, ocorre a substituição de íons Ni por íons Mg, o que explica a pequena diminuição no parâmetro de rede.

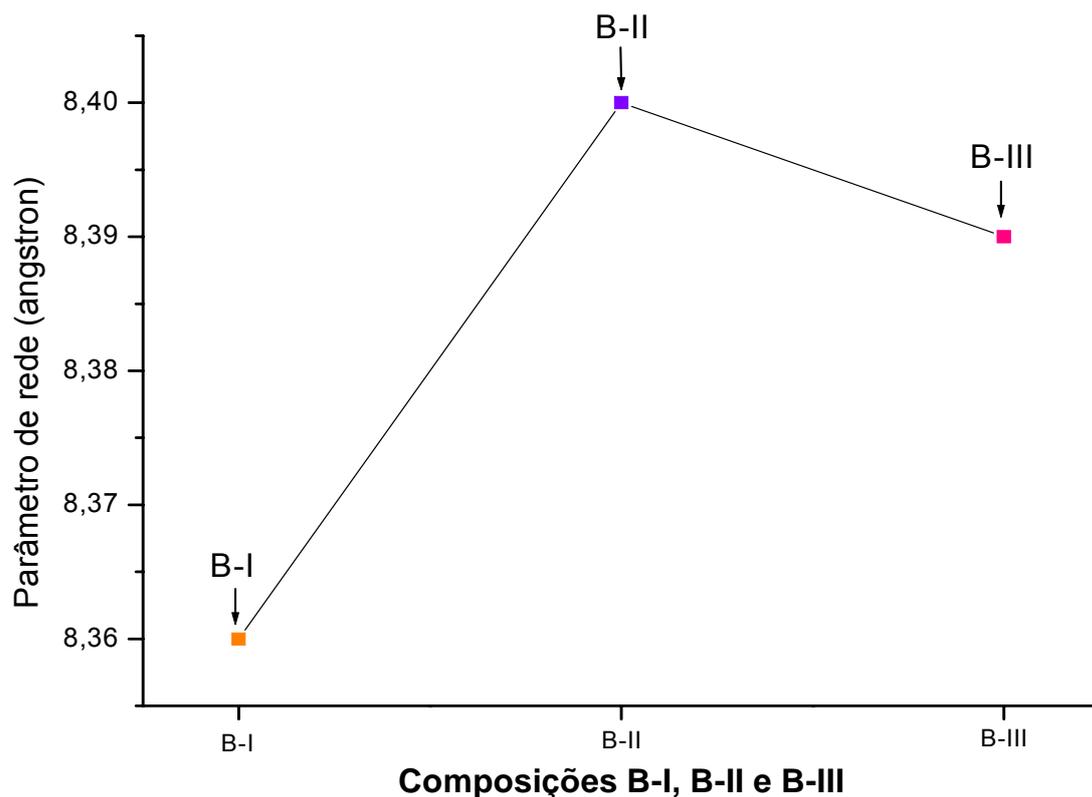


Figura 5.3.9: Parâmetro de rede em função das composições B-I, B-II e B-III.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na **Figura 5.4.1** pode-se observar a micrografia obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura da amostra B-I calcinada a 900°C/3h. A amostra apresenta tamanho de partículas em torno de 200 nm, com morfologia esférica e homogênea, formando macroaglomerados. Os aglomerados são constituídos por nanocristais que, por força de Van der Waals, permanecem unidos formando uma profusão de partículas. Conforme o refinamento por Rietveld os cristais da composição B-I apresentaram, nesta temperatura de calcinação, tamanho médio de 177 ± 26 nm, concordando com a análise de microscopia.

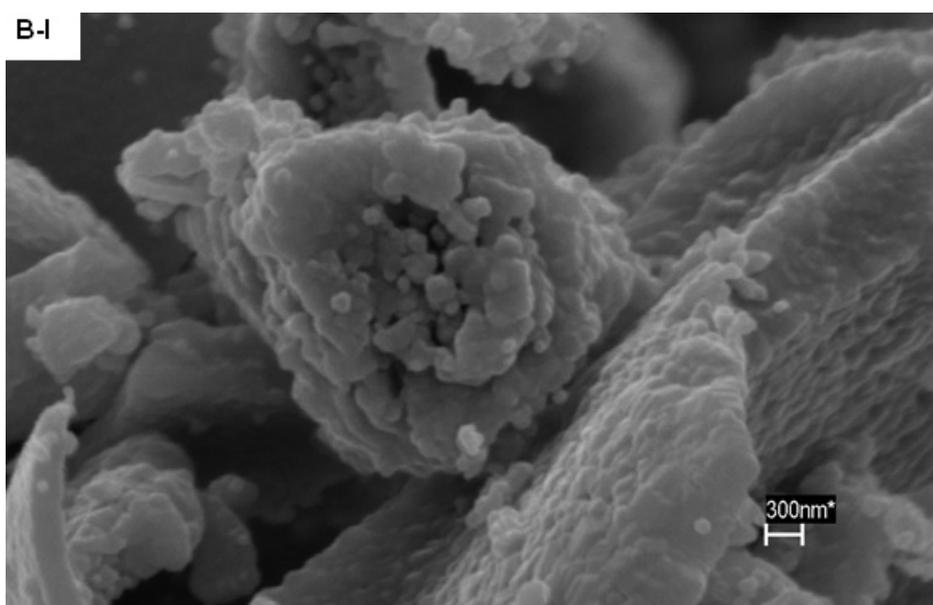


Figura 5.4.1: Micrografia da ferrita de NiMg (composição B-I) calcinada a 900°C/3h.

A **Figura 5.4.2** mostra a micrografia da ferrita de NiCuZn, amostra de composição B-II, calcinada a 900°C/3h. Pode-se observar que esta amostra apresenta tamanho de partículas superior a amostra B-I, média de 200 nm, concordando com o refinamento de Rietveld, o qual indicou tamanho médio dos cristais de aproximadamente 294 ± 82 nm. A amostra não se apresenta tão homogênea quanto a primeira com grão de tamanho abnormal.

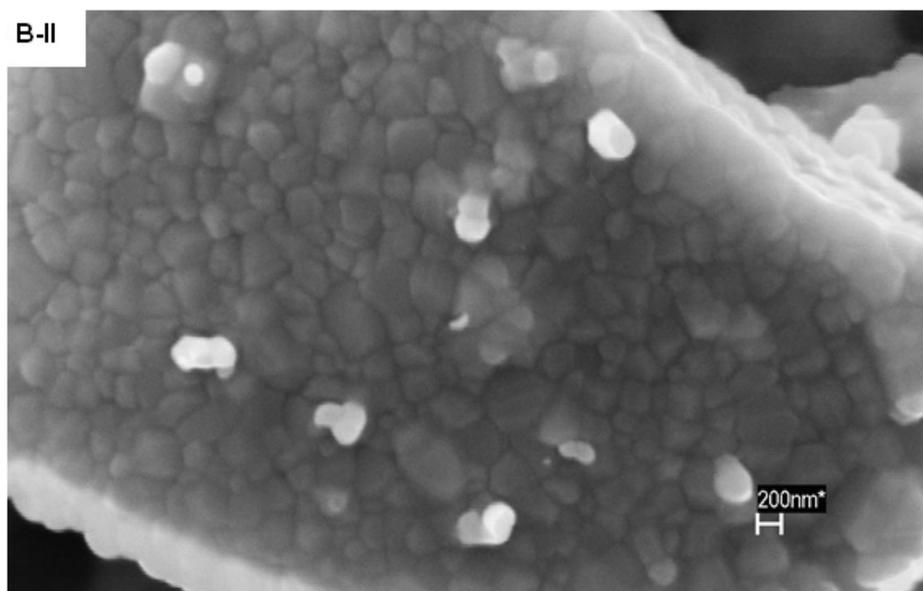


Figura 5.4.2: Micrografia da ferrita de NiCuZn (composição B-II) calcinada a 900°C/3h.

A **Figura 5.4.3** apresenta a amostra de composição B-III, ferrita de NiCuZnMg calcinada a 900°C/3h. Conforme a difração de raios X e o refinamento por Rietveld, esta composição apresentou o maior tamanho de cristalito das três composições, 978 ± 59 nm. Isto, também, é observado por microscopia eletrônica de varredura. Conforme a micrografia observada na **Figura 5.4.3**, a amostra apresenta-se pouco homogênea, com partículas não esféricas e irregulares em torno de 1 μ m, concordando com o refinamento por Rietveld.

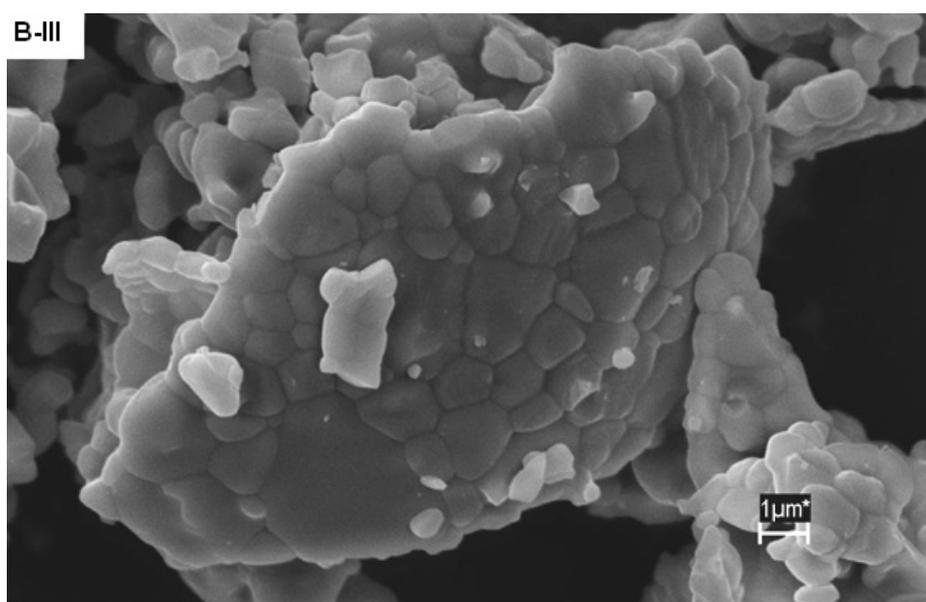


Figura 5.4.3: Micrografia da ferrita de NiCuZnMg (composição B-III) calcinada a 900°C/3h.

A **Figura 5.4.4** mostra a micrografia da amostra B-I calcinada a $1100^{\circ}\text{C}/3\text{h}$. Pode-se visualizar grãos não uniformes com tamanhos de partículas em torno de $1\mu\text{m}$. De acordo com o refinamento por Rietveld os tamanhos médios de cristalitos foram de $0,94 \pm 0,03 \mu\text{m}$, portanto se aproximando da análise morfológica do material.

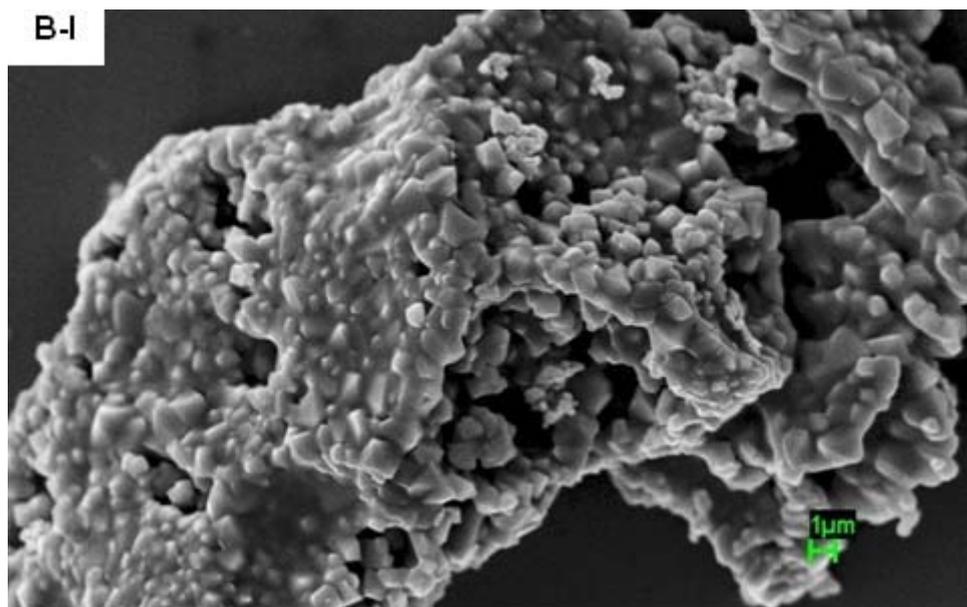


Figura 5.4.4: Micrografia da ferrita de NiMg (composição B-I) calcinada a $1100^{\circ}\text{C}/3\text{h}$.

A **Figura 5.4.5** mostra a micrografia da amostra B-II calcinada a $1100^{\circ}\text{C}/3\text{h}$. Observa-se partículas com tamanho anormal, variando entre $3,6 \mu\text{m}$ e $6,3 \mu\text{m}$. De acordo com o refinamento de Rietveld os tamanhos médios de cristalitos formam em torno de $4,8 \pm 0,07 \mu\text{m}$. As partículas formam aglomerados com característica de material sinterizado.

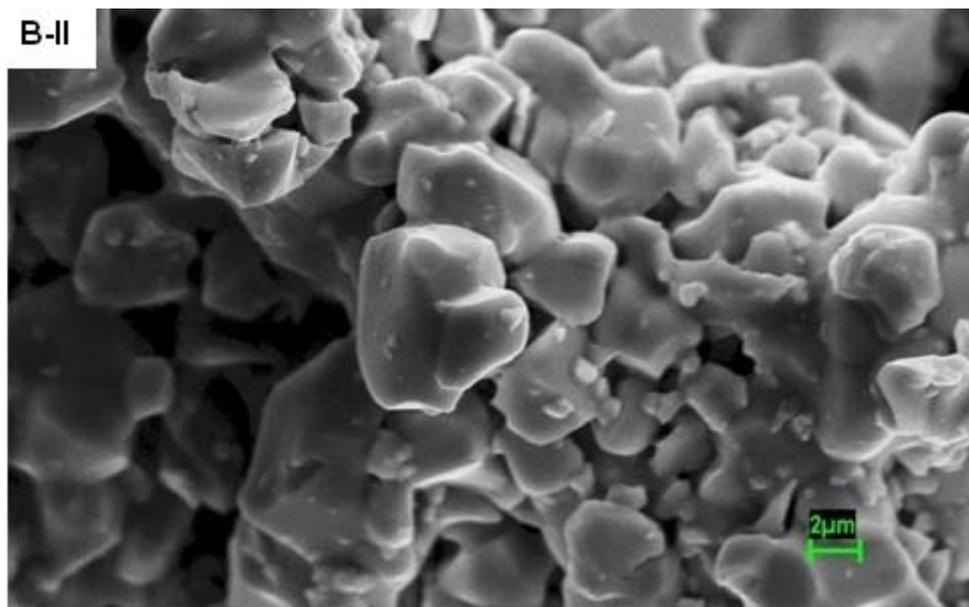


Figura 5.4.5: Micrografia da ferrita de NiCuZn (composição B-II) calcinada a 1100°C/3h.

A **Figura 4.5.6** mostra a micrografia da amostra B-III, ferrita de NiCuZnMg calcinada a 1100°C/3h. De acordo com a análise, podemos observar um pó com alto nível de aglomeração, formando partículas de formato irregular. De acordo com o refinamento por Rietveld os cristalitas atingem tamanhos médios de $5,9 \pm 0,05 \mu\text{m}$. Nesta análise é observado que coexistem partículas de tamanhos bem diferentes. As partículas menores estão agregadas entre si, caracterizando material sinterizado.

As composições com cobre, amostra B-II e B-III, apresentaram processos difusionais mais eficientes em relação a amostra B-I, formando partículas com tamanhos maiores. Lima ⁽¹⁰²⁾ sintetizou ferritas de NiCuZn com variação da concentração de cobre. De acordo com os seus resultados o cobre forma fase líquida em temperaturas próximas a 1100°C, isto causaria o aumento do efeito cinético na difusão, provocando o aumento do tamanho das partículas durante o processo de calcinação. Contudo, não é possível a observação de fase líquida, ocorrendo nas amostras deste trabalho. De acordo com os resultados apresentados no capítulo 4, houve a volatilização do zinco em composições onde o manganês foi adicionado. No estudo das famílias de composição B-I, B-II e B-III não foi observado a formação de fase líquida de zinco. Mesmo assim, como o zinco tem ponto de fusão baixo, o mesmo pode estar volatilizando em quantidades mínimas, não sendo possível a observação

da fase líquida. Outra consideração é que, entre os íons utilizados nas sínteses das ferritas da família A, a diferença nos raios iônicos é maior em relação aos íons utilizados nas sínteses das ferritas da família B. Isto pode estar influenciando na estabilidade dos sistemas formados, íons menores possuem maior mobilidade na rede cristalina, formando soluções mais homogêneas e livre de segregação.

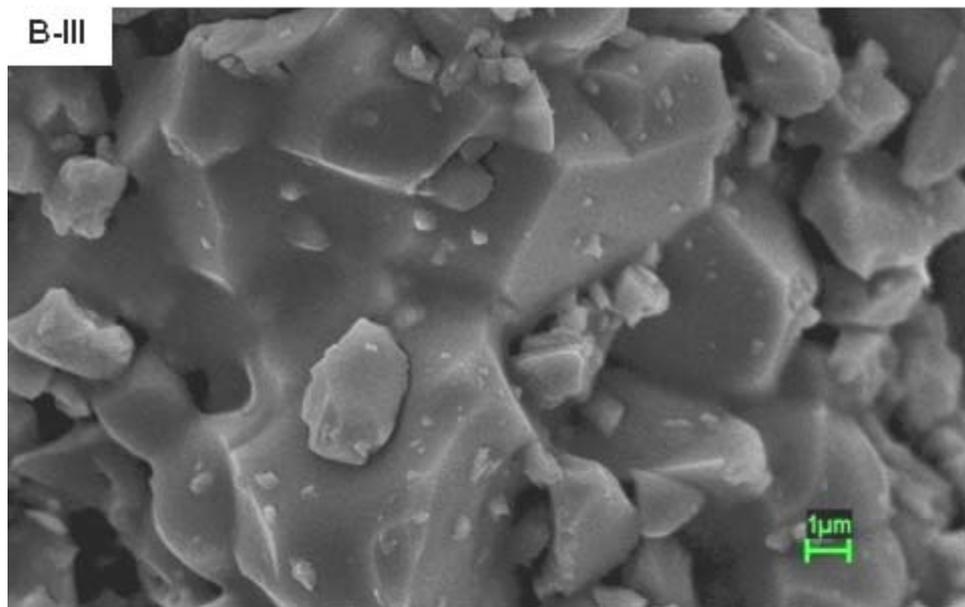


Figura 5.4.6: Micrografia da ferrita de NiCuZnMg (composição B-III) calcinada a 1100°C/3h.

5.5 CICLOS DE HISTERESE (MAV)

Na **Figura 5.5.1** são mostradas as curvas de histerese das amostras B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h. As curvas apresentam, para as três composições estudadas, uma mesma tendência de histerese com baixa perda de energia sob coercitividades semelhantes. A necessidade de baixa energia para reverter os momentos magnéticos indica que se trata de um material macio ou uma ferrita *soft*, como é comumente identificada. É observado de acordo com a **Tabela 5.5.1** que a magnetização de saturação variou de 19,51; 32,07 e 6,20 Am²/Kg para as composições B-I, B-II e B-III, respectivamente. De acordo com o refinamento por Rietveld os tamanhos médios de cristalito das amostras B-I, B-II e B-III foram de 17,68; 16,70 e 13,40 nm, respectivamente.

Como já foi discutido anteriormente, a literatura afirma que em partículas muito pequena ($\leq 100\text{nm}$) não haveria a formação de domínios magnéticos e a magnetização seria explicada apenas pela rotação coerente dos spins, que é denominado superparamagnetismo. No entanto, não foi observada nas amostras evidências de material superparamagnético, uma vez que uma das características nestes materiais seria a não saturação da amostra mesmo em campo superior a 1T.

A magnetização remanescente foi maior na ferrita que apresentou maior magnetização de saturação, amostra B-II, apresentando valor de $4,1\text{ Am}^2/\text{Kg}$. As amostras B-I e B-III apresentaram remanescências de $3,37$ e $0,89\text{ Am}^2/\text{Kg}$, respectivamente. A coercitividade variou entre $0,007\text{ T}$ para a amostra B-I e $0,005\text{ T}$ para as amostras B-II e B-III, conforme visualizada no zoom da Figura 5.5.1.

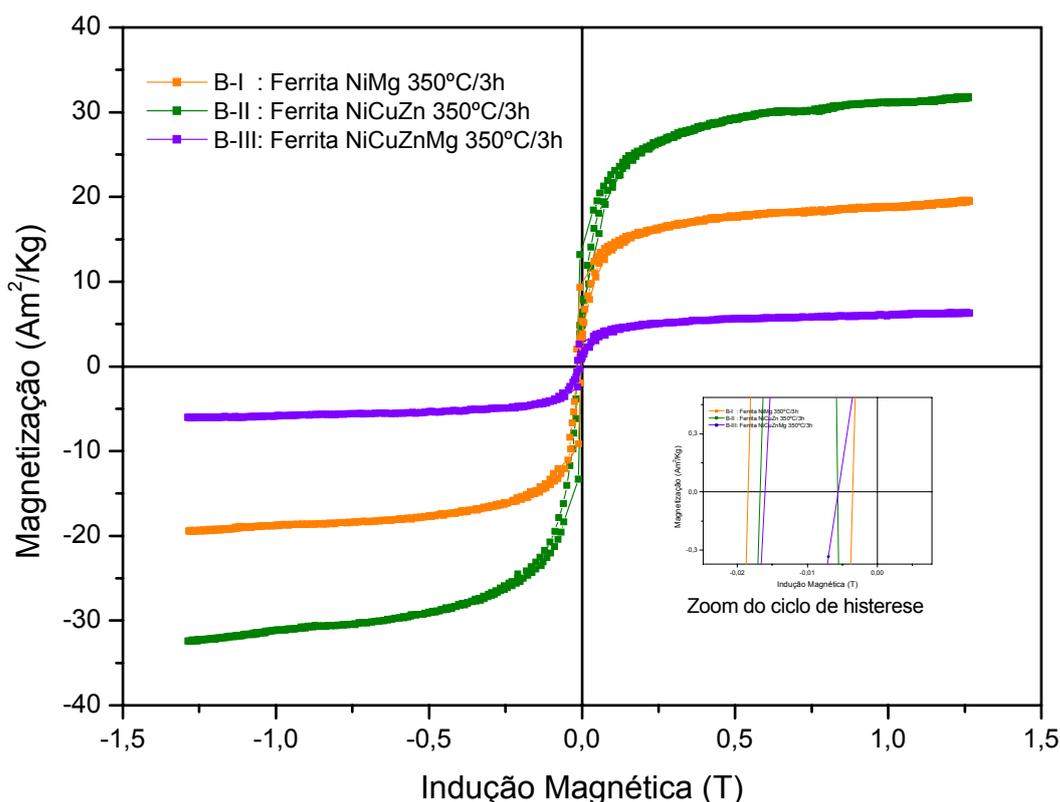


Figura 5.5.1: Ciclos de histereses das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Tabela 5.5.1: Propriedades Magnéticas para as amostras de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.

Ferrita	M_S (Am^2/kg)	M_R (Am^2/kg)	H_C (T)
B-I	19,51	3,37	0,007
B-II	32,07	4,10	0,005
B-III	6,20	0,89	0,005

As histereses magnéticas dos pós das ferritas de composição B-I, B-II e B-III, calcinados a 500°C/3h podem ser visualizadas na **Figura 5.5.2**. Parâmetros magnéticos como: magnetização de saturação, magnetização remanescente e campo coercitivo, calculados a partir da curva de histerese encontram-se dispostos na **Tabela 5.5.2**. Observa-se que a amostra que apresenta maior magnetização de saturação novamente é a amostra de composição B-II, ferrita de NiCuZn, com valor de 43,67 Am^2/Kg . Em comparação com a temperatura de 350°C/3h houve uma inversão das propriedades magnéticas das ferritas de composição B-I e B-III. A composição B-III, ferrita de NiCuZnMg, que a 350°C apresentava o pior resultado magnético agora supera a composição B-I, ferrita de NiMg, com valores de 30,78 e 25,28 Am^2/Kg , respectivamente. Os valores de magnetização remanescente concordaram com os valores de magnetização de saturação, ou seja, a amostra com maior magnetização de saturação também obteve maior magnetização remanescente, com valores de 4,37, 10,72 e 5,29 Am^2/Kg para as amostras de composição B-I, B-II e B-III, respectivamente.

O tamanho médio dos cristalitos obtidos pelo refinamento por Rietveld na seção 5.3 foram de 21,20, 36,40 e 29,76 nm. O aumento dos cristais é um dos parâmetros que interfere diretamente nas propriedades magnética das amostras. Para esta temperatura a magnetização de saturação aumentou de acordo com tamanhos dos cristalitos. No entanto, outros aspectos merecem atenção, os íons substituintes e os sítios ocupados pelos mesmos provocam fortes mudanças nos parâmetros magnéticos. Na ferrita de composição B-I tem-se uma ferrita mista com dois íons substituintes o Ni com momento magnético 2 e o magnésio com momento magnético 0. A literatura indica que o magnésio pode ocupar tanto posições tetraedrais quanto posições octaedrais, assim, mesmo não sendo magnético, a exemplo do zinco, o magnésio ajuda

nas propriedades magnéticas da ferrita de níquel, uma vez que, se parte de seus íons ocuparem posições tetraédricas os íons de ferro serão deslocados para posições octaédricas diminuindo o cancelamento de spins e gerando maior magnetização. Quando os íons magnésio estão ocupando posições octaédricas, os íons de ferro permanecem metade nos sítios tetraédricos e metade nos sítios octaédricos, cancelando a magnetização. As amostras de composição B-II e B-III apresentam três e quatro íons substituintes, respectivamente. A amostra B-II tem como íons substituintes, o níquel, o cobre e o zinco e a amostra B-III, o níquel, o cobre, o zinco e o magnésio, os quais apresentam momentos magnéticos de 2,1, 0 e 0, respectivamente. Assim, fica claro que a magnetização da amostra vai depender tanto do momento magnético dos íons substituintes quanto da posição ocupada por estes íons na estrutura espinélio.

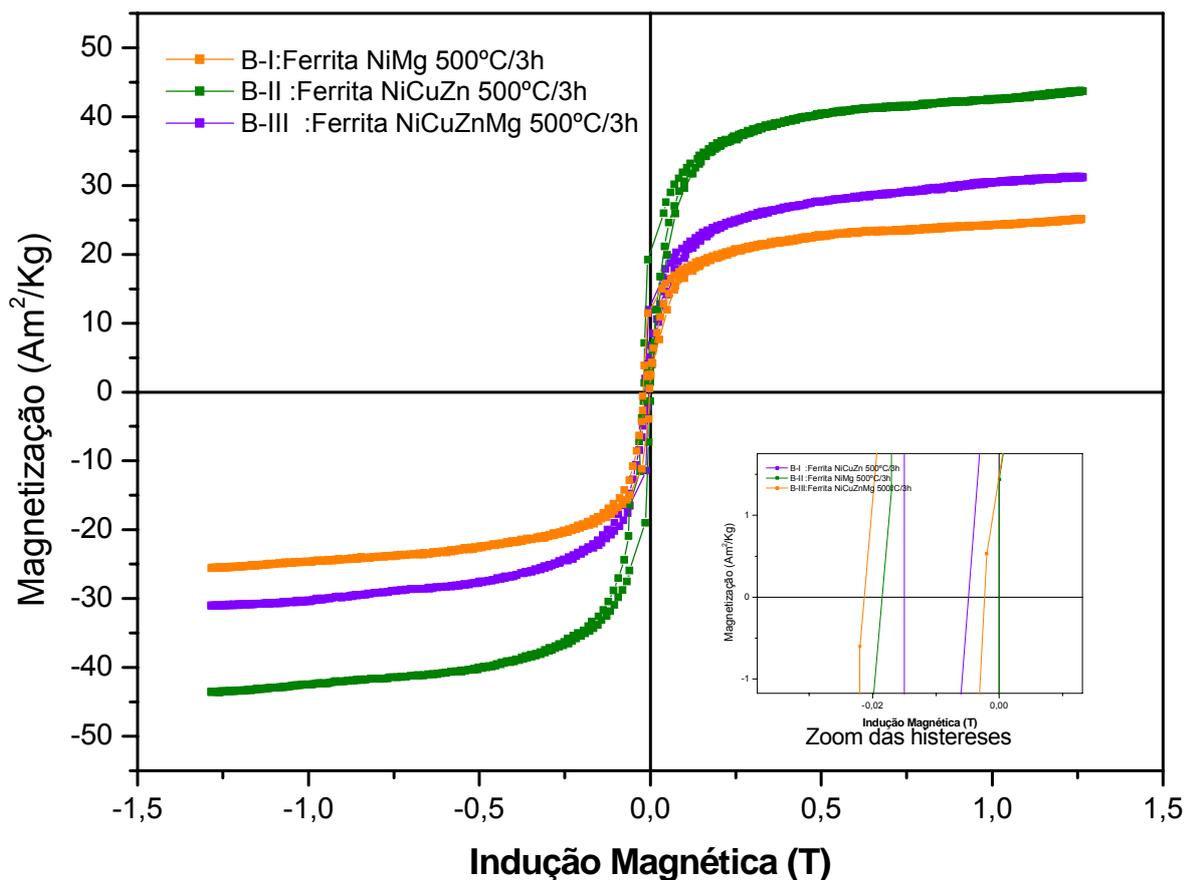


Figura 5.5.2: Ciclos de histereses das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h.

Tabela 5.5.2: Propriedades Magnéticas para as amostras de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h.

Ferrita	M_S (Am^2/kg)	M_R (Am^2/kg)	H_C (T)
B-I	25,28	4,37	0,009
B-II	43,67	10,72	0,009
B-III	30,78	5,29	0,005

A **Figura 5.5.3** mostra as curvas de histerese das amostras de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h. Os parâmetros magnéticos extraídos das curvas de histerese encontram-se dispostos na Tabela 5.5.3. Pode-se observar o progresso da composição B-III, ferrita de NiCuZnMg, com o aumento da temperatura de calcinação, visto que a 350°C esta composição obteve o pior desempenho magnético, a 500°C apresentou valor inferior apenas a composição B-II, ferrita de NiCuZn, e a 900°C/3h apresenta o melhor desempenho magnético, com magnetização de saturação de 66,54 Am^2/Kg . Nota-se, também, que a amostra B-II apresentou um leve aumento na magnetização de saturação comparado com a temperatura de calcinação de 500°C/3h, mudando de 43,67 para 49,03 Am^2/Kg quando calcinado a 900°C/3h. Vale salientar que a amostra B-II, ferrita de NiCuZn, apresentou de acordo com o observado por DRX, formação de 3% de fase CuO. A pequena mudança da magnetização de saturação pode ser explicada pela redução sofrida pelos íons Cu^{2+} que possuem momento magnético 1, para íons Cu^+ que possuem momento magnético 0, além do desvio composicional que a amostra sofre quando a quantidade de cobre é reduzida para formar a fase CuO, a amostra B-III apresentou apenas 0,8% de fase CuO.

Por Rietveld foi obtido o tamanho médio dos cristais, 176,68, 293,99 e 977,76 nm para as composições B-I, B-II e B-III, respectivamente. Como observado à amostra B-III teve um aumento no tamanho dos cristais bem superior as outras duas composições. De acordo com a literatura, o aumento dos cristais provoca a formação de mais de um domínio na mesma partícula, o que se chama de multidomínios, aumentando na maioria das vezes, a magnetização do material. Assim, pode-se observar de acordo com os

resultados, que a adição de 0,08 mol % de magnésio, com momento magnético nulo, na ferrita de $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ provoca a otimização das propriedades magnéticas da ferrita de NiCuZn.

Ainda analisando os dados da Tabela 5.5.3, nota-se que a magnetização remanescente da amostra B-II diminuiu ($6,12 \text{ Am}^2/\text{Kg}$) em comparação com a temperatura de 500°C ($10,72 \text{ Am}^2/\text{Kg}$). A amostra B-III apresentou aumento na magnetização remanescente de acordo com o aumento da magnetização de saturação, comparando as temperaturas de calcinação de 500 e 900°C , com valores de $5,29$ e $11,58 \text{ Am}^2/\text{Kg}$, respectivamente. Já a amostra B-I, apresentou um leve aumento na magnetização remanescente com o aumento da temperatura, variando de $4,37 \text{ Am}^2/\text{kg}$ para a amostra calcinada a $500^\circ\text{C}/3\text{h}$ e $6,06 \text{ Am}^2/\text{Kg}$ para a amostra calcinada a $900^\circ\text{C}/3\text{h}$. Com relação ao campo coercitivo, houve uma tendência no alargamento da histerese da amostra de composição B-I, como observado no zoom. De acordo com Caizer ⁽⁶⁰⁾ e Rahman ⁽⁶³⁾ o valor da coercitividade máxima ocorre quando o tamanho médio do cristalito está próximo do tamanho do diâmetro crítico, valores acima deste diâmetro fazem com que o campo coercitivo das amostras diminua devido ao movimento das paredes de domínios proporcionar uma magnetização reversa.

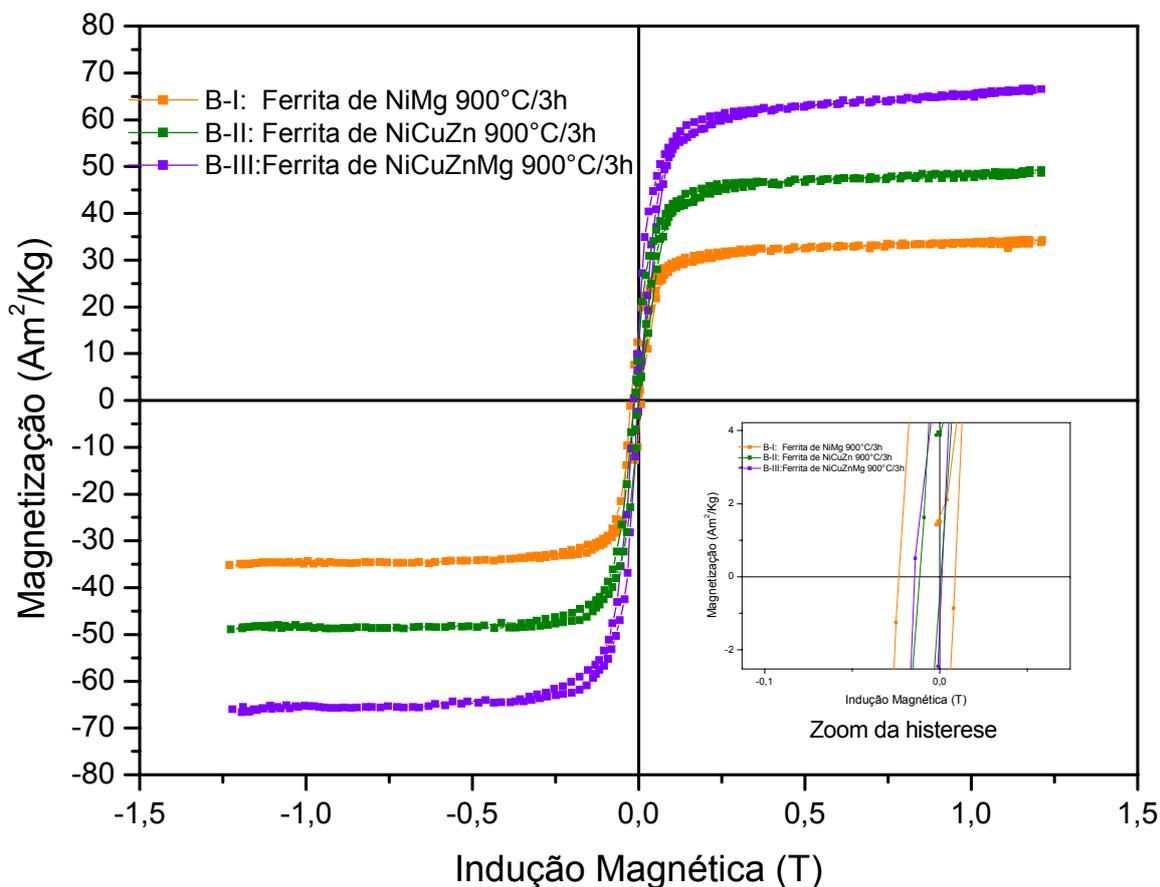


Figura 5.5.3: Ciclos de histereses das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h.

Tabela 5.5.3: Propriedades Magnéticas para as amostras de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h.

Ferrita	M_S (Am^2/kg)	M_R (Am^2/kg)	H_C (T)
B-I	34,68	6,06	0,016
B-II	49,03	6,12	0,006
B-III	66,54	11,58	0,007

Os ciclos de histereses correspondentes as amostras B-I, B-II e B-III calcinadas a 1100°C/3h estão dispostos na **Figura 5.5.4**. Os parâmetros magnéticos como magnetização de saturação, magnetização remanescente e campo coercitivo estão dispostos na **Tabela 5.5.4**. Do mesmo modo ocorrido na temperatura de 900°C/3h a amostra B-III apresenta maior magnetização de saturação, seguida das amostras B-II e B-I, apresentando valores de 116,04, 57,92 e 33,71 Am^2/Kg , respectivamente. O refinamento por Rietveld forneceu tamanho médio de cristais de 940,72 nm para a amostra B-I, 4770,11 nm para

a amostra B-II e 5874,65 nm para a amostra B-III. Nesta temperatura de calcinação é observado que os valores de magnetização de saturação aumentam de acordo com o aumento no tamanho dos cristais das amostras B-I, B-II e B-III. Em comparação com a temperatura de 900°C/3h as amostras B-II e B-III tiveram um aumento na magnetização com o aumento da temperatura de calcinação, enquanto que a amostra B-I diminuiu a magnetização de saturação e aumentou a magnetização remanescente. A magnetização remanescente das amostras B-I, B-II e B-III foram de 10,11, 7,04 e 15,37 Am²/Kg, respectivamente. Nota-se que mesmo a amostra B-I tendo magnetização de saturação inferior a amostra B-II, apresenta maior magnetização remanescente. Com relação ao campo coercitivo ocorreu a mesma tendência ocorrida na temperatura de 900°C/3h, a composição B-I, apresentou coercitividade maior em relação à amostra B-II e B-III. No entanto, menor em relação à mesma amostra na temperatura de 900°C, o que indica que o diâmetro crítico foi ultrapassado, pois de acordo com alguns pesquisadores a coercitividade é máxima quando a partícula se aproxima do diâmetro crítico e tende a decrescer quando o diâmetro crítico é ultrapassado.

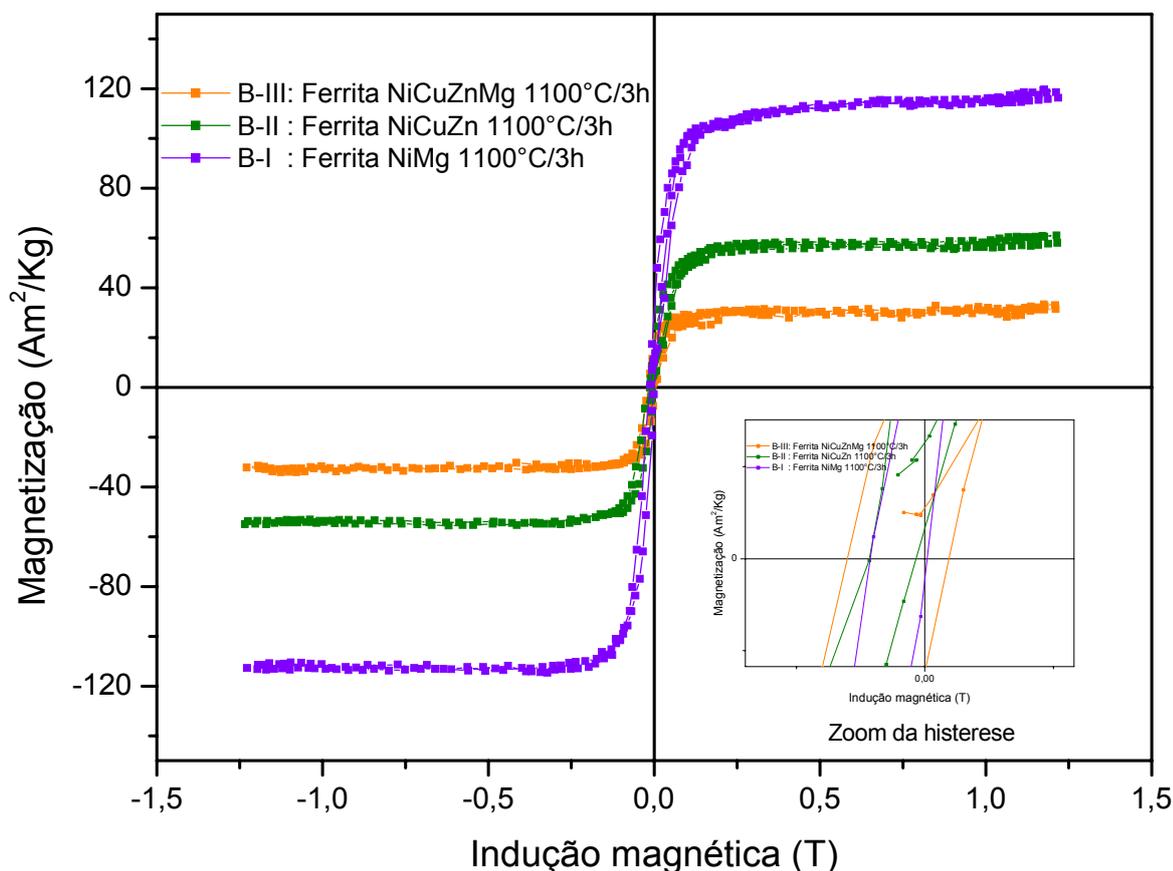


Figura 5.5.4: Ciclos de histereses das ferritas de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 1100°C/3h.

Tabela 5.5.4: Propriedades Magnéticas para as amostras de composição B-I, B-II e B-III calcinadas a 1100°C/3h.

Ferrita	M_S (Am^2/kg)	M_R (Am^2/kg)	H_C (T)
B-I	33,71	10,11	0,011
B-II	57,92	7,04	0,005
B-III	116,04	15,37	0,006

A **Figura 5.5.5** mostra o gráfico de comparação da magnetização de saturação de cada amostra sintetizada, composições B-I, B-II e B-III, calcinadas a 350, 500, 900 e 1100°C/3h. A composição B-I, ferrita de NiMg apresenta magnetização baixa em relação as outras duas composições, como já abordado antes o magnésio não possui spins desemparelhados, o que não contribui para a propriedade magnética. Mas, se a maior parte de seus íons ocupassem posições tetraédricas, os íons Fe^{3+} migrariam para sítios

octaédricos, diminuindo o cancelamento dos spins e aumentando a magnetização. Por Rietveld é possível fazer uma estimativa das posições ocupadas pelos íons e, como visto, a maioria dos íons Mg^{2+} ocuparam posições octaédricas não contribuindo com grande eficiência para a magnetização. É observado que a magnetização a $1100^{\circ}C/3h$ diminui em relação a amostra calcinada a $900^{\circ}C/3h$ o que indica que os íons magnésio em altas temperaturas tendem a ocupar em maior quantidade as posições octaédricas, diminuindo a magnetização do material.

A amostra B-II, ferrita de NiCuZn apresenta magnetização maior em relação a amostra B-I, o que era esperado, uma vez que o cobre tem momento magnético diferente de zero (**Tabela 5.5.5**), contribuindo assim para a magnetização. Enquanto o zinco tem como posição preferencial os sítios tetraédricos, induzindo parte dos íons Fe^{3+} a assumir os sítios B otimizando as características magnéticas. No entanto, a amostra B-II, mostra-se magneticamente eficiente nas temperaturas de 350 e $500^{\circ}C/3h$, enquanto que a 900 e $1100^{\circ}C/3h$ sua magnetização não aumentou de forma significativa, mesmo com o tamanho de cristalito aumentando e gerando a formação de multidomínios. Uma das causas da diminuição da evolução magnética da amostras B-II está na precipitação da fase óxido de cobre, ocasionando desvio na estequiometria deteriorando os parâmetros magnéticos. Outra observação é que quanto mais íons Cu^{2+} se posicionam em sítios A, maior será a magnetização, uma vez que o ferro com momento magnético $5\mu_B$, oferece maior contribuição nas características magnéticas.

Para a amostra B-III é observado um comportamento magnético interessante. Em baixa temperatura o sistema parece não estar bem organizado, apresentando o pior desempenho magnético a $350^{\circ}C$. Contudo, com o aumento da temperatura de calcinação, o material tem suas características magnéticas melhoradas gradativamente chegando a obter o melhor desempenho magnético das três composições estudadas nas temperaturas de 900 e $1100^{\circ}C/3h$. Assim, fica claro que o magnésio influencia de forma positiva nas propriedades magnéticas da ferrita de NiCuZn.

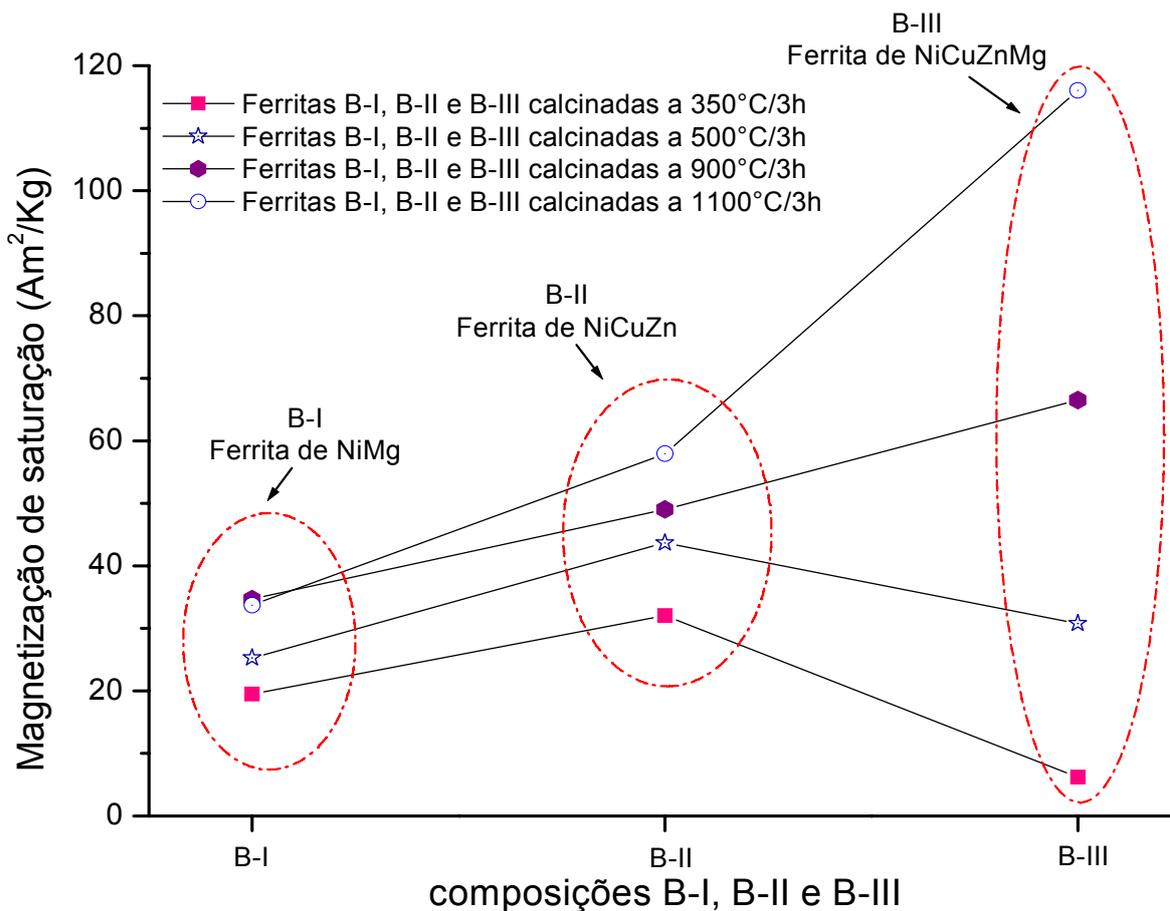


Figura 5.5.5: Magnetização de saturação como uma função das composições B-I, B-II e B-III em diferentes temperaturas de calcinação.

A **Tabela 5.5.5** mostra a contribuição magnética de cada íon substituinte utilizados na síntese das ferritas de composição B-I, B-II e B-III bem como as posições preferenciais de cada átomo na estrutura espinélio. O momento magnético de cada átomo está relacionado ao número de spins desemparelhados que o mesmo possui. Átomos como o zinco e o magnésio que não possuem spins desemparelhados poderiam ser vistos como íons não desejados na síntese de ferritas magnéticas. No entanto, como comprovado pelos resultados expostos neste trabalho, estes átomos podem melhorar de forma significativa os parâmetros magnéticos das ferritas. Muitos fatores podem influenciar nas características magnéticas de um material, desde fatores intrínsecos como a composição química e a energia de troca entre os íons nas posições tetraédricas e octaédricas até fatores extrínsecos como as condições de processamento, pureza dos reagentes utilizados e fatores microestruturais como tamanho de grão e porosidade. O posicionamento dos átomos na ferrita

é extremamente complexo do ponto de vista magnético, pois além da alteração em seu próprio estado magnético, podem ocorrer alterações nas interações entre os átomos.

Tabela 5.5.5: Raio iônico, sítio preferencial e momento magnético dos íons substituintes ⁽¹⁰⁶⁾.

Íon substituinte	Raio iônico (Å)	Sítio preferencial	Momento magnético (μ_B)
Ni	0,69	B	2
Zn	0,74	A	0
Mg	0,65	A ou B	0
Cu	0,73	A ou B	1

Os valores estimados para a magnetização total teórica de cada composição estão esquematizados nas **Figuras 5.5.6, 5.5.7 e 5.5.8**. Os valores são calculados com base na contribuição magnética e na quantidade estequiométrica de cada íon na estrutura. Como para os íons Mg e Cu a literatura informa que eles podem assumir tanto posições tetraédrica como posições octaédricas, mas que na maioria das vezes a maior parte dos íons ocupam posições octaédricas, os cálculos teóricos foram feitos colocando todos os íons Mg^{2+} e Cu^{2+} em posições octaédricas. A **Figura 5.5.6** mostra os quatro íons Mg^{2+} e os quatro íons Ni^{2+} ocupando sítios B, enquanto que os íons de ferro ocupam metade os sítios A e metade os sítios B, o que resulta em cancelamento dos spins. A magnetização por cela unitária é em termos de magnéton de Bohr $8 \mu_B$, como cada cela unitária contém 8 fórmulas moleculares, logo a magnetização por molécula da ferrita de NiMg com esta distribuição dos cátions na rede ferroespínélio é de $1\mu_B$.

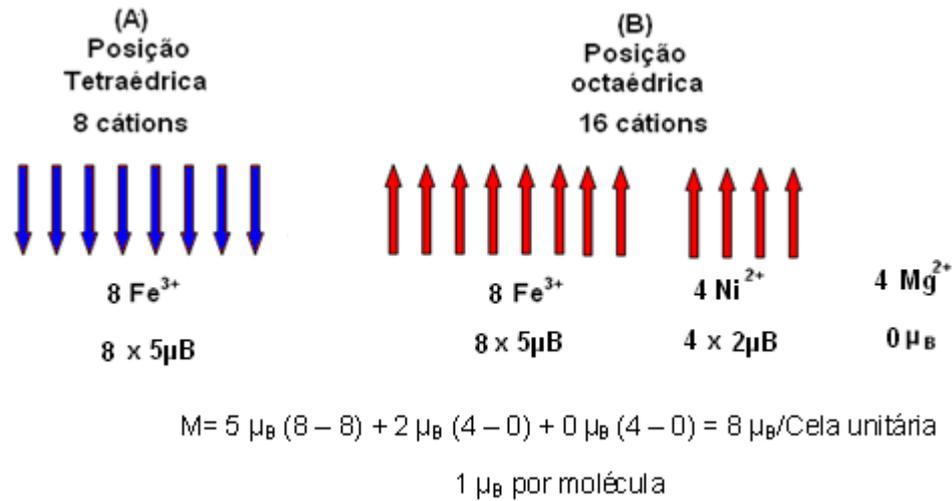


Figura 5.5.6: Magnetização teórica da cela unitária da ferrita Ni_{0,5}Mg_{0,5}Fe₂O₄

A **Figura 5.5.7** mostra a distribuição dos cátions nos sítios A e B para a ferrita de composição B-II, ferrita de NiCuZn. Nota-se que com os quatro íons Zn²⁺ assumindo posições tetraédricas uma quantidade igual de íons Fe³⁺ migram para os sítios B, diminuindo o cancelamento dos spins. A contribuição do níquel e do cobre considerando a concentração estequiométrica de cada um e o número de moléculas por cela unitária na estrutura espinélio é de 1,6 íons Ni²⁺ e 2,4 íons Cu²⁺. Como ambos os íons ocupam posições octaédricas, não há cancelamentos de seus próprios spins, sendo o momento magnético de cada um multiplicado pelo seus respectivos íons nos sítios B. Contudo, a literatura indica que os íons Cu²⁺ mesmo tendo uma preferência maior por sítios B, também podem ocupar sítios A, o que deslocaria mais íons ferro para sítios B, e como o ferro tem momento magnético maior (5μ_B) isso aumentaria a magnetização da ferrita. Assim, a ferrita de NiCuZn para esta distribuição dos cátions na estrutura espinélio é em termos de magnéton de Bohr 45,6 μ_B e 5,7 μ_B por molécula.

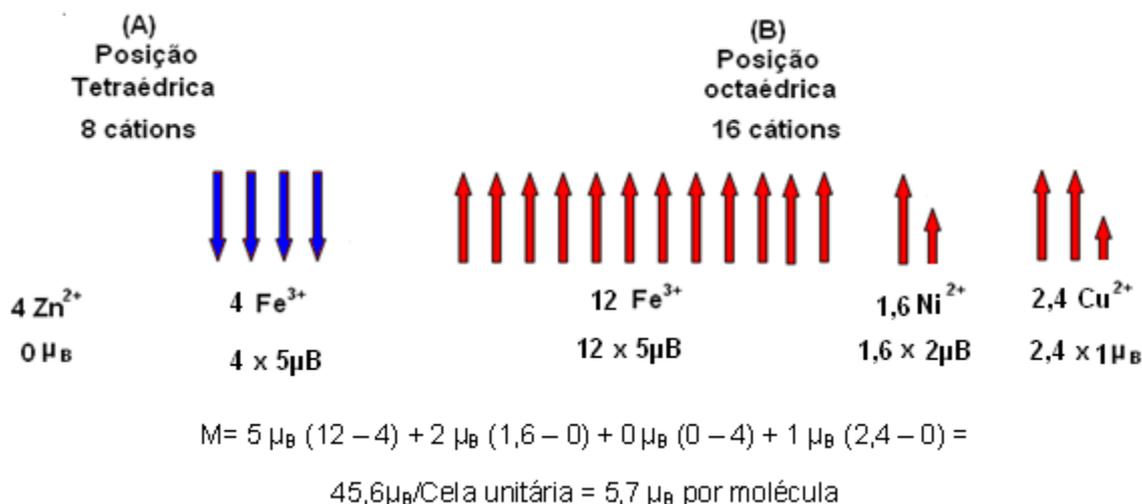


Figura 5.5.7: Magnetização teórica da cela unitária da ferrita Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe₂O₄

A Figura 5.5.8 mostra a distribuição dos cátions na rede ferrospinelio para a amostra B-III, ferrita de NiCuZnMg. Supondo que os íons de magnésio e cobre ocupem apenas posições octaédricas, o íons Fe³⁺ permanecem como na ferrita de NiCuZn, esquematizada na Figura 5.5.7, com 12 íons ferro em sítios B e 4 íons ferro em sítios A. Assim, a magnetização apenas diminui um pouco, uma vez que o magnésio, com momento magnético 0, ocupa posições de Ni²⁺, e diminuindo a quantidade de níquel magnético na estrutura, a magnetização diminui, obtendo-se uma magnetização em termos de magnéton de Bohr de 44,32 μ_B por cela unitária e 5,54 μ_B por molécula.

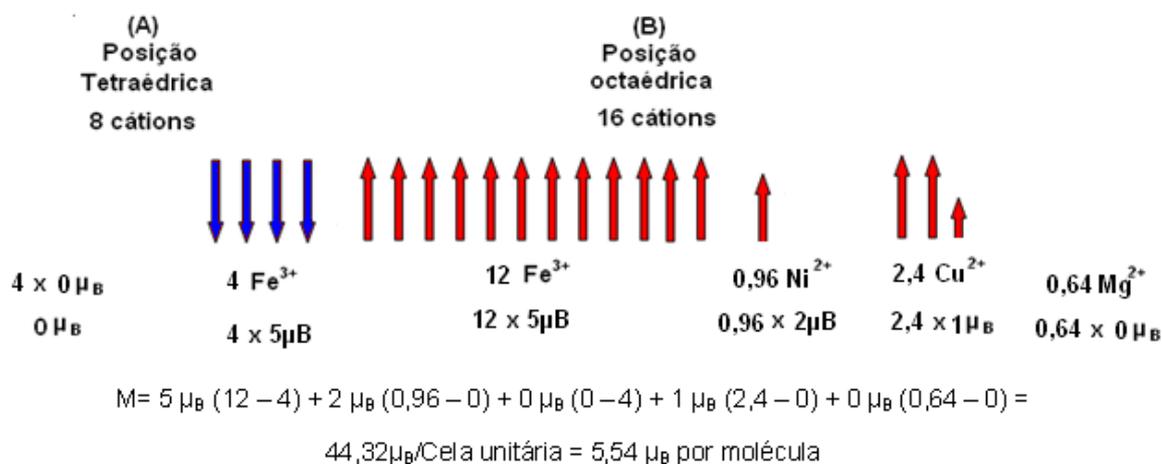


Figura 5.5.8: Magnetização teórica da cela unitária da ferrita Ni_{0,12}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Mg_{0,08}Fe₂O₄

Para se fazer uma comparação entre os resultados teóricos e os resultados experimentais é necessário estimar os valores obtidos experimentalmente em termos de magnéton de Bohr. Para isto, utiliza-se a equação a seguir [74]:

$$M = \frac{P_m \times M_s}{N \times \beta} \quad (1)$$

Em que M é a magnetização em unidades de magnétons de Bohr por molécula, P_m o peso molecular, M_s a magnetização de saturação, N o número de Avogadro e β é o fator de conversão para expressar o momento magnético por molécula, sendo igual a 9,27 x 10⁻²¹ erg/Gauss.

Na **Figura 5.5.9** tem-se uma comparação entre a magnetização em termos de magnéton de Bohr, teórica e experimental. Observa-se que a magnetização obtida experimentalmente para a ferrita de NiMg, amostra B-I, apresenta valores maiores em relação a magnetização teórica. Isto indica que os íons Mg²⁺ não estão assumindo apenas sítios octaédricos, mas ocupam também posições tetraédricas, contribuindo para o aumento da magnetização líquida. Teoricamente a ferrita de NiCuZn, amostra B-II teve magnetização levemente superior a ferrita de NiCuZnMg, amostra B-III. Experimentalmente os resultados divergiram do esperado, o que indica que os íons Mg²⁺ contribuíram para a significativa melhora nos parâmetros magnéticos da ferrita de NiCuZn. O aumento destes parâmetros podem ser decisivos quanto a possibilidade de se ter íons de magnésio e de cobre nos dois sítios, tetraédricos e octaédricos. Observando a **Tabela 5.5.6** se percebe que para a amostra B-II não houve a formação de 100% de fase ferrita. Através do refinamento por Rietveld foi identificada a precipitação de 3% da fase CuO na amostra B-II e 0,08% de fase CuO na amostra B-III, o que provoca desvios composicionais que podem afetar as propriedades magnéticas da ferrita de NiCuZn. A literatura indica que a fase óxido de cobre ocorre com mais frequência em concentrações acima de 0,25 mol% de cobre, neste caso, tanto a amostras B-II quanto a amostra B-III foram sintetizadas com 0,3 mol% de cobre.

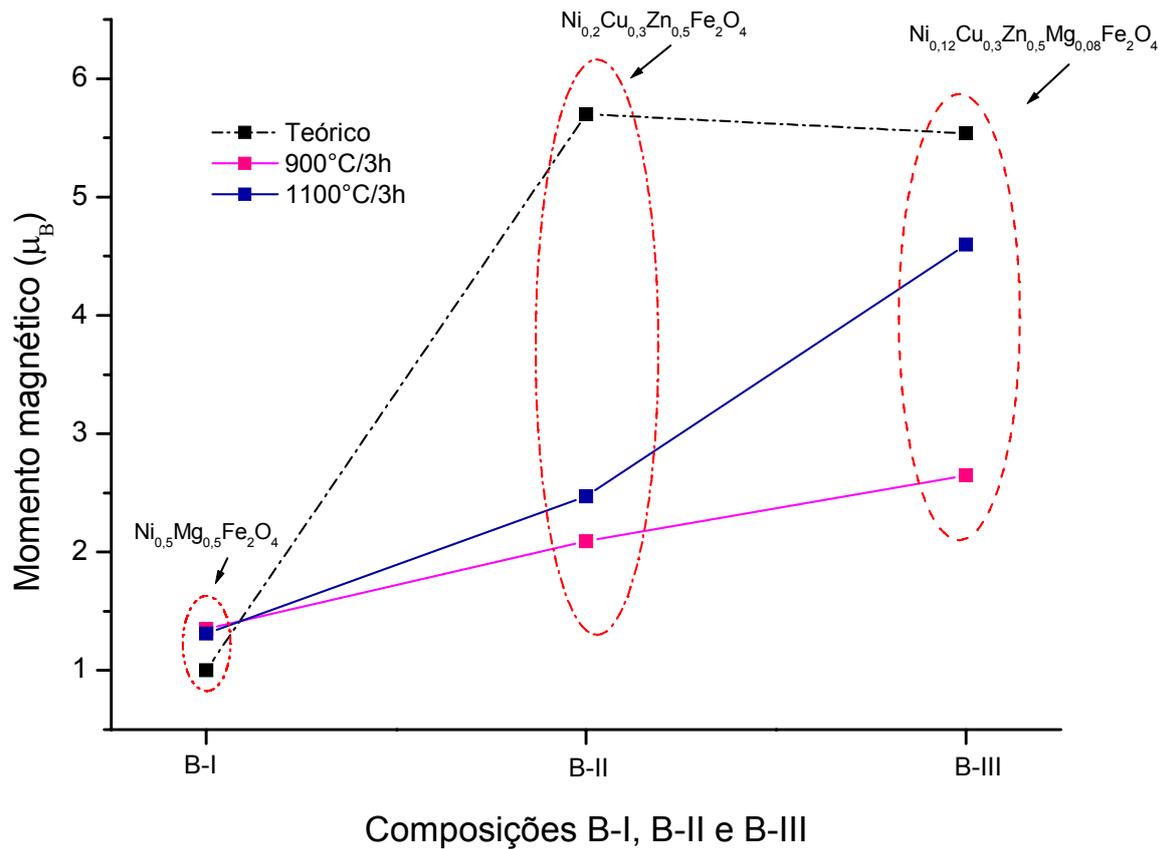


Figura 5.5.9: Magnetização de saturação, em termos de magnétons de Bohr por molécula das ferritas de composição B-I, B-II e B-III.

Tabela 5.5.6: Magnetização teórica, magnetização de saturação, magnetização experimental em termos de magnétons de Bohr e a porcentagem de fase ferrita formada para as três composições calcinadas a 900 e 1100°C/3h.

Temperatura (°C)	Ferritas	Magneton de Bohr (μ_B)	M_s (Am^2/Kg)	M exp. em termos de μ_B	% de fase ferrita
900	NiMg (B-I)	1	34,68	1,35	100
	NiCuZn (B-II)	5,7	49,03	2,09	97
	NiCuZnMg (B-III)	5,54	66,54	2,65	100
1100	NiMg (B-I)	1	33,74	1,31	100
	NiCuZn (B-II)	5,7	57,52	2,47	97
	NiCuZnMg (B-III)	5,54	116,04	4,6	100

5.6 REFLETIVIDADE

Nas **Figuras** 5.6.1, 5.6.2 e 5.6.3 estão representadas as curvas de refletividade obtidas para as formulações B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h em várias espessuras. As curvas de absorção de radiação eletromagnética foram realizadas na faixa de frequência de 8,2 a 12,4 GHz (Banda X). A análise da **Figura** 5.6.1 mostra que a composição B-I, ferrita de NiMg na espessura de 6 mm, apresenta atenuação máxima de -5,6 dB que corresponde a uma absorção de 72,5% da radiação eletromagnética. No entanto, a amostra apresenta um perfil de absorção em “V” absorvendo com maior intensidade na região de 9,2 GHz. À medida que a espessura diminui, ocorre uma tendência na curva de refletividade em deslocar a máxima absorção para regiões de maiores frequências da banda X. Assim, as amostras com espessura de 5,0, 4,5 e 4,2 mm, passam a ter absorção máxima, respectivamente, em aproximadamente -2,3 (41,1%), -1,8 (33,9%) e -1,6 (30,8%) dB nas frequências de 9,7, 10,1 e 10,3 GHz. A diminuição da atenuação em espessuras menores é explicada pelo estreitamento do corpo de prova, pois diminui a quantidade de centros absorvedores na amostra.

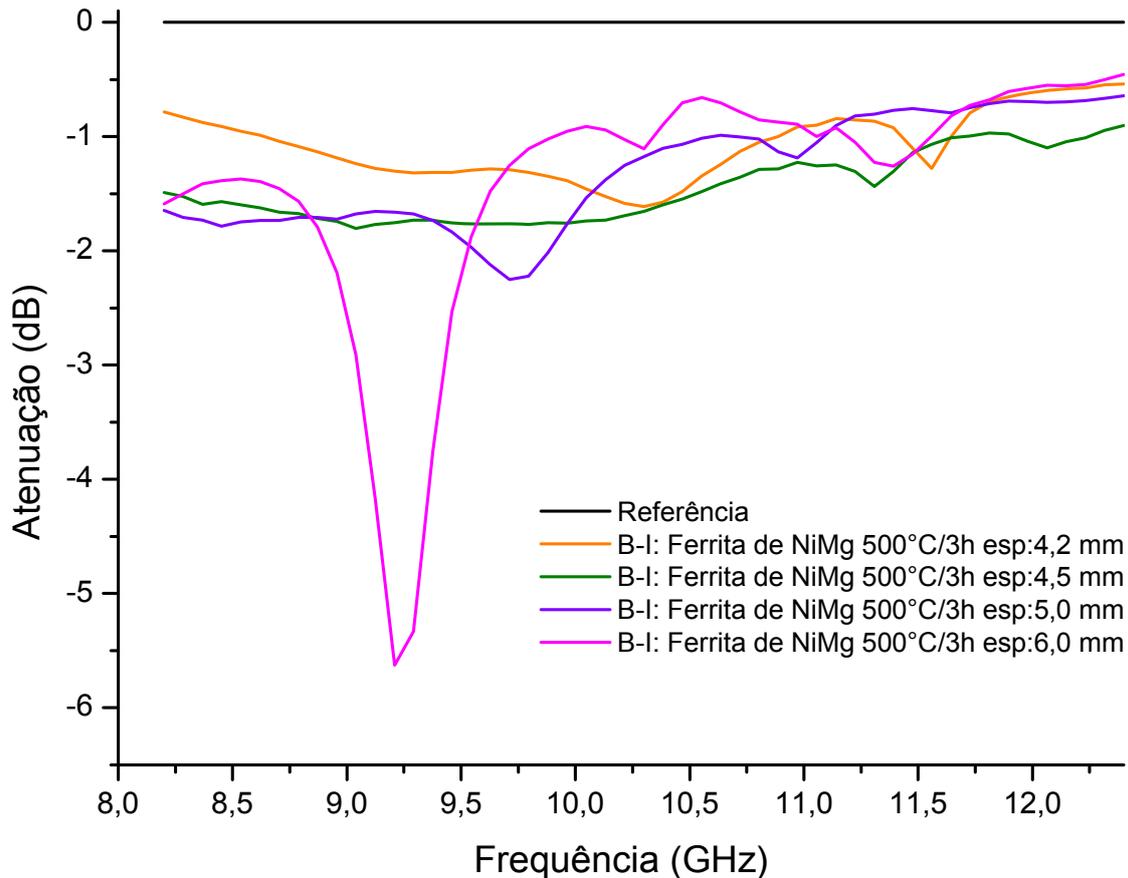


Figura 5.6.1: Curvas de Refletividade da composição B-I (ferrita de NiMg) calcinada a 500°C/3h

A **Figura 5.6.2** apresenta a curva de refletividade da amostra de composição B-II, ferrita de NiCuZn calcinada a 500°C/3h. Na espessura de 6,0 mm a amostra parece ter uma tendência de atenuação em regiões de frequência fora da banda X, ou seja, em regiões inferiores a 8,2 GHz apresentando atenuação de -4,7 dB (66,1%) na região de 8,2 GHz diminuindo em regiões de mais alta frequência. A espessura de 5,0 mm mostrou atenuação máxima de -4,9 (67,6%) na região de 8,4 GHz. A diminuição da absorção em espessuras menores e a tendência no deslocamento da banda de atenuação máxima no sentido de mais alta frequência da banda X, também foram observadas para esta amostra. Observa-se também que na espessura de 4,5 mm a amostra apresenta um perfil de absorção em “U” com atenuação máxima de -3,7 dB (57,3%) na região de 9,5 GHz e uma banda de absorção em “V” se forma com maior intensidade em relação às outras espessuras, atenuando cerca de -2,2 dB (39,7%) na frequência de 12,2 GHz. O desgaste do

corpo de prova para a espessura de 4,2 mm desloca esta banda de absorção para regiões de frequências maiores, fora da banda X.

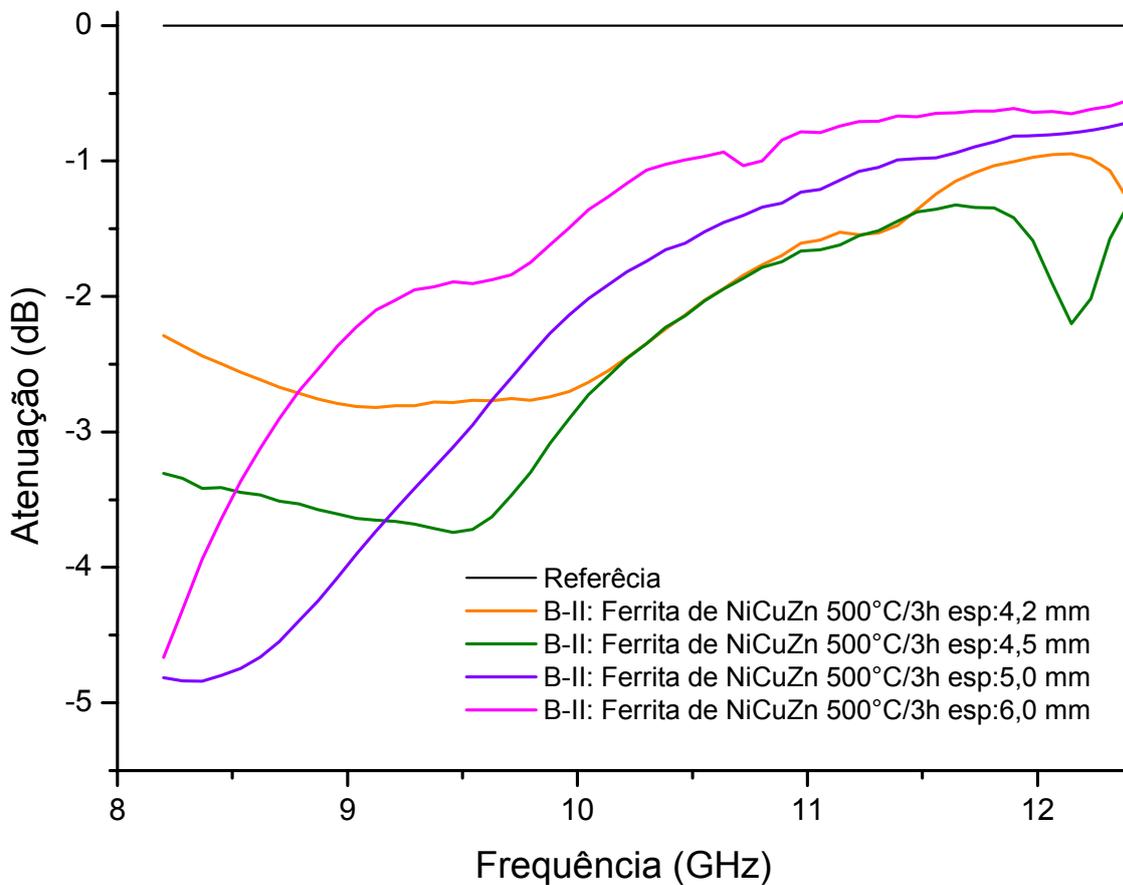


Figura 5.6.2: Curvas de Refletividade da composição B-II (ferrita de NiCuZn) calcinada a 500°C/3h

A **Figura 5.6.3** traz as curvas de refletividade da amostra B-III, ferrita de NiCuZn, calcinada a 500°C/3h em várias espessuras. A espessura que teve o melhor desempenho na absorção da onda eletromagnética foi a de 4,2 mm, fato curioso, uma vez que para as outras ferritas sintetizadas, geralmente, a maior atenuação acontece em amostras mais espessas. A amostra atenuou -3,7 dB (57,3%) mostrando um perfil de absorção em “V” com uma base mais alargada, atenuando na região de 9,3 a 9,4 GHz. As espessuras de 6,0 e 5,0 mm parecem absorver com maior intensidade a radiação incidente em regiões de menor frequência, tendo na banda X atenuação máxima de -3 (50%) e -3,2 (52,1%) dB, respectivamente.

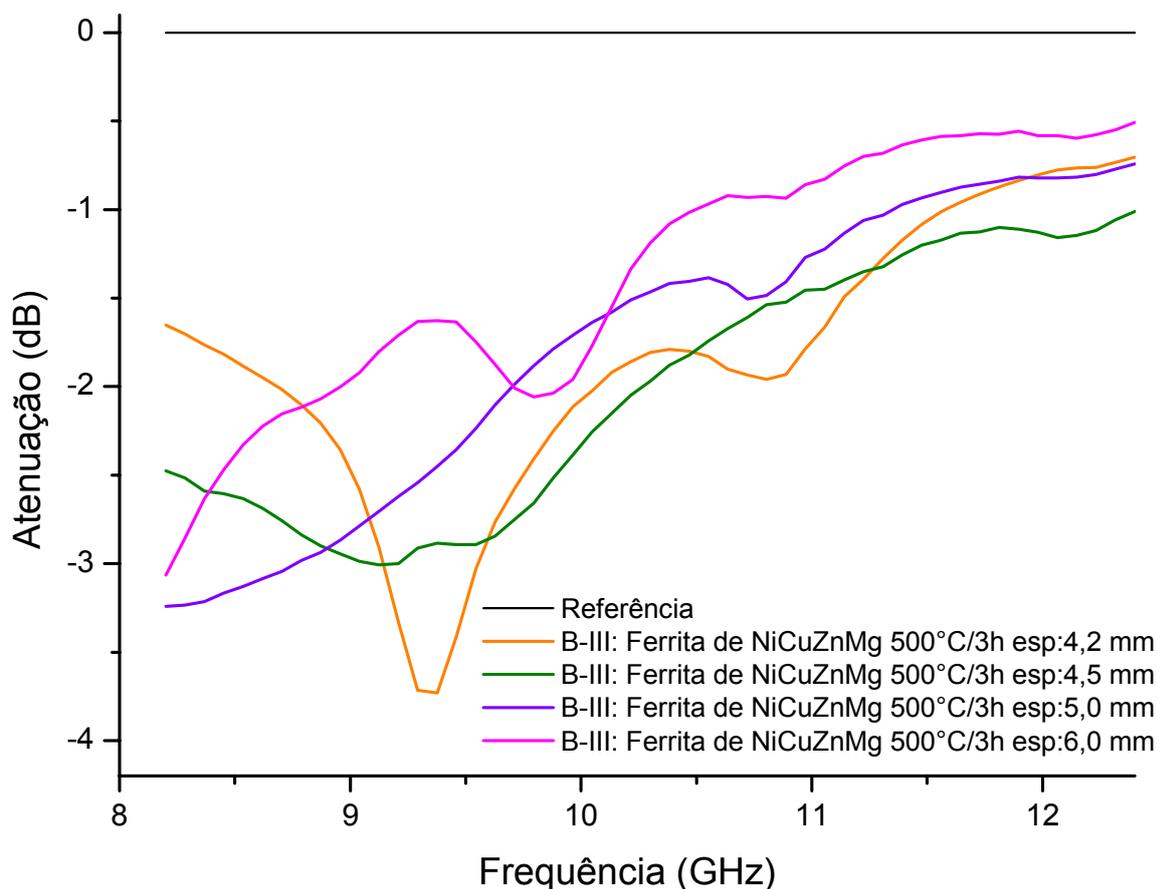


Figura 5.6.3: Curvas de Refletividade da composição B-III (ferrita de NiCuZnMg) calcinada a 500°C/3h

A **Figura 5.6.4** mostra a comparação entre as amostras de composição B-I, B-II e B-III em diferentes espessuras calcinadas a 500°C/3h. É observado que na espessura de 6,0 mm a amostra B-II, ferrita de NiCuZn apresenta o melhor desempenho na propriedade de absorver ondas eletromagnéticas, atenuando até -4,7 dB (66,1%), enquanto que as amostras B-I e B-III nesta espessura atenuaram cerca de -1,9 (35,4%) e -3,1 (51%) dB, respectivamente. Observando os dados da **Tabela 5.6.1**, as magnetizações de saturação das amostras calcinadas a 500C/3h foram de 25, 44 e 31 Am²/Kg. Portanto, as atenuações estão de acordo com as magnetizações de cada material. Na espessura de 5,0 mm a amostra B-I apresenta um pico de absorção em forma de “V” que supera as atenuações das outras duas composições, chegando a atenuar cerca de -5,6 dB que equivale a 72,5 % da radiação absorvida. No entanto, o material mostra características de absorvedor de banda estreita, absorvendo apenas em uma região restrita da banda X, a amostra B-II e B-III, mesmo apresentando atenuação máxima menor, de -4,8 (66,9%) e -3,2

(52,1%) dB, respectivamente, permanecem absorvendo por frequências maiores. Na espessura de 4,5 mm a amostra B-II permanece com maior atenuação em relação às outras duas composições por toda a banda X, mostrando característica de um absorvedor de banda larga, atenuando entre -3,7 (57,3%) e -1,3 (25,8%) dB. Na espessura de 4,2 mm é a amostra B-III que apresenta perfil de absorção em “V”, absorvendo aproximadamente -3,7 dB que corresponde uma atenuação de 57,3% da radiação incidente. De acordo com a **Tabela 5.6.1** a granulometria das amostras B-I, B-II e B-III variou de 21, 36 e 30 nm, concordando linearmente com os resultados de magnetização e concordando também com os dados de refletividade, pois embora a amostra B-I tenha apresentado um pico máximo de refletividade para uma determinada espessura, a amostra B-II apresentou melhores níveis de absorção em faixas de frequências mais largas da banda X. Como discutido no capítulo 4, alguns autores afirmam não existir atenuação em partículas nanométricas, abaixo de um diâmetro crítico que acredita-se não haver formação de domínios magnéticos. De acordo com estes resultados fica claro que, mesmo em partículas nanométricas, ocorre níveis de absorção satisfatórios.

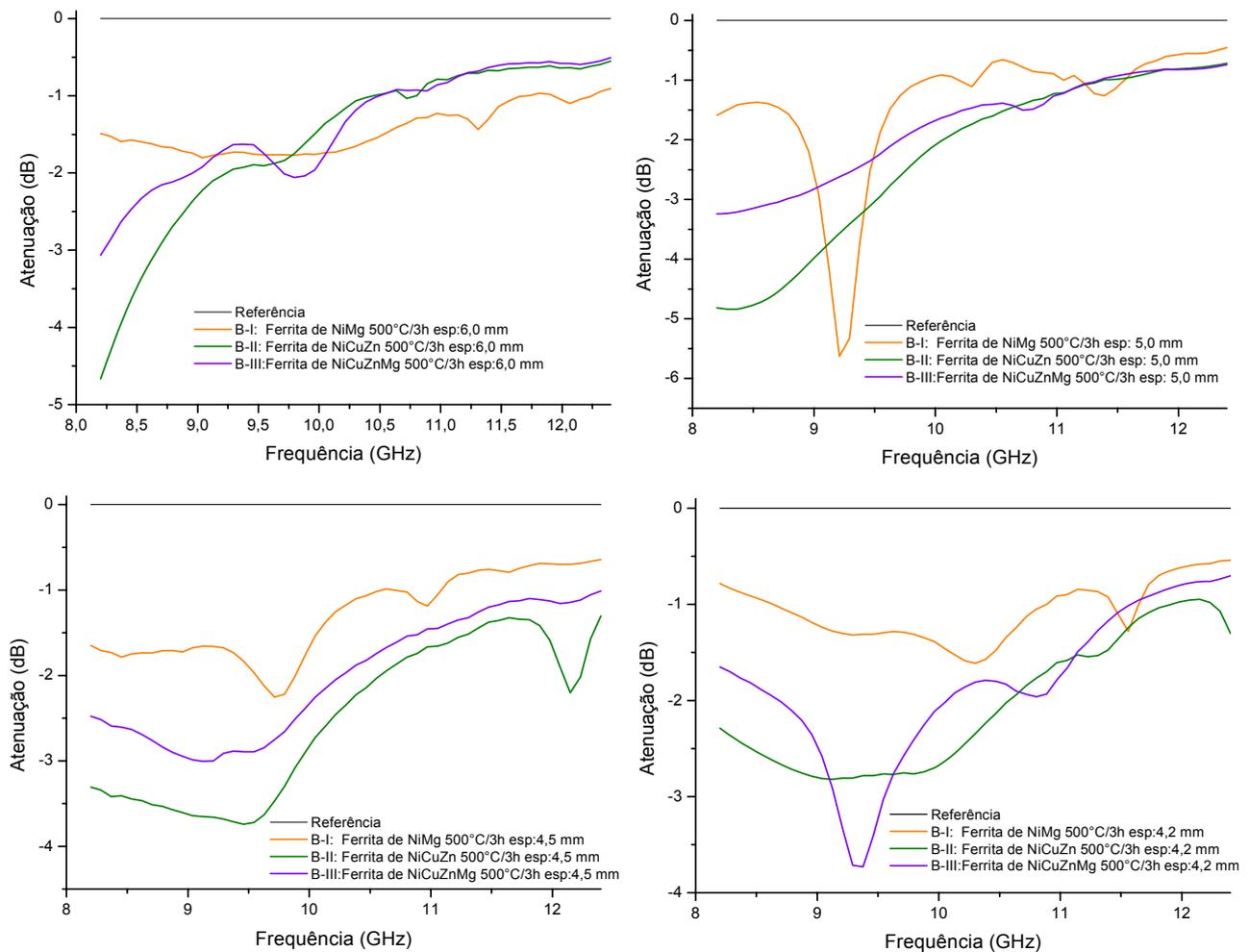


Figura 5.6.4: Comparação entre as curvas de refletividade das composições B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h.

Tabela 5.6.1: Atenuação média, absorção da radiação incidente, magnetização de saturação e tamanhos médios de cristalitos das amostras B-I, B-II e B-III calcinadas a 500°C/3h.

Composição	Atenuação média em dB (valores aproximados)	Absorção da radiação incidente (%)	Magnetização de saturação	Tamanho de cristalito (nm)
B-I	~ -6	73	25	21
B-II	~ -5	68	44	36
B-III	~ -4	57	31	30

A **Figura 5.6.5** mostra as curvas de refletividade da amostra B-I, ferrita de NiMg, calcinada a 900°C, em diferentes espessuras. A espessura que apresenta o melhor resultado de atenuação foi a de 4,0 mm, atenuando em forma de “V” -1,6 dB que corresponde a uma absorção de 30,8%. As espessuras de 5,5 e 5,0 mm apresentam absorções máximas na banda X de -1,5 (30%) e -1,4 (27,6%) dB na região de 8,2 GHz, diminuindo a atenuação ao longo da banda X. A espessura de 3,0 mm mostrou uma tendência inversa às ocorridas nas amostras de maiores espessuras, a amostra começa absorvendo pouco na região de 8,2 GHz e aumenta ao longo da banda X, com tendência em atenuar de maneira mais eficiente fora da banda X, em frequências maiores.

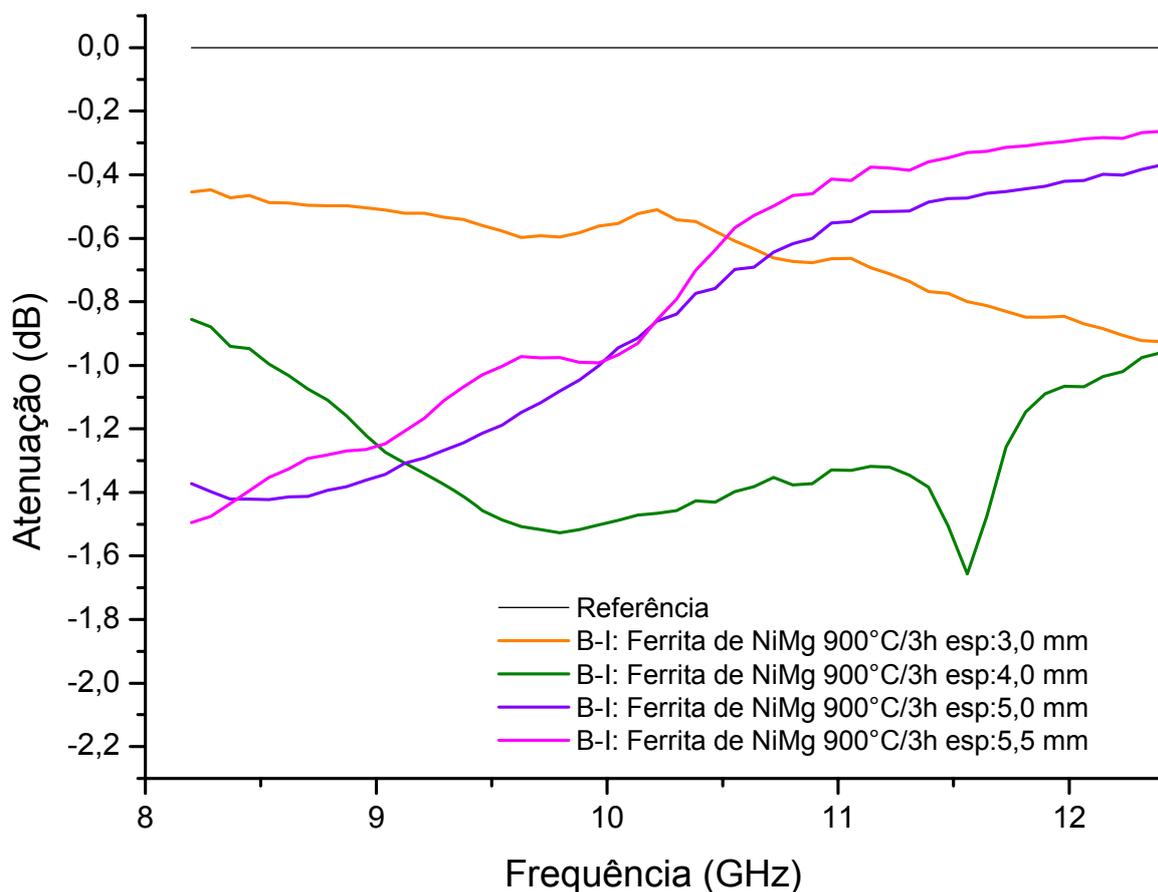


Figura 5.6.5: Curvas de Refletividade da composição B-I (ferrita de NiMg) calcinada a 900°C/3h

A **Figura 5.6.6** traz as curvas de refletividade da amostra de composição B-II, ferrita de NiCuZn, calcinada a 900°C em várias espessuras. As amostras com espessuras de 5,5 e 5,0 mm apresentaram atenuações

máximas de -3,5 (55,3%) e -2,5 (43,8%) dB, respectivamente, ambas na região de 8,2 GHz, diminuindo em frequências maiores. As amostras nesta espessura tendem a absorver com maior intensidade, em regiões inferiores a banda X. A amostra com 4,0 mm de espessura absorveu cerca de -1,5 dB (30%) por boa parte da banda X. A amostra com 3,0 mm de espessura diminui bastante a absorção tendendo a absorver com melhor eficiência em regiões de maior frequência.

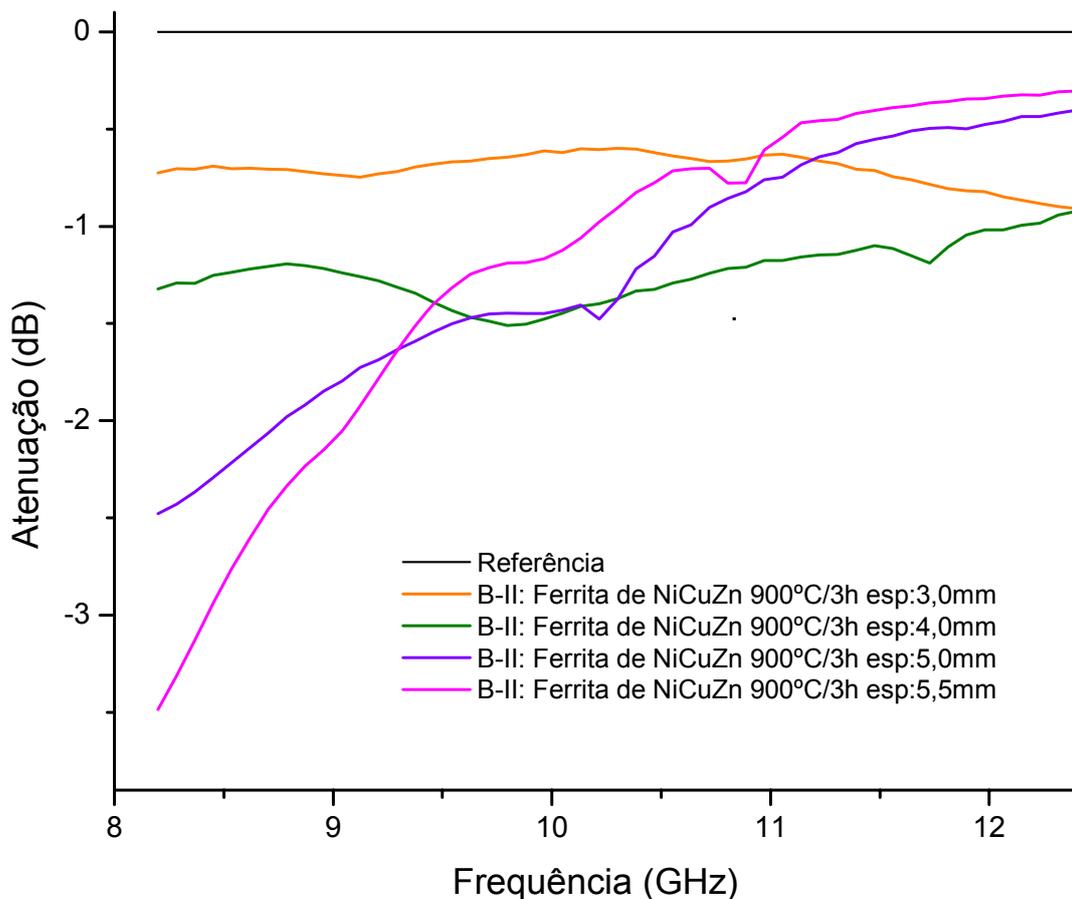


Figura 5.6.6: Curvas de Refletividade da composição B-II (ferrita de NiCuZn) calcinada a 900°C/3h

A **Figura 5.6.7** apresenta as curvas de refletividade da amostra de composição B-III, ferrita de NiCuZnMg, calcinada a 900°C/3h em várias espessuras. Também para esta composição acontece a mesma tendência ocorrida nas demais formulações, ou seja, a intensidade de atenuação e a espessura da amostra são diretamente proporcionais. O maior valor de

atenuação foi registrado na amostra de espessura de 5,5 mm, com uma absorção máxima de -6,4 dB, cerca de 77% de diminuição da radiação incidente, na região de 8,2 GHz, diminuindo ao longo da banda X. A amostra com 5,0 mm de espessura apresenta máxima absorção de -4,4 dB (63,7%) na região de 8,3 GHz, enquanto que a espessura de 4,0 mm apresenta absorção de aproximadamente -2 dB (36,9%) por quase toda a banda X. A amostra com espessura de 3,0 mm tem atenuação máxima na banda X de -1,2 dB (24%), tendendo a absorver com maior intensidade em regiões com frequência superior a 12,4 GHz.

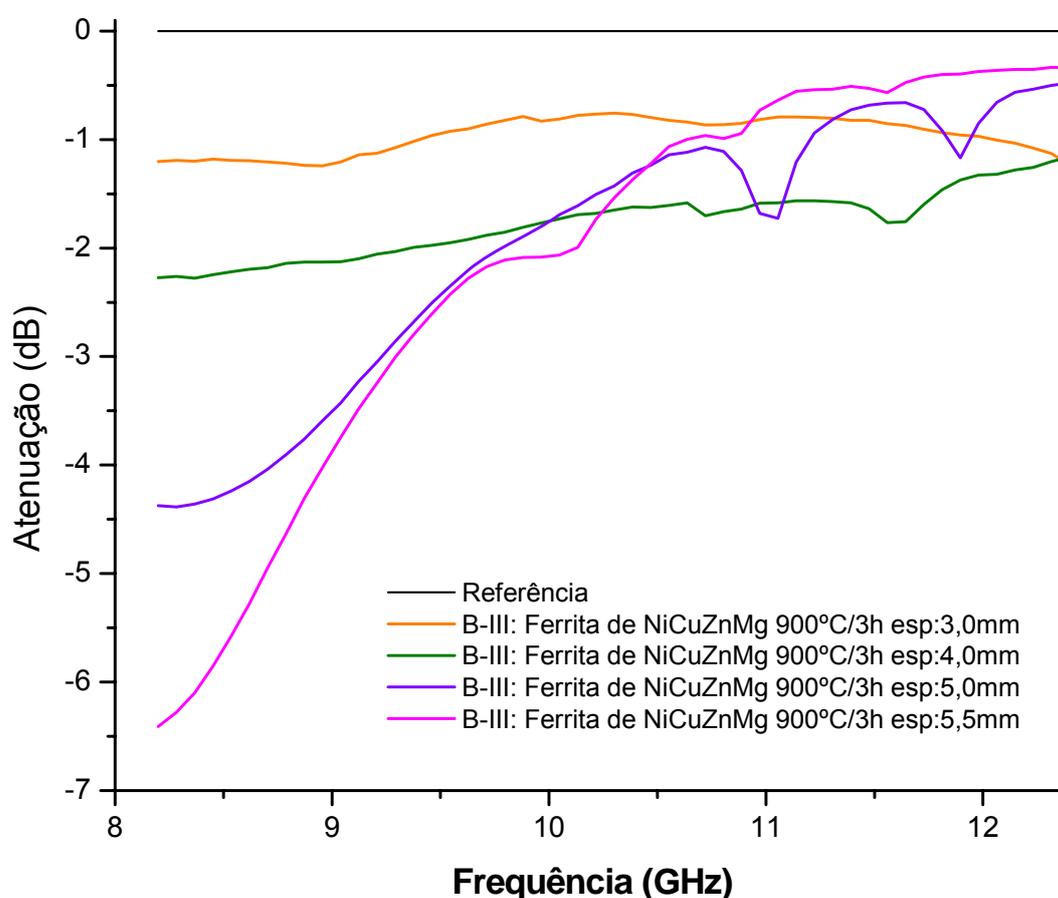


Figura 5.6.7: Curvas de Refletividade da composição B-III (ferrita de NiCuZnMg) calcinada a 900°C/3h

A **Figura 5.6.8** apresenta a comparação dos gráficos de refletividades das amostras B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h nas quatro espessuras estudadas. Nesta temperatura de calcinação a amostra B-III apresenta o melhor desempenho de absorção da onda eletromagnética em todas as

espessuras. De acordo com as medidas magnéticas representadas na **Tabela 5.6.2**, as amostras B-I, B-II e B-III apresentam magnetização de saturação de 35, 49 e 67 Am²/Kg, estando, portanto, de acordo com as medidas de refletividades, ou seja, amostras com desempenho magnético melhor, apresentam melhor absorção. É importante observar que para amostra B-II, que vinha se destacando na atenuação da radiação eletromagnética até a temperatura de 500°C/3h, ocorre a precipitação de 3% de fase óxido de zinco na temperatura de 900°C/3h. A redução de Cu²⁺, que possui spin desemparelhado, para Cu¹⁺, que não é magnético, diminui a magnetização do material, assim como o desvio composicional causado pela falta de íons Cu²⁺ na estrutura espinélio. A amostra B-III mesmo tendo cobre na mesma concentração que a amostra B-II, apresentou precipitação de uma segunda fase em menor quantidade, 0,8% de fase CuO, fato que indica que a adição de pequena quantidade de magnésio na estrutura da ferrita de NiCuZn, otimiza as características magnéticas do material, o que se reflete nas características absorvedoras do material. Com relação à granulometria, de acordo com a **Tabela 5.6.2**, os tamanhos médios de cristais das ferritas de composição B-I, B-II e B-III são de 178, 294 e 978 nm, o que permite identificar que o tamanho da partícula interfere diretamente na eficiência do material absorvedor. Quanto maior o tamanho da partícula, melhor são as características absorvedoras do material, estando este fato relacionado à criação de multidomínios que, na maioria das vezes, provocam um aumento nos parâmetros magnéticos da ferrita.

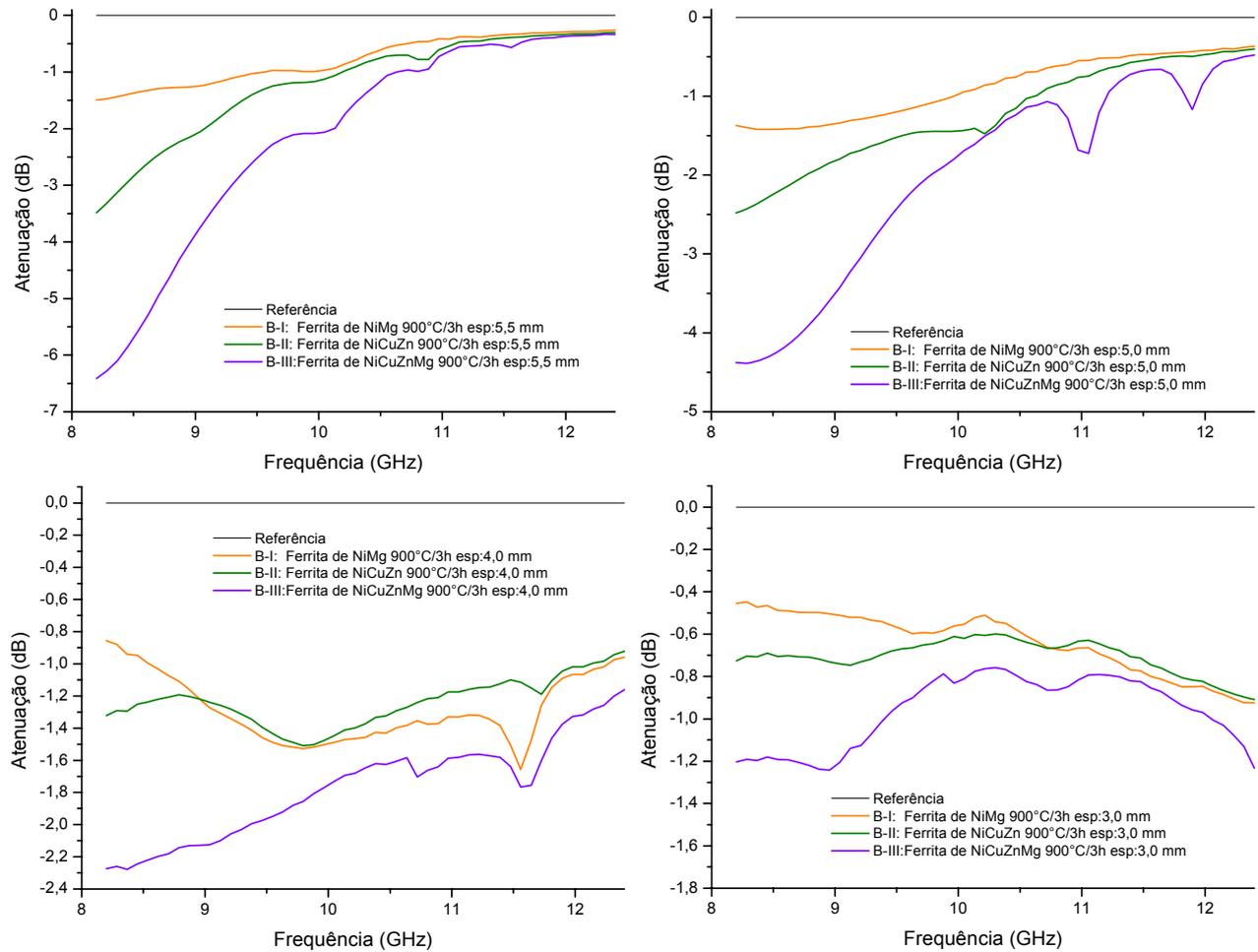
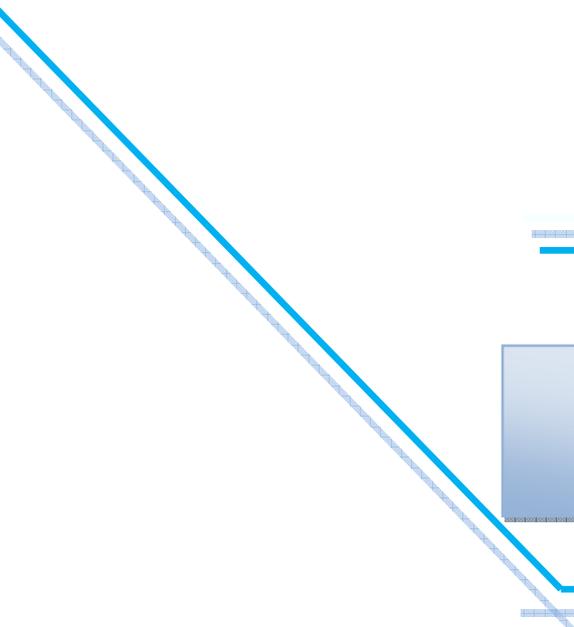


Figura 5.6.8: Comparação entre as curvas de refletividade das composições B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h.

Tabela 5.6.2: Atenuação média, absorção da radiação incidente, magnetização de saturação e tamanhos médios de cristalitos das amostras B-I, B-II e B-III calcinadas a 900°C/3h.

Composição	Atenuação média em dB (valores aproximados)	Absorção da radiação incidente (%)	Magnetização de saturação	Tamanho de cristalito (nm)
B-I	~ -2	31	35	178
B-II	~ -4	55	49	294
B-III	~ -6	77	67	978



Capítulo 6

Conclusões

6 CONCLUSÕES

- ✓ De acordo com os resultados das análises termogravimétricas, as amostras denominadas A-I, A-II e A-III, que representam respectivamente as ferritas de NiZn, NiZnMn e MnZn, apresentaram comportamento térmico semelhante, no entanto, para as amostras A-II e A-III foi identificada a volatilização de zinco, o que está relacionado ao tamanho dos íons Ni^{2+} e Mn^{2+} . Como o raio iônico do manganês é maior, tende a ter menor solubilidade no sistema, o que provoca desvios composicionais desestabilizando a estrutura. Assim, o zinco que tem baixo ponto de fusão, tende a volatilizar.
- ✓ Para as amostras da família B, denominadas B-I, B-II e B-III, que representam respectivamente as ferritas de NiMg, NiCuZn e NiCuZnMg, foram observados comportamento térmico semelhante, salvo por algumas particularidades observadas. A amostra B-I apresenta degradação da matéria orgânica ocorrendo entre 200 e 400°C, enquanto as amostras B-II e B-III apresentam degradação da matéria orgânica entre 250 e 800°C, ocorrendo para estas duas amostras um discreto pico endotérmico em aproximadamente 1000°C, referente a redução de íons Cu^{2+} a Cu^{1+} , ocasionando ganho de massa no material.
- ✓ Os espectros de infravermelho tanto da família A como da família B apresentaram várias bandas referentes às contribuições dos grupos orgânicos presentes na rede da ferrita, bem como absorções correspondente a vibrações intrínsecas do metal no sítio tetraédrico. A banda menos intensa atribuída a estiramentos do metal em sítios octaédricos não foi observada nesse estudo, uma vez que estas vibrações são comumente observadas entre 450 e 385 cm^{-1} e as análises foram obtidas entre 4000 e 500 cm^{-1} .
- ✓ O acompanhamento da evolução da fase ferrita foi realizado por DRX. A quantificação das fases existentes, bem como, tamanho de cristalito e parâmetro de rede foram obtidos pelo tratamento matemático por

Rietveld. Foi observada para as amostras de composição A-I, A-II e A-III, formação de 100% de fase única do tipo espinélio, nas temperaturas de calcinação de 350 e 500°C/3h.

- ✓ Com o aumento da temperatura de calcinação para 900°C/3h, foi verificado nas amostras A-I, A-II e A-III, formação de 100% de fase ferrita apenas para a composição B-I. As composições B-II e B-III apresentaram, de acordo com o refinamento de Rietveld, 82 e 69% de fase ferrita espinélio, enquanto que 18 e 31 % são referentes, respectivamente, a formação de uma segunda fase, hematita. A precipitação da fase hematita nas composições com manganês foi atribuída a diferença nos raios iônicos do Mn^{2+} (0,97 Å) e do Ni^{2+} (0,69 Å). As composições com manganês tendem a apresentar processos difusionais mais lentos, o que dificulta a estabilização da estrutura espinélio e facilita a precipitação da fase hematita.
- ✓ As amostras A-I, A-II e A-III também foram submetidas à temperatura de calcinação de 1100°C/3h, tendo de acordo com o refinamento de Rietveld 95, 100 e 88% de fase ferrita. Nas amostras A-I e A-III precipitaram 5 e 12% de fase hematita. A literatura indica que altas temperaturas ajudam na formação de fase homogênea para as ferritas de manganês, uma vez que favorecem a estabilidade dos arranjos cristalinos.
- ✓ Para as amostras da família B, os difratogramas de raios X mostraram formação de 100% de fase única do tipo espinélio nas temperaturas de calcinação de 350 e 500°C/3h. A 900 e 1100°C/3h foi observado formação de fase única ferroespinélio apenas na composição B-I. As amostras B-II e B-III, ferrita de NiCuZn e NiCuZnMg, apresentaram 3 e 0,8 % de fase óxido de cobre, respectivamente. De acordo com a literatura, a precipitação desta fase ocorre em aproximadamente 1000°C quando a concentração de cobre é superior a 0,25 mol %.

- ✓ Nas amostras A-I, A-II e A-III os parâmetros de rede obtidos mediante os refinamentos por Rietveld aumentaram de acordo com o aumento da concentração de manganês na estrutura. Como já visto antes, o íon Mn^{2+} possui raio maior em relação ao íon Ni^{2+} , contribuindo para o aumento no parâmetro de rede.
- ✓ Nas amostras B-I, B-II e B-III, os parâmetros de rede apresentaram aumento da composição B-I para a composição B-II e uma leve diminuição da amostra B-II para B-III, devendo-se ao fato do íon substituinte Mg^{2+} ter raio menor em relação aos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} , estes presentes nas composições B-II e B-III. Como na composição B-III, ocorre uma substituição de íons Ni^{2+} por íons Mg^{2+} há uma leve diminuição no parâmetro de rede.
- ✓ As micrografias das amostras A-I, A-II e A-III mostraram concordância com os tamanhos de cristalitos obtidos por Rietveld. Na amostra B-III calcinada a 900 e 1100°C/3h, foi visualizada a formação de pescoço, típico de estágios iniciais de sinterização. Para esta amostra, também, foi identificado um crescimento discrepante dos cristalitos em relação as outras duas composições, o que foi atribuído a formação de fase líquida de zinco, que por se formar na região dos contornos dos grãos, promove o aumento das partículas.
- ✓ Para as amostra B-I, B-II e B-III, as micrografias forneceram tamanho de partícula concordante em parte com o refinamento de Rietveld. Em algumas amostras é possível observar grãos ligados formando um só, conferindo maior densificação ao sistema. As composições B-II e B-III apresentaram tamanhos de partículas bem maiores em relação a composição B-I. De acordo com a literatura o CuO forma fase líquida em temperaturas próximas a 1100°C, o que causa maior efeito cinético entre as partículas, aumentando o tamanho dos grãos. Mesmo assim, não foi visualizada formação de fase líquida nas composições contendo cobre, amostras B-II e B-III.

- ✓ Nas amostras de composição A-I, A-II e A-III as curvas magnéticas apresentaram tendência de histerese com baixa perda de energia e baixas coercitividades, indicando que se trata de material macio. Para as amostras A-I e A-II o aumento da temperatura de calcinação e do tamanho médio dos cristalitos favorece o aumento da magnetização de saturação. No entanto, para a amostra A-III, ferrita de MnZn, calcinada a 900°C/3h a magnetização foi extremamente baixa em relação as outras duas composições. A baixa magnetização foi atribuída à precipitação de uma segunda fase, a hematita, que por ser antiferromagnética, interfere na magnetização de saturação de maneira depreciativa.

- ✓ Nas amostras de composição B-I, B-II e B-III as curvas de histerese também apresentaram características de materiais magneticamente macios. O aumento da temperatura de calcinação favoreceu o aumento da magnetização de saturação, pois aumenta o tamanho médio dos cristais e, com isso, aumenta o número de domínios magnéticos. No entanto, para a composição B-I a magnetização diminuiu levemente da temperatura de 900 para 1100°C/3h, o que pode estar relacionado ao nível de ocupação dos íons Mg^{2+} na estrutura.

- ✓ A amostra B-III na temperatura de 350°C, por ter muitos íons competindo por posições na cela unitária, não apresenta estrutura bem formada, tendo, nesta temperatura, o pior desempenho magnético das três amostras estudadas. Com o aumento da temperatura de calcinação esta amostra apresentou um comportamento magnético crescente, superando nas temperaturas de 900 e 1100°C/3h as amostras B-I e B-II. Indicando assim, que a introdução de íons Mg^{2+} na estrutura da ferrita de NiCuZn provoca efeitos magnéticos favoráveis.

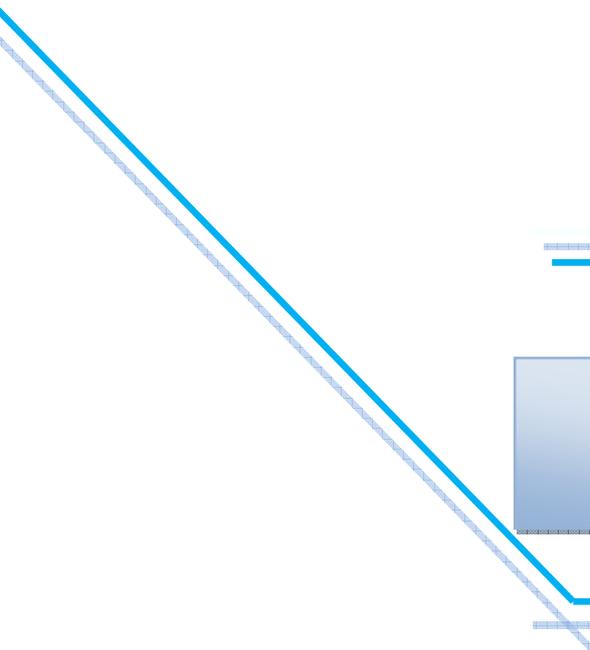
- ✓ A análise da refletividade das amostras A-I, A-II e A-III a 500°C/3h em diferentes espessuras mostrou que a amostra A-I obteve o melhor desempenho absorvedor, tendo melhor absorção em frequências mais baixas, até 10,5 GHz. Os resultados concordaram com as medidas

magnéticas, ou seja, maior magnetização, melhor absorção da onda incidente.

- ✓ Na temperatura de calcinação de 900°C/3h foi observado que a amostra A-I continua tendo o melhor efeito absorvedor, no entanto, em regiões acima de 10,5 GHz, a amostra A-III mostra melhor característica absorvedora, não concordando com os resultados de magnetização. Isto indica que uma gama de fatores pode influenciar na interação onda-matéria e que não só o comportamento magnético contribui efetivamente para a absorção da amostra.

- ✓ As características refletoras das amostras da família B, indicaram que a 500°C/3h a amostra de composição B-II apresenta comportamento magnético superior em relação às outras duas composições, sendo que em algumas faixas estreitas e, em algumas espessuras específicas, as amostras B-I e B-III tiveram picos de absorção superior a esta composição.

- ✓ Para as amostras da família B o aumento da temperatura de calcinação para 900°C/3h favoreceu o aumento das características absorvedoras da amostra de composição B-III, concordando com as medidas magnéticas.



Capítulo 7

Perspectivas

7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido à complexidade inerente das ferritas, a compreensão nas variações das propriedades magnéticas e por consequência as variações na absorção da onda eletromagnética é extremamente difícil. Por isso, apesar de os sistemas de ferritas terem sido intensamente estudados nos últimos anos, eles ainda apresentam muitas características que permanecem um mistério, e há um longo caminho ainda por percorrer para desvendar todas as suas propriedades interessantes. Assim, este trabalho terá continuidade, no intuito de entender e explicar o comportamento das ferritas aqui estudadas. A fim de entender melhor o comportamento das amostras das famílias A e B, serão posteriormente realizadas as seguintes caracterizações:

Medidas de Mossbauer para certificar a ocupação dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos.

Análise por EDS (espectroscopia por energia dispersiva) para comprovar a volatilização do zinco ou de outros elementos na estrutura ferrospinélio.

REFERÊNCIAS

- 1 SUGIMOTO M. The past, present, and future of ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p. 269-280. 1999.
Disponível em: <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/119055555/PDFSTART>. Acesso em: 13 jun 2006.
- 2 SILVA, J. V. et. al. Ferritas de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,9}Cr_{0,1}O_4$: síntese, morfologia e propriedades magnéticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: CBECIMat, 2006, p. 2374-2385.
- 3 PESSOA, R. C. et. al. Síntese e caracterização de nanoferritas de NiZnMn obtidas via método do citrato precursor. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 18, 2008, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas: CBECIMat, 2008 p 2145-2154.
- 4 YAMAMOTO, et. al. Fine grained ferrite for low profile transformer. **IEEE Transaction on Magnetics**, v. 33, n. 5, p. 322-329, 1997.
Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=00619557>
Acesso em: 12 out 2006.
- 5 KASAHARA, T. et. al. In situ observations of domain structures and magnetic flux distributions in Mn-Zn and Ni-Zn ferrites by lorentz microscopy and electron holography. **Journal of Electric Microscopy**, v. 56, n.1 p. 7-6, 2007.
Disponível em: <http://jmicro.oxfordjournals.org/cgi/reprint/56/1/7>. Acesso em: 25 out 2008. DOI: 10.1093/jmicro/dfi042
- 6 VASIC, M. V. et. al. Zn, Ni Ferrite/NiO nanocomposite powder obtained from acetylacetonato complexes. **Nanotechnology**, v.17, p. 4877-4884, 2006.
Disponível em: http://iopscience.iop.org/0957-4484/17/19/018/pdf/0957-4484_17_19_018.pdf. Acesso em: 05 nov 2007. DOI: 10.1088/0957-4484/17/19/018
- 7 YADOJI, P. et. al. Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: Comparison With Conventional Sintering. **Materials Science Enginier B**, v. 98, p. 269-278, 2003. Disponível em:
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TXF-48BTYJ7-7&_user=687335&_coverDate=04%2F15%2F2003&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303210543&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=2d42634933b3e15b39f430433686ee77. Acesso em: 23 mai 2006.

DOI: 10.1016/S0921-5107(03)00063-1

8 YASUDA, M. T. et. al. Contribuição de dopantes substitucionais na microestrutura de hexaferritas do tipo BaM. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS. 17, 2006, Foz do Iguaçu **Anais...** Foz do Iguaçu: CBECIMat. 2006. p .488-499.

9 DINIZ, A. P. et. al. Ferrita Mn-Zn: avaliação das características morfológicas e propriedades magnéticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS. 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: CBECIMat. 2006. p .1070-1059.

10 RAVINDER, D.; LATHA, K. Dielectric behavior of mixed Mg-Zn ferrites at low frequencies. **Materials Letters**, v. 41 p. 247-253, 1999. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX9-3Y9RDGP-J&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F1999&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303222492&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=01bd17f2d7a29ddae2836520d70645be. Acesso em: 30 jun 2005.
DOI:10.1016/S0167-577X(99)00138-X

11 JUN, H.; MI, Y. Preparation of high-permeability NiCuZn ferrite. **Journal of Zhej lang University Science**, v. 6B p.580-583, 2005. Disponível em: <http://www.zju.edu.cn/jzus/2005/B0506/B050624.pdf>. Acesso em: 19 out 2006.
DOI:10.1631/jzus.2005.B0580

12 CASTRO, W. S.; et. al. Características dielétricas da hexaferrita de bário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17. 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: CBECIMat. 2006, p. 1641-1648.

13 GAMA, A. M. **Efeito das Proporções de Mn/Zn e Fe/Mn+Zn na Temperatura de Curie de Ferrites do Tipo $(\text{Mn}+\text{Zn})_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_{4+\delta}$** . 2003, 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

14 PESSOA, R. C. et. al. Ciclos de histereses da ferrita de NiZn e NiMg sintetizadas pelo método dos citratos precursores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. 52, 2008, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABC. 2008, Ref. 120003.

15 PESSOA, R. C. ET. AL. Propriedades ferimagnéticas em partículas nano de ferrita de NiCuZnMg. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. 52, 2008, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABC. 2008, Ref. 12015.

16 LIMA, U. R. et. al. Influência do íon de Cu^{+2} nas propriedades magnéticas da ferrita de NiZn. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. 52, 2008, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABC, 2008, Ref. 12004.

17 BEZERRA, M. J. O. S. et al. Características magnéticas da ferrita de MnZn via método dos citratos precursores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. 52, 2008, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABC. 2008, Ref.12-007.

18 PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor". **U. S. PATENT**, 3.330.0.67, 1967.

19 LEITE, E. R. et. al. The effect of ZnO on the sintering on the sintering and stabilization of ZnO₂.MgO system. **American Ceramic Society**, v. 79, p. 1563, 1996.

20 TSAKALOUDI, V. et. al. Electromagnetic properties of Mn-doped NiCuZn-ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 318 p. 58-64, 2007. Disponível em:
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TJJ-4NK4GBF-4&_user=687335&_coverDate=11%2F30%2F2007&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303227859&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=ef1cf7b6d574a45f7478a5b340f389f1. Acesso em: 15 set 2008.
 DOI:10.1016/j.jmmm.2007.04.023

21 FRANCHITTO, M.. **Caracterização Eletromagnética de Materiais Absorvedores de Radiação eletromagnética**. 2001, 169 f. Dissertação de (Mestrado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, São José dos Campos, 2001.

22 NOHARA, E. L. **Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (8-12 GHz) Obtidos Pela Combinação de Compósitos Avançados Dielétricos e Revestimentos Magnéticos**. 2003, 220 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, São José dos Campos, 2003.

23 SILVA, F. S. **Obtenção de estruturas híbridas absorvedoras de radiação eletromagnéticas na faixa de microondas aplicadas no setor aeronáutico.** 2000, 125 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, São José dos Campos, 2000.

24 DIAS, C. J. **Obtenção de Revestimento Absorvedores de Radiação Eletromagnética (2-18 GHz) Aplicados no Setor Aeronáutica.** 2000, 213 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica –ITA, São José dos Campos, 2000.

25 INSTITUTO Tecnológico de Aeronáutica – CTA (São José dos Campos, SP). Josiane Castro Dias et.. al. **Processo para obtenção de revestimentos absorvedores de microondas (2-20 GHz) à base de poliuretanos e resinas epóxi aditados com partículas de carbono e ferritas.** PI 9805581, 1998.

26 SANTOS, C. P. **Texturas de deformação e recristalização e propriedades magnéticas em aço silício de grão não orientados 3,20% Si.** 2000, 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2000.

27 DIEGUES, T. G. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês dopadas com Eu^{3+} . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS. 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: CBECIMat. 2006, p. 3450-3461.

28 NOVAC, M. A. Introdução ao Magnetismo. Disponível em: <http://www.cbpf.br/~labmag/miguel.pdf>. Acesso em: 10 out. 2009.

29 KNOBEL, M. Os superpoderes dos nanomagnetos. **Ciências Hoje**, v. 27 n. 159, p 32-38, 2000.

30 CHIKAZUMI, S. **Physics of magnetism.** 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996, p. 79-709.

31 RODRIGUEZ, G. J. B. O Porquê de estudarmos materiais magnéticos. **Revista Brasileira para o Ensino Física**, v.20, n.4, p.315-320, 1998. Disponível em: http://www.seed.pr.gov.br/portals/portal/usp/primeiro_trimestre/textos/hemeroteca/enf/enf20n4/enf20n4_03.pdf. Acesso em: 26 nov 2006.

- 32 RANKE, P. J.; CALDAS, A.; PALERMO, L. Um estudo do magnetismo realizado através dos conceitos da física clássica. **Revista Brasileira para o Ensino da Física**, v.16, n.4, p.60-62, 1994. Disponível em: <http://fisica.ufmt.br/curso/material/artigos/magnetismo%20atrav%C3%A9s%20de%20fisica%20classica.pdf>. Acesso em: 22 nov 2006.
- 33 BLUNBEL, S. **Magnetsm in condeseed matter**. ed. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics (OMS IN CPM). New York,USA, 2006.
- 34 MUSSOI, F. L. R. Fundamentos de eletromagnetismo. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina. Florianópolis, (2005). Disponível em: http://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/8/8e/Apostila_EletromagnetismoCEFET.pdf. Acesso em: 03 out 2009.
- 35 KNOBEL, M. Alicações do magnetismo. **Ciências Hoje**, v. 36, n. 18-26, 2005.
- 36 CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering an introduction**, 5. ed, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- 37 SMITH, W. F. **Princípios de ciências e engenharia dos materiais**. 3. ed. New York: McGraw-HILL, 1998.
- 38 BITTAR, E. M. **Estudo das propriedades magnéticas de novos compostos intermetálicos de terras raras**. 2006, 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) – UNICAMP, Campinas, 2006.
- 39 MAI, I. Magnetismo. UFRGS – Mestrado Profissionalizante em Ensino de Física. Disponível em: http://www.if.ufrgs.br/~ivomai/artigos/hd/txt_hd_2.pdf Acesso em: 03 out. 2009.
- 40 SINNECKER, J. P. Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfos. **Revista Brasileira para o Ensino de Física**, v. 22, p. 396-405, 2000. Disponível em: http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v22_396.pdf. Acesso em: 28 jun 2006.
- 41 CARARA, M. A. **Dinâmica de paredes de domínios magnéticos: um estudo através da impedanciometria**. 2001, 119 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS - Rio Grande do Sul, 2001.

42 TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. A. **Física moderna**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

43 ASSIS, O. B. G.; FERRANTE, M. Caracterização de Ímãs por Meio da Visualização dos domínios Magnéticos. **Revista Brasileira para o Ensino de Física**, v. 20, p. 133-139, 1998. Disponível em: http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v20_133.pdf. Acesso em: 17 fev 2007.

44 GOODENOUGH, J. B. **Magnetism and the chemical bond. interscience monographs on chemistry, inorganic chemistry section**. ed. F. Albert Cotton, MIT, Cambridge, MA - USA, 1963. v.1

45 CAMILO, L. R. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia**. 2006, 209 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. São paulo, 2006.

46 KNOBEL, M. Partículas finas: superparamagnetismo e magnetoresistência gigante. **Revista Brasileira para o Ensino de Física**. v. 22 n. 3, p. 387-395, 2000. Disponível em: http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v22_387.pdf. Acesso em: 21 jul 2007.

47 MARQUES, R. F. C.; VARANDA, L. C. **Materiais magnéticos - propriedades, obtenção, aplicações tecnológicas**. 1998. 64 f. Monografia - Instituto de Química da UNESP, Araraquara, 1998.

48 OLIVEIRA, A. A estranha magia do magnetismo. Disponível em: <http://cienciahoje.uol.com.br/103583> Acesso em: 20 set. 2009.

49 SANTOS, C. A. Histerese Magnética: Perdas e Ganhos. Disponível em: <http://cienciahoje.uol.com.br/108049> Acesso em: 20 set. 2009.

50 KATO, Y. TAKEI, T. Characteristics of metallic oxide magnetic. **Journal of the Institute Eletronic Engineering of Japan**, v.53, p.408-412, 1933.

51 SNOEK, J. L. Magnetic and electrical properties of the binary systems $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$. **Physical III**, v. 3, p. 463-483, 1936. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6X42-4DS3862-37&_user=687335&_coverDate=06%2F30%2F1936&_rdoc=1&_fmt=high&_orig

[=search& sort=d& docanchor=&view=c& searchStrId=1303255101& rerunOrigin=scholar.google& acct=C000037878& version=1& urlVersion=0& userid=687335&md5=9b1bf36e11610c2e60979c1a17bb78a4](#). Acesso em: 06 jan 2006. DOI:10.1016/S0031-8914(36)80011-1_

52 SILEO, E. E.; ROTELO, R. R.; JACOBO, S. E. Nickel zinc ferrites prepared by the citrate precursor method. **Physica B**, v. 320, p. 257-260, 2002.

Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVH-45G017G-1&_user=687335&_coverDate=07%2F31%2F2002&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search& sort=d& docanchor=&view=c& searchStrId=1303257273& rerunOrigin=scholar.google& acct=C000037878& version=1& urlVersion=0& userid=687335&md5=1a649cd80dbbb5cc4ca72b4f2c8bf656. Acesso em 22 mai 2008.

54 MOURA, A. E. G. **Síntese, sinterização e caracterização de ferritas à base de Ni-Zn**. 2008, 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN. Natal, 2008.

55 HENDERSON, C. M. B.; CHARNOCK, J. M.; PLANT, D. A. Cations occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study. **Journal of Physic the Condensed Materials**, v. 19, p. 76214, 2007. Disponível em:

http://iopscience.iop.org/0953-8984/19/7/076214/pdf/0953-8984_19_7_076214.pdf. Acesso em: 15 out 2008. DOI: [10.1088/0953-8984/19/7/076214](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/7/076214)

56 YEN-PEY, F., CHENG-HSIUNG, L.; Microwave-induced combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powders and its characterization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 251 n. 1 p. 74-79, 2002. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX9-4633KYN-D&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F2002&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search& sort=d& docanchor=&view=c& searchStrId=1303260085& rerunOrigin=scholar.google& acct=C000037878& version=1& urlVersion=0& userid=687335&md5=9d28a478d37f2026075dd71257e6b628. Acesso: 11 out 2007. DOI:10.1016/S0167-577X(02)00780-2

57 YEN-PEY, F.; PAN, K. Y.; LIN, C. H. Microwave-induced combustion synthesis of Ni_{0,25}Cu_{0,25}Zn_{0,5} ferrite powders and their characterizations.

Materials Letters, v.57, p.291-296, 2002. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX9-4633KYN-D&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F2002&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search& sort=d& docanchor=&view=c& searchStrId=1303259556& rerunOrigin=scholar.google& acct=C000037878& version=1& urlVersion=0& userid=687335&md5=9d28a478d37f2026075dd71257e6b628

[87335&md5=06e545d05b1b6a83863ad6d60b517e5f](#). Acesso em: 02 out 2007.
DOI:[10.1016/S0167-577X\(02\)00780-2](#)

58 LI, Y. et. al. Combustion synthesis and characterization of NiCuZn ferrite powders. **Materials Research Bulletin**, v. 40, p. 981-989, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TXC-4FSX4C5-2&_user=687335&_coverDate=06%2F15%2F2005&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303262343&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=52a702f6734426ae87dc899fabca7748. Acesso: 12 dez 2007.

59 CAIZER, C.; STEFANESCU, M. Nanocrystallite size effect on σ_s and H_c in nanoparticles assemblies. **Physica B**, v. 327, p. 129-134, 2003. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVH-47T2PHK-Y&_user=687335&_coverDate=03%2F31%2F2003&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303267068&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=5ff044323aed8f09523d6486cc39c1bf. Acesso em: 08 out 2006.

60 CAIZER, C. et. al. Studies and magnetic properties of Ni-Zn ferrite synthesized from the glyoxalates complex combination. **Journal of Optoelectronics and advanced Materials**, v.3, n. 4, p. 919-924, 2001.

61 AHMED, T. T.; RAHMAN, I. A.; TOFAIL, S. A. M.; Effect of copper ion distribution on the magnetization of nanoscaled NiZn ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272 276, p.2250-2252, 2004. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TJJ-4BDYYB0-30&_user=687335&_coverDate=05%2F31%2F2004&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303269930&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=87f0c7812c4b6ac385d4bf717ee24ea9. Acesso em: 26 jan 2006.
DOI:[10.1016/j.jmmm.2003.12.648](#)

62 RAHMAN, I. Z.; AHMED, T. T. A study on Cu substituted chemically processed Ni-Zn-Cu ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290-291, p. 1576-1579, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TJJ-4F082BT-K&_user=687335&_coverDate=04%2F30%2F2005&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303270916&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=a86b888cf7c88fedf50fbf3072cdfb70. Acesso em 13 abril 2007.
DOI:[10.1016/j.jmmm.2004.11.250](#)

63 COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. **Cerâmica**, v. 49, p. 133-144, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v49n311/a0549311.pdf>.

Acesso em: 16 out 2006.

64 BYEON, S. C., HONG, K. S.; JE, H. Oxygen partial pressure dependent magnetic properties of manganese-zinc ferrite polycrystals. **Materials Research Bulletin**, v. 32, p.579-588, 1997. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TXC-4001GW0-

[1J&_user=687335&_coverDate=05%2F31%2F1997&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303275027&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=ff70d77acc1fb24234a7929a46543cb9](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TXC-4001GW0-1J&_user=687335&_coverDate=05%2F31%2F1997&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303275027&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=ff70d77acc1fb24234a7929a46543cb9). Acesso em: 27 out 2006.

[DOI:10.1016/S0025-5408\(97\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00009-3)

65 BEZERRA, M. J. O. S. et.al. Síntese da ferrita de MnZn na Composição $Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ pelo método dos citratos precursores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: CBECIMat, 2006, p. 694-701.

66 KILBRIDE, I. P. FREER, R. Effect of sintering enclosures and sintering parameters on the magnetic properties of a high permeability manganese-zinc ferrite. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 36, p.375-380, 2000. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=00822550>. Acesso em: 09 nov 2007.

67 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**, v. 29, p. 505-511, 2003. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWH-47VYTB5-

[1&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F2003&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=f249c72ddfb07d7d0ba4ac3beca1f797](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWH-47VYTB5-1&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F2003&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=f249c72ddfb07d7d0ba4ac3beca1f797).

Acesso em: 05 nov 2007. [DOI:10.1016/S0272-8842\(02\)00194-3](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00194-3)

68 SKOLYSZEWKA, B. et al. Preparation and magnetic properties of MgZn and MnZn ferrites. **Physica C**, v. 387, p. 290-294, 2003. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVJ-4817H3X-5&_user=687335&_coverDate=05%2F01%2F2003&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303280142&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=9b1cacea147adf5636baead7effcfb7. Acesso em 08 jul 2006.

[DOI:10.1016/S0921-4534\(03\)00696-8](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(03)00696-8)

69 LEZHONG, L. et. al. Influence of quencher on microstructure and magnetic properties of manganese-zinc ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 318, p. 39-43, 2007. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TJJ-4NK4GBF-1&_user=687335&_coverDate=11%2F30%2F2007&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303281250&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=cab418529eaa1fff917da8ceee07b7ba. Acesso em 19 jun 2006.

70 MANGALARAJA, R. V., et al. Characterization of $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ synthesized by flash combustion technique. **Materials Science and Engineering A**, v. 367, p. 301-305, 2007. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TXD-4BBVWCV-N&_user=687335&_coverDate=02%2F25%2F2004&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303282031&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=8582fedc9393a713de7ffc4cfec4b56b. Acesso em: 16 out 2007.

71 GHAZANFAR, U.; SIDDIQI, S. A.; ABBAS, G. Structural analysis of the Mn-Zn ferrites using DRX technique. **Materials Science and Engineering B**, v. 118, p. 84-86, 2005. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_tockey=%23TOC%235589%232005%23998819998%23589642%23FLA%23&_cdi=5589&_pubType=J&_auth=y&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=a3793eb7f7746056ca38986e7ab2e0c7. Acesso em: 22 out 2007.
DOI:10.1016/j.mseb.2004.12.018

72 PAULO, E. G. et. al. Compósito de ferrita de Ni-Zn com policloropreno para a banda S. **Cerâmica**, v. 50, p. 161-165, 2004. Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132004000200014&script=sci_arttext. Acesso em: 18 out 2007. DOI: 10.1590/S0366-69132004000200014

73 DIAS, J. C. et. al. Refletividade de fótons microondas por tintas poliuretânicas aditadas com ferritas de NiZn e MnZn. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 18, n. 1, 2005. Disponível em:

http://www.sbfisica.org.br/rfai/Vol18/Num1/v18_24.pdf. Acesso em: 23 nov 2008.

74 PEELAMEDU, R. et. al. Ultralow dielectric constant nickel-zinc ferrites using microwave sintering. **Journal Materials Research**, v. 18, n. 10, p. 2292-2295, 2003. Disponível em: <http://www.mri.psu.edu/centers/MPEC/media/085.pdf>. Acesso em: 05 jul 2005.

75 PEREIRA, J. J. et. al. Medidas do coeficiente de reflexão (S11), na banda X, de materiais absorvedores de radiação eletromagnética à base de ferrita de MnZn. **Ciência e Tecnologia**, v. 42, p. 23-26, 1999. Disponível em:

<http://www.iae.cta.br/AMR/GE022.pdf> Acesso em 26 jan 2008.

76 SIMÕES, R.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Materiais absorvedores de radiação eletromagnética baseados em ferrita MnZn. **Revista Ciências Exatas**. v. 12, n. 1, p. 121-124, 2006.

77 NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M.; “Influência do tamanho de partículas de ferritas MnZn na absorção de microondas 98-12 GHz”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MICROONDAS E OPTOELETRÔNICA, 9, 2000, São Paulo. **Anais** São Paulo: CBMO. 2000 p. 322-335.

78 DIAS, J. C.; SILVA F.S.; REZENDE, M.C.; MARTIN, I.M. Absorvedores de radiação eletromagnética aplicados no setor aeronáutico. **Revista Ciência & Tecnologia**, v. 15, p. 33-42, 2000. Disponível em:

<http://www.unimep.br/phpg/editora/revistaspdf/rct15art04.pdf>. Acesso em: 26 jan 2008.

79 PEREIRA, E. J. S.; PINHO, J. T. Forno industrial de microondas de 3 kW alimentado por magnetrons de uso doméstico. Disponível em:

http://www.ufpa.br/gedae/SBMO2002_03.PDF. Acesso em: 13 abril 2009.

80 GAMA, A. M.; MOURA, A.; REZENDE, M. C. Efeito da espessura na refletividade de materiais absorvedores de radiação eletromagnética. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. 51, 2007, Guarujá, SP. **Anais...** Guarujá: ABC. 2007, Ref. 12-16.

81 NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (2-40 GHz) baseados em ferrocarbonila. In: Simpósio de Guerra Eletrônica, 8, 2006, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: CTA. 2006. p. 1-3.

82 PERTHUIS, H.; COLOMBAN, P. H. Sol-gel routes leading to nasicon ceramics. **Ceramics International**, v.12, p. 39-52, 1986. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWH-4MP01C7-8&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F1986&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303296438&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=2dceaa3e621b66ca5236100d325fabf7. Acesso em: 11 set 2007.

[DOI:10.1016/S0272-8842\(86\)80008-6](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(86)80008-6)

- 83 LEITE, E. R. et. al. The effect of ZnO on the sintering on the sintering and stabilization of ZrO₂.MgO system. **Journal of the American Ceramics Society**, v. 79, n. 6, p. 1563-1569, 1996. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWH-3X8G84K-2&_user=687335&_coverDate=09%2F30%2F1999&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303297643&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=316c27beeb98ca7af90c6398dfd15904. Acesso em: 06 out 2006.
DOI:10.1016/S0272-8842(98)00070-4
- 84 DESHPANDE, C. E.; DATE, S. K. Recent developments in processing of Mn-Zn ferrites-An overview. **Indian Journal of Chemistry**, v. 35A, p. 353-365, 1996.
- 85 PESSOA, R. C. **Estabilização da zircônia em matrix de sílica amorfa**. 2005, 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2005.
- 86 ANDERSON, H. U.; PENNEL, M. J.; GUHA, J. P. Polymeric synthesis of lead magnesium niobate powders. **Advances in Ceramics**, v. 21:91, (1987).
- 87 ANDRADE, I. M. **Síntese pelo método Pechini e caracterização de zircônia-céria e zircônia-céria-neodímio**. 2006. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2006.
- 88 PESSOA, R. C. **Síntese e caracterização de Ferritas Mistas Via Método dos Citratos Precursores**. 2007. 94 f. Monografia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2007.
- 89 ACCHAR, W. **Materiais Cerâmicos: caracterizações e aplicações**. Natal: EDUFRN, 2006. Cap. 2, p. 20.
- 90 SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of Instrumental Analyses**,. 5. ed. New York: Intern, 1992. Cap. 31, p. 704-706.
- 91 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Lisboa. Mcgraw-Hill, 1998.

92 SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of Instrumental Analyses**,. 5. ed. New York: Intern, 1992. Cap. 16, p. 342-360.

93 PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. **Técnicas de Análises Micro Estrutural**. 2. ed. New York, Hemus, 1995. Cap. 2 – Difração de raios X, p.45-47.

94 FRANCIO, E. **Aplicação do Método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X**. 1999. 128 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. IPEN, São Paulo, 1999.

95 PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. **Técnicas de Análises Micro Estrutural**. 2. ed. New York, Hemus, 1995. Cap. 6 – Análise Química de Micro-regiões, p. 143-161.

96 SAMPAIO, L. C. et. alL. Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, p. 406-410, 2000.

97 FONER, S. Versatile and Sensitive Virating-Sample Magnetometer. **Review of Scientific Instruments**, v. 30, p. 548-557, 1959.

98 MAUCZOK, R.; ZASPALIS, V. T. Binder burnout-material-process interaction during sintering of MnZn-ferrites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2121-2127, 2000. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX0-4105V3Y-10&_user=687335&_coverDate=11%2F30%2F2000&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303299617&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=809eed9a1a283fe27a54f9ecd950ea9d. Acesso em: 13 jun 2007.

[DOI:10.1016/S0955-2219\(00\)00078-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00078-9)

99 BEZERRA, M. J. O. S. **Síntese e caracterização de ferritas de MnZn obtida pelo método dos citratos precursores**. 2007, 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2007.

100 YU, L et. al. Thermal and structural analysis on the nanocrystalline NiCuZn ferrite synthesis in different atmospheres. **Journal of the Magnetism and Magnetic Materials**, v. 301, p.100-106, 2006. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TJJ-4GR8M3F-2&_user=687335&_coverDate=06%2F30%2F2006&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303302645&_rerunOri

[gin=google& acct=C000037878& version=1& urlVersion=0& userid=687335& md5=0a64ff5c90c47eb74229058be316b20c](http://www.sciencedirect.com/science?ob=ArticleURL&udi=B6TXF-4H2G92M-3&user=687335&coverDate=11%2F25%2F2005&rdoc=1&fmt=high&orig=search&sort=d&docanchor=&view=c&searchStrId=1303301735&rerunOrigin=google&acct=C000037878&version=1&urlVersion=0&userid=687335&md5=0a64ff5c90c47eb74229058be316b20c). Acesso em : 08 jan 2007.
DOI:10.1016/j.jmmm.2005.06.020

101 WU, K. H. et. al. Effect of complexant/fuel on the chemical and electromagnetic properties of SiO₂-doped Ni–Zn ferrite. **Materials Science Engenier B**, v. 123, p. 227-233, 2005. Disponível em:
[http://www.sciencedirect.com/science? ob=ArticleURL& udi=B6TXF-4H2G92M-3& user=687335& coverDate=11%2F25%2F2005& rdoc=1& fmt=high& orig=search& sort=d& docanchor=&view=c& searchStrId=1303301735& rerunOrigin=google& acct=C000037878& version=1& urlVersion=0& userid=687335& md5=8f91ad2169545e8e13908ec6665883e7](http://www.sciencedirect.com/science?ob=ArticleURL&udi=B6TXF-4H2G92M-3&user=687335&coverDate=11%2F25%2F2005&rdoc=1&fmt=high&orig=search&sort=d&docanchor=&view=c&searchStrId=1303301735&rerunOrigin=google&acct=C000037878&version=1&urlVersion=0&userid=687335&md5=8f91ad2169545e8e13908ec6665883e7). Acesso em: 23 mar 2007.
DOI:10.1016/j.mseb.2005.08.005

102 HECK, C. **Magnetic materials and their applications**. 2. ed. London, Butterworth Co Ltda, 1974.

103 LIMA, U. R. **Síntese e caracterização de nanoferritas à base de níquel-zinco e níquel-cobre-zinco**. 2006. 112 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2006.

104 SUH, J. J. Han, Y. H. Quantitative analysis of zinc vaporization from manganese zinc ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, p. 765-768, 2003. Disponível em: <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/118861495/PDFSTART>. Acesso em: 15 out 2006.

105 BRITO, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. **Cerâmica**, v. 52, p. 221-231, 2006. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132006000400002. Acesso em: 13 mai 2007. DOI: 10.1590/S0366-69132006000400002

106 REZLESCU, E. et. al. Effect of substitution of divalent ions on the electrical and magnetic properties of Ni-Zn-Me. **IEEE Transactions Magnetics**, v. 36, n. 6, p. 3962-3967, 2000. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=00914348>. Acesso em: 11 out 2006.

107 AULOCK, W.H. **Handbook of microwave ferrite materials**. 74. ed. New York, Academic Press Inc., 1965.

108 CASAGRANDE, S.P. BLANCO, R. C. Método de rietvel para el estudio de estructuras cristalinas. **Revista De La Facultad de Ciencias De La Uni – REVCUNI**, v. 9, n.1, p. 33-39, 2005. Disponível em: http://fc.uni.edu.pe/publicaciones/rev09-01/1_Petrick.pdf. Acesso em: 11 jan 2007.

109 SILVA, J. E. M. **Síntese, análise das propriedades magnéticas da ferrita de NiMg e caracterização de absorção de radiação**. 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em química). – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2008.

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](#)