

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



Otimização da síntese de nanoferritas de NiZn dopada com cobre e cobalto

**Ulisandra Ribeiro de Lima**

---

Tese de Doutorado  
Natal/RN, agosto de 2011

**Ulisandra Ribeiro de Lima**

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE NANOFERRITAS DE NiZn DOPADA COM  
COBRE E COBALTO**

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 Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Silveira Nasar  
Co-Orientadores:  
Profa. Dra. Marinalva Cerqueira Nasar  
Prof. Dr. José Humberto de Araújo

Natal - RN

2011

Divisão de Serviços Técnicos

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

Lima, Ulisandra Ribeiro de.

Otimização da síntese de nanoferritas de NiZn dopada com cobre e cobalto / Ulisandra Ribeiro de Lima. Natal, RN, 2011  
188 f.

Orientador: Ricardo Silveira Nasar.

Co-Orientadores: Marinalva Cerqueira Nasar, José Humberto de Araújo

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. Ferrita – Tese. 2. Fase ferrimagnética – Tese. 3. Citrato precursor – Tese. 4. Domínios Magnéticos – Tese. I. Nasar, Ricardo Silveira. II. Nasar, Marinalva Cerqueira. III. Araújo, José Humberto de. IV. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. V. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 549.73

**ULISANDRA RIBEIRO DE LIMA**

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE NANOFERRITAS DE NiZn DOPADA  
COM COBRE E COBALTO**

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 Doutora em Química.

Aprovada em: 01 de agosto de 2011.

Comissão Examinadora:



---

Dr. Ricardo Silveira Nasar – UFRN (orientador)



---

Dr. João Bosco Lucena de Oliveira – UFRN



---

Dr. José Humberto de Araújo – UFRN



---

Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira – UFCG



---

Dra. Mirabel Cerqueira Rezende – IAE



Primeiramente, dedico este trabalho a Deus por tudo que tem feito na minha vida. É com imenso carinho que dedico este trabalho aos meus pais, **Ulisses Ribeiro** e **Rosinalva**, por terem acreditado em mim e me dado todo apoio em toda a minha vida escolar e acadêmica. Mãe obrigada por seu amor e dedicação. Pai obrigado pelos seus conselhos e por ser um exemplo em minha vida, saiba que tudo que sou hoje devo a você.

E dedico especialmente a meu filho **Apolo** (cachorro) e ao meu esposo **Cleber Teixeira**, que por tantas vezes, compreenderam minha ausência e sempre me apoiaram na busca do meu sonho.

À memória de minha querida vovó (**Dorinha**).

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha admiração aos Professores Doutores **Ricardo Silveira Nasar** e **Marinalva Cerqueira Nasar** por não desistirem, e terem sempre encontrado uma maneira de continuar, quando nem laboratório nós tínhamos. Sou inmersamente grata a vocês pela orientação, 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 ao **Prof. Dr. José Humberto de Araújo** do Departamento de Física Teórica e Experimental da UFRN, pelas contribuições nas medidas magnéticas deste trabalho e pelo apoio dado durante o desenvolvimento desta dissertação. Obrigada também a **Armando** que muito me ajudou nas análises magnéticas.

Meu muito obrigada ao Eng. de Telecomunicações **Prof. Dr. Ronaldo de Andrade Martins**, chefe Laboratório de Telecomunicações da UFRN, pelas contribuições nas medidas elétricas deste trabalho.

Agradeço em particular às minhas grandes amigas **Dra. Régia Chacon Pessoa, Msc. Izangela Marculino de Andrade e Msc. Manuela Karla** por terem me ajudado quando eu mais precisei, vocês são responsáveis, por esta conquista. Obrigada.

Aos meus amigos do LCAV, doutorandos **Eves** e **Elder** obrigado pela alegre convivência e pela amizade. Em especial agradeço a **Charles e Denise** que me ajudou nas sínteses realizadas neste trabalho e a **Francinaldo**. A vocês, obrigada por tudo!

Não poderia deixar de agradecer aos meus grandes amigos **Msc. Alysson, Dra. Miriam e Ronaldo** sempre se mostraram dispostos a me ajudar a dar continuidade ao meu trabalho. A vocês meu profundo obrigada!

Sou grata ao Programa de Pós-Graduação em Química pela ajuda com as análises de DRX e MEV. Meus sinceros agradecimentos a **Gisele**, secretária da Pós, ao **Prof. Dr. Antônio**, diretor do Programa, **Érico e Artjose**, técnicos de difração raios X e MEV.

Agradeço às minhas irmãs **Angélica Maria, Ângela Maria e Francielle Karolline** e à minha prima **Rosângela Maria** pelo constante interesse e pelo incentivo na realização deste trabalho.

À minha amiga **Neide**, obrigada pelo seu apoio e incentivo.

À minha, mais recente, porém não menos importante amiga **Msc. Alessandra** que teve a serenidade e a paciência de me entender nos momentos finais da realização deste trabalho, meu muito obrigada pela amizade e pela colaboração.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, através da concessão de bolsa de estudos.

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

Finalmente, desejo expressar minha profunda gratidão a Deus, que por meio de Cristo Jesus me resgatou da escuridão para sua maravilhosa luz, fortalecendo-me nos momentos difíceis e dando-me a oportunidade de conviver com várias pessoas amáveis. Pessoas que me fazem acreditar no amor e na amizade verdadeira. Pois consegui entender que se você consegue sonhar algo, consegue realizá-lo!

## RESUMO

Foram sintetizadas diferentes composições da ferrita  $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $0 \leq x \leq 0,3$  pelo método dos citratos precursores. As composições estequiométricas foram calcinadas em atmosfera ambiente na temperatura de  $350^\circ\text{C}$  e depois prensadas em pastilhas e toróides. As amostras prensadas foram sinterizadas nas temperaturas de  $1000$ ,  $1050$  e  $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$  em atmosfera ambiente com controle na velocidade de aquecimento e resfriamento. Os pós calcinados foram caracterizados por DRX, TGA/DTG, FTIR, MEV e magnetometria de amostra vibrante (MAV) e as amostras sinterizadas por DRX, MEV, MAV, massa específica e medidas de permeabilidade e perdas magnéticas. Observou-se a formação da fase pura ferrimagnética em todas as temperaturas aplicadas com exceção para a composição A-I em todas as temperaturas de sinterização e A-II apenas na temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ . Foram obtidos tamanhos de cristalitos, pela análise de Rietveld, nanométricos, de  $11$  a  $20$  nm para os pós calcinados. Por MEV, as amostras sinterizadas apresentaram tamanho de grãos entre  $1$  e  $10$   $\mu\text{m}$ . A densidade aparente ( $\rho$ ) do material sinterizado apresentou para a Família A comportamento quase linear com o aumento da temperatura e uma tendência a diminuir com o aumento da concentração de cobre, comportamento diferente da Família B, onde o aumento da temperatura diminuiu a densidade. As medidas magnéticas do pó revelaram características de um material ferrimagnético macio. Dois processos de magnetização foram considerados, o superparamagnetismo em temperaturas baixas ( $350^\circ\text{C}$ ) e a formação de domínios magnéticos em altas temperaturas. Obtendo-se melhores parâmetros magnéticos para as ferritas P e B-II em altas temperaturas. Os materiais sinterizados a  $1000^\circ\text{C}$  apresentaram permeabilidade ( $\mu$ ) de  $50$  a  $800$  para a Família A e de  $10$  a  $600$  para a Família B. As amostras sinterizadas a  $1100^\circ\text{C}$ , Família B mostraram uma variação de  $10$  a  $1000$  e as perdas magnéticas ( $\tan\delta$ ) das Famílias A e B, por volta de  $1$ . A resposta de frequência dos núcleos toroidais está na faixa de  $0,3$  kHz. Vários fatores da microestrutura contribuem para o comportamento das grandezas  $\mu$  e  $\tan\delta$ , tais como: o tamanho dos grãos, porosidade inter e intragranular, quantidade de contorno de grãos e os aspectos da dinâmica das paredes dos domínios em altas frequências.

**Palavras-chaves:** Ferrita. Fase ferrimagnética. Citrato precursor. Domínios Magnéticos.

## ABSTRACT

Different compositions of  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$   $0 \leq x \leq 0.3$  were synthesized ferrite by the citrate precursor method. The stoichiometric compositions were calcined in air at  $350^\circ\text{C}$  and then pressed into pellets and toroids. The pressed samples were sintered at temperatures of 1000, 1050 and  $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$  in air control at the speed of heating and cooling. The calcined powders were characterized by XRD, TGA / DTG, FTIR, SEM and vibrating sample magnetometry (VSM) and the sintered samples by XRD, SEM, MAV, density and measurements of permeability and magnetic losses. There was pure phase formation ferrimagnetism applied at all temperatures except for A-I composition at all sintering temperatures and A-II only at a temperature of  $1100^\circ\text{C}$ . Crystallite sizes were obtained by Rietveld analysis, nanometer size from 11 to 20 nm for the calcined powders. For SEM, the sintered samples showed grain size between 1 and 10 micrometers. Bulk density ( $\rho$ ) of sintered material presented to the Families almost linear behavior with increasing temperature and a tendency to decrease with increasing concentration of copper, different behavior of the B Family, where the increase in temperature decreased the density. The magnetic measurements revealed the powder characteristics of a soft ferrimagnetic material. Two processes of magnetization were considered, the superparamagnetism at low temperatures ( $350^\circ\text{C}$ ) and the formation of magnetic domains at higher temperatures. Obtaining the best parameters for P and B-II magnetic ferrites at high temperatures. The sintered material at  $1000^\circ\text{C}$  showed a relative permeability ( $\mu$ ) from 50 to 800 for the A Family and from 10 to 600 for the B Family. The samples sintered at  $1100^\circ\text{C}$ , B Family showed a variation from 10 to 1000 and the magnetic loss ( $\tan \delta$ ) of A and B Families, around of 1. The frequency response of the toroidal core is in the range of 0.3 kHz. Several factors contribute to the behavior of microstructure considering the quantities  $\mu$  and  $\tan \delta$ , such as the grain size, inter-and intragranular porosity, amount of grain boundary and the aspects of the dynamics of domain walls at high frequencies.

**Key words:** Ferrimagnetic phase. Citrates precursor method. Magnetic fields.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.2.1	Figura 2.2.1 - a) Orientação parcial dos domínios magnéticos do material diamagnético. b) Orientação parcial dos domínios magnéticos do material paramagnético (MUSSOI, 2009).....	35
Figura 2.2.2	Comportamento típico de uma curva de M versus H para um paramagnético.....	36
Figura 2.2.3	Comportamento típico de uma curva de $\chi$ e $\chi^{-1}$ versus temperatura.....	36
Figura 2.2.4	Comportamento ferromagnético com $H = 0$ e $H \neq 0$ , respectivamente.....	37
Figura 2.2.5	Comportamento antiferromagnético com $H = 0$ .....	38
Figura 2.2.6	Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de M versus H para as diferentes classes de materiais magnéticos (Ruth, 2006).....	40
Figura 2.2.3.1	Esquema dos domínios de um material ferromagnético ou ferrimagnético.....	42
Figura 2.2.4.1	Variação da coercitividade intrínseca $H_{Ci}$ com diâmetro das partículas, as curvas de histerese correspondentes (CULLITY, 1972; JILES, 1991; KNOBEL, 2000).....	44
Figura 2.2.5.1	Curva de histerese (SANTOS, 2010).....	46
Figura 2.3.1	Cela unitária da estrutura espinélio (CULLITY, 1972).....	50
Figura 2.3.2	(a), cátion ocupante da posição A cercado por 4 anions $O^{2-}$ e (b), cátion na posição B rodeado por 6 íons $O^{2-}$ .....	50
Figura 2.4.1	Magnetização de saturação em número de magnétons de Bohr por molécula de vários cristais ferrospinelio $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , onde $M^{+2} = Mn, Fe, Co, (Li_{0,5}Fe_{0,5}), Ni, Cu, Mg$ (GOODENOUGH, 1963).....	55
Figura 2.4.2	Efeito dos campos ligantes fracos e fortes na ocupação dos orbitais para um complexo $d^7$ . O primeiro resulta em uma configuração de spin alto e o último, numa configuração de spin baixo (SHIRIVER; ATKINS, 2008)....	57
Figura 2.4.3	Composto de Cu (II) com ligações alongadas sobre z, (SHIRIVER; ATKINS, 2008).....	58
Figura 2.4.4	Efeito Jahn-Teller para $Mn^{+3} (3d^4)$ , (BLUNBEL, 2006).....	59

Figura 2.4.6	Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com $x = 0,5$ , (MOURA, 2008).....	60
Figura 2.5.1	Permeabilidade real ( $\mu'$ ) em função da frequência (LINHARES et al., 2004).....	66
Figura 2.5.2	Permeabilidade imaginária ( $\mu''$ ) em função da frequência (LINHARES et al., 2004).....	66
Figura 2.5.3	Ferrita de Ni-Zn, modelo N40 da Ceramcics Mag, Inc, permeabilidade realativa ( $\mu_r$ ).....	68
Figura 2.6.1.1	Formação do (a) gel e (b) aglomerados de micelas (PESSOA, 2009).....	70
Figura 2.6.4.1	Formação do quelato pela reação de complexação (ácido cítrico + metal), (LEITE et al., 1995).....	73
Figura 3.2.1	Diagrama de blocos esquematizado a síntese dos citratos precursores.....	75
Figura 3.3.1	Fluxograma de preparação e caracterização de ferritas preparadas.....	76
Figura 3.3.2	Prensa hidráulica utilizada para a compactação dos toróides.....	78
Figura 3.3.3	Matriz de aço ferramenta utilizada na conformação dos toróides.....	78
Figura 3.4.3.1	Representação do ângulo incidente e difratado, de acordo com a lei de Bragg, (CALLISTER, 2008).....	82
Figura 3.4.5.1	Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo SSX-550 da Shimadzu com espectrômetro por energia dispersiva (microanálise) acoplado.....	86
Figura 3.4.6.1	Diagrama representativo de um magnetômetro de amostra vibrante.....	87
Figura 3.4.7.1	Analizador de redes modelo HP 8714C.....	89
Figura 3.4.7.2	Medição da impedância do patch de microfita com um elemento.....	91
Figura 3.4.7.3	Carta de Smith.....	92
Figura 4.1.1	Análise termogravimétrica das ferritas de composição P, A-I, A-II e A-III calcinadas a $350^\circ C/3,5h$ .....	94
Figura 4.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho para as amostras de composição P, A-I, A-II e A-III.....	96
Figura 4.3.1	Difratogramas de raios X das ferritas de composições P, A-I, A-II e A-III calcinadas s $350^\circ C/3h$ .....	98
Figura 4.3.2	Difratogramas de raios X das ferritas de composições P, A-I, A-II e A-III	

	sinterizadas a 1000°C/3h.....	100
Figura 4.3.3	Difratogramas de raios X das ferritas de composições P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1050°C/3h.....	102
Figura 4.3.4	Difratogramas de raios X das ferritas de composições P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1100°C/3h.....	104
Figura 4.3.5	Parâmetro de rede (a) em função da composição da concentração de X das composições P, A-I, A-II e A-III calcinadas e sinterizadas.....	106
Figura 4.4.1	Densidade aparente versus temperatura de sinterização das composições P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1000 e 1100°C/3h.....	107
Figura 4.5.1	Micrografias eletrônicas de varredura das composições P, A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h sob ampliação de 20000x.....	108
Figura 4.5.2	Micrografia eletrônica de varredura da composição P sinterizada a 1000°C/3h sob ampliação de 5000x.....	109
Figura 4.5.3	Micrografia eletrônica de varredura da composição A-I sinterizada a 1000°C/3h sob ampliação de 8000x (A) e ampliação de 15000x (B).....	110
Figura 4.5.4	Micrografia eletrônica de varredura da composição A-II e A-III sinterizada a 1000°C/3h sob ampliação de 8000x e 10000x respectivamente.....	111
Figura 4.5.5	Micrografia eletrônica de varredura da composição P sinterizada a 1100°C/3h sob ampliação de 1000x respectivamente.....	111
Figura 4.5.6	Micrografia eletrônica de varredura da composição A-I sinterizada a 1100°C/3h sob ampliação de 8000x.....	112
Figura 4.5.7	Micrografia eletrônica de varredura da composição A-II sinterizada a 1100°C/3h sob ampliação de 1000x e 2500x.....	113
Figura 4.5.8	Micrografia eletrônica de varredura da composição A-III sinterizada a 1100°C/3h sob ampliação de 1000x e 2500x.....	114
Figura 4.6.1	Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.....	116
Figura 4.6.2	Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1000°C/3h.....	117
Figura 4.6.3	Ciclos de histerese das ferritas para as P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1050°C/3h.....	119
Figura 4.6.4	Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, A-I, A-II e A-III	



	sinterizadas a 1100°C/3h.....	121
Figura 4.6.5	Magnetização de saturação como uma função da concentração de x na ferrita $Ni_{0,5-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ para $0 \leq x \leq 0,3$ .....	123
Figura 4.6.6	Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ -P.....	124
Figura 4.6.7	Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $Ni_{0,4}Cu_{0,1}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ - A-I	125
Figura 4.6.8	Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $Ni_{0,3}Cu_{0,2}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ - A-II.....	125
Figura 4.6.9	Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ - A-III.....	126
Figura 4.6.10	Magnetização de saturação, em termos de magnéton de Borh por molécula das ferritas de composição P,A-I, A-II e A-III.....	127
Figura 4.7.1	Resposta de frequência de composição P a 1000°C/3h.....	129
Figura 4.7.2	Resposta de frequência de composição A-I a 1000°C/3h.....	130
Figura 4.7.3	Resposta de frequência de composição A-II a 1000°C/3h.....	131
Figura 4.7.4	Resposta de frequência de composição A-III a 1000°C/3h.....	131
Figura 4.7.5	Resposta de frequência de composição A-II a 1100°C/3h.....	132
Figura 4.7.6	Fator de perdas versus frequência das composições P, A-I, A-II e A-III a 1000°C/3h.....	133
Figura 4.7.7	Permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ) em função da frequência das composições P, A-I, A-II e A-III a 1000°C/3h.....	133
Figura 4.7.8	Fator de dissipação versus frequência das composições P, A-I, A-II e A-III a 1000°C/3h.....	134
Figura 5.1.1	Análise termogravimétrica das ferritas de composição P, B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3,5h.....	137
Figura 5.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho para as amostras de composição P, B-I, B-II e B-III.....	139
Figura 5.3.1	Difratogramas de raios X das ferritas de composições P, B-I, B-II e B-III 350°C/3h.....	141
Figura 5.3.2	Difratogramas de raios X das ferritas de composições P, B-I, B-II e B-III 1000°C/3h.....	143
Figura 5.3.3	Difratogramas de raios X das ferritas de composições P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1050°C/3h.....	144

Figura 5.3.4	Difratogramas de raios X das ferritas de composições P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1100°C/3h.....	145
Figura 5.3.5	Parâmetro de rede (a) em função da composição da concentração de X das composições P, B-I, B-II e B-III calcinadas e sinterizadas.....	148
Figura 5.4.1	Densidade aparente versus temperatura de sinterização das composições B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1000 e 1100°C/3h.....	149
Figura 5.5.1	Micrografias eletrônicas de varredura das composições P, B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h sob ampliação de 20000x.....	150
Figura 5.5.2	Micrografia eletrônica de varredura da composição B-I sinterizada a 1000°C/3h sob ampliação de 8000x.....	150
Figura 5.5.3	Micrografia eletrônica de varredura da composição B-II e B-III sinterizada a 1000°C/3h sob ampliação de 10000x.....	151
Figura 5.5.4	Micrografia eletrônica de varredura da composição B-I sinterizada a 1100°C/3h sob ampliação de 10000x.....	152
Figura 5.5.5	Micrografia eletrônica de varredura da composição B-II sinterizada a 1100°C/3h sob ampliação de 25000x (A) e 15000x (B).....	152
Figura 5.5.6	Micrografia eletrônica de varredura da composição B-III sinterizada a 1100°C/3h sob ampliação de 25000x. e 15000x.....	153
Figura 5.6.1	Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.....	155
Figura 5.6.2	Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1000°C/3h.....	157
Figura 5.6.3	Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1050°C/3h.....	159
Figura 5.6.4	Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1100°C/3h.....	160
Figura 5.6.5	Magnetização de saturação como uma função da concentração de x na ferrita $Ni_{0,5-x}Co_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ para $0 \leq x \leq 0,3$ .....	162
Figura 5.6.6	Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $Ni_{0,4}Co_{0,1}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ – B-I.	163
Figura 5.6.7	Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $Ni_{0,3}Co_{0,2}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ – B-II.....	164
Figura 5.6.8	Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $Ni_{0,2}Co_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ – B-III. ....	165

Figura 5.6.9	Magnetização de saturação, em termos de magnéton de Borh por molécula das ferritas de composição P, B-I,B-II e A-III.....	166
Figura 5.7.1	Resposta de frequência de composição B-III a 1000°C/3h.....	168
Figura 5.7.2	Resposta de frequência de composição B-I e B-II a 1000°C/3h.....	168
Figura 5.7.3	Resposta de frequência de composição B-I, B-II e B-III a 1100°C/3h.....	170
Figura 5.7.4	Permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ) em função da frequência das composições B-I, B-II e B-III a 1100°C/3h.....	171
Figura 5.7.5	Fator de dissipação versus frequência das composições B-I, B-II e B-III a 1100°C/3h.....	172

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 2.3.1	Energia preferencial pelos sítios octaédricos (OSPE) para cátions nas ferritas de espinélio (AMIN & NEWNHAM, 1992).....	51
Tabela 2.3.2	Distribuição dos cátions para estrutura espinélio.....	52
Tabela 2.4.1	Propriedades elementares das ferritas Ni-Zn e Mn-Zn (KONDO et al., 2000).....	62
Tabela 2.4.2	Valores de resistividade elétrica para ferritas de Ni-Zn (VERNA et al., 1999).....	64
Tabela 2.5.1	Características de ferritas comerciais à base de Mn-Zn (LINHARES et al., 2004).....	65
Tabela 3.2.1	Reagentes utilizados nas sínteses.....	74
Tabela 3.3.1	Famílias e seus respectivos sistemas e variações.....	75
Tabela 3.3.2	Etapas de queima para degradação dos citratos precursores.....	76
Tabela 3.3.3	Disposição das composições de ferritas sintetizadas e seus respectivos códigos.....	77
Tabela 3.3.4	Características dos enrolamentos e dimensões físicas dos toróides após sinterização para as composições a 1000 e 1100°C/3h.....	80
Tabela 4.1.1	Rendimento cerâmico das ferritas.....	94
Tabela 4.2.1	Relação entre as regiões espectroscópicas onde foram encontradas as bandas de infravermelho e suas respectivas atribuições (SILVERSTEIN et al., 1998; PESSOA, 2009).....	96
Tabela 4.3.1	Dados do refinamento de Rietveld das ferritas P, A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.....	99
Tabela 4.3.2	Dados do refinamento de Rietveld das ferritas P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1000°C/3h.....	101
Tabela 4.3.3	Dados do refinamento de Rietveld das ferritas P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1050°C/3h.....	103
Tabela 4.3.4	Dados do refinamento de Rietveld das ferritas P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1100°C/3h.....	105
Tabela 4.3.5	Parâmetros estruturais das amostras de composição P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1100°C/3h.....	105

Tabela 4.6.1	Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.....	116
Tabela 4.6.2	Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1000°C/3h.....	118
Tabela 4.6.3	Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1050°C/3h.....	120
Tabela 4.6.4	Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1100°C/3h.....	121
Tabela 4.6.5	Raio iônico, sítio preferencial e momento magnético dos íons substituintes (CALLISTER, 2008).....	124
Tabela 4.6.6	Magnetização teórica, magnetização de saturação, magnetização experimental em termos de magnétons de Bohr e a porcentagem de fase ferrita formada para as quatro composições sinterizadas a 1000, 1050 e 1100°C/3h.....	128
Tabela 5.1.1	Rendimento cerâmico das ferritas.....	138
Tabela 5.2.1	Relação entre as regiões espectroscópicas onde foram encontradas as bandas de infravermelho e suas respectivas atribuições (SILVERSTEIN et al., 1998; PESSOA, 2009).....	140
Tabela 5.3.1	Dados do refinamento de Rietveld das ferritas P, B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.....	142
Tabela 5.3.2	Dados do refinamento de Rietveld das ferritas P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1000°C/3h.....	143
Tabela 5.3.3	Dados do refinamento de Rietveld das ferritas P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1050°C/3h.....	145
Tabela 5.3.4	Dados do refinamento de Rietveld das ferritas P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1100°C/3h.....	146
Tabela 5.3.5	Parâmetros estruturais das amostras de composição P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1100°C/3h.....	147
Tabela 5.6.1	Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.....	155
Tabela 5.6.2	Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1000°C/3h.....	157
Tabela 5.6.3	Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, B-I, B-II e	

	B-III sinterizadas a 1050°C/3h.....	159
Tabela 5.6.4	Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1100°C/3h.....	161
Tabela 5.6.5	Raio iônico, sítio preferencial e momento magnético dos íons substituintes (CALLISTER, 2008).....	163
Tabela 5.6.6	Magnetização teórica, magnetização de saturação, magnetização experimental em termos de magnétons de Bohr e a porcentagem de fase ferrita formada para as três composições sinterizadas a 1000, 1050 e 1100°C/3h.....	167

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
CFC	Estrutura cúbica de fase centrada
FTIR	Espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier
TGA	Análise termogravimétrica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios X
MAV	Magnetômetro de amostra vibrante
AC	Corrente alternada
DC	Corrente direta
kHz	Quilohertz
MHz	Megahertz
GHz	Gigahertz
kV	Kilovolt
kg	Quilograma
$\Omega\text{cm}$	Ohm versus centímetro
nm	Nanômetro
min	Minuto
s	Segundo
cm	Centímetro
m	Metro
mm	Milímetro
mL	Mililitro
$\mu\text{m}$	Micrômetro
Di	Diâmetro interno
P	Perímetro
A	Área

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>A</b>	Sítio tetraédrico
<b>B</b>	Sítio octaédrico
Fd-3m:1	Grupo espacial da estrutura espinélio
Me+2	Cátion metálico bivalente
A	Àmpere
B	Densidade de fluxo magnético
$\beta$	Fator de conversão
$\delta$	Deformação axial
$\epsilon$	Permissividade elétrica
$\epsilon'$	Componente real da permissividade elétrica
f	Frequência
g	Fator de Landé
H	Intensidade de campo magnético
Hc	Campo coercitivo
$\chi$	Susceptibilidade magnética por unidade de volume
Hz	Her z
J	Joule
K	Kelvin
L	Indutância
$\lambda$	Comprimento de onda
$\mu$	Permeabilidade magnética
$\mu'$	Componente real da permeabilidade magnética
$\mu''$	Componente imaginário da permeabilidade magnética
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
$\mu_i$	Permeabilidade magnética inicial
$\mu_r$	Permeabilidade magnética relativa
$\mu_0$	Permeabilidade magnética no vácuo
M	Magnetização e unidade de magnéton de Bohr
Mr	Magnetização remanescente
Ms	Magnetização de saturação



N	Número de Avogrado
$\nu$	Estiramento
$\Omega$	Ohm
MM	Massa molar
$\rho$	Massa específica
$\rho_{dc}$	Resistividade elétrica em corrente direta
R	Resistência elétrica
$R_{cd}$	Resistência elétrica em corrente direta
$\sigma_{ac}$	Condutividade elétrica em corrente alternada
n	Número quântico principal
l	Número quântico secundário ou azimutal
$m_l$	Número quântico magnético
$m_s$	Spin total
T	Tesla
$Wb/m^2$	Weber por metro quadrado
$\tan\delta$	Fator de perdas
V	Volt
$\omega$	Frequência angular
W	Watt

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	23
1.1	INOVAÇÃO TECNOLÓGICA DOS MATERIAIS.....	23
1.2	JUSTIFICATIVA.....	26
1.3	OBJETIVO.....	27
<b>1.3.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	27
<b>1.3.2</b>	<b>Objetivo Específico</b> .....	27
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	28
2.1	MAGNETISMO.....	28
2.2	TIPOS DE COMPORTAMENTOS MAGNÉTICOS.....	34
<b>2.2.1</b>	<b>Teoria de Néel</b> .....	40
<b>2.2.2</b>	<b>Temperatura de Curie</b> .....	41
<b>2.2.3</b>	<b>Domínios Magnéticos</b> .....	42
<b>2.2.4</b>	<b>Superparamagnetismo</b> .....	43
<b>2.2.5</b>	<b>Curva de histerese magnética</b> .....	44
<b>2.2.6</b>	<b>Aplicação e corrente alternada C.A.</b> .....	46
<b>2.2.7</b>	<b>Aplicação e corrente contínua C.C.</b> .....	47
2.3	FERRITAS.....	47
2.4	SÍNTESE DE FERRITAS.....	52
2.5	CARACTERÍSTICAS COMERCIAIS DAS FERRITAS.....	65
2.6	MÉTODOS DE SÍNTESES DE FERRITAS.....	68
<b>2.6.1</b>	<b>Método Sol-Gel</b> .....	69
<b>2.6.2</b>	<b>Método de Co-precipitação</b> .....	70
<b>2.6.3</b>	<b>Método Hidrotérmico</b> .....	71
<b>2.6.4</b>	<b>Método dos Citratos Precursores</b> .....	72
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO</b> .....	74

3.1	INTRODUÇÃO.....	74
3.2	OBTENÇÃO DOS CITRATOS.....	74
3.3	SÍNTESES DE FERRITAS.....	75
3.4	TÉCNICAS DE CARCATERIZAÇÃO.....	80
<b>3.4.1</b>	<b>Análise Termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>80</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).....</b>	<b>81</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Difração de Raios X (DRX).....</b>	<b>81</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Tratamento Matemático por Rietveld.....</b>	<b>83</b>
3.4.4.1	Fundamentação.....	84
<b>3.4.5</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>85</b>
<b>3.4.6</b>	<b>Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV).....</b>	<b>86</b>
<b>3.4.7</b>	<b>Analisador Vetorial de Redes (Network Analyzer).....</b>	<b>88</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES – FAMÍLIA A <math>\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4</math> (<math>0 \leq x \leq 0,3</math>).....</b>	<b>93</b>
4.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	93
4.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)....	95
4.3	DIFRAÇÕES DE RAIOS X.....	97
4.4	DENSIDADE APARENTE.....	107
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	108
4.6	CICLOS DE HISTERESE.....	114
4.7	PERMEABILIDADE E PERDAS MAGNÉTICAS.....	128
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES – FAMÍLIA B (<math>\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4</math> (<math>0 \leq x \leq 0,3</math>).....</b>	<b>136</b>
5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	136
5.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	138
5.3	DIFRAÇÕES DE RAIOS X.....	140
5.4	DENSIDADE APARENTE.....	148
5.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	149

5.6	CICLOS DE HISTERESE.....	153
5.7	PERMEABILIDADE E PERDAS MAGNÉTICAS.....	167
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	173
6.1	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	176
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	177
	<b>ANEXO</b> .....	187

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 INOVAÇÃO TECNOLÓGICA DOS MATERIAIS

O campo da química de materiais vem se desenvolvendo rapidamente, descrevendo o papel dos defeitos, da não-estequiometria e da migração de íons nos sólidos, para a compreensão de estruturas compostas por arranjos infinitos de átomos que interagem entre si. Boa parte da pesquisa atual é motivada pela busca por materiais comercialmente importantes, como os materiais magnéticos que chamam a atenção da humanidade desde a antiguidade. No século XIII, em 1269, um homem autodenominado Petrus Peregrinus (1904) escreveu um pequeno livro estabelecendo a base do magnetismo.

Resultados de pesquisas ao longo dos anos subsequentes auxiliaram no estabelecimento das leis que regem o magnetismo, possibilitando ao homem construir materiais magnéticos cada vez mais eficientes e úteis para aplicações em vários dispositivos eletroeletrônicos. Nesse contexto, as ferritas são consideradas como uma das mais versáteis e macias, devido à sua alta resistividade elétrica e baixas perdas por correntes parasitas (Corrente de Foucault). Esse material tem sido industrialmente usado em circuitos para rádio-frequência, filtros de alta qualidade, antenas e núcleos de transformadores, além de outros dispositivos como conversores DC/DC, indutores e supressores de sinais (MOURA, 2008).

A habilidade de certos materiais como ferritas dopadas com cobre e cobalto de adquirir um elevado momento magnético é de grande importância. As aplicações de materiais magnéticos são muitas e fazem uso de quase todos os aspectos do comportamento magnético. Assim novos materiais surgem e outros são reinventados a partir desses novos processos, otimizando suas propriedades físicas e químicas e, em alguns casos, novas propriedades são descobertas.

O aumento do mercado para fontes de potência exige a produção de núcleos de ferritas de alto desempenho para operar em frequências cada vez maiores e com baixas perdas. Isto tem levado a um forte incremento na pesquisa básica e aplicada de propriedades magnéticas de ferritas com diferentes dopantes, para aplicações em altas frequências, com o intuito de miniaturizar componentes eletroeletrônicos (TAKADATE et al., 1998; NIE et al., 2003). Nos últimos anos o desenvolvimento da miniaturização e integralidade dos componentes eletrônicos, em particular os chips de computadores, vem requerendo materiais de elevado desempenho elétrico e magnético.

O desempenho de ferritas eletroeletrônicas está diretamente relacionado com a técnica e a qualidade do processamento desse material (SOTTOMAIOR & SANTOS, 1997), uma vez que a morfologia da microestrutura da ferrita é decisiva nos parâmetros desse desempenho. Já que as características elétricas e magnéticas são dependentes da microestrutura desenvolvida ao fim do processamento. Fatores como tamanho dos grãos, região de contorno de grão, porosidade, densidade, impurezas, fases constituintes e a estrutura da cela unitária geram as informações necessárias para a compreensão da relação da microestrutura e as inerentes propriedades magnéticas e elétricas do produto final obtido.

Na maioria dos casos, as ferritas de manganês-zinco são as mais aplicadas para dispositivos de altas frequências. A ferrita de níquel - zinco, entretanto, tem oferecido melhor perspectiva no papel da miniaturização de componentes, devido justamente à sua alta resistividade elétrica, excedendo a ordem de  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ , tornando-a hábil para núcleos diretamente envolvidos por bobinas existentes nos conversores DC-DC e indutores, dois dos mais importantes dispositivos atuais nas indústrias de eletrônica, capazes de compor em miniatura os módulos dos equipamentos montados.

O processo de produção das ferritas industrialmente é o mesmo das outras cerâmicas em geral, ou seja, o método cerâmico convencional de mistura de óxidos, embora seja um método econômico, não possibilita o controle da homogeneidade e pureza principalmente por utilizar processos de mistura e moagem. Devido às ferritas comumente serem usadas em componentes eletrônicos, existe uma restrita necessidade da curacidade de suas dimensões e da uniformidade de suas propriedades. Assim, o controle de qualidade é extremamente importante e necessário durante seu processamento (SUGIMOTO, 1999). A preparação de partículas inferiores a 100 nm tem se tornado uma parte importante nas pesquisas das cerâmicas de alta tecnologia e há uma tendência progressiva para a aplicação de métodos químicos para a preparação de pós em cerâmicas eletrônicas. Apesar do custo inicialmente ser mais alto do que os pós cerâmicos preparados pela reação convencional no estado sólido de misturas mecânicas e materiais calcinados, a melhora no desempenho e reprodutibilidade obtida com os pós derivados dos métodos químicos em última instância economiza dinheiro e agrega valor (ROZMAN & DROFENIK, 1995).

As propriedades magnéticas das ferritas possuem íntima dependência com sua microestrutura. Fatores como movimentação dos contornos de grãos, presença de poros e impurezas podem degradar a permeabilidade e a susceptibilidade magnética do material. A escolha do método mais adequado para a síntese de ferritas é de extrema importância.

Na tentativa de superar as desvantagens do método convencional, outros procedimentos são empregados para processar as ferritas do tipo espinélio, que contêm ferro, oxigênio e outros compostos com fórmula química do tipo  $M^{+2}[Fe_2^{3+}]O_4$ . Pelo método dos citratos precursores, peculiarmente uma modificação do clássico método Pechini, a ferrita de espinélio policristalina pode ser preparada de maneira simples, partindo-se de materiais com alta pureza, o que proporciona alta homogeneidade do pó e alta área de superfície (VERMA et al., 1999).

Visando aplicações em altas frequências, na região do espectro de rádio-frequência e micro-ondas 0,1 MHz - 1,5 GHz (HAHN, 1991), a busca por ferritas de alta qualidade está sendo extensiva, onde a possibilidade de miniaturização de dispositivos indutivos, especialmente na faixa de 0,1-5 MHz, é sobremaneira investigada para transformação de sinais, sensores de detecção de campos magnéticos e fontes de potência de modo chaveado (AMALOU et al., 2001), entre outros.

Frequentemente são esses dispositivos em cujos aparelhos são empregados, que determinam o tamanho da aplicação completa e nessas altas frequências necessita-se de materiais para núcleos magnéticos com alta resistividade elétrica, tais como as ferritas, para reduzir as perdas por correntes parasitas nos indutores e transformadores e permitir a importante redução do tamanho sem reduzir a capacidade de potência.

Neste trabalho, empregou-se o método dos citratos precursores para a síntese das ferritas. Caracterizações físico-químicas realizadas, juntamente com caracterização magnética demonstram que o material sintetizado nas composições de  $Ni_{0,5-x}M_xZn_{0,5}Fe_2O_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$  e  $M = Cu$  e  $Co$ ) apresentam resposta em frequência na região de 0,3 MHz até 0,2 GHz de acordo com as composições escolhidas.

A análise em função da frequência sobre o comportamento da permeabilidade magnética, fator de perdas e fator de dissipação, parâmetros estes, primordiais nas caracterizações magnéticas de ferritas. Para a compreensão da morfologia da microestrutura do material sinterizado, discute-se os resultados de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise pelo método de Rietveld, além de análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia na região de infravermelho (FTIR).

Outros resultados como massa específica e curvas de histerese magnética complementam o conjunto de informações a respeito das composições de  $Ni_{0,5-x}M_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ .

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas nos últimos anos no campo dos materiais cerâmicos com características magnéticas, principalmente porque, na maioria das vezes, tais materiais conferem propriedades peculiares nem sempre encontradas em outras classes de materiais, tais como nos metais e nos polímeros. As ferritas vêm despertando cada vez mais interesse nas indústrias de alta tecnologia nos ramos de telecomunicações, sistemas computacionais, aparelhos de radar além da indústria eletro-eletrônica de uma forma geral. Nesses equipamentos as ferritas entram como núcleo de transformadores e bobinas de ressonância, enrolamento de cabeçotes de gravação e leitura em dispositivos de memória magnética, recobrimento de superfície de gravação magnética (disquetes, fitas K7, tarja de cartões magnéticos, discos rígidos HD) (ZHENXING et al., 2000). Em aparelhos de radar estes materiais encontram aplicações como isoladores, circuladores e absorvedores da radiação na faixa de micro-ondas (REZENDE, 1996), além de encontrarem espaço na indústria de tintas e pigmentos cerâmicos (CANDEIA, 2004).

A indústria eletro-eletrônica, em particular os chips de computadores, vem requerendo materiais de alta performance elétrica e magnética, por isso o desenvolvimento da miniaturização e integralização dos componentes eletrônicos vem ganhando grande atenção. Nesse contexto, o desenvolvimento de pesquisas com o intuito de atender ao exigido mercado das indústrias eletrônicas, tem levado a pesquisas de ferritas que melhor atendam estas especificações. Nesse sentido, vários dopantes e o método dos citratos precursores vem sendo utilizados com o intuito de melhorar as propriedades elétricas e/ou magnéticas desses materiais para atender este exigente mercado.

Diante desta exposição existe motivação para realização desta tese no campo tecnológico considerando que as ferritas apresentam-se em nível mundial como materiais magnéticos moles ou de alta permeabilidade magnética e despertam interesse de vários pesquisadores em razão das suas propriedades, que possibilitam a miniaturização de dispositivos e circuitos eletrônicos, incluindo a possibilidade de associar a obtenção de partículas nanométricas, com excelente controle da pureza e da homogeneidade química. Considera-se também o fato de que as pesquisas que abordam a influência do cobre e cobalto nas propriedades morfológicas e magnéticas em ferritas, especificamente as ferritas de Ni-Zn, são restritas na literatura.



## 1.3 OBJETIVO

### 1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo desta tese é caracterizar as propriedades magnéticas e elétricas das ferritas  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{M}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,3$  e  $\text{M} = \text{Cu}$  e  $\text{Co}$ ) pelo método do citrato precursor com o intuito de estudar suas potencialidades como núcleos indutivos em transformadores de baixa potência e investigar o efeito dos dopantes na rede das ferritas.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar material ferrimagnético macio com baixas perdas por histerese e correntes parasitas, verificar suas potencialidades para aplicações como núcleos indutivos em transformadores de baixa potência (aproximadamente 1 W) e alta frequência (região de ondas de rádio e micro-ondas).
- Sintetizar amostras de ferritas do sistema  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{M}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  variando a concentração dos íons, com  $x = 0,0$ ;  $x = 0,1$ ;  $x = 0,2$ ;  $x = 0,3$  para  $\text{M} = \text{Cu}$  e  $\text{Co}$  utilizando o método dos citratos precursores, otimizando o mesmo pelo controle da taxa de aquecimento e resfriamento.
- Acompanhar a evolução das fases termicamente por difração de raios X, 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, observando os aspectos físico-químicos, morfológicos e magnéticos.
- Sintetizar toróides desses materiais usando técnicas modernas de sinterização cerâmica.
- Usar estes toróides como núcleos de transformadores.
- Avaliar as propriedades magnéticas e elétricas desses transformadores por meio de medidas de impedância em função da frequência.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A idealização, o planejamento e a compreensão do desenvolvimento do presente trabalho exigiram um estudo inicial dos aspectos teóricos e informativos apresentados a seguir.

### 2.1 MAGNETISMO

O primeiro material magnético permanente descoberto foi um mineral de ferro, a magnetita, essencialmente uma ferrita ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ) um material ferrimagnético com estrutura do tipo espinélio. Entretanto, somente muito tempo após sua descoberta os chineses desenvolveram sua primeira aplicação, utilizando-as para localizar os pólos norte e sul da terra (NOVAC, 2009; KNOBEL, 2000), surgindo a primeira aplicação tecnológica magnética: a bússola.

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 efeito magnético, 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 Amperé, que a magnetização de meios materiais (ímãs permanentes) deveriam se originar de correntes microscópicas, que foram denominadas correntes de Amperé. Assim todos os fenômenos magnéticos seriam gerados por correntes, da mesma forma que todos os efeitos elétricos são gerados pelos portadores de carga (elétron) (RODRIGUEZ, 1998).

Curie e Weiss no século XX divulgaram o fenômeno da magnetização espontânea e sua dependência com a temperatura. A ideia de domínios magnéticos foi introduzida por Weiss para explicar como um material poderia ser magnetizado (BUSCHOW; BOER, 2004).

Em materiais magnéticos existem dipolos magnéticos, nos quais podem ser considerados como pequenos ímãs formados por pólos norte e sul, em lugar de cargas elétricas positivas e negativas. Estes dipolos magnéticos estão caracterizados pelo seu momento magnético. Os dipolos magnéticos são influenciados pelos campos magnéticos. Um dipolo magnético submetido à ação de um campo magnético tende a se orientar na direção deste campo.

O campo magnético aplicado externamente é designado por  $\vec{H}$  e sua unidade de medida no sistema internacional (SI) é o Ampère por metro (A/m). A presença de um campo magnético pode ser visualmente representada por uma série de linhas de força ou de fluxo, cuja densidade depende da intensidade do campo magnético aplicado e da substância submetida à ação deste campo. Assim, surge um novo conceito, que é o vetor indução magnética, ou densidade de fluxo magnético, sendo este representado pela letra  $\vec{B}$ , onde sua unidade de medida no SI é o Tesla (T) ou Weber por metro quadrado (Wb/m<sup>2</sup>). A intensidade de campo magnético e a densidade de fluxo estão relacionadas pela seguinte relação:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (1)$$

onde  $\mu$  é a permeabilidade magnética, que é uma propriedade específica do meio por onde passa o campo  $\vec{H}$  e por onde está sendo medido  $\vec{B}$ , no SI sua unidade de medida é Weber por metro vezes Ampère (Wb/A.m). Caso seja medido no vácuo,  $\mu = \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Wb/A.m, onde  $\mu_0$  é a permeabilidade no vácuo.

Para descrever as propriedades magnéticas dos sólidos podem-se utilizar vários parâmetros. Um deles é a permeabilidade relativa (número adimensional), que é o quociente entre a permeabilidade do material e a permeabilidade do vácuo.

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2)$$

Mais uma grandeza vetorial que tem grande importância é o vetor magnetização, sendo designado pela letra  $\vec{M}$ , e tem como unidade de medida no SI, (A/m). A magnetização  $\vec{M}$  é definida como a soma de todos os momentos magnéticos elementares dividido pelo volume que eles ocupam, sendo representada pela seguinte expressão:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i \quad (3)$$

onde V é o volume em m<sup>3</sup> e  $\mu$  são os momentos magnéticos elementares. Ou, ainda:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (4)$$

Em presença de um campo externo  $\vec{H}$ , em alguns materiais, os momentos magnéticos tendem a se alinhar com o campo. Em outros casos, pode induzir um campo magnético que se opõe ao campo aplicado externamente. Em qualquer um dos casos, a contribuição do material na indução magnética é dada pelo termo  $\mu_0 \vec{M}$  da equação anterior.

Para um material isotrópico e linear, quando a magnetização é fraca, esta é proporcional à intensidade do campo magnético aplicado, de maneira que:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (5)$$

onde  $\chi$  é a susceptibilidade magnética por unidade de volume, ou simplesmente, susceptibilidade de volume, sendo este um número adimensional no SI.

A susceptibilidade magnética é a grandeza que caracteriza um material magnético segundo sua resposta a um campo magnético aplicado, que pode ser estática (DC) ou dinâmica (AC). Muitas vezes, os materiais apresentam uma resposta não linear, de modo que se deve tomar o limite da excitação (campo aplicado):

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} \quad (6)$$

A susceptibilidade magnética e a permeabilidade relativa estão relacionadas da seguinte maneira:

$$\chi = \mu_r - 1 \quad (7)$$

Logo:

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} \quad (8)$$

Às vezes é mais conveniente expressar a susceptibilidade magnética em função da massa ao invés de representá-la em função do volume, para estas representações utilizadas tem-se as seguintes expressões:

$$\chi_g = \frac{\chi}{\rho} \quad (9)$$

$$\chi_m = \chi_g M \quad (10)$$

onde  $\chi_g$  é a susceptibilidade magnética por grama do material,  $\rho$  é a densidade do material,  $\chi_m$  é a susceptibilidade magnética por mol do material e  $M$  é a massa molar.

Na mecânica quântica os autos valores da equação de Schrödinger indicam os níveis de energia que podem ser ocupados pelos elétrons. A caracterização de cada elétron no átomo é feita por meio de quatro números quânticos, sendo três espaciais e um de spin:

- ✓ Número Quântico Principal ( $n$ ): representa o tamanho da órbita, ou seja, representa aproximadamente a distância do elétron ao núcleo. O número  $n$  tem valores inteiros 1, 2, 3,...,7, e os elétrons destinam-se as camadas: K, L, M,..., Q, respectivamente. Sendo responsável pela determinação da energia do elétron, do tamanho do orbital ocupado pelo elétron e da distância do orbital ao núcleo.
- ✓ Número Quântico Secundário ou Azimutal ( $l$ ): representa a forma do orbital, descrevendo o momento angular do movimento orbital. Este número quântico depende do valor de  $n$ . O  $l$  pode assumir valores inteiros 0, 1, 2, 3,...,  $n-1$ , nos quais definem os subníveis de energia. Geralmente nos referimos aos orbitais s, p, d, f,... respectivamente.
- ✓ Número Quântico Magnético ( $m$  ou  $m_l$ ): representa a orientação do orbital no espaço. Esse número quântico depende de  $l$ . Para um dado valor de  $l$ , existem as seguintes possibilidades:  $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$ .
- ✓ Número Quântico de Spin ( $s$  ou  $m_s$ ): o número  $m_s$  pode ter somente os valores  $+1/2$  e  $-1/2$ .

O princípio da exclusão de Pauli diz que: dois elétrons não podem ter o mesmo estado, ou seja, eles não podem ter a mesma série de quatro números quânticos iguais. Portanto, dois elétrons no mesmo orbital poderão ter os três primeiros números quânticos iguais, mas tem o quarto número quântico diferente, ou seja, ter spins opostos.

O número máximo de elétrons ocupando uma mesma camada é dado por:

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2n^2 \quad (11)$$

No tratamento clássico, se associarmos um momento magnético ao movimento microscópico do elétron em uma órbita, terá uma relação geral entre este momento magnético e o momento angular orbital.

Um elétron com momento angular orbital  $\hbar l$  tem um momento magnético orbital associado:

$$\vec{\mu} = -\frac{|e|\hbar}{2m} \vec{l} = -\mu_B \vec{l} \quad (12)$$

onde  $\mu_B$  é chamado Magneton de Bohr ( $\mu_B = 9,2774 \times 10^{-24}$  A.m<sup>2</sup>), onde  $e$  é a carga elétrica ( $e = 1,6 \times 10^{-19}$  C),  $m$  é a massa do elétron ( $m = 9,10 \times 10^{-31}$  Kg),  $\hbar$  é a constante de Planck ( $\hbar = 6,62607 \times 10^{-34}$  Js) e  $\vec{l}$  é o momento angular. O valor absoluto do momento magnético é dado por:

$$|\vec{\mu}_l| = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (13)$$

E sua componente longo do campo aplicado é:

$$\mu_{LZ} = -m_l \mu_B \quad (14)$$

A situação é diferente para o momento angular do spin. Neste caso o momento magnético associado é dado por:

$$\vec{\mu}_s = -g_e \frac{|e|\hbar}{2m} \vec{S} = -g_e \mu_B \vec{S} \quad (15)$$

onde  $g_e$  é o fator do elétron livre ( $g_e = 2,002290716$ ).

A componente na direção do campo é:

$$\mu_{SZ} = -g_e m_s \mu_B \quad (16)$$

A energia associada o momento magnético  $\vec{\mu}$ , em um campo magnético  $\vec{H}$ , é dada pelo Hamiltoniano:

$$H = -\mu_0 \cdot \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (17)$$

A energia mais baixa  $E_0$ , o estado fundamental, é alcançado quando  $\vec{\mu}$  e  $\vec{H}$  estão paralelos. Usando a equação ( $\mu_{SZ} = -g_e m_s \mu_B$ ) e  $m_s = -1/2$ , para um elétron, tem que:

$$E_0 = -\mu_0 \mu_{SZ} H = +g_e m_s \mu_0 \mu_B H = -\frac{1}{2} g_e \mu_0 \mu_B H \quad (18)$$

Para um elétron com o número quântico  $m_s = +1/2$ , a energia é:

$$E_0 = +\frac{1}{2}g_e\mu_0\mu_B H \quad (19)$$

Isto corresponde a um alinhamento antiparalelo do momento magnético de spin com o respectivo campo aplicado.

Quando descrevemos a origem atômica do magnetismo, temos que considerar o movimento orbital e dos spins dos elétrons e ainda a interação entre eles. O momento angular orbital total de um dado átomo é dado por:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (20)$$

Onde a somatória se estende por todos os elétrons.

Lembre-se que a soma sobre uma camada completa é zero, as contribuições mais significativas vêm das camadas incompletas. O mesmo argumento se aplica ao momento angular do spin total:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (21)$$

As resultantes  $\vec{S}$  e  $\vec{L}$  são de preferência acopladas através da interação spin - orbita para formar a resultante momento angular total, segundo as regras de Hund: (BUSCHOW; BOER, 2004):

$$J = L - S \quad (22)$$

Se a camada estiver mais da metade preenchida, teremos:

$$J = L + S \quad (23)$$

Os materiais podem responder a diferentes modos quando submetidos à presença de um campo magnético. Estes comportamentos estão relacionados com a configuração eletrônica dos átomos presentes no material. Na maioria dos materiais, os momentos

magnéticos, com camada eletrônica completa são nulos, isto é, magnetização zero. Mas existem casos, em que o momento magnético resultante dos elétrons em um átomo não é nulo, isto acontece em átomos com camadas eletrônicas parcialmente preenchidas. Estes momentos magnéticos podem ou não interagirem entre si, caso isto ocorra, eles podem produzir diferentes estados ordenados, dependendo da natureza de interação magnética entre os momentos magnéticos.

Na continuação deste trabalho será feita uma rápida introdução às diversas propriedades magnéticas. Os conceitos básicos são comentados para uma melhor compreensão.

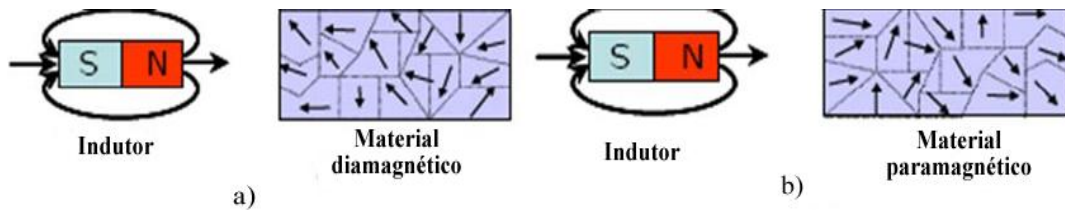
## 2.2 TIPOS DE COMPORTAMENTOS MAGNÉTICOS

A permeabilidade relativa é determinada como uma quantidade de fluxo magnético produzido dividido pela intensidade do campo magnético aplicado sobre o material. Essa grandeza magnética permite a uma distinção dos materiais em cinco grupos. Esta classificação é definida pela extensão da interação entre os dipolos magnéticos dos elétrons dos materiais sólidos com o campo magnético aplicado. O comportamento magnético nos materiais pode ser classificado em: diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos (BUENO, 2003).

O diamagnetismo, Figura 2.2.1 a, é uma propriedade que está presente em todos os materiais, mas o seu efeito é relativamente fraco, pois só pode ser observado nos materiais que não sejam também paramagnéticos. O resultado do movimento orbital dos elétrons que circulam ao redor do núcleo formam um anel eletrônico de corrente e produzem um campo magnético. Não é gerado um campo magnético externo ao material, pois para cada órbita têm-se dois elétrons circulando em direções opostas e, assim, nenhum momento magnético é produzido (CALLISTER, 2008), possuindo um momento de dipolo magnético atômico total nulo  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} = 0$ . O material não possui 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 2.2.1 - a) Orientação parcial dos domínios magnéticos do material diamagnético. b) Orientação parcial dos domínios magnéticos do material paramagnético (MUSSOI, 2009).



Quando existe um número de elétrons com spin antiparalelos (de acordo com a exclusão de Pauli) na física do estado sólido o material possui camada fechada. Aplicando-se um campo magnético externo num material diamagnético provoca-se uma variação no momento orbital, o mesmo produz um momento de dipolo magnético oposto ao campo aplicado (PESSOA, 2009). Dessa forma, substâncias puramente diamagnéticas podem ser caracterizadas pela susceptibilidade magnética que no caso dos diamagnéticos é negativa e da ordem de  $\approx 10^{-5}$  (SI) (PESSOA, 2009).

O paramagnetismo ocorre em materiais que têm momentos magnéticos intrínsecos que não interagem entre si, Figura 2.2.1 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 (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  $10^{-2}$  (SI) (CALLISTER, 2008). Nestes casos, os momentos magnéticos são representados em termos de magnéton de Bohr,  $\mu_B$ , e dependem ainda da temperatura T, como apresentado na Equação 24. Este comportamento é conhecido como lei de Curie, onde C é uma constante denominada constante de Curie (O'HANDLEY, 2000; TIPPLER, 1991; APPLIED ALLOY CHEMISTRY GROUP, 2008).

$$\chi_m \cong \frac{N_p^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (24)$$

O símbolo  $p$  na equação representa o número efetivo de magnétons de Bohr e  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $1,380 \times 10^{-23}$  J/K). Deste modo, nota-se que o aumento da temperatura acarreta em decaimento linear da susceptibilidade magnética.

Então o alinhamento dos momentos magnéticos é função da temperatura, razão porque o paramagnetismo depende inversamente da temperatura a que a substância se encontra. Na Figura 2.2.2 é mostrado o gráfico da magnetização em função campo aplicado e na Figura 2.2.3 o gráfico da  $\chi$  e do  $\chi^{-1}$  em função da temperatura. Os materiais paramagnéticos são considerados materiais não magnéticos, pois só apresentam magnetização na presença de um campo externo.

Figura 2.2.2– Comportamento típico de uma curva de M versus. H para um paramagnético

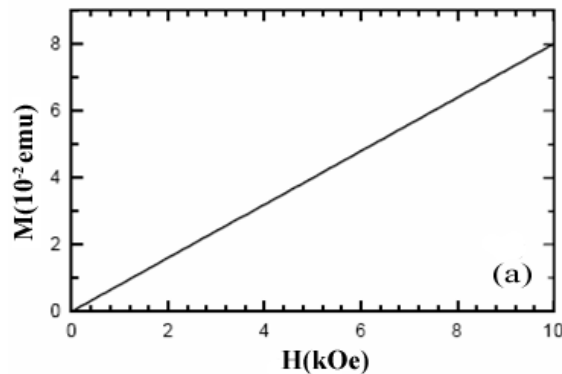
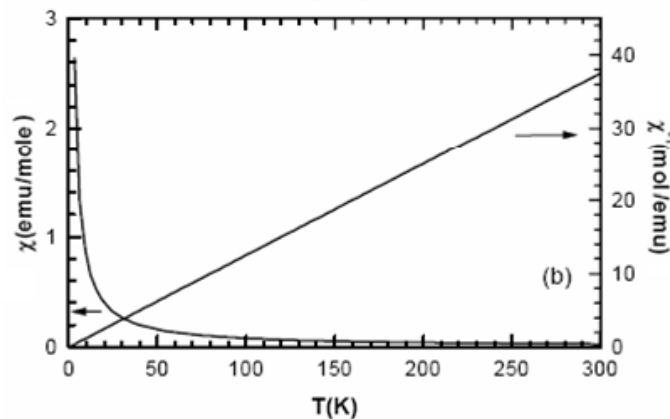


Figura 2.2.3 - Comportamento típico de uma curva de  $\chi$  e  $\chi^{-1}$  versus temperatura.



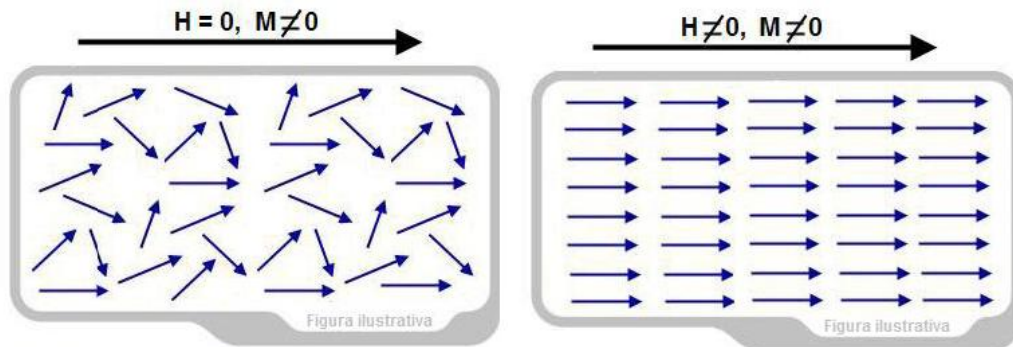
A susceptibilidade paramagnética depende da temperatura ( $T$ ), devido à tendência ao alinhamento encontrar oposição na agitação térmica, diminuindo quando esta aumenta (Equação 24). Os materiais diamagnéticos e paramagnéticos são perfeitamente chamados não-magnéticos, devido à baixa magnetização que esses materiais apresentam quando submetidos à influência de um campo magnético.

As substâncias diamagnéticas e paramagnéticas são induzidas por um campo magnético aplicado, apresentando magnetizações reduzidas.

Um terceiro tipo de magnetismo é o ferromagnetismo cuja magnetização pode ser menor mesmo na ausência de campo aplicado. Os elementos ferromagnéticos mais

importantes são: ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni). As propriedades ferromagnéticas elevada magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie ( $T_C$ ), como mostrado na Figura 2.2.4 (MUSSOI, 2005).

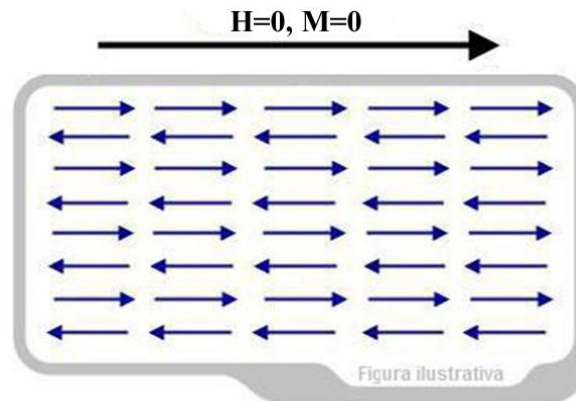
Figura 2.2.4 - Comportamento ferromagnético com  $H = 0$  e  $H \neq 0$ , respectivamente.



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 (KNOBEL, 2000).

A curva de magnetização em função do campo aplicado é não linear e não depende somente do material, mas do tratamento (térmico e magnético) a que este foi submetido. Por isso, costumam-se dizer que os materiais ferromagnéticos possuem memória ou uma função memória  $\chi(H)$  (CALLISTER, 2008).

Outra classe de materiais, que não tem uma magnetização espontânea macroscópica a baixas temperaturas é o antiferromagnetismo. O comportamento da magnetização em função do campo  $M(H)$  é semelhante à de um paramagneto, mas as origens desse comportamento para um antiferromagneto são totalmente diferentes, pois este é um estado ordenado de longo alcance, enquanto o paramagnetismo é um estado desordenado. O antiferromagnetismo é o ordenamento de todos os momentos magnéticos de uma amostra sob forma de pares com sentidos inversos ou antiparalelos como mostrado na Figura 2.2.5. A interação antiferromagnética desaparece na temperatura conhecida como temperatura de Néel (a temperatura de Néel é nomeada devido ao físico francês, que em 1936 deu uma das primeiras explicações sobre o antiferromagnetismo, chamado Louis Néel). Acima desta temperatura o composto passa a ter um comportamento tipicamente paramagnético.

Figura 2.2.5 – Comportamento antiferromagnético com  $H=0$ .

Um simples antiferromagneto pode ser visualizado como consistindo de duas subredes magnéticas (A e B). Nos estados ordenados magneticamente, os momentos magnéticos são paralelos ou ferromagneticamente acoplados dentro de cada uma das duas subredes. Qualquer dois momentos magnéticos atômicos pertencentes a diferentes subredes têm uma orientação antiparalela.

Os momentos de ambas subredes têm a mesma magnitude e, uma vez que são orientados em direções opostas, constata-se que a magnetização total de um antiferromagneto total é essencialmente zero sem campo magnético aplicado. O óxido de manganês ( $\text{MnO}$ ) é um material que exhibe este comportamento, possui tanto íons de  $\text{Mn}^{2+}$  como íons de  $\text{O}^{2-}$ , uma vez que existe um cancelamento total, tanto do momento de spin, como do momento orbital. Entretanto, os íons de  $\text{Mn}^{2+}$  possuem um momento magnético líquido que é de origem predominantemente de spin. Esses íons de  $\text{Mn}^{2+}$  estão arrançados na estrutura cristalina, de modo tal que os momentos de íons adjacentes são antiparalelos (CALLISTER, 2008).

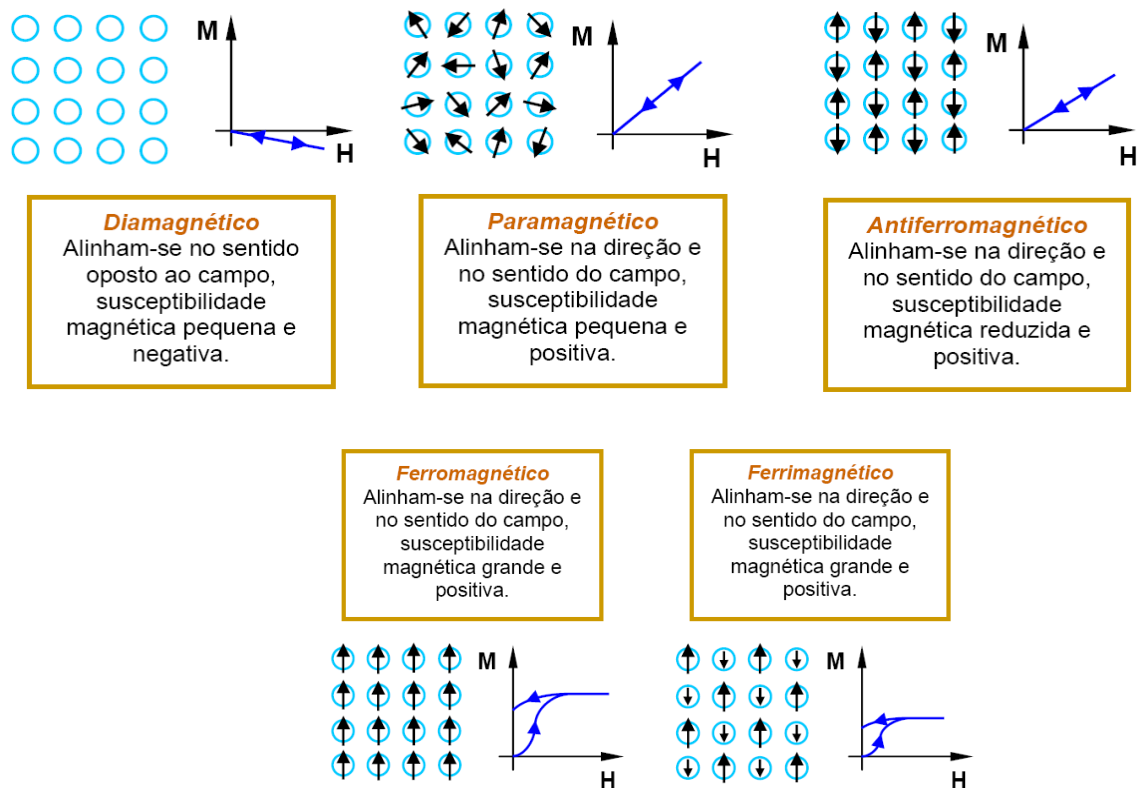
O ferrimagnetismo ocorre em materiais que apresentam magnetização espontânea, uniforme e não há saturação magnética completa com a aplicação de um campo externo, não corresponde ao valor esperado se todos os momentos de dipolos magnéticos estiverem alinhados paralelamente. Essa propriedade é notável nas ferritas e em materiais associados. A explanação foi feita em 1948 por Néel, que sugeriu que as forças da troca responsáveis para a magnetização espontânea eram basicamente antiferromagnéticas na natureza e isso no estado que contiveram dois ou mais subredes magnetizados espontaneamente em sentidos opostos. Em contraste às substâncias antiferromagnéticas consideradas acima, entretanto, os tamanhos da magnetização nas duas subredes são desiguais, dando uma magnetização líquida resultante paralela àquela da subrede com o momento maior. Para este fenômeno Néel criou um modelo

conhecido por ferrimagnetismo, e os materiais que possuem estas propriedades são chamadas ferrimagnéticos.

O Ferrimagnetismo também exibe uma magnetização permanente. As características magnéticas dos ferromagnetos e dos ferrimagnetos são semelhantes, a distinção reside na fonte dos momentos magnéticos.

Existem interações de emparelhamento de spins antiparalelos entre os íons de ferro, entretanto, o momento ferrimagnético tem sua origem no cancelamento incompleto dos momentos de spin. O ferrimagnetismo acontece principalmente em óxidos magnéticos conhecidos como ferritas, um composto contendo íons de oxigênio negativo,  $O^{2-}$ , e íons de ferro em dois estados,  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$  (CALLISTER, 2008). Dessa forma os átomos possuem momentos de dipolo permanentes que interagem entre si, causando alinhamento antiparalelo e desigual, e na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e sentido do campo aplicado, apresentando valores altos e positivos de susceptibilidade magnética  $|\chi| \cong 10^{-2} < \chi < 10^6$ . Na Figura 2.2.6, segue um resumo das fases magnéticas mencionadas.

Figura 2.2.6 – Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de M versus H para as diferentes classes de materiais magnéticos (Ruth, 2006).



### 2.2.1 Teoria de Néel

Néel descreveu a teoria do ferrimagnetismo no mesmo artigo que descreveu a teoria do antiferromagnetismo. O momento magnético localizado dos materiais ferrimagnéticos é um pouco mais complicado que o dos antiferromagnéticos e ferromagnéticos. Essas interações entre os momentos magnéticos atômicos, no caso os íons, se dá entre os vizinhos próximos que estão localizados nos sítios A – B nos quais os momentos magnéticos mais simples reproduzem as características ferrimagnéticas.

Se a interação A-B possui alinhamento antiparalelo estaremos afirmando que A-A e B-B possui interação paralela. Dessa forma um número de íons magnéticos por unidade de volume,  $\alpha$ , representa a fração dos íons de A e  $\beta$  que representa a fração dos íons de B, onde  $\beta=1-\alpha$ , Equações 25 e 26. Para esse raciocínio precisaremos pensar na média dos momentos magnéticos dos íons de A e de B, (RIBEIRO, 2005):  $\mu_A$  para a média do momento magnético dos íons A e  $\mu_B$  é a média do momento magnético dos íons B.

A magnetização de A, é

$$M_A = \alpha n \mu_A \quad (25)$$

A magnetização de B é

$$M_B = \beta n \mu_B \quad (26)$$

Onde  $n$  é o número dos íons magnéticos por unidade de volume.

Sendo assim a magnetização total:

$$M = M_A + M_B = \alpha n \mu_A + \beta n \mu_B \quad (27)$$

O campo molecular de A é

$$H_A = -\gamma_{AB} M_B + \gamma_{AA} M_A \quad (28)$$

E a ação do campo molecular de B é

$$H_B = -\gamma_{AB} M_A + \gamma_{BB} M_B \quad (29)$$

O sinal de menos indica a contribuição para o campo molecular o qual é a direção oposta à magnetização (RIBEIRO, 2005).

### 2.2.2 Temperatura de Curie

Temperatura de Curie ( $T_c$ ) ou ponto de Curie é um tema utilizado na física e na ciência dos materiais, onde se faz referência a Pierre Curie (1859-1906). Com o aumento da temperatura em um dado material aumenta também as vibrações atômicas, aumentando a excitação térmica do mesmo (RIBEIRO, 2005). Se tratando de um material ferromagnético a temperatura de Curie é o limite onde as forças emparelhamento são destruídas, ao longo do momento magnético resultante. Então, em temperaturas abaixo do ponto de Curie, os momentos magnéticos atômicos resultantes estão alinhados parcialmente dentro dos domínios magnéticos com outros momentos magnéticos atômicos resultantes. Quando a temperatura é aumentada de uma temperatura abaixo da temperatura de Curie, as flutuações térmicas

começam a desfazer cada vez mais este alinhamento, até que a magnetização líquida se torne zero acima do ponto de Curie, tornando assim um material puramente paramagnético.

### 2.2.3 Domínios Magnéticos

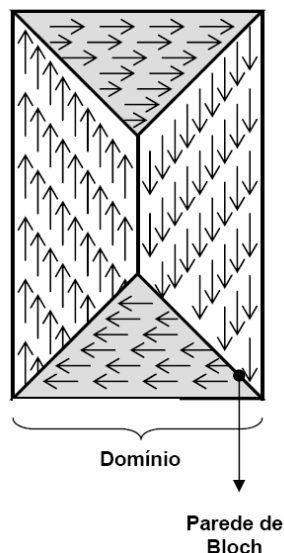
Um domínio magnético é a região em que os momentos magnéticos atômicos são agrupados e orientados na mesma direção e sentido. Na Figura 2.2.3.1, os momentos de dipolo magnético atômico em um material estão indicados pelas setas. Fazendo uma analogia dos domínios magnéticos como pequenos ímãs dentro de um material como ilustrado na Figura 2.2.3.1.

A formação de domínios magnéticos envolve quatro energias básicas (CARDOSO, 2008):

$$E = E_{\text{troca}} + E_{\text{magnetostática}} + E_{\text{anisotrópica}} + E_{\text{magnetostritiva}} \quad (30)$$

A razão para que isso ocorra é encontrado no balanço das energias envolvidas no processo onde o sistema tende para o estado de menor energia.

Figura 2.2.3.1 - Esquema dos domínios de um material ferromagnético ou ferrimagnético



As interações de troca, ou melhor, o equilíbrio dessas forças, faz com que haja um momento magnético intrínseco resultante e o momento magnético intrínseco resultante nos metais de transição é devido à distância entre átomos vizinhos na rede cristalina e o raio da



órbita dos elétrons na camada 3d, que favorece uma interação de troca com o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos intrínsecos.

Materiais que possuem alinhamento de troca positiva são chamados de ferromagnéticos e os que possuem alinhamento de troca negativo são chamados de antiferromagnéticos (GONTIJO, 2007).

A energia magnetostática está associada com o número de domínios magnéticos, isto quer dizer que quanto maior o número de domínios menor é a energia magnetoestática.

A energia anisotrópica cristalina é a preferência dos momentos atômicos a se orientarem segundo certos eixos cristalinos do material. A quantidade usada para descrever a anisotropia é o campo anisotrópico  $H$  que foi mostrado na teoria de Néel segundo os íons A e B (GONTIJO, 2007).

Energia de magnetostricção é definida quando um material cristalino sofre uma tensão em sua rede quando submetido a um campo magnético e muda de dimensão para aliviar esta tensão. Sendo assim, um material sob tensão tem sua magnetização afetada e afeta também suas propriedades. A anisotropia e a magnetostricção dependem fortemente uma da outra, uma vez que a anisotropia cristalina depende do estado de deformação da rede cristalina (GONTIJO, 2007).

#### **2.2.4 Superparamagnetismo**

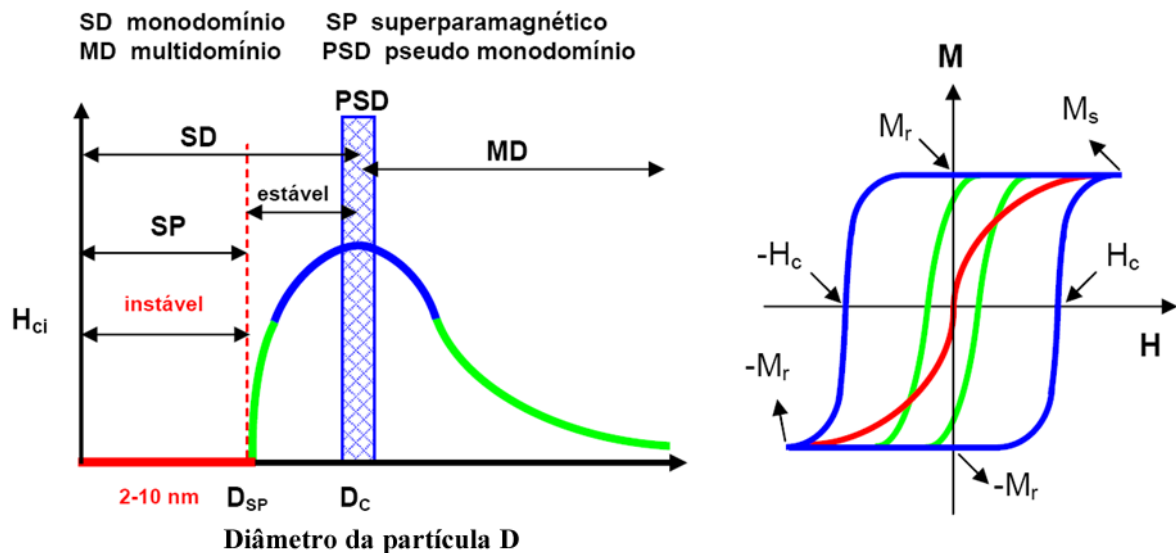
O termo superparamagnetismo foi criado por Bean (CULLITY, 1972) e exclusivo a nanopartículas magnéticas. Quando o tamanho da nanopartícula magnética diminui abaixo de  $D_C$  (Figura 2.2.4.1), que não é bem definido, ela se torna monodomínio, e no intervalo de tamanhos entre  $D_C$  e  $D_{SP}$  a coercitividade alcança um valor máximo,  $H_{Ci}$ . Partículas com tamanho de  $D_C$ , ou menores, o momento magnético se torna significativa e influenciado por flutuação térmica. Inferior ao diâmetro crítico,  $D_{SP}$ , a coercitividade é zero, novamente por causa do efeito térmico, que agora é forte o suficiente para desmagnetizar espontaneamente o conjunto de partículas anteriormente saturadas. Tais partículas são chamadas de superparamagnéticas (GUIMARÃES, 2000; KNOBEL, 2000). A competição entre as energias térmicas e magnéticas determina se o material está no estado superparamagnético ou se ele está no chamado estado bloqueado (GUIMARÃES, 2000).

Os momentos magnéticos atômicos das partículas superparamagnéticas estão alinhados paralelamente numa só direção, não existe nenhuma histerese, ambas a magnetização residual

( $M_r$ ) e o campo coercitivo ( $H_c$ ) são nulos. A susceptibilidade magnética desses materiais situa-se entre a dos ferromagnéticos e dos paramagnéticos (GUIMARÃES, 2000).

Em sistemas superparamagnéticos, a temperatura em que os momentos são bloqueados, ou seja, são incapazes de relaxar, é denominada temperatura de bloqueio,  $T_B$ . Acima de  $T_B$ , o momento pode alinhar-se com alguma direção cristalográfica e comportar-se como material paramagnético embora com momento muito maior (CULLITY, 1972; JILES, 1991; KNOBEL, 2000). O critério para a classificação do superparamagnetismo é: ausência de histerese acima da sua temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) e  $M$  vs  $T$  deve sobrepor  $M$  vs  $H/T$ . Como nos outros materiais magnéticos, o comportamento de magnetização das nanopartículas superparamagnéticas pode ser influenciado por fatores anisotrópicos.

Figura 2.2.4.1 – Variação da coercitividade intrínseca  $H_{ci}$  com diâmetro das partículas, as curvas de histerese correspondentes (CULLITY, 1972; JILES, 1991; KNOBEL, 2000)



### 2.2.5 Curva de histerese magnética

As características importantes de um material ferromagnético e ferrimagnético são a permeabilidade, o campo coercivo, a magnetização de saturação e a magnetização remanente.

A permeabilidade  $\mu$  é o parâmetro que indica o quão permeável é o material, quando submetido à indução magnética  $B$  (KITTEL, 1953):

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (31)$$

O campo coercivo  $H_C$  é o parâmetro que é usado para distinguir se o material possui comportamento magnético duro ou se possui comportamento de um material magnético mole.

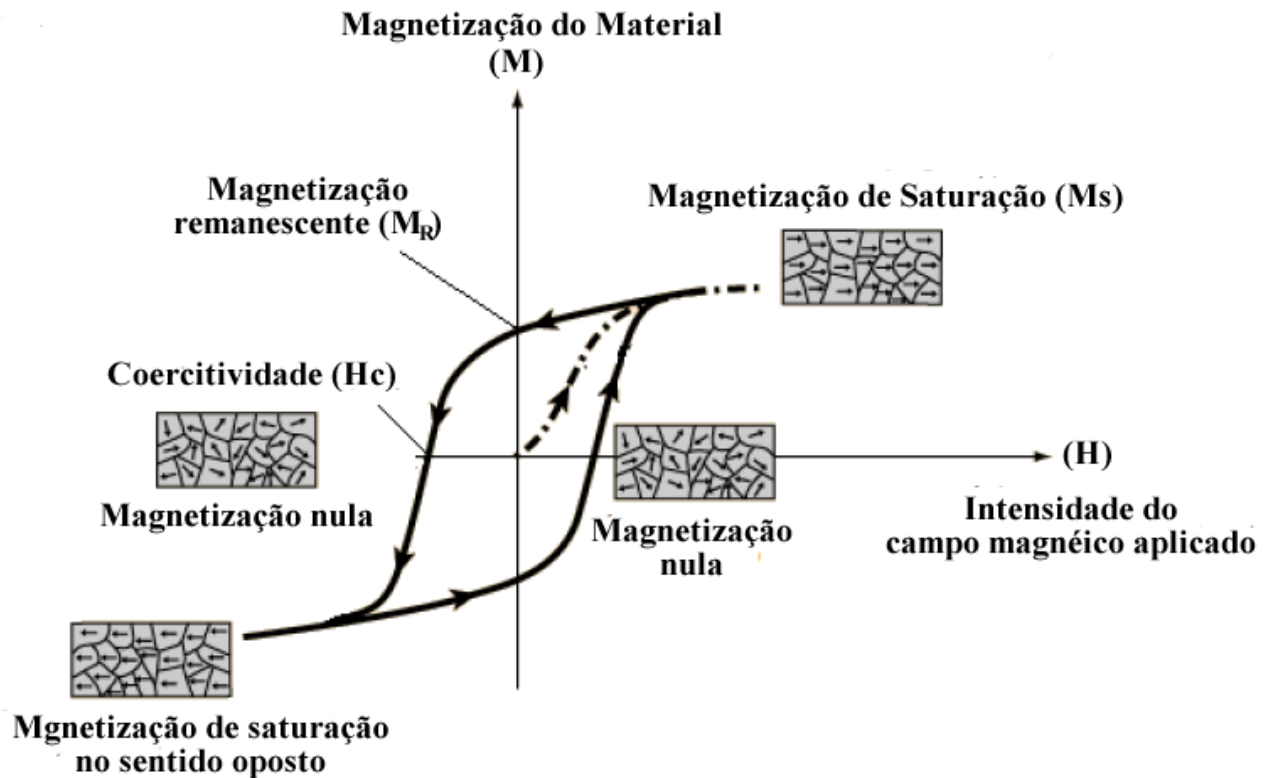
O comportamento de  $M$  em função  $H$  na Figura 2.2.5.1 é característico de um material magneticamente duro, pois apresenta uma histerese larga, ou seja, possui alto campo coercitivo. Quando o campo coercitivo é pequeno a histerese apresenta-se fina, o material possui características de materiais magnéticos moles ou macios o que é caracterizado por uma fácil polarização e despolarização (MARQUES, 1998). Esses tipos de materiais são fortemente influenciados por impurezas. As aplicações para materiais magnéticos moles são distribuídos em duas categorias principais: C.A. (corrente alternada) e C.C. (corrente contínua).

Na Figura 2.2.5.1 os retângulos com as pequenas setas sugerem a existência de domínios magnéticos no material. As setas representam os momentos magnéticos 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 (OLIVEIRA, 2010).

Aplicando-se um campo no material inicialmente desmagnetizado, este seguirá a curva pontilhada até atingir um patamar constante chamado de magnetização de saturação ( $M_s$ ). 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 aplicar o campo externo  $H$  para orientar os momentos magnéticos dos domínios (OLIVEIRA, 2010), 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 desses 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 ( $H_c$ ) (SANTOS, 2010).

Figura 2.2.5.1 – Curva de histerese (SANTOS, 2010).



Se o campo continuar a variar até chegar 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 (SANTOS, 2010).

### 2.2.6 Aplicação e corrente alternada C.A.

Uma das aplicações da corrente alternada pode ser verificada pela quantidade de energia perdida no sistema citado acima enquanto o material descreve um ciclo em torno do ciclo de histerese.

A perda de energia pode-se originar de três fontes diferentes (GONTIJO, 2007):

1. Perda por histerese está relacionada à área contida dentro do laço da histerese, quanto maior a área maior a energia dissipada.

2. Perda da corrente parasita (Correntes de Foucault). Uma forma de acontecer é com uma corrente alternada, que produz um fluxo magnético alternado. Origina-se um redemoinho ou turbilhão de correntes e daí o nome de Foucault.

3. Anômala, que é relacionada ao movimento de paredes do domínio dentro do material.

As perdas por histerese podem ser minimizadas com a redução do campo coercivo do material, com uma redução conseqüente na área contida dentro do laço da histerese.

Perdas por corrente parasita podem ser reduzidas substituindo o material, para evitar a dissipação por efeito Joule. Os materiais sujeitos aos campos magnéticos variáveis são freqüentemente laminados ou construídos com placas muito pequenas e isoladas umas das outras.

As perdas anômalas podem ser reduzidas buscando sintetizar um material com a máxima homogeneidade (GONTIJO, 2007).

### **2.2.7 Aplicação e corrente contínua C.C.**

A grandeza que deve se observada é a permeabilidade, porque esses materiais são geralmente aplicados para produzir um campo magnético onde a magnetização de saturação é significativa (GONTIJO, 2007). As perdas anômalas podem ser reduzidas buscando sintetizar um material com a propriedade desejada.

## **2.3 FERRITAS**

Os materiais cerâmicos tipo ferritas podem apresentar características de condução elétrica e propriedades magnéticas interessantes. As ferritas se tornaram relevantes tecnologicamente ao fim da 2ª grande Guerra Mundial, posto que os primeiros trabalhos com materiais ferrimagnéticos tenham sido feitos, expressivamente, no Japão, através de Kato, Takei (1933) e Kawai, e na Holanda por Snoek (1936). 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 (SUGIMOTO, 1999).

Ao longo dos anos, inúmeras descobertas foram realizadas e a importância industrial das ferritas torna-se notável ao se observar, além da enorme demanda pelos tipos macia e dura das ferritas comerciais, a diversidade de suas aplicações (LIMA, 2006), conforme exemplificadas:

- Antenas, filtros e transformadores para áudio, TV e telecomunicações (1-100 MHz);
- Transformadores de pulso e banda larga para telecomunicações (500 MHz);
- Conversores de potência (1-10 MHz);
- Supressores de sinais, isoladores de microondas, núcleos de memórias, absorvedores de radiação eletromagnética (8-12 GHz), entre outras.

As cerâmicas magnéticas, representadas especialmente por uma classe de óxidos de ferro (ferritas), são consideradas materiais em franca expansão aplicacional (CHAVES & SHELLRD, 2005). Suas estruturas cristalograficamente são divididas em quatro subgrupos e isoestruturais com estruturas do tipo (LELIS, 2003):

- I. Espinélio, de fórmula ideal,  $MgAl_2O_4$  – sistema cúbico;
- II. Magnetoplumbita ( $PbFe_{12}O_{19}$ ) – sistema hexagonal;
- III. Granadas (garnets) de fórmula geral  $A_3B_2(SiO_4)_3$ , em que  $A=Mg^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2}$  ou  $Ca^{+2}$  e  $B=Al^{+3}, Fe^{+3}$  ou  $Cr^{+3}$  sistema cúbico;
- IV. Peroviskita ( $CaTiO_3$ ) – sistema cúbico, monoclinico ou ortorrômbico.

Dos subgrupos citados, o de interesse neste trabalho é o desenvolvimento de ferritas com estrutura cúbica tipo espinélio. Esses materiais são mundialmente mais utilizados, devido à sua grande mobilidade catiônica, que pode oferecer diferentes propriedades para a mesma estequiometria (HENDERSON et al., 2007). A distribuição dos cátions na rede é muito influenciada pelo método empregado na síntese e obtenção desses materiais, além de ser altamente sensível ao tratamento térmico (REZLESCU, 2000).

Nos últimos anos, o desenvolvimento da miniaturização e integralização dos componentes eletrônicos, em particular os dispositivos para aplicações em rádio-frequência, vem requerendo materiais de altas performances elétrica e magnética (LEBOURGEOIS, 2003). Nesse contexto, os estudos se desenvolvem com o intuito de atender ao exigente mercado das indústrias eletrônicas, levando às pesquisas de materiais cerâmicos ferrimagnéticos que melhor atendam essas especificações.

As ferritas do tipo espinélio 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 Ni-Zn, Ni-Cu-Zn, Ni-Co-Zn e outras. Embora as ferritas simples apresentem boas propriedades magnéticas, as ferritas mistas apresentam melhores propriedades magnéticas, o que ampliou a sua utilização tecnológica (PESSOA, 2009).

As ferritas mistas como as ferritas de níquel-zinco, níquel-cobre-zinco, níquel-cobalto-zinco são materiais cerâmicos eletrônicos com elevada resistividade elétrica e boas propriedades magnéticas, encontrando assim várias aplicações (RAO; KIM, 2007).

As propriedades magnéticas das ferritas deve-se à 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 ordens magnéticas como ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferrromagnetismo.

As ferritas moles (assim denominadas pela facilidade de magnetização e desmagnetização) possui fórmula geral  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ , onde Me pode ser um ou mais metais (DIAS et al., 2000). Estes cátions metálicos são distribuídos no retículo cristalino em sítios tetraédricos (sítios A) e octaédricos (sítios B), cujos vértices são ocupados por átomos de oxigênio formando um arranjo cúbico de face centrada (MARTINS, 2008), mostrado na Figura 2.3.1.

A célula unitária estequiométrica conterá 24 íons metálicos e 32 íons de oxigênio, sendo três íons metálicos para quatro íons de oxigênio. Nos interstícios entre os 32 ânions de uma célula unitária há 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos possíveis. Destes, somente 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos estão preenchidos em célula unitária completa (FAIRWEATHER et al., 1952).

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

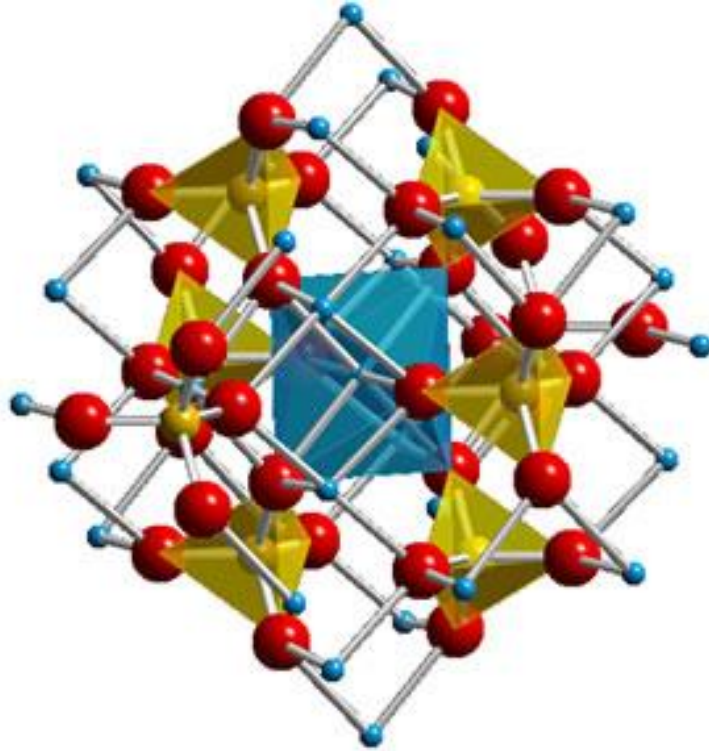


O íon ferro pode ocupar, ainda, as redes tetraédricas e octaédricas, dependendo do outro cátion presente e, isto pode resultar na:



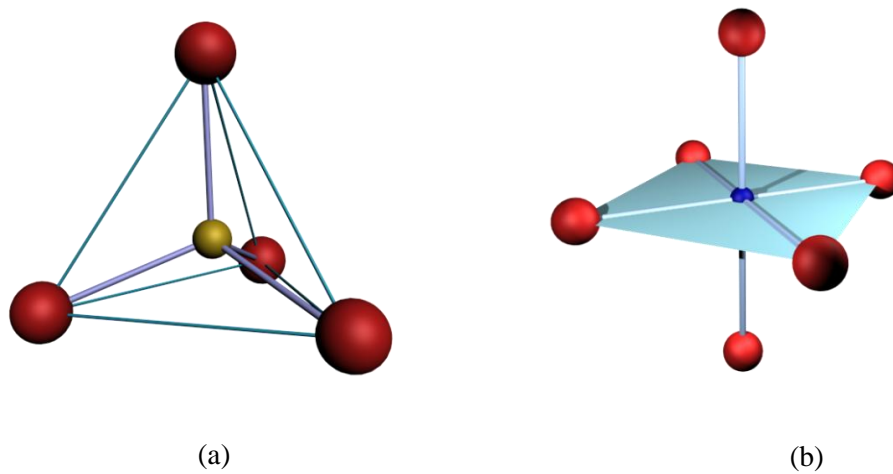
A forma de ocupação dos sítios influenciará na polarização magnética de saturação. Por razões magnéticas, os materiais comerciais costumam usar a estequiometria  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  (CULLITY, 1972).

Figura 2.3.1 – Cella unitária da estrutura espinélio (CULLITY, 1972).



Acima, na Figura 2.3.1, é possível observar parcialmente preenchida, a cela unitária de um espinélio  $AB_2O_4$ , notando-se mais detalhadamente, Figura 2.3.2, as posições dos íons nos sítios A e B das subredes tetraédrica e octaédrica, respectivamente:

Figura 2.3.2 - (a), cátion ocupante da posição A cercado por 4 ânions  $O^{2-}$  e (b), cátion na posição B rodeado por 6 íons  $O^{2-}$  (CULLITY, 1972).





A distribuição dos íons entre os dois tipos de sítios (octaédricos e tetraédricos) é determinada por um balanço de energia na rede cristalina, sendo que em altas temperaturas esta distribuição é aleatória. Porém, alguns cátions apresentam reconhecimento certa preferência entre os sítios cristalográficos na temperatura ambiente (BOGERS et al., 1968).

A ocupação original dos sítios normal e inverso é baseada na valência iônica. Outros fatores como o tamanho do cátion, campo cristalino são de fundamental importância para a seleção dos sítios. A Tabela 2.3.1 mostra “energia preferencial pelos sítios octaédricos” (OSPE), que são estimadas a partir de dados termodinâmicos (AMIN; NEWNHAM, 1992).

Tabela 2.3.1 – Energia preferencial pelos sítios octaédricos (OSPE) para cátions nas ferritas de espinélio (AMIN; NEWNHAM, 1992).

Cátion	OSPE (kcal/mol)	Sítio preferencial
Al <sup>+3</sup>	-18,6	Fortemente octaédrico
Cd <sup>+2</sup>	10	Fortemente tetraédrico
Co <sup>+2</sup>	-7,06	Octaédrico
Cr <sup>+3</sup>	-37,7	Fortemente octaédrico
Cu <sup>+2</sup>	-15,2	Fortemente octaédrico
Fe <sup>+2</sup>	-4,0	Octaédrico
Fe <sup>+3</sup>	~0,0	Tetraédrico ou octaédrico
Mg <sup>+2</sup>	-1,5	Octaédrico
Mn <sup>+2</sup>	~0,0	Tetraédrico ou octaédrico
Ni <sup>+2</sup>	-2,06	Octaédrico
Ti <sup>+4</sup>	1~2	Tetraédrico
V <sup>+3</sup>	-12,8	Octaédrico
Zn <sup>+2</sup>	4	Fortemente Tetraédrico

Quanto mais negativo o valor de OSPE, mais fortemente será a preferência pelos sítios octaédricos. Convencionalmente, a preferência pelos sítios tetraédricos é indicada por valores positivos (AMIN; NEWNHAM, 1992).

Como visto, a estrutura MeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oferece muitas possibilidades de combinação para os cátions, os quais podem ser balanceados com as oito cargas negativas dos íons de oxigênio. Nos ferrosespínélios, onde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o principal componente, os íons de ferro (Fe<sup>+3</sup>) podem ocupar ou os sítios tetraédricos ou octaédricos, então, dependendo dos cátions presentes, isto pode resultar em espinélio normal, inverso ou intermediário (ZIELASKO, 2007). Em sua

estrutura espinélio normal os metais divalentes  $M^{+2}$  ocupam o sítio A e, os íons trivalentes  $Fe^{+3}$ , o sítio B. Para estrutura inversa, o sítio A é preenchido pelos íons  $Fe^{+3}$ , e o sítio B, pelos íons  $M^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ , como pode ser observado na Tabela 2.3.2. E a estrutura mista encontra-se numa situação intermediária entre as duas citadas acima.

Tabela 2.3.2 – Distribuição dos cátions para estrutura espinélio.

MATERIAL	FÓRMULA	ESTRUTURA	SÍTIO A	SÍTIO B
ESPINÉLIO				
Magnetita	$Fe_3O_4$	Inversa	$Fe^{+3}$	$Fe^{+2}, Fe^{+3}$
Maguemita	$\gamma - Fe_3O_4$	Inversa	$Fe^{+3}$	$1 / 2 Fe_{5/3}^{3+}$
Ferrita de Zinco	$ZnFe_2O_4$	Direta	$Zn^{+2}$	$Fe^{+3}$
Ferrita de NiZn	$Ni_xZn_{0,5}Fe_2O_4$	Inversa	$Fe^{+3}, Ni^{+2}$	$Fe^{+3}, Zn^{+2}$
Ferrita M = Cu ou Co	$Ni_xM_{0,5}$ $_xZn_{0,5}Fe_2O_4$	Inversa	$Fe^{+3}, Ni^{+2}$ e M = Cu ou Co	$Fe^{+3}, Zn^{+2}$ e M = Cu ou Co

## 2.4 SÍNTESE DE FERRITAS

Para obtenção de boas propriedades das cerâmicas ferrimagnéticas necessita-se de clareza no entendimento da distinção das propriedades intrínsecas e extrínsecas dos materiais magnéticos. Em escala industrial as ferritas são sintetizadas pelo método cerâmico convencional que é baseado na mistura de óxido em moinho de bola de alta energia. Porém, esse método apresenta fases indesejadas no processo, bem como baixa homogeneidade. Dessa forma a busca de aprimorar o método é crescente no intuito de maximizar as propriedades das ferritas. Yen-Pei et al., (2002) sintetizaram a ferrita de NiZn 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 a região de multidomínios.

Igualmente pelo método da combustão Yen-Pei et al., (2002) obtiveram a fase espinélio da ferrita de Ni-Cu-Zn em várias temperaturas de calcinação. As micrografias

mostraram partículas variando entre 3 e 6  $\mu\text{m}$ . As medidas de magnetização mostraram um aumento da magnetização de saturação até  $700^\circ\text{C}$ , 68 emu/g, acima desta temperatura,  $750^\circ\text{C}$ , ocorreu diminuição da magnetização para 47 emu/g, que foi atribuída 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., (2005) investigaram a síntese do pó da ferritas de NiCuZn também pelo método da combustão com a introdução  $\text{CuCO}_3$ . Os resultados obtidos são relativos à 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  $\text{CuCO}_3$ . Demonstrando que o  $\text{CuCO}_3$  não influencia na fase espinélio.

Caizer et al., (2003) 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., (2001) também estudaram a influência da temperatura e do raio iônico nas propriedades magnéticas da ferrita de NiZn. Em seus estudos esses autores variaram a temperatura de calcinação e a concentração do íon zinco, obtendo formação da fase ferrita em temperaturas maiores, aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$ . As medidas magnéticas revelaram que embora os íons  $\text{Zn}^{+2}$  não tenha momento magnético, até 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. (2004) 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., (2005) por meio do método de co-precipitação. Em seus estudos esses pesquisadores analisaram o efeito do cobre na ferrita de composição  $\text{Ni}_{(0,8-x)}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com  $x=0; 0,05; 0,15; 0,25; 0,42; 0,45; 0,5; 0,55$  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 evidenciada 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., (2003) sintetizaram por reação de combustão, ferritas de NiZn com adição de samário. Os resultados indicaram que as amostras dopadas com samário, sintetizadas 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 como, quanto maior o tamanho do grão mais fácil será esse deslocamento, sabendo que o aumento da concentração de  $\text{Sm}^{+3}$  diminui a magnetização da amostra.

Diante do exposto tem-se uma boa dimensão do quanto é metucioso 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 espinélio.

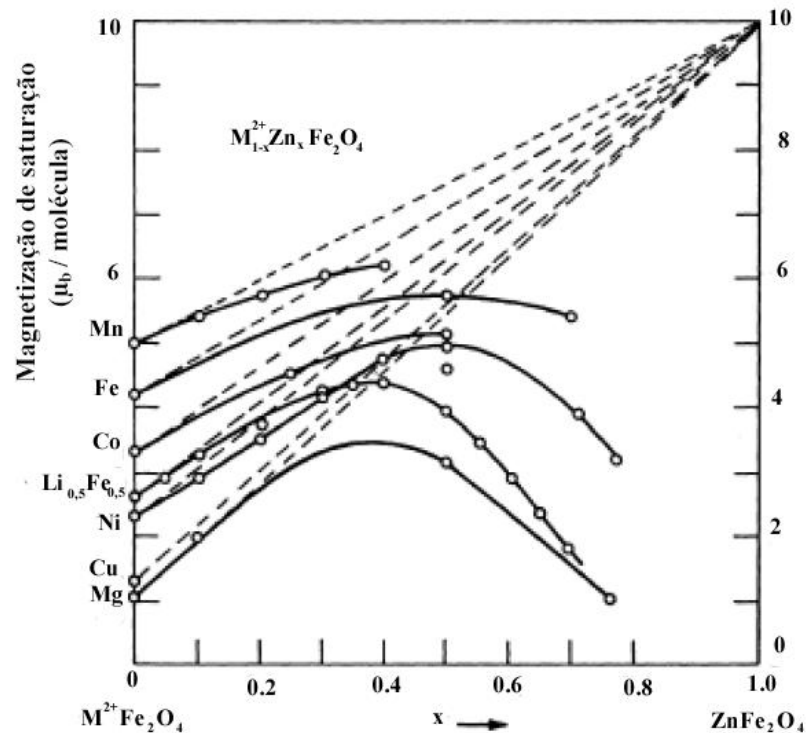
Visto que muitas das propriedades das ferritas são fortemente dependentes do íon substituinte na rede ferrosespínélio e que cada íon possui um momento magnético que influenciará positiva ou negativamente a ferrita formada. Investigando o momento magnético da ferrita em termos de magnéton de Bohr teórica e experimentalmente, Peelamedu (2003) sintetizaram ferritas de NiZn usando sinterização de microondas, tendo duas amostras de ferro como precursor,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , denominada T34 e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 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 ( $\mu_B$ ) por átomo em magnéton de Bohr foi calculado para cada composição usando o valor da magnetização de saturação e a equação 34:

$$M_B = \frac{M \times M_S}{N \times \beta} \quad (34)$$

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  $\beta$  é o fator de conversão para expressar o momento magnético por molécula, sendo igual a  $9,27 \times 10^{-21}$  erg/Gauss (PEELAMEDU, 2003).

Teoricamente, para uma ferrita de NiZn, a magnetização é linearmente crescente à medida que se adiciona zinco nas ferritas tipo espinélio, Figura 2.4.1 (linhas pontilhadas), observando-se também esse comportamento para ferritas de MnZn, CoZn, LiFeZn, CuZn e MgZn onde todos os íons são divalentes.

Figura 2.4.1 – Magnetização de saturação em número de magnétons de Bohr por molécula de vários cristais ferrosespínlio  $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , onde  $M^{2+}=Mn, Fe, Co, (Li_{0,5}Fe_{0,5}), Ni, Cu, Mg$  (GOODENOUGH, 1963).



No entanto, foi verificado experimentalmente, Figura 2.4.1 (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 35 (BLUNDELL, 2006).

$$M = gS_m\mu_B \quad (35)$$

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

A ressonância de spin eletrônico, RSE, é uma técnica que estuda os elétrons desemparelhados, particularmente aqueles contendo um metal d e f. O caso mais simples é para elétrons desemparelhados ( $S = \frac{1}{2}$ ). Medidas magnéticas podem ser usadas para determinar o número de spins desemparelhados em um complexo e conseqüentemente identificar a sua configuração no estado fundamental. Um cálculo considerando apenas o spin pode falhar para complexo  $d^5$  de spin baixo e para complexos  $3d^6$  e  $3d^7$  de spin alto.

A distinção experimental entre complexos octaédricos de spin alto e baixo baseia-se na determinação de suas propriedades magnéticas.

Em um íon ou átomo livre, tanto o momento angular orbital quanto o de spin dão origem a momentos magnéticos que contribuem para o paramagnetismo. Quando o átomo ou íon é parte de um complexo, qualquer momento angular é normalmente suprimido como resultado das interações dos elétrons com o seu ambiente não esférico. Entretanto, o momento angular dos spins dos elétrons permanece dá origem ao paramagnetismo de spin, que é característico de muitos complexos de metal d. O momento magnético envolvendo somente o spin,  $\mu$ , de um complexo com número quântico de spin total S é

$$\mu = 2\{S(S + 1)\}^{1/2}\mu_B \quad (36)$$

onde  $\mu_B$  é uma coleção de constantes fundamentais conhecida como magnéton de Bohr,

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (37)$$

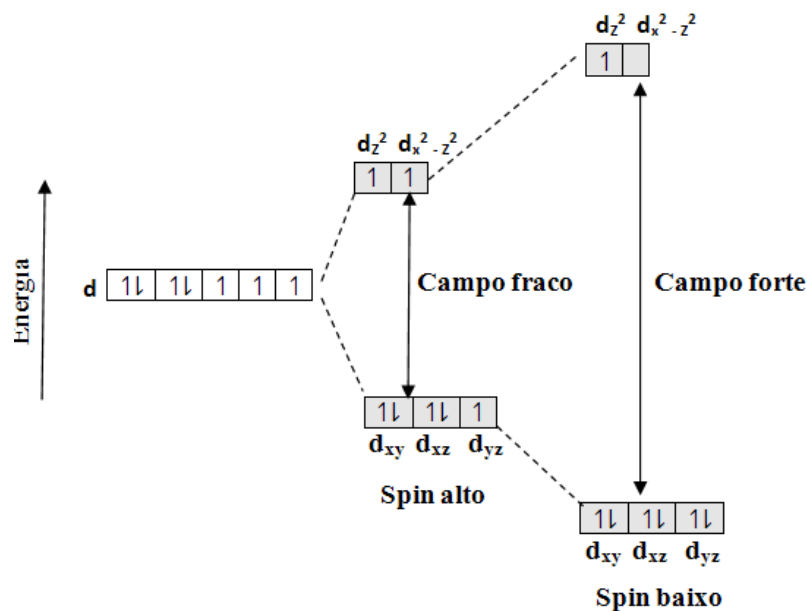
Uma medida do momento magnético de um complexo de metal do bloco d pode ser normalmente interpretada em termos de número de elétrons desemparelhados que ele contém e, conseqüentemente, pode ser usada para distinguir entre complexos de spin alto e spin baixo.

Os momentos magnéticos devidos somente aos spins para configurações  $t_{2g}^x e_g^y$  são possíveis identificar corretamente o número de elétrons desemparelhados e determinar a configuração do estado fundamental. Quando são possíveis configurações alternativas, a espécie com menor número de spins de elétrons paralelos é chamada de complexo de spin baixo e a espécie com um maior número de elétrons com spins paralelos é chamada de complexo de spin alto. Por exemplo, o  $\text{Co}^{+2}$  tem configuração de valência  $d^7$ . As duas

configurações possíveis são  $t_{2g}^5 e_g^2$  (spin alto,  $S = \frac{3}{2}$ ) com três elétrons desemparelhados ou  $t_{2g}^6 e_g^1$  (spin baixo,  $S = \frac{1}{2}$ ) com um elétron desemparelhado (Figura 2.4.2).

Para haver contribuição do momento angular orbital deve haver um orbital não preenchido ou semipreenchido com energia semelhante à dos orbitais ocupados pelos spins desemparelhados e de simetria apropriada. Sendo assim, os elétrons podem fazer uso do orbital disponível para circular em torno do íon metálico e, conseqüentemente, gerar momento angular orbital e uma contribuição orbital ao momento magnético total. O desvio em relação aos valores devido exclusivamente ao spin é geralmente grande para complexos do tipo  $d^5$  spin baixo e  $3d^6$  e  $3d^7$  de spin alto.

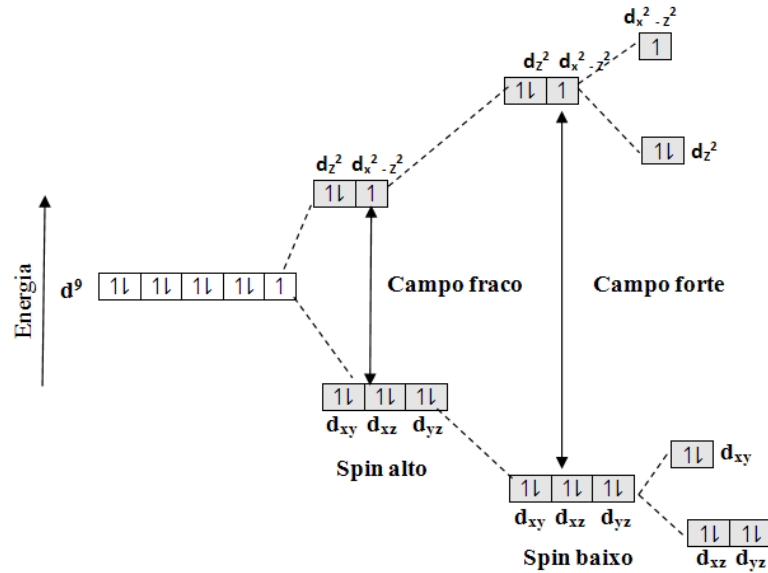
Figura 2.4.2 – Efeito dos campos ligantes fracos e fortes na ocupação dos orbitais para um complexo  $d^7$ . O primeiro resulta em uma configuração de spin alto e o último, numa configuração de spin baixo, (SHIRIVER; ATKINS, 2008).



A origem física é fácil de identificar o efeito Jahn-Teller. Onde se observa distorções tetragonal de um octaedro regular correspondente a uma extensão ao longo do eixo z e a uma compressão dos eixos x e y levando à redução da energia do orbital  $e_g(d_{z^2})$  e ao aumento da energia do orbital  $e_g(d_{x^2-y^2})$  (Figura 2.4.3). Deste modo, se um ou três elétrons ocupam os orbitais  $e_g$  (como nos complexos  $d^4$  de spin alto,  $d^7$  de spin baixo ou  $d^9$ ), uma distorção tetragonal pode ser energeticamente vantajosa. Em um complexo  $d^9$  (com uma configuração

$t_{2g}^6 e_g^3$  no octaédrico), por exemplo, tal distorção deixaria dois elétrons no orbital  $d_{z^2}$  de menor energia e um no orbital  $d_{x^2-y^2}$  de maior energia.

Figura 2.4.3 – Composto de Cu (II) com ligações alongadas sobre z, (SHIRIVER; ATKINS, 2008).

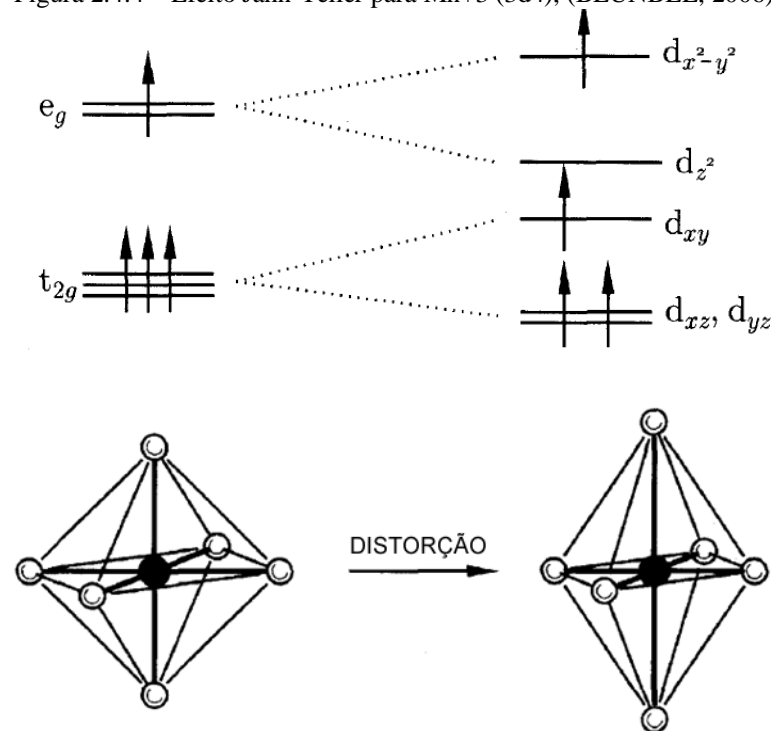


O efeito Jahn-Teller identifica uma geometria instável, mas não prevê a distorção preferida. A Figura 2.4.4 abaixo representa o alongamento para o íon de  $Mn^{+3}$  com distribuição  $3d^4$ , porém não tem como prever se ocorrerá encurtamento ou alongamento das ligações sobre o eixo z.

Dessa forma, a distorção tetragonal é uma questão energética, e não de simetria. Entretanto, como alongamento axial enfraquece somente duas ligações, enquanto que o alongamento no plano enfraquece quatro, o alongamento axial é mais comum do que a compressão axial.



Figura 2.4.4 – Efeito Jahn-Teller para  $Mn^{+3}$  ( $3d^4$ ), (BLUNBEL, 2006).



O efeito Jahn-Teller também é possível para outras configurações eletrônicas (para complexos octaédricos nas configurações  $d^1$  e  $d^2$ , para  $d^4$  e  $d^5$  com spin baixo, para  $d^6$  com spin alto e para  $d^7$ ; para complexos tetraédricos nas configurações  $d^1$ ,  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^6$ ,  $d^8$  e  $d^9$ ). Entretanto, uma vez que nem os orbitais  $t_{2g}$  num complexo octaédrico e nem qualquer dos orbitais  $d$  num complexo tetraédrico apontam diretamente para os ligantes, o efeito é muito pequeno para induzir a uma distorção mensurável na estrutura, (SHIRIVER; ATKINS, 2008).

Dessa forma, os íons de metais de transição possuem elétrons desemparelhados na camada  $3d$ . Os espínios destes íons apresentam desdobramento dos níveis de energia ( $t_{2g}$  e  $e_g$ ) dessa camada, o que favorece uma configuração de spin alta (BLUNBEL, 2006).

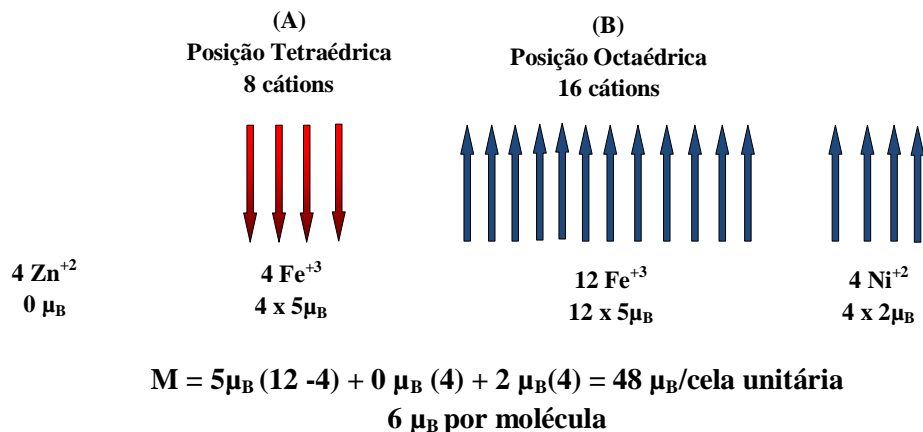
Deste modo, a distribuição eletrônica se dá de acordo com as regras de Hund, de modo que para o  $Fe^{+3}$  tem-se 5 elétrons desemparelhados e para  $Ni^{+2}$ , 2 elétrons desemparelhados, resultado em 5 e 2  $\mu_B$ , respectivamente, de magnetização (M).

Nos ferrosespínios, os cátions do sítio tetraedral e do sítio octaedral representam subredes antiparalelas de spins. Assim, quando  $x=0$  (Figura 2.4.1), 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 os outros 8 íons  $Fe^{+3}$  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 anula os íons ocupantes das posições B.

Quando os átomos de  $Zn^{+2}$  são adicionados ao sistema, estes ocupam posições preferenciais no sítio tetraédrico (A) forçando a migração dos íons  $Fe^{+3}$  para posição (B). Com isso, o efeito de cancelamento dos momentos magnéticos dos spins vai diminuindo 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 sucedida dos íons da sub-rede (B), livres de cancelamento e com máxima contribuição em magnetização.

Dessa forma, no sistema ferros spinélio  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , 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 magnetização  $M$  em unidades de magnéton de Bohr para o caso de  $x = 0,5$ , Figura 2.4.6, onde o níquel ocupa preferencialmente sítios octaédricos e o zinco sítios tetraédricos:

Figura 2.4.6 – Magnetização teórica da cela unitária da ferrita  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  com  $x = 0,5$ , (MOURA, 2008).



Dessa forma, cada cela unitária contendo 8 fórmulas moleculares apresenta uma magnetização de saturação de  $6 \mu_B$ , o que pode ser visto na curva teórica para ferrita de Ni-Zn na Figura 2.4.1 (linhas pontilhadas).

Observando a Figura 2.4.6, 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 octaédricas e, como cada um possui momento magnético  $5 \mu_B$ , contribuiriam livremente para uma magnetização resultante de  $80 \mu_B/\text{cela unitária}$  e  $10 \mu_B/\text{cela molécula}$  (Figura 2.4.1, linhas pontilhadas).

Esses valores teóricos são considerados levando em consideração que todos esses 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 (MOURA, 2008).

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

Quanto à microestrutura, o pesquisador Kondo et al., (2003) investigaram seu efeito sobre as propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn. Para tanto, analisaram o sistema  $Ni_{0,34}Cu_{0,12}Zn_{0,56}Fe_{1,98}O_4$  sintetizado pelo processo cerâmico convencional de mistura de óxidos.

Os autores reportam que as ferritas de Mn-Zn foram inicialmente usadas como núcleo de transformadores, devido à sua elevada permeabilidade inicial, embora tivessem resistividade não muito elevada. Por outro lado, as ferritas de Ni-Zn apresentaram vantagens para a miniaturização de bobinas, devido à alta resistividade e boas propriedades magnéticas alcançadas.

Para verificar a relação entre as perdas magnéticas e as características da microestrutura, os autores dividiram as perdas magnéticas em perdas do núcleo ( $P_{cv}$ ), dada pela perda por histerese ( $P_h$ ) e perdas residuais ( $P_r$ ).

Em experimentos com bobinas, usando as ferritas como núcleos na frequência de 50 kHz, verificou-se a relação das perdas com o tamanho médio dos grãos nas amostras onde os mesmos variam entre 5 e 40 micrômetros. Como resultado, verificou-se que a perda do núcleo pode ser obtida da soma da perda por histerese e perda residual.

As perdas por histerese diminuíram inicialmente com forte inclinação quando do aumento do tamanho do grão, enquanto que as perdas residuais sofreram leve e constante incremento com o tamanho de grão. Como resultado dessas interações, a perda do núcleo, que é mais fortemente afetada pela histerese, apresentou uma queda inicial com o aumento do tamanho do grão.

Ao atingir um tamanho médio de grão por volta de 30  $\mu m$  as perdas por histerese sofreram pouca influência do tamanho do grão enquanto que a perda residual permaneceu

com incremento constante. Isto resultou no aparecimento de um ponto de mínimo no gráfico da perda do núcleo, por volta de um tamanho de grão de 30  $\mu\text{m}$ .

A perda por histerese pode ser atribuída à diminuição do aprisionamento das paredes de domínio, ocasionada pela diminuição da região dos contornos originados pelo aumento no tamanho do grão. As perdas residuais não têm sua origem ainda esclarecida, mas sabe-se que ocorre o amortecimento do movimento das paredes de domínio por volta de 50 kHz.

Com respeito à permeabilidade inicial, os resultados mostraram que esta diminui com o aumento do tamanho do grão. Este fato não está em concordância com os resultados obtidos para ferritas de Mn-Zn. De acordo com o modelo que explica a relação entre o tamanho de grão e a permeabilidade, esta última deve aumentar com o aumento do tamanho de grão, pois assim aumenta o distanciamento das paredes de domínios.

Para explicar o comportamento contraditório das ferritas de Ni-Zn, o Moura (2008) afirma que a existência de poros dentro dos grãos (intragranulares) influencia a permeabilidade.

Com a presença dos poros intragranulares, os grãos agem como fragmentos de grãos e assim, a distância entre paredes de domínios dentro dos grãos seria muito menor que esta mesma distância entre grãos.

Dessa forma, quanto maior o grão mais poros poderá conter, diminuindo a permeabilidade. Observou-se ainda que, a perda por histerese nessa frequência aumentou com a intensidade do campo aplicado para todos os tamanhos de grãos obtidos (KONDO et al., 2003).

Em outro trabalho também desenvolvido por Kondo et al., (2000), no qual se realizou a análise das perdas de potência em ferritas de Ni-Zn comparadas as de Mn-Zn, constatou que nas ferritas de Ni-Zn pode-se obter até 20 vezes mais no somatório das perdas do que aquele obtido nas ferritas de Mn-Zn.

Analisou-se as amostras de composição  $\text{Ni}_{0,51}\text{Zn}_{0,51}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,66}\text{Zn}_{0,23}\text{Fe}_{2,11}\text{O}_4$  preparadas pelo método convencional de metalurgia do pó. A faixa de frequências aplicada ao sistema esteve em torno de 100 kHz- 10 MHz, destacando-se que as propriedades elementares das ferritas foram:

Tabela 2.4.1 – Propriedades elementares das ferritas Ni-Zn e Mn-Zn (KONDO et al., 2000)

	$H_C$ (A/m)	$\mu_i$	$\rho_{DC}$ ( $\Omega\text{m}$ )
Ni-Zn	40	640	$10^8$
Mn-Zn	21	1660	$10^1$

Sendo  $H_C$  a coercitividade,  $\mu_i$  permeabilidade inicial e  $\rho_{DC}$  a resistividade elétrica, notando-se uma grande diferença no valor da resistividade da ferrita de Ni-Zn atingindo até  $10^7$  vezes o valor da Mn-Zn, o que implica numa maior frequência de ressonância para a ferrita de Ni-Zn e possibilitando de se atingir limites superiores de aplicações em frequências antes de mudar de comportamento indutivo para resistivo, o que caracteriza a transição ressonante do sistema. Ocorrendo essa transição, o material diminui sua permeabilidade magnética e tem suas características dielétricas proeminentes.

Sucintamente, a frequência de ressonância,  $F_r$ , é identificada (IRWIN, 2000) quando a tensão e a corrente no circuito alimentado estão em fase, pois a indutância atinge seu valor mínimo (zero) e o circuito comporta-se de modo puramente resistivo, iniciando-se logo após a  $F_r$  o aparecimento de reatância capacitiva tendendo a aumentar sob regimes de frequências cada vez maiores e o núcleo antes indutivo passa a ser capacitivo. A constante dielétrica em função da frequência é dada pela Equação 38.

Esse dado é importante em aplicações de altas frequências, quando se objetiva a miniaturização (AMALOU et al., 2001) de componentes, como microtransformadores de tamanho em torno de 5 mm ou outros ultra pequenos dispositivos indutivos de dimensões a 1 mm para aplicações em até 1 watt (baixa potência) e que apresentam desempenho num espectro específico de frequência (ex. 0,1-1MHz ou 2-5 MHz).

Observando o trabalho desenvolvido pelos pesquisadores Thakur e Singh (2003) ao empregar o método dos citratos precursores na preparação e caracterização da ferrita  $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ , nota-se que o somatório das perdas ( $\tan\delta$ ) obtido está em torno de 0,1 na faixa de 1-10 MHz, valor este cerca de 10 vezes menor ao apresentado por Yadoji et al., (2003) com composições de Ni-Zn, mas que converge com as indicações de Kondo et al., (2000) quando indicava até 20 vezes para esse parâmetro.

Naturalmente que em função da faixa de frequências há mudança da permeabilidade real e imaginária, variáveis para o cálculo de  $\tan\delta$ , varia com o aumento da frequência (MOURA, 2008).

Para a citada ferrita de Mn-Zn, os valores da constante dielétrica aumentam muito a partir de 1 MHz, atingindo a ordem de alguns dezenas a 10 MHz para todas as amostras sinterizadas nas temperaturas de 900 – 1300°C.

Em contrapartida, Peelamedu et al., (2003) obtiveram amostras de Ni-Zn com valores ultra-baixos (poucas unidades) de constante dielétrica, o que evidencia a aplicabilidade desta última ferrita para operações em alta frequência, a qual se exige materiais com baixa

condutividade elétrica, já que a relação entre constante dielétrica ( $\epsilon$ ) frequência ( $f$ ), condutividade elétrica em regime alternado ( $\sigma$ ) e fator de perdas ( $\tan\delta$ ) é:

$$\epsilon' = \frac{4\pi.\sigma'}{2\pi.f.\tan\delta} \quad (38)$$

A baixa concentração de íons  $\text{Fe}^{+2}$ , que possibilita insuficiente polarização quando o campo é aplicado, baixa densidade e alta porosidade são fatores, segundo os pesquisadores (PEELAMEDU et al., 2003), que influenciam na constante dielétrica, sendo o primeiro mais importante e também apontado por Thakur e Singh (2003) numa descrição qualitativa sobre a forte correlação entre o mecanismo de condução e o comportamento dielétrico, devendo-se aos saltos de elétrons entre  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  a ocorrência de condução nas ferritas.

Tratando-se da resistividade elétrica, grandeza inversa da condutividade elétrica, os pesquisadores Verma et al., (1999), também empregando o método dos citratos precursores, processaram ferritas de Ni-Zn em diferentes composições,  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , com  $x = 0,2; 0,35; 0,5$  e  $0,6$ , obtendo os seguintes resultados, em  $\Omega.\text{cm}$ , para as temperaturas de  $1100 - 1400^\circ\text{C}$ :

Tabela 2.4.2 – Valores de resistividade elétrica para ferritas de Ni-Zn (VERNA et al., 1999).

	1100°C	1200°C	1250°C	1300°C	1400°C
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$1,5 \times 10^8$	$1,3 \times 10^{11}$	$5,2 \times 10^9$	$3,3 \times 10^9$	$1,1 \times 10^5$
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$9,6 \times 10^7$	$2,2 \times 10^8$	$4,9 \times 10^8$	$1,5 \times 10^8$	$1,1 \times 10^6$
$\text{Ni}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$5,5 \times 10^7$	$1,9 \times 10^8$	$4,8 \times 10^8$	$9,5 \times 10^7$	$1,2 \times 10^6$
$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$1,4 \times 10^8$	$7,3 \times 10^8$	$2,2 \times 10^9$	$1,7 \times 10^9$	$1,0 \times 10^8$

A amostra  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  apresentou valores de resistividade cerca de 10 vezes maiores que as demais, exceto para temperaturas de  $1400^\circ\text{C}$ , sugerindo uma promissora composição em aplicações para altas frequências, onde as perdas por correntes parasitas constituem um parâmetro concernente de contribuição ao aumento do fator de perdas.

Nota-se que as composições  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  apresentaram valores muito semelhantes, especialmente na faixa de  $1100 - 1250^\circ\text{C}$  de temperaturas de sinterização. Conclui-se que as amostras são consideravelmente mais resistentes eletricamente quando comparadas às preparadas pelo método cerâmico convencional.

Esses autores (VERMA et al., 1999), também atribuem ao fato da redução da concentração de íons  $\text{Fe}^{+2}$ , além da obtenção de estruturas mais uniformes, o aumento da resistividade, atingindo a elevada ordem de  $10^8 - 10^{11} \Omega.\text{cm}$ .

## 2.5 CARACTERÍSTICAS COMERCIAIS DAS FERRITAS

No Brasil a empresa responsável pela fabricação e produção em escala comercial de ferritas de Manganês-Zinco (Mn-Zn) é a Thornton LTDA, usando o método cerâmico comercial.

As especificações de desempenho dos diversos modelos de dispositivos, bem como as características magnéticas de alguns núcleos toroidais pode ser consultadas através do site da empresa Thornton (2010), permitindo outros pesquisadores realizarem estudos comparativos junto aos materiais oferecidos pela indústria no Brasil.

Linhares et al., (2004), através de dados coletados no portal da referida empresa, obtiveram as características das amostras 5737 e 5511, respectivamente, TH 50 e IP 12R, conforme seguinte Tabela 2.5.1.

Tabela 2.5.1 – Características de ferritas comerciais à base de Mn-Zn (LINHARES et al., 2004).

<b>CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS THORNTON</b>		
<b>MATERIAL</b>	<b>IP 12R (5511)</b>	<b>TH 50 (5737)</b>
Permeabilidade Inicial $\mu_i$	2100	5000
	$\pm 25\%$	$\pm 25\%$
Fator de dissipação (rel.) $f= 10$ [kHz]	----	----
$\tan \delta / \mu_i \cdot 10^{-5} f = 100$ [kHz]	----	----
Temperatura de Curie [ $^{\circ}$ C]	$\geq 210$	$\geq 130$
Coercitividade [A/m]	18,0	10,0
Densidade de fluxo ( $\hat{B}$ ) a 10 Oe, 23 $^{\circ}$ C [ $10^{-3}$ T]	----	390
Densidade de fluxo ( $\hat{B}$ ) a 15 Oe, 23 $^{\circ}$ C [ $10^{-3}$ T]	510	----
Constante de Histerese ( $\eta_B$ ) [ $10^{-3}$ /T]	----	$\leq 1,3$
Fator de Desacomodação ( $D_F$ ) [ppm]	----	----
Massa específica ( $\rho$ ) [ $\text{kg/m}^3$ ]	4800	4900

A permeabilidade  $\mu$  é entendida em duas componentes,  $\mu'$  e  $\mu''$ , em que  $\mu = \mu' - i \mu''$ , onde  $\mu'$  (permeabilidade real) representa o componente de B (densidade de fluxo magnético) em fase com H (intensidade de campo magnético aplicado), e  $\mu''$  (permeabilidade imaginária) refere-se à parte de B que se encontra defasada de 90 $^{\circ}$  com H. A permeabilidade real ( $\mu'$ ) é equivalente à capacidade do material de ampliar o campo H. Já a permeabilidade imaginária ( $\mu''$ ) é uma medida das perdas magnéticas, enquanto que o módulo da permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ) é dado por  $[(\mu')^2 + (\mu'')^2]^{1/2}$ .

Realizou-se naquele momento uma análise, em função da frequência, sobre o comportamento da permeabilidade magnética, fator de perdas e fator de dissipação, parâmetros estes primordiais nas características magnéticas de ferritas.

Observa-se nos gráficos da Figura 2.5.1 e 2.5.2 que a faixa de frequências de operação desses materiais, compreendida entre 100 kHz e 1 MHz:

Figura 2.5.1 – Permeabilidade real ( $\mu'$ ) em função da frequência (LINHARES et al., 2004).

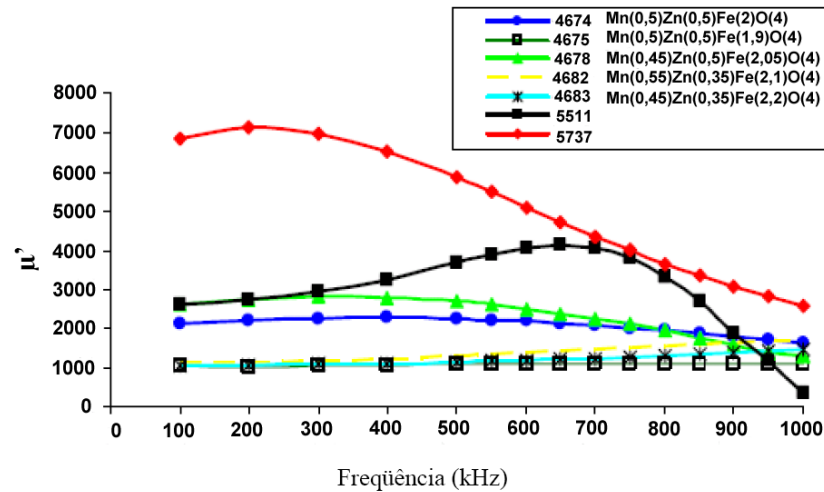
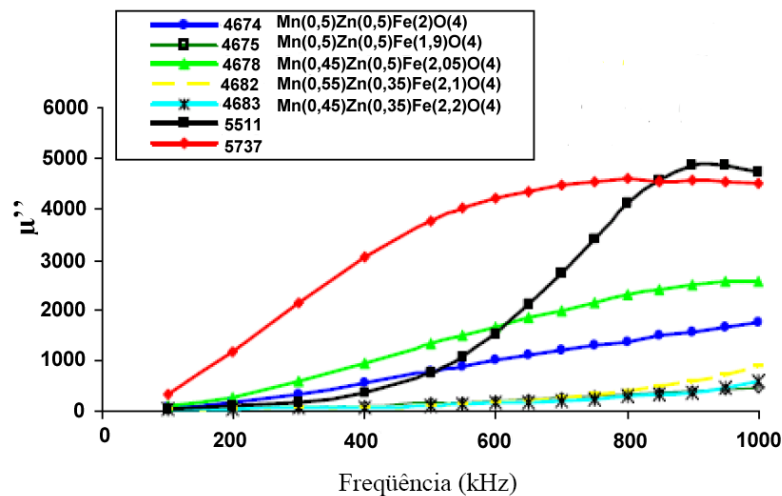


Figura 2.5.2 – Permeabilidade imaginária ( $\mu''$ ) em função da frequência (LINHARES et al., 2004).



Os altos valores para  $\mu''$ , principalmente a partir de 600 kHz, combinados ao forte decréscimo de  $\mu'$ , indica a grande quantidade de perdas magnéticas dos núcleos toroidais usados nessa caracterização, tornando os materiais pouco eficazes para aplicações indutivas.

Para amostras toroidais, citadas acima, uma maneira de se calcular as permeabilidades relativas às componentes reais e imaginárias, respectivamente, têm-se definida pelas seguintes expressões (LINHARES et al., 2004; MOURA, 2008):



$$\mu' = (L.I)/(N^2.A.\mu_0) \quad (39)$$

onde L é a indutância (valor lido num medido de impedância), I perímetro médio do toróide, N o número de enrolamentos (espiras) do toróide, A área média do toróide e  $\mu_0$  a permeabilidade no vácuo, enquanto que

$$\mu'' = (R - R_{dc}).I/(N^2.A.\omega\mu_0) \quad (40)$$

onde R é a resistência (valor lido num medidor de impedância),  $R_{dc}$  é a resistência do enrolamento em corrente direta e  $\omega$  a frequência angular igual a  $2.\pi.f$ , sendo f a frequência em Hertz (Hz) aplicada ao sistema. Os fatores de perdas e dissipação são calculados, então, a partir dos valores de  $\mu'$  e  $\mu''$ , conforme as expressões:

$$\tan\delta = \mu''/\mu' \quad (41)$$

para o fator de perdas ( $\tan\delta$ ) e

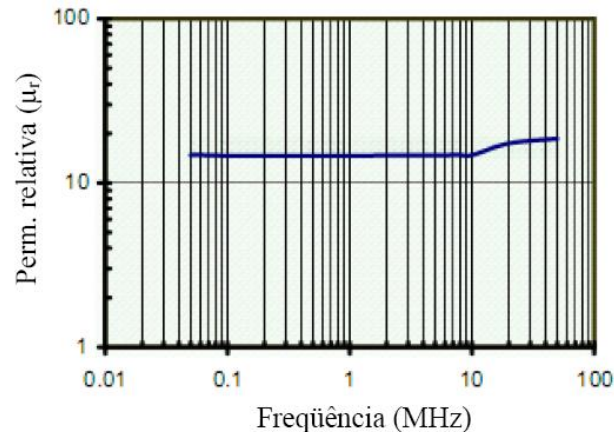
$$\tan\delta / \mu' \quad (42)$$

para o fator de dissipação.

Outro fabricante de ferritas comerciais com sede nos Estados Unidos da América e que oferece ao mercado consumidor materiais ferrimagnéticos “macio”, tais como os da Thornton, é a “*Ceramics Magnetics*”.

Oferecendo também uma grande variedade de produtos, essa empresa produz núcleos toroidais de ferritas à base tanto de Mn-Zn, como também de Ni-Zn, para soluções em aplicações de fontes de potência, transformadores, supressores de ruído, filtros indutivos, antenas e sensores, em que notadamente nota-se a importância das ferritas para a indústria de materiais. É possível observar as características eletromagnéticas de seus produtos e ilustrado o desempenho das ferritas de Ni-Zn, têm-se o gráfico para amostra N40, Figura 2.5.3.

Figura 2.5.3 – Ferrita de Ni-Zn, modelo N40 da Ceramics Mag, Inc, permeabilidade relativa ( $\mu_r$ ).



O material citado acima é apto para respostas na região de rádio-frequência, visto a abrangência na faixa de MHz, com limite superior em 50 MHz. Uma grande diferença entre as ferritas de Mn-Zn e Ni-Zn é que a última, normalmente, apresenta valores muito menores para a permeabilidade, da ordem até 100 vezes, porém opera em frequências bem mais elevadas, devido à sua resistividade elétrica (BRITO, 2006; VERMA, 1999), que atinge o valor de até  $10^{10} \Omega$  com, ou seja, mais de  $10^6$  vezes maior (KONDO et al., 2000) que aqueles encontrados nos materiais à base de Mn-Zn.

Por esses motivos, os núcleos de Mn-Zn são mais adequados para operações nas regiões de frequências de poucos MHz, enquanto que os de Ni-Zn desempenham suas atribuições ferrimagnéticas desde alguns MHz até mesmo 1GHz (BRITO, 2006; HAHN, 1991; CALTUN et al., 2001), embora que para tanto seja necessária a incorporação de aditivos.

Neste trabalho, além dessas caracterizações, têm-se outras informações físico-químicas o do método dos citratos precursores na síntese e sinterização de material ferrimagnético à base de Níquel-Zinco.

## 2.6 MÉTODOS DE SÍNTESES DE FERRITAS

Em geral, as ferritas com estrutura espinélio são comumente produzidas pelo método cerâmico de mistura de óxidos (Equação 40), que envolve a mistura mecânica de pós precursores (TURKIN; DREBUSHCHK, 2004; RAMALHO et al., 2007).



A mistura dos precursores MgO ou MgCO<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a elevadas temperaturas ( $\geq 1100^{\circ}\text{C}$ ) é considerado um processo trivial para a obtenção de magnesioferrita (ou tratamentos térmicos posteriores) e proporciona a perda natural de particulados finos no produto obtido.

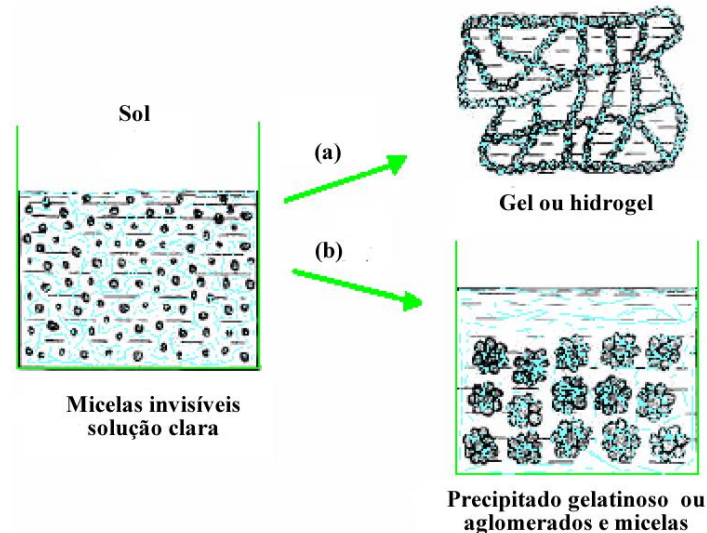
Turkin e Drebuschchik (2004) afirma que se a temperatura não for suficientemente alta, a reação poderá ocorrer de forma incompleta, resultando da insuficiente transferência de massa. Alternativamente, existem alguns métodos químicos através de soluções (métodos úmidos) incluindo sol-gel, co-precipitação, síntese hidrotérmica e síntese pó precursores poliméricos (Pechini); e ainda métodos não-úmidos como é o caso da reação por estado sólido. Na maior parte dos casos, todas são capazes de mostrar a superação deste problema em diferentes graus de sucesso. Os métodos que envolvem química úmida são usados para síntese de óxidos de multicomponentes nanoestruturados obtidos a baixas temperaturas (VIVEKANANDHAN et al., 2004). No entanto, alguns desses métodos são mais complicados e dispendiosos, especialmente quando estão envolvidos precursores organometálicos e complexos processos de controle.

Neste trabalho foi empregado o método dos citratos precursores, o qual se assemelha muito ao método Pechini, porém com poucas modificações, para permitir obtenção dos pós ultra finos de modo não aglomerado. Visto que dentre os métodos químicos por via úmida, o dos citratos precursores (MOURA, 2008) proporciona a obtenção de ferritas com partículas homogêneas, puras, finas e com alta área de superfície e baixa porosidade.

### **2.6.1 Método Sol-Gel**

O termo sol-gel foi utilizado pela primeira vez no século XIX. É uma técnica à temperatura ambiente, utilizando precursores químicos que podem produzir cerâmicas e vidros com uma pureza e homogeneidade equivalentes aos processos convencionais a altas temperaturas. Diferencia-se dos demais 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 2.6.1.1. A transição sol-gel pode ser observada pelo aumento muito rápido da viscosidade.

Figura 2.6.1.1 – Formação do (a) gel e (b) aglomerados de micelas (PESSOA, 2009).



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/alcoóxido esta em excesso e tempo longo de hidrólise/condensação no caso de obtenção de monólitos.

## 2.6.2 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 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, oferecerem 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 presença de dopantes em baixas concentrações dificilmente se obtém o composto desejado (PESSOA, 2009).

### **2.6.3 Método Hidrotérmico**

A utilização deste método para obtenção de materiais nanoestruturados tem sido adotada extensivamente por ser um processo fácil e hábil para produção em alta escala (DU et al., 2005). Os pós sinterizados por este método têm apresentado partículas finas, alta pureza e homogeneidade química do pó com a utilização de vários ou de único componente para formação do óxido. Durante a preparação, o pH da solução, a diluição de precursores, a temperatura da autoclave e a pressão de vapor são passíveis de controle para a obtenção de partículas com o tamanho desejado. A elevada diferença de potencial entre as soluções devido à mudança de superfície pode resultar em um produto monofásico (SATYANARAYANA et al., 2003).

A desvantagem desta técnica é que algumas vezes usa-se precursores similares ao processo sol-gel e necessitam autoclave de alta pressão. O processo de síntese hidrotérmica pode ocorrer com baixas temperaturas de síntese. Entretanto, nesta condição, é necessário um longo tempo para completar a reação (VERNA et al., 2004), podendo ser necessários vários dias.

#### 2.6.4 Método dos Citratos Precursores

O método dos citratos precursores ou Pechini modificado, como pode ser chamado, é aplicável para processamento de materiais avançados, tais como as ferritas. Estas são materiais cerâmicos constituídos por uma mistura de óxidos metálicos (como NiO e ZnO) e a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Desenvolvido por Pechini, como se apresenta na patente original (PECHINI, 1967), o método baseia-se na capacidade que certos ácidos hidróxi carboxílicos (tal como ácido cítrico) tem de formar quelatos polibásicos com vários cátions (dissolvidos como sais em meio apropriado).

Com uma modificação ao método Pechini, o citrato precursor não utiliza durante o processamento álcool polidróxi, visando evitar a formação de aglomerados e dessa forma apresenta uma importante modificação face ao método original. Como o ácido cítrico é fraco com três carboxilas e um grupo hidroxila, este pode se coordenar com íons metálicos, aumentando substancialmente a homogeneidade da mistura.

Com aquecimento adicional, removendo o excesso de solvente, forma-se um citrato precursor com alta viscosidade e forte interação de coordenação associada ao complexo, de modo que os íons metálicos permaneçam posicionados na matriz orgânica e ocorrendo a distribuição homogênea em nível molecular.

Submetendo a mistura, ou seja, o referido citrato metálico, a calcinações em baixas temperaturas (300-400°C), promove-se a vaporização de seus constituintes mais voláteis, uma vez que a temperatura rompe as ligações do composto organometálico mantendo ao fim apenas o precipitado dos óxidos metálicos, devido à forte interação de átomo oxigênio (eletro negativo) com o íon metálico (eletro positivo) e, assim, a formação de fase única, cristalina (BERCHMANS et al., 2004) já que fica evidenciada nessa faixa de temperatura.

A calcinação nesses patamares de temperaturas, além de promover a intensa vaporização de água, provoca a quebra dos monômeros (38) e a expansão do material pela liberação de gases, água, monóxidos e dióxidos de carbono, resulta numa amostra semicarbonizada, escura, apresentando reticulado macroscópico e frágil, semelhante a uma espuma denominada de “puff” (BERCHMANS et al., 2004). Os pós cerâmicos produzidos pelo método dos citratos precursores são determinados principalmente pela morfologia do “puff”, de modo que um “puff” com alta porosidade e fragilidade é preferível para produção de óxidos mistos, finos e sem aglomerados.

Anderson et al., (1987) afirmam que a idéia desse processo se baseia na distribuição uniforme dos cátions pela estrutura dos monômeros, assumindo que ocorre pouca segregação

dos cátions presentes, devido ao aumento da viscosidade. Esse aumento proporciona uma diminuição da mobilidade dos cátions e aprisionamento destes na cadeia do monômero.

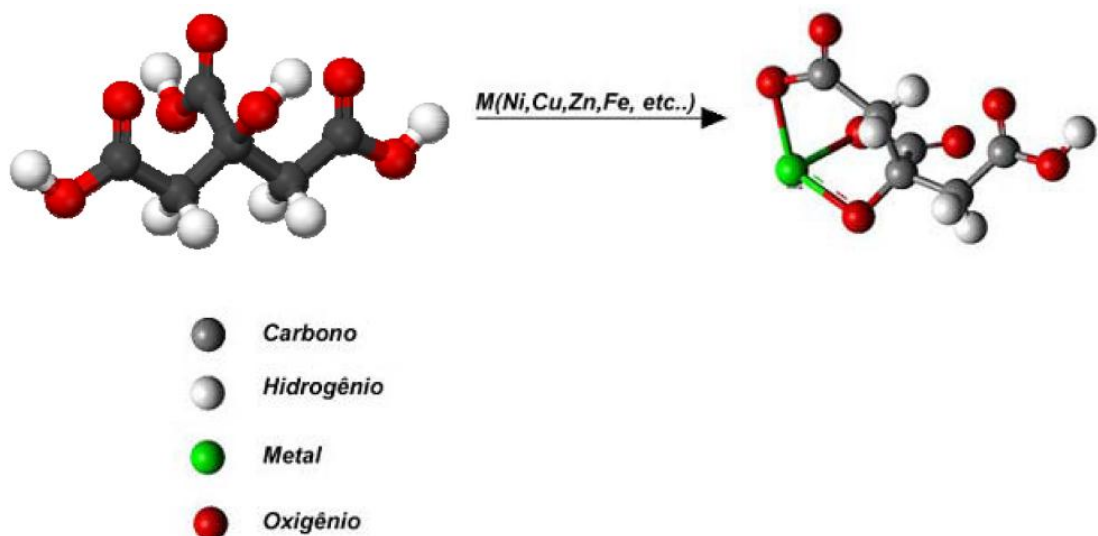
Dentre algumas vantagens desse processamento destaca-se (LESSING, 1989):

- Homogeneidade química dos multi-componentes em escala molecular;
- Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas;
- Pós cerâmicos com partículas muito finas;
- Simplicidade de processamento.

Algumas desvantagens são encontradas referentes ao processo do citrato precursor, tais como grande perda de massa (LEITE et al., 1995). A decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir combustões adicionais levando à formação de aglomerados parcialmente sinterizados, exigindo um controle da decomposição térmica para melhorar o processo (LEITE et al., 1995).

Finalmente, este método possui uma característica muito peculiar, que é a flexibilidade, pois pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos com diferentes constituintes e proporções por simples ajuste de variáveis. A Figura 2.6.4.1 abaixo denota ilustrativamente o processo do citrato precursor desenvolvido por Pechini:

Figura 2.6.4.1 – Formação do quelato pela reação de complexação (ácido cítrico + metal), (LEITE et al., 1995).



### 3 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo será dedicado às técnicas experimentais utilizadas neste trabalho para a caracterização das propriedades magnéticas e elétricas dos compostos estudados, sendo elas: medidas magnéticas com magnetômetro de amostra vibrante e o analisador de rede. Serão descritos também as técnicas experimentais empregadas na caracterização das amostras, bem como: análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho, difração de raio X, fundamentação da teoria do refinamento por Rietveld e microscopia eletrônica de varredura.

#### 3.2 OBTENÇÃO DOS CITRATOS

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico (p.a) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio, sendo sua procedência e suas respectivas purezas descritas na Tabela 3.2.1. Para a pesagem das massas em cada etapa da síntese foi usada uma balança TECNAL modelo P236 – SP, com precisão de quatro algarismos significativos.

Tabela 3.2.1 – Reagentes utilizados nas sínteses

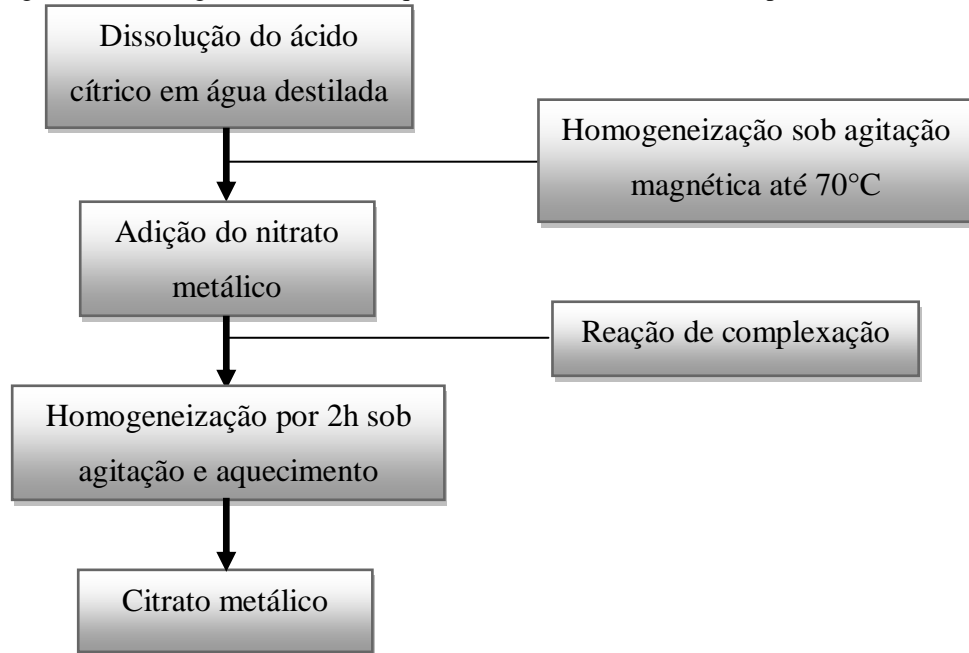
Reagente Químico	Fórmula Química	Pureza	Fornecedor
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	99,5 %	VETEC
Nitrato Férrico Nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99 %	ALDRICH
Nitrato de Zinco Hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99 %	ALDRICH
Nitrato de Níquel Hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99,9 %	ALDRICH
Nitrato de Cobre II Trihidratado	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	99,5 %	ALDRICH
Nitrato de Cobalto II Hexahidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99 %	ALDRICH

Na Figura 3.2.1 encontra-se um diagrama de blocos, no qual está esquematizada 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 até 70°C sob agitação magnética, 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 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 3.2.1 – Diagrama de blocos esquematizado a síntese dos citratos precursores.



### 3.3 SÍNTESES DE FERRITAS

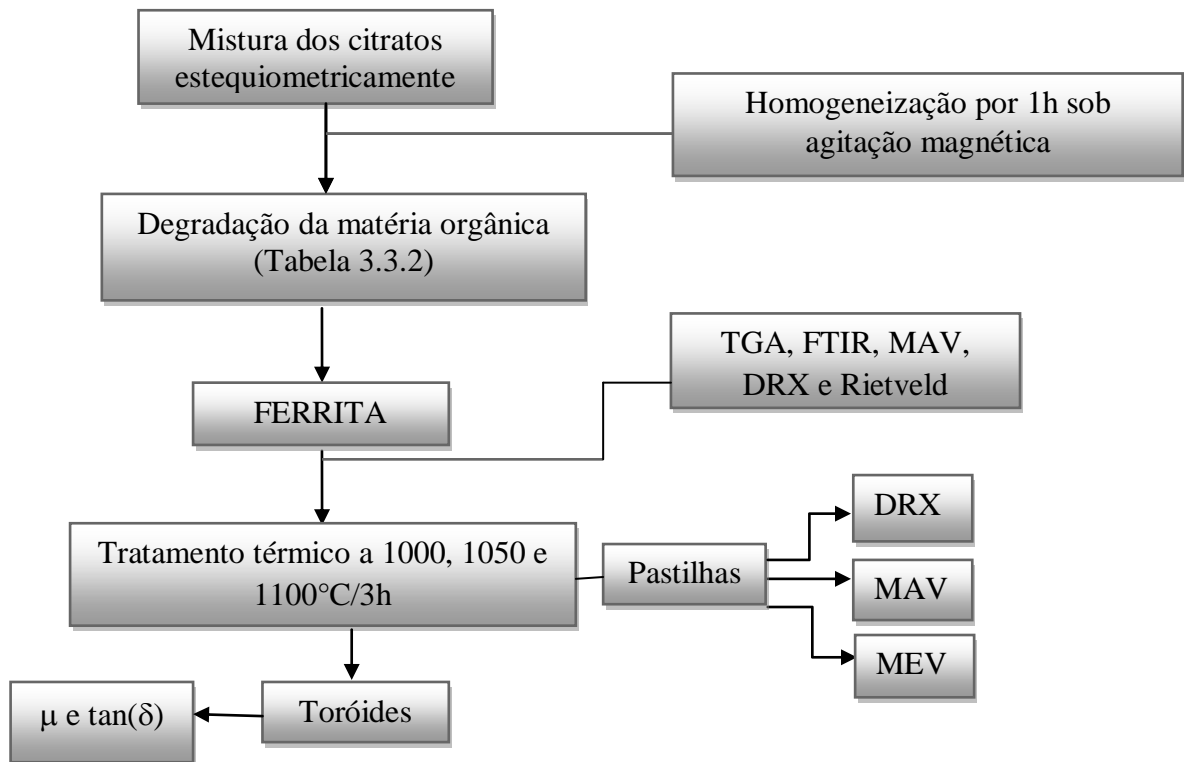
Neste trabalho dois sistemas foram sintetizados com o uso do método dos citratos precursores. Para melhor comparação entre os resultados, os sistemas foram divididos em famílias A e B. O quadro abaixo mostra as famílias e seus respectivos sistemas.

Tabela 3.3.1 – Famílias e seus respectivos sistemas e variações.

Famílias	Sistemas	Variação
A	$\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$0 \leq x \leq 0,3$
B	$\text{Ni}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$0 \leq x \leq 0,3$

Na Figura 3.3.1, 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 3.3.2, obtendo-se um pó fino e homogêneo.

Figura 3.3.1 – Fluxograma de preparação e caracterização de ferritas preparadas.



Após a mistura das resinas, de acordo com cada etapa estequiométrica, a solução foi homogeneizada sob agitação magnética por 1h. Em seguida, a mistura foi levada ao forno para ocorrer a degradação de parte da matéria orgânica, de acordo com a Tabela 3.3.2.

Tabela 3.3.2 – Etapas de queima para degradação dos citratos precursores.

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

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 3.3.3.

Tabela 3.3.3 – Disposição das composições de ferritas sintetizadas e seus respectivos códigos.

Família	Ferrita	Código
	$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	P
A	$\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	A - I
	$\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	A - II
	$\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	A - III
B	$\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	B - I
	$\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	B - II
	$\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	B - III

Após as etapas de queima, foi obtido um material com aparência esponjosa de fácil desaglomeração, este material é denominado “puff”. O material foi em seguida desaglomerado em almofariz de ágata e peneirado em malha 200 ABNT. Em seguida o pó foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), magnetômetro de amostra vibrante (MAV) e difração de raios X (DRX) com o refinamento de Rietveld.

Após a obtenção dos pós, estes foram desagregados macerando-se em almofariz de ágata e peneirado-os em malha de 325 ABNT. Em seguida, os pós receberam carga de 4 toneladas em prensagem uniaxial numa prensa hidráulica, Figura 3.3.2, sendo compactados numa matriz de aço ferramenta, Figura 3.3.3, e assumindo a forma de pastilhas e toróides.

Figura 3.3.2 - Prensa hidráulica utilizada para a compactação dos toróides



Figura 3.3.3 - Matriz de aço ferramenta utilizada na conformação dos toróides.



As pastilhas foram sintetizadas por 3 horas, sob uma taxa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , nas temperaturas de  $1000$  e  $1100^{\circ}\text{C}$  num forno tubular modelo Termolyne FE50RP sem controle de atmosfera. Os toróides foram sinterizados a  $1000$ ,  $1050$  e  $1100^{\circ}\text{C}/3\text{h}$  nas mesmas condições.

Todas as composições estequiométricas de  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{M}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,3$  e  $\text{M} = \text{Cu}$  e  $\text{Co}$ ) foram sinterizadas em atmosfera ambiente com os objetivos de diminuir os custos e reproduzir a fase ferrita com melhores propriedades estruturais e magnéticas.

As amostras obtidas em forma de pastilhas nas temperaturas de 1000 e 1100°C/3h foram analisadas por difração de raios X (DRX) seguida pelo método de refinamento de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de histerese magnética por magnetometria de amostra vibrante (MAV) e medidas de densidade aparente comumente realizadas pelo método de Arquimedes.

As massas dos corpos sinterizados foram pesadas primeiramente com as amostras secas imersas e por último úmidas, aplicando por fim a equação a seguir, para obtenção do valor da densidade aparente:

$$\rho = \frac{P_{seco}}{P_{úmido} - P_{imerso}} \cdot \rho_{água} \quad (44)$$

Onde  $\rho$  é a densidade aparente obtida da amostra,  $\rho_{água}$  é a densidade da água, utilizada como líquido de imersão para o material e  $P_{seco}$ ,  $P_{úmido}$  e  $P_{imerso}$  são respectivamente, as massas pesado a seco, úmido e imerso.

As amostras obtidas em forma de toróides, nas temperaturas de 1000 e 1100°C/3h, foram analisadas num analisador de rede modelo HP 8714C para verificação da permeabilidade e perdas magnéticas em altas frequências (0,3 MHz – 300 MHz). As espiras dos enrolamentos nos toróides foram realizadas com fio de cobre AWG 33. A Tabela 3.3.4 apresenta as características dos enrolamentos feitos nas três temperaturas para as ferritas  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{M}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,3$  e  $\text{M} = \text{Cu}$  e  $\text{Co}$ ) e as dimensões físicas dos materiais sinterizados em forma de toróides, dados concernes para cálculo da permeabilidade magnética.

Tabela 3.3.4 – Características dos enrolamentos e dimensões físicas dos toróides após sinterização para as composições a 1000 e 1100°C/3h.

Composição	T (°C)	N° de espiras	R <sub>dc</sub> (Ω)	Di (mm)	De (mm)	P (mm)	A (mm <sup>2</sup> )
P	1000°C	7	0,10	7,52	12,64	31,6	6,9
	1100°C	10	0,15	7,22	12,51	30,9	7,5
A – I	1000°C	12	0,16	7,46	12,6	31,51	7,5
	1100°C	14	0,15	7,39	12,48	31,2	7,2
A - II	1000°C	12	0,14	7,23	12,46	30,9	8,1
	1100°C	11	0,14	7,14	12,56	30,9	8,3
A – III	1000°C	8	0,11	7,12	12,15	30,3	5,8
	1100°C	10	0,10	7,28	12,40	30,9	6,4
B – I	1000°C	12	0,16	7,32	12,43	31,0	8,1
	1100°C	14	0,17	7,37	12,27	30,8	7,6
B – II	1000°C	10	0,16	7,56	12,6	31,6	7,6
	1100°C	10	0,14	7,50	12,4	31,4	6,8
B - III	1000°C	13	0,17	7,57	12,56	31,6	7,6
	1100°C	8	0,13	7,42	12,44	31,2	5,8

### 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Este tópico descreve as técnicas utilizadas para descrever as propriedades estruturais das ferritas  $Ni_{0,5-x}M_xZn_{0,5}Fe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0,3$  e  $M = Cu$  e  $Co$ ) em função de sua estequiometria. As técnicas apresentadas são: análise termogravimétrica (TGA/DTG), 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 desse material como núcleo de transformador, realizou-se a caracterização eletromagnética, onde os ciclos de histerese foram obtidos pela utilização de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV), enquanto que para a permeabilidade e perdas magnéticas utilizou-se um analisador de rede e pelo método de Arquimedes verificou-se a densidade aparente do material.

#### 3.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na técnica de análise termogravimétrica, 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, à 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 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 (ACCHAR, 2006; SKOOG & LEARY, 1992).

As análises termogravimétricas das amostras calcinadas a 350°C por 3,5 h foram realizadas em uma termobalança Perkin Elmer Modelo TGA 7 HT. Utilizando-se aproximadamente 10 mg da amostra, aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C, com taxa de aquecimento de 50°C/min, em atmosfera ambiente.

### **3.4.2 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 com 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) (ACCHAR, 2006; SKOOG & LEARY, 1992).

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

### **3.4.3 Difração de Raios X (DRX)**

A difração de raios X (DRX) representa o fenômeno de interação entre a radiação incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente (CALLISTER, 2008). A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que consiste o feixe difratado. É tradicionalmente usada para análises qualitativas e quantitativas de fases com estruturas cristalinas.

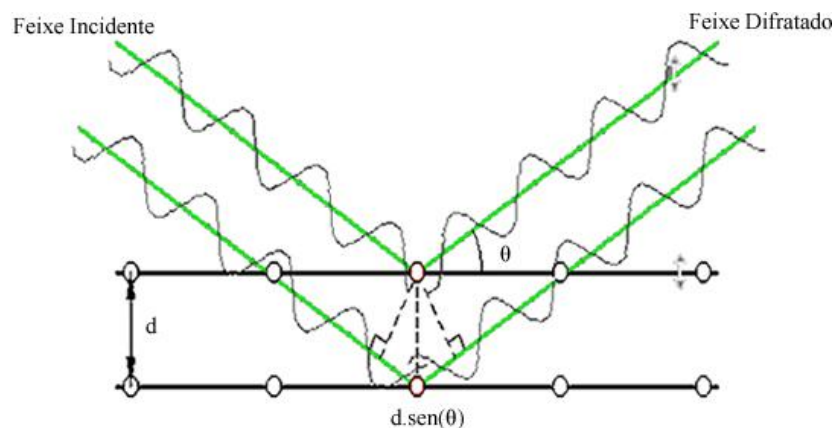
Um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é  $d$ . O ângulo de incidência é  $\theta$ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes

apresentarão o fenômeno da difração. Isto é, se a diferença entre seus caminhos ópticos for um número inteiro de comprimento de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva, não se observará qualquer sinal de raios X. Este fenômeno é descrito pela Lei de Bragg, que pode ser expressa pela Equação, e dá a relação entre as posições angulares dos feixes difratados, em termos do comprimento de onda  $\lambda$  do feixe de raios X incidente e da distância interplanar  $d_{hkl}$  dos planos cristalográficos (CALLISTER, 2008).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (45)$$

Onde  $n$  é um número inteiro;  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X incidentes;  $d$  distância e  $\theta$  o ângulo de difração.

Figura 3.4.3.1 – Representação do ângulo incidente e difratado, de acordo com a lei de Bragg, (CALLISTER, 2008).



Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para 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 (LIMA, 2006).

Para obtenção das análises de raios X, foi usado um difratômetro de raios X Shimadzu XRD 6000, utilizou-se uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  de 1,518 Å, com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA, em amostras pulverizadas a 200 ABNT.



### 3.4.4 Tratamento Matemático por Rietveld

O tratamento matemático chamado 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 variado 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 ajustado pelo método dos mínimos quadrados (MOURA, 2008; ANDRADE, 2006; PADILHA; FILHO, 1995).

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. Onde os padrões teóricos acomodaram a fase cúbica espinélio do sistema ferrita  $Ni_{0,5-x}M_xZn_{0,5}Fe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0,3$  e  $M = Cu$  e  $Co$ ).

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.

### 3.4.4.1 Fundamentação

A função mínima do refinamento padrão de difração do tratamento matemático por Rietveld é o resíduo,  $R$ , que é definido como (MOURA, 2008; ANDRADE, 2006; PADILHA & FILHO, 1995).

$$R = \sum i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (46)$$

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:

$$R_B = \frac{\sum |I_k(\text{obs}) - I_k(\text{cal})|}{\sum |I_k(\text{obs})|} \quad (47)$$

$$R_P = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal})|}{\sum |y_i(\text{obs})|} \quad (48)$$

$$R_{WP} = \frac{\sum |w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal}))|^2}{\sum w_i |y_i(\text{obs})|}^{1/2} \quad (49)$$

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 (47) 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 49 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:  $w(\theta_i) = 1/[\text{variação de } y_i(\text{obs})] = 1/y_i(\text{obs})$ . 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),  $\chi$ , que inclui o número de variáveis sob refinamento:

$$S = \left[ \frac{R}{N-P} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{R_{WP}}{R_{Exp}} \quad (50)$$

$$R_{Exp} = \left[ \frac{N-P}{\sum_i w(2\theta_i)y_i^2(obs)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (51)$$

Em que  $N$  é o número de observações e  $P$  o número de parâmetros. Casagrande e Blanco (2005) afirmam 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  $\chi$  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 (51). Os fatores que modificam  $R_{WP}$  são as diferenças na forma dos picos, como largura e a estatística da radiação de fundo.  $R_{WP}$  é menos afetada pela estatística da radiação de fundo, sendo também um indicador importante, principalmente, da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real.

### 3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura, é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações morfológicas e químicas de diversas amostras. 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 coletado por um detector que converte este sinal em imagem de BSE, ou seja, imagem de elétrons retroespalhados (LEBOURGEOIS et al., 2003) ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de fluorescência de raios X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

As micrografias das composições ferritas estudadas neste trabalho foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com microanálise, modelo Shimadzu SSX-550 (Figura 3.4.5.1) de resolução até 3,5 nm, ampliação 5-300.000 vezes, voltagem de aceleração na faixa 0,5-30 kV, além de metalizador modular de alto vácuo IC-50 para a preparação das amostras.

Figura 3.4.5.1 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo SSX-550 da Shimadzu com espectrômetro por energia dispersiva (microanálise) acoplado.



### 3.4.6 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

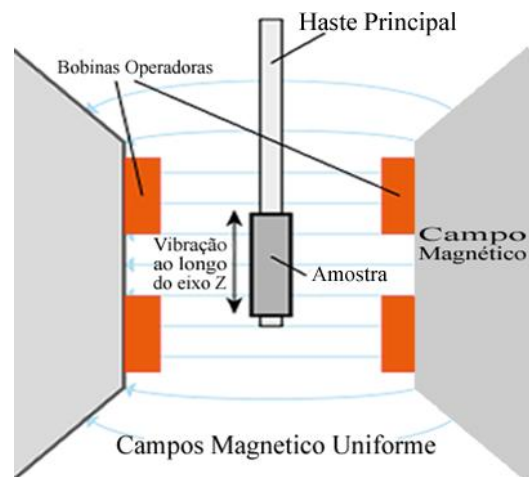
O magnetômetro de amostra vibrante (MAV), desenvolvido inicialmente por Foner, 1959, é um equipamento utilizado para medir magnetização de uma dada amostra, utilizando como princípio de funcionamento a Lei de Faraday. O ciclo de histerese magnético obtido com o magnetômetro tem uma importância fundamental na caracterização de materiais magnéticos, pois através dele é possível medir o campo coercitivo, a remanência e a magnetização de saturação dessas amostras. O MAV é um dos tipos de magnetômetro mais usados nos laboratórios de pesquisa e caracteriza-se pelo seu bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento. A Figura 3.4.6.1 mostra o diagrama representativo de um MAV.

Fazendo-se uma amostra vibrar a uma frequência  $f$ , é induzida uma voltagem alternada nas bobinas de detecção. Esta voltagem é dada pela Equação 48, por onde  $\sigma$  é momento magnético da amostra,  $G$  é função da geometria das bobinas de detecção e  $A$  é amplitude de vibração (SAMPAIO et al., 2000).

$$E = \sigma GA 2\pi f \cos(2\pi ft) \quad (52)$$

A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo é aplicado na direção de vibração. A outra extremidade da haste é fixada a um alto falante. Para o sinal de vibração que alimenta o alto falante usa-se uma senóide de amplitude 2 V com frequência de 70 Hz. Nas bobinas, as quais recebem o campo fixo, ocorre a variação do fluxo magnético. Se um material é colocado num campo magnético uniforme, um momento de dipolo será induzido na amostra proporcional ao produto da susceptibilidade e o campo aplicado. Se a amostra é colocada para vibrar num 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.

Figura 3.4.6.1 – Diagrama representativo de um magnetômetro de amostra vibrante.



Quando a amostra vibra e passa pelas bobinas, as mesmas param de receber o campo já existente e então provoca a variação do campo. A voltagem que é induzida nas bobinas vai diretamente para o “lock-in”. Este sinal será proporcional ao movimento, amplitude e frequência de vibração. A magnitude do sinal induzido pela amostra nas bobinas captadoras depende somente de suas propriedades magnéticas.

O potencial induzido (voltagem) do amplificador lock-in e o campo magnético aplicado a partir de um gaussímetro vão para um computador. O gaussímetro trabalha de acordo com o efeito Hall. A partir da aquisição dos dados armazenados no computador, obtêm-se o gráfico do momento magnético da amostra em função de H.

A calibração do sistema pode ser feita usando-se um material magnético que tenha a temperatura crítica acima da temperatura ambiente, tal como Co, Fe e Ni (SAMPAIO et al., 2000).

Para obtenção das histereses das amostras estudadas neste trabalho foi usado como material de calibração o Ni. A calibração permite que seja feita a conversão do sinal medido em volts para magnetização em  $\text{Am}^2/\text{Kg}$  (SAMPAIO et al., 2000).

Para o MAV, destaca-se os seguintes detalhes: a medida de magnetização feita com o deslocamento da amostra permite eliminar outras contribuições não oriundas da amostra e a medida é realizada com o auxílio de detecção síncrona, usando-se um amplificador lock-in, o que proporciona um grande aumento de sensibilidade.

O MAV (Figura 3.4.6.1) descrito neste trabalho foi desenvolvido com autonomia para medir  $M \times T$  em um intervalo de temperatura de 77 a 650 K e em campos magnéticos de até 15 kOe. Além disso, o ciclo de histerese pode ser traçado em campos de -15 a 15 kOe na mesma região de temperatura. O MAV foi montado e desenvolvido no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) do Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE) desta instituição de ensino (UFRN), tendo a mesma qualidade de medidas feitas por equipamentos comerciais similares. A Figura 3.4.6.1 mostra um diagrama de MAV.

### **3.4.7 Analisador Vetorial de Redes (Network Analyzer)**

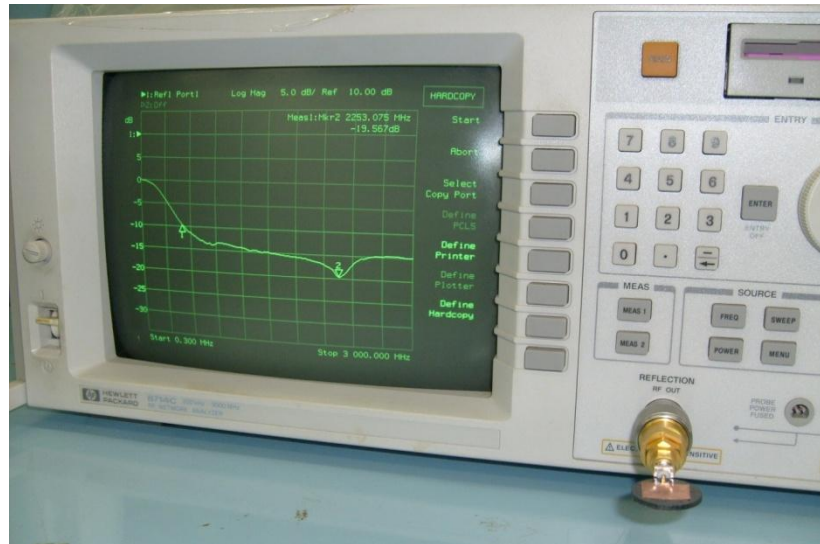
O analisador de redes é um equipamento que pode aferir e testar vários dispositivos (HP 8712C, 1988), entre os quais citam-se: diplexadores, filtros, acopladores, pontes, divisores, combinadores, circuladores, atenuadores, adaptadores, cargas, circuitos abertos, curtos, cargas, cabos, linhas de transmissão, guias de onda, ressoadores, dielétricos, antenas, chaves, multiplexadores, misturadores, multiplicadores, moduladores e osciladores.

Dessa forma os dispositivos ativos e passivos podem ser checados e avaliados no que se refere, por exemplo, à sua impedância e sua resposta para a frequência que foi projetada. A impedância  $Z$ , constituída de parte real (resistência) e imaginária (reatância indutiva ou capacitiva) determina a relação entre a tensão e a corrente da fonte de excitação.

No analisador de rede (HP 8712C, 1988), Figura 3.4.7.1, a fonte para excitação incide seu sinal no dispositivo teste. Quando o dispositivo está sendo excitado pela fonte, parte do sinal é refletido e parte transmitido. Num dispositivo de separação de sinais há uma

comparação e, assim, os sinais incidentes, refletido e transmitido são comparados, seguindo para um receptor ou detector de modo a produzir um resultado final que se apresenta, seguindo para um receptor.

Figura 3.4.7.1 - Analisador de redes modelo HP 8714C.



Nos equipamentos mais tradicionais a fonte é separada do receptor, compondo-se o sistema de dois módulos. São usados comumente osciladores tipo VCO e com sistemas de varredura sintetizados. A faixa de utilização destes equipamentos é função da capacidade ou não de se atingir frequências mais elevadas por parte do oscilador e também da capacidade do sistema de detecção.

No sistema de separação do sinal existe a medição da relação do sinal incidente que é formado por um divisor e um acoplador. O divisor é usualmente resistivo, não direcional e de banda larga. O acoplador é direcional, de baixas perdas, boa isolamento e bem diretivo e com bom desempenho de tal modo que seja propício a captação de baixas frequências.

A segunda função do sistema de separação do sinal é a separação do sinal incidente do refletido na onda que incide sobre o dispositivo. Novamente o acoplador é aquele que seja direcional, tenha baixas perdas e alta isolamento de retorno. Como existe grande dificuldade de fazer este dispositivo em banda larga, pontes de impedância complexa são muito usadas para se medir reflexão porque elas podem trabalhar numa faixa muito larga de frequências.

Os modernos medidores possuem fonte integrada com receptor e condição de amplitude e fase. Todos os dispositivos citados anteriormente estão embutidos no equipamento tendo-se com saída apenas os conectores de transmissão e recepção. Como

complementação à medição tem-se um cabo padrão e um conector com carga, aberto e em curto-circuito para aferição e ajuste. Todos esses sistemas estão embutidos no analisador de redes HP 8714C, Figura 3.4.7.1 com varredura em frequência no intervalo de 300 KHz – 3 GHz.

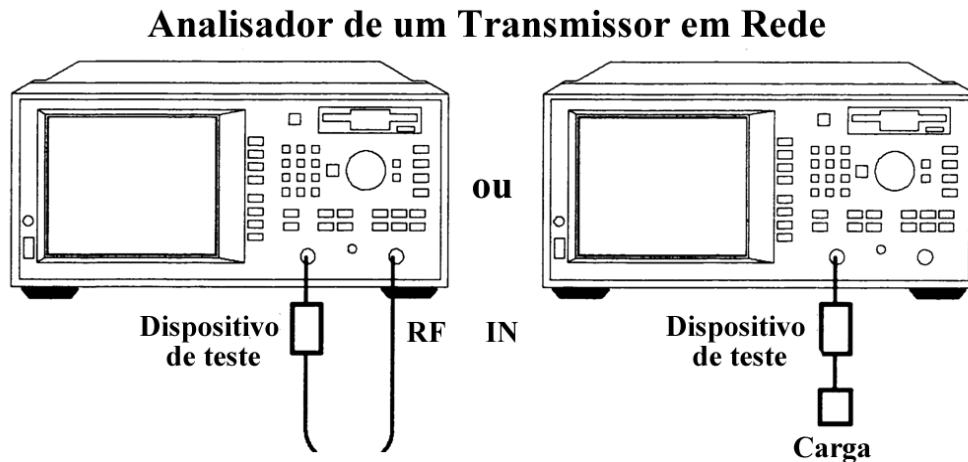
Antes de qualquer medição se efetua a calibração do instrumento, sendo importante ser feita para cada frequência ou faixa de frequência a ser analisada. Na calibração é utilizada uma carga casada ( $50 \Omega$ ), um curto-circuito e um circuito aberto. Esses componentes são padronizados e fornecidos pelo próprio fabricante como um kit de calibração. São componentes padronizados e pré-calibrados pelo fabricante. Chama-se esta técnica de calibração TRL (through-reflect-line) (MATSUO et al., 2001).

O processo de calibração é semi-automático com introdução e retirada dos componentes numa sequência lógica comandada pelo ANA (Automatic Network Analyser) e dando-se como concluída após a realização dos tópicos solicitados. Feito isto, as medições poderão ser efetuadas em função do tipo de dispositivo que se deseja medir.

No caso da antena de microfita será utilizada a configuração da direita da Figura 3.4.7.2, onde ela será o dispositivo sob teste (DUT) e a carga. Neste procedimento a impedância é calculada. Logicamente que ela não será constante e variará de acordo com a frequência ou faixa de frequências. Mas terá que ter um valor aproximado a  $50 \Omega$  para a faixa ou frequência para qual foi projetada. Caso isto não ocorra, teremos um valor de SWR alto que acarretará em dano ao transmissor. Em caso da impedância não corresponder à expectativa, pode-se recorrer ao LMA ("last minut adjustments") onde "parafusos de sintonia", pequenos capacitores sintonizáveis, e outros dispositivos são acoplados à microfita para chegarmos ao ponto ótimo (MATSUO et al., 2001).



Figura 3.4.7.2 - Medição da impedância do patch de microfita com um elemento.



Esta dificuldade ocorre devido à magnitude milimétrica e centimétrica das microfita. Este procedimento de ajuste em escala comercial se torna inviável. Outro problema que ainda não está equacionado para utilização computacional é o cálculo da impedância de entrada dos dispositivos em função de sua disposição física é o efeito da colocação do dispositivo quando embalado para sua apresentação final. Caixas de metal ou de outro material não podem interagir com a frequência de ressonância especificada.

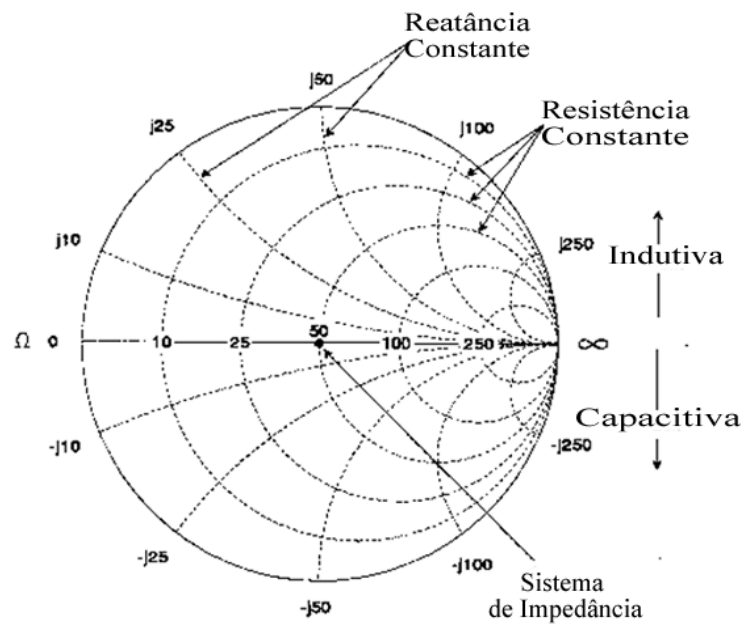
Em função do comando que se dá ao ANA - após a calibração, ou não - tem-se em seu visor digital uma carta de Smith que se pode levar o marcador até a frequência desejada na faixa escolhida.

Na carta de Smith temos as curvas de resistência constante e as curvas de reatância constante que podem ser positivas (+j) quando indutivas e negativas (-j) quando capacitivas. A parte indutiva está para cima do eixo e a capacitiva abaixo do eixo de referência (Figura 3.4.7.3).

Exemplo de medição para num dispositivo sob teste (DUT) (Figura 3.4.7.3) testado numa faixa de frequência de 175 - 200 MHz obteve-se os seguintes valores: para  $f = 175$  MHz,  $R = 73,33 \Omega$  e  $XL = 18,62 \Omega$ , tendo-se uma impedância final de  $(73,332 + 18,622)1/2 = 75,65 \Omega$ .

Como a reatância é indutiva (+18,62j), temos que  $XL = 2\pi fL$  (com  $f$  em Hz e  $L$  em Henry).  $L = XL/2\pi f$ ;  $f = 175 \text{ MHz} = 175 \times 10^6 \text{ Hz}$ ;  $L = (18,62)/(2 \times 3,1416 \times 175 \times 10^6) = 16,9 \text{ nH}$  que é o valor tabulado automaticamente na quarta linha superior à direita do ANA.

Figura 3.4.7.3 - Carta de Smith.



As medições de impedância complexa podem ser realizadas nos formatos de carta de Smith ou magnitude de impedância (HP 8712C, 1988), ambos fornecendo os mesmos valores no conjunto de dados finais, tendo como diferença apenas o modo de visualização dos resultados enquanto se realizam as medidas. A aquisição dos dados armazenados na memória do analisador é feita pelo drive de disco flexível disponível no equipamento, Figura 3. 4.7.2.

O arquivo dos dados fornecidos ao fim da leitura é plenamente possível de ser tratado por aplicativos como bloco de notas ou mesmo Microsoft Office Excel. A Figura 3.4.7.1 apresenta o equipamento utilizado neste trabalho para as medidas de impedância e, por conseguinte, obtenção da permeabilidade e perdas magnéticas dos toróides.

Alguns pesquisadores têm feito uso desse equipamento (analisador) para medições em toróides configurados como filtros passivos (HAHN, 1991), caso semelhante ao deste trabalho, e noutras configurações, como transformadores (FERREIRA; PEREIRA, 2006).

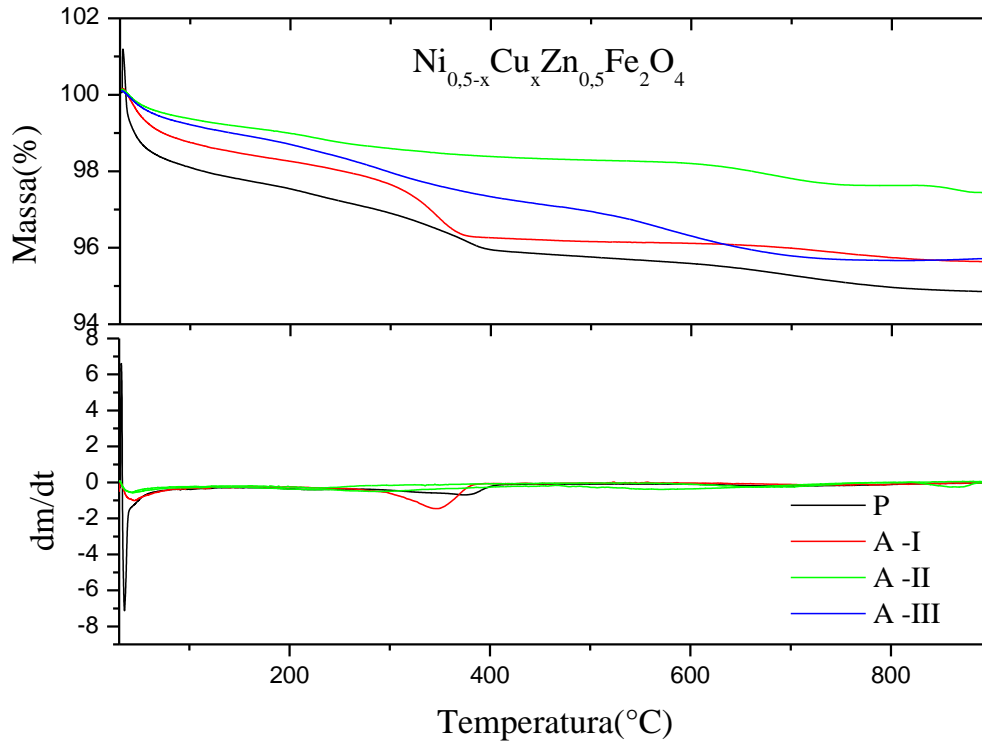
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES – FAMÍLIA A ( $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 0,3$ ))

### 4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises termogravimétricas das amostras denominadas P, A-I, A-II e A-III, mostradas na Figura 4.1.1, representam, respectivamente, as ferritas nas seguintes razões estequiométricas  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para  $x = 0$ ,  $x = 0,1$ ,  $x = 0,2$  e  $x = 0,3$ . As amostras foram calcinadas a  $350^\circ\text{C}/3,5\text{h}$  e então analisadas por TGA e DTG (Análise Termogravimétrica e Análise Termogravimétrica Diferencial). Os gráficos TGA/DTG mostram informações semelhantes e por esse motivo foram conjuntamente analisados quanto ao mecanismo de decomposição, nos quais se pode observar a perda de massa em diferentes estágios.

As curvas TGA das amostras P, A-I, A-II e A-III de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}$ ,  $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}$ ,  $\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}$  e  $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}$  respectivamente, Figura 4.1.1, mostram a ocorrência de decomposição da matéria orgânica em três etapas. A primeira ocorreu entre  $35$  e  $200^\circ\text{C}$ , estando relacionada à perda 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, derivada da TG, que amplia as perdas de massa que são sutilmente visualizadas nas curvas TG. Todos os precipitados analisados apresentaram um pico de inflexão endotérmico na curva DTG com o máximo abaixo de  $350^\circ\text{C}$ , que corresponde à segunda etapa de degradação, também semelhante nas demais composições, ocorrendo entre  $200$  e  $400^\circ\text{C}$ . Este estágio de degradação está relacionado à saída de água estrutural e saída de matéria orgânica. A terceira etapa ocorreu acima de  $400^\circ\text{C}$  estendendo-se até aproximadamente  $700^\circ\text{C}$ , relacionada ao término da degradação da matéria orgânica e formação de fase estável. Acima de  $700^\circ\text{C}$  todas as composições mostram que ocorreu um pequeno percentual de perda de massa. Essa diferença de perda de massa está associada à volatilização do zinco, uma vez que, como visto na literatura (MAUCZOK; ZASPALIS, 2000), as composições com substituição parcial ou total de íons níquel por íons de cobre tendem a causar volatilização do zinco. A explicação para este fato pode estar relacionado à diferença no tamanho dos íons  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$ , o raio iônico do íon cobre é maior, tendendo a uma 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.

Figura 4.1.1 – Análise termogravimétrica das ferritas de composição P, A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3,5h.



De acordo com a curva TG foi observado o rendimento cerâmico de cada ferrita, Tabela 4.1.1. Observa-se que a amostra de composição A-II tem maior rendimento cerâmico que as amostras P, A-I e A-III. Esta diferença ocorreu devido à degradação rápida das amostras e sua estabilidade, ou seja, a perda de massa cessou por volta de 700°C, mantendo-se praticamente estável com o aumento de temperatura. A amostra A-II apesar de apresentar rendimento maior, continuou a perder massa com o aumento da temperatura, o que foi relacionado à volatilização do zinco. Entre as amostras P, A-I e A-III o menor rendimento cerâmico observado foi constatado para a amostra P, indicando maior perda de massa.

Tabela 4.1.1 - Rendimento cerâmico das ferritas

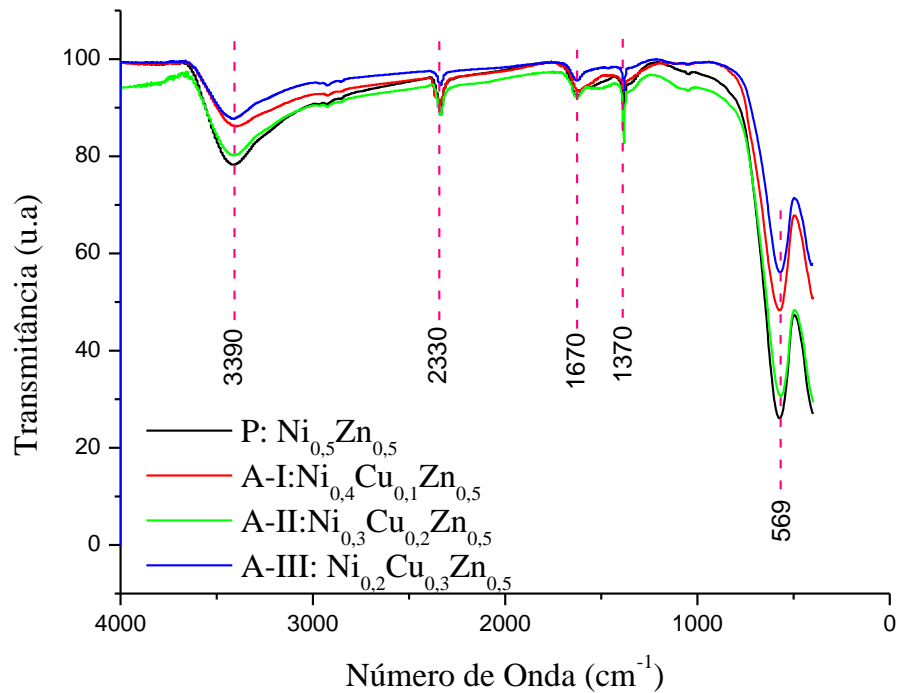
Amostras	Rendimento Cerâmico (%)
P	95,0
A - I	96,0
A - II	97,7
A - III	95,7

## 4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As análises na região do infravermelho das amostras P, A-I, A-II e A-III, calcinadas a 350°C/3h, são observadas entre 4000 e 500  $\text{cm}^{-1}$  na Figura 4.2.1. São observados comportamentos semelhantes para as quatro composições, embora verifica-se que as intensidades são diferentes na região de 600 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , estado relacionado ao estiramento do metal tetraédrico. Na região entre 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se uma banda larga de absorção referente a estiramentos de grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) provenientes principalmente dos citratos e de moléculas de água residual absorvidas nas cadeias carbônicas em decomposição. A presença de água é confirmada pela deformação do grupo H-O-H observada em 1670  $\text{cm}^{-1}$ . A absorção em aproximadamente 2900-1450  $\text{cm}^{-1}$  se deve à deformação de moléculas de  $\text{CO}_2$ . O estiramento C=O do grupo carboxilato ( $\text{CO}_2^-$ ) é observado na faixa entre 1560-1350  $\text{cm}^{-1}$ . Por volta de 1050  $\text{cm}^{-1}$ , o estiramento indica traços de íons nitrato (WU et al., 2005).

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  $\text{cm}^{-1}$  e usualmente são caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal. As principais faixas neste intervalo são por volta de 600 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , 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 - 500  $\text{cm}^{-1}$  e o menos intenso entre 450 - 386  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a vibrações intrínsecas do metal nos sítios tetraédricos e octaédricos, 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 octaedros em relação aos tetraedros (BEZERRA, 2007).

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



Os espectros também mostram as mudanças devido à introdução de íons de  $\text{Cu}^{+2}$ . A ferrita P apresentou o estiramento tetraédrico por volta de  $576 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que as ferritas com cobre apresentaram estiramentos em número de ondas menores como 570, 567 e 566 para as ferritas A-I, A-II e A-III, respectivamente. Essa mudança pode ser atribuída à substituição de íons de  $\text{Fe}^{+3}$  por íons de  $\text{Cu}^{+2}$  em ocupação em sítios tetraedros, confirmado pelo método de Rietveld como pode ser observado na seção 4.3.

Tabela 4.2.1 – Relação entre as regiões espectroscópicas onde foram encontradas as bandas de infravermelho e suas respectivas atribuições (SILVERSTEIN et al., 1998; PESSOA, 2009).

Nº de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) (observado neste trabalho)	Atribuição	Nº de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) (literatura)
~3390	$\nu$ O-H	3600 – 3200
~2330	$\delta$ $\text{CO}_2$	2900 – 1450
~1670	$\delta$ H-O-H	1645
~1370	$\nu$ $\text{CO}_2$	1560 - 1350
~570	$M_{\text{tetraédrico}} \leftrightarrow O$	600 – 550
Não observado	$M_{\text{octaédrico}} \leftrightarrow O$	450 – 385

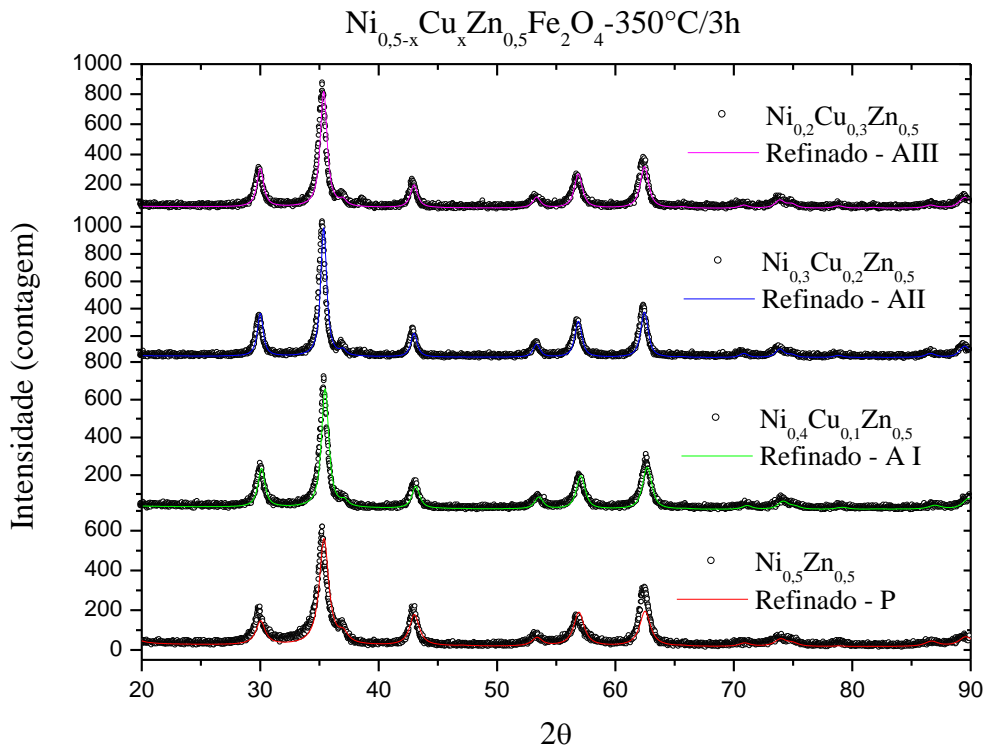
Nos espectros de infravermelho apresentados neste trabalho não é possível a visualização da vibração do metal no sítio octaédrico, uma vez que este estiramento é comumente observado na faixa de 450 a 385  $\text{cm}^{-1}$  e os espectros obtidos só são visualizados na faixa de frequência de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.3 DIFRAÇÕES DE RAIOS X

A síntese feita com o uso do método dos citratos precursores foi analisada por difração de raios X e refinada por Rietveld para o sistema  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) com a finalidade de apresentar o tipo de estrutura, grupo espacial e respectivos parâmetros de rede.

Os difratogramas e as análises de Rietveld para as diferentes concentrações (P, A-I, A-II e A-III) podem ser vistos na Figura 4.3.1. As intensidades são apresentadas em escala de contagem para melhor visualização das reflexões. Os difratogramas apresentaram sobreposição com o refinamento dos espectros indicando a formação de fase ferrita do tipo espinélio, evidenciada pelo aparecimento do pico principal  $2\theta = 35,3^\circ$ , característico das ferritas cúbicas pertencentes ao grupo espacial  $\text{Fd}3\text{m}:1$ . A estrutura apresenta características de espinélio inverso, devido ao posicionamento dos íons na rede cristalina. Os espectros de difração de raios X e o refinamento apresentam boa concordância entre os picos experimental e o espectro teórico. Os espectros de difração de raios X para as composições P, A-I, A-II e A-III são idênticos indicando que a adição de cobre causou substituições parciais deste íon em posições que seriam ocupadas por  $(\text{Ni}^{+2})$  na estrutura espinélio, na temperatura de  $350^\circ\text{C}/3\text{h}$ . Observa-se que nessa temperatura os picos ainda se encontram alargados indicando a presença de partículas com alta área de superfície (pequenas). Nas ferritas P e A-I, a baixa intensidade dos picos indica a possibilidade de presença no pó de material semicristalino.

Figura 4.3.1 – Difratogramas de raios X das ferritas de composições P, A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.



Na Tabela 4.3.1 podem ser observados os dados do refinamento de Rietveld determinados a partir dos difratogramas dos materiais calcinados a 350°C/3h para os materiais apresentados nos gráficos acima. Os dados extraídos do refinamento apresentam valores de tamanho médio de cristalito ( $T_c$ ) de 11,28 nm, 16,67 nm, 20,53 nm e 17,12 nm, demonstrando que as partículas do pó nessa temperatura são nanométricas. Os parâmetros de rede das fases apresentam boa concordância com os valores da literatura (PESSOA, 2009). Os refinamentos das amostras calcinadas a 350°C/3h em atmosfera ambiente foram calculados até o valor de S convergir para próximo de 1. De acordo com a Tabela 4.3.1, houve boa concordância entre o padrão calculado e o observado, visto que o S trata-se do índice de qualidade do refinamento (SILVA, 2008). O aumento da concentração de cobre aumentou os parâmetros de rede e assim também o volume da cela unitária da estrutura espinélio. No mesmo sentido houve um aumento no tamanho de partículas com influência na cristalinidade do material.



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

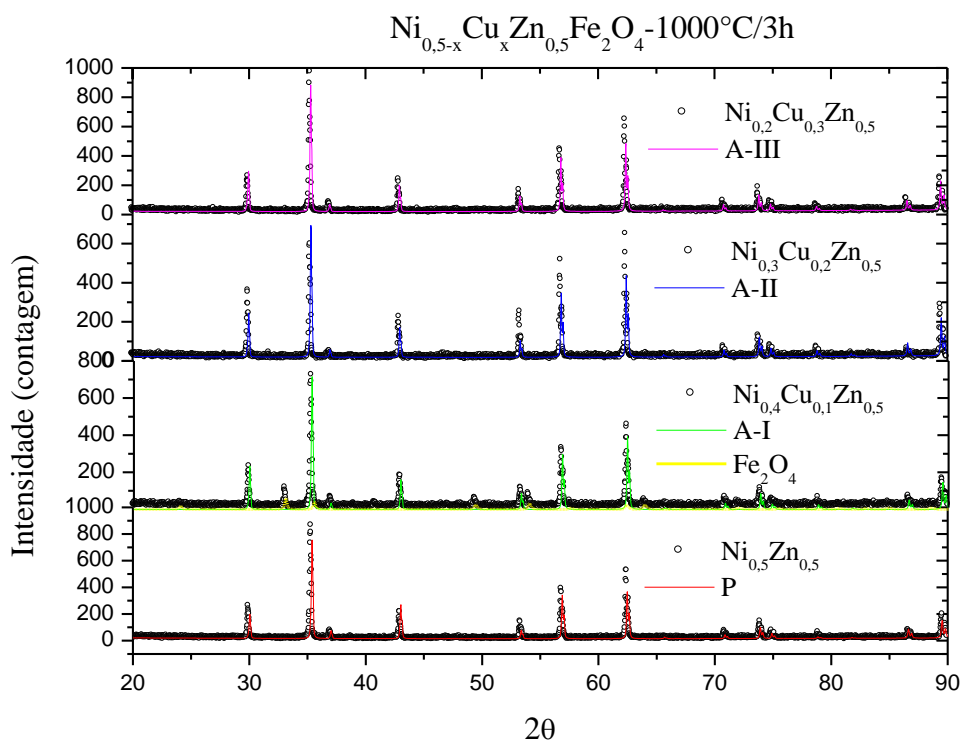
<b>Ferrita</b>	<b>% de fase</b>	<b>Parâmetro de Rede (Å)</b>	<b>Tc (nm)</b>	<b>Rw</b>	<b>S</b>
<b>P</b>	100	8.4028	11,28	19.23	1.38
<b>A – I</b>	100	8.3824	16,67	16.16	1.14
<b>A – II</b>	100	8.4106	20,54	12.54	1.12
<b>A - III</b>	100	8.4103	17,12	13.09	1.15

A Figura 4.3.2 mostra respectivamente os difratogramas de raios X das ferritas de composição P, A-I, A-II e A-III prensadas e sinterizadas a 1000°C/3h a partir das composições calcinadas a 350°C/3h. Pode-se observar que as amostras de composição P, A-II e A-III, apresentam fase única do tipo espinélio, enquanto que a amostra de composição A-I apresenta além da fase ferrita cúbica, uma fase secundária identificada de acordo com o refinamento de Rietveld como sendo hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). 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  $\text{O}_2$ , 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 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 (2006) e Bezerra (2007) sintetizaram ferritas de NiZn e MnZn pelo método dos citratos precursores. Nos dois trabalhos optou-se pelo controle da atmosfera de queima. Lima utilizou argônio e Bezerra nitrogênio, ambos os gases inertes, que dificultaria 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:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 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 (LIMA, 2006), 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 350°C, de acordo com a Figura 4.1.1.

Neste trabalho, optou-se pelo controle do tempo, diminuindo ao máximo a taxa de aquecimento e resfriamento. Para as composições P, A-II e A-III, verifica-se a formação de fase única tipo ferrita sem formação de fase deletéria, dispensando dessa forma o controle da

atmosfera nessa composição. No entanto, na composição A-I, 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 4.3.2 – Difratogramas de raios X das ferritas de composições P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1000°C/3h.



A Tabela 4.3.2 mostra o refinamento de Rietveld dos resultados de raios X das amostras P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1000°C/3h. O tamanho médio de cristalito aumenta em relação aos da temperatura de 350°C o que já era esperado devido ao aumento da difusão entre íons, o que gera coalescência entre as partículas, formando cristais maiores. As composições P, A-II e A-III apresentam 100% de fase, já a composição A-I apresenta 79,8% de ferrita o que indica que o aumento da concentração de zinco com a diminuição da concentração de cobre, induz a formação de fase deletéria, diminuindo a porcentagem de fase ferrita.

Essa precipitação da fase hematita analisada por DRX, sugere que íons de níquel, de raio iônico 0,69 Å, e cobre, de raio iônico 0,73 Å, que ocupam normalmente posições octaédricas, competem com íons de ferro, de raio iônico 0,55 Å, que devido ao menor tamanho de raio iônico (BID; PRADHAN, 2004), se difundem na estrutura cristalina com mais facilidade e ocupam as posições vacantes que deveriam ser ocupadas por íons de níquel

e cobre. Como a porcentagem molar de cobre é de 0,1% mol, essa quantidade não é suficiente para que ocorra uma grande concentração de íons substituídos na rede cristalina levando a formação da fase deletéria hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Tabela 4.3.2 – Dados do refinamento de Rietveld das ferritas P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1000°C/3h.

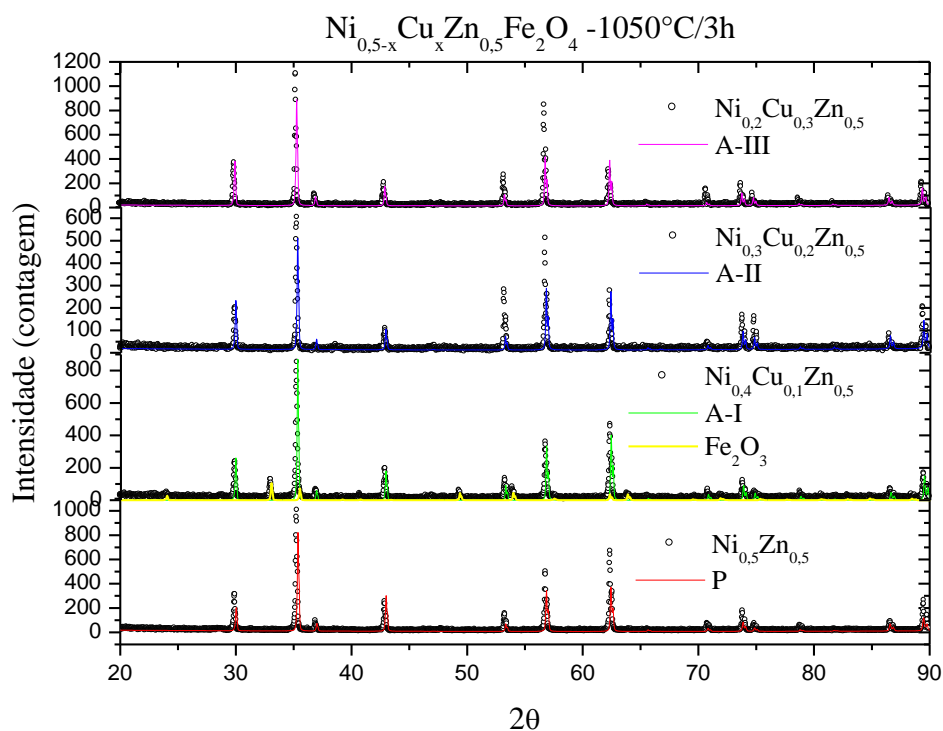
<b>Ferrita</b>	<b>% de fase</b>	<b>Parâmetro de Rede (Å)</b>	<b>Tc (µm)</b>	<b>Rw</b>	<b>S</b>
<b>P</b>	100	8.4016	0,48	29,50	1.50
<b>A – I</b>	79,8 – F	8.3950-F	0,52 - F	24.67	1.19
	20,2 - H	5.4241 - H	0,10 -H		
<b>A – II</b>	100	8.3996	0,53	33.30	1.39
<b>A - III</b>	100	8.4033	0,52	24.92	1.25

A Figura 4.3.3 mostra os difratogramas de raios X das amostras P, A-I, A-II e A-III, calcinadas a 1050°C/3h. Das quatro composições analisadas a única que apresentou hematita foi a composição A-I. Esta composição apresentou 19,4 % de precipitação de fase hematita. Fato interessante, visto que a 1000°C a composição  $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  apresentou uma porcentagem de hematita maior.

De acordo com a literatura (PESSOA, 2009) o aumento da temperatura de calcinação favorece a formação de fase homogênea da ferrita, visto que os arranjos cristalinos desta fase têm mais estabilidade em altas temperaturas. Temperaturas acima de 1200°C promovem a formação da ferrita monofásica, uma vez que o processo difusional para esta composição ocorre com maior facilidade devido, ao efeito da temperatura.

Dessa forma, foi verificada a diminuição de fase hematita na composição A-I de 1000 a 1050°C/3h.

Figura 4.3.3 – Difratoogramas de raios X das ferritas de composições P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1050°C/3h.



A Tabela 4.3.3 mostra os dados obtidos do refinamento de Rietveld das amostras P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1050°C/3h. Os tamanhos médios de cristalitos foram 0,72, 1,40, 0,53 e 0,54  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Nesta temperatura os tamanhos médios de cristalitos são da ordem de micrômetros, como já mencionado, este aumento é devido ao efeito de difusão entre os íons que ocorre em altas temperaturas. Quanto à amostra A-I, observa-se maior tamanho de cristalitos causado pela formação de grandes partículas da fase hematita, alterando o tamanho médio calculado das partículas.

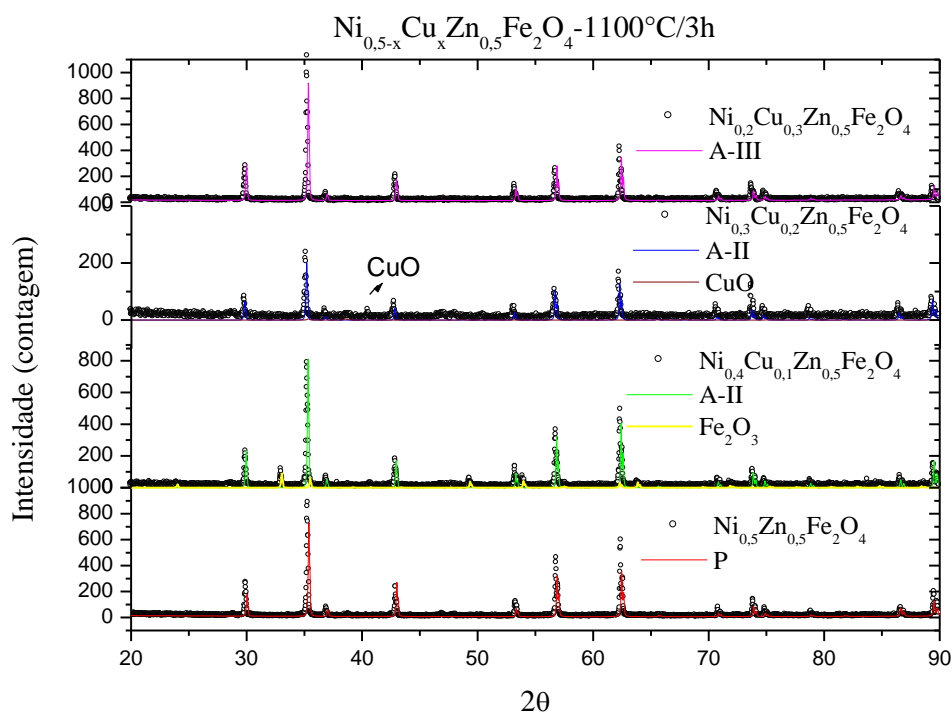
Tabela 4.3.3 – Dados do refinamento de Rietveld das ferritas P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1050°C/3h.

Ferrita	% de fase	Parâmetro de Rede (Å)	Tc (µm)	Rw	S
<b>P</b>	100	8.4051	0,72	29.28	1.38
<b>A – I</b>	80,6 – F	8.3939 - F	1,40	26.13	1.22
	19,4 - H	5.4249 - H	2,46		
<b>A – II</b>	100	8.4005	0,53	27.99	1.52
<b>A - III</b>	100	8.4041	0,54	25.97	1.57

A Figura 4.3.4 mostra os difratogramas de raios X com os refinamentos de Rietveld para as amostras de composição P, A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h. O aumento da temperatura de calcinação aumenta o efeito cinético entre os cristais, gerando maior efeito de difusão e, conseqüentemente o aumento no tamanho das partículas, podendo ser observado na difração de raios X através dos picos mais bem definidos, em relação aos das amostras tratadas a temperaturas mais baixas. De acordo com a análise de TGA, Figura 4.1.1, nesta temperatura de sinterização 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.

De acordo com os difratogramas de raios X apresentados na Figura 4.3.4, pode-se observar a formação de fase única do tipo espinélio apenas para as composições P e A-III. Nenhuma das composições apresentou formação da fase hematita, comum em altas temperaturas de sinterização. O diferencial deste trabalho foi a sinterização das ferritas em altas temperaturas apenas com o controle da taxa de resfriamento. As ferritas são sensíveis a variação brusca de temperaturas, daí a necessidade comprovada do controle da temperatura de resfriamento. Para as amostras de composição A-I ( $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) e A-II ( $\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) é observado, além da formação da fase ferrita, a formação também da fase monóxido de cobre para amostra A-II. Rahman e Ahmed (2005) sintetizaram ferritas NiCuZn variando a concentração de cobre na estrutura. A precipitação da fase CuO ocorrida em amostras com concentração de cobre superior a 0,25 mol% e em temperatura de 1000°C, está de acordo com os resultados obtidos nesta tese, sabendo-se que a temperatura de sinterização foi de 1100°C/3h.

Figura 4.3.4 – Difratoogramas de raios X das ferritas de composições P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1100°C/3h.



A Tabela 4.3.4 mostra os parâmetros obtidos do refinamento de Rietveld para as amostras citadas acima sinterizadas a 1100°C/3h. O refinamento quantificou as fases obtidas, confirmando a formação de 100% de fase única espinélio para as composições P e A-III. A composição A-I apresentou 82,3% da fase ferrita e 17,7% correspondem a formação da fase hematita, a composição A-II apresentou 96,5 de fase ferrita, com 3,4% de fase CuO. Os parâmetros obtidos do refinamento demonstram que o tamanho do cristalito aumentou 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 grãos maiores. Os tamanhos médios dos cristais das amostras P, A-I, A-II e A-III para as temperaturas de sinterização 1100°C/3h foram de 0,72; 1,41; 0,53 e 0,52  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Os tamanhos médios dos cristais são concordantes com a maior definição e intensidade dos picos de raios X, ou seja, existe alta correlação com os dados obtidos pelo método de refinamento.

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

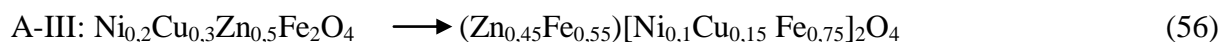
Ferrita	% de fase	Parâmetro de Rede (Å)	Tc (µm)	Rw	S
<b>P</b>	100	8.4018	0,72	29.11	1.43
<b>A – I</b>	82,3 – F	8.3858 – F	1,41	28.64	1.27
	17,7 - H	5,4247 - H	2,46		
<b>A – II</b>	96,5 – F	8.3965F	0,53	25.61	1.36
	3,4 - CuO	-	0,10		
<b>A - III</b>	100	8.3951	0,52	26.71	1.35

A Tabela 4.3.5 apresenta os parâmetros estruturais das ferritas de composição P, A-I, A-II e A-III, obtidos do arquivo padrão utilizado para o refinamento das amostras sinterizadas a 1100°C/3. Os parâmetros estruturais indicam que as ferritas sinterizadas cristalizam na estrutura cúbica com grupo espacial Fd-3m:1. Os dados indicam que as ferritas possuem a estrutura do espinélio tipo inverso, ou seja, como visto no Capítulo 2, os íons metálicos divalentes como Ni<sup>+2</sup> e o Cu<sup>+2</sup> ocupam posições octaédricas, forçando o ferro a sair da posição octaédrica para posições tetraédricas, (AMIN; NEWNHAM, 1992).

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

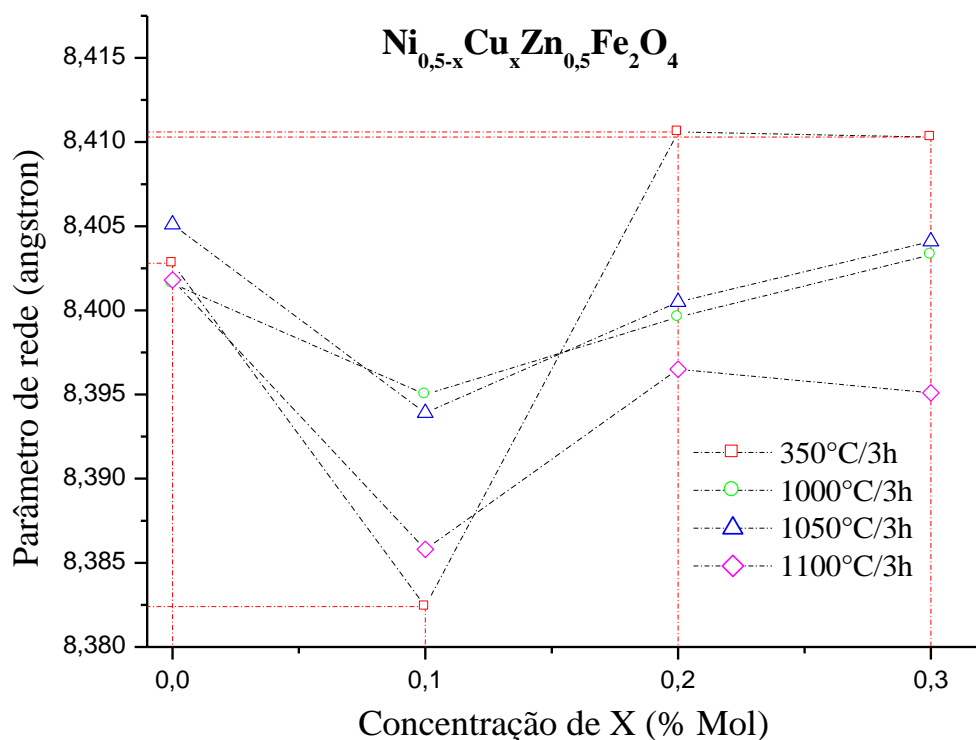
Átomos	Posições			Níveis de Ocupação			
	x	y	z	P	A-I	A-II	A-III
<b>Fe (octaédrica)</b>	0,62	0,62	0,62	0,79	0,75	0,76	0,75
<b>Fe (tetraédrica)</b>	0	0	0	0,5	0,6	0,5	0,55
<b>Ni (octaédrica)</b>	0,62	0,62	0,62	0,21	0,2	0,14	0,1
<b>Zn (tetraédrica)</b>	0	0	0	0,5	0,4	0,5	0,45
<b>Cu (octaédrica)</b>	0,62	0,62	0,62	-	0,05	0,1	0,15

Portanto, de acordo com o refinamento de Rietveld as estruturas da fase ferrita para as composições P, A-I, A-II e A-III são:



A Figura 4.3.5 mostra o gráfico da comparação entre os parâmetros de rede e o valor da concentração de X (% em mol de Ni) em função da temperatura. Pode-se observar um comportamento linear entre as concentrações 0,2 e 0,3 %, mesmo com o aumento da temperatura. A diminuição da concentração de Ni causa um aumento dos parâmetros de rede. Esse comportamento pode ser explicado devido o raio iônico do cobre ser maior do que  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ , assim os parâmetros de rede aumentam de acordo com a diminuição da concentração de íons  $\text{Ni}^{+2}$  na estrutura, salvo para as concentrações com cobre na ferrita. Para as amostras com 0,1% as composições apresentam menores parâmetros de rede em todas as temperaturas. Rezlescu et al., (2000) e Suh & Han (2003) estudaram 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  $\text{Mn}^{+2}$ . Como observado os resultados estão coerentes, visto que as ferritas sem aditivos apresentam parâmetros de rede próximos dos encontrados por Rezlescu et al., (2000).

Figura 4.3.5 – Parâmetro de rede (a) em função da composição da concentração de X das composições P, A-I, A-II e A-III calcinadas e sinterizadas.

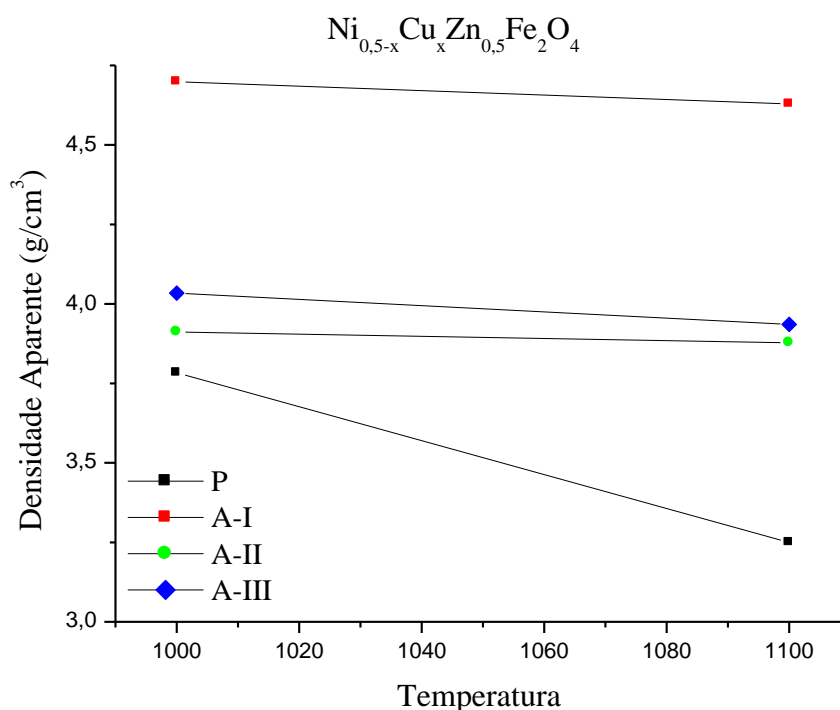




#### 4.4 DENSIDADE APARENTE

A medida de densidade aparente das composições P, A-I, A-II e A-III, Figura 4.4.1, mostra a diminuição da densidade com o aumento da temperatura de sinterização. As amostras com alta concentração de níquel, 0,5% e, portanto, sem adição de cobre obtiveram os menores valores de densidade. A adição de 0,1% de cobre resultou em valores acima de 4,7 g/cm<sup>3</sup>. Este fato é devido à grande difusividade de íons cobre próximo da temperatura de formação de fase líquida (~1050 °C). O aumento na concentração de íons cobre acima de 0,1%, com o aumento da temperatura de sinterização, causa a diminuição da densidade, considerando que a maior difusividade causa também o aumento do tamanho dos grãos e o aumento do tamanho de poros.

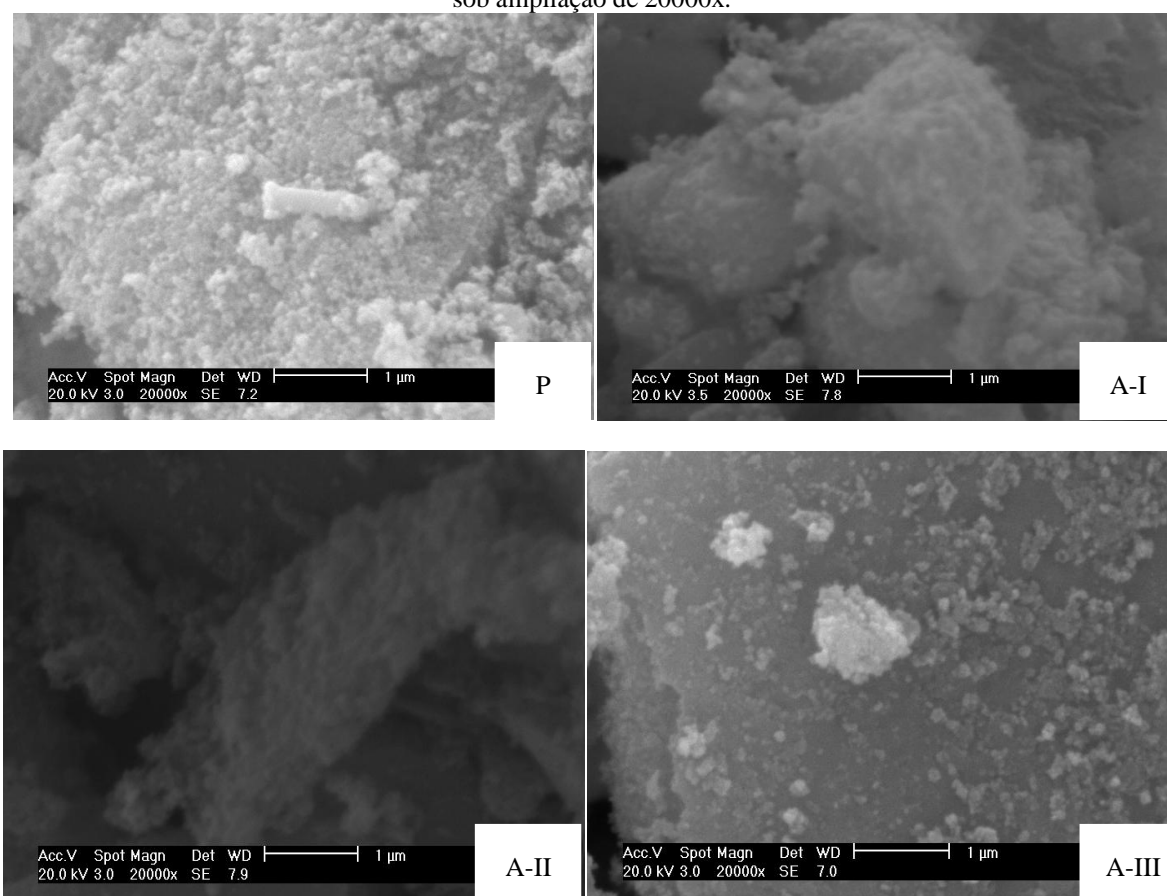
Figura 4.4.1 – Densidade aparente versus temperatura de sinterização das composições P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1000 e 1100°C/3h.



#### 4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

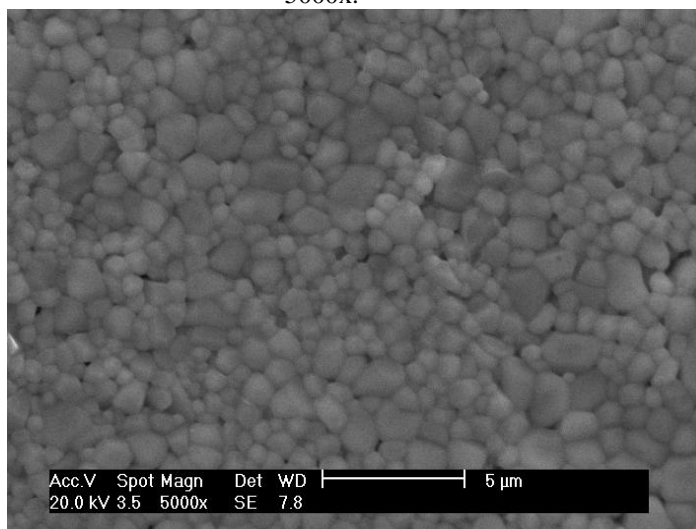
A Figura 4.5.1, apresenta as micrografias eletrônicas de varredura com ampliação de 20000x das composições calcinadas a 350°C/3h. É possível visualizar a formação de partículas pequenas, o que contribui para a formação de aglomerados, devido às interações de van der Waals. As amostras apresentam tamanho de partículas nanométricas inferiores a 1µm, com morfologia esférica, homogênea, com aglomerados constituídos de nanocristais de ferrita espinélio, conforme o DRX (Figura 4.3.1), o resultado do refinamento de Rietveld mostrou tamanho médio de cristalito de aproximadamente 20 nm.

Figura 4.5.1 – Micrografias eletrônicas de varredura das composições P, A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h sob ampliação de 20000x.



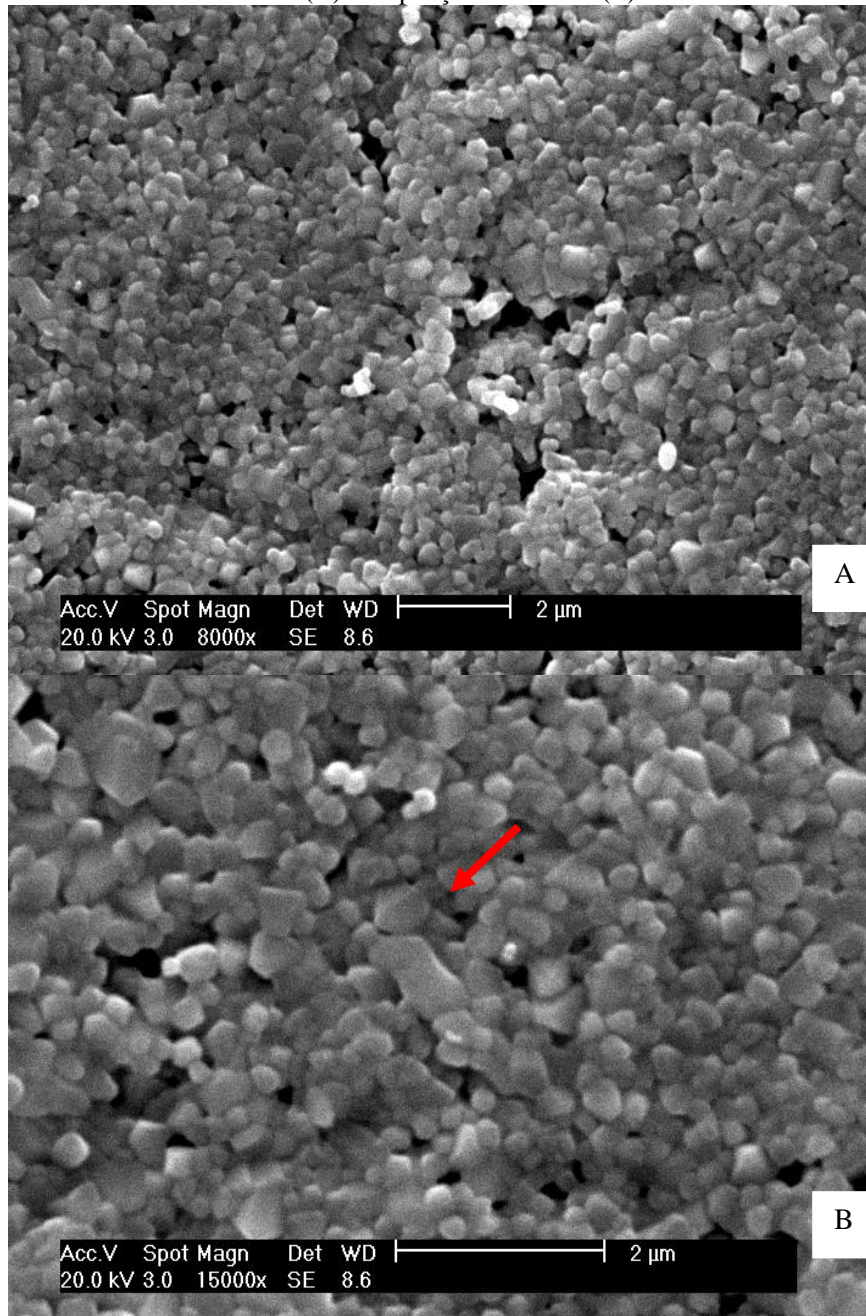
Após sinterizadas a 1000°C/3h, Figura 4.5.2, as amostras apresentam micrografias eletrônicas de varredura com ampliação de 5000x para a composição P ( $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). Observa-se uma morfologia esférica homogênea com tamanho de partículas menor do que 1µm, o resultado do refinamento de Rietveld mostrou um tamanho médio de cristalito de 0,53µm.

Figura 4.5.2 – Micrografia eletrônica de varredura da composição P sinterizada a 1000°C/3h sob ampliação de 5000x.



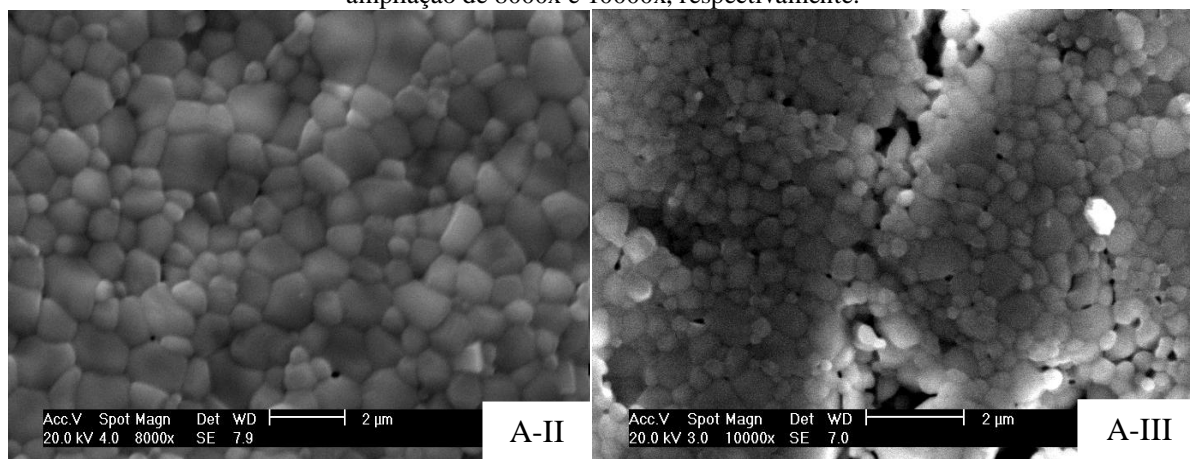
A composição A-I, Figura 4.5.3 - A, apresenta morfologia uniforme com tamanhos de partículas irregulares de, aproximadamente, 500 nm (0,5 µm), também concordando com o refinamento de Rietveld, com tamanho médio de 0,52 µm. Observa-se uma diferença na forma como os grãos estão arranjados na foto em relação à composição P. Esta diferença pode estar relacionada com formação da fase líquida, atribuída ao cobre, melhor visualizada na Figura 4.5.3-B. O zinco possui baixo ponto de fusão (470°C) e em algumas composições ocorre segregação dos componentes ocorrendo sua volatilização. Quando ocorre a formação da fase líquida, esta se forma no contorno dos grãos, o que reúne as partículas por forças capilares, possibilitando maior densificação e crescimento das partículas. A pastilha apresentou características de material em estágio inicial de sinterização, formando pescoços entre as partículas (Figura 4.5.3-B), comum em estágio inicial de sinterização, o que gera a formação de partículas maiores. Apesar da composição A-I apresentar hematita como fase secundária a mesma não pode ser atribuída à formação da fase líquida, pois a hematita apresenta ponto de fusão por volta de 1560°C.

Figura 4.5.3 – Micrografia eletrônica de varredura da composição A-I sinterizada a 1000°C/3h sob ampliação de 8000x (A) e ampliação de 15000x (B).



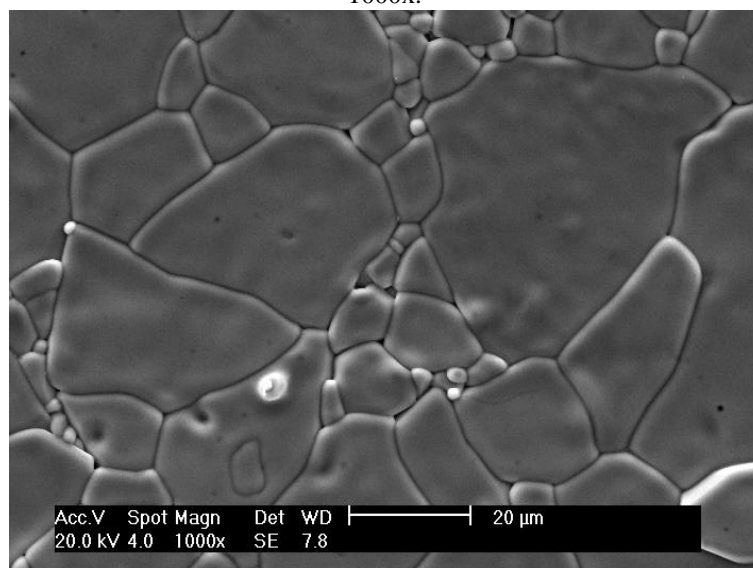
Na Figura 4.5.4 a microscopia eletrônica de varredura das amostras A-II e A-III, sinterizadas a 1000°C/3h, mostra a formação de uma microestrutura com grãos anormais, que se distribuem entre os pequenos grãos (0,53 μm) e outros grãos com tamanhos até duas vezes maiores, tornando a morfologia não uniforme, além de exibir alta concentração de poros abertos na composição A-III.

Figura 4.5.4 – Micrografia eletrônica de varredura da composição A-II e A-III sinterizada a 1000°C/3h sob ampliação de 8000x e 10000x, respectivamente.



Nas Figuras 4.5.5, 4.5.6, 4.5.7 e 4.5.8 é possível visualizar as micrografias das amostras P, A-I, A-II e A-III, sinterizadas a 1100°C/3h, respectivamente. O aumento da temperatura favoreceu a homogeneidade e o crescimento dos grãos através da eficaz difusão iônica. Observa-se para a amostra P, Figura 4.5.5, tamanhos médios de partículas em torno de 20 µm e pequenas partículas menores que 5 µm, discordando do valor obtido pelo refinamento de Rietveld que foi de aproximadamente 0,72 µm.

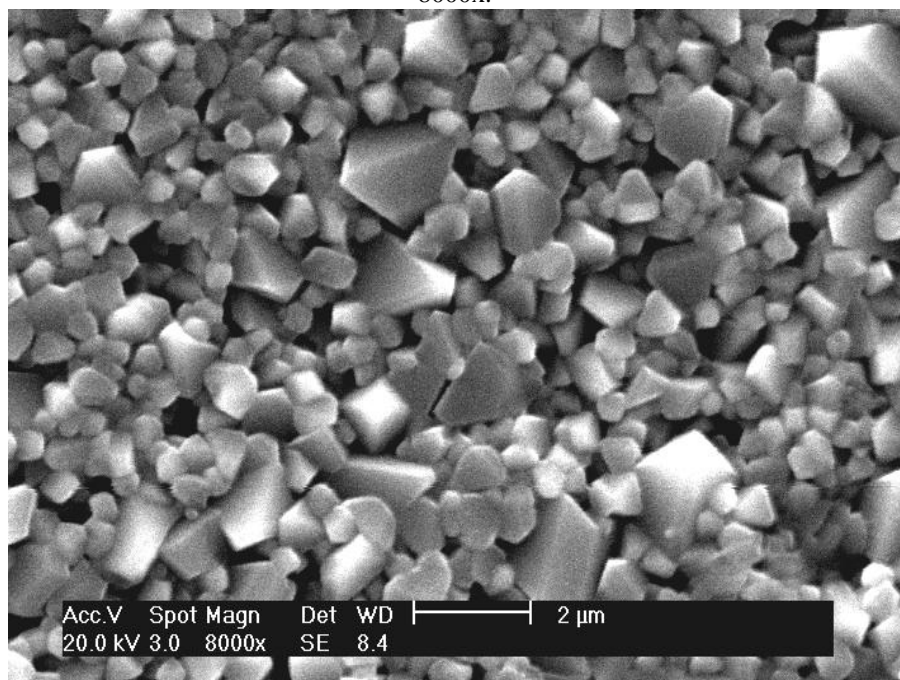
Figura 4.5.5 – Micrografia eletrônica de varredura da composição P sinterizada a 1100°C/3h sob ampliação de 1000x.



Na micrografia da amostra de composição A-I, Figura 4.5.6, é possível identificar características de material sinterizado. As partículas cresceram em relação à amostra calcinada a 1000°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

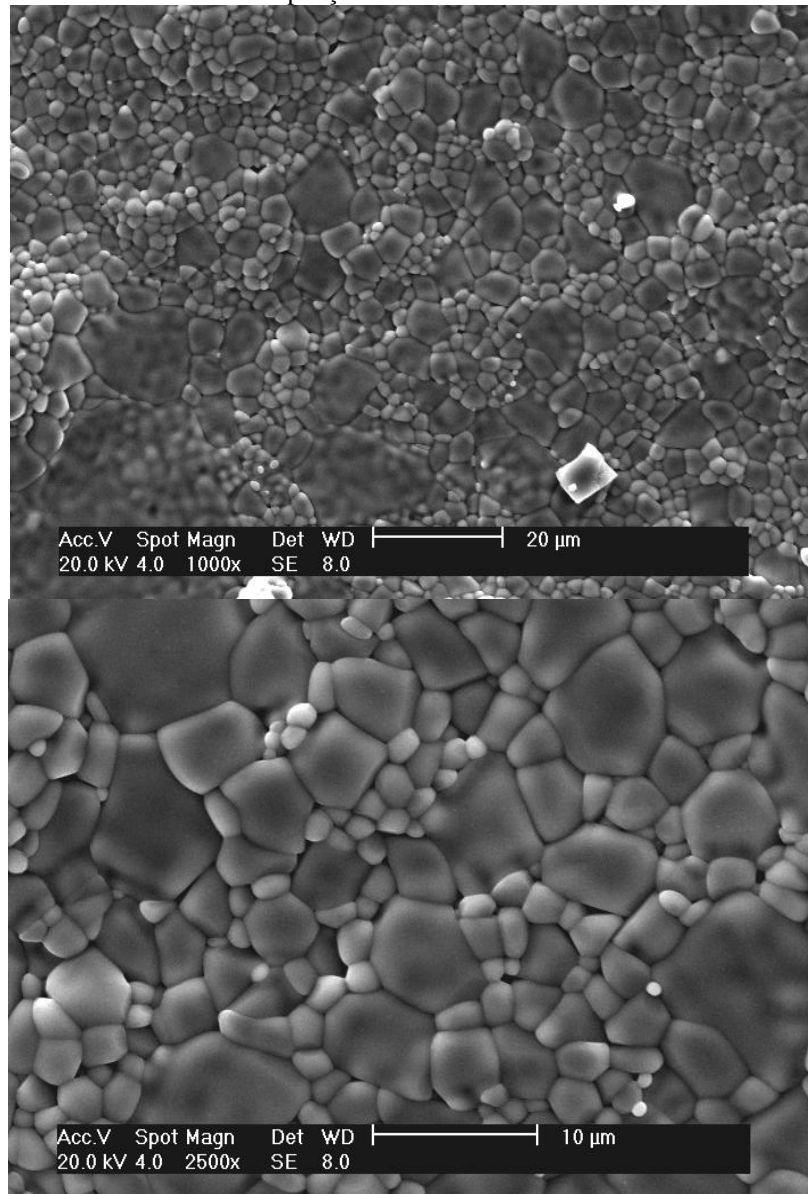
densos para maiores temperaturas de sinterização, mas foi verificando pelo DRX (Figura 4.3.4) que a fase secundária (hematita) diminui com o aumento da temperatura, fato esperado, visto que este aumento da temperatura estabiliza a fase única da ferrita tipo espinélio de forma cúbica.

Figura 4.5.6 – Micrografia eletrônica de varredura da composição A-I sinterizada a 1100°C/3h sob ampliação de 8000x.



Na Figura 4.5.7 a composição A-II, sinterizada a 1100°C/3h, apresenta formação de uma microestrutura com grãos anormais, que se distribuem entre pequenos grãos e outros de tamanhos até duas vezes maiores, tornando a morfologia não uniforme. De acordo com a análise de Rietveld na Tabela 4.3.4, observa-se que essa composição apresenta uma pequena concentração de óxido de cobre (CuO) com 3,4%, causando a formação de grãos com características anormais, observado na Figura 4.5.7, com um aumento de 1000x e 2500x, onde a última micrografia deixa claro as características citadas acima.

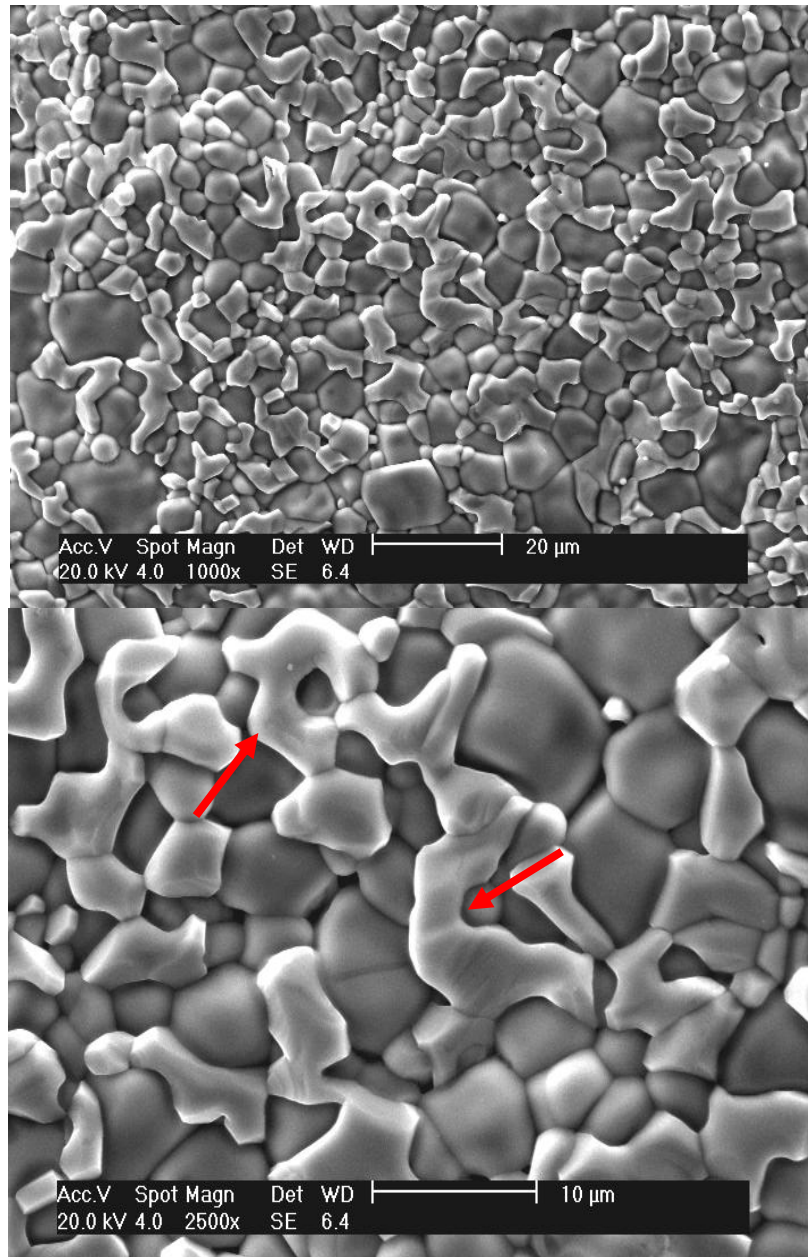
Figura 4.5.7 – Micrografia eletrônica de varredura da composição A-II sinterizada a 1100°C/3h sob ampliação de 1000x e 2500x.



Na Figura 4.5.8 observa-se a micrografia da amostra sinterizada a 1100°C/3h de composição A-III, para a ferrita  $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com aumento de 1000x e 2500x. Nessas micrografias observa-se a formação de grãos irregulares com tamanhos médios inferiores a 10 µm. De acordo com a análise de Rietveld, Tabela 4.3.4, pode-se observar que o tamanho médio dos grãos para a composição A-III ficou por volta de 0,52 µm, mostrando que não houve alteração no tamanho com o aumento da temperatura de sinterização. Mesmo assim, é possível notar que, em algumas partículas menores, ainda ocorre formação de pescoço. Na Figura 4.5.8, com um aumento de 2500x, é possível observar uma tendência dos grãos difundirem-se, formando grãos maiores.



Figura 4.5.8 – Micrografia eletrônica de varredura da composição A-III sinterizada a 1100°C/3h sob ampliação de 1000x e 2500x.



#### 4.6 CICLOS DE HISTERESE

A histerese ferrimagnética do pó calcinado a 350°C/3h das quatro composições foi analisada por magnetometria de amostra vibrante, MAV. As curvas apresentaram, para as quatro composições estequiométricas, tendência de histerese com baixa perda de energia e baixa coercitividade. 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 4.6.1. A amostra A-I obteve maior magnetização de saturação (58,94 emu/g) em relação às amostras P, A-II e A-III, que apresentam magnetização de 25,25; 44,06 e 41,19 emu/g, respectivamente. A amostra A-I também apresentou maior magnetização remanescente (3,44 emu/g) em relação às demais composições P, A-II e A-III, que obtiveram 0,77, 1,61 e 1,48, respectivamente. O campo coercitivo variou de 0,0016 a 0,0054 T, sendo maior para a amostra A-I, indicando uma maior quantidade de energia para a inversão do campo magnético dessa ferrita. De acordo com o refinamento por Rietveld, os tamanhos médios de cristalitos das quatro amostras variam entre 11,28; 16,67; 20,54 e 17,12 nm para as composições P, A-I, A-II e A-III, respectivamente. Segundo a literatura, partículas muito pequenas, abaixo do tamanho crítico  $D_c$ , que não é bem definido, em torno de 100 nm, não há formação de domínios magnéticos. Neste caso, a magnetização é explicada por rotação coerente dos momentos magnéticos. Observando a histerese para as quatro composições, Figura 4.6.1, pode-se notar que as curvas não saturam mesmo com intensidade de campo acima de 1T, indicando que pode estar ocorrendo o fenômeno de superparamagnetismo, onde é considerado apenas o tamanho médio dos cristais ( $T_c$ ). Neste caso, o maior tamanho de cristal teria maior magnetização resultante. No entanto, a ordem de magnetização obtida não obedeceu a esse critério, uma vez que a composição A-II apresentou maior tamanho de cristalito em relação às demais composições. Como já observado, a amostra A-I obteve magnetização de saturação maior em relação às outras três composições (Tabela 4.6.1), esse fato pode ser explicado porque a mesma apresenta maior magnetização remanescente (3,44 emu/g) em relação às demais composições, devido a provável organização no campo cristalino.

Figura 4.6.1 – Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.

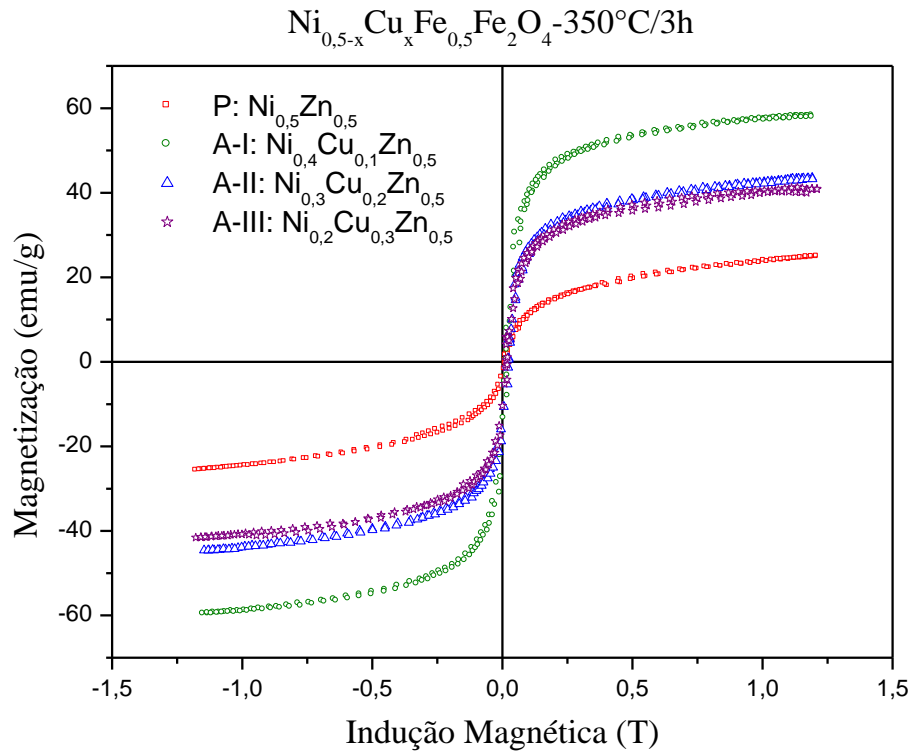


Tabela 4.6.1 – Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, A-I, A-II e A-III calcinadas a 350°C/3h.

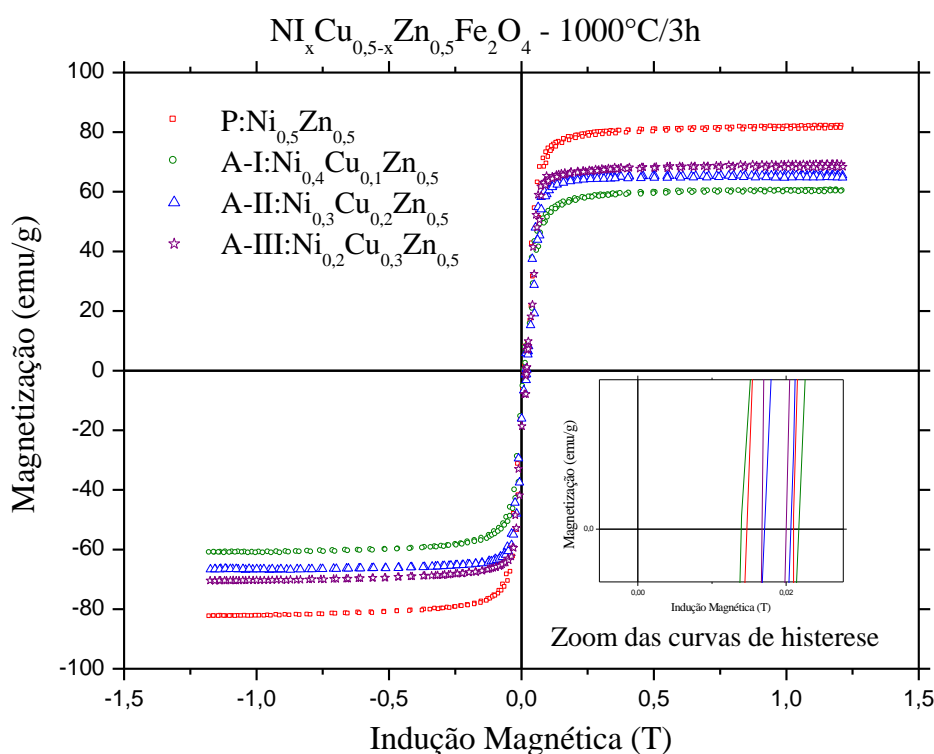
Ferrita	M	Mr (emu/g)	Hc (T)
P	25,25	0,77	0,0054
A-I	58,94	3,44	0,0032
A-II	44,06	1,61	0,0016
A-III	41,19	1,48	0,0024

Na Figura 4.6.2, têm-se as histereses magnéticas dos pós das ferritas de composição P, A-I, A-II e A-III calcinadas a 1000°C/3h. Observa-se que as magnetizações são superiores às obtidas nas composições calcinadas a 350°C/3h. Na temperatura de 1000°C, as partículas são maiores devido ao efeito de difusão provocado pelo aumento da temperatura de calcinação, com os valores estimados de acordo com o refinamento de Rietveld em torno de 0,53; 0,52; 0,5 e 0,52  $\mu\text{m}$  para as composições P, A-I, A-II e A-III, respectivamente.

O aumento considerável na magnetização de saturação para as amostras tratadas em detrimento às obtidas a 350°C se deve ao crescimento de partículas que ocorre em temperaturas bem acima da temperatura de calcinação.

Na sinterização a 1100°C/3h, forma-se mais de um domínio magnético num mesmo grão, o que se chama de multidomínios. Para as composições P, A-I, A-II e A-III, a maioria dos grãos atingiu valores próximos de 0,53 μm, conforme as análises de Rietveld na Tabela 4.3.2.

Figura 4.6.2 – Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1000°C/3h.



A variação da concentração de níquel na estrutura, como pode ser observada nas Tabelas 4.6.1 e 4.6.2, provocou uma diminuição do valor da magnetização de saturação com a diminuição da concentração de níquel no sistema. Essa observação fica bem clara para as amostras calcinadas a 350°C/h, onde ocorre pequenas oscilações para as amostras a 1000°C. Isto já era esperado, teoricamente, de acordo com a distribuição dos cátions na rede espinélio. Além deste fato, verifica-se que a diminuição da concentração de níquel aumenta o tamanho dos poros intergranulares, os quais tendem a restringir o movimento das paredes dos domínios (interfere na magnetização local), contribuindo também para a redução da magnetização de saturação.

Tabela 4.6.2 – Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1000°C/3h.

<b>Ferrita</b>	<b>Ms(emu/g)</b>	<b>Mr (emu/g)</b>	<b>Hc (T)</b>
P	82,26	7,14	0,0033
A-I	60,71	7,37	0,0039
A-II	66,11	5,39	0,0017
A-III	69,84	5,49	0,0016

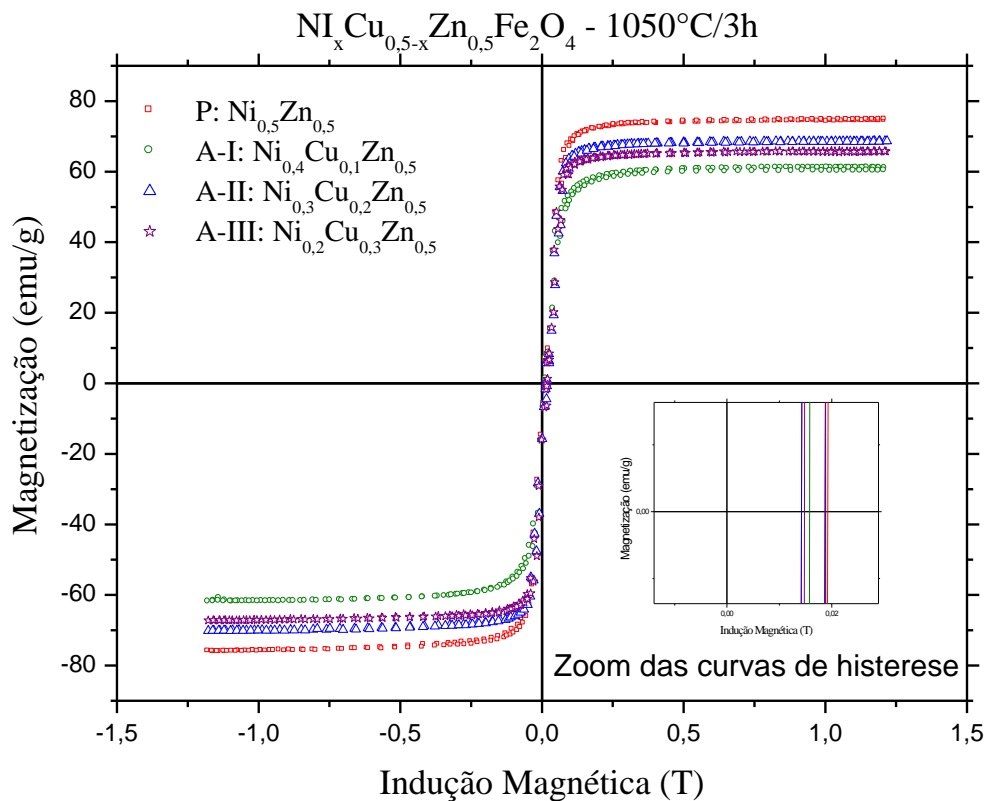
Os ciclos de histerese correspondentes às amostras P, A-I, A-II e A-III calcinadas a 1050°C/3h estão dispostos na Figura 4.6.3. Observa-se uma diferença entre os valores de magnetização de saturação das quatro composições (Tabela 4.6.3). Essa diferença se deve à precipitação da fase hematita na amostra A-I. A hematita possui características antiferromagnéticas, deteriorando as propriedades magnéticas do material. Como as demais composições não apresentam hematita como fase deletéria, observa-se que os valores da magnetização para as composições A-II e A-III chegam próximas do valor da composição P. De acordo com Torquato et al., (2008) foi verificado que o aumento da concentração de cobre aumenta o tamanho dos poros intergranulares, os quais tendem a segurar o movimento das paredes dos domínios, contribuindo também para a redução da magnetização, como esse comportamento não foi observado, sugere que as características extrínsecas prevalecem sobre as características intrínsecas do material.

Quanto ao tamanho médio de cristalitos foram de 0,72; 1,40; 0,53 e 0,54  $\mu\text{m}$  para as composições P, A-I, A-II e A-III, respectivamente. Os cristais aumentam 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 à direção do campo magnético, o que descompensa a magnetização no material em escala macroscópica (CAMILO, 2006). 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. Na composição A-I, contendo 0,4% mol de níquel houve a precipitação da fase hematita, mesmo assim, houve um pequeno aumento em relação à temperatura de sinterização de 1000°C. Esse fato ocorreu devido ao aumento da temperatura estabilizar a fase espinélio e causar a

diminuição da hematita, diminuindo de 20,2% a 1000°C para 19,4% a 1050°C. Como a porcentagem de redução não foi expressiva não foi possível verificar um aumento elevado na magnetização.

Figura 4.6.3 – Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1050°C/3h.



Na Tabela 4.6.3 encontram-se os resultados obtidos dos ciclos de histerese das quatro composições. Foi observado para a composição P a maior magnetização de saturação e remanescente, as quais apresentam os respectivos valores, 75,4 e 6,29 emu/g. Quanto às demais amostras observa-se os seguintes valores 61,42 e 4,96 emu/g para A-I, 69,44 e 4,19 emu/g para A-II e 66,44 e 5,4 emu/g para A-III. Tais resultados demonstram que a magnetização remanescente e o campo coercitivo (Tabela 4.6.3) aumentam com o aumento da concentração de níquel.

Tabela 4.6.3 – Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1050°C/3h.

<b>Ferrita</b>	<b>Ms(emu/g)</b>	<b>Mr (emu/g)</b>	<b>Hc (T)</b>
P	75,40	6,29	0,0025
A-I	61,42	4,96	0,0017
A-II	69,44	4,19	0,0017
A-III	66,44	5,40	0,0013

A Figura 4.6.4 mostra os ciclos de histerese referentes à magnetização das amostras de composição P, A-I, A-II e A-III calcinadas a 1100°C/3h. De acordo com os valores da tabela, nota-se um aumento na magnetização de saturação com valores de 78,6; 64,04; 88,37 e 69,06 emu/g para as ferritas citadas respectivamente. De acordo com as difrações de raios X (Figura 4.3.4), nesta temperatura de calcinação houve uma diminuição da fase hematita, elevando a propriedade magnética do material para a composição A-I. Nota-se que a composição A-I aumentou sua magnetização de saturação comparada às temperaturas de sinterização de 1000 e 1050°C. As amostras P e A-III de acordo com o DRX não apresentaram fase hematita, no entanto, houve um sensível aumento na sua magnetização de saturação, comparado à observados para as amostras tratadas nas temperaturas de 1000 e 1050°C, 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 prevalecem em relação a fatores como método de obtenção de pós. Para a amostra A-II, observa-se que a amostra apresenta um aumento considerável da magnetização de saturação. Esse fato pode ser atribuído ao aparecimento de óxido de cobre, como demonstrado na difração de raios X (Figura 4.3.4). Apesar de se tratar de apenas 3,4% de CuO, a composição reorganizou os íons levando a um aumento da magnetização de saturação, mantendo o campo coercitivo menor que as demais composições.

Torquato et al. (2008) relataram outro fato importante para a diminuição da magnetização, a mudança do estado de oxidação  $\text{Cu}^{+2}$  para  $\text{Cu}^{+1}$ . A substituição dos íons  $\text{Cu}^{+1}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  por níquel nos sítios octaédricos vai resultar em uma diminuição da magnetização. Esse comportamento não foi observado neste trabalho, visto que houve um aumento da magnetização de saturação, levando a crer que não houve mudança no estado de oxidação do cobre para a composição A-II.

Figura 4.6.4 – Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1100°C/3h.

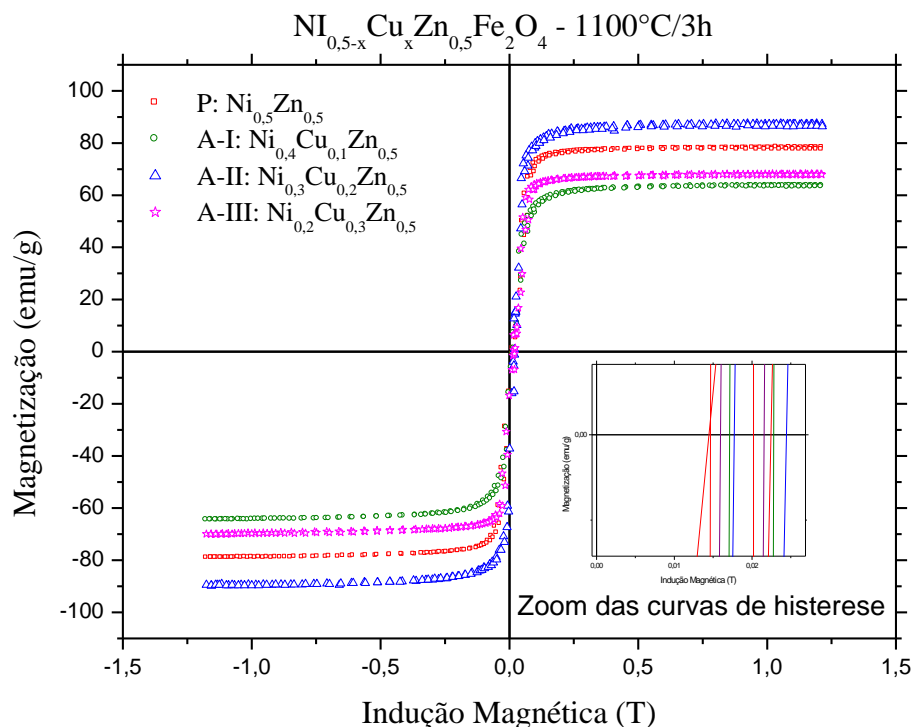


Tabela 4.6.4 – Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1100°C/3h.

Ferrita	Ms(emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (T)
P	78,60	5,97	0,0052
A-I	64,04	7,57	0,0029
A-II	88,37	7,84	0,0016
A-III	69,06	7,93	0,0021

A Figura 4.6.5 mostra a magnetização de saturação como função da concentração de níquel na ferrita  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Pode-se notar que a 350°C/3h houve um aumento da magnetização da amostra P para a amostra A-I, diminuindo o valor da magnetização nas amostras A-II e A-III que apresentaram magnetizações próximas. Nas demais temperaturas de sinterização, 1000, 1050 e 1100°C/3h, a magnetização apresentou oscilações com a introdução de níquel na estrutura. A amostra P apresentou um comportamento interessante. Em baixa temperatura o sistema não está bem organizado, apresentando um menor desempenho magnético a 350°C. No entanto, com o aumento da temperatura de sinterização,

o material tem suas características magnéticas melhoradas, chegando a obter desempenho magnético melhor em relação às composições A-I e A-III.

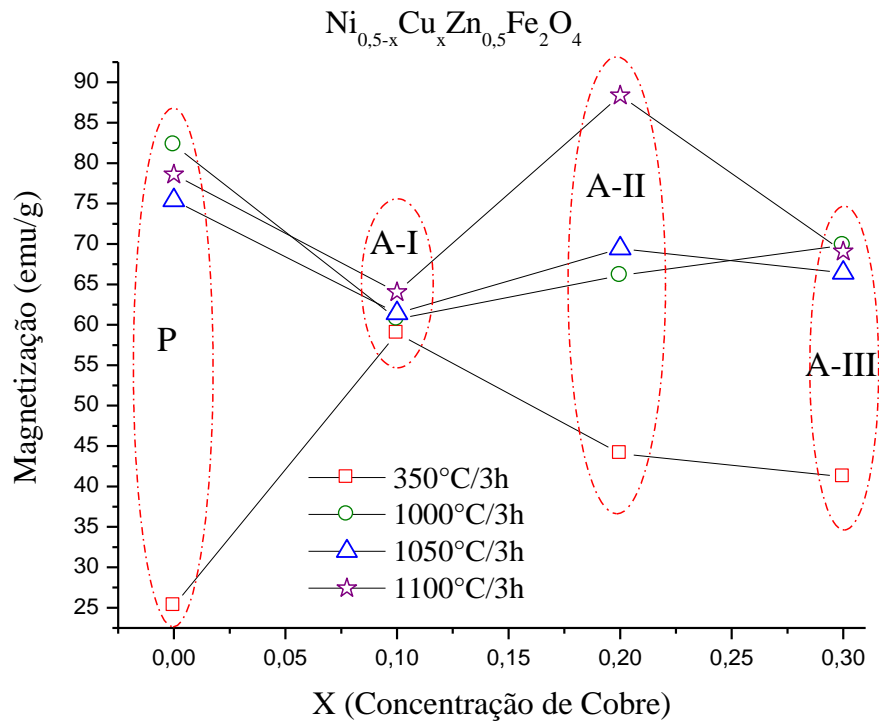
A composição A-I apresenta um menor desempenho magnético em relação às demais composições, devido à mesma apresentar hematita na sua estrutura, como pode ser visto pelas análises de difração de raios X. Dessa forma, fica claro que a fase hematita prejudicou a amostra A-I para melhor desempenho das propriedades magnéticas em relação às demais concentrações. O melhor desempenho da mesma ocorreu em 350°C onde ainda não havia aparecimento desta fase como demonstrado na Figura 4.3.1.

A amostra A-II, ferrita  $\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , mostra-se magneticamente eficiente à 1050 e 1100°C, enquanto que 350 e 1000°C a magnetização não aumentou de forma significativa. Este fato pode ser atribuído ao tamanho de cristalito que se mantém praticamente constante com o aumento da temperatura de sinterização, já que nas temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C o aumento do tamanho do cristalito está associado à formação de multidomínios. Foi observado que nessa composição ocorre a precipitação de CuO na temperatura de sinterização a 1100°C/3h, Figura 4.3.4, causando um desvio estequiométrico. Apesar deste fato, a precipitação de óxido de cobre na composição gerou maior magnetização de saturação em relação às demais concentrações. Sendo assim, observa-se que quanto mais íons  $\text{Cu}^{+2}$  se posicionam nos sítios A, maior é a magnetização, uma vez que o momento magnético do ferro, igual a  $5 \mu_B$ , oferece maior contribuição nas características magnéticas.

A amostra A-III, com alta concentração de níquel apresentou um comportamento esperado. O aumento da temperatura de sinterização causou um aumento da magnetização de saturação.



Figura 4.6.5 – Magnetização de saturação como uma função da concentração de x na ferrita  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para  $0 \leq x \leq 0,3$



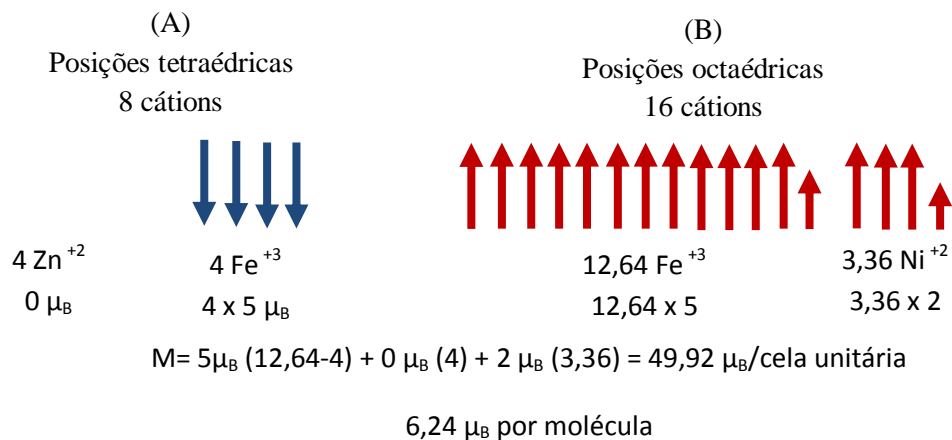
Dessa forma, observamos que a variação da magnetização de saturação,  $M_s$ , depende da distribuição dos cátions na rede espinélio. Os íons  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  têm preferência por posições octaédricas enquanto que os íons de  $\text{Zn}^{+2}$  possuem energia de ligação mais forte para ocupar sítios tetraédricos como esclarecido na Tabela 2.3.1. O  $\text{Ni}^{+2}$  tem configuração  $3d^8$  com 2 elétrons desemparelhados, já o íon de  $\text{Zn}^{+2}$  tem camadas completas com  $3d^{10}$ , ficando com todos os spins emparelhados, possuindo momento magnético zero. O íon de  $\text{Fe}^{+3}$  tem configuração  $3d^5$ , com 5 elétrons desemparelhados, os íons de cobre possuem configuração  $3d^9$  com um elétron desemparelhados gerando  $1 \mu_B$ .

Tabela 4.6.5 – Raio iônico, sítio preferencial e momento magnético dos íons substituintes (CALLISTER, 2008)

Íon substituinte	Raio Iônico	Sítio preferencial	Momento magnético ( $\mu_B$ )
$Fe^{3+}$	0,55 Å	A/B	5
$Ni^{2+}$	0,69 Å	B	2
$Cu^{2+}$	0,73 Å	B	1
$Zn^{2+}$	0,74 Å	A	0

Os valores estimados para a magnetização teórica total de cada ferrita estão esquematizados nas Figuras 4.6.6, 4.6.7, 4.6.8 e 4.6.9. Os valores são calculados com base na contribuição magnética e na quantidade estequiométrica de cada íon na estrutura.

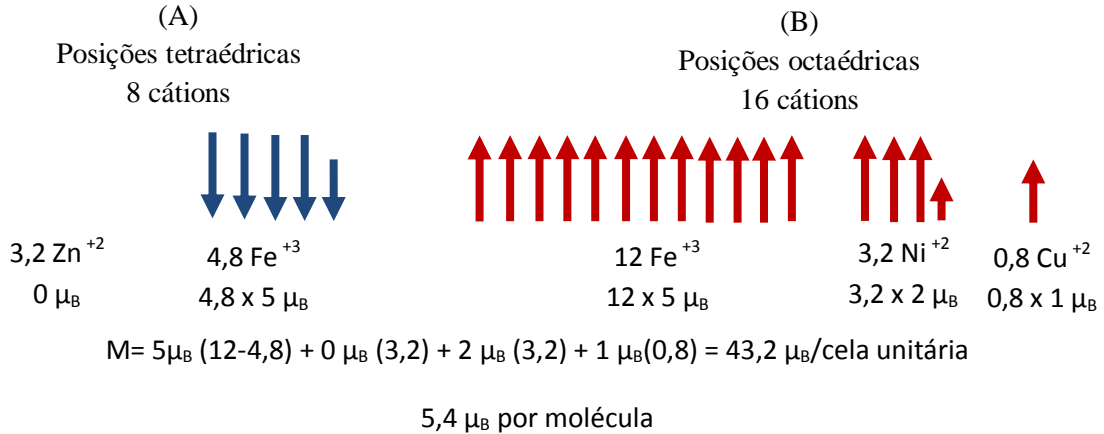
A cela unitária tipo espinélio tem 16 posições octaédricas e 8 posições tetraédricas. Na ferrita de NiZn das 16 posições, 12,64 posições são ocupadas por íons  $Fe^{+3}$  e 3,36 posições com íons  $Ni^{+2}$ . As 8 posições tetraédricas são ocupadas por 4 íons  $Zn^{+2}$  e 4 íons  $Fe^{+3}$ . Considerando que as posições octaédricas e tetraédricas têm magnetizações inversas, isto resulta em uma magnetização com 8 íons de Fe e 3,36 íons de Ni. Dessa forma, no sistema ferrospinelio  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , 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 magnetização M em termos de magnéton de Bohr conforme Figura 4.6.6. Como cada cela unitária contém 8 fórmulas estruturais, logo a magnetização por cela unitária desta ferrita de NiZn é de  $6,24 \mu_B$ .

Figura 4.6.6 – Magnetização teórica da cela unitária da ferrita  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4 - P$ .

Sabendo-se que os íons de  $Cu^{+2}$  têm preferência por ocupar posições octaédricas, quando estes substituem posições antes ocupadas por íons  $Ni^{+2}$ , podemos supor que a

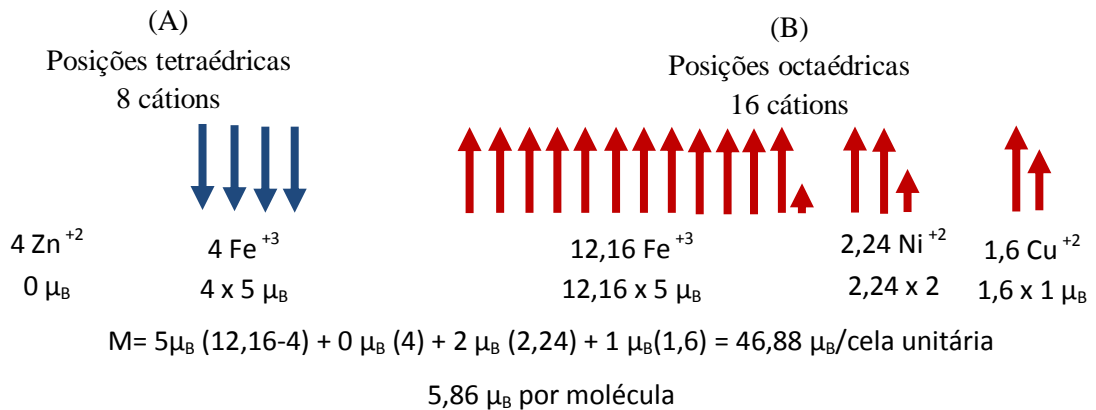
magnetização  $M$  em termos de magnéton de Bohr ocorre como esquematizada na Figura 4.6.7. O que obtém uma magnetização de  $5,4 \mu_B$  por cela unitária.

Figura 4.6.7 – Magnetização teórica da cela unitária da ferrita  $Ni_{0,4}Cu_{0,1}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  – A-I.



Se a quantidade de íons de  $Cu^{+2}$  substituintes na ferrita  $Ni_{0,5-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$  aumentar para  $x=0,2$  de níquel, o cobre passa a ter uma concentração 0,2 % Mol na ferrita e, então, a magnetização pode ser expressa como na Figura 4.6.8. Obtendo uma magnetização por cela unitária de  $5,86 \mu_B$ .

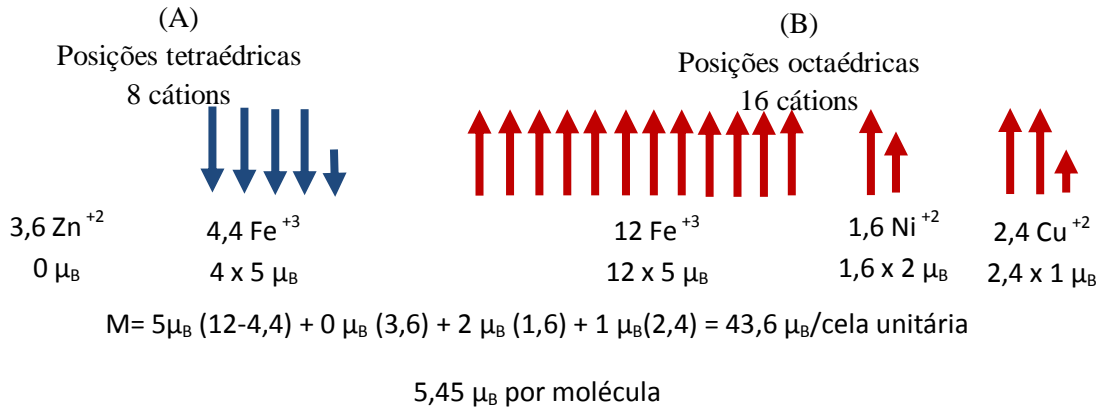
Figura 4.6.8 – Magnetização teórica da cela unitária da ferrita  $Ni_{0,3}Cu_{0,2}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  – A-II.



A Figura 4.6.9 mostra a distribuição dos cátions nos sítios A e B para a ferrita de composição A-III,  $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ . A contribuição do níquel e do cobre considerando a concentração estequiométrica de cada um e o número de celas unitárias na estrutura espinélio é de 1,6 íons  $Ni^{+2}$  e 2,4 íons de  $Cu^{+2}$ . Como ambos os íons ocupam posições octaédricas, não há cancelamento de seus próprios spins, sendo o momento magnético de cada um multiplicado pelos seus respectivos íons nos sítios B. Contudo, a literatura indica que os íons  $Cu^{+2}$  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 ( $5\mu_B$ ) isso aumentaria a magnetização da ferrita. Assim, a ferrita de NiCuZn para essa distribuição dos cátions na estrutura espinélio é em termos de magnéton de Bohr  $43,6 \mu_B$  e  $5,45 \mu_B$  por cela unitária.

Figura 4.6.9 – Magnetização teórica da cela unitária da ferrita  $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  – A-III.



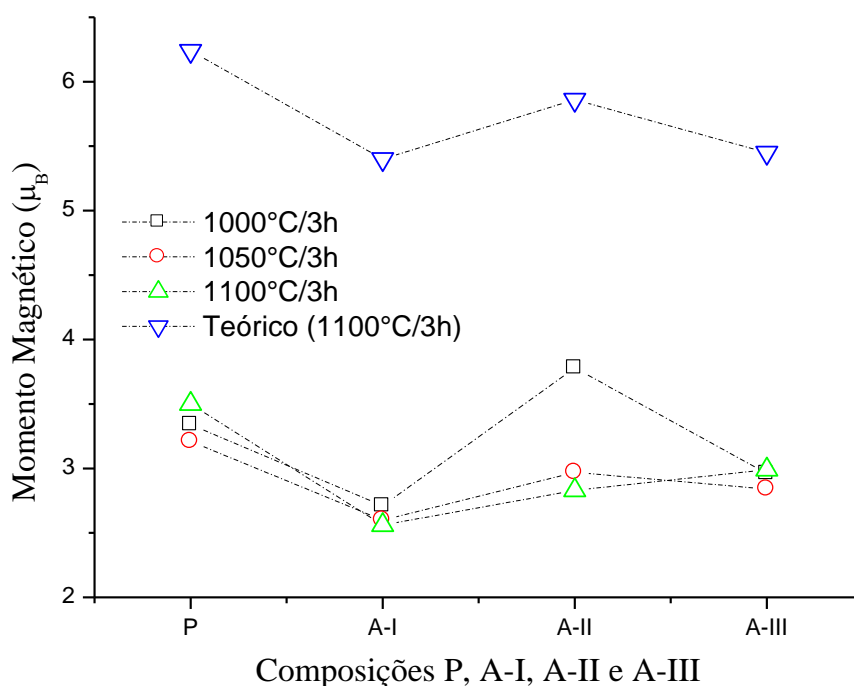
Para se fazer uma comparação entre os resultados teóricos e os resultados experimentais é necessário estimar os valores obtidos experimentalmente em termos de magnéton de Bohr. Para isto, utiliza-se a equação a seguir (PESSOA, 2009):

$$M = \frac{MM \times Ms}{N \times \beta} \quad (58)$$

Em que  $M$  é a magnetização em unidades de magnétons de Bohr por cela unitária,  $MM$  a massa molar,  $M_s$  magnetização de saturação,  $N$  o número de Avogadro e  $\beta$  é o fator de conversão para expressar o momento magnético por cela unitária, sendo igual a  $9,27 \times 10^{-21}$  erg/Gauss.

Na Figura 4.6.10 tem-se uma comparação de magnétons de Bohr, teórica e experimental. Observa-se que a magnetização obtida experimentalmente para as composições P, A-I, A-II e A-III ficaram abaixo do valor teórico. O momento magnético para as amostras com cobre apresentam um aumento próximo de linear com o aumento do teor de cobre, visto que o íon possui resultante magnética  $1\mu_B$ . A exceção ocorre para a amostra A-II, o fato é atribuído à formação de uma segunda fase CuO. O magnéton de Bohr teórico não leva em consideração as imperfeições dos cristais como defeitos e impurezas da estrutura que alteram as características magnéticas.

Figura 4.6.10 – Magnetização de saturação, em termos de magnéton de Borh por molécula das ferritas de composição P, A-I, A-II e A-III.



O aumento desses parâmetros pode ser decisivo quanto à possibilidade de se ter íons de cobre nos sítios octaédricos e tetraédricos. Observando a Tabela 4.6.6 se verifica que para a amostra A-I não houve 100% da fase ferrita. Através do refinamento foi identificada a fase hematita e que esta fase diminui com o aumento da temperatura, levando a um aumento da magnetização de saturação. A amostra A-II foi identificada, 5% de CuO, provocando desvios nas propriedades magnéticas. A literatura indica que a fase de óxido de cobre ocorre com mais frequência em concentrações acima de 0,25 mol de cobre, neste caso, só se forma na amostra A-II sinterizada a 1100°C/3h com 0,2 mol% de cobre, Ahmed et al., (2004).

Tabela 4.6.6 –Magnetização teórica, magnetização de saturação, magnetização experimental em termos de magnétons de Bohr e a porcentagem de fase ferrita formada para as quatro composições sinterizadas a 1000, 1050 e 1100°C/3h.

Temperaturas (°C)	Ferritas	Magnéton de Bohr ( $\mu_B$ )	$M_S$ (emu/g)	M exp em termos de $\mu_B$	% de fase ferrita
1000	P	6,24	82,26	3,50	100
	A-I	5,4	60,71	2,56	79,8
	A-II	6,36	66,11	2,83	100
	A-III	5,45	69,84	2,99	100
1050	P	6,24	75,40	3,21	100
	A-I	5,4	61,42	2,60	80,6
	A-II	5,86	69,44	2,97	100
	A-III	5,45	66,44	2,84	100
1100	P	6,24	78,60	3,34	100
	A-I	5,4	64,04	2,71	82,3
	A-II	5,86	88,37	3,78	96,5
	A-III	5,45	69,06	2,96	100

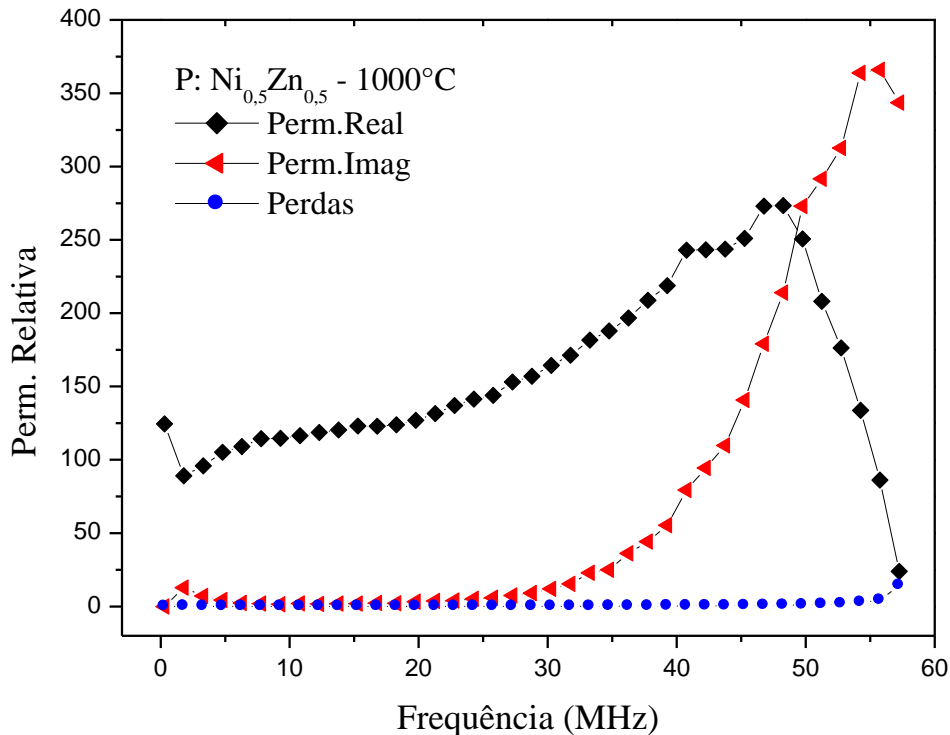
#### 4.7 PERMEABILIDADE E PERDAS MAGNÉTICAS

Nas Figuras 4.7.1, 4.7.2, 4.7.3 e 4.7.4 estão representadas as curvas da permeabilidade relativa em função da frequência para as composições P, A-I, A-II e A-III sinterizadas a 1000°C/3h. De acordo com a literatura, a temperatura e o tempo de sinterização são dois parâmetros cujos valores normalmente são estabelecidos de forma inversamente proporcional, sendo recomendado favorecer o parâmetro tempo em detrimento da temperatura.

O tempo foi determinado de forma que, na temperatura definida para a sinterização, possam ocorrer todas as reações de estado sólido para a formação da estrutura espinélio, sem, no entanto ocasionar crescimento dos grãos. Sendo assim, a composição P, Figura 4.7.1, mostra-se aplicável para frequências próximas de 55 MHz, onde a parte imaginária da permeabilidade ultrapassa o componente real e ocorre um aumento nas perdas. Este limite superior de frequência que o material atinge está relacionado com a iminência da mudança de um comportamento predominantemente indutivo do núcleo toroidal, para um modelo

resistivo, o qual normalmente apresenta também altos valores de constante dielétrica (PEELAMEDU et al., 2003; THAKUR; SINGH 2003) e as perdas em correntes lateral ou Foucault são consideráveis, além das perdas de histerese.

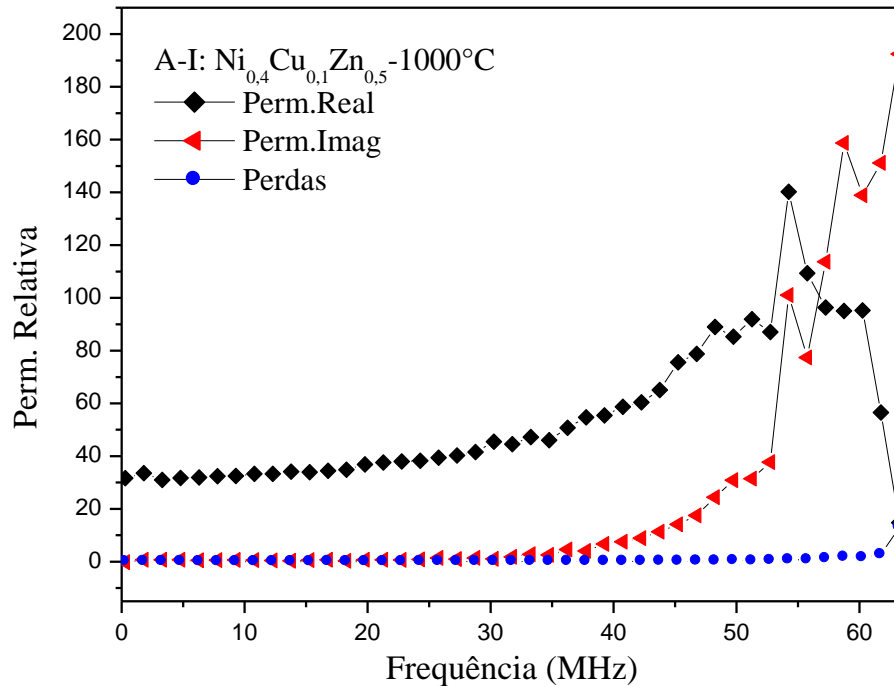
Figura 4.7.1 – Resposta de frequência de composição P a 1000°C/3h.



Esta composição, P, apresenta por MEV (Figura 4.5.2) um tamanho médio de grãos por volta de 5 $\mu$ m. Isto implica em uma maior quantidade de contornos de grãos, relativo aos materiais conhecidos que têm grãos entre 10-15 $\mu$ m. Estas regiões de contorno apresentam grande quantidade de defeitos.

Para a composição A-I, Figura 4.7.2, a resposta de frequência esteve numa região muito próxima da anterior com uma pequena melhora, justamente por influência do tamanho médio dos grãos, analisados por MEV (Figura 4.5.3), em cerca de 0,5-1  $\mu$ m, implicando em mais regiões de fronteiras intergranulares e, conseqüentemente, maiores concentrações de defeitos.

Figura 4.7.2 – Resposta de frequência de composição A-I a 1000°C/3h.



A análise do sistema P apresentou interseção entre as curvas de permeabilidade real e imaginária por volta de 50 MHz, enquanto a A-I apresenta este aspecto em torno de 60 MHz, num limite um pouco maior que o material anterior. A diminuição da concentração de níquel com o aumento de cobre causa uma alteração mais intensiva na composição P.

Para as composições A-II e A-III, Figura 4.7.3 e Figura 4.74, que apresenta por MEV (Figura 4.5.4) tamanhos entre 1-2  $\mu\text{m}$ , observa-se a menor resposta em frequência apresentada.

As composições P, A-II e A-III apresentam por DRX fase única de estrutura cúbica espinélio (Figura 4.3.2). A composição A-I apresentou 20,2% de hematita, podendo ser uma das causas possíveis para uma frequência tão baixa.



Figura 4.7.3 – Resposta de frequência de composição A-II a 1000°C/3h

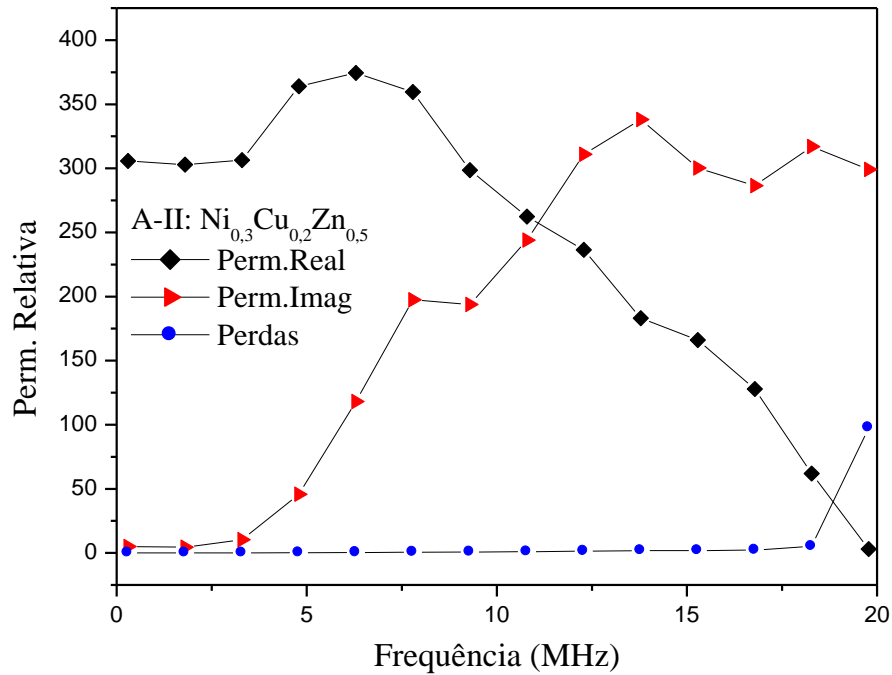
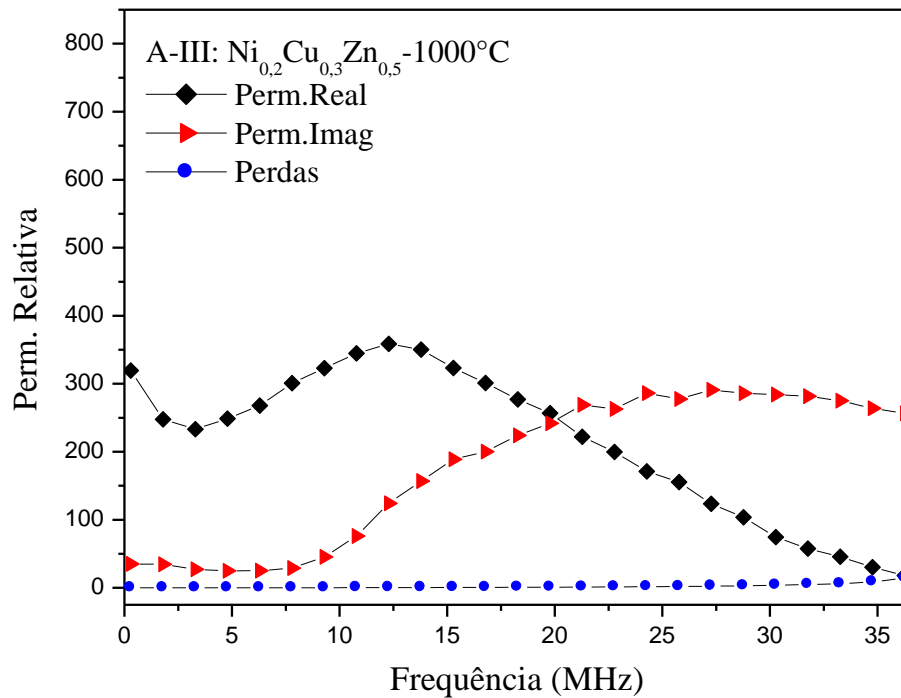


Figura 4.7.4 – Resposta de frequência de composição A-III a 1000°C/3h

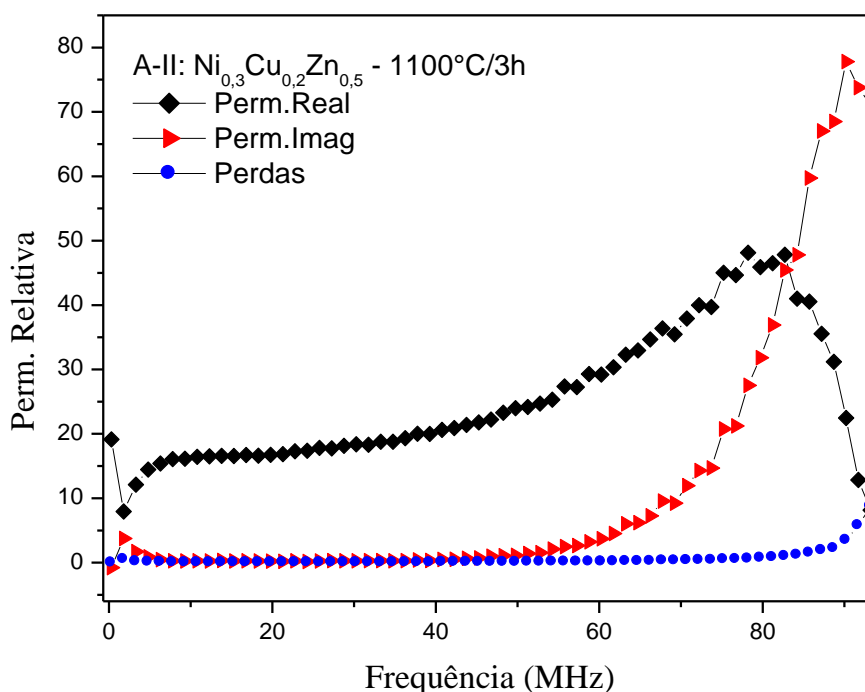


Para a composição A-II, sinterizada a 1100°C/3h (Figura 4.7.5), o limite de frequência foi superior às demais composições sinterizadas a 1000°C/3h. A amostra A-II mostra-se aplicável para operações em frequências mais elevadas em relação às demais.

Esta composição, A-II, apresenta por MEV (Figura 4.5.7) tamanho de grãos por volta de 5-10  $\mu\text{m}$ . Isto implica em uma menor quantidade de contornos de grãos, regiões estas, que apresentam grande concentração de defeitos e causam correntes parasitas.

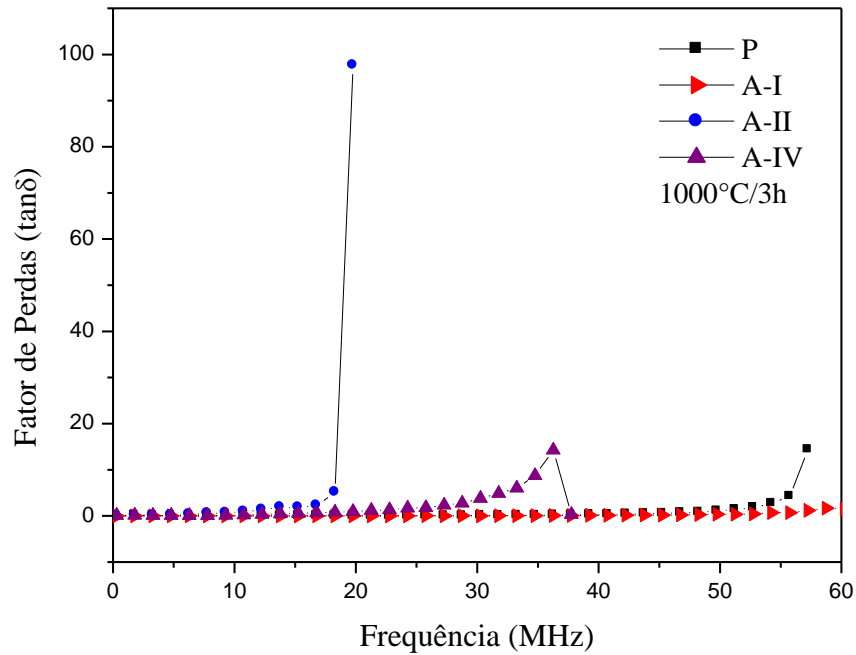
A morfologia da microestrutura desta composição contribuiu para que a amostra alcance valores mais elevados de resistividade elétrica (VERMA et al., 1999), o que proporciona um patamar mais tardio em excitações eletrônicas alternadas para que esse material apresente condutividade elétrica associada, portanto, com o aumento da constante dielétrica, como já estudado por alguns pesquisadores (PEELAMEDU et al., 2003).

Figura 4.7.5 – Resposta de frequência de composição A-II a 1100°C/3h.



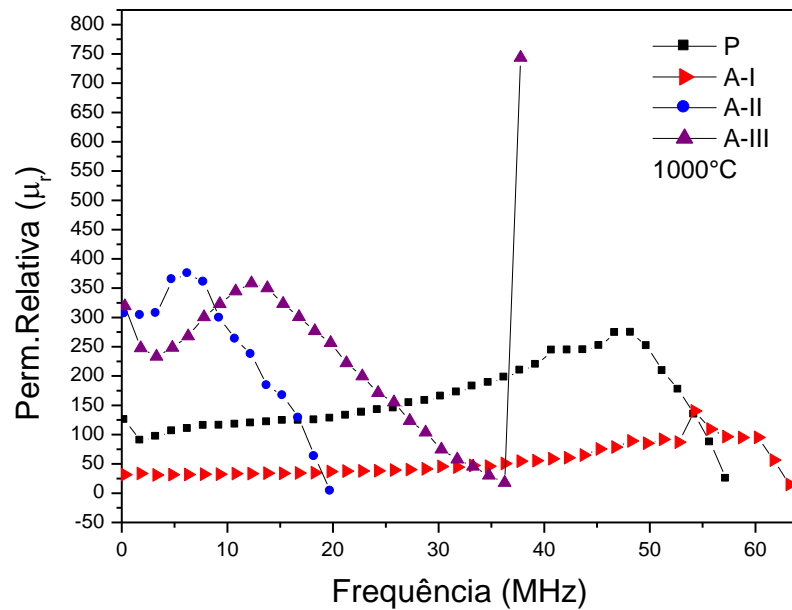
Analisando o fator de perdas das quatro concentrações, Figura 4.7.6, nota-se que a amostra A-II apresenta a maior perda entre as demais na faixa de frequências de 1 MHz até 20 MHz. As composições A-I e P mantêm-se como as mais estáveis, enquanto A-III já apresenta uma tendência de aumento de perdas a partir de 25 a 40 MHz.

Figura 4.7.6 – Fator de perdas versus frequência das composições P, A-I, A-II e A-III a 1000°C/3h.



Quanto à permeabilidade das amostras, Figura 4.7.7, há um destaque para as amostras A-II e A-III tendo maiores valores, em torno de 7-15 MHz, enquanto as demais apresentam semelhanças nessa região.

Figura 4.7.7 – Permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ) em função da frequência das composições P, A-I, A-II e A-III a 1000°C/3h.

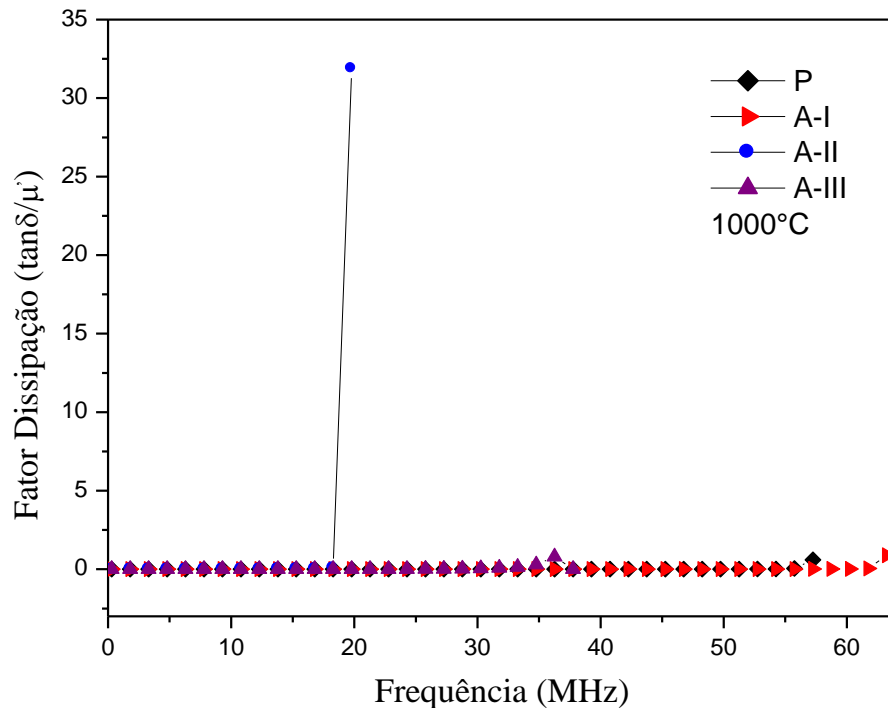


As composições AII e A-III não apresentaram porosidade intragranular ao se observar sua microestrutura por MEV (Figura 4.5.4). É possível que os poros intragranulares presentes nas amostras P e A-I (Figuras 4.5.2 e 4.5.3) atuem como agentes fragmentadores de grãos e mesmo elas apresentando maiores tamanhos médios de grãos, implicando num maior domínio magnético, não se comportam favoravelmente à formação de macrodomínio, o que as levariam para níveis maiores de magnitude de permeabilidade. Além disso, alguns autores (KONDO et al., 2003) já discutiram isso para as ferritas de Ni-Zn, indicando que a distância entre paredes de domínios diminuem substancialmente quando grãos grandes se comportam como fragmentos devido à porosidade.

Finalmente, quanto ao fator de dissipação obtido para cada composição, Figura 4.7.8, nota-se que a ordem de grandeza é de  $10^{-1}$  e segue a mesmo comportamento do fator de perdas, em que a amostra A-II apresenta perdas superiores às demais.

O fator de dissipação, que representa o somatório das perdas ([www.kayelaby.npl.co.uk/general\\_physics](http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics)), engloba as perdas por corrente lateral (Foucault), por histerese e perdas residuais, as quais está última pouco contribui por que são materiais macios e de baixa coercitividade.

Figura 4.7.8 – Fator de dissipação versus frequência das composições P, A-I, A-II e A-III a 1000°C/3h



Assim, como visto, quanto maior o tamanho de grão, menor será a área de contorno de grão e mais fácil será o deslocamento da parede de domínio; conseqüentemente, maior será a magnetização e a permeabilidade. Dessa forma, tanto a permeabilidade quanto a magnetização apresenta uma dependência direta com o tamanho do grão. A porosidade intergranular (no contorno do grão) também é indesejável, pois esta também impede o movimento da parede de domínios comprometendo essas propriedades. Porém, deve-se ressaltar também que a magnetização e a permeabilidade dependem da característica intrínseca do material, sendo, portanto, dependentes da composição e distribuição dos cátions na rede espinélio.

Os parâmetros campo coercitivo e perdas foram um indicativo que o aumento da concentração de cobre favorece a produção de dispositivos magneticamente moles ou de alta permeabilidade.

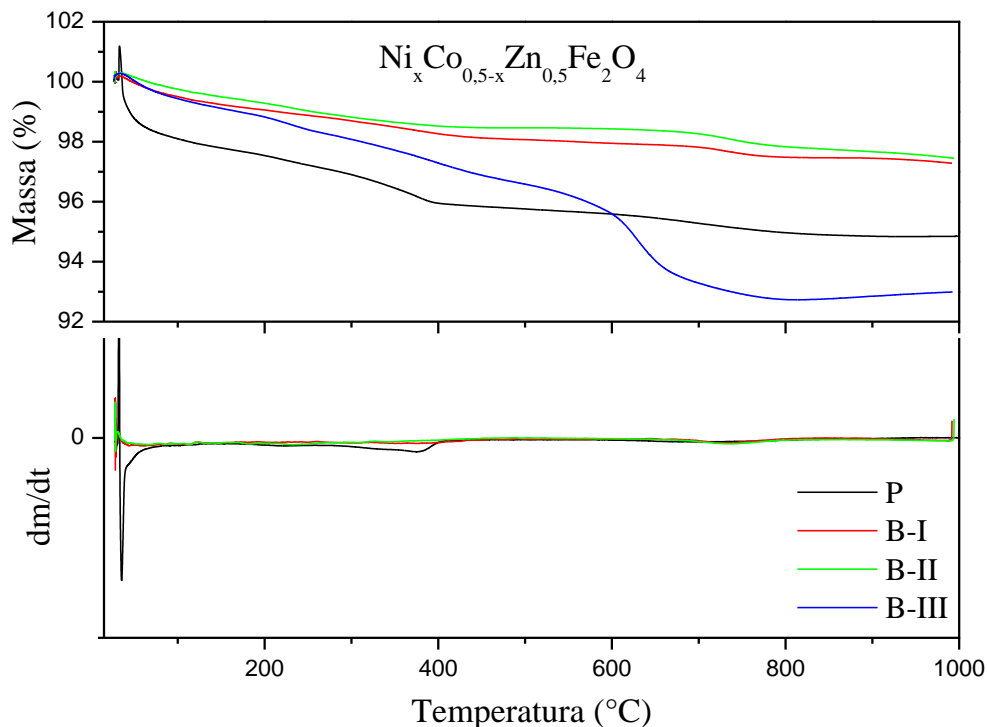
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES – FAMÍLIA B ( $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 0,3$ ))

### 5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Na Figura 5.1.1 pode ser observada as curvas termogravimétricas das amostras da família B, denominada de P, B-I, B-II e B-III que representam respectivamente, as ferritas  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}$ ,  $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}$ ,  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}$  e  $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}$  nas razões estequiométricas  $\text{Ni}_x\text{Co}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , para  $0,5 \leq x \leq 0,2$ . As análises térmicas realizadas nas amostras calcinadas a  $350^\circ\text{C}/3\text{h}$  mostram informações semelhantes sobre o mecanismo de decomposição, salvo por algumas individualidades observadas para cada ferrita. Para as amostras P, B-I e B-II, observam-se características semelhantes, podendo ser analisadas conjuntamente. As mesmas apresentam estágios degradativos divididos em três etapas. A primeira etapa de degradação ocorre à temperatura ambiente até  $250^\circ\text{C}$ . Este início de decomposição é atribuído a saída de água residual e/ou estrutural, o material da análise já havia sido calcinado a  $350^\circ\text{C}$ , portanto a perda de massa é atribuída à saída de água estrutural ou reabsorvida pelo material, uma vez que o mesmo foi acondicionado em temperatura ambiente, o que facilita a adsorção de água. O segundo estágio degradativo ocorre entre as temperaturas de 250 e  $400^\circ\text{C}$ , sendo esta decomposição atribuída à saída de orgânicos voláteis tais como:  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , e  $\text{H}_2$ . A terceira etapa de degradação ocorre em maior intervalo de temperaturas, entre 550 e  $800^\circ\text{C}$ , esta etapa está relacionada à volatilização dos últimos traços de matéria orgânica ainda existente no material e a formação da fase 100% cristalina.

A curva TGA da amostra B-III apresenta características de decomposição semelhantes à das demais composições. A primeira etapa de degradação ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente  $200^\circ\text{C}$  estando relacionada à volatilização de moléculas de água reabsorvida no material, considerando que a análise foi feita no material calcinado a  $350^\circ\text{C}$ . A segunda etapa de degradação apresenta uma perda de massa mais acentuada entre 200 e  $500^\circ\text{C}$ , 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, comprovada por difração de raios X.

Figura 5.1.1 – Análise termogravimétrica das ferritas de composição P, B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3,5h.



O rendimento cerâmico obtido para cada ferrita é destacado na Tabela 5.1.1. Pode-se perceber, de acordo com os resultados observados na tabela, que a amostra B-III apresenta o menor rendimento cerâmico, aproximadamente 92,7%. As amostras P, B-I e B-II apresentaram rendimento cerâmico de 95,0; 97,5 e 97,8%, respectivamente. A amostra B-III teve a decomposição de sua matéria orgânica mais rápida em relação às demais, o que pode estar associado à uma concentração molar de cobalto maior. A concentração maior de cobalto pode ter favorecido na referida ferrita o aumento da 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

<b>Amostras</b>	<b>Rendimento Cerâmico (%)</b>
<b>P</b>	95,0
<b>B - I</b>	97,5
<b>B - II</b>	97,8
<b>B - III</b>	92,3

## 5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A Figura 5.2.1 mostra as análises de infravermelho na faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  das amostras P, B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C. Analisando os espectros pode-se observar um comportamento semelhante para as três composições. Tarte (1990) na sua interpretação, afirmou que os espectros vibracionais de um sólido devem ser considerados pelas propriedades de simetria das bandas vibracionais ou deve-se tentar relacionar as frequências das amostras. Uma banda larga é observada em aproximadamente 3410  $\text{cm}^{-1}$  estando relacionada a estiramentos de grupos  $\text{OH}^-$  dos citratos precursores e de moléculas de água adsorvida no sistema durante a estocagem do material. Uma banda de absorção em 1640 e 1050  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de deformação H-O-H e à presença de hidroxilas. De acordo com Nakamoto (1997), é possível distinguir entre a água e a hidroxila, devido às bandas de vibração de deformação na região de 1600  $\text{cm}^{-1}$ , para a água, enquanto que para o complexo hidroxila-metal, M-OH, exibe um modo vibracional em torno de 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Neste trabalho a vibração em torno de 1050  $\text{cm}^{-1}$  apresentou-se discreta, com intensidade bem pequena. Confirmado essa informação, o modo vibracional hidroxila-cobalto (Co-OH) foi observado por Predoana (2007), na região em torno de 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Isto é uma evidência de uma grande quantidade de moléculas de água adsorvidas na superfície do pó. Em aproximadamente 2330  $\text{cm}^{-1}$  observa-se a deformação de moléculas de  $\text{CO}_2$ . O estiramento C=O do grupo carboxilato ( $\text{CO}_2^-$ ) é observado por volta de 1380  $\text{cm}^{-1}$ .

As bandas na região entre 1000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$ , correspondendo aos estiramentos vibracionais dos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura cúbica ferrimagnética. O estiramento mais intenso ocorre geralmente no intervalo entre 600-500  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo às vibrações intrínsecas do metal nos sítios tetraédricos



( $M_{tetraédrico} \leftrightarrow O$ ). Outro estiramento menos intenso ocorre, geralmente, por volta de 450 – 385  $\text{cm}^{-1}$ , estando relacionado às vibrações do metal nos sítios octaédricos ( $M_{octaédrico} \leftrightarrow O$ ). 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 (PESSOA, 2009).

Nas análises de infravermelho deste trabalho não é possível a visualização da banda referente à vibração do metal no sítio octaédrico, uma vez que as análises foram realizadas na faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . O estiramento do metal no sítio tetraédrico é visualizado através de uma banda em aproximadamente 596  $\text{cm}^{-1}$ . Allen e Paul (1995) realizaram estudos sobre espectroscopia de infravermelho de vários compostos com estrutura espinélio, sendo que todos se encontram em uma região de 1000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 5.2.1 – Espectroscopia na região do infravermelho para as amostras de composição P, B-I, B-II e B-III.

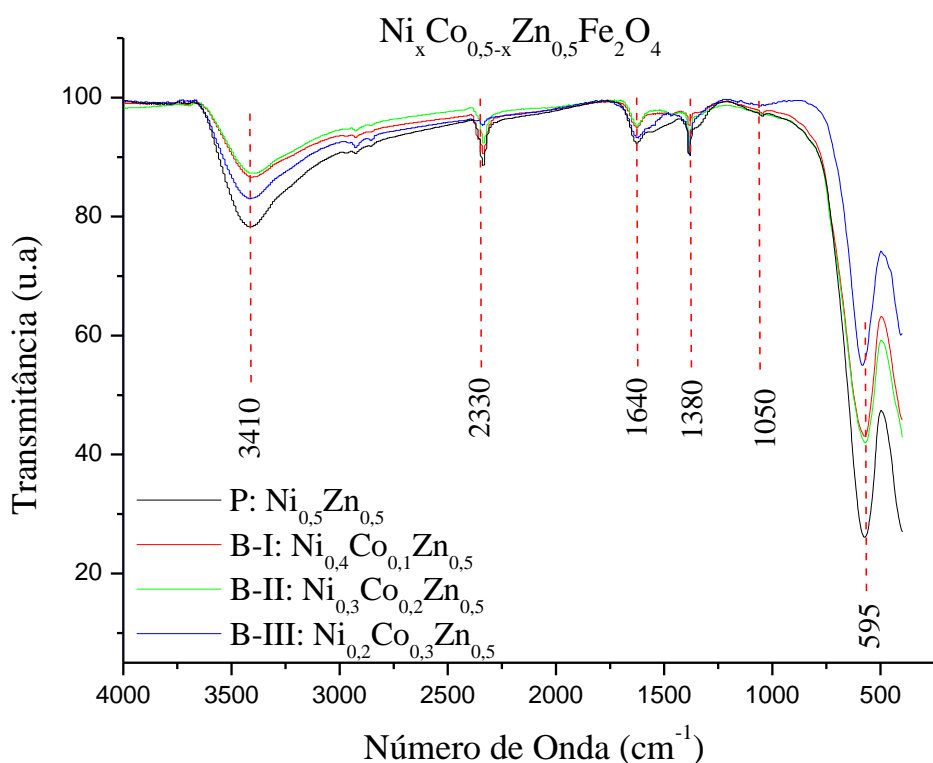


Tabela 5.2.1 indica os estiramentos e deformações encontradas nos espectros e suas respectivas atribuições.

Tabela 5.2.1 – Relação entre as regiões espectroscópicas onde foram encontradas as bandas de infravermelho e suas respectivas atribuições (SILVERSTEIN et al., 1998; PESSOA, 2009).

<b>N° de Onda (cm<sup>-1</sup>)</b> <b>(observado neste trabalho)</b>	<b>Atribuição</b>	<b>N° de Onda (cm<sup>-1</sup>)</b> <b>(literatura)</b>
~3410	v O-H	3600 – 3200
~2330	δ CO <sub>2</sub>	2900 – 1450
~1640	δ H-O-H	1645
~1380	v CO <sub>2</sub>	1560 - 1350
~595	$M_{tetraédrico} \leftrightarrow O$	600 – 550
Não observado	$M_{octaédrico} \leftrightarrow O$	450 – 385

*v: estiramento, δ: deformação axial*

### 5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

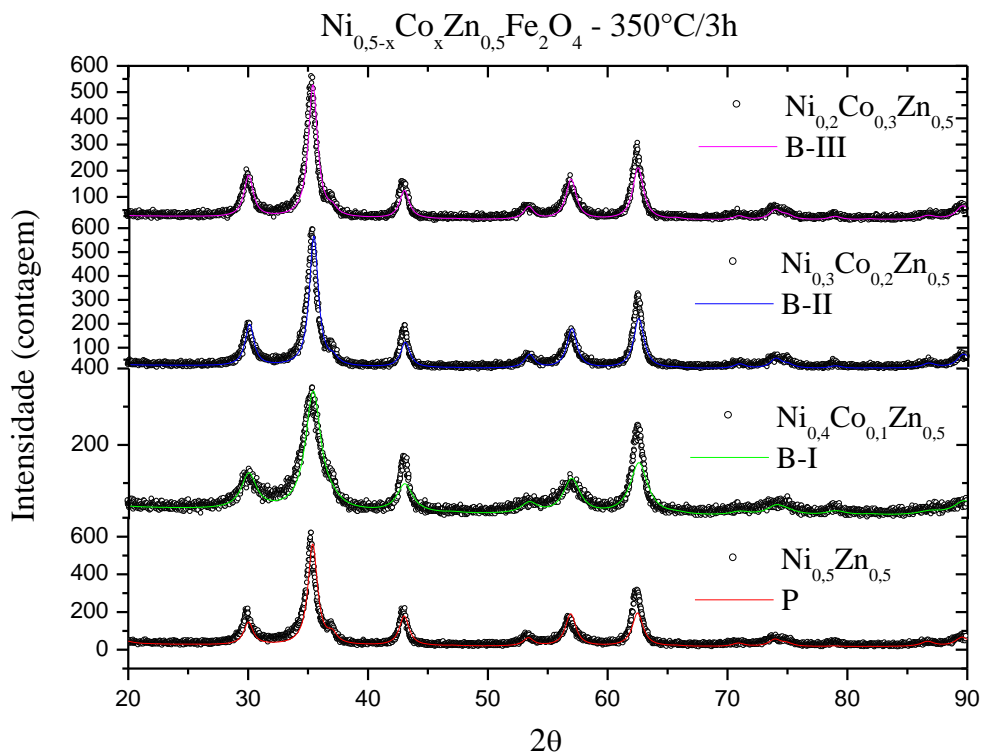
As ferritas de composição P, B-I, B-II e B-III foram analisadas quanto à estrutura cristalina por padrão de difração de raios X. A Figura 5.3.1 mostra os difratogramas de raios X das amostras P, B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h. Pode-se observar picos referentes à estrutura espinélio em todas as amostras, os quais foram obtidos com sucesso pelo método proposto. As fases encontradas foram indexadas após análise e correlação com fichas JCPDS 52-0278 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para o espinélio Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Nesta temperatura todas as composições apresentam formação única do tipo espinélio, caracterizada pelo pico principal da fase cúbica em  $2\theta = 35,5^\circ$ .

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. Na Tabela 5.3.1 observa-se os dados obtidos a partir do refinamento. Os valores médios de cristalitos foram 11,28; 7,10; 12,34 e 11,96 para as ferritas P, B-I, B-II e B-III, respectivamente. De acordo com os picos de difração de raios X, a amostra B-II, mostrou picos bem definidos em relação às outras duas composições, o que justifica maior tamanho de cristalito. O padrão de DRX da amostra B-III mostra picos mais

alargados, o que indica menor organização do sistema cristalino, e também menor tamanho do cristalito.

Figura 5.3.1 – Difratomogramas de raios X das ferritas de composições P, B-I, B-II e B-III 350°C/3h.



Conforme mencionado anteriormente, os parâmetros  $R_{\text{EXP}}$ ,  $R_{\text{W}}$ ,  $R_{\text{NW}}$ ,  $\text{Sig}$  e  $R_{\text{B}}$  são relativos ao progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e o calculado. Dentre eles, o  $\text{Sig}$ , chamado de índice de qualidade do refinamento (Goodness off fit) e o  $R_{\text{W}}$  são os de maior significância. Segundo Casagrande e Blanco (2005), o  $\text{Sig}$  inclui o número de variáveis sob refinamento, valores de  $\text{Sig} \leq 1,3$  são satisfatórios. O parâmetro  $R_{\text{W}}$  indica o número de convergências, são aceitáveis valores entre 10 e 20.

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

Ferrita	% de fase	Parâmetro de Rede (Å)	Tc (nm)	Rw	S
<b>P</b>	100	8.4028	11,28	19.23	1.38
<b>B – I</b>	100	8.384058	7,10	19.88	1.42
<b>B – II</b>	100	8.401484	12,34	19.21	1.31
<b>B – III</b>	100	8.399219	11,96	18.56	1.25

Na Figura 5.3.2 para as amostras P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1000°C/3h, observa-se que ao fornecer energia para o sistema, o material amorfo vai se organizando (aumento do efeito cinético) e tornando-se cristalino, havendo, portanto um aumento na cristalinidade com o aumento da temperatura em todos os difratogramas. De acordo com a análise de TGA, nesta temperatura toda a matéria orgânica remanescente dos citratos precursores foi decomposta, rendendo 100% de fase cristalina. As amostras foram calcinadas sem controle de fluxo, ou seja, a pirólise foi feita em ar controlando a velocidade de queima e resfriamento.

Pontes et al., (2010) sintetizou ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) pelo método do citrato precursor. A matéria orgânica foi degradada na temperatura de 400°C em atmosfera rica em  $\text{O}_2$ . A cristalização da cerâmica foi conduzida em temperaturas de calcinação entre 650 e 1050°C, revelando a presença de estrutura espinélio para todas as temperaturas, sem fases secundárias.

De acordo com o difratograma de raios X apresentado na Figura 5.3.2 pode-se observar a formação de fase única do tipo espinélio. Nenhuma das composições apresentou formação de fase deletéria, comum em altas temperaturas como visto na Figura 4.3.2. O diferencial usado neste trabalho foi o controle da taxa de resfriamento. As ferritas são muito sensíveis a variações bruscas de temperatura, daí a necessidade comprovada do controle de temperatura de resfriamento.

Na Figura 5.3.2 as linhas cheias correspondem ao refinamento de Rietveld para as amostras sinterizadas a 1000°C/3h. O refinamento quantificou as fases obtidas, confirmando a formação de 100% de fase única do tipo espinélio para as composições P, B-I, B-II e B-III. A Tabela 5.3.2 mostra os parâmetros extraídos do refinamento. Como já era esperado o tamanho dos cristalitos aumentam linearmente com 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 para as amostras P, B-I, B-II e B-III para a temperatura de sinterização de 1000°C/3h foram de 0,53; 0,397; 1,147 e 0,581  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Os tamanhos médios dos cristais concordam com os picos de raios X, ou seja, picos mais bem definidos justificam tamanhos de cristalitos maiores, existindo boa correlação no método de refinamento.

Figura - 5.3.2 – Difratogramas de raios X das ferritas de composições P, B-I, B-II e B-III 1000°C/3h.

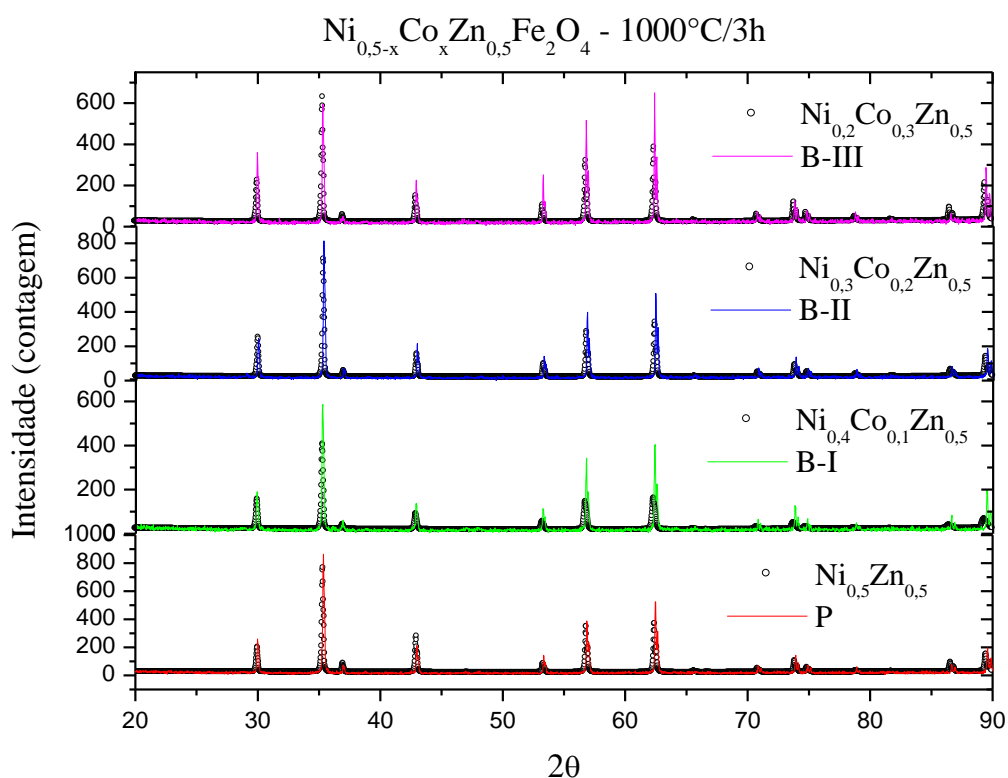


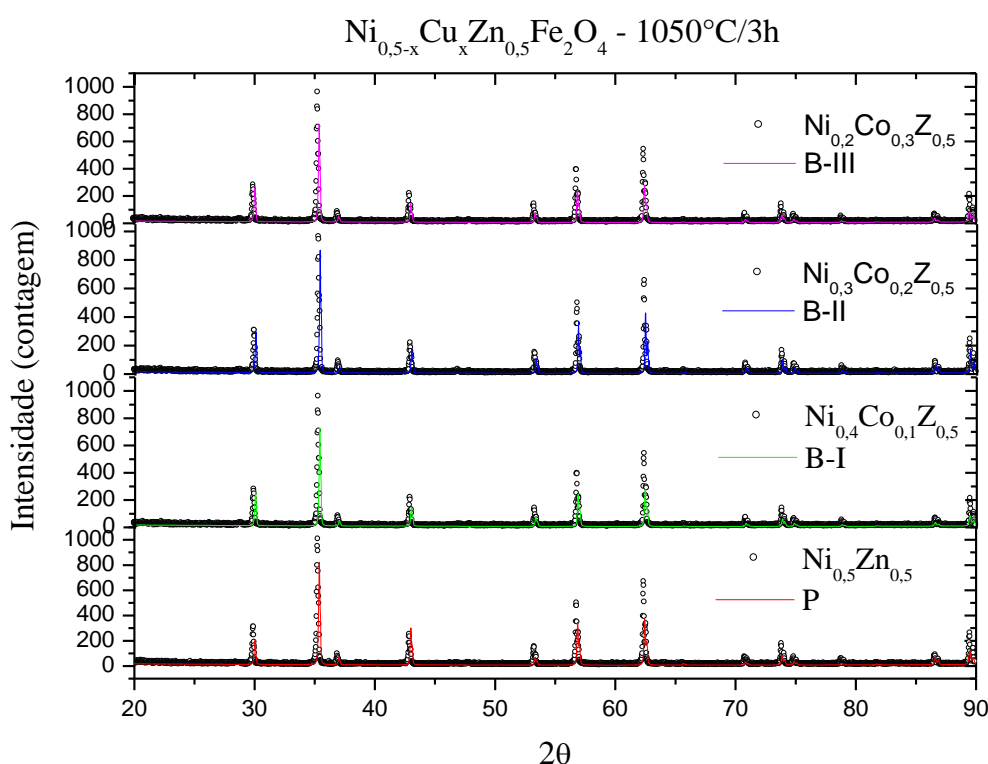
Tabela 5.3.2 – Dados do refinamento de Rietveld das ferritas P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1000°C/3h.

Ferrita	% de fase	Parâmetro de Rede (Å)	Tc ( $\mu\text{m}$ )	Rw	S
<b>P</b>	100	8.4016	0,48	29,50	1.50
<b>B – I</b>	100	8.4171	0,397	27.92	1.86
<b>B– II</b>	100	8.4076	1,147	20.97	1.56
<b>B– III</b>	100	8.4086	0,581	25.61	1.62

A Figura 5.3.3 mostra os difratogramas de raios X das amostras P, B-I, B-II e B-III, calcinadas a 1050°C/3h. As três composições apresentam fase única espinélio sem formação de fase secundária.

De acordo com as características atômicas do cobalto (raio atômico 0,75Å, valência +2) verifica-se que estes íons tendem a substituir os íons de ferro trivalentes que estão localizados nos sítios octaédricos na rede do espinélio cujo raio atômico é 0,64Å, valência +3.

Figura 5.3.3 – Difratogramas de raios X das ferritas de composições P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1050°C/3h.



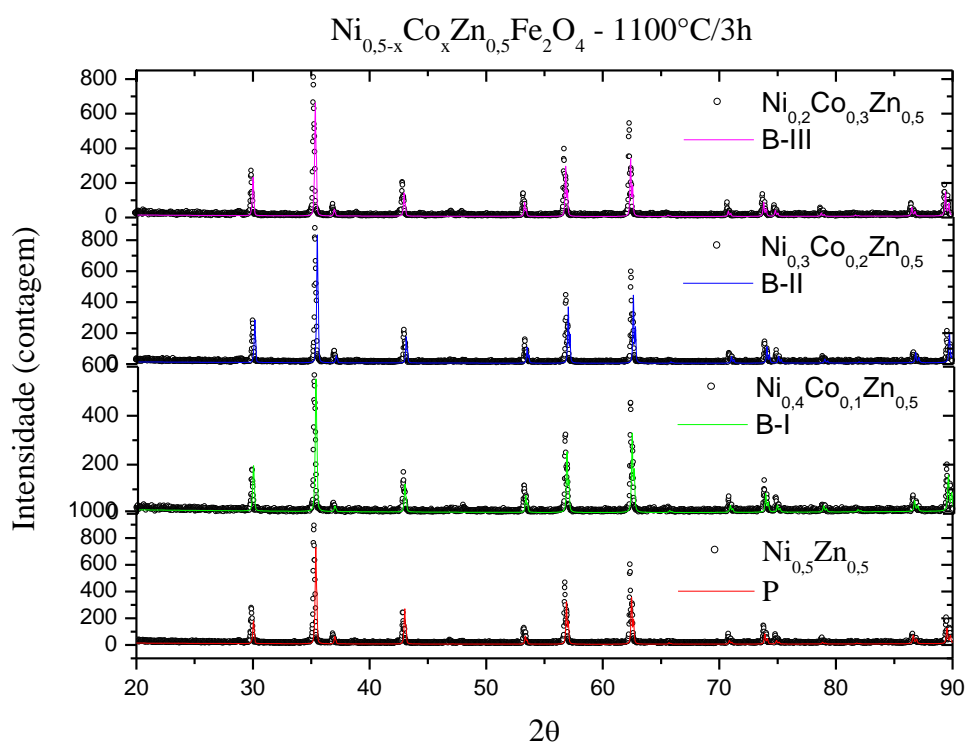
A Tabela 5.3.3 mostra os dados obtidos do refinamento de Rietveld das amostras P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1050°C/3h. Os tamanhos médios de cristalitos foram 0,72; 0,978; 3,338 e 1,230  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Nesta temperatura os tamanhos médios de cristalitos são da ordem de micrômetros, como já mencionado, este aumento é devido ao efeito de difusão entre os íons que ocorre em altas temperaturas. Quanto à amostra B-II essa apresenta maior tamanho de cristalito.

Tabela 5.3.3 – Dados do refinamento de Rietveld das ferritas P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1050°C/3h.

Ferrita	% de fase	Parâmetro de Rede (Å)	Tc (µm)	Rw	S
P	100	8.405111	0,72	29.28	1.38
B – I	100	8.407368	0,978	23.20	1.85
B– II	100	8.406463	3,338	29.52	1.71
B– III	100	8.414895	1,230	23.29	1.89

A Figura 5.3.4 mostra o difratograma de raios X das amostras de composição P, B-I, B-II e B-III, calcinadas a 1100°C/3h com os respectivos refinamentos de Rietveld. Novamente observa-se a formação de fase única do tipo espinélio sem formação de fase deletéria.

Figura 5.3.4 – Difratogramas de raios X das ferritas de composições P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1100°C/3h.



A Tabela 5.3.4 mostra os resultados obtidos do refinamento de Rietveld onde confirma-se a formação 100% da fase cúbica espinélio para as amostras P, B-I, B-II e B-III. Os tamanhos dos cristais diminuíram em relação à temperatura de 1050°C/3h passando a apresentar 0,72; 0,328; 1,148 e 0,581 µm para as composições P, B-I, B-II e B-III, respectivamente.

Os resultados de difração de raios X obtidos mostram que todas as composições desses pós apresentaram apenas a formação da fase cristalina espinélio inverso (JCPDS 52-0278), sem que fosse observada a presença de nenhuma outra fase, especificamente, hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), como foi relatada por outros pesquisadores (COSTA, 2002; SURESH & PATIL, 1994). Verifica-se que o aumento do teor de cobalto no sistema ocasiona uma crescente elevação na intensidade dos picos característicos da fase ferrita Ni-Co-Zn, indicando, assim, que os pós tornam-se mais cristalinos à medida que se aumenta a % em Mol do cobalto nos sistemas.

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

<b>Ferrita</b>	<b>% de fase</b>	<b>Parâmetro de Rede (Å)</b>	<b>Tc (µm)</b>	<b>Rw</b>	<b>S</b>
<b>P</b>	100	8.401841	0,72	29.11	1.43
<b>B – I</b>	100	8.390149	0,328	25.40	1.44
<b>B– II</b>	100	8.392537	1,148	24.29	1.44
<b>B– III</b>	100	8.403162	0,581	28,68	1.61

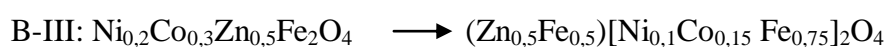
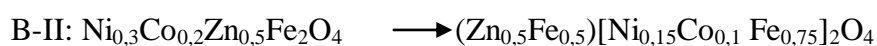
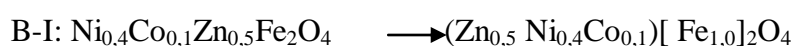
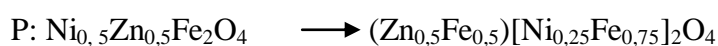
Na Tabela 5.3.5 estão dispostos os dados obtidos mediante a análise por Rietveld referente à ocupação dos cátions nos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura cúbica com grupo espacial Fd-3m1. As posições indicadas pelo Rietveld são apenas uma estimativa feita pelo *software*, precisando ser atrelada 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 por (Me<sup>2+</sup>)[Fe<sup>3+</sup>]O<sub>4</sub>. Em uma ferrita inversa os cátions substituintes assumem posições octaédricas, forçando a saída do ferro de posições octaédricas para posições tetraédricas, representadas da seguinte maneira, (Fe<sup>3+</sup>)[Me<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>]O<sub>4</sub>.



Tabela 5.3.5 – Parâmetros estruturais das amostras de composição P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1100°C/3h.

Átomos	Posições			Níveis de Ocupação		
	x	y	z	B-I	B-II	B-III
Fe (octaédrica)	0,62	0,62	0,62	1,0	0,75	0,75
Fe (tetraédrica)	0	0	0	0	0,5	0,5
Ni (octaédrica)	0,62	0,62	0,62	0	0,15	0,1
Ni (tetraédrica)	0	0	0	0,4	0	0
Zn (tetraédrica)	0	0	0	0,5	0,5	0,5
Co (octaédrica)	0,62	0,62	0,62	0	0,1	0,15
Co (tetraédrica)	0	0	0	0,1	0	0

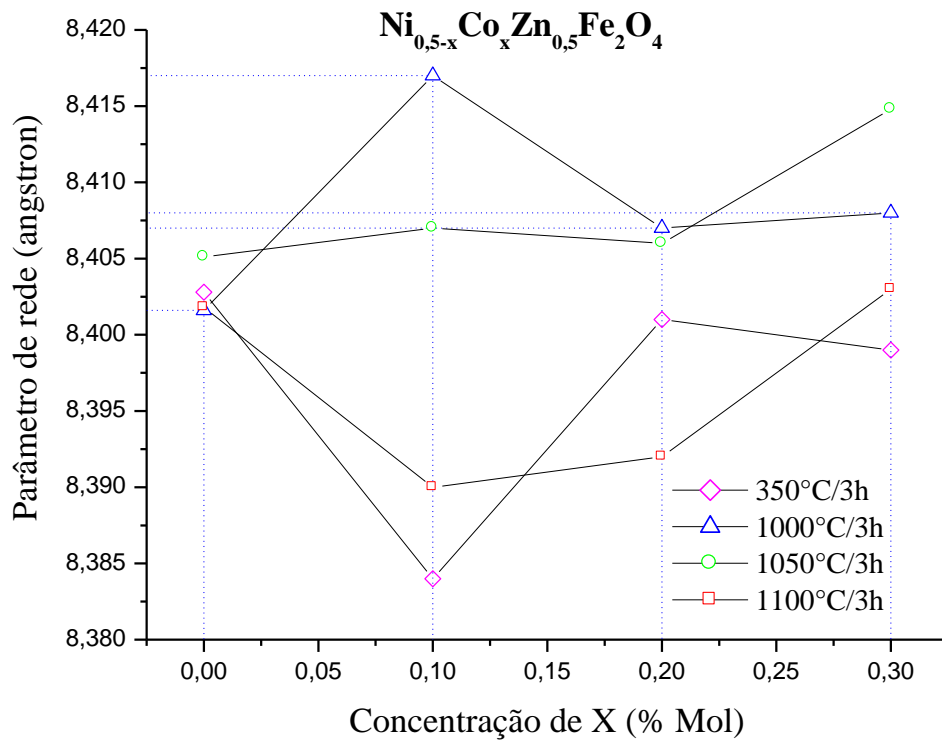
Portanto, a estrutura da fase ferrita para as composições B-I, B-II e B-III são:



Ocupando os sítios tetraédricos, os elementos dentro dos parênteses, 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. Dessa forma, torna-se 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.

Figura 5.3.5 mostra o gráfico da comparação entre o parâmetro de rede e as composições estudadas P, B-I, B-II e B-III. Observa-se uma tendência de crescimento do parâmetro de rede, pois só a amostra com concentração 0,10 mol de  $\text{Co}^{+2}$  apresenta um excessivo aumento em relação às demais concentrações. Este comportamento não linear não foi observado para as amostras dopadas com cobre na Figura 4.3.5.

Figura 5.3.5 – Parâmetro de rede (a) em função da composição da concentração de X das composições P, B-I, B-II e B-III calcinadas e sinterizadas.



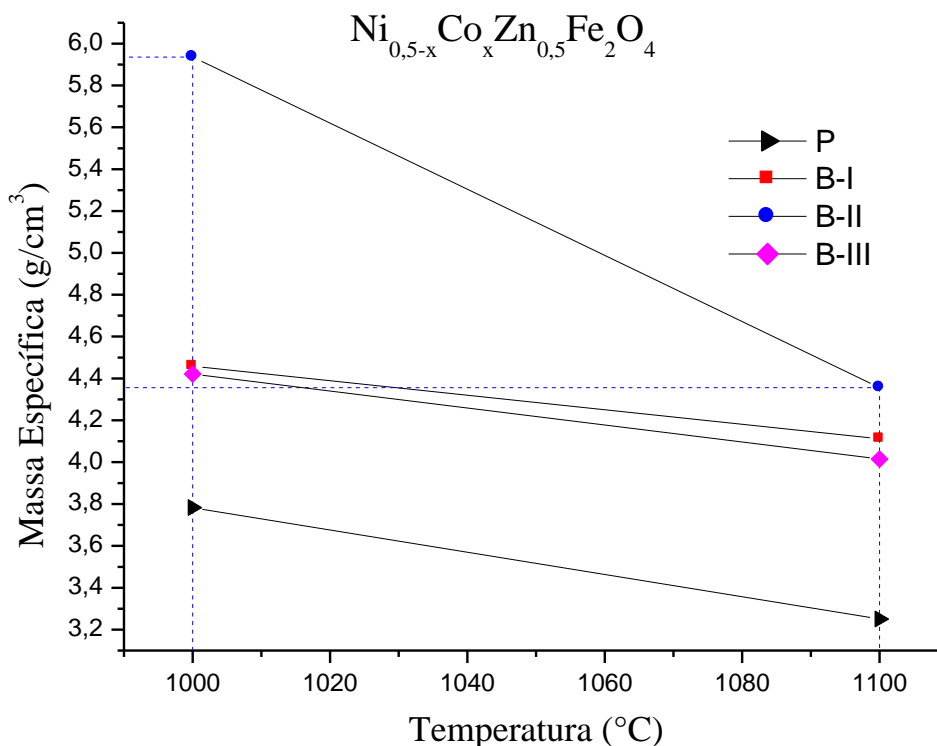
#### 5.4 DENSIDADE APARENTE

As medidas de densidade aparente das composições P, B-I, B-II e B-III, Figura 5.4.1, mostra a diminuição da densidade com o aumento da temperatura de sinterização.

Essa diminuição da densidade aparente ocorre devido ao raio iônico do zinco ser aproximadamente 13,5% maior que o raio do cobalto e níquel, provocando um aumento no volume da estrutura (MOURA, 2008), mais considerável do que o aumento do sistema, mesmo o zinco tendo sua massa molar superior à do níquel e cobalto.

Porém fatores macroscópicos também influenciam na densidade das amostras tais como: porosidade, trincas e outras falhas advindas da sinterização onde o processo de retração volumétrica não seja uniforme.

Figura 5.4.1 – Densidade aparente versus temperatura de sinterização das composições B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1000 e 1100°C/3h.

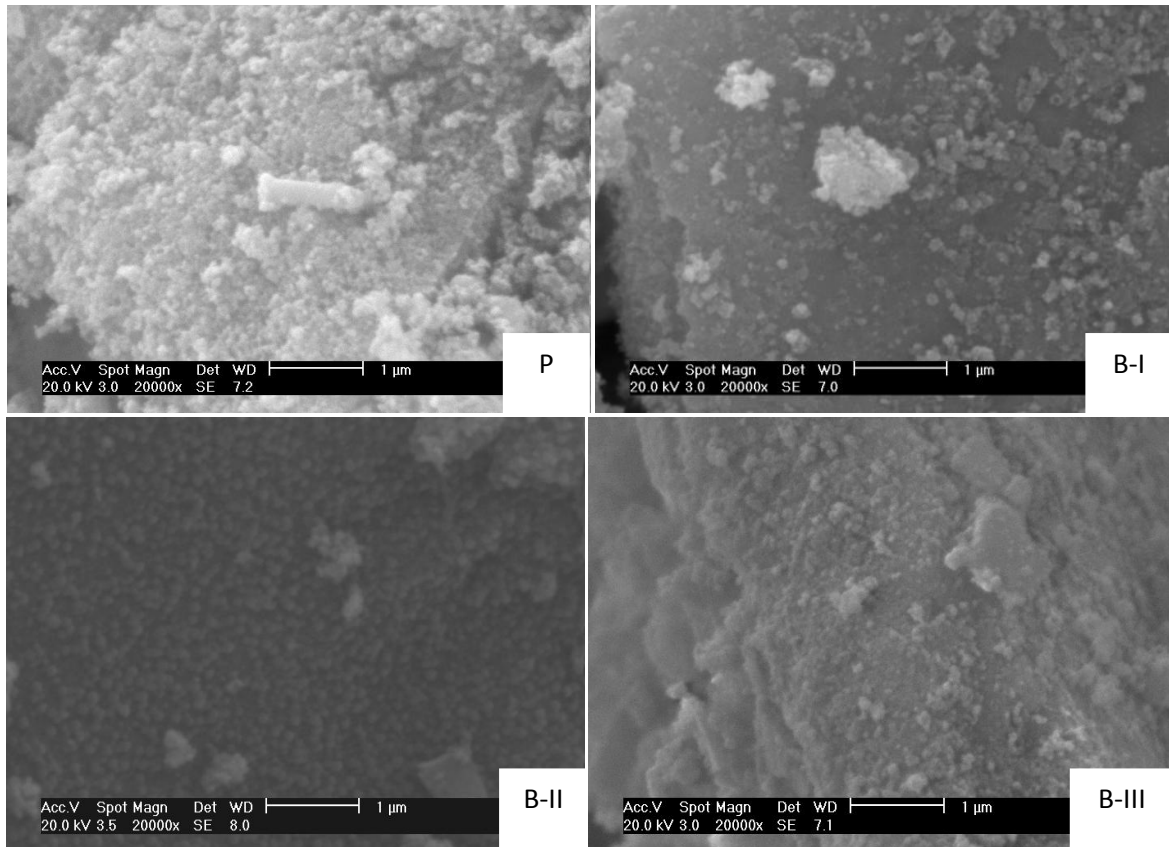


Dessa forma, observa-se que o aumento da temperatura é predominante na densificação da estrutura, enquanto essa concentração não influencia no processo de difusão iônica e conseqüentemente na densificação da ferrita.

## 5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

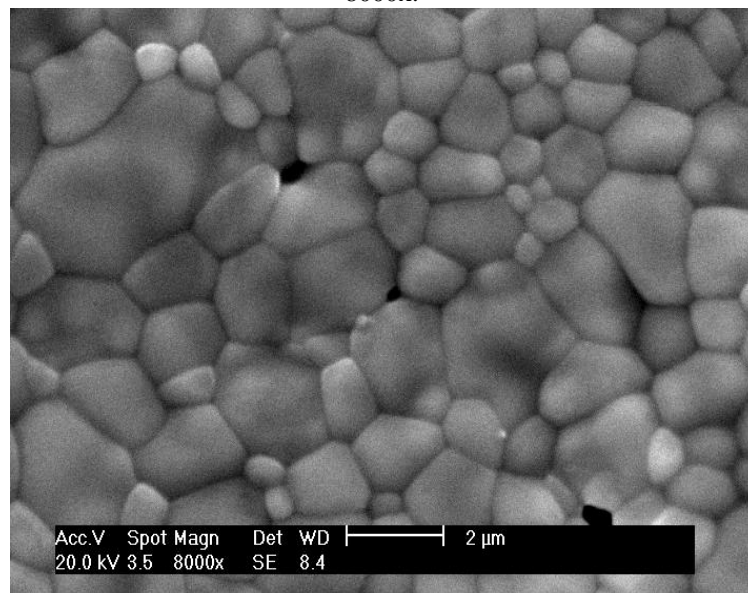
A seguir, na Figura 5.5.1, têm-se apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura com ampliação de 20000x das composições calcinadas a 350°C/3h. As micrografias eletrônicas de varredura dos materiais apresentam morfologia homogênea com partículas da ordem de 20 nm contendo fase cristalina, para todas as composições, constituída de nanocristais de ferrita espinélio, como visto na Figura 5.3.1. Por meio da micrografia podemos observar a formação de aglomerados fracos (fácil desaglomeração) de aspecto poroso com morfologia irregular e constituído de pequenas partículas.

Figura 5.5.1 – Micrografias eletrônicas de varredura das composições P, B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h sob ampliação de 20000x.



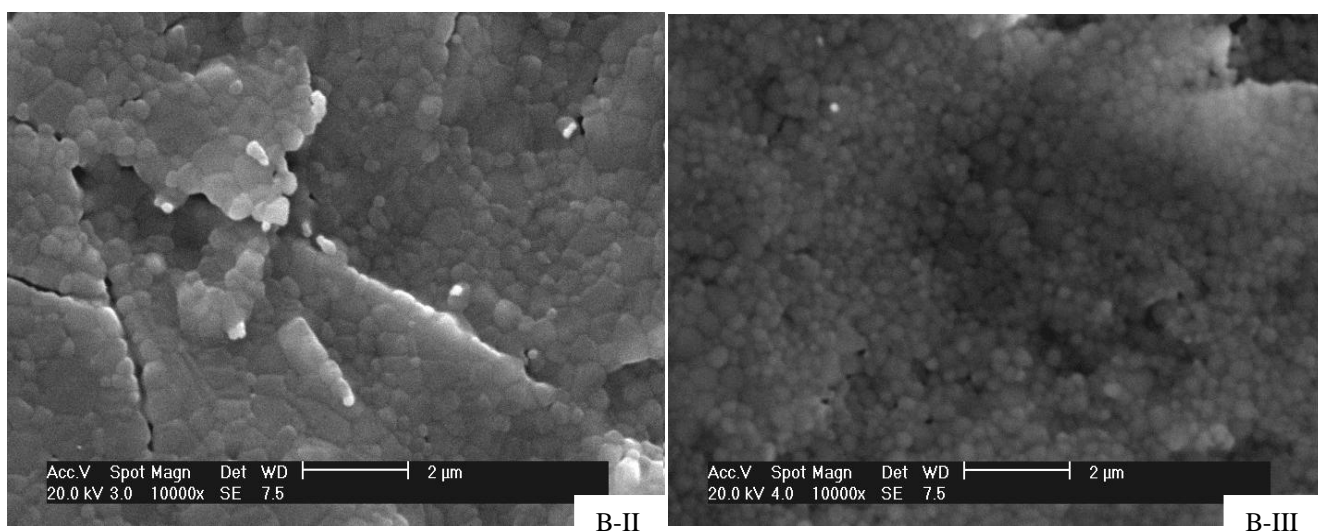
Após sinterizadas em 1000°C/3h foram obtidas micrografias eletrônicas de varredura, Figura 5.5.2 e 5.5.3, com ampliação de 8000x e 10000x das composições. Para B-I, na Figura 5.5.2, nota-se que os grãos apresentam-se em torno de 1 μm, contendo apenas fase cristalina.

Figura 5.5.2 – Micrografia eletrônica de varredura da composição B-I sinterizada a 1000°C/3h sob ampliação de 8000x.



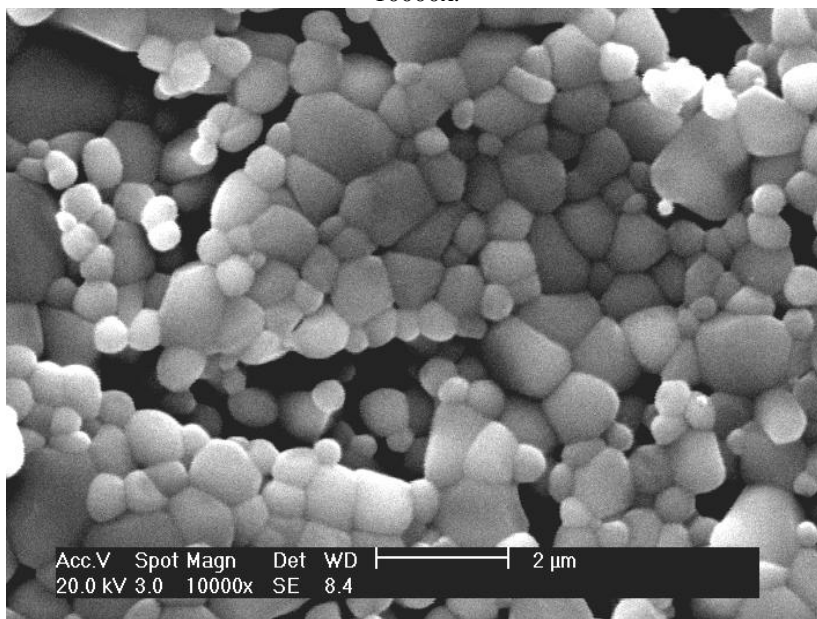
As amostras B-II e B-III na Figura 5.5.3 apresentam, de acordo com as micrografias, tamanhos de cristalito por volta de 1 e 0,5  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Observa-se morfologia homogênea e esférica, formando macroaglomerados, atribuída a alta energia de atração superficial das partículas. Os aglomerados são constituídos por nanocristais que, por força de Van de Waals, permanecem unidas formando uma profusão de partículas. Conforme o refinamento de Rietveld, os cristais das composições B-II e B-III apresentaram, nesta temperatura de calcinação, tamanho médio de 1,147 e 0,581  $\mu\text{m}$ , concordando com a análise de microscopia.

Figura 5.5.3 – Micrografia eletrônica de varredura da composição B-II e B-III sinterizada a 1000°C/3h sob



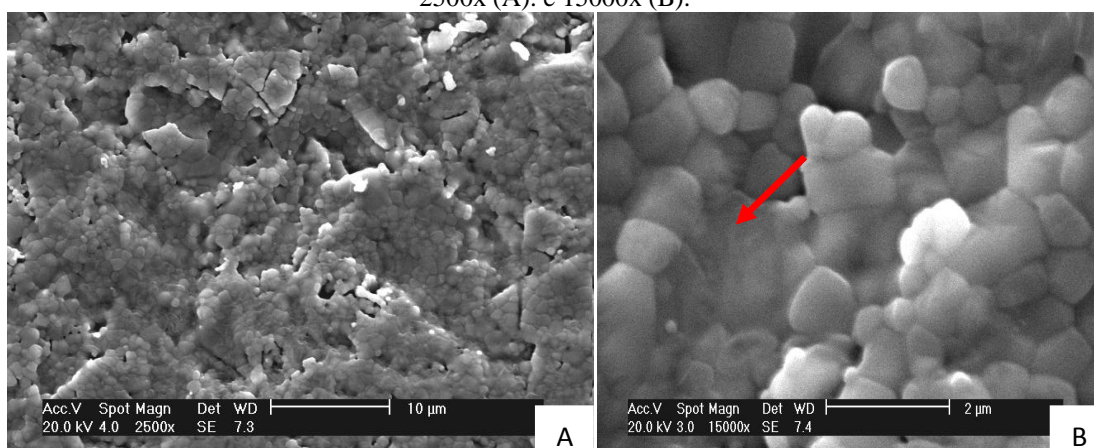
A Figura 5.4.4 apresenta a micrografia da composição B-I sinterizada a 1100°C/3h. Pode-se observar por meio da micrografia a formação de aglomerados com formatos de blocos porosos (não densos) irregulares, constituídos por partículas finas com porosidade interpartículas. Caracterizações definem aglomerado como mole ou friável (constituídos por ligações fracas), de fácil desaglomeração. Pode-se observar tamanho por volta de 1  $\mu\text{m}$  concordando com o refinamento de Rietveld na Tabela 5.3.4.

Figura 5.5.4 – Micrografia eletrônica de varredura da composição B-I sinterizada a 1100°C/3h sob ampliação de 10000x.



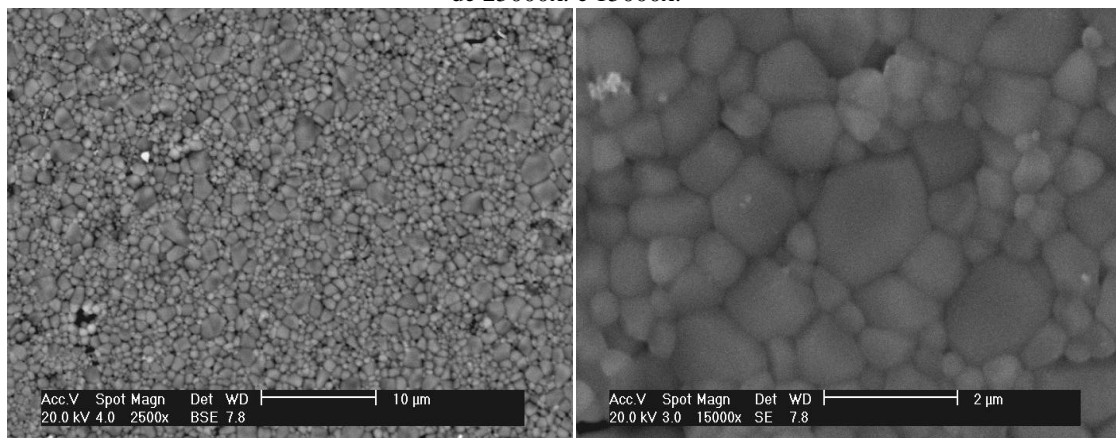
Na Figura 5.5.5 para a composição B-II, sinterizada a 1100°C/3h, observa-se morfologia uniforme com tamanho de partículas irregulares de aproximadamente 1μm, também concordando com o refinamento de Rietveld, que calculou um tamanho médio de 1,148 μm. Observa-se uma diferença na foto com relação ao arranjo dos grãos para a composição B-I. Essa diferença pode estar relacionada à formação da fase líquida, atribuída ao zinco, melhor visualizada na Figura 5.5.5 B.

Figura 5.5.5 – Micrografia eletrônica de varredura da composição B-II sinterizada a 1100°C/3h sob ampliação de 2500x (A). e 15000x (B).



A Figura 5.5.6 mostra a micrografia da amostra B-III, calcinada a 1100°C/3h. De acordo com a análise observa-se uma micrografia abnormal, formando partículas de formato irregular. De acordo com o refinamento por Rietveld os cristalitos atingem tamanhos médios de 0,581 μm (Tabela 5.3.4).

Figura 5.5.6 – Micrografia eletrônica de varredura da composição B-III sinterizada a 1100°C/3h sob ampliação de 25000x. e 15000x.



## 5.6 CICLOS DE HISTERESE

A Figura 5.6.1 exibe a dependência da magnetização ( $M$ ) em função do campo magnético aplicado ( $H$ ) por meio do laço de histerese para os pós correspondentes aos sistemas P, B-I, B-II e B-III dos pós calcinados a 350°C/3h. O estudo tem por finalidade verificar se o aumento de mols de cobalto tem influência no comportamento magnético e na composição do material.

A ferrita de cobalto é formada por uma estrutura do tipo espinélio inversa (item 2.3), porém na realidade é uma estrutura mista, na qual os íons de  $\text{Co}^{+2}$  preenchem preferencialmente os sítios tetraédricos e octaédricos, e os íons de  $\text{Fe}^{+3}$  distribuem-se igualmente entre os sítios tetraédricos e octaédricos. Os spins dos sítios tetraédricos estão numa posição inversa ( $180^\circ$ ) em relação aos spins dos sítios octaédricos e acredita-se que haja uma composição que favoreça a obtenção de uma estrutura com magnetização resultante elevada. O que se quer verificar é qual é a melhor fração de mols de cobalto que possibilitaria obter uma ferrita de cobalto pura, porém com a maior magnetização possível, sem que fosse necessário aumentar o tamanho da partícula. A ferrita de cobalto dentre as ferritas é a que possui anisotropia magnetocristalina mais elevada; isto se deve à presença de cobalto na estrutura. Assim, o aumento de íons  $\text{Co}^{+2}$  em relação aos íons de  $\text{Fe}^{+3}$  na solução deve favorecer o preenchimento dos sítios octaédricos com cobalto, de modo a aumentar o valor da magnetização.

As curvas apresentam, para as quatro composições, 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 usualmente identificada. É observado de acordo com a Tabela 5.6.1 que a magnetização de saturação variou de 5,25; 69,17; 70,71 e 32,32 emu/g para as composições P, B-I, B-II e B-III, respectivamente. De acordo com o refinamento de Rietveld os tamanhos médios de cristalitos das amostras P, B-I, B-II e B-III foram 11,28; 7,10; 12,34 e 11,96 nm, respectivamente. Como já foi discutido anteriormente, a literatura afirma que em partículas muito pequenas ( $\leq 100$  nm) não haveria formação de domínios magnéticos e a magnetização seria explicada apenas pela rotação coerente dos spins, que é denominada superparamagnetismo. No entanto, não foi observada nas amostras evidências de material superparamagnético, uma vez que uma das características nesses materiais é a não saturação da amostra mesmo em campo superior a 1 T.

A magnetização remanescente foi maior na ferrita que apresentou maior magnetização de saturação, amostra B-II, apresentando valor de 8,32 emu/g. As amostras P, B-I e B-III apresentaram remanescência de 0,77; 4,92 e 1,32 emu/g, respectivamente. A coercitividade variou entre 0,009 para a amostra B-II e 0,003 para as amostras B-III, já a amostra B-I apresentou a mesma coercitividade que a amostra P, conforme pode ser visualizada no detalhe da Figura 5.6.1 e Tabela 5.6.1.



Figura 5.6.1 – Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.

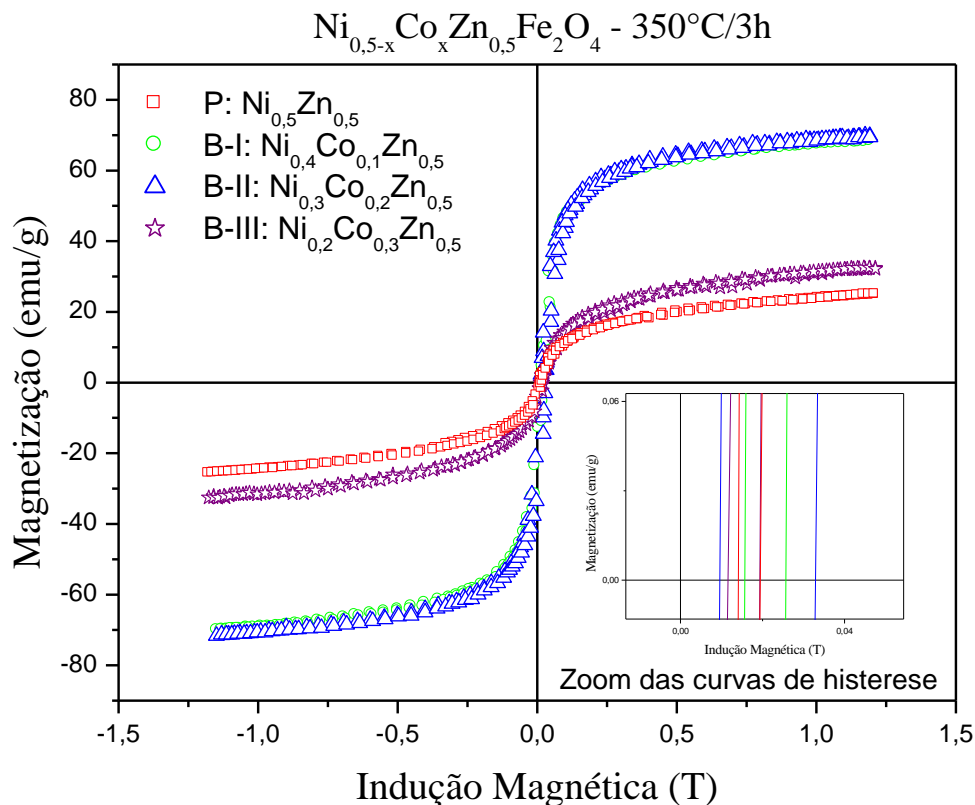


Tabela 5.6.1 – Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, B-I, B-II e B-III calcinadas a 350°C/3h.

Ferrita	M	Mr (emu/g)	Hc (T)
<b>P</b>	25,25	0,77	0,0054
<b>B-I</b>	69,17	4,92	0,0052
<b>B-II</b>	70,71	8,32	0,0091
<b>B-III</b>	32,32	1,36	0,0033

As histereses magnéticas dos pós das ferritas de composição P, B-I, B-II e B-III, sinterizados a 1000°C/3h podem ser visualizadas na Figura 5.6.2. Parâmetros magnéticos como: magnetização de saturação, magnetização remanescente e campo coercitivo, calculados a partir da curva de histerese encontram-se dispostos na Tabela 5.6.2. Observa-se que a amostra que apresentou maior magnetização de saturação foi a de composição B-I, com valor de 68,05 emu/g em relação às ferritas dopadas com cobre. Visto que para a amostra P a magnetização de saturação foi maior do que para as amostras com cobre, já que a mesma

apresentou uma magnetização de saturação de 82,26 emu/g. Em comparação com a temperatura de 350°C/3h houve uma inversão das propriedades magnéticas das ferritas de composição B-I e B-II. A composição B-II, a 350°C, apresentou um resultado magnético melhor superado por B-I, com valores de 68,05 e 65,97 emu/g, respectivamente. Os valores de magnetização remanescente concordam com os valores de magnetização de saturação, ou seja, o aumento da magnetização de saturação contribui para o aumento da magnetização remanescente, com valores de 6,22; 8,08 e 4,2 emu/g para as amostras de composição B-I, B-II e B-III, respectivamente. A amostra P em relação às amostras B-I, B-II e B-III apresentou uma magnetização maior, devido ao crescimento de partículas que ocorre em temperaturas elevadas.

Os tamanhos médios dos cristalitos obtidos pelo refinamento por Rietveld na Tabela 5.3.2 foram de 0,53; 0,397; 1,147 e 0,581  $\mu\text{m}$ . O aumento dos cristais é um dos parâmetros que interfere diretamente nas propriedades magnéticas das amostras. Para esta temperatura, a magnetização de saturação aumentou de acordo com o tamanho dos cristalitos, salvo que a amostra B-II apresentou uma discordância. A amostra B-II apresentou maior tamanho de cristalito, porém esse aumento não foi acompanhado pela magnetização. Apesar das amostras P e B-I apresentarem um tamanho menor, pode ser observado que ocorreu uma melhor acomodação na rede cristalina, visto que a mesma apresentou maior magnetização de saturação. Porém, apesar do tamanho do cristalito ser um aspecto importante, outros merecem atenção no comportamento magnético. Os íons substituintes e os sítios ocupados pelos mesmos provocam fortes mudanças nos parâmetros magnéticos. As amostras estudadas têm na sua composição como íons substituintes, o níquel, cobalto, zinco e o ferro, os quais apresentam momentos magnéticos de 2, 3, 0 e 5, 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, levando em conta a concentração em mol dos mesmos.

Figura 5.6.2 – Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1000°C/3h.

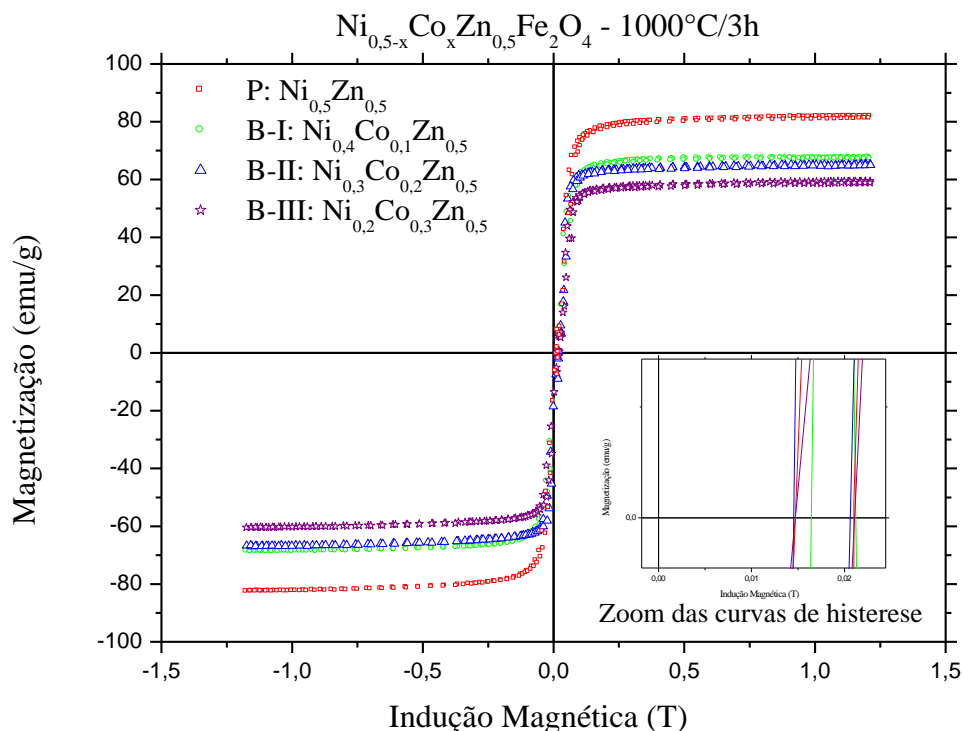


Tabela 5.6.2 – Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1000°C/3h.

Ferrita	Ms(emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (T)
<b>P</b>	82,26	7,14	0,0033
<b>B-I</b>	68,05	6,22	0,0023
<b>B-II</b>	65,97	8,08	0,0030
<b>B-III</b>	59,96	4,20	0,0031

A Figura 5.6.3 mostra as curvas de histerese das amostras de composição P, B-I, B-II e B-III calcinadas a 1050°C/3h. Os parâmetros magnéticos extraídos das curvas de histerese encontram-se dispostos na Tabela 5.6.3. Pode-se observar o progresso da composição B-III, ferrita  $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}$ , com o aumento da temperatura de sinterização, visto que a 350°C esta composição obteve o menor desempenho magnético. A 1000°C apresenta valor inferior as composições B-I e B-II, mas apresenta um crescimento constante. Nota-se, também, que a amostra B-II apresenta um pequeno aumento na magnetização de saturação comparado com a temperatura de sinterização de 1050°C, mudando de 65,97 para 67,94 emu/g, quando sinterizada a 1050°C/3h.

Por Rietveld foi obtido o tamanho médio dos cristais, 0,53; 0,978; 3,38 e 1,23  $\mu\text{m}$  para as composições P, B-I, B-II e B-III, respectivamente. Como observado, a amostra B-II teve um aumento no tamanho em relação às demais. Como a diferença no tamanho não foi tão expressiva não ocorrem diferenças significativas na magnetização de saturação, apesar de obedecer ao crescimento do grão com a magnetização. A literatura mostra que 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 0,3 mol % de cobalto, com momento magnético 3, provoca o aumento nas propriedades magnéticas.

Ainda analisando os dados da Tabela 5.6.3, nota-se que a magnetização remanescente da amostra B-I diminuiu (5,8 emu/g) em comparação com a temperatura de 1000°C (6,22 emu/g). As amostras B-II e B-III apresentam um aumento da magnetização remanescente, de acordo com a magnetização de saturação, quando comparadas com as preparadas a temperaturas de sinterização de 1000 e 1050°C, com valores de 8,08 e 9,36 emu/g para B-II e 4,2 e 6,37 emu/g, respectivamente. Com relação ao campo coercitivo, houve uma tendência no alargamento da histerese da amostra de composição B-I, como observado no detalhe na Figura 5.6.3. De acordo com Caizer e Stefanescu (2003), 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 5.6.3 – Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1050°C/3h.

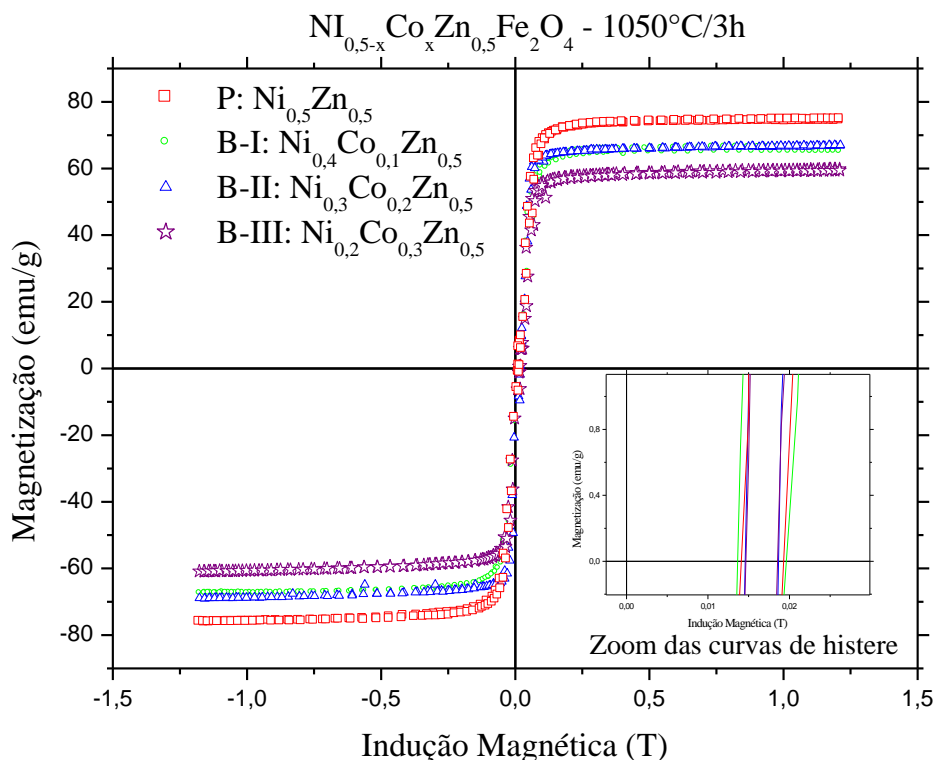


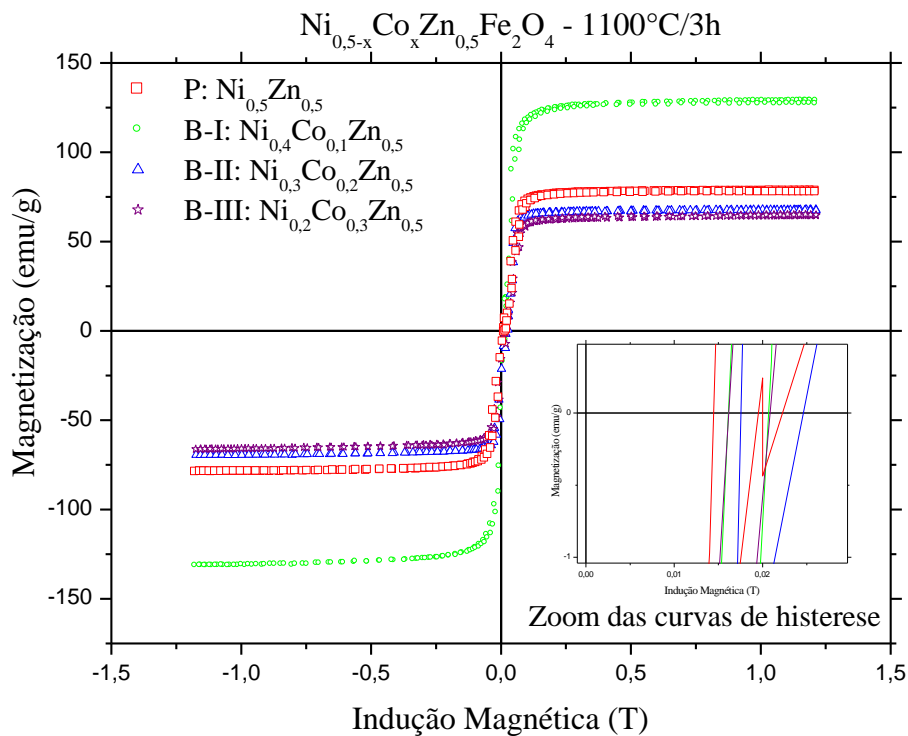
Tabela 5.6.3 – Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1050°C/3h.

Ferrita	Ms(emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (T)
<b>P</b>	75,40	6,29	0,0025
<b>B-I</b>	66,86	5,80	0,0028
<b>B-II</b>	67,94	9,36	0,0022
<b>B-III</b>	60,28	6,37	0,0019

Os ciclos de histerese correspondentes as amostras P, B-I, B-II e B-III, calcinadas a 1100°C/3h, estão dispostos na Figura 5.6.4. Os parâmetros magnéticos como magnetização de saturação remanescente e campo coercitivo estão dispostos na Tabela 5.6.4. A amostra B-I apresenta maior magnetização de saturação seguida das amostras P, B-II e B-III, apresentando valores de 130,13; 78,60; 68,52 e 65,58 emu/g, respectivamente. O refinamento de Rietveld forneceu tamanho médio de cristais de 0,976; 0,72 ; 1,148 e 0,581 para as amostras P, B-I, B-II e B-III. Nesta temperatura de calcinação é observado que os valores de magnetização de

saturação aumentam, em comparação com a temperatura de sinterização a 1050°C. Quanto ao campo coercitivo observa-se que a amostra P e B-II, a 1100°C/3h, apresentam maior campo coercitivo em relação às demais amostras (Tabela 5.6.4). No entanto, as amostras não apresentaram acentuado aumento na magnetização de saturação como visto na Figura 5.6.4.

Figura 5.6.4 – Ciclos de histerese das ferritas para as amostras P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1100°C/3h.



Por meio da Tabela 5.6.4, observa-se para as amostras com cobre que a diminuição da concentração de níquel reduz a magnetização de saturação e leva a um aumento do campo coercitivo. Observamos que para os sistemas com  $x = 0,4$  e  $0,2$  mol de níquel, os parâmetros magnéticos sintetizados pelo método do citrato precursor comportam-se melhor, mostrando a influência do tamanho de partícula. Partículas maiores resultam em uma maior área de domínio magnético, o que favorece a um aumento da magnetização.

Tabela 5.6.4 – Propriedades magnéticas para as amostras de composição P, B-I, B-II e B-III sinterizadas a 1100°C/3h.

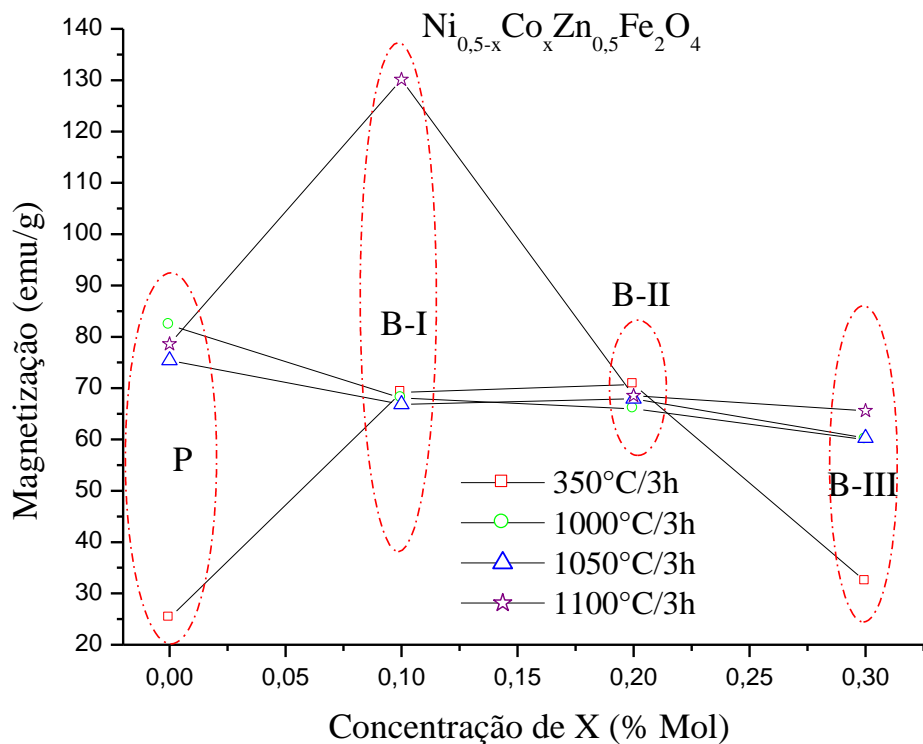
<b>Ferrita</b>	<b>Ms(emu/g)</b>	<b>Mr (emu/g)</b>	<b>Hc (T)</b>
<b>P</b>	78,60	5,97	0,0052
<b>B-I</b>	130,13	8,73	0,0022
<b>B-II</b>	68,52	7,76	0,0046
<b>B-III</b>	65,58	7,45	0,0023

A Figura 5.6.5 mostra o gráfico de comparação da magnetização de saturação de cada amostra sintetizada, para as composições P, B-I, B-II e B-III, calcinadas a 350°C/3h e sinterizadas a 1000, 1050 e 1100°C/3h.

De modo geral, a adição do cobalto causou nas composições uma redução da magnetização de saturação. Tais resultados estão em concordância com o que foi observado na literatura, visto que conforme reportado, a introdução de cobalto diminui levemente a magnetização do sistema. Além disso, foi observado que o aumento do teor de cobalto no sistema ferrita Ni-Zn, praticamente não alterou os valores do campo coercitivo e a magnetização remanente. Diante disso, estes materiais mostram-se adequados para serem utilizados como dispositivos magnéticos macios e como núcleos de transformadores.

A Figura 5.6.5 mostra que para a composição B-I a magnetização apresentou-se maior que as demais. Esse comportamento ocorreu devido à ferrita deixar de apresentar um comportamento magnético inverso para a uma ferrita espinélio normal.

Figura 5.6.5 – Magnetização de saturação como uma função da concentração de x na ferrita  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para  $0 \leq x \leq 0,3$ .



A Tabela 5.6.5 mostra a contribuição magnética de cada íon substituinte utilizado na síntese das ferritas de composição P, 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. Átomo de zinco que não possui spins desemparelhados poderia ser visto como íon não desejado 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.



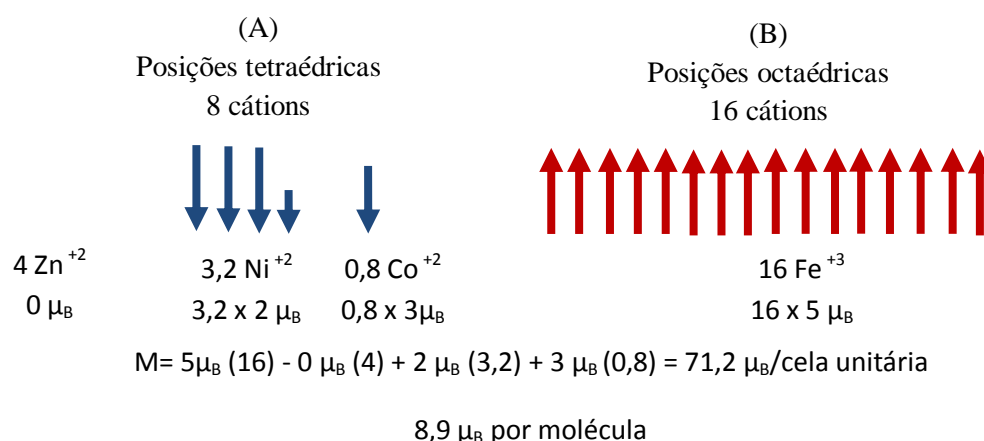
Tabela 5.6.5 – Raio iônico, sítio preferencial e momento magnético dos íons substituintes (CALLISTER, 2008)

Íon substituinte	Raio Iônico	Sítio preferencial	Momento magnético ( $\mu_B$ )
$\text{Fe}^{3+}$	0,55 Å	A/B	5
$\text{Ni}^{2+}$	0,69 Å	B	2
$\text{Co}^{2+}$	0,75 Å	B	3
$\text{Zn}^{2+}$	0,74 Å	A	0

A magnetização teórica de cada composição foi estimada para as amostras B-I, B-II e B-III, conforme mostram as Figuras 5.6.6, 5.6.7 e 5.6.8. Os valores são calculados com base na contribuição magnética e na quantidade estequiométrica de cada íon na estrutura. Para o íon  $\text{Co}^{+2}$  a literatura informa que eles podem assumir tanto posições tetraédricas como posições octaédricas, mas que na maioria das vezes a maior parte dos íons ocupa posições octaédricas. Como a amostra B-I apresentou uma magnetização elevada em relação às duas famílias (Famílias A e B), foi sugerido e confirmado pelo refinamento de Rietveld que o íon de cobalto, assim com o de níquel, encontra-se na posição tetraédrica, deixando de apresentar um comportamento de uma ferrita inversa passando a apresentar um comportamento de uma ferrita normal.

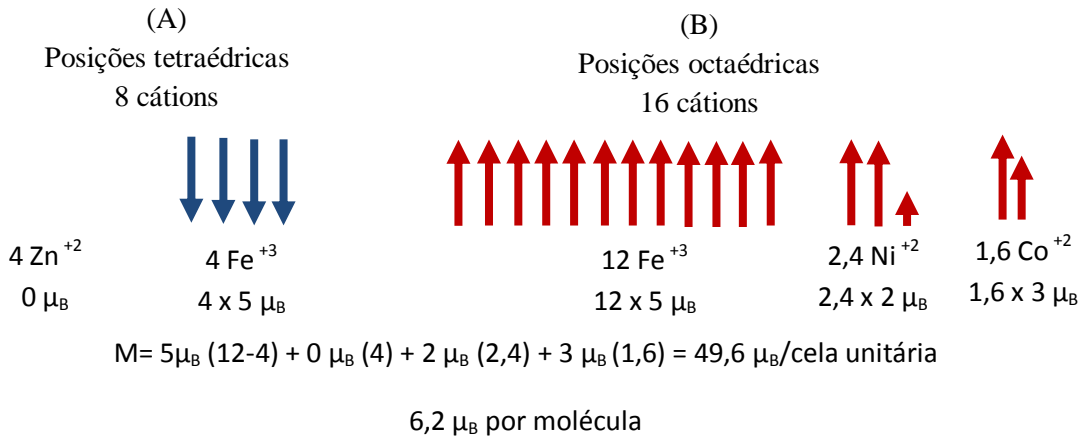
Os cálculos teóricos foram feitos colocando todos os íons de  $\text{Co}^{+2}$  em posições tetraédricas. A Figura 5.6.6 mostra os 3,2 íons  $\text{Ni}^{+2}$  ocupando sítios e os 0,8 íons de  $\text{Co}^{+2}$  ocupando sítios A, enquanto os íons de ferro ocupam dezesseis posições no sítio B. O cancelamento dos spins ocorre devido à diferença dos sítios tetraédricos e octaédricos.

A magnetização por cela unitária é em termos de magnéton de Bohr  $71,2 \mu_B$ , como cada cela unitária contém 8 fórmulas, logo a magnetização por estrutura (cela) da ferrita B-I com esta distribuição dos cátions na rede ferros spinélio é de  $8,9 \mu_B$ .

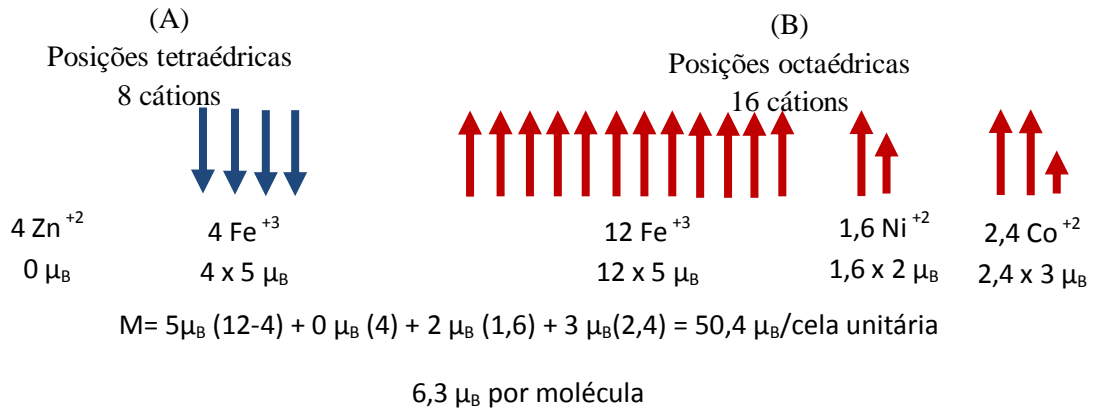
Figura 5.6.6 – Magnetização teórica da cela unitária da ferrita  $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  – B-I.

A Figura 5.6.7 mostra a distribuição dos cátions nos sítios A e B para a ferrita de composição B-II,  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}$ . Nota-se que os quatro íons  $\text{Zn}^{2+}$  assumindo posições tetraédricas e uma quantidade igual de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  migram para os sítios B, diminuindo o cancelamento dos spins. A contribuição de níquel e do cobalto, considerando a concentração estequiométrica de cada um e o número de moléculas por cela unitária na estrutura, é de 2,4 íons  $\text{Ni}^{2+}$  e 1,6 íons  $\text{Co}^{2+}$ . Como ambos os íons ocupam posições octaédricas, não há cancelamento de seus próprios spins, sendo o momento magnético de cada um multiplicado pelos seus respectivos íons nos sítios B. Contudo, a literatura indica que os íons de  $\text{Co}^{2+}$  mesmo tendo preferência por sítios B, também podem ocupar sítios A, como visto na Figura 5.6.6, o que deslocaria mais íons ferro para sítios B, e como Fe tem momento magnético maior ( $5 \mu_B$ ) isso aumentaria a magnetização da ferrita. Assim, a amostra B-II para esta distribuição dos cátions na estrutura espinélio é em termos de magnéton de Bohr  $49,6 \mu_B$  e  $6,2 \mu_B$  por molécula.

Figura 5.6.7 – Magnetização teórica da cela unitária da ferrita  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  – B-II.



A Figura 5.6.8 mostra a distribuição dos cátions nos sítios A e B para a ferrita de composição B-III, ferrita  $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . A contribuição do níquel e do cobalto considerando a concentração estequiométrica de cada um e o número de celas unitárias na estrutura espinélio é de 1,6  $\text{Ni}^{2+}$  e 2,4 íons de  $\text{Co}^{2+}$ . Como ambos ocupam posições octaédricas, não há cancelamento de seus próprios spins, sendo o momento magnético de cada um multiplicado pelos seus respectivos íons nos sítios B. Assim, a ferrita  $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para essa distribuição dos cátions na estrutura espinélio é em termos de magnéton de Bohr  $50,4 \mu_B$  e  $6,3 \mu_B$  por molécula.

Figura 5.6.8 – Magnetização teórica da cela unitária da ferrita  $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  – B-III.

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 (PESSOA, 2009):

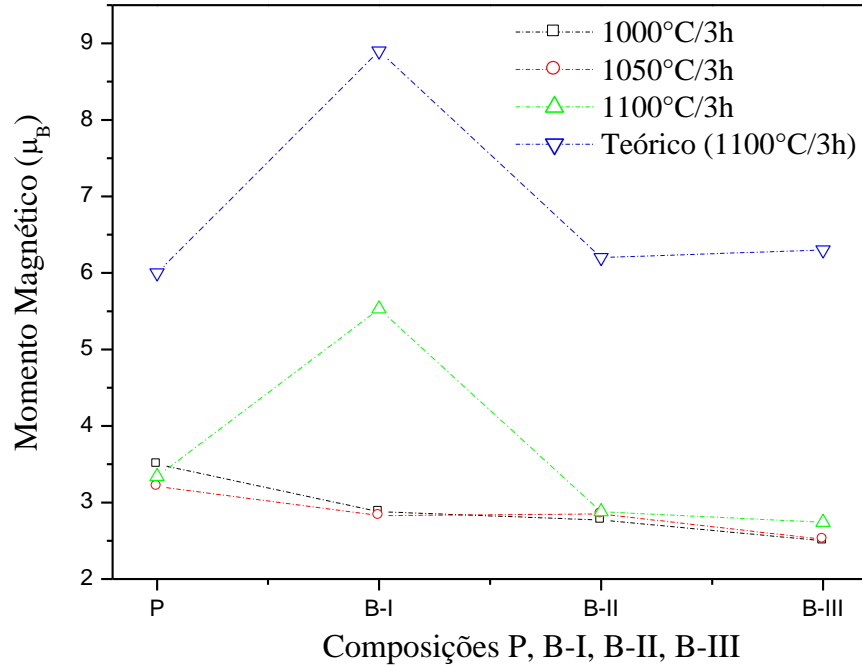
$$M = \frac{MM \times M_s}{N \times \beta} \quad (59)$$

Em que  $M$  é a magnetização em unidades de magnétons de Bohr por cela unitária,  $MM$  a massa molar,  $M_s$  magnetização de saturação,  $N$  o número de Avogadro e  $\beta$  é o fator de conversão para expressar o momento magnético por cela unitária, sendo igual a  $9,27 \times 10^{-21}$  erg/Gauss.

Na Figura 5.6.9 tem-se uma comparação de magnétons de Bohr, teórica e experimental. Observa-se que a magnetização obtida experimentalmente para as composições P, B-I, B-II e B-III ficaram abaixo do valor teórico.

O momento magnético para as amostras com cobalto apresentam uma diminuição próximo do comportamento linear com o aumento do teor de cobalto, visto que o íon possui resultante magnética 3  $\mu_B$ . Sabe-se que, o aumento da concentração dos reagentes aumenta o número de espécie por unidade de volume; diminui o caminho percorrido entre elas; aumenta a frequência de colisões, o número de choques efetivos, a velocidade de reação e conseqüentemente, aumenta a formação (nucleação) de grãos e o diâmetro correspondente como visto na análise de Rietveld. Dessa forma, supõe-se que o comportamento magnético da amostra B-I sinterizado a  $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$  seja uma consequência da alta energia da superfície ocasionada pela formação de aglomerados como visto pela análise por MEV na Figura 5.5.4 por isso que se aproxima do valor teórico.

Figura 5.6.9 – Magnetização de saturação, em termos de magnéton de Borh por molécula das ferritas de composição P, B-I, B-II e A-III.



Pode ser visto na Tabela 5.6.6 que as amostras P, B-I, B-II e B-III apresentam 100% da fase ferrita. Verifica-se que o aumento da concentração de cobalto leva a um aumento no magnéton de Bohr teórico. Essa contribuição não foi verificada pelos cálculos do magnéton de Bohr experimental, visto que além de fatores intrínsecos ocorre a interferência de fatores extrínsecos. Sendo assim, fica claro que a interferência das variáveis intrínsecas, que dificilmente podem ser controladas, como visto na revisão bibliográfica, não foram favoráveis à magnetização.

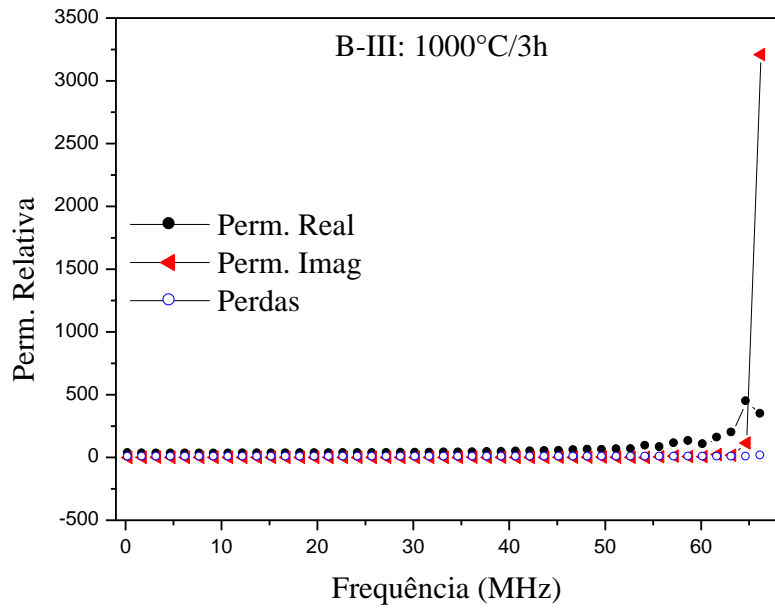
Tabela 5.6.6 –Magnetização teórica, magnetização de saturação, magnetização experimental em termos de magnétons de Bohr e a porcentagem de fase ferrita formada para as três composições sinterizadas a 1000, 1050 e 1100°C/3h.

Temperaturas (°C)	Ferritas	Magneton de Bohr ( $\mu_B$ )	$M_S$ (emu/g)	M exp em termos de $\mu_B$	% de fase ferrita
1000	P	6,0	82,26	3,50	100
	B-I	6,1	68,05	2,88	100
	B-II	6,2	65,97	2,77	100
	B-III	6,3	59,96	2,50	100
1050	P	6,0	75,40	3,21	100
	B-I	6,1	66,86	2,83	100
	B-II	6,2	67,94	2,85	100
	B-III	6,3	60,28	2,52	100
1100	P	6,0	78,60	3,34	100
	B-I	8,9	130,13	5,53	100
	B-II	6,2	68,52	2,88	100
	B-III	6,3	65,58	2,74	100

## 5.7 PERMEABILIDADE E PERDAS MAGNÉTICAS

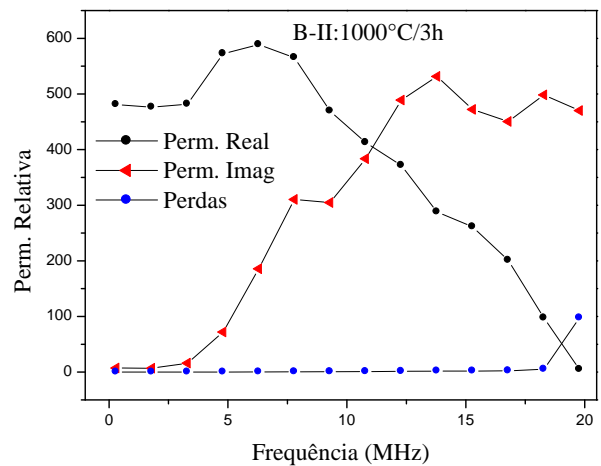
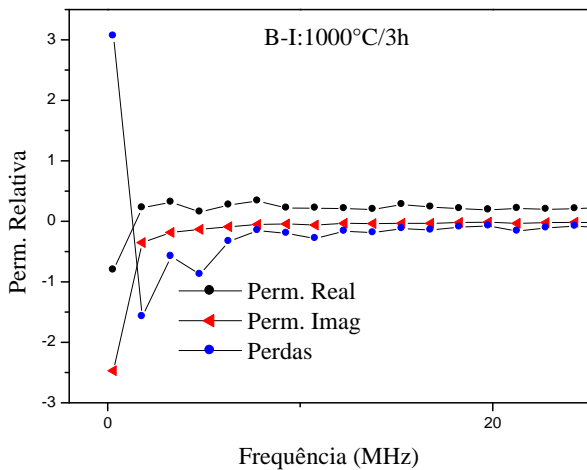
As composições B-I, B-II e B-III em forma de toróides a 1000°C/3h apresentaram um comportamento diferente, especialmente quanto à região de resposta de frequência. A composição B-III, Figura 5.7.1, se mostra aplicável para operações em frequências mais elevadas que as demais, chegando próximo de 70 MHz, onde a parte imaginária da permeabilidade ultrapassa o componente real e as perdas começam aumentar. Este limite superior de frequência que o material atinge está relacionado com a iminência da mudança de um comportamento predominantemente indutivo do núcleo toroidal, para um modelo resistivo, o qual normalmente apresenta elevados valores de constante dielétrica (PEELAMEDU et al., 2003; THAKUR & SINGH 2003) e as perdas em corrente lateral ou Foucault são bastante consideráveis, além, naturalmente, das perdas por histerese.

Figura 5.7.1 – Resposta de frequência de composição B-III a 1000°C/3h



Para as composições B-I e B-II na Figura 5.7.2 sinterizadas a 1000°C/3h, o comportamento da frequência está numa região menos ampla entre as demais da concentração de mol de cobalto na estrutura. A amostra B-III apresenta maior porcentagem em mols de cobalto do que as demais, justificando dessa forma o desempenho da permeabilidade relativa. A amostra B-I não apresenta comportamento visível e a amostra B-II o comportamento ficou por volta de 10 MHz.

Figura 5.7.2 – Resposta de frequência de composição B-I e B-II a 1000°C/3h



As amostras sinterizadas a  $1100^{\circ}\text{C}/3\text{h}$  (Figura 5.7.3) apresentam um comportamento de frequência melhor em relação às amostras sinterizadas a  $1000^{\circ}\text{C}/3\text{h}$  (Figura 5.7.1 e 5.7.2). Para as amostras sinterizadas a  $1100^{\circ}\text{C}/3$  observa-se que a morfologia da microestrutura desta composição contribui para que a amostra alcance valores mais elevados de resistividade (VERMA, et al., 1999), o que proporciona um patamar mais tardio em excitações eletrônicas alternadas para que esse material apresentasse condutividade elétrica combinada, portanto um aumento da constante dielétrica, como já estudado por alguns autores (PEELAMEDU et al., 2003).

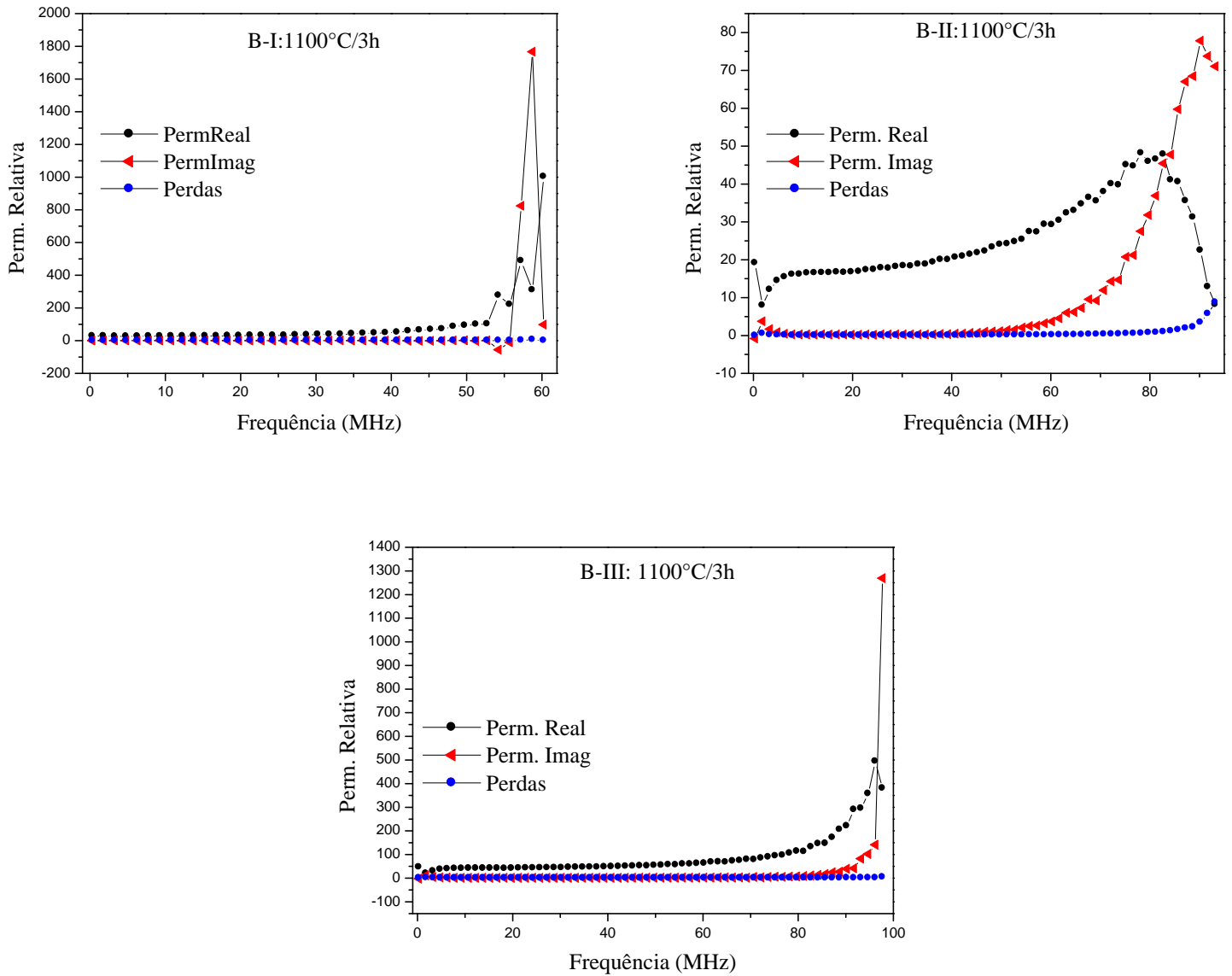
Enquanto que o sistema B-I (Figura 5.7.3) apresenta intersecção entre as curvas de permeabilidades real e imaginária por volta de 60 MHz, B-II apresenta este aspecto em torno de 80 MHz e B-III por volta de 100MHz. A literatura refere que a temperatura e o tempo de sinterização são dois parâmetros cujos valores são estabelecidos de forma inversamente proporcionais, sendo recomendado favorecer o parâmetro tempo em detrimento da temperatura. Temperaturas muito altas podem causar decomposição da estrutura espinélio, criando gradiente de composição na ferrita e aumentando a porosidade

Observa-se que o tempo determinado e a temperatura definida para a sinterização favorece a reação de estado sólido para a formação da estrutura espinélio sem, no entanto, ocasionar o crescimento descontínuo do grão (Figura 5.5.4; 5.5.5 e 5.5.6), favorecendo as medidas elétricas.

Quanto ao fator de perdas das três composições, observa-se que as maiores perdas são das amostras sinterizadas a  $1100^{\circ}\text{C}/3\text{h}$  para a composição B-II por volta de 85 MHz. As demais mantêm-se estáveis apresentando uma tendência de aumento a partir de 60 MHz para B-I e 95 MHz para B-III.

A literatura mostra que a permeabilidade magnética das ferritas, em geral, apresenta um valor aproximadamente constante até uma determinada frequência, acima da qual esta propriedade diminui drasticamente. No caso da ferrita de Ni-Zn como visto na seção 4.7 esta frequência está por volta de 50 MHz superior ao valor citado na literatura. A ferrita de Ni-Co-Zn, por sua vez, não foi afetada pela atmosfera de sinterização e pode ser sinterizada ao ar, o que resulta em um processo de fabricação mais simplificado. As propriedades magnéticas e elétricas das ferritas de cobalto permitem um amplo campo de aplicações desse tipo de material em componentes elétricos e eletrônicos, tais como núcleo de transformadores como proposto inicialmente no trabalho.

Figura 5.7.3 – Comportamento de frequência de composição B-I, B-II e B-III a 1100°C/3h

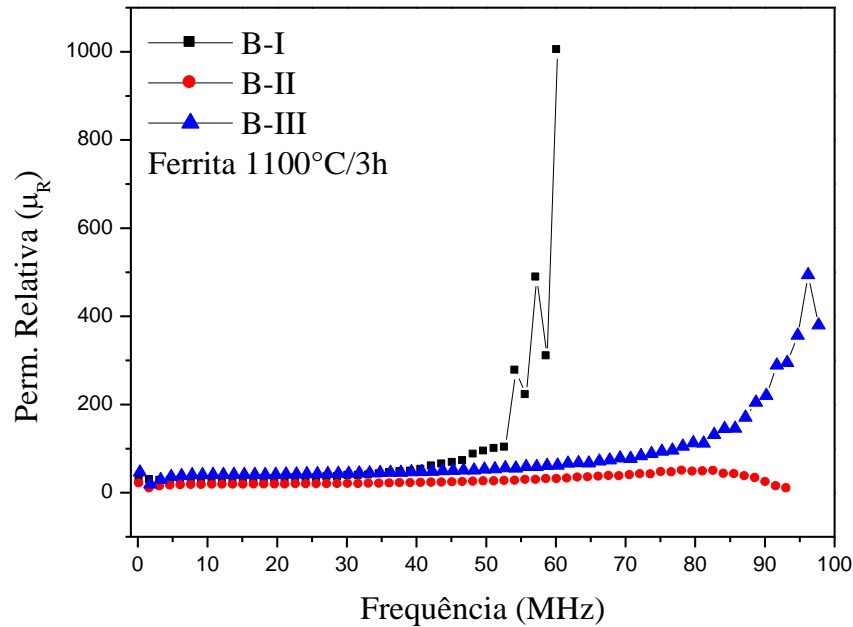


A ordem de grandeza dos valores das ferritas ( $<1$ ) está de acordo com os obtidos por outros autores (MOURA, 2008) em nível de laboratório, ressaltando-se que os resultados obtidos abrangem uma faixa maior de resposta em frequência.

Quanto à permeabilidade relativa das amostras, Figura 5.7.4, há um destaque para B-I tendo os maiores valores, em torno de 60 MHz, enquanto que as demais apresentam semelhanças por volta de 85 MHz.



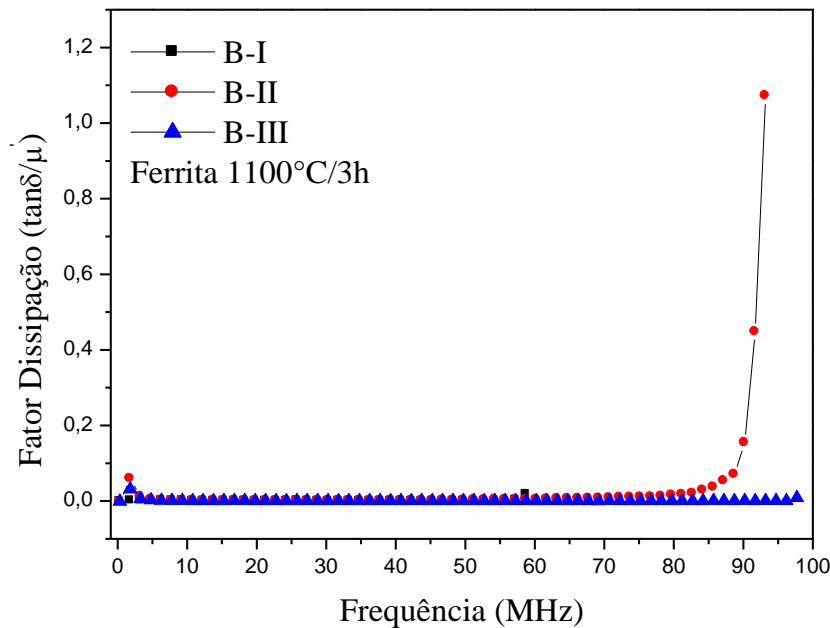
Figura 5.7.4 – Permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ) em função da frequência das composições B-I, B-II e B-III a 1100°C/3h



Finalmente, quanto ao fator de dissipação obtido para cada composição, Figura 5.7.5, nota-se que a ordem de grandeza é de  $10^{-1}$  e segue a mesmo comportamento do fator de perdas, em que a amostra B-II apresenta perdas superiores às demais.

O fator de dissipação, que representa o somatório das perdas ([http://www.kayelaby.npl.co.uk/general\\_physics/2\\_6/2\\_6\\_6\\_6.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_6/2_6_6_6.html)), engloba as perdas por corrente lateral (Foucault), por histerese e perdas residuais, a qual esta última pouco contribui porque são materiais macios e de baixa coercitividade.

Figura 5.7.5 – Fator de dissipação versus frequência das composições B-I, B-II e B-III a 1100°C/3h



Assim como visto, quanto maior o tamanho de grão, menor é a área de contorno de grão e mais fácil é o deslocamento da parede de domínio; conseqüentemente, maior é a magnetização e a permeabilidade. Dessa forma, tanto a permeabilidade quanto a magnetização apresenta uma dependência direta com o tamanho do grão. A porosidade intergranular (no contorno do grão) também é indesejável, pois esta também impede o movimento da parede de domínios comprometendo essas propriedades. Porém deve-se ressaltar também que a magnetização e a permeabilidade dependem das características intrínsecas do material, sendo portanto dependentes da composição e distribuição dos cátions na rede espinélio.

Os parâmetros campo coercitivo e perdas foram um indicativo que o aumento da concentração de cobalto favorece a produção de dispositivos magneticamente macios ou de alta permeabilidade.

Dessa forma, observa-se que o cobalto tende a aumentar a resposta de frequência quanto à permeabilidade na ferrita (agindo nos contornos dos grãos ou no interior dos mesmos), conseqüentemente diminuído as perdas por correntes parasitas. Observa-se que devido à acomodação dos cátions na rede cristalina que o cobalto suprime a evaporação do zinco, diminuindo as tensões internas.

## 6 CONCLUSÕES

- A partir dos resultados obtidos neste trabalho conclui-se que a síntese das ferritas NiZn, NiCuZn e NiCoZn segundo o estudo criterioso realizado, fundamentado na variação dos parâmetros de síntese com o uso do método do citrato precursor, mostra-se eficaz na síntese, proporcionando partículas de tamanhos homogêneos, nanocristalinos e com comportamento de superparamagnetismo para as amostras calcinadas a 350°C/3h. Vários parâmetros aqui estudados e os resultados obtidos proporcionaram uma investigação detalhada do processo de síntese, e mostrar-se uma ferramenta importante na síntese, de novos produtos, destinados a aplicações variadas e específicas.
- As análises termogravimétricas para as amostras denominadas A-I, A-II, A-III e A-IV apresentaram um comportamento semelhante, salvo que acima de 700°C, observa-se que existe um pequeno percentual de perda de massa. De acordo com a literatura essa diferença está associada a uma perda de massa de zinco, uma vez que com a substituição parcial de íons de níquel por íons de cobre tendem a sofrer volatilização de zinco. Quanto às composições B-I, B-II e B-III, foram observados comportamentos semelhantes. A amostra B-III apresentou menor rendimento em relação às demais, podendo estar relacionado com a maior concentração molar de cobalto, que deve ter provocado o aumento da temperatura de formação da fase cristalina.
- Os espectros de infravermelho tanto da família A como da família B mostraram várias bandas referentes às contribuições dos grupos orgânicos presentes na rede da ferrita, bem como absorções correspondentes às vibrações intrínsecas do metal no sítio tetraédrico. A banda menos intensa atribuída a estiramentos do metal em sítios octaédricos não foi observada neste estudo, uma vez que estas vibrações são comumente observadas entre 450 e 385 cm<sup>-1</sup> e as análises foram obtidas entre 4000 e 500 cm<sup>-1</sup>.
- O acompanhamento da evolução da fase ferrita foi realizado por DRX. A quantificação das fases existentes, bem como tamanho de cristalito e parâmetros de rede foram obtidos pelo tratamento matemático por Rietveld. Foi observada para as amostras de composição A-I, A-II, A-III e A-IV formação de 100% de fase única do tipo espinélio na temperatura de calcinação de 350°C/3h.

- Com o aumento da temperatura de sinterização para 1000, 1050 e 1100°C/3h, foi verificado 100% da fase ferrita para as composições A-I, A-IV, B-I, B-II e B-III. A composição A-II apresentou as seguintes porcentagens com a evolução da temperatura 79,8; 80,6 e 82,3% de ferrita para 1000, 1050 e 1100°C/3h, respectivamente. Verificou-se então que o aumento da temperatura favoreceu a coalescência entre grãos, formando grãos maiores e favorecendo a estabilidade da fase. A composição A-IV apresentou formação de fase secundária em 1100°C/3h. A mesma apresentou 96,5% da fase ferrita e 3,4% de óxido de cobre estando de acordo com a literatura, nessa faixa de temperatura. Pois a precipitação desta fase ocorre em aproximadamente 1000°C quando a concentração de cobre é por volta de 0,25 mol%.
- Nas amostras A-I á A-IV os parâmetros de rede aumentaram com a elevação do teor de cobre com uma variação não linear. Isto foi justificado em função do cobre estar presente em diferentes estados iônicos ( $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^{+2}$ ), os quais apresentam raios iônicos  $\text{Cu}^+$ (0,96Å) e  $\text{Cu}^{+2}$  (0,87 Å) e em substituição aos íons de  $\text{Ni}^{+2}$  com raio iônico 0,83 Å, causa uma distribuição aos íons de  $\text{Ni}^{+2}$  com raio iônico 0,83 Å, causa uma distribuição aleatória nos sítios B, influenciando o parâmetro de rede.
- Na família B o parâmetro de rede das composições B-I, B-II e B-III, observa-se uma tendência de crescimento do parâmetro de rede, pois só a amostra com concentração 0,10 mol de  $\text{Co}^{+2}$  apresentou um excessivo aumento em relação às demais concentrações. Este comportamento não linear não foi observado para família A.
- As micrografias das amostras A-I, A-II e A-III mostraram um concordância razoável com os tamanhos de cristalitos obtidos por Rietveld. Na amostra A-II sinterizada a 1100°C/3h é visualizada a formação de pescoço atribuída à formação da líquida. Apesar da composição A-II apresentar 17,7% de fase hematita como fase secundária a mesma não pode ser atribuída à formação da fase líquida, pois a hematita apresenta ponto de fusão alto. Quanto a composição A-III que apresentou de acordo com o refinamento de Rietveld 3,4% de CuO, sua micrografia apresentou a 1100°C grãos anormais, em que se distribuem entre pequenos grãos e outros de tamanhos até duas vezes maiores, tornando a morfologia não uniforme.
- Para as amostras B-I, B-II e B-III, as micrografias forneceram tamanhos de partículas concordante com o refinamento de Rietveld. Na temperatura de sinterização a 1100°C/3h, observa-se a formação de aglomerados com formatos de

blocos porosos (não densos) irregulares, constituídos por partículas finas com porosidade interpartículas, o que define como aglomerado de características mole (constituídos por ligações fracas), de fácil desaglomeração. Não observado nas demais.

- As histereses magnéticas para as composições A-I, A-II, A-III e A-IV apresentaram tendência de histerese com baixa perda de energia e baixa coercitividade. Para as amostras A-I a A-IV, o aumento de temperatura e tamanho do cristalito tiveram pouca influência no aumento da magnetização que apresentou um comportamento quase linear.
- Nas amostras de composição B-I, B-II e B-III as curvas de histerese também apresentam características de materiais magneticamente macios. A adição do cobalto causou no sistema uma redução da magnetização de saturação. Tais resultados estão em concordância com o que foi apresentado na literatura, visto que conforme reportado, a introdução de cobalto diminuiu levemente a magnetização do sistema. Além disso, foi observado que o aumento do teor de cobalto no sistema ferrita Ni-Zn, praticamente não alterou os valores do campo coercitivo e a magnetização remanente. Diante disso, estes materiais mostram-se adequados para serem utilizados como dispositivos magnéticos moles e como núcleo de transformador.
- O aumento da fração de mol de cobalto na ferrita mostrou que este parâmetro é preponderante no comportamento magnético e na composição das espécies formadas. A cristalinidade, a pureza e a magnetização aumentaram com a diminuição da fração molar de cobalto. Quanto às propriedades elétricas observou-se um comportamento inverso, visto que o aumento da concentração molar de cobalto levou a um aumento da resposta de frequência tornando o material com uma gama de aplicação e competitivo no mercado.
- O comportamento dinâmico das ferritas nas excitações eletrônicas de sinais alternados e em altas frequências (0,3 MHz – 0,2 GHz) está profundamente vinculada com a morfologia da microestrutura e a posição dos íons nos sítios tetraédricos e octaédricos, permitindo se estabelecer as relações de porosidade intergranular como agentes fragmentadores de grãos, afetando a permeabilidade magnética.

- Os materiais sinterizados neste trabalho são típicos para operação em banda larga de frequência e muito promissores para aplicações na cobertura da faixa de transmissão de VHF de televisão.
- Não está clara a viabilidade de miniaturização de dispositivos tomando-se por base a performance dos núcleos toroidais caracterizados neste trabalho, entretanto, a matriz de Ni-Zn, NiCuZn e NiCo-Zn desenvolvida neste trabalho sinaliza em aplicações variadas e específicas. Sendo útil para aplicações em alta frequência abrangendo especialmente a área de telecomunicações. Portanto, este trabalho terá continuidade com estudos futuros que consiste na verificação da potencialidade das ferritas de cobalto sinalizadas com relação as famílias.

### 6.1 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para dar continuidade ao trabalho desenvolvido durante este doutorado pretende-se:

1. Estudar a eficiência da funcionalidade das ferritas de Ni-Cu-Zn e Ni-Co-Zn.
2. Utilizar as nanopartículas para estudar as alterações nas propriedades físicas, ópticas e elétricas dos mesmos para aplicação em núcleo de transformador.
3. Realizar medidas de Mossbauer para certificar a ocupação dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos.
4. Comprovar por análise EDS (espectroscopia por energia dispersiva) a volatilização de elementos na estrutura ferros spinélio.
5. Escrever e submeter os dados na forma de publicações a revistas internacionais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCHAR, W. **Materiais Cerâmicos: caracterizações e aplicações**. Natal: EDUFRN, 2006. Cap.2, p.20.

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, p.2250-2252, 2004. Disponível em: [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TJJBDYYB030&\\_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](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TJJBDYYB030&_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 2008.

AMALOU, F.; BORNAND, E. L.; GIJS, M. A. M. Batch-type millimeter-size transformers for miniaturized power applications. **Ieee transactions on magnetics**, v. 37, n. 4, p. 2999-3003, 2001.

AMIN, A.; NEWNHAM, R. E. Thermistors, Key. **Engeneering Materials**, v. 66/67, p. 339-374, 1992.

ANDERSON, H. U.; PENNEL, M. J.; GUHA, J. P. Polymeric synthesis of Lead Magnesium Niobate powders. **Advances in Ceramics**, p. 21-91, 1987.

APPLIED ALLOY CHEMISTRY GROUP. University of Birmingham. **Magnetic Materials**. Disponível em: [http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic\\_materials/type.htm](http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/type.htm). Acesso em: 03 mar. 2008.

ALLEN, G. C.; PAUL, M. Chemical characterization of transition metal spinel- type oxides by infrared spectroscopy, **Applications Spect**, v. 49, p. 451, 1995.

BERCHMANS, L. J.; SELVAN, R. K.; KUMAR, P. N. S.; AUGUSTIN, C. O. Structure and electrical properties of Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesis by citrate gel process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 279, p. 103-110, 2004.

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.

BID, S.; PRADHAN, S. K. Characterization of crystalline structure of ball-milled nano-Ni-Zn-ferrite by Rietveld method. **Materials Chemistry and Physics**, v.84, p. 291-301, 2004.

- BLUNDELL, S. Magnetism in Condensed Matter. **Oxford Master Series in Condensed Matter Physics** (OMS IN CPM). New York, USA, 2006
- BORGES, P. F.; STUYTS, A.; GROENOU, A. B. V. Magnetism, Microstructure and Crystal Chemistry of Spinel Ferrites. **Materials Science and Engineering**, v.3, p. 319-331, 1968.
- 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.
- BUENO, A. R. – **Síntese e caracterização da ferrita de Ni-Zn dopada com íons metálicos para aplicações em absorvedores de radiações eletromagnéticas**. 2003. Tese (Doutorado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE, UFRJ, 2003.
- BUSCHOW, K.; H. J; BOER, F. R. Physics of magnetism and magnetic. **New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow**, p. 11, 2003. 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v49n311/a0549311.pdf>. Acesso em: 16 out 2008.
- CAIZER, C. 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.
- CAIZER, C.; STEFANESCU, M. Nanocrystallite size effect on  $\sigma_S$  and HC in nanoparticles assemblies. **Physica B**, v. 327, p. 129-134, 2003. Disponível em: [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TVH47T2PHKY&\\_use=687335&\\_coverDate=03%2F31%2F2003&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_sort&\\_docanchor=&\\_view=c&\\_searchStrId=1303267068&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000037878&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=687335&md5=5ff044323aed8f09523d6486cc39c1bf](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVH47T2PHKY&_use=687335&_coverDate=03%2F31%2F2003&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303267068&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=5ff044323aed8f09523d6486cc39c1bf). Acesso em: 08 out 2009.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. 7.ed. Rio de Janeiro/RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2008.
- CALTUN, F. O.; SPINU, L.; STANCU, A. Magnetic Properties of High Frequency Ni-Zn Ferrites Doped with CuO. **Ieee transactions on magnetics**, v. 37, n. 4, p. 2353-2355, jul. 2001.
- CAMILO, R. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, 2006.
- CANDEIA, R. A. **Síntese e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos a Base de Ferritas**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química)- Departamento de Química. Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, João Pessoa, 2004.



CARDOSO, Lucia Helena Guimarães. **Nanopartículas de Magnetoferrita Produzidas pelo Método do Sol-Gel/Combustão**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia. Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais – RJ, Rio de Janeiro, 2008.

CASAGRANDE, S.P.; BLANCO, R. C. Método de rietveld 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](http://fc.uni.edu.pe/publicaciones/rev09-01/1_Petrick.pdf). Acesso em: 11 jan 2009.

CHAVES, A.; SHELLARD, R. C. **Física para o Brasil: pensando o futuro**. São Paulo : Sociedade Brasileira de Física, 2005. 248p.

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 2009.

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

CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials**. California. London. Amsterdam. Addison-Wesley Publishing Company, 1972. P. 666.

DIAS, J. C.; SILVA, F.S.; REZENDE, M. C. Absorvedores de radiação eletromagnética aplicados no setor aeronáutico. **Revista de ciência e tecnologia** v.15, p. 33-42, 2000. Disponível em: <http://www.unimep.br/phpg/editora/revistaspdf/rct15art04.pdf>. Acesso em: 11 out 20010.

DU, J.; LIU, Z.; WU, W.; LI, Z.; HAN, B.; HUANG, Y. Preparation of single-crystal copper ferrite nanorods and nanodisks. **Materials Research Bulletin**, v. 40, p. 928-935, 2005.

FAIRWEATHER, A.; ROBERTS, F. F.; WELCH, A. J. E. Ferrites. **Reports on progress in physics**, n.15, p. 142-172, 1952.

FONER, S. **Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer**, v. 30, n. 7, p. 548-557, 1959.

FERREIRA Jr, A. A.; PEREIRA, W. N. A. **Ensaio experimentais com transformadores banda larga em RF**. WCCSETE – World Congress on Computer Science, Engineering and Technology Education, p. 473 – 477. mar. 2006.

GONTIJO, Marcelo Robert Fonseca. **Investigação das Propriedades Elétricas e Magnéticas no Composto  $BaNb_xFe_{2-x}O_4$** . 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado) –

Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais para Engenharia. Universidade Federal de Itajubá- UNIFEI, Itajubá, 2007.

GOODENOUGH, J. B. **Inorganic chemistry section**. F. Albert Cotton, MIT, Cambridge, MA - USA, v.1, 1963.

GUIMARÃES, A. P. Propriedades magnéticas de sistemas granulares. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.22, n. 3, p. 382-386, 2000.

HAHN, H. T. The substitution of cobalt for nickel in stoichiometric nickel-zinc ferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 8, p. 6192-6194, 1991.  
[http://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/8/8e/Apostila\\_EletromagnetismoCEFET.pdf](http://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/8/8e/Apostila_EletromagnetismoCEFET.pdf).  
Acesso em: 03 out 2009.

HENDERSON, C. M. B.; CHARNOCK, J. M.; PLANT, D. A. Cation Occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study. **Journal of Physics:Condensed Matter**, v. 19, p. 25, 2007.

IRWIN, J. D. **Análise de Circuitos em Engenharia**. 4. ed. São Paulo: Editora Makron Books, 2000.

JILES, D. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. Chappman&Hall, 1991.

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

KITTEL, Charles. **Introduction to solid state physics**. USA: John Wiley & Sons, Inc. 1953. p. 396.

KNOBEL, M. Partículas finas: superparamagnetismo e magnetorresistência gigante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n.3, p. 387-395, 2000.

KONDO, K.; CHIBA, T.; YAMADA, S. Effect of microstructure on magnetic properties of Ni-Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 254-255, p. 541-543, 2003.

KONDO, K.; CHIBA, T.; YAMADA, S.; OTSUKI, E. Analysis of Power loss in Ni-Zn ferrites. **Journal of applied Physics**, v. 87, n. 9, p. 6229-6231, Maio 2000.

LEBOURGEOIS, R.; GANNE, J. P.; PEYRESOUBES, G.; REBERNAK, W.; ADENOT, A. L.; ACHER, O. New ferromagnetic composites for radio-frequency applications. **Journal of Magnetism and magnetic Materials**, p. 608-611, 2003.

LEITE, E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: Part I. Characteristics of the polymeric precursor and their thermal decomposition. **Ceramics International-Elsevier**, p. 21-143. 1995.

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

LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **Ceram. Bull.**, v. 68, n. 5, 1989.

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=B6TXC4FSX4C52&\\_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](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TXC4FSX4C52&_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 2009.

LIMA, U. R. **Síntese e Caracterização de Nanoferritas à Base de Níquel-Zinco e Níquel-Cobre-Zinco**. 2006. 162 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2006.

LINHARES, D. M. S.; LANDGRAF, F. J. G.; JANASI, S. R.; GAMA, A. M.; TEIXEIRA J. C. Medida de perdas magnéticas em ferritas de manganês zinco. In: CBECIMAT, 17., 2004, Porto Alegre – RS. **Anais...** Porto Alegre?RS: s.d, 2004.

MARQUES, R. F. C.; VARANDA, L. C. **Materiais magnéticos: propriedades, obtenção, aplicação tecnológicas**. 1998. 70 f. Monografia ( Bacharel em Química) - Instituto de Química da UNESP, Araraquara, 1998

MARTINS, M. L. **Síntese e Caracterização de Ferritas de Manganês e Zinco Visando Aplicação Como Agente de Contraste em Diagnóstico Médico**. 2011. 159 f. Monografia (Bacharel em Física Médica) – Instituto de Biociência, Universidade Estadual (UNESP) Campus de Botucatu, Botucatu/SP, 2011.

MATSUO, Y.; INAGAKI, M.; TOMOZAWA, T.; NAKAO, F. High Performance NiZn Ferrite. **Ieee transactions on magnetics**, v. 37, n. 4, p. 2359-2361, jul. 2001.

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=B6TX0-4105V3Y10&\\_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](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX0-4105V3Y10&_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 2009. DOI:10.1016/S0955-2219(00)00078-9.

MOURA, A. E. G. **Síntese, sinterização e caracterização de ferritas à base de Ni-Zn**. 2008. 107 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.

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](http://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/8/8e/Apostila_EletromagnetismoCEFET.pdf). Acesso em: 03 out 2009.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound**. 5.ed. Ney York: Wiley, 1997. Part B

NIE, J.; LI, H.; FENG, Z.; HE, H. The effect of nano-SiO<sub>3</sub> on the magnetic properties of low power loss manganese-zinc ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 265, n 2, p. 172-175, 2003.

NOVAK, M. A. **Introdução ao Magnetismo**. In: Palestra da II Escola Brasileira de Magnetismo. IF-UFRJ. Disponível em: <http://www.cbpf.br/~labmag/miguel.pdf>. Acesso em: 10 out. 2010.

O'HANDLEY, R. C. **Modern Magnetic Materials: Principles and applications**. New York: Jonh Wiley & Sons, 2000. 740p

OLIVEIRA, A. **A estranha magia do magnetismo**. Disponível em: <http://cienciahoje.uol.com.br/103583> Acesso em: 20 set. 2010.

PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. **Técnicas de Análises Micro Estrutural**. 2. ed. New York: Hemus,1995. p. 45-47.

PREDOANA, L. Characterization of LaCoO<sub>3</sub> powders obtained by water-based sol-gel method with citric acid. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 10, p.1016, 2007.

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.

PEELAMEDU, R. Ultralow dielectric constant nickel-zinc ferrites using microwavw sintering. **Jounal 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 2008.

PEELAMEDU, R.; GRIMES, C.; AGRAWAL, D.; ROY, R. Ultralow dielectric constant nickel-zinc ferrites using microwave sintering. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 10, p. 2292-2295, oct. 2003.

PESSOA, R. C. **Estudo das Características Magnéticas e Absorvedoras das Ferritas de NiZn, NiZnMn, MnZn, NiMg, NiCuZn e NiCuZnMg Obtidas Via Método do Citrato Precursor**. 2009. 213 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2009.

PEREGRINUS, P. **On The Magnet**, Cap. 1, p.3 - 23 Copyright, by McGraw Publishing Company, 1904.

PONTES, A. M.M.; SILVA, M. R. A.; SILVA, M. R.; KONDO, M. M.; SOARES, D. A.W.; PERAZOLLI, L.; GIMENES, R. Caracterização Estrutural e Magnética de Ferritas de Cobalto Obtidas Pelo Método do Citrato Precursor. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., 2010, Campos do Jordão/SP. **Anais...** Campos do Jordão, SP: s.n, 2010.

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=B6TJJ4F082BTK&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](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TJJ4F082BTK&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 2008.

RAMALHO, M. A. F.; COSTA, A. C. F. M.; MIOLA, E. J.; KIMINAMI, R. H. G. A.; PAIVA- SANTOS, C. O.; GAMA, L. Análise Estrutural e Morfológica de Nanopós de Ferritas de Níquel. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 51., 2007, Salvador/BA. **Anais...** Salvador, BA: s.n, 2007.

RAO, B. P.; KIM, C. Effect of Nd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additions on the power loss of NiZn ferrites. **Journal of Materials Science**, p. 8433-8437, 2007.

REZENDE, S. M. **A física de materiais e dispositivos eletrônicos**. Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996. p. 392-411,

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 2009.

RIBEIRO, V. A. S. **Propriedades magnéticas e eletricas da ferrita de MgGa<sub>(2-x)Fe<sub>x</sub>O<sub>r</sub></sub>**. 2005. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia. Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, Itajubá, 2005.

- RODRIGUEZ, G. J. B. O Porque de Estudarmos Materiais Magnéticos. **Revista Brasileira de Ensino em Física**, v. 20, n. 4, p.315-320, 1998.
- ROZMAN, M.; DROFENIK, M. **Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrites**. **Journal American Ceramic Society**, v. 78, n. 9, p. 2449-55, 1995.
- SAMPAIO, L. C.; FLÁVIO G.; CERNICCHIARO, G. R. C. e TAKEUCHI, A. Y. Técnicas de magnetometria. **Revista Brasileira de Ensina de Física**, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, v. 22, p. 406 – 410. ago. 2000.
- SANTOS, C. A. **Histerese Magnética: Perdas e Ganhos**. Disponível em: <http://cienciahoje.uol.com.br/108049> Acesso em: 20 set. 2010.
- SATYANARAYANA, L.; REDDY, K. M.; MANORAMA, S. V. Nanosized spinel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ : A novel material for the detection of liquefied petroleum gás in air. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, p.21-26, 2003.
- SHRIVER,D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, p. 481-510. 2008
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Lisboa. Mcgraw-Hill, 1998.
- SKOOG, D.A.; J.J. LEARY. **Principles of Instrumental Análises**. 6. ed. Thomson Learning , Cap. 31, p. 704-706. Inter, 1992.
- 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.
- SOTTOMAIOR, J. C. S.; SANTOS, L. F. Cerâmica Magnética Ferrites e Ferrimagnetismo. In:**Anais Congresso Brasileiro de Cerâmicas**, 41., 1997, São Paulo/SP. **Anais...** São Paulo, SP: s.n, 1997.
- SUGIMOTO, M. The Past, Present and Future of Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p.269-280, 1999.
- 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 2009.
- SURESH, K.; PATIL, K.C. Combustion synthesis and properties of fine particles Mg-Zn ferrites. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, p. 1712-1714, 1994.

TAKADATE, K.; YAMMOTO, Y.; MAKINO, A.; YAHMAGUCHI, T.; SASADA, I. Fine grained Mn-Zn ferrite for high frequency driving. **Journal Applied Physic**, v. 83, p. 6861-6863, 1998.

TARTE, P. Vibrational spectroscopy and solid state chemistry, **Solid State Ionics**, v. 42, p. 177, 1990.

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.

THORNTON Eletrônico Ltda. Disponível em: <http://www.thornton.com.br/home.htm>. Acesso em: 20 nov. 2010.

TIPPLER, P. A. **Física**: eletricidade e magnetismo. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A., 1991. v. 3. 340p.

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

TURKIN, A. I.; DREBUSHCHK, V. A. Synthesis and calorimetric investigation of stoichiometric Fe-spinels:  $MgFe_2O_4$ . **Journal of Cristal Growth**, v. 265, p. 165-167, 2004.

VERMA, A.; GOEL, T. C.; MENDIRATTA, R. G.; GUPTA, R.G. High-resistivity nickel-zinc ferrites by the citrate precursor method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, p. 271-276, 1999.

VERNA, S.; JOY, P.A.; KHOLLAM Y. B.; POTDAR H. S.; DESHPANDE, S. B. Synthesis of nanosized  $MgFe_2O_4$  powders by microwave hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 58, p. 1092-1095, 2004.

VIVEKANANDHAN, S.; VENKATESWARLU, M.; SATYANARAYANA, N. Effect of ethylene glycol on polyacrylic acid based combustion process for the synthesis of nano-crystalline nickel ferrite ( $NiFe_2O_4$ ). **Materials Letters**, v. 58, p. 2717-2720, 2004.

WU, K. H.; TING, T. H.; YANG, C. C.; WANG, G. P. Effect of complexant/fuel on the chemical and electromagnetic properties of  $SiO_2$ -doped Ni-Zn ferrite. **Materials Science and Engineering: B Elsevier**, v. 123, p.227-233.2005.

YADOJI, P.; PEELAMEDU, R.; AGRAWAL, D.; ROY, R. Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: comparasion with conventional sintering. **Material Science and Engineering, B**. v. 98, p. 269-278, 2003.



YEN-PEY, F.; PAN, K. Y.; LIN, C. H. Microwave-induced combustion synthesis of  $\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,5}$  ferrite powders and their characterization. **Materials Letters**, v. 57, p. 91-296, 2002

ZHENXING, Y.; JI. Z.; LONGTU, L.; HONGGUO, Z.; ZHILUN, G. Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel auto-combustion method. **Journal of Magnetism and Matreials**, v. 208, p. 55-60, 2000.

ZIELASKO, K. **Obtenção e Caracterização do Sistema  $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$** . Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2007.



## ANEXOS

## FICHAS DE JCPDS – INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA

52-0278	Quality:	Ni <sub>0.50</sub> Zn <sub>0.50</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
CAS Number:		Nickel Zinc Iron Oxide
Molecular Weight: 237.73		Ref: Ahmad, M., Dept. of Materials Science, Bahauddin Zakariya Univ., Pakistan, Private Communication, (2000)
Volume[CD]: 589.05		
Dx: 5.361	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: Fd3m (227)		
Cell Parameters:		
a 8.382	b	c
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
SS/FOM: F 8=14(0.064, 9)		
I/Cor:		
Rad: CuKa		
Lambda: 1.542		
Filter: Ni		
d-sp: diffractometer		

$2\theta$	Int-f	h	k	l	$2\theta$	Int-f	h	k	l	$2\theta$	Int-f	h	k	l
18.256	17	1	1	1	37.172	10	2	2	2	57.070	33	3	3	3
30.155	38	0	2	2	43.361	26	0	0	4	62.650	41	0	4	4
35.573	100	1	1	3	53.465	15	2	2	4					

48-0489	Quality:	Cu <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> Ni <sub>0.65</sub> Zn <sub>0.35</sub> O <sub>4</sub>
CAS Number:		Copper Iron Nickel Zinc Oxide
Molecular Weight: 237.50		Ref: Barakat, M et al., J. Therm. Anal., 37, 241 (1991)
Volume[CD]: 602.49		
Dx: 5.237	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: F		
Cell Parameters:		
a 8.446	b	c
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
SS/FOM: F 7=5(0.140, 11)		
I/Cor:		
Rad: CuKa		
Lambda: 1.5418		
Filter:		
d-sp: diffractometer		

$2\theta$	Int-f	h	k	l	$2\theta$	Int-f	h	k	l	$2\theta$	Int-f	h	k	l
29.599	25	2	2	0	42.689	27	4	0	0	62.221	51	4	4	0
34.995	100	3	1	1	53.090	15	4	2	2					
36.695	10	2	2	2	56.603	41	5	1	1					

48-0490	Quality:	Cu <sub>0.3</sub> Fe <sub>1.7</sub> Ni <sub>0.65</sub> Zn <sub>0.35</sub> O <sub>4</sub>
CAS Number:		Copper Iron Nickel Zinc Oxide
Molecular Weight: 239.04		Ref: Barakat, M et al., J. Therm. Anal., 37, 241 (1991)
Volume[CD]: 599.50		
Dx: 5.297	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: F		
Cell Parameters:		
a 8.432	b	c
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
SS/FOM: F 7=5(0.127, 11)		
I/Cor:		
Rad: CuKa		
Lambda: 1.5418		
Filter:		
d-sp: diffractometer		

$2\theta$	Int-f	h	k	l	$2\theta$	Int-f	h	k	l	$2\theta$	Int-f	h	k	l
29.699	27	2	2	0	42.795	21	4	0	0	62.314	<1	4	4	0
35.094	100	3	1	1	53.190	17	4	2	2					
36.695	9	2	2	2	56.717	43	5	1	1					

48-0491	Quality:	Cu <sub>0.4</sub> Fe <sub>1.6</sub> Ni <sub>0.65</sub> Zn <sub>0.35</sub> O <sub>4</sub>														
CAS Number:		Copper Iron Nickel Zinc Oxide														
Molecular Weight: 239.81		Ref: Barakat, M et al, J. Therm. Anal., 37, 241 (1991)														
Volume[CD]: 610.06																
Dx: 5.222 Dm:																
Sys: Cubic																
Lattice: Face-centered																
S.G.: F																
Cell Parameters:																
a	8.481	b		c												
α		β		γ												
SS/FOM: F 7=4(0.152, 11)																
I/cor:																
Rad: CuKα																
Lambda: 1.5418																
Filter:																
d-sp: diffractometer																
		2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
		29.499	23	2	2	0	42.500	23	4	0	0	62.082	61	4	4	0
		34.799	100	3	1	1	52.891	15	4	2	2					
		36.695	9	2	2	2	56.489	44	5	1	1					