

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



Programa de Pós-Graduação
em Química



Estudo da viabilização do uso da mistura híbrida ferrocarbonila/ferrita de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como material absorvedor de radiação eletromagnética

Manuella Karla da Cruz Rodrigues

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, agosto de 2010

Manuella Karla da Cruz Rodrigues

**ESTUDO DA VIABILIZAÇÃO DO USO DA MISTURA HÍBRIDA
FERROCARBONILA/FERRITA DE $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ COMO MATERIAL
ABSORVEDOR DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA**

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Silveira Nasar.
Co-Orientadora: Profa. Dra. Marinalva C. Nasar

**Natal - RN
2010**

Divisão de Serviços Técnicos

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

Rodrigues, Manuella Karla da Cruz.

Estudo da viabilização do uso da mistura híbrida ferrocarbonila / ferrita de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como material absorvedor de radiação eletromagnética / Manuella Karla da Cruz Rodrigues. Natal, RN, 2011
109 f.

Orientador: Ricardo Silveira Nasar.

Co-Orientadores: Marinalva Cerqueira Nasar.

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

1. Ferrita – Dissertação 2. Ferrocarbonila – Dissertação. 3. Materiais Absorvedores de Radiação.– Dissertação. 4. MARE – Dissertação. I. Nasar, Ricardo Silveira. II. Nasar, Marinalva Cerqueira. III.. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 549.73(043)

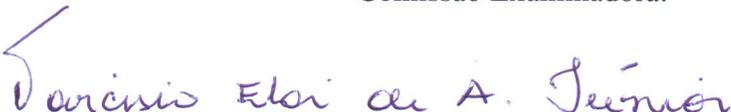
MANUELLA KARLA DA CRUZ RODRIGUES

**ESTUDO DA VIABILIZAÇÃO DO USO DA MISTURA HÍBRIDA
FERROCARBONILA/FERRITA DE $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ COMO MATERIAL
ABSORVEDOR DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA**

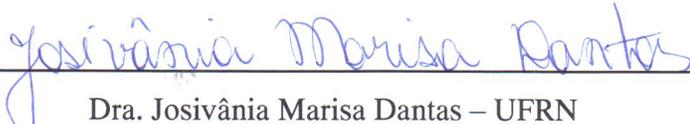
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 31 de agosto de 2010.

Comissão Examinadora:



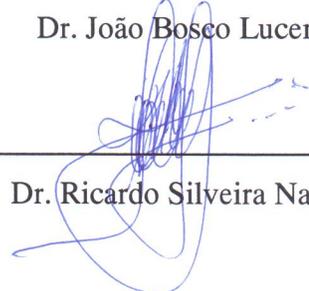
Dr. Tarcísio Elói de Andrade Junior – UFERSA



Dra. Josivânia Marisa Dantas – UFRN



Dr. João Bosco Lucena de Oliveira – UFRN



Dr. Ricardo Silveira Nasar – UFRN (orientador)

É com o coração cheio de alegria e amor que dedico este trabalho aos meus pais, **Audérica** e **Geová**, agradeço por terem me colocado no mundo e me educado de forma tão especial me fazendo a pessoa que sou hoje, à vocês meu muito obrigada. Este trabalho é dedicado também a minha amada filha **Julia** e ao meu amado esposo **Gilton**, que inúmeras vezes me incentivou com suas palavras de apoio e incentivo não me deixando fraquejar. Julia você é minha estrelinha e luz do meu caminho. Você é parte de mim. Gilton você é extremamente essencial em minha vida, obrigada por existir e me fazer uma pessoa melhor.

Vocês são minha vida.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha admiração ao Professor **Dr Ricardo Silveira Nasar** e a Professora **Dra Marinalva Cerqueira Nasar**. A vocês de coração meu muito obrigada.

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

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

Agradeço aos meus irmãos **Marcelo, Simone, Tony e Geová** pelo constante apoio e incentivo na realização deste trabalho.

Agradeço em particular as minhas grandes amigas **Ulisandra, Izangela, Maria** por terem me ajudado quando eu mais precisei, me dando aquele apoio moral, vocês são responsáveis por esta conquista. Em especial a minha grande amiga **Aline**, meu muito obrigada.

Aos meus amigos do LACAV, **Eves, Denise, Artur, Alysson e Epitácio** obrigada pela alegre convivência e pela amizade. Em especial agradeço a **Francinaldo** que me ajudou nos refinamentos por Rietveld. A vocês, obrigada por tudo!

Gostaria de agradecer imensamente a minha grande amiga **Régia**, você é uma das mais responsáveis pela realização deste sonho, muito obrigada pela ajuda você foi espetacular.

Agradeço imensamente a **Miriam**, do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial/Instituto de Aeronáutica e Espaço/Divisão de Materiais pelo apoio dado durante o desenvolvimento, pela realização das medidas de refletividade e de MEV. A você meu profundo obrigada!

Agradeço também ao Programa de Pós-graduação em Química. Meus sinceros agradecimentos a **Gisele**, secretária da Pós, ao Professor **Dr**

Antônio, diretor do Programa, **Érico** e **Artjose**, técnicos de raios X e MEV, respectivamente.

Quero agradecer também a todos os funcionários do Departamento de Química, em especial **Alberto** pelo apoio e a ajuda de sempre.

Gostaria de agradecer em especial a minha segunda família, a **Sônia, Giovani, Júnior, Kívia, Anderson, Gilson, João e Ana**, meus sogros **José Xavier e Maria do Socorro**, obrigada pelo apoio e compreensão, amo vocês.

Aos meus amigos de infância **Jesiel** e **Amanda**, obrigada pelo apoio e incentivo de sempre.

Serei eternamente grata as minhas queridas primas **Priscila** e **Ângela**, e minha amada tia **Maria** (*in memória*) sem vocês eu nem teria entrado na faculdade, meu muito obrigada.

Ao meu esposo **Gilton**, meu muito obrigada pelo incentivo e ajuda nos momentos mais difíceis deste trabalho. Amo você.

Agradeço a **CAPES** pelo apoio financeiro, através da concessão de bolsa de estudos.

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

Meu maior agradecimento é ao todo poderoso, meu Deus, obrigada por me fazer existir e me dar saúde e capacidade de vencer os obstáculos da vida.

“O criador não dá a você o desejo de fazer o que você não têm capacidade para fazer”.

Há situações que estão fora do nosso controle,
mas podemos escolher como reagir ou responder a elas.

A vida é cheia de escolhas,
e aprender a fazer grandes escolhas
é o segredo para viver a vida
com paixão e propósito.

Matthew Kelly

RESUMO

Foram sintetizadas ferritas de NiZn no sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, pelo método dos citratos precursores. A decomposição dos precursores foi estudada por análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho na temperatura de 350°C/3h. A evolução das fases formadas após calcinações a 350°C/3h, 600, 1000 e 1100°C/2h foi acompanhada por difração de raios X utilizando o refinamento de Rietveld para melhor identificação das estruturas formadas. Foi observado para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas o aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura de calcinação, sendo verificado que para as amostras calcinadas a 900 e 1100°C/2h ocorreu a precipitação de uma fase secundária, a fase hematita. A ferrocarbonila de procedência industrial foi analisada por Difração de raios X e por Rietveld para a identificação de sua estrutura. A ferrocarbonila foi adicionada à ferrita de NiZn calcinada a 350°C/3h, 600, 1000 e 1100°C/2h para a formação das misturas híbridas. Em seguida foram analisadas por difração de raios X e por Rietveld. A ferrita de NiZn, a ferrocarbonila, assim como as misturas híbridas foram submetidas à análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, medidas magnéticas e refletividade. As medidas magnéticas indicaram que a ferrita, a ferrocarbonila, como também as misturas híbridas apresentaram características de material magnético macios. A adição de ferrocarbonila em todas as composições indicou um aumento nos resultados de medidas magnéticas e de refletividade. Foi verificado melhor resultado no aumento da magnetização para a mistura híbrida de Ferrocarbonila/ferrita de NiZn calcinada 600°C/2h. A mistura Ferrocarbonila/ferrita calcinada 1000°C/2h apresentou melhor resultado absorção da radiação eletromagnética na faixa de microondas em relação às outras misturas.

Palavras-chaves: Ferritas. Ferrocarbonila. Materiais Absorvedores de Radiação. MARE.

ABSTRACT

Were synthesized ferrites of NiZn on systems $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, the precursors citrate method. The decomposition of the precursors was studied by thermogravimetric analysis and spectroscopy in the infrared region, the temperature of 350°C/3h. The evolution of the phases formed after calcinations at 350°C/3h, 600, 1000 and 1100°C/2h was accompanied by X-ray diffraction using the Rietveld refinement method for better identification os structures formed. Was observed for samples calcined at different temperatures increased crystallinity with increasing calcination temperature, being observed for the samples calcined at 900 and 1100 ° C/2h was the precipitation of a secondary phase, the phase hematite. The ferrocarbonila of industrial origin was analyzed by X-ray diffraction and Rietveld for the identification of its structure. The carbonyl iron was added NiZn ferrite calcined at 350°C/3h, 600, 900, 1000 and 1100°C/2h to the formation of hybrid mixtures. They were then analyzed by X-ray diffraction and Rietveld. The NiZn ferrite and ferrocarbonila as well as the hybrid mixtures were subjected to analysis of scanning electron microscopy, magnetic measurements and reflectivity. The magnetic measurements indicated that the ferrite, the ferrocarbonila, as well as hybrid mixtures showed characteristics of soft magnetic material. The addition of ferrocarbonila in all compositions showed an increase in the results of magnetic measurements and reflectivity. Best result was observed in the increase of the magnetization for the hybrid mixture of Ferrocarbonila / ferrite of NiZn calcined at 600°C/2h. The mixture Ferrocarbonila / ferrite calcined 1000°C/2h presented better absorption of electromagnetic radiation in the microwave.

Key words: Ferrites. Carbonyl iron. Radar absorbing materials - RAM.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Ciclo de Histerese.....	23
Figura 2.2 -	Resumo dos Comportamentos Magnéticos a) Diamagnético, b) Paramagnético, c) Antiferromagnético, d) Ferromagnético, e e) Ferrimagnético.....	26
Figura 2.3 -	Momentos magnéticos associados a: (a) um elétron em órbita; e (b) um elétron que está girando ao redor do seu eixo.....	29
Figura 2.4 -	a) Domínios magnéticos com spins desalinhados. b) Domínios magnéticos com spins alinhados.....	30
Figura 2.5 -	Pó de Ferrocarbonila proveniente da BASF, Alemanha.....	31
Figura 2.6 -	Representação da estrutura da Ferropentacarbonila.....	32
Figura 2.7 -	Processo de purificação da Ferropentacarbonila.....	33
Figura 2.8 -	Processo final de decomposição da ferropentacarbonila para fabricação do pó de ferrocarbonila.....	33
Figura 2.9 -	Micrografias eletrônicas dos Pós ferrocarbonila: (a) ferrocarbonila do tipo dura, (b) ferrocarbonila do tipo macia.....	34
Figura 2.10 -	Cela unitária da estrutura espinélio. A é o íon metálico no sítio tetraédrico, B é o íon metálico no sítio octaédrico e O representa o íon oxigênio.....	37
Figura 2.11 -	Representação esquemática da reação de complexação entre o ácido cítrico e o metal.....	39
Figura 2.12 -	Esquema da transformação da energia eletromagnética em calor pelos RAM.....	42
Figura 2.13 -	Aeronave F-117, que emprega em sua estrutura materiais absorvedores de radiação eletromagnética (RAM).....	43
Figura 2.14 -	Representação de uma típica câmara anecóica.....	44

Figura 2.15 -	Imagem do interior de uma câmara anecóica.....	44
Figura 2.16 -	Representação de um forno de microondas.....	45
Figura 3.1 -	Balança utilizada no laboratório.....	47
Figura 3.2 -	Diagrama de blocos esquematizando a síntese dos citratos precursores.....	48
Figura 3.3 -	Fluxograma de preparação das ferritas.....	49
Figura 3.4 -	Diagrama de um magnetômetro de amostra vibrante.....	59
Figura 3.5 -	Acoplador direcional utilizando para medidas em guia de onda.....	61
Figura 3.6 -	Suporte das amostras no sistema de guia de ondas. (a) amostra não encaixada no suporte; (b) amostra encaixada no suporte.....	61
Figura 3.7 -	Esquema de ligação do guia de ondas para determinação da energia refletida pela amostra (E_r).....	62
Figura 3.8 -	Esquema de ligação do guia de ondas para a determinação da energia transmitida pela amostra (E_t).....	62
Figura 3.9 -	Molde fixado na placa de alumínio utilizando parafina.....	63
Figura 3.10 -	(a) Pesagem da resina epóxi + endurecedor; (b) Pesagem do pó da ferrita e (c) Mistura de pó de ferrita + resina + endurecedor dentro do molde.....	64
Figura 3.11 -	(a) Bolsa de vácuo utilizada na preparação dos CDP's e (b) Corpos-de-prova dentro da bolsa de vácuo.....	65
Figura 3.12 -	Desbaste dos corpos-de-prova utilizando uma lixadeira.....	65
Figura 4.1 -	Análise termogravimétrica da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ calcinadas a 350°C/3h.....	66
Figura 4.2 -	Espectroscopia na região do infravermelho da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ calcinadas a 350°C/3h.....	68
Figura 4.3 -	Difratogramas de raios X da ferrita de NiZn calcinadas a) 350°C/3h e b) 600°C/2h.....	69

Figura 4.4 -	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld das amostras calcinadas a 350°C/3,5.....	70
Figura 4.5 -	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta), por Rietveld, das amostras calcinadas a 600°C/2h.....	70
Figura 4.6 -	Difratogramas de raios X da ferrita de NiZn calcinadas a) 900°C, b) 1000° e c) 1100°C/2h.....	72
Figura 4.7 -	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld das amostras calcinadas: (a) 900°, (b) 1000° e (c) 1100°C/2h.....	73
Figura 4.8 -	Difração de raios X da ferrocarbonila do tipo EW-I, BASF (Alemanha).....	74
Figura 4.9 -	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld da Ferrocarbonila a temperatura ambiente.....	75
Figura 4.10 -	Difração de raios-X da mistura ferrocarbonila e da ferrita de NiZn nas temperatura de 350°C/3h e 600°C/2h.....	76
Figura 4.11 -	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld da mistura M-I.....	76
Figura 4.12 -	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld da mistura M-II.....	77
Figura 4.13 -	Difração de raios-X das misturas a) M-III, b) M-IV e c) M-V.....	78
Figura 4.14 -	Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld das misturas a) M-III e b) M-IV e c) M-V.....	79
Figura 4.15 -	Micrografia da ferrita de NiZn calcinada a 1000°C/2h.....	80
Figura 4.16 -	Micrografia da ferrita de NiZn calcinada a 1100°C/2h.....	81
Figura 4.17 -	Micrografia do Pó da Ferrocarbonila do tipo EW-I.....	82
Figura 4.18 -	Micrografia da Mistura M-IV Ferrocarbonila/Ferrita de NiZn calcinada a 1000°C/2h.....	83
Figura 4.19 -	Micrografia da mistura M-V ferrita de NiZn calcinada a	

	1100°C/2h e Ferrocarbonila.....	84
Figura 4.20 -	Ciclos de histereses das ferritas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, calcinadas a 350°C/3h, 600, 900, 1000 e 1100°C/2h.....	86
Figura 4.21 -	Ciclos de histereses do pó de ferrocarbonila do tipo EW-I.	87
Figura 4.22 -	Ciclos de histereses para as misturas M-I, M-II, M-III, M-IV e M-V.....	88
Figura 4.23 -	Comparações dos ciclos de histerese entre as ferritas calcinadas a 350°C/3h e M-I.....	89
Figura 4.24 -	Comparações dos ciclos de histerese entre as ferritas calcinadas a 600°C/2h e M-II.....	90
Figura 4.25 -	Comparações dos ciclos de histerese entre as ferritas calcinadas a 900°C/2h e M-III.....	91
Figura 4.26 -	Comparações dos ciclos de histerese entre as ferritas calcinadas a 1000°C/2h e M-IV.....	92
Figura 4.27 -	Comparações dos ciclos de histerese entre as ferritas calcinadas a 1100°C/2h e M-V.....	93
Figura 4.28 -	Curva de Refletividade do Pó de Ferrocarbonila.....	96
Figura 4.29 -	Curvas de refletividade da ferrita de NiZn calcinada a 350°C/3h e da mistura híbrida M-I.....	97
Figura 4.30 -	Curvas de refletividade da ferrita de NiZn calcinada a 1000°C/2h e da mistura híbrida M-IV.....	98
Figura 4.31 -	Curvas de refletividade da ferrita de NiZn calcinada a 1100°C/2h e da mistura híbrida M-V.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Grandezas e unidades magnéticas.....	22
Tabela 3.1 -	Reagentes utilizados nas sínteses.....	46
Tabela 3.2 -	Etapas de queima para degradação dos citratos precursores.....	50
Tabela 3.3 -	Dados físico-químicos da Ferrocarbonila, BASF, Alemanha.....	51
Tabela 3.4 -	Misturas híbridas e seus respectivos códigos.....	51
Tabela 4.1 -	Relação encontrada entre as regiões espectroscópicas das bandas de infravermelho e suas respectivas atribuições.....	68
Tabela 4.2 -	Dados do refinamento de Rietveld da ferrita de NiZn calcinaadas: 350°/3h e 600°C/2h.....	71
Tabela 4.3 -	Dados do refinamento de Rietveld da ferrita de NiZn calcinaada 900°, 1000° e 1100°C/2h.....	73
Tabela 4.4 -	Parâmetros estruturais da ferrita de NiZn.....	74
Tabela 4.5 -	Dados do refinamento de Rietveld da Ferrocarbonila tipo EW-I.....	75
Tabela 4.6 -	Dados do refinamento de Rietveld da Mistura M-I e M-II.....	77
Tabela 4.7 -	Refinamento de Rietveld das misturas M-III, M-IV e M-V.....	78
Tabela 4.8 -	Propriedades Magnéticas para as ferritas de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, calcinaadas a 350°C/3h, 600, 900, 1000 e 1100°C/2h.....	86
Tabela 4.9 -	Propriedades Magnéticas para o pó de ferrocarbonila.....	87
Tabela 4.10 -	Propriedades Magnéticas para as misturas M-I, M-II, M-III, M-IV e M-V.....	89
Tabela 4.11 -	Comparação entre as propriedades Magnéticas para as Ferritas e as misturas M-I, M-II, M-III, M-IV e M-V.....	95
Tabela 4.12 -	Magnetização de saturação, absorção da radiação incidente	

e atenuação média do pó de Ferrocobalita..... 96

Tabela 4.13 - Magnetização de saturação, absorção da radiação incidente e atenuação média da ferrita de NiZn calcinada a 350°C/3h, 1000 e 1100°C/2h e das misturas M-I e M-IV e M-V..... 100

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de normas técnicas
MARE	Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética
CFC	Estrutura cúbica de fase centrada
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
MAV	Magnetometria de Amostra Vibrante
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
TGA	Análise termogravimétrica
Kv	Kilovolt
Kg	Kilograma
min	Minuto
s	Segundo
kHz	Kilohertz
MHz	Megahertz
cm	Centímetro
m	Metro
mm	Milímetro
ml	Mililitro
µm	Micrômetro
nm	Nanômetro
emu/g	Meu por grama
Oe	Oersted

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Sítio tetraédrico
B	Sítio octaédrico
Fd-3M:1	Grupo espacial da estrutura espinélio
Me ⁺²	Cátion metálico bivalente
A	Ampère
B	Densidade de fluxo magnético
β	Fator de conversão
δ	Deformação axial
f	Freqüência
g	Fator g de Landé
H	Intensidade do campo magnético
Hc	Campo coercitivo
Hz	Hertz
J	Joule
K	Kelvin
L	Indutância
λ	Comprimento de onda
μ_B	Magnéton de Bohr
M	Magnetização em unidade de magnéton de Bohr
Mr	Magnetização remanescente
Ms	Magnetização de saturação
Na	Numero de Avogadro
ν	Estiramento
MM	Massa molar
<i>Sm</i>	Spin total
T	Tesla
V	Volts
°C	Graus Celsius
cm ³	Centímetro cúbico
Å	Angstrom

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	OBJETIVOS.....	21
1.1.1	Objetivo Gerais.....	21
1.1.2	Objetivos Específicos.....	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS.....	22
2.2	MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	24
2.2.1	Histórico.....	24
2.2.2	Materiais Magnéticos.....	26
2.2.3	Origem dos Domínios Magnéticos.....	28
2.3	A FERROCARBONILA.....	30
2.4	FERRITAS.....	34
2.4.1	Estrutura Cristalina das Ferritas do Tipo Espinélio.....	35
2.4.2	Método de Obtenção das Ferritas.....	37
2.4.2.1	Método dos Citratos Precursores.....	38
2.5	MISTURAS HÍBRIDAS.....	40
2.6	APLICAÇÕES.....	41
2.6.1	Materiais Absorvedores.....	41
2.6.2	Revestimento de Câmaras Anecóicas para Ensaios Eletromagnéticos.....	43
2.6.3	Blindagem de Fornos de microondas.....	45
2.6.4	Supressores de Radiação e Interferência Eletromagnética.....	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1	OBTENÇÃO DOS CITRATOS.....	47
3.2	SÍNTESE DA FERRITA DE NiZn.....	49
3.3	A FERROCARBONILA.....	50
3.4	OBTENÇÃO DA MISTURA HÍBRIDA FERROCARBONILA/FERRITA DE NiZn	51
3.5	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO.....	52
3.5.1	Análise Termogravimétrica (TG).....	52
3.5.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).....	52

3.5.3	Difração de Raios X (DRX).....	53
3.5.4	Tratamento Matemático por Rietveld.....	54
3.5.5	Fundamentação Teórica do Refinamento por Rietveld.....	55
3.5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
3.5.7	Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV).....	58
3.5.8	Guia de Onda.....	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	66
4.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	66
4.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	67
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	68
4.3.1	Ferrita de NiZn.....	68
4.3.2	A Ferrocarbonila.....	74
4.3.3	Mistura Híbrida Ferrocarbonila/Ferrita de NiZn.....	75
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	79
4.4.1	Ferrita de NiZn.....	79
4.4.2	A Ferrocarbonila.....	81
4.4.3	Mistura Híbrida Ferrocarbonila/Ferrita de NiZn.....	82
4.5	CICLOS DE HISTERESE.....	84
4.5.1	Ferrita de NiZn.....	84
4.5.2	A Ferrocarbonila.....	86
4.5.3	Mistura Híbrida Ferrocarbonila/Ferrita de NiZn.....	88
4.6	REFLETIVIDADE.....	95
5	CONCLUSÕES	101
6	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	102
	REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas os materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) têm recebido atenção especial devido as crescentes pesquisas nesse ramo de atuação e as exigências das normas industriais de compatibilidade e interferência eletromagnética, englobando assim as indústrias de equipamentos eletroeletrônicos e telecomunicações (JOHNSON, 1992).

Com a rápida extensão de dispositivos eletrônicos a interferência eletromagnética (EMI), tem se tornado um grande problema nos dias de hoje. Com o objetivo de minimizar a EMI, dispositivos com absorvedores de ondas eletromagnéticas contendo combinações híbridas de materiais magnéticos estão sendo investigados. A técnica oferece vantagens potenciais, permitindo simplicidade na sua fabricação além de controlar suas propriedades absorvedoras mudando a porcentagem e o conteúdo do material magnético e em particular essas combinações podem gerar uma distribuição uniforme e homogênea (KIMURA et al., 2008).

O pó de ferrocarbonila vem sendo utilizado como material absorvedor de microondas para fabricação de misturas híbridas. É um material de cor cinza, com tamanho de partícula variando entre 2 a 10 μm . Geralmente é composto por ferro, carbono e nitrogênio, sendo o ferro responsável por cerca de 96% de sua composição total, permitindo assim que o material possua propriedades magnéticas (PINHO, 2003; WEIR, 1974).

Outro material que vem sendo utilizado nas misturas híbridas são as ferritas, com fórmula geral MeFe_2O_4 , onde Me é um ou mais íons divalentes metálicos como Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , entre outros. A ferrita de NiZn, é uma estrutura do tipo espinélio muito estudada cientificamente e tecnologicamente, principalmente, devido às suas aplicações na indústria eletroeletrônica como dispositivos magnético de alta resistividade (VASIC et al., 2006; YADOJI et al., 2006; YASUDA et al., 2006.; DINIZ et al., 2006). Os espinélios incluem uma categoria ampla de compostos, empregados nas mais diversas áreas e com finalidades específicas, como os ferroelétricos, isolantes e supercondutores (RAVINDER; LATHA, 1999).

O bom desempenho dos componentes eletroeletrônicos à base de ferrita está diretamente relacionado com a técnica e qualidade do processamento desse material. A morfologia da microestrutura da ferrita é decisiva nos parâmetros de suas características elétricas e magnéticas, portanto, a microestrutura desenvolvida ao fim do processamento é de extrema importância (BEZERRA et al., 2008).

A preparação das ferritas policristalina com boas propriedades magnéticas é considerada complexa e difícil, visto que o principal problema encontrado está no fato de que muitas das propriedades necessárias para as aplicações das ferritas não são intrínsecas, mas sim extrínsecas (JUN, MI, 2005; CASTRO et al., 2006). Assim, a ferrita não é completamente definida pela sua composição química e estrutura cristalina, mas também requer conhecimento e controle dos parâmetros de sua microestrutura, tais como: densidade, tamanho de grãos, porosidade, excesso de oxigênio, sua distribuição intra e intergranular (GAMA, 2003).

Neste trabalho, empregou-se o método dos citratos precursores para síntese da ferritas de Ni-Zn na razão estequiométrica $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. O método dos citratos precursores é baseado no conhecido método Pechini ou precursores poliméricos como é mais comumente conhecido. O processo oferece vantagens para o processamento de pós-cerâmicos, tais como controle preciso e direto da estequiometria, mistura uniforme de multicomponentes em escala molecular, boa homogeneidade além de alta área de superfície (PECHINI, 1967).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar a ferrita de NiZn na razão estequiométrica $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e investigar a viabilidade do uso da Ferrita de NiZn em diferentes temperaturas juntamente com a Ferrocronila como material absorvedor de radiação eletromagnética, MARE.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar amostras de ferritas do sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, utilizando o método dos citratos precursores;
- Obter ferritas macias (*soft*), que apresentem baixas perdas por histerese e por correntes parasitas, além de alta magnetização, que viabiliza o uso destes materiais como absorvedores de radiação eletromagnética (MARE);
- Estudar as propriedades magnéticas da Ferrocronila;
- Sintetizar uma mistura híbrida entre a Ferrita de NiZn em diferentes temperaturas com a Ferrocronila;
- Estudar as propriedades magnéticas da mistura Híbrida e sua viabilidade no uso como materiais absorvedores de radiação eletromagnética.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS

Para descrever o comportamento magnético nos materiais é necessário envolver uma série de técnicas de caracterizações experimentais, analisando parâmetros como a susceptibilidade magnética (χ) e a permeabilidade magnética (μ) (NOHARA et. al., 2000). Na **Tabela 2.1** tem-se o resumo das unidades magnéticas mais importantes. Na utilização destas unidades é necessário atenção visto que há dois sistemas comumente utilizados: o SI (Sistema Internacional de Medidas) e o sistema mKs (metro-quilograma-segundo).

Tabela 2.1 - Grandezas e unidades magnéticas.

Termos Magnéticos	Símbolo	Unidades SI		Unidades cgs-uem	Conversão
		Derivada	Primária		
Indução Magnética	B	Tesla (Wb/m ²) ^a	kg/s-C	Gauss (G)	1 T = 10 ⁴ G
Campo Magnético	H	Amp-volta/m	C/m-s	Oersted (Oe)	1 A.m ⁻¹ = 4 π .10 ⁻³ Oe ⁻¹
Magnetização	M (SI) I (cgs-uem)	Amp-volta/m	C/m-s	maxwell.cm ²	1 A.m ⁻¹ = 10 ⁻³ emu.cm ⁻³
Permeabilidade do Vácuo	μ_0	Henry/MB	kg-m/C ²	Adimensiona l (uem)	1 A.m ² = 10 ³ emu
Permeabilidade Relativa	μ_r (SI) μ' (cgs-uem)	Adimensiona l	Adimensiona l	Adimensiona l	4 π .10 ⁻⁷ H.m ⁻¹ = 1 (CGS)
Susceptibilidade	χ_m (SI) χ'_m (cgs-uem)	Adimensiona l	Adimensiona l	Adimensiona l	1 m ³ .kg ⁻¹ = (10 ³ Oe ⁻¹ .g ⁻¹)/ 4 π emu

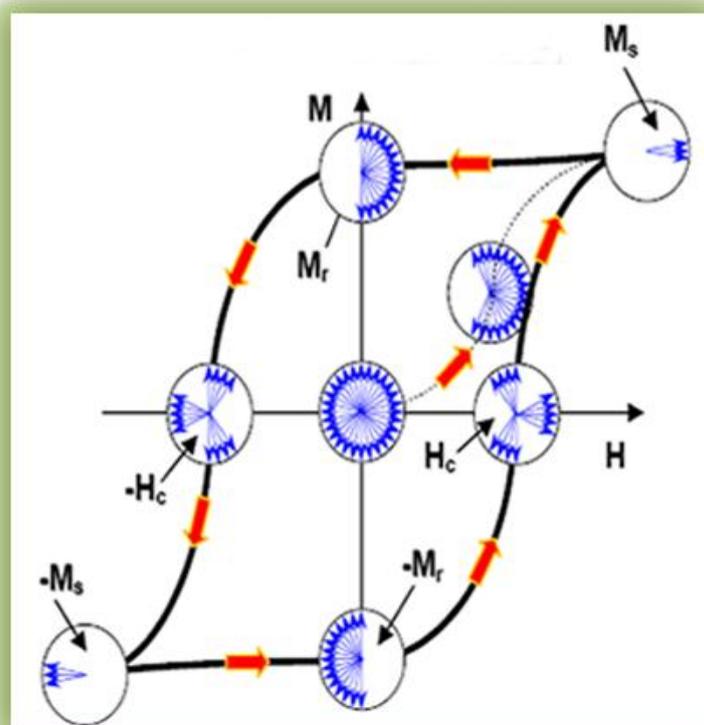
a – As unidades do weber (Wb) são volt-segundo; b – As unidades do henry são weber por ampère.

Fonte - BEZERRA, 2007.

De uma forma geral os materiais magnéticos podem ser classificados como duros e moles segundo a sua capacidade de polarização e despolarização quando submetidos a um campo. O comportamento de M em função de H é característico de um material magneticamente duro, pois apresenta uma histerese larga, ou seja possui alto campo coercitivo. Quando o campo coercitivo é pequeno, ou seja, quando a histerese apresenta-se fina, o material possui características de materiais magnéticos moles ou macios o que é caracterizado por uma fácil polarização e despolarização (CÂMARA, 2004).

O processo de magnetização de um determinado material ferromagnético sob influência de um campo externo se reduz ao crescimento dos domínios cujos momentos magnéticos formam o menor ângulo com a direção do campo e a rotação dos momentos magnéticos na direção do campo externo. Assim tem-se suas curvas de magnetização $B \times H$, onde B é a indução magnética e H é o campo magnético aplicado, esta representação é denominada de ciclo ou curva de histerese, como mostra a **Figura 2.1** (AHNS et al., 2001).

Figura 2.1 – Ciclo de Histerese.



Fonte - BEZERRA, 2007

Com a obtenção da curva de histerese, podem ser definidos vários parâmetros utilizados no estudo do magnetismo, como por exemplo:

- M_s = Magnetização de saturação
- M_r = Magnetização remanente
- H_c = Campo coercitivo

Tem-se uma curva de histerese quando um material ferromagnético é submetido a um ciclo de varredura de um campo magnético H , que inicialmente é nulo e é aumentado gradativamente (linha tracejada na **Figura 2.1**) até o momento em que o material não mude mais sua magnetização (M_s) com a aplicação do campo. Em seguida, o campo é reduzido até alcançar o valor nulo novamente. Entretanto, após a aplicação do campo, geralmente o valor da magnetização não é o mesmo que a magnetização inicial, sendo chamada de magnetização remanente (M_r) ou simplesmente remanência. Assim, o sentido do campo é então invertido e vai-se aumentando mais uma vez. O campo reverso necessário para fazer com que a magnetização retorne ao valor de nulo é conhecido como campo coercivo ou coercividade (H_c). O campo continua sendo aumentado até, novamente, o material alcançar o valor de saturação no sentido inverso, que por sua vez é reduzido e invertido novamente, até completar-se o ciclo (BEZERRA, 2007).

Obtendo-se as características do ciclo de histerese dos materiais ferrimagnéticos ou ferromagnéticos, é possível classificá-los em duros ou moles. Os materiais magnéticos moles ou soft são assim chamados por possuírem a habilidade de serem magnetizados e desmagnetizados facilmente, apresentando alta permeabilidade e baixas perdas por histerese. Já os materiais magnéticos duros recebem esta denominação por ser difícil a sua desmagnetização (SINNECKER, 2000).

2.2 MATERIAIS MAGNÉTICOS

2.2.1 Histórico

O magnetismo é um dos campos de pesquisa mais férteis e mais ativos na Física dos Materiais. Do ponto de vista de pesquisa em Física básica, os fenômenos magnéticos representam uma aplicação complexa de mecânica

quântica, física estatística e eletromagnetismo, desempenhando um papel importante na tecnologia moderna. Isto faz com que o magnetismo exerça uma grande atração sobre os campos teóricos e experimentais da Física.

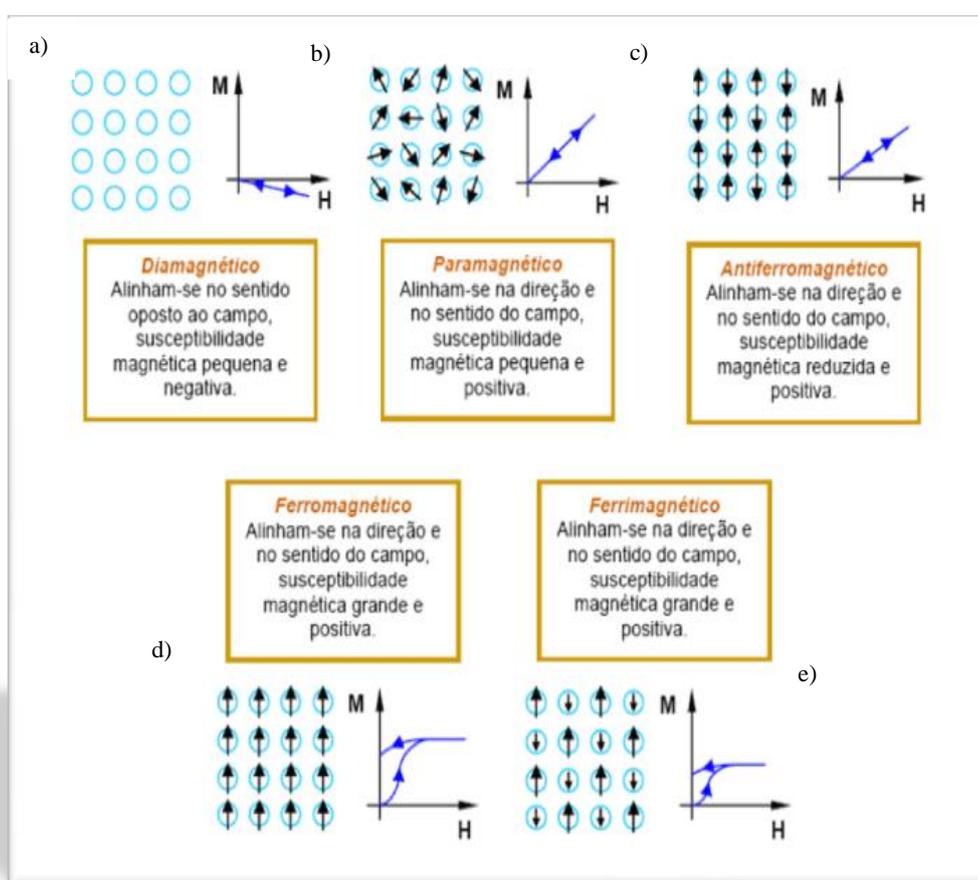
Os fenômenos magnéticos não são de estudos recentes, há relatos na história de que os primeiros fenômenos magnéticos observados foram associados aos chamados “ímãs naturais” (magnetos), que nada mais eram que fragmentos grosseiros de ferro encontrados perto da cidade de Magnésia, na Turquia, há mais de 3500. Esses materiais denominados magnetitas, ou (FeO.Fe₂O₃), tinham a capacidade de atrair um outro mineral, a uma certa distancia, e esta capacidade se conservava mesmo após inúmeros contatos entre a magnetita e o minério de ferro (SINNECKER, 2000).

Inicialmente, não se constatou interesse em tentar compreender os fenômenos magnéticos, pelo contrário, esses fenômenos foram mistificados e tratados de forma ingênua e emocional. Platão (427 - 347 a.C.) descreveu as inspirações dos artistas fazendo analogia com o campo produzido pela magnetita. Aristóteles (384 – 322 a.C.) citou as forças magnéticas no seu “Tratado sobre a Alma”. Lucrécio (98 – 55 a.C.) foi um dos pioneiros a defender a idéia filosófica de átomo tentando explicar a maneira de atenuação da força da magnetita sobre o ferro. De um modo geral essas idéias de caráter místico e sobrenatural ao redor do magnetismo logo fez surgir diversas especulações. Um estudo mais científico e menos místico dos fenômenos magnéticos só foi realizado em 1600, com a publicação de “De Magnete”, do inglês William Gilbert (1544-1603). Nesta obra, Gilbert abandona o realismo ingênuo das idéias sugeridas até então em favor de uma posição de empirismo claro e racional, através de um detalhado estudo do magnetismo e da hipótese da existência de magnetismo terrestre, segundo a qual a Terra seria um gigantesco ímã. Desde então, os materiais magnéticos têm adquirido uma grande importância no campo de estudos científicos e tecnológicos, sendo atribuído que todas as substâncias por menores que sejam independentes de seu estado físico apresentem de alguma forma, características magnéticas em todas as temperaturas (MONTEIRO, SANCHEZ, 2001).

2.2.2 Materiais Magnéticos

Os materiais magnéticos podem ser classificados de acordo com a origem microscópica de sua magnetização e de suas interações internas. Os principais tipos de fases magnéticas são o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo. A **Figura 2.2** mostra um resumo dos tipos de fases magnéticas (BEZERRA, 2007).

Figura 2.2 - Resumo dos Comportamentos Magnéticos a) Diamagnético, b) Paramagnético, c) Antiferromagnético, d) Ferromagnético, e e) Ferrimagnético.



Fonte- BEZERRA, 2007

O diamagnetismo em geral corresponde ao tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema, caracterizado por susceptibilidade negativa da ordem de $\chi_m \approx 10^{-5}$ (SI). O seu efeito é diminuir o módulo do campo magnético no interior do material. Está presente em todos os materiais, ou seja, todo

material é diamagnético, mas isto só é observado quando não existem outros tipos de comportamentos magnéticos superpostos (CAMILO, 2006).

Paramagnetismo é o fenômeno que ocorre em materiais que possuem momentos magnéticos intrínsecos não interagentes entre si, conforme mostra **Figura 2.2 b**. Na ausência de campo magnético nestes materiais a magnetização é nula. A aplicação de um campo externo \vec{H} tenderá a alinhar os dipolos na direção do campo magnético, pois esta configuração é energeticamente favorecida (o mínimo de energia é quando \vec{M} e \vec{H} estão alinhados. Por isso os materiais paramagnéticos têm susceptibilidade magnética positiva, com ordem de grandeza entre 10^{-5} e 10^{-3} (SI).

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

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

Os materiais ferromagnéticos são aqueles que apresentam um paramagnetismo elevado, ou seja, têm vários elétrons desemparelhados, seus spins alinham-se na direção do campo, possuindo alta susceptibilidade magnética. Alguns elementos do grupo de transição, como o ferro, níquel e cobalto puros ou em ligas com outros elementos, apresentam uma alta magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie (T_c) (CAMILO, 2006; BEZERRA, 2007).

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 (CAMILO, 2006; BEZERRA, 2007; LIMA, 2006).

A alta magnetização nos materiais ferromagnéticos está relacionada ao fato destes possuírem momentos de dipolo magnético intrínseco altamente interagentes, que se alinham paralelamente entre si. O módulo da

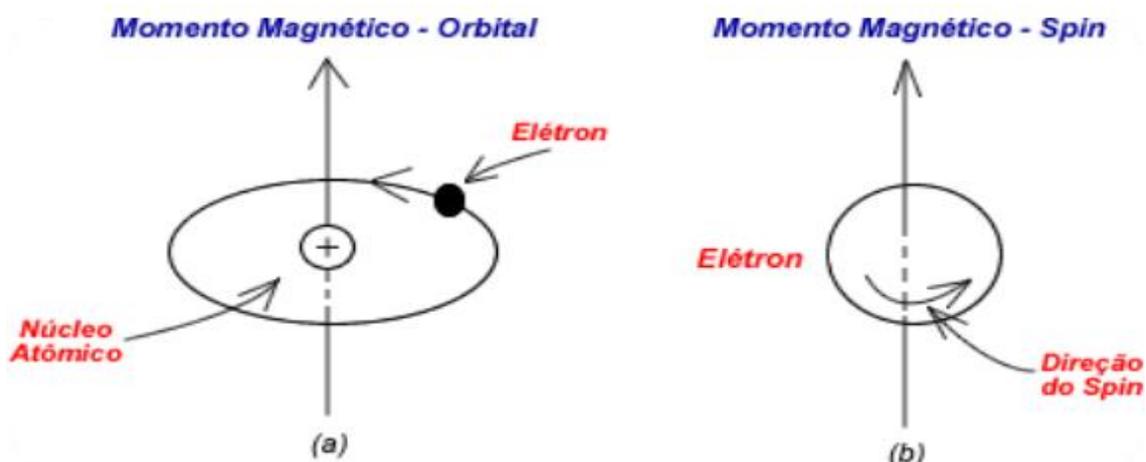
magnetização em materiais ferromagnéticos é várias ordens de grandeza maior do que em materiais paramagnéticos e diamagnéticos e a sua relação com o campo \vec{H} é não linear. A curva de magnetização não depende somente do material, mas do tratamento (térmico, magnético) a que este foi submetido, ou seja, de sua história anterior. Por isso, costuma-se dizer que os materiais ferromagnéticos possuem memória ou uma função memória $\chi(H)$.

Nos materiais ferrimagnéticos, o alinhamento dos momentos antiparalelos, com números desiguais de *spins* nas duas direções, resulta em um momento magnético diferente de zero, no entanto esse material apresenta magnetização inferior aos materiais ferromagnéticos que possuem os momentos magnéticos dos elétrons constituintes espontaneamente alinhados em paralelo, e o momento magnético resultante torna-se diferente de zero (PESSOA, 2009).

2.2.3 Origem dos Domínios Magnéticos

As propriedades magnéticas dos materiais têm sua origem na estrutura eletrônica dos átomos, mais precisamente na estrutura cristalina e na microestrutura os chamados domínios magnéticos, tendo esses domínios origem em dois tipos de movimento eletrônicos, o movimento orbital dos elétrons em torno do núcleo, e o momento spin dos elétrons, ao redor do seu próprio eixo, como mostra a **Figura 2.3**. O efeito causado por cada uma destas duas fontes em função do campo magnético aplicado externamente é a razão da classificação dos materiais em cinco classes distintas: diamagnético, paramagnético, antiferromagnético, ferromagnético e ferrimagnético (BEZERRA, 2007; BYEON et al. 1997).

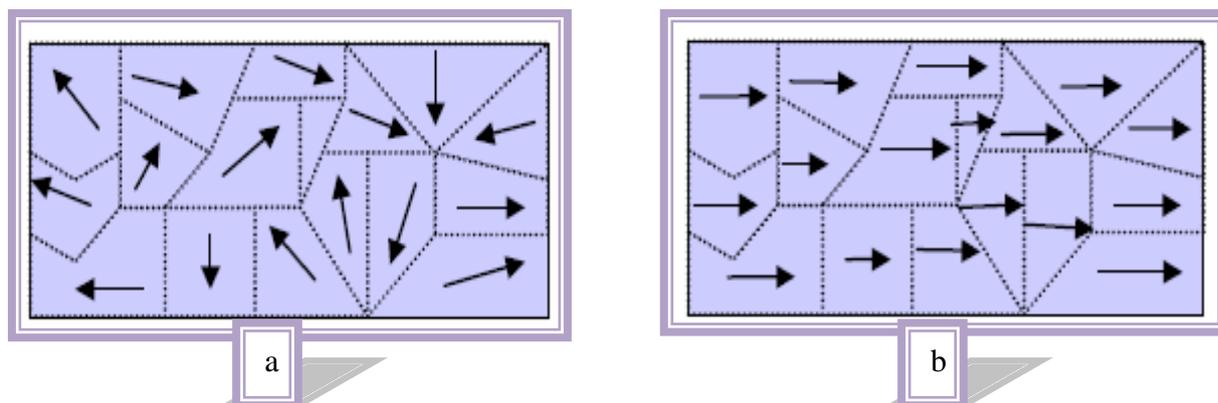
Figura 2.3: Momentos magnéticos associados a: (a) um elétron em órbita; e (b) um elétron que está girando ao redor do seu eixo (ASSIS, FERRANTE, 1998).



Fonte – ASSIS, FERRANTE, 1998.

Em um modelo clássico simples, o elétron se comporta como se estivesse girando em torno de si enquanto gira ao redor do núcleo. O número quântico spin ou momento angular intrínseco, representado por m_s , especifica o spin do elétron e possui valor $+ 1/2$ ou $- 1/2$, ou seja, spin up (para cima) ou spin down (para baixo), respectivamente. O movimento de partículas carregadas, como os elétrons, está relacionado às propriedades magnéticas de alguns materiais. Por exemplo, numa agulha de aço, cada átomo de ferro funciona como um pequeno ímã. O campo magnético gerado por um deles interage com o campo de átomos vizinhos. Juntos podem gerar grandes aglomerados desses átomos com spins alinhados, formando pequenas regiões magnéticas, o que é chamado de domínios magnéticos (ASSIS, FERRANTE, 1998), como mostra a **Figura 2.4**.

Figura 2.4 - (a) Domínios magnéticos com spins desalinhados. (b) Domínios magnéticos com spins alinhados.



Fonte – BEZERRA, 2007

Cada domínio magnético pode ser formado por bilhões de átomos com spins alinhados. Os domínios, apesar de serem formados por um grande número de átomos, são microscópicos e existem bilhões deles em um material magnético (GOODENOUGH, 1963).

Assim como ocorre o alinhamento dos átomos dentro de um mesmo domínio, pode ocorrer o alinhamento entre os domínios. As propriedades magnéticas de um material são evidenciadas quando ocorre alinhamento entre a maioria dos domínios. E quanto mais domínios estiverem alinhados e quanto maior a perfeição do alinhamento, mais intensa é a propriedade magnética de um material. Esses alinhamentos podem ocorrer por influência de um domínio sobre o outro ou por influência de um campo magnético externo (BLUNBEL, 2006; MUSSOI, 2005).

2.3 A FERROCARBONILA

Nas últimas décadas os materiais absorvedores de ondas eletromagnéticas (MARE) tem recebido atenção especial, devido às crescentes pesquisas nesse ramo de atuação. As exigências das normas industriais de compatibilidade e interferência eletromagnética, englobando as indústrias de equipamentos eletroeletrônicos e telecomunicações, bem como a demanda da sociedade na confiabilidade e segurança de equipamentos eletrônicos (LEE, 1991; JOHNSON, 1992).

O pó de ferrocobonila é extremamente utilizado como material absorvedor de microondas na indústria de componentes eletrônicos, devido as suas propriedades ferromagnéticas. É um material de cor cinza como mostra a **Figura 2.5**, com tamanho de partícula variando entre 2 a 10 μm . Geralmente é composto por ferro, carbono e nitrogênio, sendo o ferro responsável por cerca de 96% de sua composição total, permitindo assim, que o material possua propriedades magnéticas e diversas aplicações no setor industrial e no setor de eletroeletrônicos. A ferrocobonila é utilizada na fabricação de núcleos magnéticos para bobinas de alta frequência e na produção de algumas ferritas, como por exemplo absorvedores magnéticos, além de componentes eletrônicos, injeção de moldes metálicos, suplementos nutricionais entre outros (PINHO, 2003; WEIR, 1974; BASF, 1999).

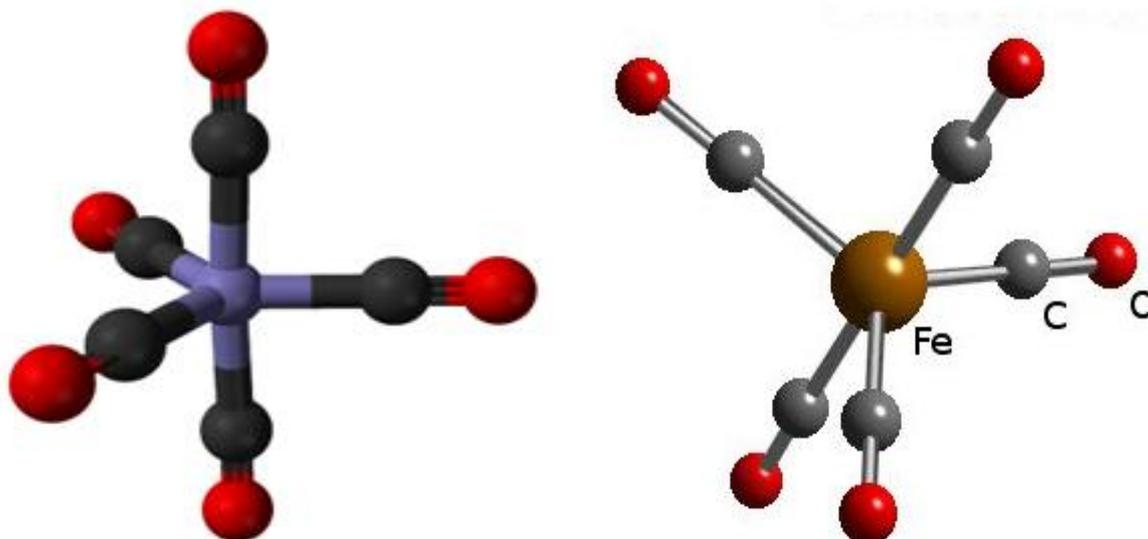
Figura 2.5: Pó de Ferrocobonila proveniente da BASF, Alemanha (BASF, 2008).



Fonte – BASF, 2008.

A ferrocobonila é produzida a partir da decomposição térmica da ferropentacobonila que é precursora de vários compostos derivados de ferro, incluindo muitos materiais utilizados em sínteses orgânicas (BASF, 2008). A ferropentacobonila é um complexo metálico ligado apenas as cobonilas (CO), com estrutura simétrica formando uma estrutura trigonal bipiramidal com o átomo de ferro cercado por cinco ligantes de CO em três posições equatoriais e duas posições axiais e cada uma das ligações Fe – CO são lineares, como pode ser visto na **Figura 2.6** (BASF, 1999, 2000).

Figura 2.6 – Representação da estrutura da Ferropentacarbonila.



Fonte – FERROCARBONILA, 2007.

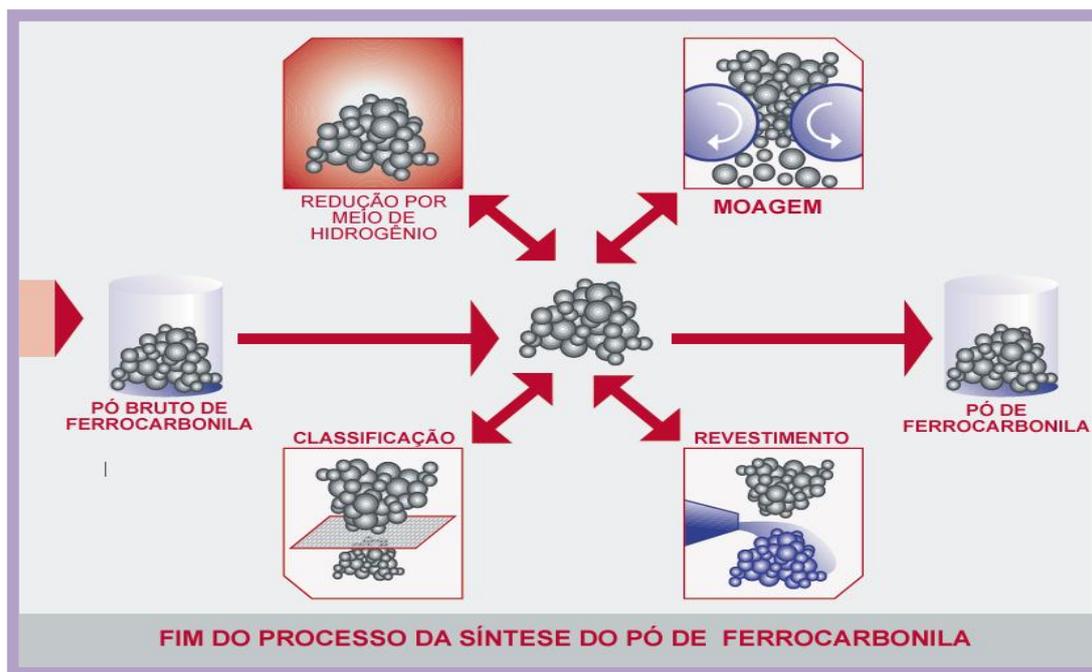
A ferrocarrbonila utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa BASF, Alemanha, que sintetiza este material a partir de um processo de alta purificação intermediária, como mostra a **Figura 2.7**. Em seguida é realizada a decomposição térmica da ferropentacarbonila, onde se obtém as partículas esféricas de ferrocarrbonila, que pode ser visto na **Figura 2.8**. A síntese química da ferrocarrbonila fornece propriedades inigualáveis quando comparados com a ferrocarrbonila produzida por processos metalúrgicos, tais como: partículas esféricas com diâmetros entre 1-8 micrometros, ausência de poros nas partículas, baixo teor de impurezas metálicas (silício, metais pesados < 10 ppm), controle do teor de carbono dentro de estreitas tolerâncias e controle de qualidade do produto constante (lote a lote) (BASF, 1999; BOMBARD, 2005).

Figura 2.7 - Processo de purificação da Ferropentacarbonila.



Fonte – FERROCARBONILA, 2008.

Figura 2.8 - Processo final de decomposição da ferropentacarbonila para fabricação do pó de ferropentacarbonila (BASF, 2008).

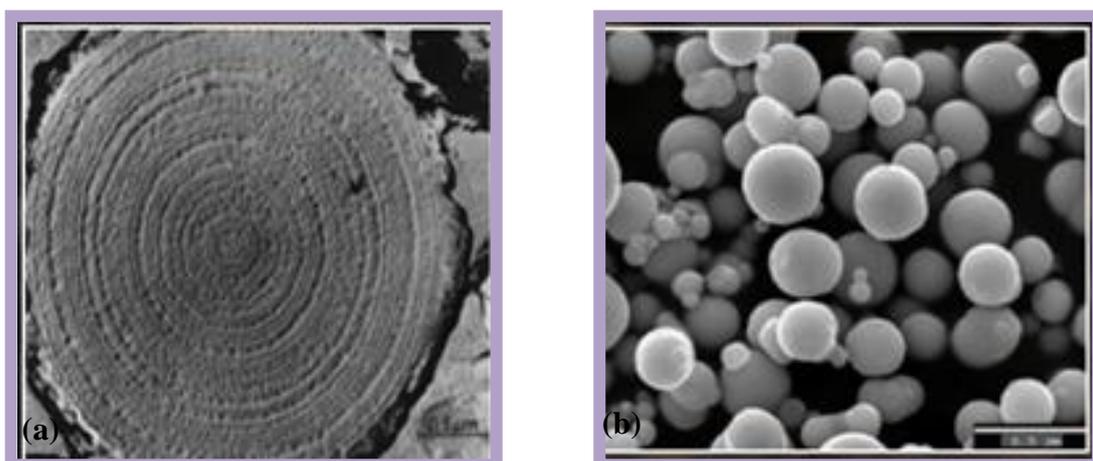


Fonte – FERROCARBONILA, 2008.

O pó de ferropentacarbonila proveniente da BASF é basicamente dividido em dois grupos: o pó de ferropentacarbonila “duro” que é precursor do pó “macio”, onde

na etapa de decomposição térmica é formado com estrutura em camadas semelhante a uma cebola, o que confere dureza mecânica ao pó, como pode ser observado na **Figura 2.9 (a)**, e o pó de ferrocarbonila “macio”, que é formado a partir da redução em atmosfera de hidrogênio, onde os teores de N, C e O, são reduzidos e em consequência a estrutura em camadas é destruída, a dureza mecânica é reduzida, a permeabilidade magnética e a magnetização de saturação aumentam, formando partículas uniformemente esféricas como pode ser observado na **Figura 2.9 (b)**. Alguns pós também possuem um revestimento de sílica (CC, EA, EW-I) (BOMBARD, 2005).

Figura 2.9 - Micrografias eletrônicas dos Pós ferrocarbonila: (a) ferrocarbonila do tipo dura, (b) ferrocarbonila do tipo macia.



Fonte – BOMBARD, 2005.

As partículas esféricas de ferrocyanila como dito anteriormente, possuem regiões compostas com Fe- α e regiões por FexN e FexC, sendo as duas últimas regiões com caráter dielétrico. Nohara et al, (2006, p.3) em seu estudos verificou o tamanho do domínio magnético da ferrocyanila que é de aproximadamente 0,01 μm , inferior aos domínios magnéticos das hexaferritas, cujas dimensões entre 0,1 a 1,0 μm . Uma das vantagens das ferrocyanilas em relação às ferritas é a sua termoestabilidade, estáveis até aproximadamente 300°C (NOHARA, REZENDE, 2006).

2.4 FERRITAS

As ferritas são materiais cerâmicos que contém óxido de ferro como seu componente principal, com estrutura cristalina e composições químicas variadas e dependendo de sua aplicação elas podem ser utilizadas em diferentes concentrações. De um modo geral, as ferritas são obtidas como produto da reação entre Fe_2O_3 e outros óxidos metálicos, sua fórmula geral pode ser representada da seguinte forma: $(Me_2^{k+} O_k^{2+})_m (Fe_2^{3+} O_3^{2-})_n$, na qual Me é um cátion metálico (KIKUKAWA et. al., 2004)

As estruturas das ferritas são cristalograficamente divididas em quatro grandes grupos: espinélio com fórmula ideal, $MgAl_2O_4$ – sistema cúbico; magnetoplumbita ($PbFe_{12}O_{19}$) – sistema hexagonal; granadas (granets) 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; peroviskita ($CaTiO_3$) – sistema cúbico, monoclinico ou ortorrômbico (LELIS, 2003). Neste trabalho abordaremos apenas a ferrita de NiZn com estrutura cúbica do tipo espinélio.

A aplicação das ferritas como material magnético começou na década de 40, quando a Phillips obteve materiais com estrutura cúbica de boa permeabilidade magnética e alta resistividade intrínseca, conhecidas comercialmente como Ferroxcube por causa da sua estrutura cúbica. Com isso, as ferritas produzidas receberam as denominações de Ferroxcube I (ferritas de cobre-zinco), Ferroxcube II (ferritas de magnésio-zinco), Ferroxcube III (ferritas de manganês-zinco) e Ferroxcube IV (ferritas de níquel-zinco) (CARARA, 2001).

Dentre as ferritas mistas, as de níquel-zinco, níquel-cobre-zinco, manganês-zinco e magnésio-níquel, são materiais cerâmicos eletrônicos com elevada resistividade elétrica e boas propriedades magnéticas, apresentando assim várias aplicações (TIPLER, LLEWELLYN, 2001; ASSIS, FERRANTE, 1998; GOODENOUGH, 1963).

As propriedades magnéticas das ferritas deve-se a existência de elétrons 3d desemparelhados. Os números quânticos orbital e de spin dos elétrons desemparelhados se combinam com os momentos magnéticos dos demais elétrons e a soma destes momentos dará o momento magnético do

átomo. A ordenação dos momentos magnéticos fornece os tipos de magnetismo com diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo (CAMILO, 2006).

2.4.1 Estrutura cristalina das ferritas do tipo espinélio

Cristalograficamente as ferritas podem apresentar quatro estruturas distintas: espinélio (cúbica), magnetoplumbita (hexagonal), granada (cúbica) e peroviskita (cúbica, monoclínica ou ortorrômbica) (PESSOA, 2009). Tais estruturas podem ser caracterizadas quanto à sua performance magnética em moles, duras e ferritas de microondas.

As ferritas de estrutura hexagonal apresentam fórmula geral $MFe_{12}O_{19}$, onde M é, normalmente, Ba, Sr ou Pb. Esse tipo de ferrita apresenta um único eixo “c”, e pode ser visualizado pela combinação de três estruturas de células unitárias romboédricas ligadas em pontos comuns, formado uma estrutura hexagonal. Essa estrutura é considerada mais complexa que a espinélio, sendo construída por camadas de oxigênio, tendo os empacotamentos cúbicos e hexagonal fechados (BEZERRA, 2007; PESSOA, 2009), apresentando ainda, outros dois eixos perpendiculares a “c” mas, geralmente, o eixo de magnetização é obtido na direção dos planos perpendiculares a “c” (PESSOA, 2009; SKOOG, LEARY, 1992).

A estrutura granada que também é conhecida como granada de terras raras, é do tipo $3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ ou $M_3Fe_5O_{12}$, sendo M o ítrio ou algum outro íon de terra rara. Várias outras substituições em M podem ser realizadas com a intenção de se modificar as propriedades das ferritas (PESSOA, 2009, LIMA, 2006).

As ferritas com estrutura espinélio apresentam fórmula geral $MeO \cdot Fe_2O_4$, onde Me pode ser íons bivalentes como Mn, Ni, Co, Zn, Fe, Mg e Cu. Para definir a localização dos cátions nas redes octaédricas e tetraédricas deve-se seguir as seguintes convenções (MOURA, 2008):

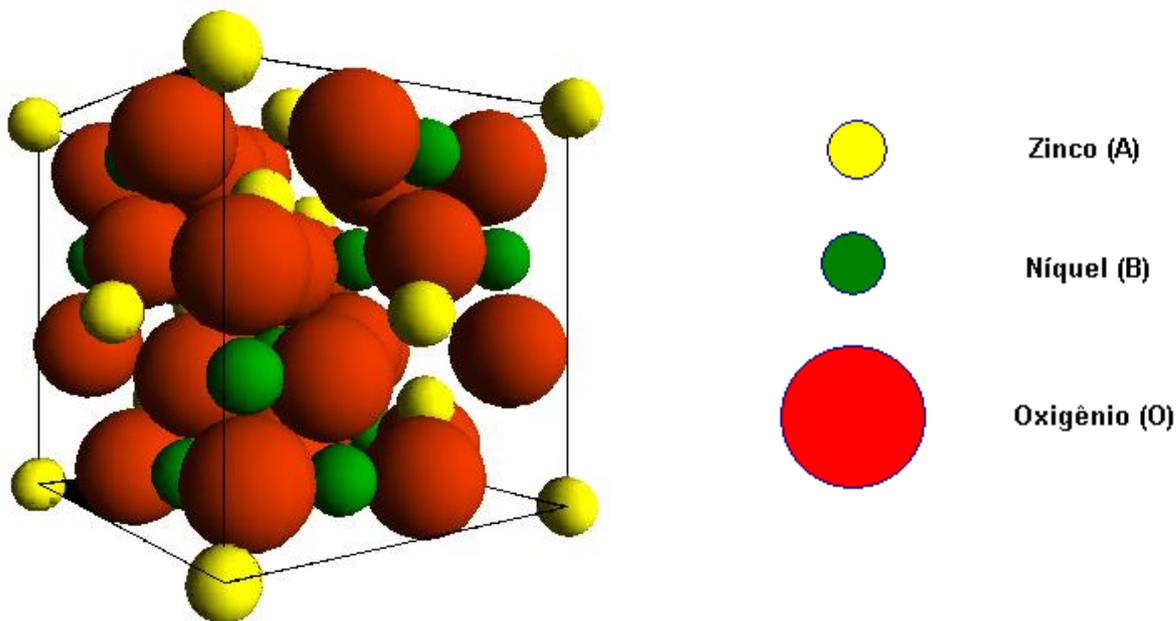


O íon ferro pode ocupar, ainda, as redes tetraédricas e octaédricas, dependendo do outro cátion presente, e isto pode resultar na:



Uma distribuição alternativa é escrever $(\text{A})[\text{B}_2]\text{O}_4$ e designar colchetes para sítios octaédricos e os parênteses para sítios tetraédricos, dessa forma, a estrutura espinélio normal pode ser representada como $\text{Me}^{+2}[\text{Fe}_2^{+3}]\text{O}_4$, e a estrutura espinélio inversa por $\text{Fe}^{+3}[\text{Me}^{+2}\text{Fe}^{+3}]\text{O}_4$ como mostrado na **Figura 2.10**. Essas duas distribuições podem ser representadas pela fórmula $(\text{A}_{i+1}\text{B}_i)[\text{A}_i\text{B}_{2-i}]\text{O}_4$, onde i é denominado grau de inversão, variando de zero para um arranjo normal até 1 para perfeitamente inverso, estabelecendo-se, assim uma série infinita de possibilidades (PESSOA, 2009; LIMA, 2006).

Figura 2.10 - Cella unitária da estrutura espinélio. A é o íon metálico no sítio tetraédrico, B é o íon metálico no sítio octaédrico e O representa o íon oxigênio.



Fonte – PESSOA, 2009.

A forma como os íons são distribuídos nos dois tipos de sítios (octaédricos e tetraédricos) é designada pelo balanço de energia na rede cristalina, sendo que em temperaturas elevadas, a distribuição não pode ser

controlada. Alguns cátions apresentam certa preferência entre os sítios cristalográficos na temperatura ambiente (LIMA, 2006; PESSOA, 2009).

Os sítios cristalográficos podem ser ocupados por sítios tetraédricos ou sítios 8a, onde cada íon metálico encontra-se coordenado por quatro íons de oxigênio; e um grupo de sítios octaédricos ou sítios 16d, com cada íon metálico coordenado por seis íons de oxigênio. Os sítios tetraédricos e octaédricos são denominados de sítios A e sítios B, respectivamente (BEZERRA, 2007; LIMA, 2006).

2.4.2 Métodos de Obtenção das ferritas

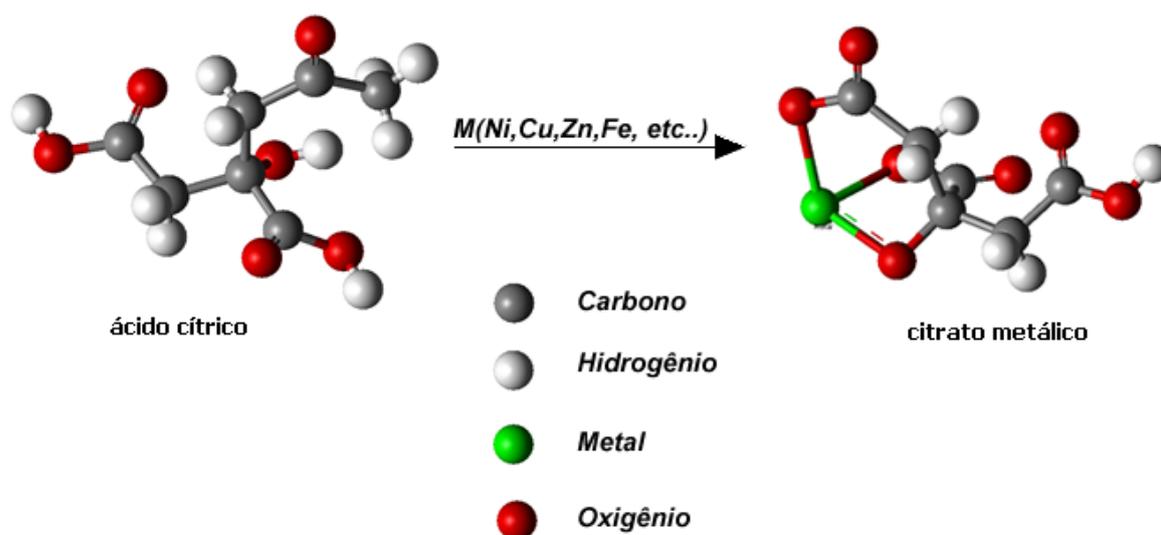
Cerâmicas magnéticas são geralmente produzidas por um processo cerâmico que envolve reações em estado sólido a altas temperaturas entre os óxidos e/ou carbonatos constituintes. Entretanto alguns desses processos muitas vezes resultam em produtos finais não estequiométricos e heterogêneos em escala microscópica, sendo assim as propriedades obtidas não são reproduzíveis. Os métodos químicos por via úmida parecem ser alternativas melhores para superar algumas dessas dificuldades obtendo-se ferritas com partículas homogêneas, puras e finas (MANGALARAJA et al., 2007). Dentre os vários métodos de obtenção para materiais cerâmicos, os principais são: método sol-gel (DIAS et al., 2005), co-precipitação (PERTHUIS, COLOMBAN, 1986), hidrotérmico (LEITE et al., 1996), citratos precursores (PECHINI, 1967), entre outros.

2.4.2.1 Método do Citrato Precursor

O método do citrato precursor é parecido com o método Pechini onde baseia-se na habilidade de que certos ácidos hidróxi carboxílicos (exemplo ácido cítrico), tem de formar quelatos polibásicos com vários cátions (dissolvidos como sais em meio apropriado) (PECHINI, 1967). Como o ácido cítrico é um ácido fraco, com três carboxilas e um grupo hidroxila, pode se coordenar com íons metálicos e dessa forma aumentando a homogeneidade da mistura. Com aquecimento adicional, para remover o excesso de solvente,

forma-se um citrato precursor, com alta viscosidade, exibindo fortes interações de coordenação associadas com o complexo, de maneira que os íons metálicos permanecem na mesma posição daquelas na matriz orgânica, retendo a distribuição homogênea em escala molecular. Calcinando-se o citrato precursor em temperaturas relativamente baixas (300°C - 400°C), ocorre à desidratação da água, levando a precipitação dos íons nitratos metálicos, devido à interação do átomo oxigênio eletronegativo com íon metálico eletropositivo, resultando dessa forma uma única fase tipo óxido (LEITE et al., 1996; PECHINI, 1967) com estequiometria controlada. Esse aquecimento do citrato precursor com a expansão do material pelo aprisionamento dos gases, água, dióxido de carbono e monóxido de carbono, resulta desta pirólise, um material semi-carbonizado, preto, mostrando reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma, denominada “puff” (DIAS, 2000). Os pós cerâmicos produzidos pelo método citrato precursor são determinados principalmente pela morfologia do “puff”. Portanto, “puff” com alta porosidade e fragilidade são preferidos para produção de óxidos mistos, finos e sem grandes aglomerados. A **Figura 2.11** exemplifica, de um modo ilustrativo, o processo do citrato precursor (PECHINI, 1967).

Figura 2.11 - Representação esquemática da reação de complexação entre o ácido cítrico e o metal (MOURA, 2008).



Fonte – MOURA, 2008.

O método dos citratos pode proporcionar algumas vantagens em relação aos outros métodos descritos pela literatura que é a homogeneidade química dos 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 (BEZERRA, 2007).

Por outro lado, é encontrado algumas desvantagens neste método, como por exemplo: grande perda de massa; a decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir combustões adicionais levando à formação de aglomerados parcialmente sinterizados, isto é, o controle da decomposição térmica é fundamental para melhorar este processo. Contudo, este método possui uma característica muito peculiar: a flexibilidade, pois, o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis (MOURA, 2008; ZASPALIS et al., 2007).

2.5 MISTURAS HÍBRIDAS

Recentemente materiais absorvedores de radiação eletromagnética têm sido largamente utilizados no setor de telecomunicação, em dispositivos eletroeletrônicos, na indústria militar entre outras. Com a rápida expansão desses dispositivos, interferências eletromagnéticas (EMI) têm se tornado um sério problema nos dias de hoje (KIMURA et al., 2006).

O desenvolvimento de dispositivos que possuam compatibilidade magnética (EMC) está em foco atualmente e uma variedade de EMC já foi utilizada dentro dos dispositivos comerciais. Com o objetivo de minimizar a EMI, dispositivos com absorvedores de ondas eletromagnéticas contendo combinações híbridas de materiais magnéticos estão sendo investigados. A técnica oferece vantagens potenciais, permitindo simplicidade na sua fabricação além de controlar suas propriedades absorvedoras mudando a porcentagem e o conteúdo do material magnético e em particular essas combinações podem gerar uma distribuição uniforme e homogênea (KIMURA et al., 2007).

Kimura et al. (2006, p.183), sintetizou a ferrita de MnZn, adicionando ferrocarbonila e um polímero, para a formação de uma mistura híbrida. As propriedades absorvedoras de radiação eletromagnética foram investigadas para esta combinação. Foi observado uma grande absorção com perda de 20dB em uma larga faixa de frequência de 4.3 – 13.0 GHz.

PINHO et al. (2002, p.2322) sintetizou hexaferrita (Co – TiBaHF) e ferrocarbonila (CI) em matriz de policloropreno e avaliou o desempenho desses materiais como absorvedores de microondas para as bandas de frequências X e Ku. As medidas de refletividade foram determinadas com base nas propriedades magnéticas e dielétricas desses compósitos a partir de dados de espalhamento, a través de inserção e fixação em um guia de onda, para a faixa de 8 – 16 GHz. Os melhores resultados obtidos na Banda-X foi para a ferrocarbonila enquanto que para a mistura ferrocarbonila/ferrita foi obtido em alta frequência (banda – Ku).

REZENDE et al. (2003, p.35), apresentou resultados de refletividade de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), com formulações dos MARES baseados em mantas de borracha e tintas incorporadas com ferritas de NiZn e negro de fumo condutivo, utilizando duas técnicas distintas de caracterizações, nomeadas seção reta radar (radar cross sections - RCS) e arco NRL.

2.6 Aplicações

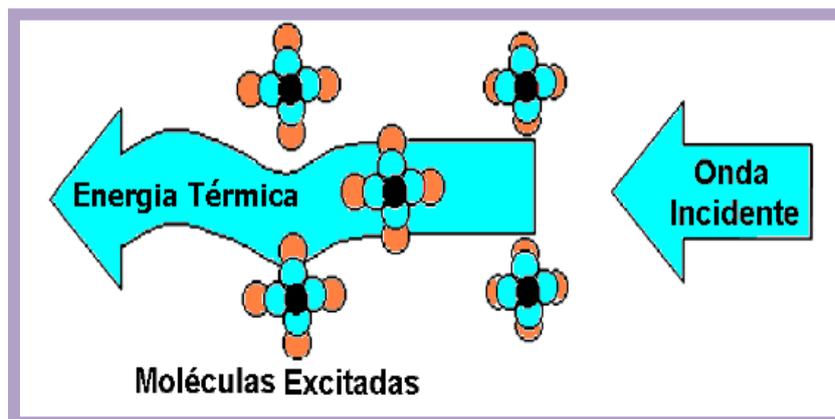
As ferritas e a ferrocarbonila em geral possuem aplicações diversas, levando em consideração suas propriedades magnéticas.

2.6.1 Materiais Absorvedores

Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética ou MARE como são conhecidos, possuem como principal característica a possibilidade de transformar a radiação magnética em energia térmica, como mostra a **Figura 2.12**. Estes materiais quando atingidos por uma onda eletromagnética

tem a estrutura excitada e parte da energia incidente é transformada em calor (DIAS, 2000).

Figura 2.12 - Esquema da transformação da energia eletromagnética em calor pelos MARE.



Fonte – PESSOA, 2008.

Assim, a onda incidente no material sofre atenuação já que parte dessa onda é dissipada na forma de calor e a resposta emitida ao radar não corresponde a real. Essa característica é chamada de tecnologia *Stealth*, onde é bastante utilizada na área militar. A tecnologia *Stealth* é baseada principalmente na redução do RCS (*radar cross section*). A medida de RCS descreve o tamanho virtual do objeto detectado pelo radar na faixa de comprimento do emissor de ondas. Assim, um objeto com a tecnologia *stealth* é capaz de passar por um radar sem ser identificado, pois as ondas eletromagnéticas geradas pelo radar são atenuadas pelo material absorvedor de modo que sua resposta não condiz com o verdadeiro tamanho do objeto. Um exemplo de uso bem sucedido desses materiais podem ser encontrados na aeronáutica clássica, como a aeronave F-117A, caça *Stealth* (DIAS, 2000; PESSOA, 2009) mostrada na **Figura 2.13**.

Figura 2.13: Aeronave F-117, que emprega em sua estrutura materiais absorvedores de radiação eletromagnética (RAM).



Fonte – PESSOA, 2008.

Assim, os materiais absorvedores podem reduzir o RCS, ou seja, Radar Cross Section, podendo favorecer a tecnologia militar (DIAS, 2000).

Os materiais absorvedores podem ser utilizados em vários outros ramos com diversas funções na faixa de frequência de 30 MHz a 100 GHz.

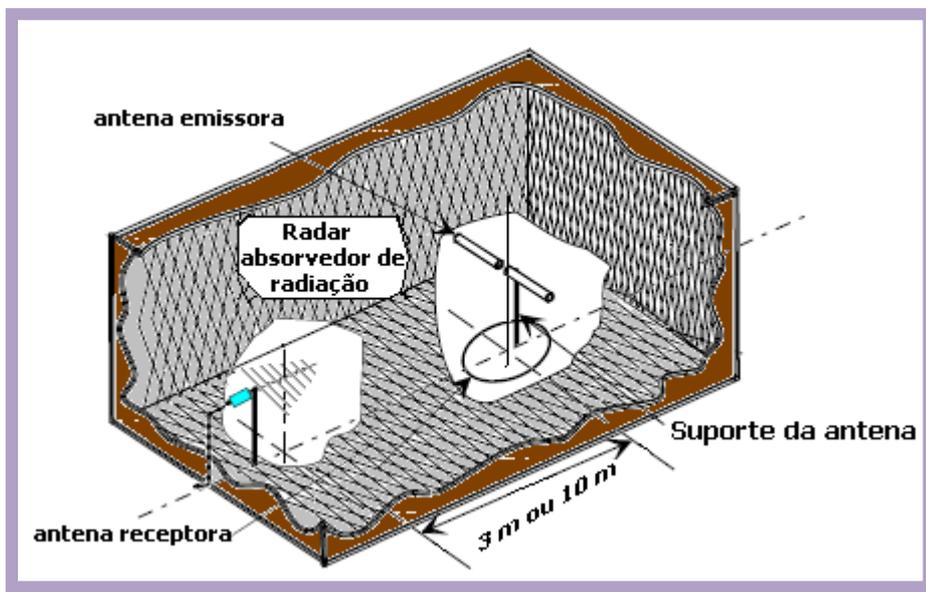
2.6.2 Revestimento de câmara anecóica para ensaios eletromagnéticos

Uma câmara anecóica é basicamente uma sala completamente blindada onde as paredes, o teto e o chão são totalmente cobertos por material absorvedor de radiação eletromagnética (MARE), esses materiais são fabricados com uma geometria adequada, de forma a diminuir e dispersar reflexões indesejáveis das ondas eletromagnéticas. No interior da câmara não podem existir objetos estranhos ao sistema de medida (MARQUES, VARANDA, 1998).

No interior da câmara, como mostram as **Figuras 2.14 e 2.15**, tem-se numa extremidade um posicionador sobre o qual está colocada a antena receptora, e na outra extremidade sobre um tripé tem-se a antena emissora. As

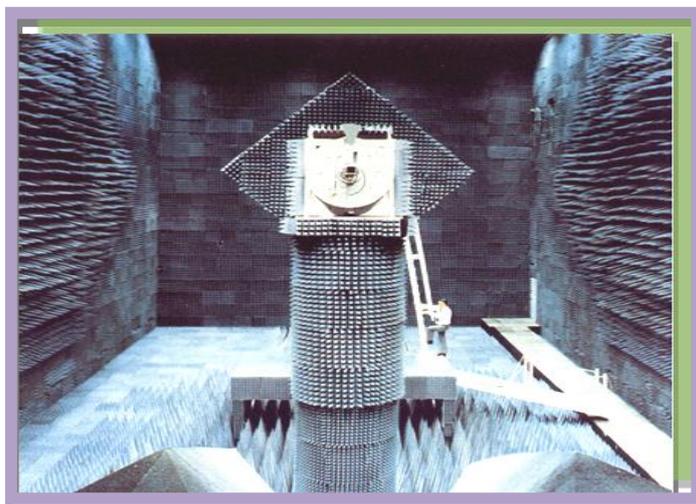
antenas estão corretamente alinhadas entre si, utilizando-se polarização horizontal.

Figura 2.14 - Representação de uma típica câmara anecóica.



Fonte – PESSOA, 2009.

Figura 2.15 - Imagem do interior de uma câmara anecóica.

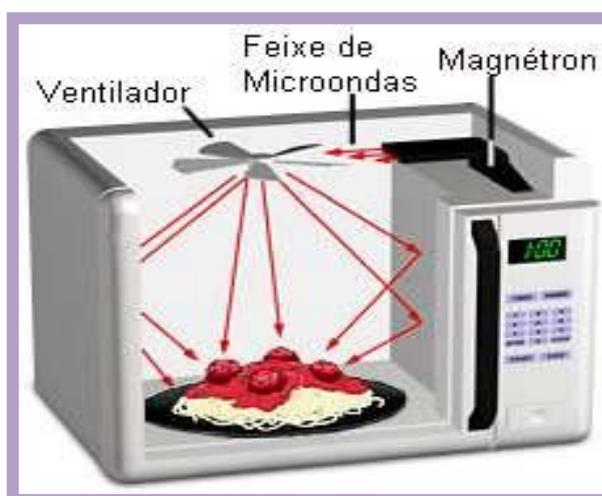


Fonte – BEZERRA, 2008.

2.6.3 Blindagem de fornos de microondas

As microondas são um tipo de energia radiante que faz parte do espectro eletromagnético, ou seja, são uma forma de radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 1 e 300 nm. São classificadas como radiação não-ionizante, pois, diferentemente dos raios X e dos raios alfa, beta e gama, seus efeitos são estritamente térmicos e, portanto, não alteram a estrutura molecular do item que está sendo irradiado. No interior de um forno de microondas, como mostra a **Figura 2.16**, uma onda eletromagnética com frequência de 2450 MHz é gerada por um magnétron e irradiada por uma antena metálica (ventilador) para o interior do compartimento onde estão os alimentos. Mediante o processo de ressonância, essa onda é absorvida pelas partículas de água existentes nos alimentos a serem aquecidos (DIAS, 2000; PESSOA, 2009).

Figura 2.16 - Representação de um forno de microondas.



Fonte – PESSOA, 2009.

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

por condução, ou seja, as moléculas que vibram, chocam-se com as outras, fazendo-as vibrar também.

Como o corpo humano é constituído basicamente por água e gorduras, as microondas podem causar queimaduras profundas em nosso organismo, assim como fazem com os alimentos, no caso da ocorrência de vazamentos. Dessa forma, os fornos precisam ser blindados de modo a evitar possíveis vazamentos. Os materiais absorvedores possuem um importante papel na blindagem de fornos de microondas, pois absorvem a radiação e refletem para o alimento, impedindo que as mesmas sejam transmitidas ao meio externo (MARQUES, VARANDA, 1998).

2.6.4 Supressores de radiação e interferência eletromagnética

As ondas eletromagnéticas (microondas) se propagam na atmosfera de forma praticamente retilínea, elas são amplamente utilizadas nas telecomunicações, como na transmissão de sinais de televisão via satélite ou na troca de mensagens telefônicas de uma cidade para a outra. O problema é que muitas dessas ondas possuem comprimentos de onda muito próximos, o que pode dar interferência no sinal. Nestes casos, os materiais absorvedores são utilizados para impedir interferências que causam ruídos no sinal (DIAS, 2000).

Além dessas possibilidades de uso dos MARE existem várias outras aplicações, as quais, na maioria das vezes estão relacionadas com a capacidade destes materiais em absorver ondas eletromagnéticas. Outras aplicações conhecidas são blindagem de ambientes com fontes intensas de radiofrequência danosas ao tecido humano, núcleo de transformadores em geral e de banda larga, indutor para fornecer indutância em circuitos eletrônicos, transdutores eletromecânicos, entre outras (NOHARA, REZENDE, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO DOS CITRATOS

Inicialmente foram feitos os cálculos estequiométricos para a determinação das quantidades de reagentes utilizadas em cada etapa. Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico (P.A.), sendo sua procedência e suas respectivas purezas descritas na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados nas sínteses da Ferrita de NiZn

<i>Nome Comercial</i>	<i>Reagentes</i>	<i>Pureza</i>	<i>Origem</i>
Ácido Cítrico	Ácido Cítrico	99,5 %	VETEC
Nitrato de ferro	Nitrato de Ferro Monohidratado	98%	ALDRICH
Nitrato de zinco	Nitrato de Zinco Hexahidratado	98%	ALDRICH
Nitrato de níquel	Nitrato de Níquel Hexahidratado	99,99	ALDRICH

Para a pesagem das massas de reagentes necessárias em cada etapa de síntese foi utilizada uma balança TECNAL modelo P236 – SP, que apresenta quatro algarismos significativos, **Figura 3.1**.

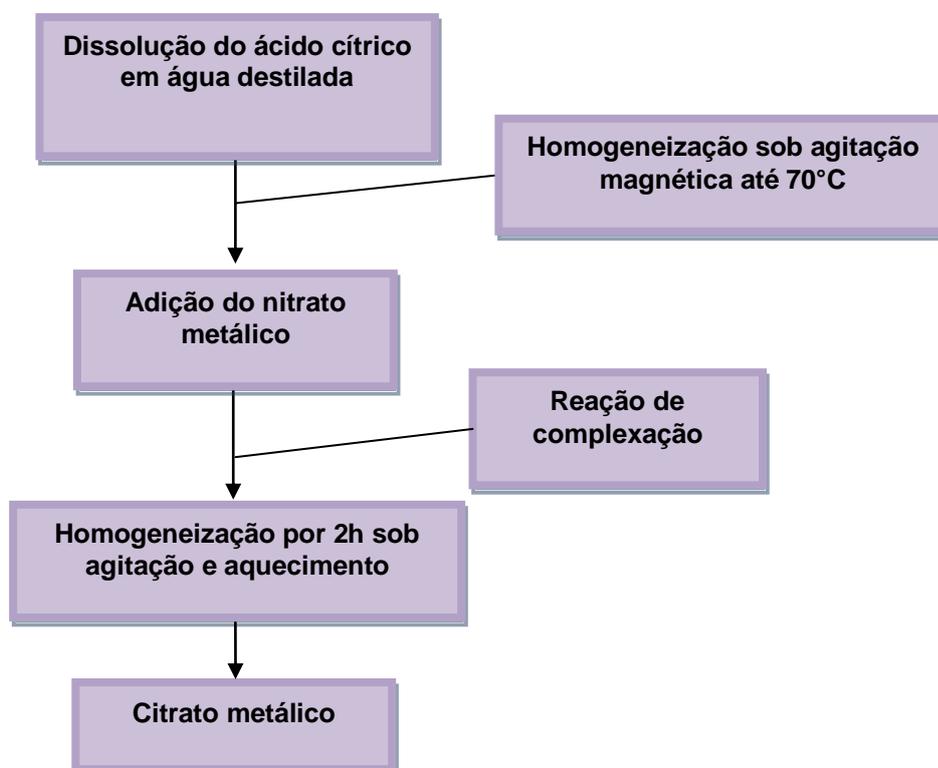
Figura 3.1 – Balança utilizada no laboratório



Fonte - PRÓPRIA

Na **Figura 3.2** encontra-se um diagrama de blocos, no qual está esquematizado a síntese dos citratos. O processo foi iniciado dissolvendo-se a massa de ácido cítrico previamente pesado em aproximadamente 200 mL de água destilada. A mistura foi submetida à temperatura 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 a massa de nitrato com o ácido cítrico ocorre a reação de complexação do metal com o ácido cítrico. Após a síntese do citrato, a solução foi filtrada e acondicionada em frasco previamente pesado. O procedimento de gravimetria foi feito para determinar o teor de óxido do metal, presente no frasco e assim poder ser utilizado no cálculo para a síntese da ferrita.

Figura 3.2 - Fluxograma da síntese dos citratos precursores.



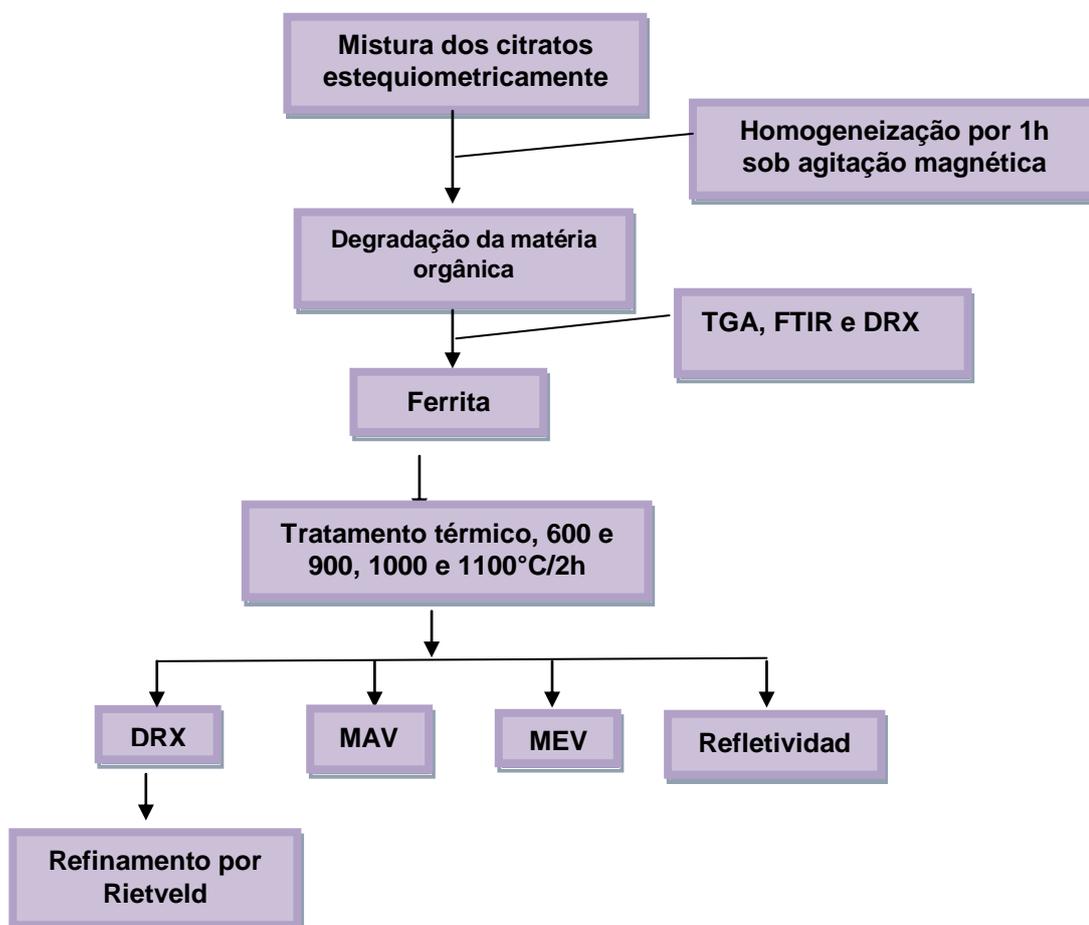
3.2 SÍNTESE DA FERRITA DE NiZn

Neste trabalho foi realizado sintetizado a ferrita de NiZn e a ferrocbonila utilizada foi de procedência industrial, proveniente da BASF, Alemanha. A ferrita de NiZn foi sintetizada via método dos citratos precursores no seguinte sistema:

Sistema	Varição
$Ni_{1-x}Zn_{1-x}Fe_2O_4$	$x=0,5$

Na **Figura 3.3**, tem-se o fluxograma das etapas de síntese das ferritas. A degradação dos citratos precursores foi realizada em forno EDG 3P – S cumprindo a programação descrita na **Tabela 3.2.1**, obtendo-se um pó fino e homogêneo.

Figura 3.3 - Fluxograma de preparação das ferritas.



Após a mistura das resinas de acordo com cada estequiometria, a solução foi homogeneizada sob agitação magnética por 1h. Em seguida, a mistura foi levada ao forno para ocorrer à degradação de parte da matéria orgânica de acordo com a **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2 - Etapas de queima para degradação dos citratos precursores.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo de Calcinação (min)</i>	<i>Razão de Aquecimento (°C/min)</i>
110	60	10
220	60	10
350	210	10

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 e peneirado em malha 325 ABNT. Em seguida o pó foi caracterizado por Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTG), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios X (DRX).

O pó depois de peneirado foi tratado termicamente nas temperaturas de 600, 900, 1000, 1100°C/2h. Os pós foram então caracterizados por difração de Raios X, DRX, Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, Medidas Magnéticas, MAV e Refletividade.

3.3 A FERROCARBONILA

A ferrocarrbonila utilizada neste trabalho é de procedência industrial, proveniente da empresa BASF, Alemanha. A Ferrocarrbonila do tipo EW-I é um pó revestido em sílica (SiO₂) e fosfato isolado. Na **Tabela 3.3**, encontram-se dados físico-químicos deste material. A medida de resistência elétrica foi realizada em um núcleo anular, Epikote 1004, (pressão de compactação de 0,345 GPa, HxD= 20x9,2 mm, tempo de cura 100°C\2h). A permeabilidade foi medida em um núcleo toroidal, Epikote 1004 (a pressão de compactação 0,345 GPa, dext de 20,4 mm, força = 12,4 mm, tempo de cura 100°C/2h).

Tabela 3.3 - Dados físico-químicos da Ferrocronila, BASF, Alemanha [BASF, 2008].

Nome comercial	Conteúdo do Material (%)	Porcentagem (%)	Densidade (g/cm ³)	Resistência elétrica (Ohm)	Permeabilidade
Ferrocronila	Ferro	96,8	3,7 – 4,2	10	2,9 -3,2
	Carbono	0,7- 0,9			
	Oxigênio	0,4 – 0,7			
	Nitrogênio	0,7 – 1,0			
	FePO ₄	1,0			

3.4 OBTENÇÃO DA MISTURA HÍBRIDA FERROCronILA/FERRITA DE NiZn.

A obtenção da mistura Ferrocronila/Ferrita de NiZn foi realizada através da homogeneização por via úmida da ferrita de NiZn na estequiometria $Ni_{0,5-x}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e do pó de Ferrocronila na proporção 50:50 em um almofariz por 1 hora.

Para melhor comparação dos resultados foram atribuídos códigos para misturas híbridas. A **Tabela 3.4** demonstra esses códigos.

Tabela 3.4 - Misturas híbridas e seus respectivos códigos

Mistura híbrida	Código
Ferrocronila + ferrita NiZn 350°C/3h	M-I
Ferrocronila + ferrita NiZn 600°C/2h	M-II
Ferrocronila + ferrita NiZn 900°C/2h	M-III
Ferrocronila + ferrita NiZn 1000°C/2h	M-IV
Ferrocronila + ferrita NiZn 1100°C/2h	M-V

3.5 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A termogravimetria é uma técnica usada para indicar perda ou ganho de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral, linearmente com o tempo). Deste modo, a partir de uma curva termogravimétrica é possível obter informações sobre a estabilidade térmica dos compostos e a quantidade de resíduos que se forma após a queima (ACCHAR, 2006; SHOOG, 1992).

As análises termogravimétricas das amostras calcinadas a 350°C por 3h e 30 min foram feitas em uma termobalança (Perkin Elmer Modelo TGA 7 HT). Utilizou-se aproximadamente 10 mg da amostra, as quais foram aquecidas da temperatura ambiente até 1200°C, à uma razão de aquecimento de 50°C/min, sob fluxo de nitrogênio de 40 ml/min.

3.5.2 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 (ACCHAR, 2006).

A Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise que coleta os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz 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) (MOURA, 2008).

Os espectros infravermelho obtidos nesta dissertação foram realizados em um espectrofotômetro BOMEN, modelo ABB, série MB 104, operando no

modo de transmissão entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr, com resolução de 4 cm^{-1} .

3.5.3 Difração de Raios X (DRX)

A Difração de Raios X é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais. A técnica é tradicionalmente usada para análises qualitativas e quantitativas de fases e para determinação de estruturas cristalinas. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (Andrade, 2006).

A difração de raios X representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, equação (1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (DIAS, 2005; LEITE, 1996):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

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

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destaca-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, visto que o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina, com 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 Difratorômetro de Raios X Shimadzu XRD 6000, utilizando-se uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ de $1,5418 \text{ \AA}$, com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA, em amostras pulverizadas.

3.5.4 Tratamento Matemático por Rietveld

O Tratamento Matemático por Refinamento de Rietveld é uma técnica eficiente na caracterização de estruturas cristalinas. A técnica tem sido tradicionalmente usada para análise qualitativa e quantitativa das fases como também para a determinação de estruturas cristalinas. Esta técnica propõe obter valores refinados para os parâmetros da estrutura cristalina de um material a partir dos dados coletados na difração, ou seja, compara um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a cela unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e a largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo. Este padrão calculado é então comparado ao padrão observado, ponto a ponto e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados (FANCIO, 1999).

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 (ACCHAR, 2006; LIMA, 2006).

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 dissertação o programa utilizado foi o Maud versão 2.044 (FANCIO, 1999).

3.5.5 Fundamentação Teórica do Refinamento por Rietveld

A função mínima do refinamento padrão de difração do tratamento matemático por Rietveld é o resíduo, R , que é definido como na equação (2) (MOURA, 2008; ACCHAR, 2006; ANDRADE, 2006):

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

Onde $w_i = 1/y_i$, 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 (3), (4) e (5), respectivamente:

$$R_B = \frac{\sum |I_k('obs') - I_{ki}(calc)|}{\sum |I_k(obs)|} \quad (3)$$

$$R_P = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i |y_i(obs)|} \quad (4)$$

$$R_{WP} = \frac{\sum |w_i(y_i(obs) - y_i(calc))|^2}{\sum w_i |y_i(obs)|}^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Onde 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 (3) 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 (5) é a que melhor reflete a evolução do refinamento, visto que considera o erro associado a cada valor da intensidade. A equação é função do número de contagens, utilizando o fator de ponderação $w(2\theta)$, onde: $w(2\theta_i) = 1/[variação\ de\ y_i(obs)] = 1/y_i(obs)$. Por outro lado, este parâmetro é muito influenciado pela função escolhida para o ajuste do perfil do pico. Outro parâmetro a considerar é "Goodness of fit", χ , que inclui o número de variáveis sob refinamento:

$$S = \left[\frac{R}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{R_{WP}}{R_{EXP}} \quad (6)$$

$$R_{EXP} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w(2\theta_i) y_i^2(obs)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Onde N é o número de observações e P o número de parâmetros. Casagrande (DIAS, 2000), afirma que o valor de $S \leq 1.3$ é normalmente considerado satisfatório. Em todos os casos deve-se considerar que um valor muito pequeno de χ pode ser devido a um alto valor de R_{EXP} , devido a tempos de recolhimento dos dados insuficientes, ou a um valor muito elevado de R_{WP} , que pode aparecer quando se tem uma baixa intensidade de radiação de fundo. Contudo, os valores obtidos por esses parâmetros constituem um guia eficiente para decidir se o ajuste é ou não satisfatório, mas em nenhum caso

deve-se substituir a análise de uma pessoa familiarizada com este tipo de ajuste.

Os valores para 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 (7). Os fatores que modificam R_{WP} são as diferenças na forma dos picos (como largura) e a estatística da radiação de fundo. O R_B é menos afetado pela estatística da radiação de fundo, sendo também um indicador importante principalmente da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real (MOURA, 2008).

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais 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 coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (FANCIO, 1999).

As análises morfológicas constantes nesta dissertação foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Modelo XL 30 - ESEM marca Phillips, com voltagem de aceleração de 20 kV e metalizador modular de alto vácuo BAL-TEC MED 020. As amostras foram analisadas também por EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva) realizada no mesmo microscópio, obtendo-se a avaliação qualitativa e semi-quantitativa da composição química das ferritas processadas.

3.5.6 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

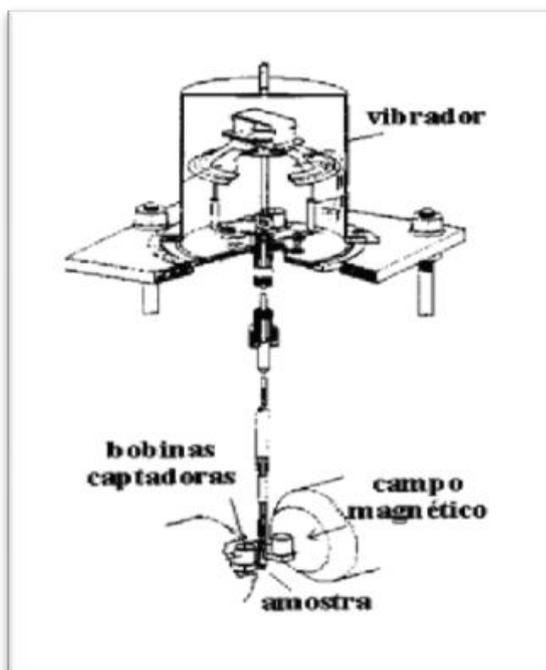
A técnica do Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) observada na **Figura 3.4** foi desenvolvida inicialmente por Foner por volta de 1959, assistido de um equipamento utilizado para medir magnetização de uma dada amostra, utilizando como princípio de funcionamento a Lei de Faraday. O ciclo de histerese magnética obtido com magnetômetro tem uma importância fundamental na caracterização de materiais magnéticos, pois através dele é possível medir o campo coercivo, a remanência e a magnetização de saturação dessas amostras (BYEON et. al., 1997).

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

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

da medida. Fontes externas e ruídos (elétricos e mecânicos) podem afetar o funcionamento do equipamento (BEZERRA, 2007).

Figura 3.4 - Diagrama de um magnetômetro de amostra vibrante.



Fonte – PESSOA, 2009

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

3.5.8 Guia de Onda

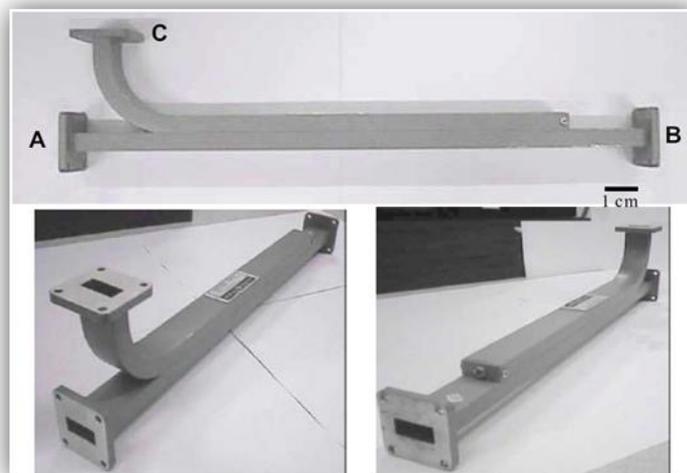
As medidas por guia de onda foram realizadas no laboratório de caracterização eletromagnética da divisão de materiais do Comando-geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA), na faixa de frequências entre 8-12 GHz. Os

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

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

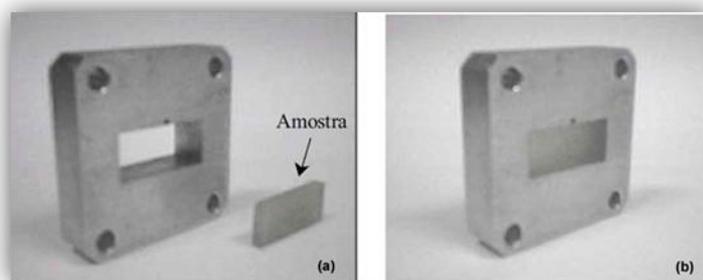
O acoplador direcional utilizado é uma peça de alta precisão mecânica, constituído de 2 guias de ondas acoplados, sendo um deles reto e o outro curvo, com 3 terminais idênticos, esquematicamente ilustrados na Figura 3.5. O acoplador direcional foi projetado para a onda eletromagnética percorrê-lo da seguinte forma: a fonte de microondas é conectada no terminal A, onde percorrendo o guia de onda atingir o terminal B. A onda eletromagnética que percorre o sentido A \rightarrow B do guia de ondas não chega (acopla) até o terminal C. A amostra em estudo é posicionada no terminal B, com dimensões de 23 mm x 11 mm (8-12 GHz) utilizando um suporte construído com as dimensões exatas do acoplador direcional, conforme a **Figura 3.6**.

Figura 3.5 - Acoplador direcional utilizado para medidas em guia de onda.



Fonte - PRÓPRIA

Figura 3.6 - Suporte das amostras no sistema de guia de ondas. (a) amostra não encaixada no suporte; (b) amostra encaixada no suporte.



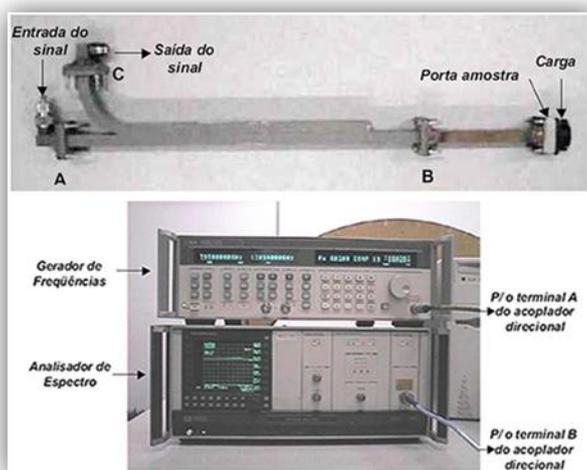
Fonte - PRÓPRIA

Na **Figura 3.7**, tem-se o esquema de ligação do acoplador direcional para medir a energia refletida pela amostra (E_r). O gerador de sinais é ligado por um cabo no adaptador coaxial no terminal A, e o analisador de espectro é ligado por um cabo no adaptador coaxial do terminal C. O porta-amostra é colocado no terminal B, com uma carga conectada na sua extremidade.

Um prolongamento de guia de ondas é colocado entre o conjunto porta-amostra/carga e acoplador direcional, uma vez que a conexão do porta-amostra diretamente no acoplador pode gerar interferências nas medidas. Assim, a onda eletromagnética gerada em A atinge a amostra; a energia transmitida (E_t) é totalmente absorvida pela carga, a energia refletida pela

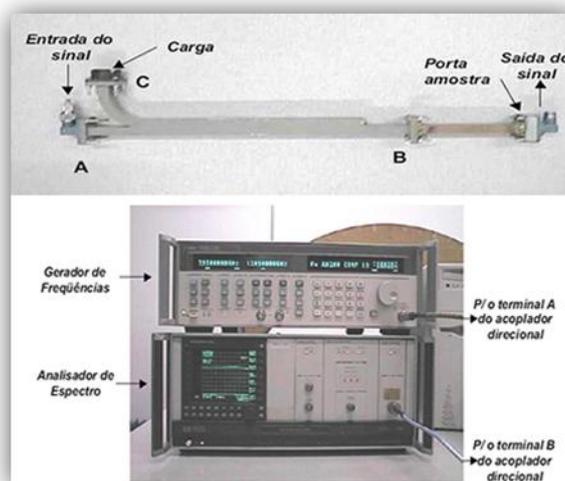
amostra é detectada em C e lida no analisador de espectro (E_r). Para a determinação do coeficiente de reflexão do material, basta retirar a carga e colocar uma placa metálica na sua posição.

Figura 3.7 - Esquema de ligação do guia de ondas para determinação da energia refletida pela amostra (E_r).



O esquema de ligação do acoplador direcional para medir a energia transmitida pela amostra (E_t) pode ser visto na **Figura 3.8**. A diferença em relação ao esquema de ligação é colocada na carga do terminal C do acoplador direcional, bem como no posicionamento do detector (saída do sinal) atrás do porta-amostra.

Figura 3.8 – Esquema de ligação do guia de ondas para a determinação da energia transmitida pela amostra (E_t).



Desta forma, a onda eletromagnética gerada em A atinge a amostra e a energia refletida é absorvida pela carga no terminal C, garantindo que o sinal refletido não volte ao guia de onda AB, o que causaria interferência nas medidas. A energia transmitida (E_t) é detectada pelo analisador de espectro pelo detector instalado atrás do porta-amostra.

Preparação do corpo-de-prova

A metodologia de caracterização eletromagnética por guia de ondas para a amostra deve possuir dimensões exatas do guia de onda, de outra forma ocasiona erros na avaliação dos coeficientes de reflexão, transmissão ou absorção. Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética para estudo em guia de ondas foram preparados pela mistura com resina epóxi (Araldite Profissional – CIBA) e adicionados em um molde. Os moldes foram mergulhados em uma solução desmoldante e posteriormente colocados sobre a placa de alumínio. A parafina foi utilizada para fixar o molde na placa evitando-se, assim, o vazamento do material utilizado na preparação dos corpos-de-prova, conforme ilustra na **Figura 3.9**.

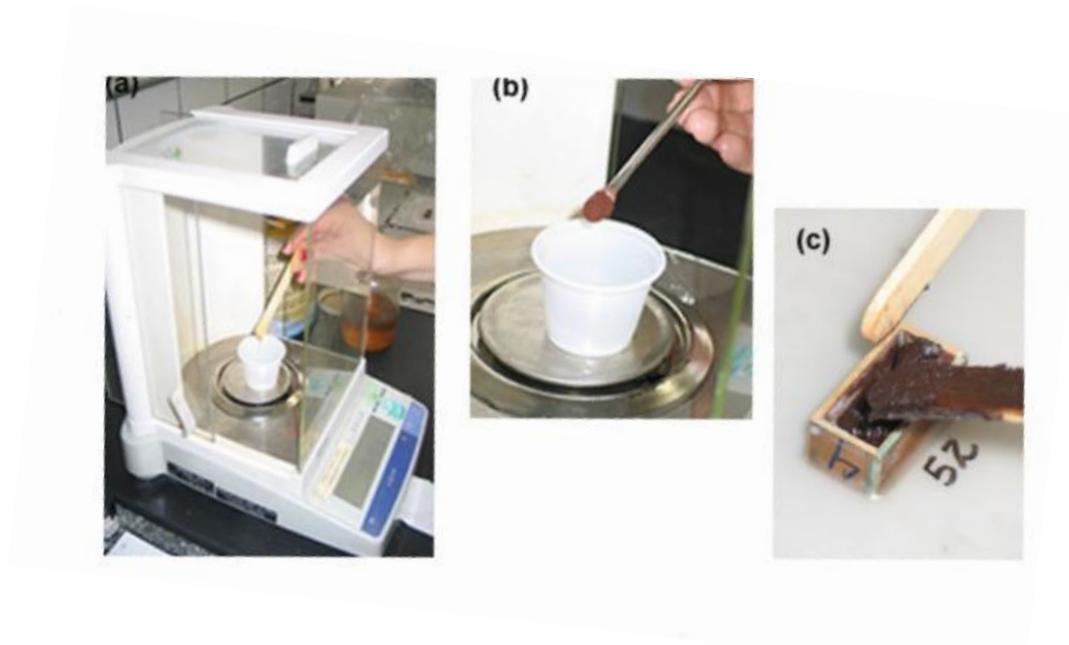
Figura 3.9 - Molde fixado na placa de alumínio utilizando parafina.



Fonte - PRÓPRIA

A mistura da matéria-prima foi feita a partir da pesagem da resina e o endurecedor na proporção 2:1, e a adição do pó de ferrita na proporção de 20% em massa do peso total, conforme mostrado na **Figura 3.10**.

Figura 3.10 - (a) Pesagem da resina epóxi + endurecedor; (b) Pesagem do pó da ferrita e (c) Mistura de pó de ferrita + resina + endurecedor dentro do molde.



Fonte - PRÓPRIA

A **Figura 3.11** mostra a bolsa de vácuo utilizada para auxiliar na preparação dos corpos-de-prova, facilitando a retirada de bolhas de dentro do material. Após a adição da mistura inicial dentro dos moldes, a fita de silicone Butyl-tape foi fixada ao redor da placa de alumínio com a finalidade de montar a bolsa de vácuo.

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

Figura 3.11 - (a) Bolsa de vácuo utilizada na preparação dos CDP's e (b) Corpos-de-prova dentro da bolsa de vácuo.



Fonte - PRÓPRIA

Os corpos-de-prova após terem sido retirados do molde passaram por um tratamento metalográfico cuja finalidade é retirar as rebarbas e ajustar as dimensões. A **Figura 3.12** mostra a utilização de uma lixadeira na preparação dos corpos-de-prova. Nesta etapa é utilizada lixa número 180.

Figura 3.12 - Desbaste dos corpos-de-prova utilizando uma lixadeira



Fonte - PRÓPRIA

No próximo capítulo, são descritos os resultados obtidos das caracterizações da síntese da ferrita de NiZn, da Ferrocarbonila e das Misturas Híbridas Ferrocarbonila/Ferrita de NiZn calcinada a 350°C/3h, 600, 900, 1000 e 1100°C/2h.

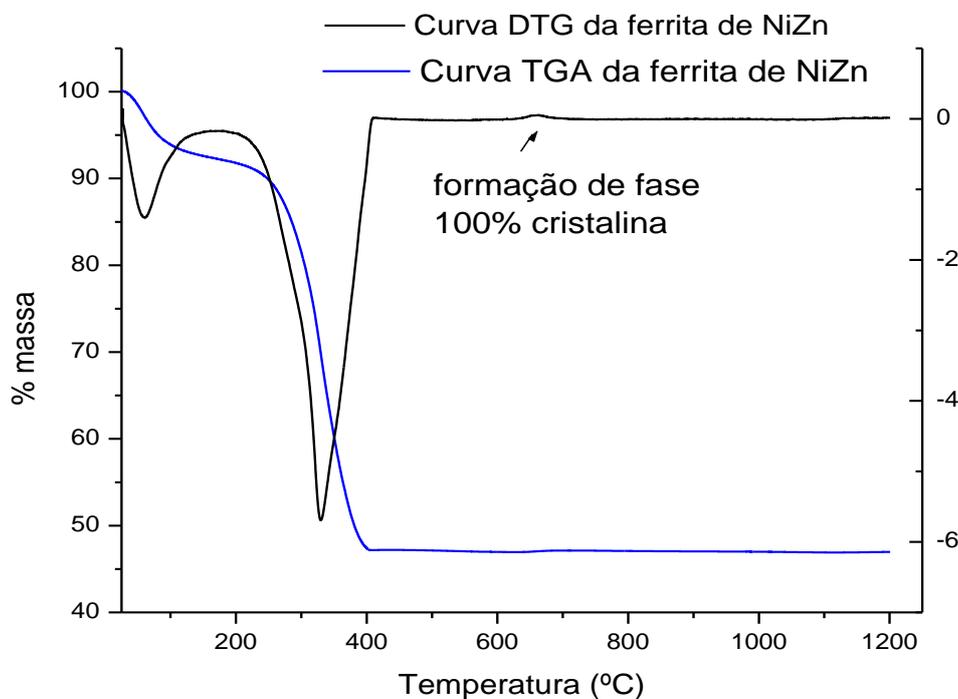
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A **Figura 4.1** mostra a análise termogravimétrica da ferrita de NiZn na razão estequiométrica $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. A amostra foi calcinada a $350^\circ\text{C}/3,5\text{h}$ e em seguida analisada por TGA e DTG (Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Diferencial). O gráfico de TGA/DTG mostrou informações a respeito da perda de massa em função da temperatura.

A curva TGA da ferrita de NiZn, linha azul, mostra a decomposição da matéria orgânica ocorrendo em duas etapas. A primeira ocorre entre 50 e 200°C , estando relacionada à perda de água residual. A segunda etapa ocorre entre 250 e 500°C que é atribuída à saída de água estrutural adsorvida durante a síntese do material e a saída de orgânicos voláteis decompostos nesta temperatura. Acima de 400°C é observado uma estabilidade, indicando o término da decomposição onde verifica-se a formação de fase cristalina.

Figura 4.1 - Análise termogravimétrica da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinadas a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$



De acordo com a curva TGA foi observado um rendimento cerâmico da amostra em torno de 46,97%. Esse baixo rendimento se deve devido á rápida degradação e sua estabilidade em baixas temperaturas.

4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A **Figura 4.2** mostra a análise na região do infravermelho entre 400 e 500 cm^{-1} realizada na ferrita de composição estequiométrica $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ temperatura de 350°C/3h. É encontrado em aproximadamente 3390 cm^{-1} uma banda larga de absorção referente a estiramentos de grupos hidroxila (OH^-) proveniente principalmente dos citratos e de moléculas de água residual adsorvidas nas cadeias carbônicas em decomposição. A presença de água é confirmada pela deformação do grupo H-O-H observada em aproximadamente 1596 cm^{-1} . A absorção em aproximadamente 2336 cm^{-1} deve-se a deformação de moléculas de CO_2 . O estiramento C=O do grupo carboxilato (CO_2^-) é observado em aproximadamente 1364 cm^{-1} .

Na região de 1000 a 400 cm^{-1} é comumente observado as absorções referentes a vibrações metal-oxigênio em pós cerâmicos e são usualmente caracterizados por vibrações de íons na rede do cristal. As principais faixas neste intervalo são por volta de 600 e 400 cm^{-1} correspondentes a estiramentos dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina. Para as estruturas espinélio em especial as ferritas o estiramento mais intenso geralmente é observado no intervalo entre 600 – 550 cm^{-1} e o menos intenso entre 450 – 385 cm^{-1} , que corresponde a vibrações intrínsecas do metal nos sítios tetraédricos ($M_{\text{tetraédrico}} \leftrightarrow O$) e octaédricos ($M_{\text{octaédrico}} \leftrightarrow O$), respectivamente (KIMURA et. al., 2007). A vibração no sítio tetraédrico é mais intensa do que no sítio octaédrico devido aos valores atribuídos ao comprimento de ligação mais curto nos tetraedros em relação aos octaedros (PINHO, 2002). Neste trabalho é observado apenas a banda de absorção referente a vibração do metal no sítio octaédrico, pois a vibração no sítio tetraédrico é observado abaixo de 500 cm^{-1} . A **Tabela 4.1** indica os estiramentos e deformações encontrados nos espectros e suas respectivas atribuições.

Figura 4.2 - Espectroscopia na região do infravermelho da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinadas a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$.

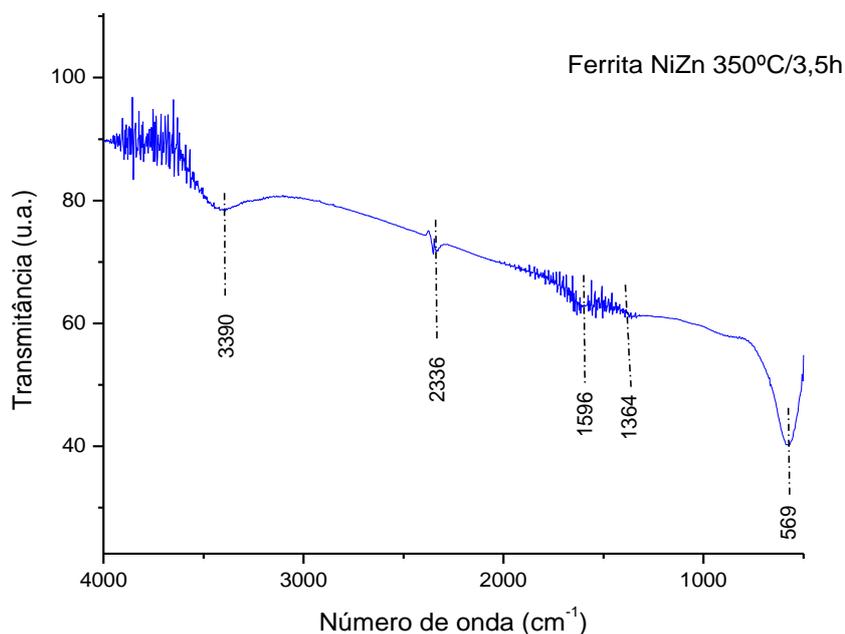


Tabela 4.1 - Relação encontrada entre as regiões espectroscópicas das bandas de infravermelho e suas respectivas atribuições.

<i>N° de Onda (cm^{-1}) (observado neste trabalho)</i>	<i>Atribuição</i>	<i>N° de Onda (cm^{-1}) (literatura)</i>
~3390	$\nu\text{O-H (H}_2\text{O)}$	3600 – 3200
~2336	δCO_2	2900 – 1450
~1596	$\delta\text{H-O-H}$	1645
~1364	νCO_2	1560 – 1350
~569	$M_{\text{tetraédrico}} \leftrightarrow O$	600 – 550
Não observado	$M_{\text{octaédrico}} \leftrightarrow O$	450 – 385

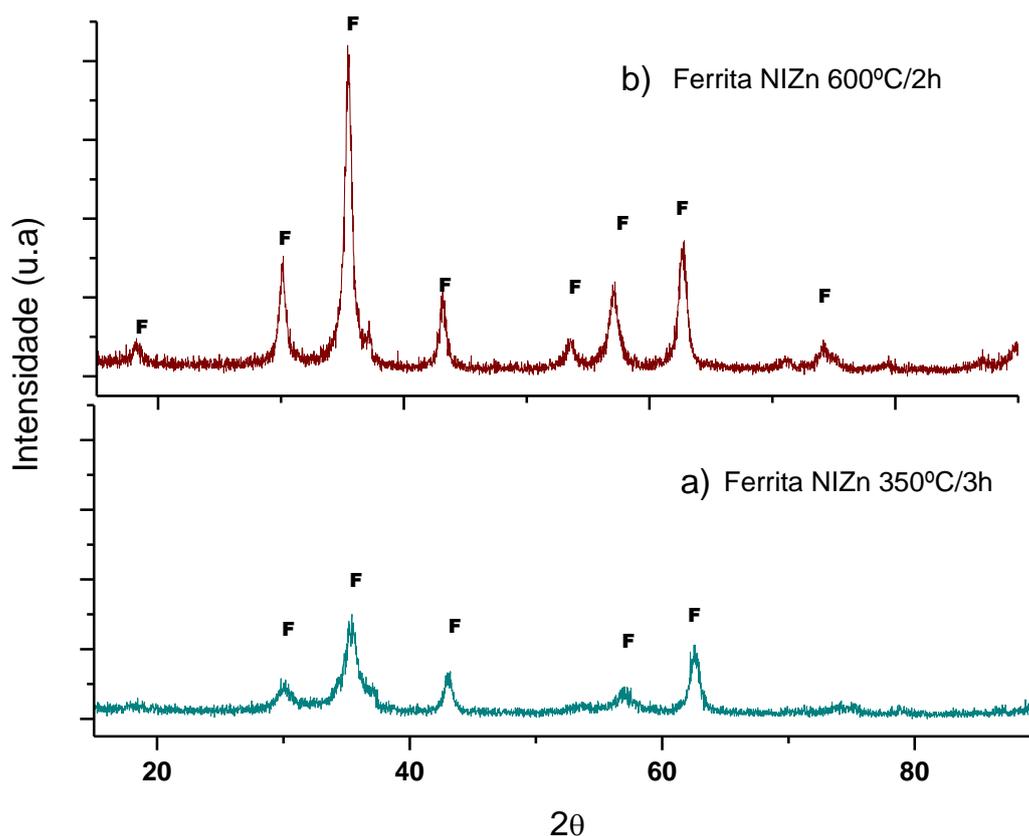
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

4.3.1 Ferrita de NiZn

O acompanhamento da evolução da fase ferrita cristalina foi feito por Difração de Raios X. A **Figura 4.3** mostra o difratograma de raios X da ferrita de NiZn na composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$ e $600^\circ\text{C}/2\text{h}$. Os difratogramas apresentam formação de uma fase única da ferrita do tipo espinélio, evidenciada pelo aparecimento do pico em $2\theta=35,5^\circ$, que é

característico dessas ferritas cúbicas. De acordo com os difratogramas é possível observar que a cristalinidade aumenta linearmente com a temperatura, fato que é evidenciado por um aumento na intensidade dos picos atribuído a uma maior organização do sistema cristalino da ferrita de NiZn.

Figura 4.3 - Difratogramas de raios X da ferrita de NiZn calcinadas a) 350°C/3h e b) 600°C/2h.



O método matemático de Rietveld foi utilizado para quantificar as fases, bem como extrair parâmetros como tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede. As **Figura 4.4** e **4.5** mostram as análises de Rietveld dos picos da ferrita de NiZn calcinadas a 350°C/3h e 600°C/2h. As imagens mostram os picos da ferrita em relação a um padrão, onde é observado concordância entre os picos experimentais e o espectro teórico da ferrita.

A **Tabela 4. 2** mostra os dados obtidos do refinamento, apresentando valores de tamanho de cristalito (T_c) de 8,6 e 15,79 nm, respectivamente. O aumento no tamanho do cristalito é explicado pelo aumento na temperatura de

calcinação que favorece a difusão entre os cristais, e conseqüentemente o aumento no tamanho dos mesmos.

Figura 4.4 - Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld das amostras calcinadas a 350°C/3h.

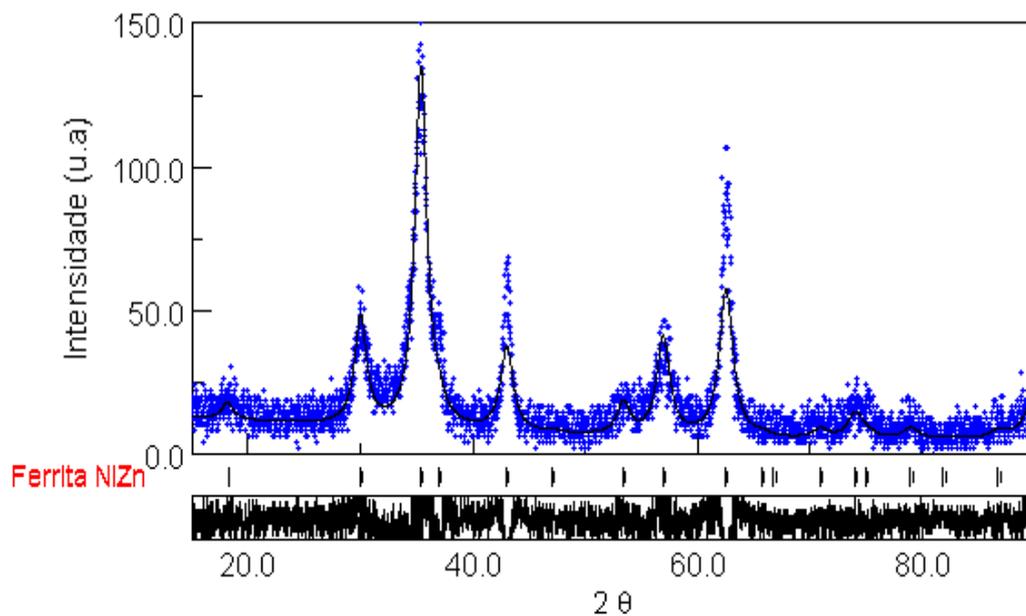


Figura 4.5 - Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta), por Rietveld, das amostras calcinadas a 600°C/2h.

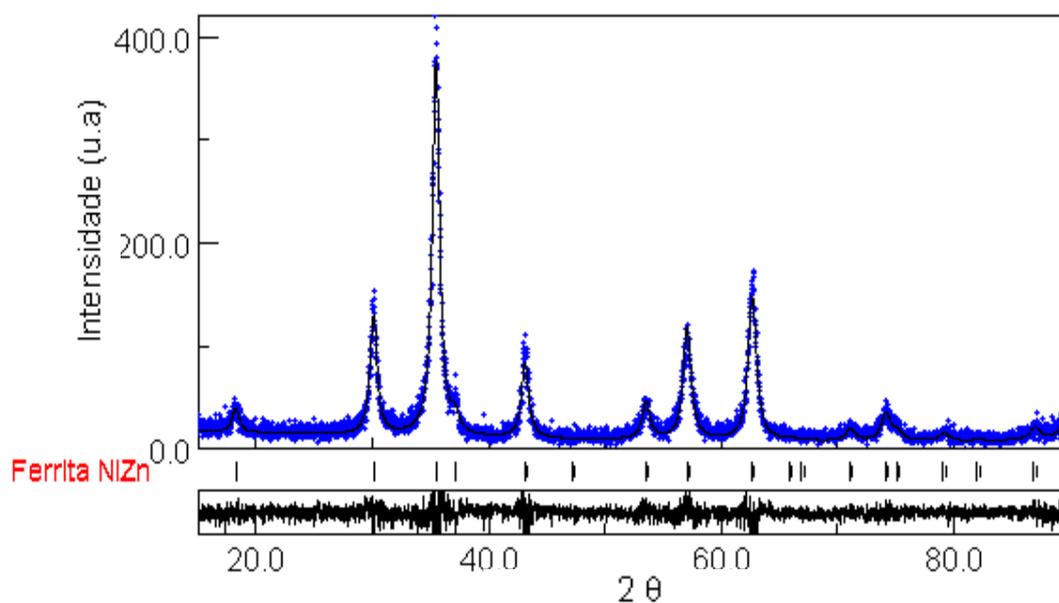


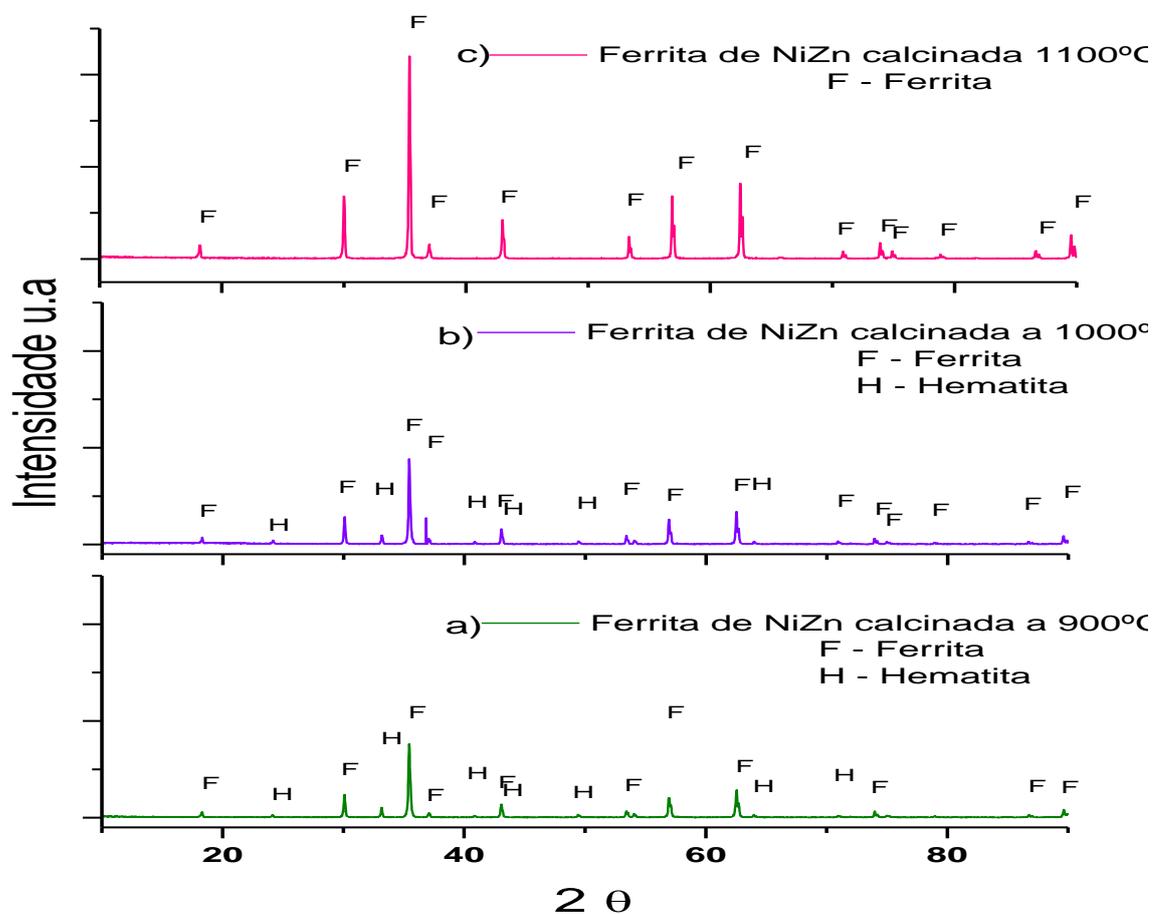
Tabela 4.2 - Dados do refinamento de Rietveld da ferrita de NiZn calcinadas: 350°/3h e 600°/2h.

Temperatura (°C)	% de fase ferrita	% Hematita	Par. de rede ()	Tc (nm)	R _w	Sig
350	100	-	8,39	8,6 ± 1,42	29,77	1,24
600	100	-	8,39	15,79 ± 0,06	23,26	1,17

A **Figura 4.6** mostra os difratogramas de raios X da ferrita de NiZn calcinada a 900°, 1000° e 1100°C/2h. Pode-se observar que a amostras calcinadas a 900°, 1000°C/2h apresenta além da fase ferrita do tipo espinélio uma fase secundária identificada de acordo com os padrões encontrados pelo refinamento de Rietveld como sendo hematita (Fe₂O₃). 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 O₂. 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 Fe₂O₃. 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, sintetizou ferritas de NiZn pelo método dos citratos precursores. Em seu trabalho a autora optou pelo controle da atmosfera de queima, utilizando argônio, gás inerte que dificultaria a precipitação da fase hematita. Com isso a ferrita de NiZn apresentou fase cúbica do tipo espinélio pura.

Neste trabalho optou-se pelo controle do tempo, diminuindo a taxa de resfriamento para 2°C/min. Para a amostra calcinada a 1100°C/2h observa-se a formação de fase única do tipo espinélio, mostrando que para essa temperatura a utilização do gás torna-se desnecessário.

Figura 4.6 - Difratogramas de Raios X da ferrita de NiZn calcinadas a) 900°C, b) 1000° e c) 1100°C/2h.



A **Figura 4.7** mostra o refinamento de Rietveld dos resultados obtidos da ferrita de NiZn calcinadas a 900°, 1000° e 1100°C/2h. A **Tabela 4.3** mostra os resultados quantitativos obtidos dos refinamentos. É observado que o tamanho médio de cristalito aumenta com o aumento da temperatura de calcinação das amostras, o que já era esperado devido ao aumento da difusão entre os cristais ocorrendo a coalescência dos mesmos, gerando cristais maiores. As amostras calcinadas a 900° e 1000°C/2h apresentaram respectivamente 82 e 83% de fase ferrita majoritária na amostra e a amostra calcinada a 1100°C/2h obteve 100% de fase ferrita.

Figura 4.7 - Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld das amostras calcinadas: (a) 900°, (b) 1000° e (c) 1100°C/2h.

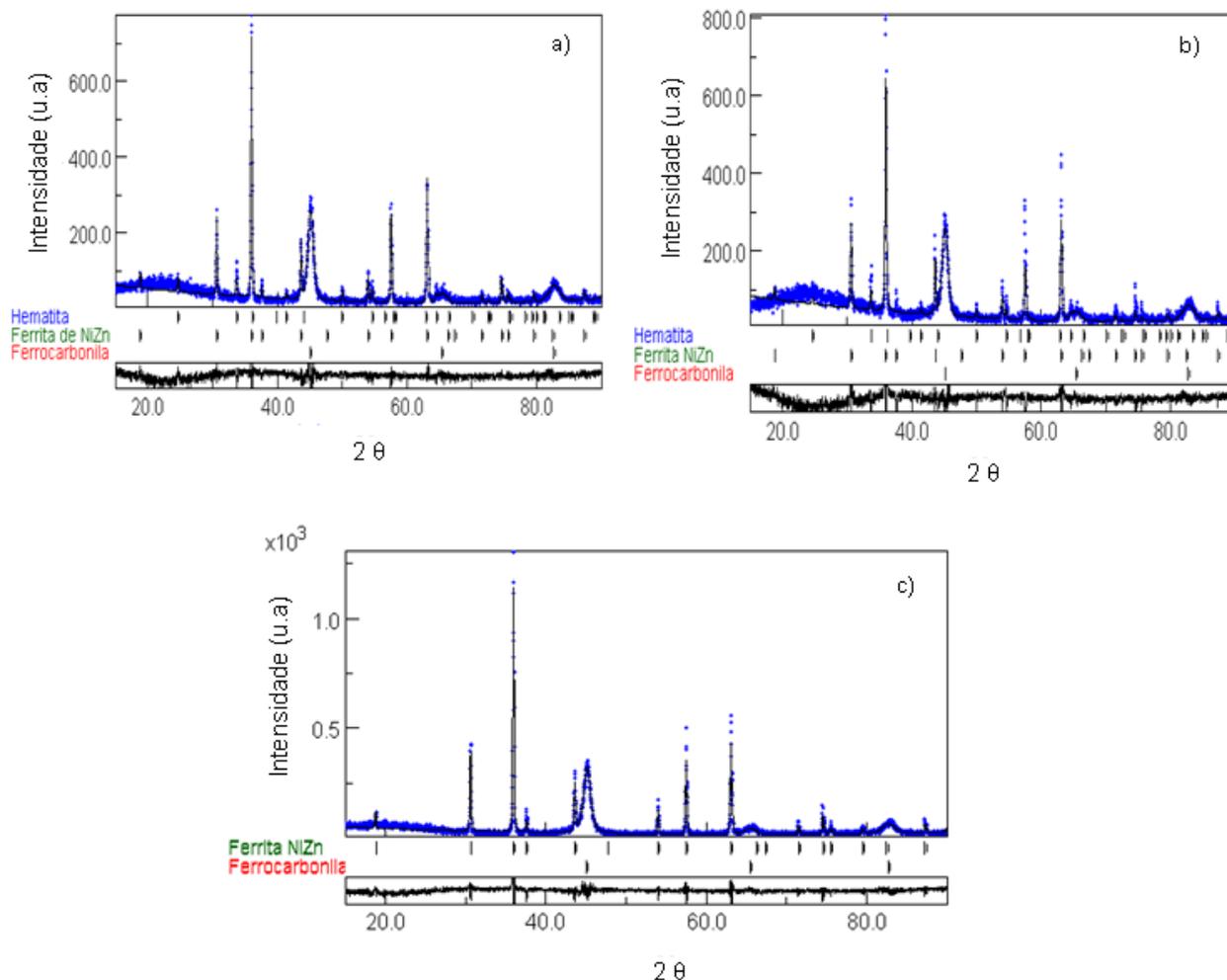


Tabela 4.3 - Dados do refinamento de Rietveld da ferrita de NiZn calcinada 900°, 1000° e 1100°C/2h.

Temperatura (°C)	% de fase ferrita	% Hematita	Par. de rede ()	Tc (nm)	R _w	Sig
900	82	18	8,39	258,09 ± 8,20	25,24	1,20
1000	83	17	8,39	621,57 ± 51,54	27,22	1,38
1100	100		8,39	1041,60 ± 53,30	17,85	1,23

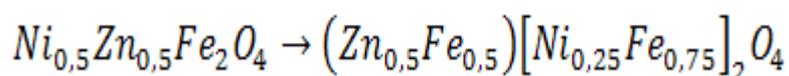
A **Tabela 4.4** mostra os parâmetros estruturais da ferrita de NiZn, obtidos do arquivo padrão utilizado para o refinamento das amostras. Os parâmetros estruturais indicam que a ferrita sintetizada cristalizou-se na estrutura cúbica com grupo espacial Fd-3m:1. Os dados indicam que a ferrita possui estrutura do espinélio tipo inverso, ou seja, como visto anteriormente, os íons metálicos

divalentes como o Ni^{2+} ocupam posições octaédricas, forçando o ferro a sair das posições octaédricas para posições tetraédricas.

Tabela 4.4 - Parâmetros estruturais da ferrita de NiZn

Átomos	Posições			Níveis de ocupação
	X	Y	z	
Fe (octaédrica)	062	062	062	0,75
Fe(tetraédrica)	0	0	0	0,5
Zn(tetraédrica)	0	0	0	0,5
Ni(octaédrica)	062	062	062	0,25

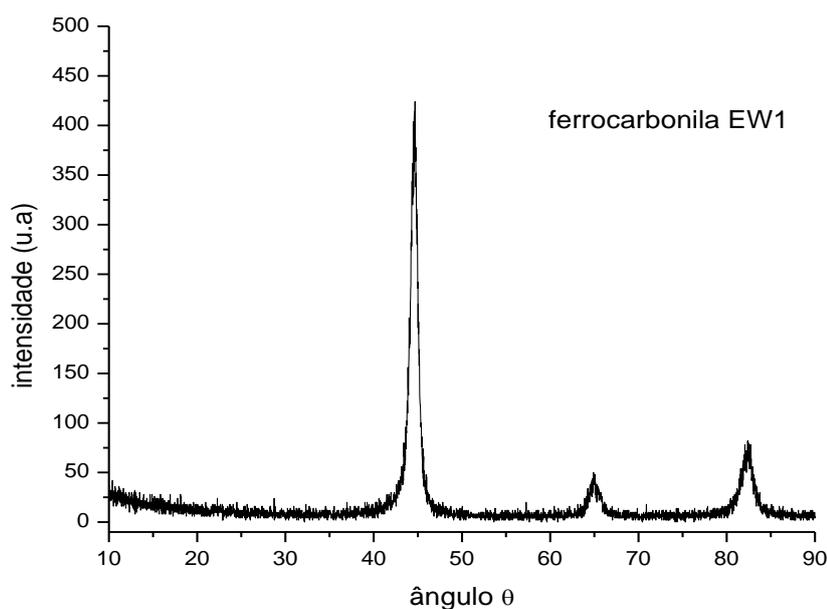
Dessa forma, a estrutura da fase ferrita do tipo espinélio seria da seguinte forma:



4.3.2 A Ferrocarbonila

A **Figura 4.8** mostra a difração de raios X da ferrocarbonila. É observado que o material apresenta fase cúbica única em um ângulo de aproximadamente $44,63^\circ$ de acordo com os padrões encontrados na literatura (FENG et. al., 2007).

Figura 4.8 - Difração de raios X da ferrocarbonila do tipo EW-I, BASF (Alemanha).



A **Figura 4.9** mostra o refinamento de Rietveld da ferrocarbonila. A

Tabela 4.5 mostra os resultados quantitativos obtidos deste refinamento. Os dados do refinamento se mostram de boa qualidade onde o material apresentou fase 100% cúbica, com tamanho médio de cristalito de 14,81 nm.

Figura 4.9 - Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld da Ferrocronila a temperatura ambiente.

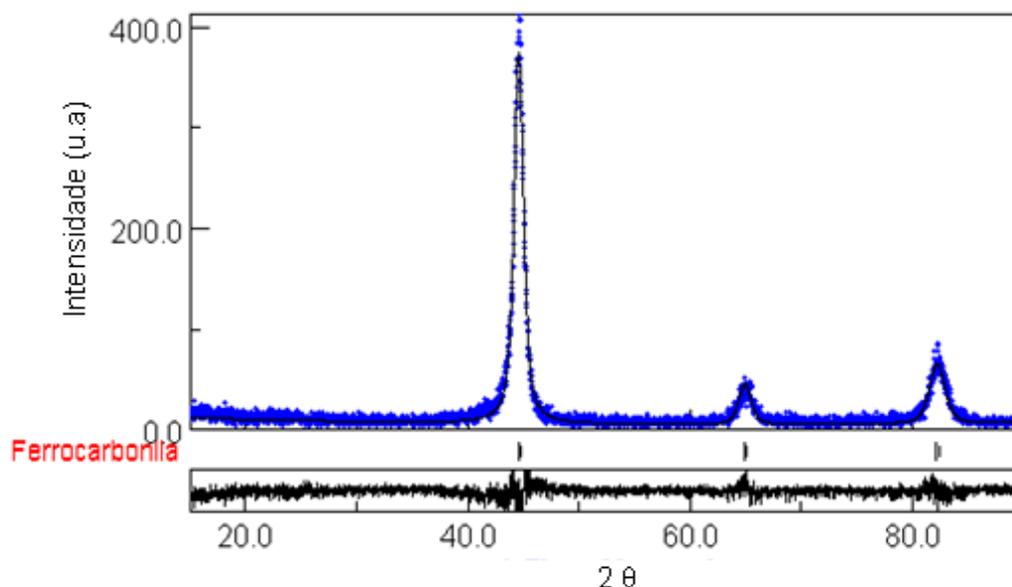


Tabela 4.5 - Dados do refinamento de Rietveld da Ferrocronila tipo EW-I.

Material	% de fase	Estrutura	Par. de rede ()	Tc (nm)	R _w	Sig
Ferrocronila	82	cúbica	2,87	14,81 ± 0,26	29,84	1,20

4.3.3 Mistura Ferrocronila/Ferrita de Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄.

A **Figura 4.10** mostra as difrações de raios X para as misturas de ferrocronila e ferrita de NiZn nas temperaturas de 350°C/3h, 600°C/2h, respectivamente, M-I e M-II. É possível identificar, de acordo com os picos anteriores, a presença tanto da ferrita de NiZn quanto da ferrocronila. A **Figura 4.11** e **4.12** mostram os refinamentos de Rietveld das misturas M-I e M-II, os dados do refinamento estão dispostos na **Tabela 4.6**. De acordo com os

dados obtidos é possível observar que, embora a mistura tenha sido realizada na proporção de 50/50 em massa, os dados mostram que houve uma redução na quantidade de ferrita de NiZn calcinada a 350°C/3h e um aumento para a mistura com a ferrita calcinada a 600°C/2h, essas discrepâncias podem ser atribuídas a perda de material durante o processo de mistura.

Figura 4.10 - Difração de raios-X da mistura ferrocarbonila e da ferrita de NiZn nas temperatura de 350°C/3h e 600°C/2h.

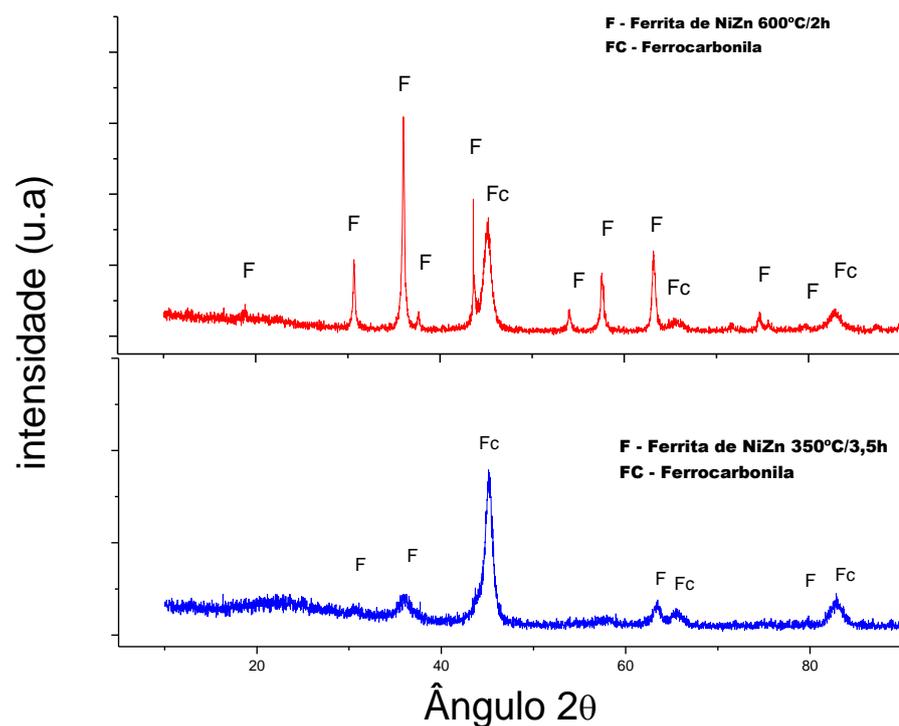


Figura 4.11 - Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld da mistura M-I.

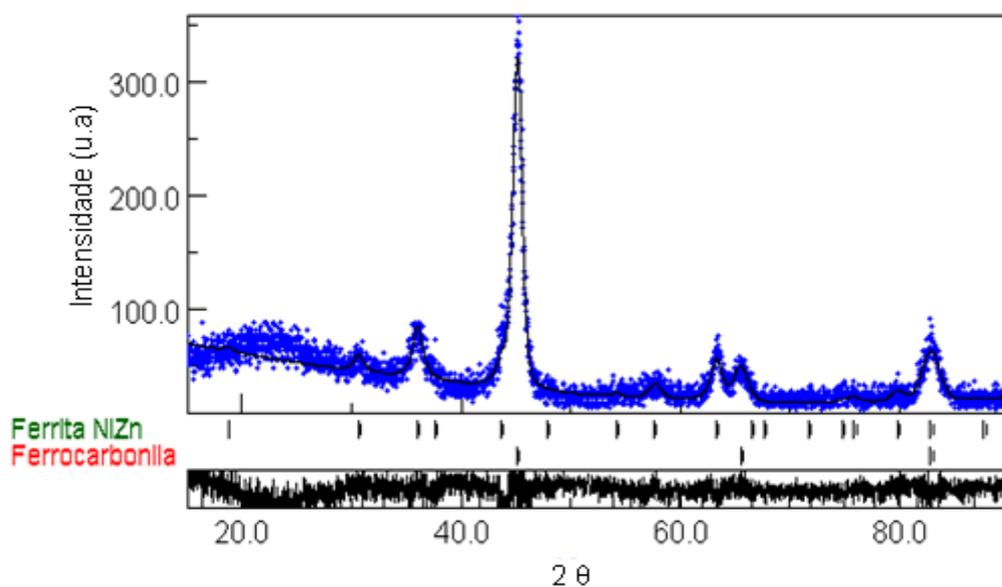


Figura 4.12 - Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld da mistura M-II.

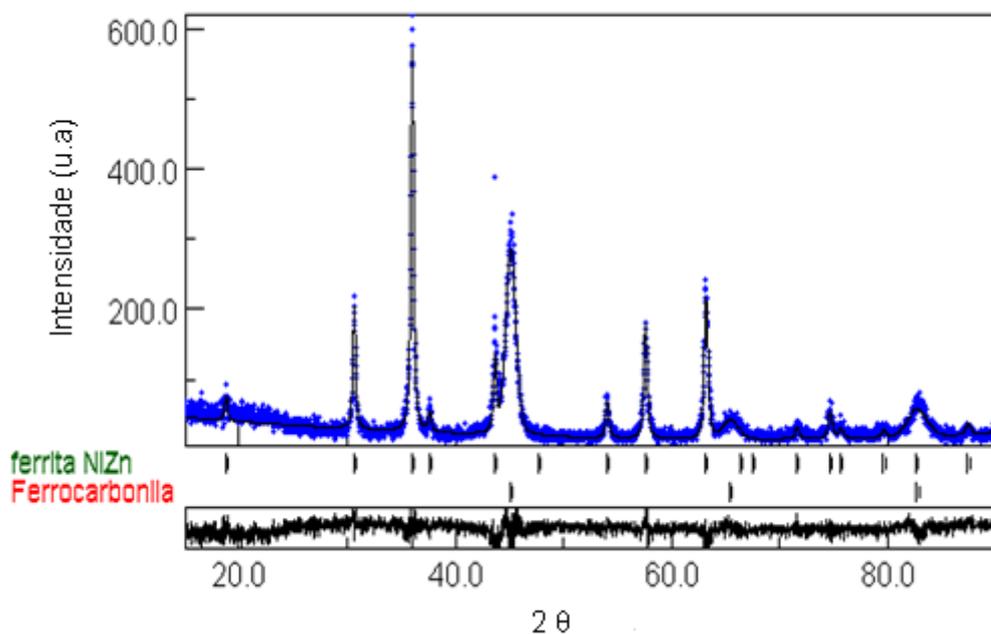


Tabela 4.6 - Dados do refinamento de Rietveld da Mistura M-I e M-II.

Temperatura (°C)	% de fase ferrita	% Hematita	% Ferrocronila	R_w	Sig
M-I	44	-	56	18,86	1,21
M-II	68	-	32	21,82	1,33

A **Figura 4.13** mostra a difração de raios-X das misturas de ferrocronila e ferrita de NiZn calcinadas nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C/2h, M-III, M-IV e M-V, respectivamente. A **Figura 4.14** mostra o refinamento de Rietveld para as misturas M-III, M-IV e M-V. A **Tabela 4.7**, mostra os dados da análise por Rietveld, segundo os dados é observado a presença tanto da ferrita quanto da ferrocronila, para as misturas M-III e M-IV e M-V. Para as misturas M-III e M-IV, observa-se o surgimento da hematita (Fe_2O_3) como fase minoritária 13 e 9%, respectivamente. É observado também para as misturas M-III, M-IV e M-V percentagens diferentes de cada composto embora tenham sido misturados na mesma proporção (50/50) em massa, para a as misturas M-III, M-IV e M-V, a ferrocronila encontrada foi de 34, 25 e 37%, e para a ferrita de NiZn, 53, 66 e 63%, respectivamente.

Figura 4.13 - Difração de raios-X das misturas a) M-III, b) M-IV e c) M-V

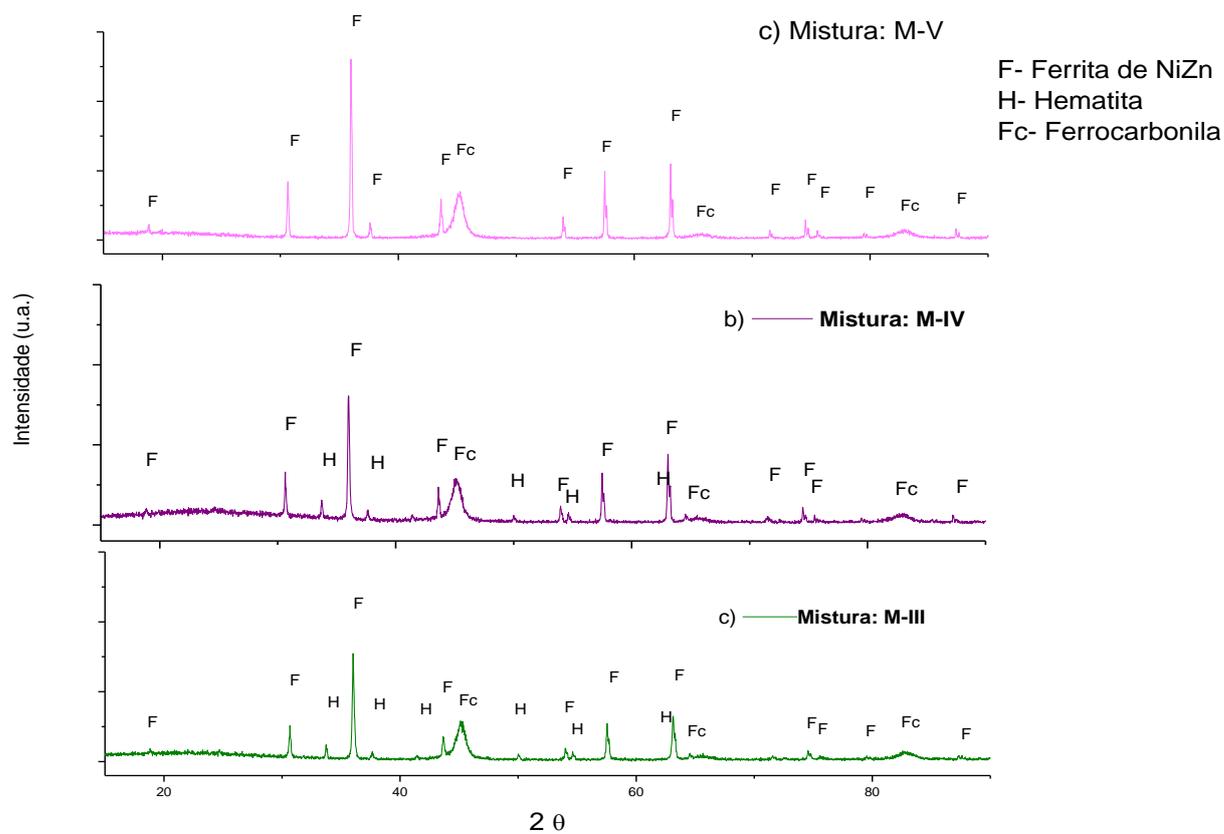
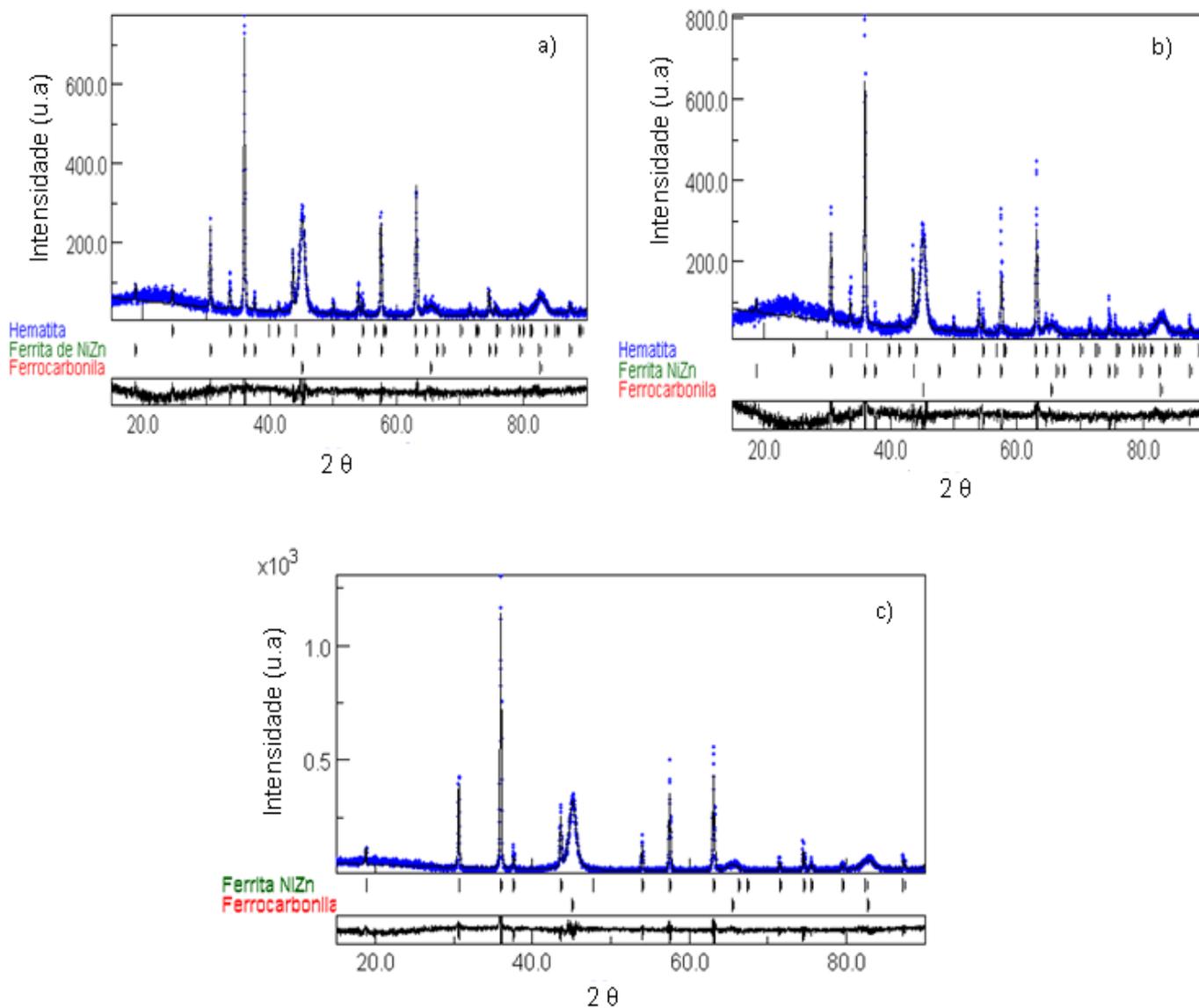


Tabela 4.7: Refinamento de Rietveld das misturas M-III, M-IV E M-V.

Temperatura (°C)	% de fase ferrita	% Hematita	% Ferrocarbonila	R_w	Sig
M-III	53	13	34	23,06	1,41
M-IV	66	9	25	26,01	1,78
M-V	63	-	37	24,31	1,39

Figura 4.14 - Padrão de difração de raios X medido (círculos azuis) e calculado (linha preta) por Rietveld das misturas a) M-III e b) M-IV e c) M-V.



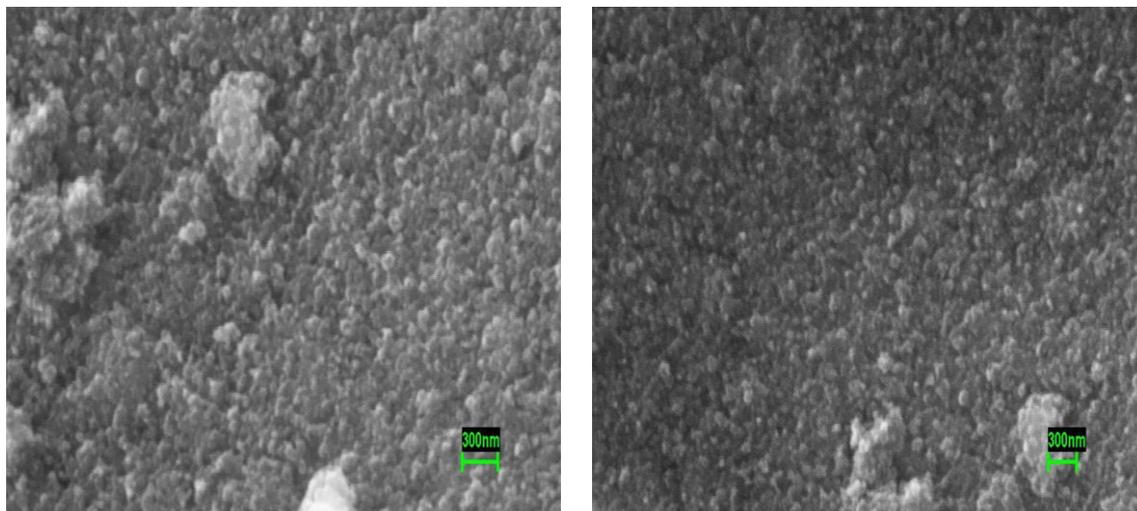
4.4 MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

4.4.1 Ferrita de NiZn

A **Figura 4.15** mostra a Micrografia Eletrônica de Varredura do pó da ferrita de NiZn calcinada a 1000°C/2h. Para o pó calcinado a 1000°C/2h é possível observar a formação de partículas pequenas, contribuindo para a formação de aglomeração devido às interações de Van der Waals. Observando as imagens da Figura é possível notar que há uma morfologia esférica homogênea com o

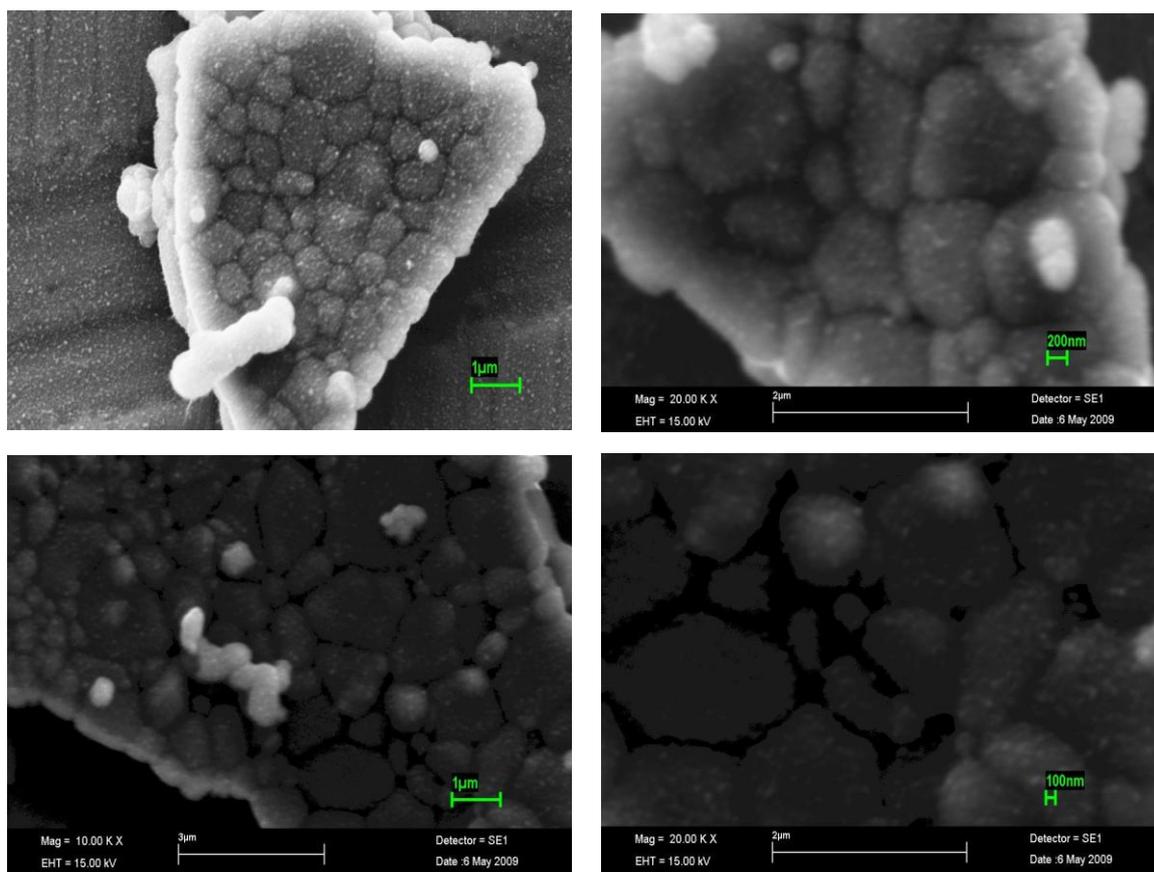
tamanho médio das partículas de $0,3\ \mu\text{m}$ o que não se aproxima dos dados obtidos pelo refinamento de Rietveld que apresentou um tamanho médio de cristalito de $1041,60\ \text{nm}$.

Figura 4.15 - Micrografia da ferrita de NiZn calcinada a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.



A **Figura 4.16** mostra a micrografia eletrônica de varredura para a ferrita de NiZn calcinada na temperatura de $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$. São observadas partículas bem definidas com tamanho médio de $1\ \mu\text{m}$ que confere com o descrito pelo tratamento matemático por Rietveld que foi de $1,04\ \mu\text{m}$. Foi observado para outras imagens desta figura uma discrepância no tamanho de partículas de $0,1$ e $0,2\ \mu\text{m}$ isso ocorre em função da análise de DRX captar uma amostragem maior dos tamanhos de partículas da amostra enquanto no MEV o que se tem é uma análise pontual de uma determinada região da amostra revelando por esse motivo uma pequena parte de todos os tamanhos de partículas da amostra.

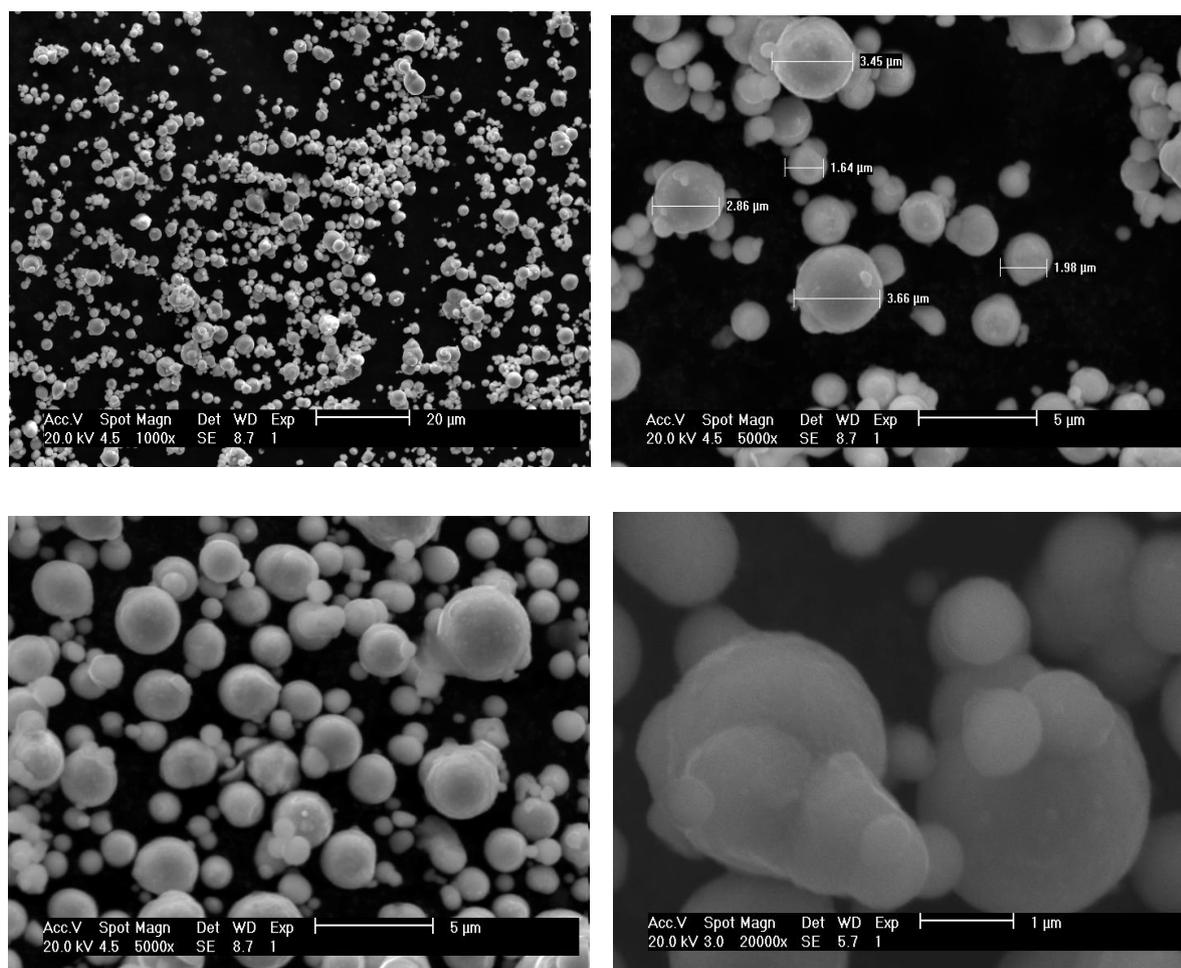
Figura 4.16 - Micrografia da ferrita de NiZn calcinada a 1100°C/2h.



4.4.2 A Ferrocarbonila

A **Figura 4.17**, mostra a Micrografia Eletrônica do pó da ferrocarbonila, é possível observar que o material possui forma esférica e homogênea com tamanho médio de partículas variando entre 1,64 e 5 μm, confirmando os dados obtido pelo Rietveld de 1,4 μm e conferido com os descritos pela literatura (FENG et. al., 2007; BASF, 1999).

Figura 4.17 - Micrografia do Pó da Ferrocbonila do tipo EW-I.



4.4.3 Mistura ferrocbonila/Ferrita de NiZn

Nas **Figuras** 4.18 e 4.19 tem-se as micrografias obtidas das misturas M-IV e M-V. De acordo com as imagens observa-se que há a formação de aglomerados de ferrita de NiZn em torno das partículas de ferrocbonila para as duas misturas, nota-se que a ferrocbonila apresenta partículas maiores em relação as partículas de ferrita, isto pode ser confirmado pelo Rietveld, onde o tamanho médio das partículas de ferrocbonila são de 1,48 μm as partículas de ferrita são de 0,62 e 1,04 μm, respectivamente.

Figura 4.18 - Micrografia da mistura M-IV Ferrocarbonila/Ferrita de NiZn calcinada a 1000°C/2h.

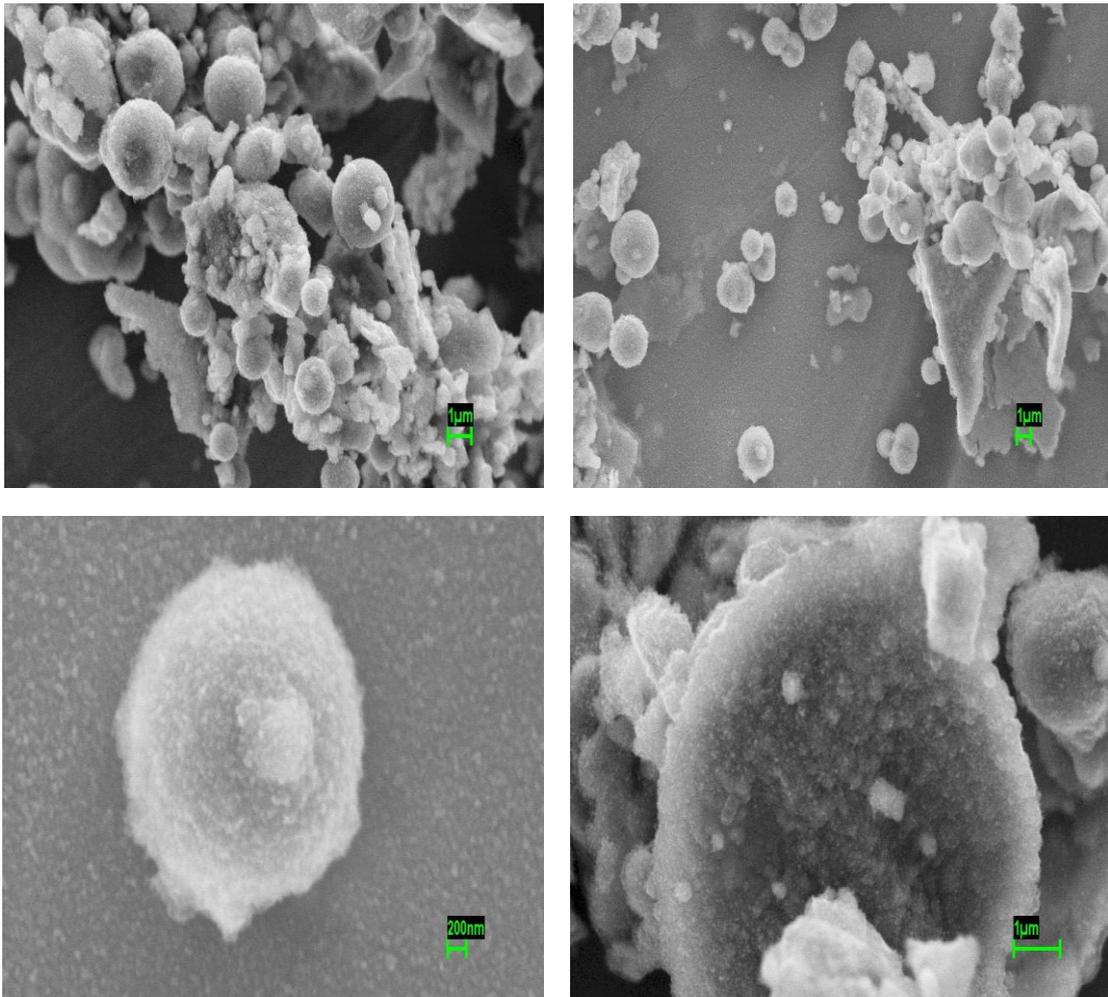
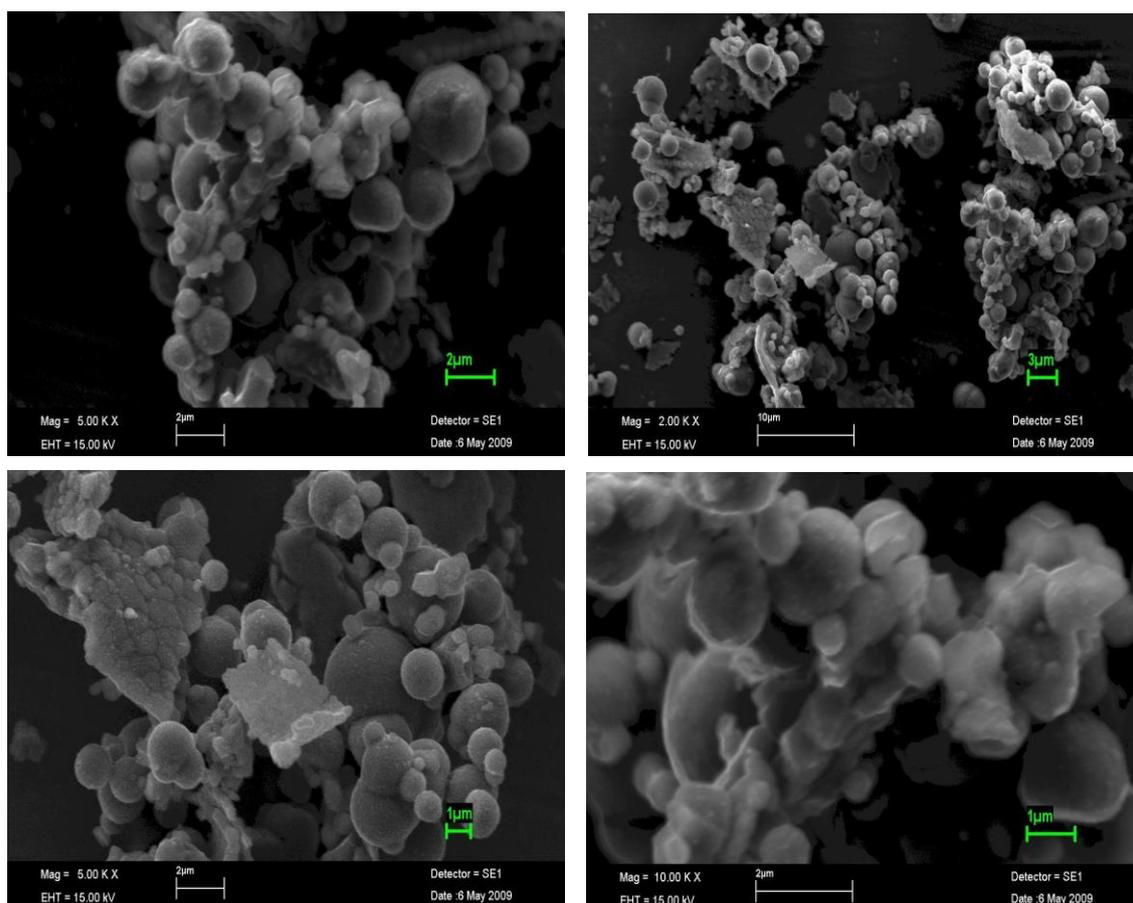


Figura 4.19 - Micrografia da mistura M-V ferrita de NiZn calcinada a 1100°C/2h e Ferrocarbonila



4.5 CICLOS DE HISTERESE

4.5.1 Ferrita de NiZn

Na **Figura 4.20** pode ser observada a dependência da magnetização em função do campo magnético aplicado por meio do laço de histerese para os pós da ferrita de NiZn calcinadas a 350°C/3h, 600, 900, 1000 e 1100°C/2h. As curvas apresentam para as cinco calcinações, tendência de histerese com baixas perdas de energia e baixas coercividades. 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 (M_s), magnetização remanescente (M_r) e campo coercitivo (H_c), calculados a partir da curva de histerese encontram-se dispostos na **Tabela 4.8**.

De acordo com a **Figura 4.20** a ferrita de NiZn calcinada a 1100°C/2h alcançou maior valor de magnetização de saturação em relação as outras amostras com valor de 114,04 Am²/Kg, fato que pode ser atribuído a uma maior cristalinidade do sistema. O aumento da temperatura de calcinação aumenta o efeito de difusão entre os íons, causando aumento dos cristais. De acordo com o refinamento de Rietveld, os tamanhos médios de cristalito das amostras calcinadas a 350/3h; 600, 900, 1000 e 1100°C/2h, foram 8,6; 15,79; 258,09; 621,57; 1041,60 nm, respectivamente. Segundo a literatura, em partículas muito pequenas, abaixo de um diâmetro crítico D_c, que não é bem definido, em torno de 100 nm, não há formação de domínios magnéticos, sendo a magnetização explicada por rotação coerente dos momentos magnéticos. É o que ocorre no caso das amostras calcinadas á 350°C/3h e 600°C/2h, já no caso da amostra calcinada a 900°C/2h a baixa magnetização pode ser atribuída á presença da fase hematita na amostra. A hematita possui características antiferromagnéticas, degradando as propriedades magnéticas. Embora a amostra calcinada a 1000°C/2h tenha apresentado a fase hematita, há um aumento significativo na magnetização de saturação em relação á amostra calcinada a 900°C/2h, fato que pode ser atribuído um aumento no tamanho do cristalito, com o aumento da temperatura de calcinação, ocorrendo assim a formação de multidomínios, levando a um aumento da magnetização. A amostra que apresentou menor valor de magnetização remanescente foi a calcinada á 350°C/3h com valor de 0,21 Am²/Kg. O campo coercitivo, variou entre 0,0025 e 0,0089 T, sendo maior para a amostra calcinada a 600°C/2h, com 0,0089 T, indicando que uma maior quantidade de energia é necessária para a inversão do campo de magnetização dessa ferrita.

Figura 4.20 - Ciclos de histereses das ferritas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, calcinadas a 350°C/3h, 600, 900, 1000 e 1100°C/2h.

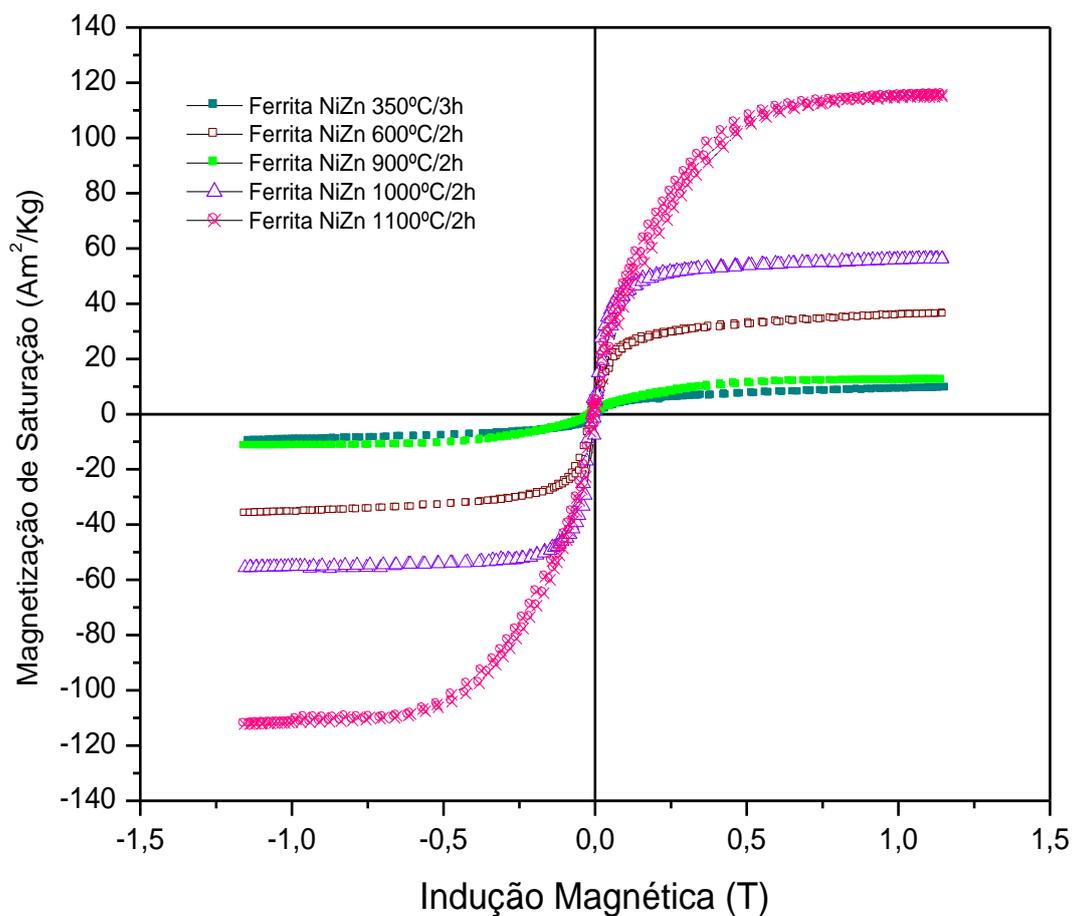


Tabela 4.8 - Propriedades Magnéticas para as ferritas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, calcinadas a 350°C/3h, 600, 900, 1000 e 1100°C/2h.

Ferrita de NiZn Temperatura (°C)	M_s (Am^2/Kg)	M_R (Am^2/Kg)	H_C (T)
350	9,57	0,21	0,0077
600	36,02	4,74	0,0089
900	11,88	0,45	0,0048
1000	55,98	4,43	0,0035
1100	114,04	3,13	0,0025

4.5.2 A Ferrocarbonila

Na **Figura 4.21** tem-se a histerese magnética do pó da Ferrocarbonila, os dados calculados a partir da curva de histerese estão dispostos na **Tabela 4.9**. De acordo com esses dados é possível observar que se trata de um

material magnético macio com magnetização de saturação, magnetização remanescente, campo coercivo com valores de 210,19 Am²/Kg, 2,72 Am²/Kg e 0,0055 T, respectivamente.

Figura 4.21 - Ciclos de histereses do pó de ferrocarbonila do tipo EW-I.

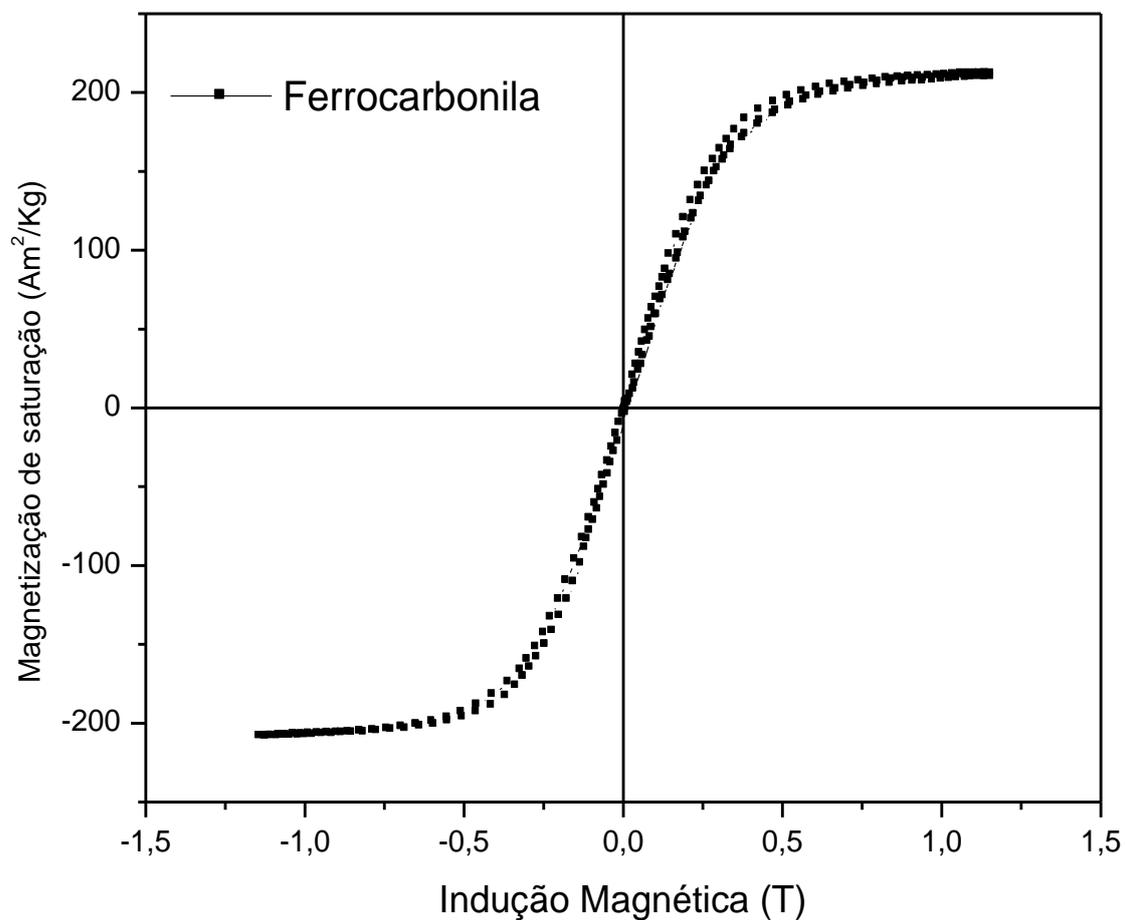


Tabela 4.9 - Propriedades Magnéticas para o pó de ferrocarbonila.

<i>Amostra</i>	M_s (Am ² /Kg)	M_R (Am ² /Kg)	H_c (T)
Ferrocarbonila	210,19	2,72	0,0055

4.5.3 Mistura Híbrida Ferrocarbonila/Ferrita de NiZn

A **Figura 4.22** apresenta as histereses magnéticas para as misturas híbridas Ferrocarbonila/Ferritas de NiZn calcinadas a 350°C/3h, 600, 900, 1000 e 1100°C/2h. Os dados obtidos a partir dos cálculos desta histerese estão dispostos na **Tabela 4.10**. A mistura M-II alcançou maior magnetização de saturação com valor de 122,68 Am²/Kg. A amostra que apresentou maior magnetização remanescente foi a mistura M-III com 6,87 Am²/Kg. O campo coercitivo variou entre 0,0035 e 0,0095 T.

Figura 4.22 - Ciclos de histereses para as misturas M-I, M-II, M-III, M-IV e M-V.

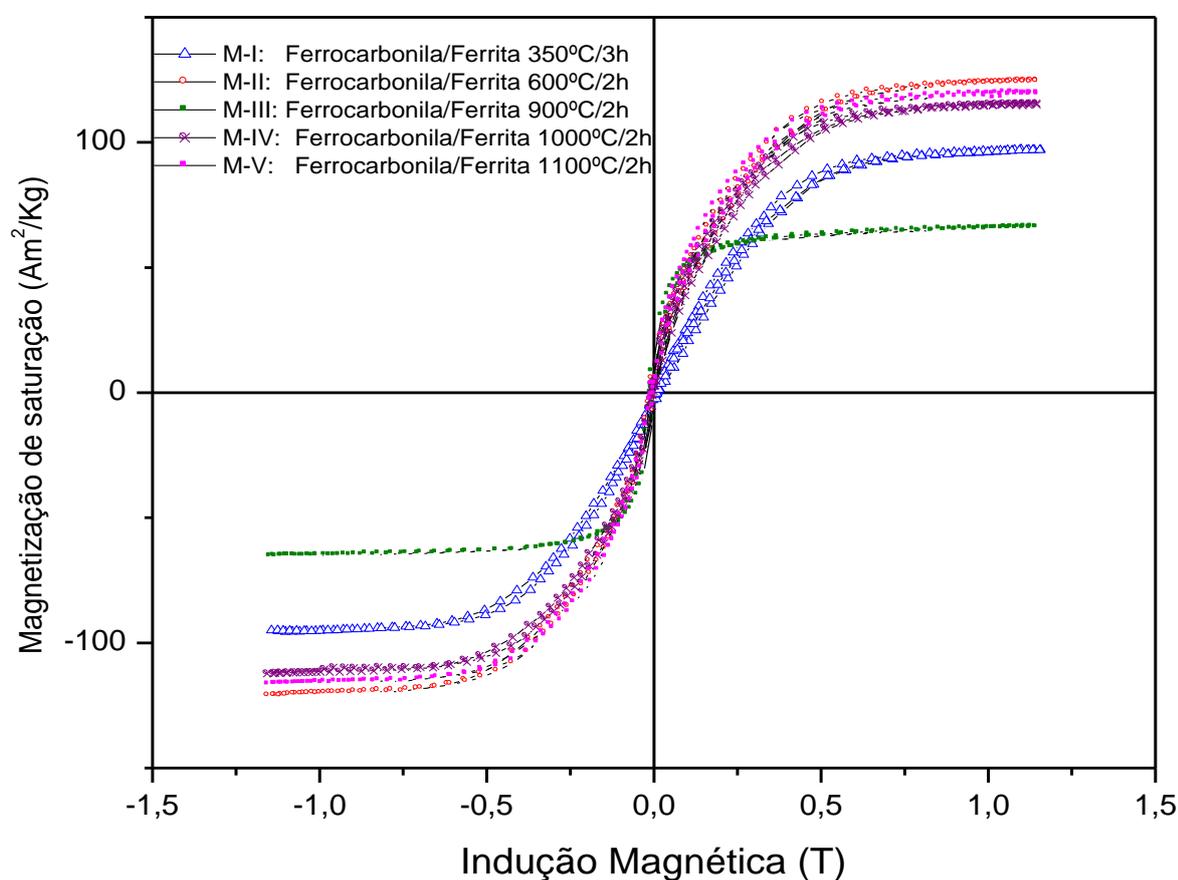
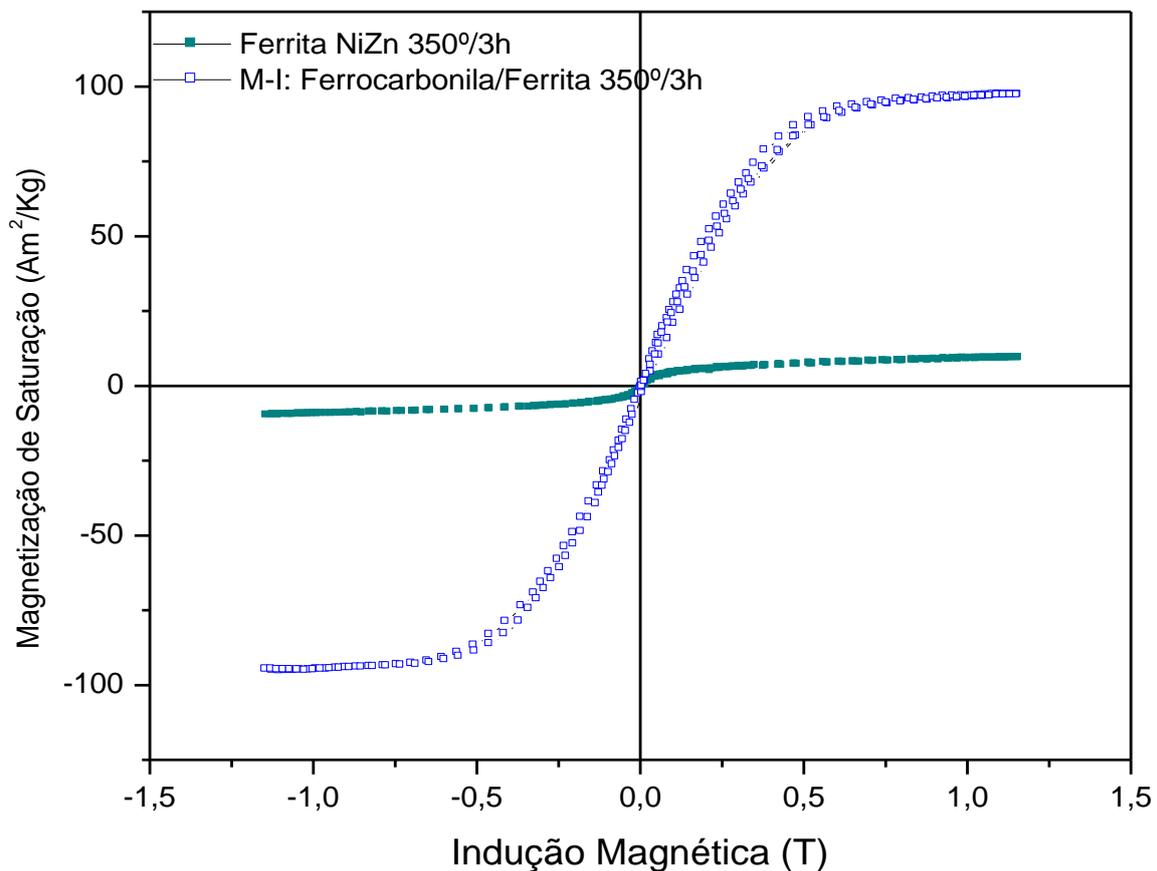


Tabela 4.10 - Propriedades Magnéticas para as misturas M-I, M-II, M-III, M-IV e M-V.

Misturas	M_s (Am^2/Kg)	M_R (Am^2/Kg)	H_C (T)
M-I: Ferrocarbonila + ferrita NiZn 350°C/3h	96,06	1,28	0,0055
M-II: Ferrocarbonila + ferrita NiZn 600°C/2h	122,68	5,79	0,0050
M-III: Ferrocarbonila + ferrita NiZn 900°C/2h	65,59	6,87	0,0095
M-IV: Ferrocarbonila + ferrita NiZn 1000°C/2h	113,66	2,99	0,0028
M-V: Ferrocarbonila + ferrita NiZn 1100°C/2h	117,83	5,30	0,0035

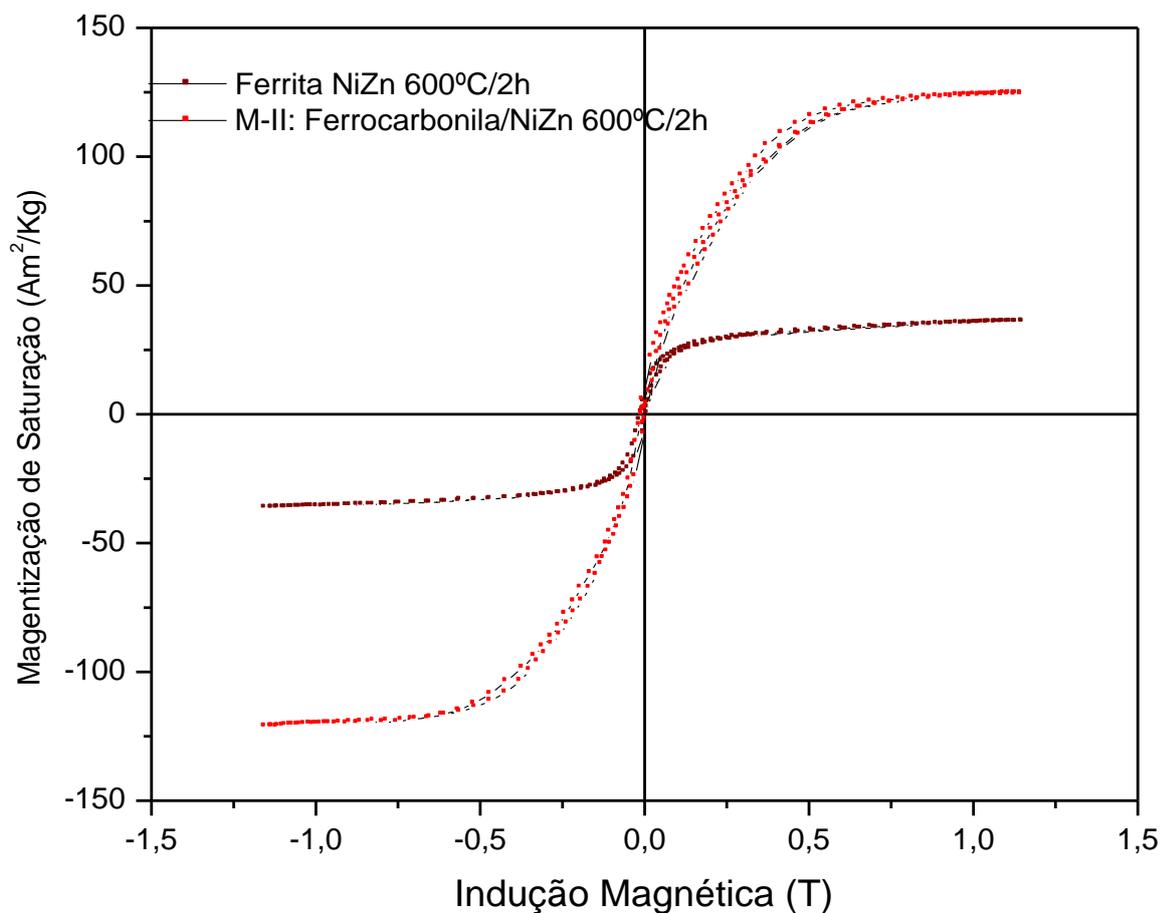
A **Figura 4.23** mostra uma comparação entre os ciclos de histerese da ferrita de NiZn calcinada a 350°C/3h e a mistura M-I, de acordo com a figura é possível observar que a adição de ferrocarbonila no sistema provocou aumento de 81,88 % na magnetização de saturação do sistema.

Figura 4.23 - Comparações dos ciclos de histerese entre as ferritas calcinadas a 350°C/3h e M-I.



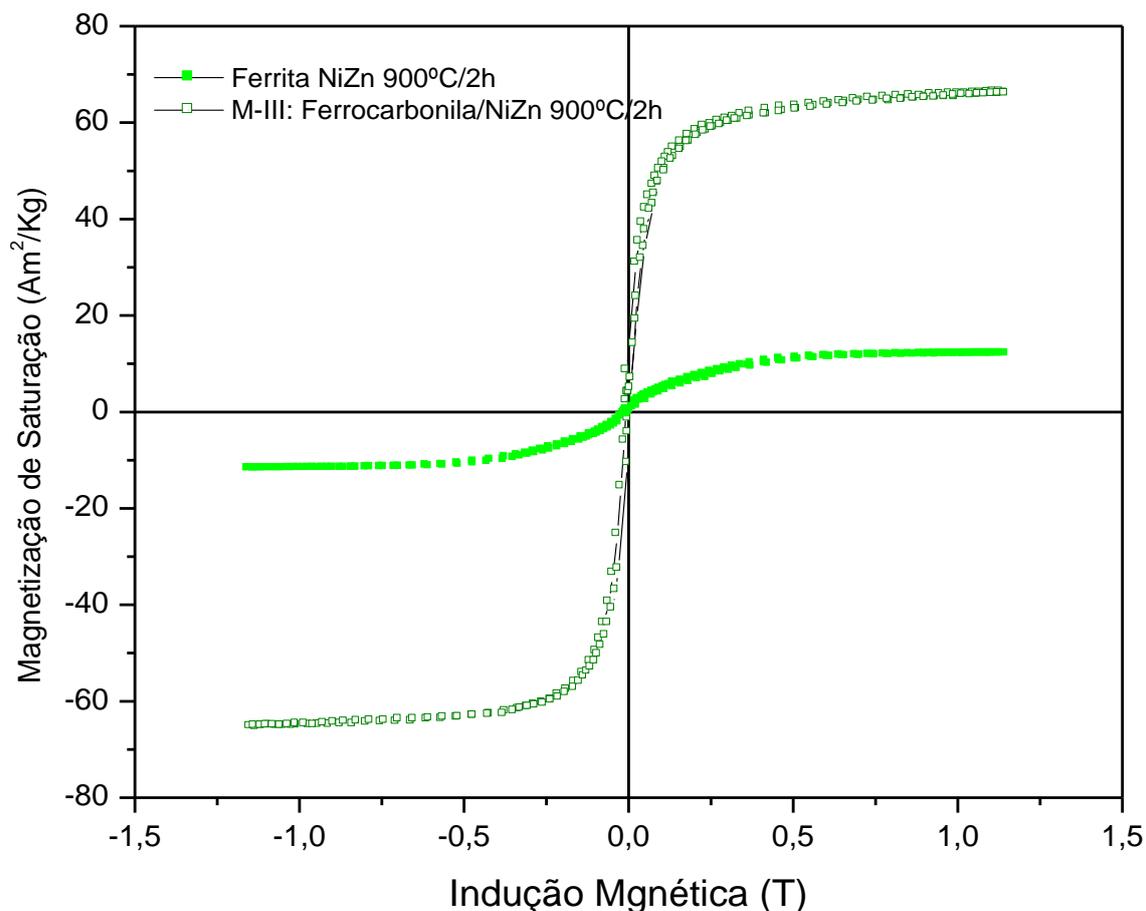
Na **Figura 4.24** tem-se uma comparação entre os ciclos de histerese da ferrita de NiZn calcinada a 600°C/2h e a mistura M-II, de acordo com a figura é possível observar que a adição de ferrocarbonila no sistema provocou aumento de 54,4 % na magnetização de saturação do sistema.

Figura 4.24 - Comparações dos ciclos de histerese entre as ferritas calcinadas a 600°C/2h e M-II.



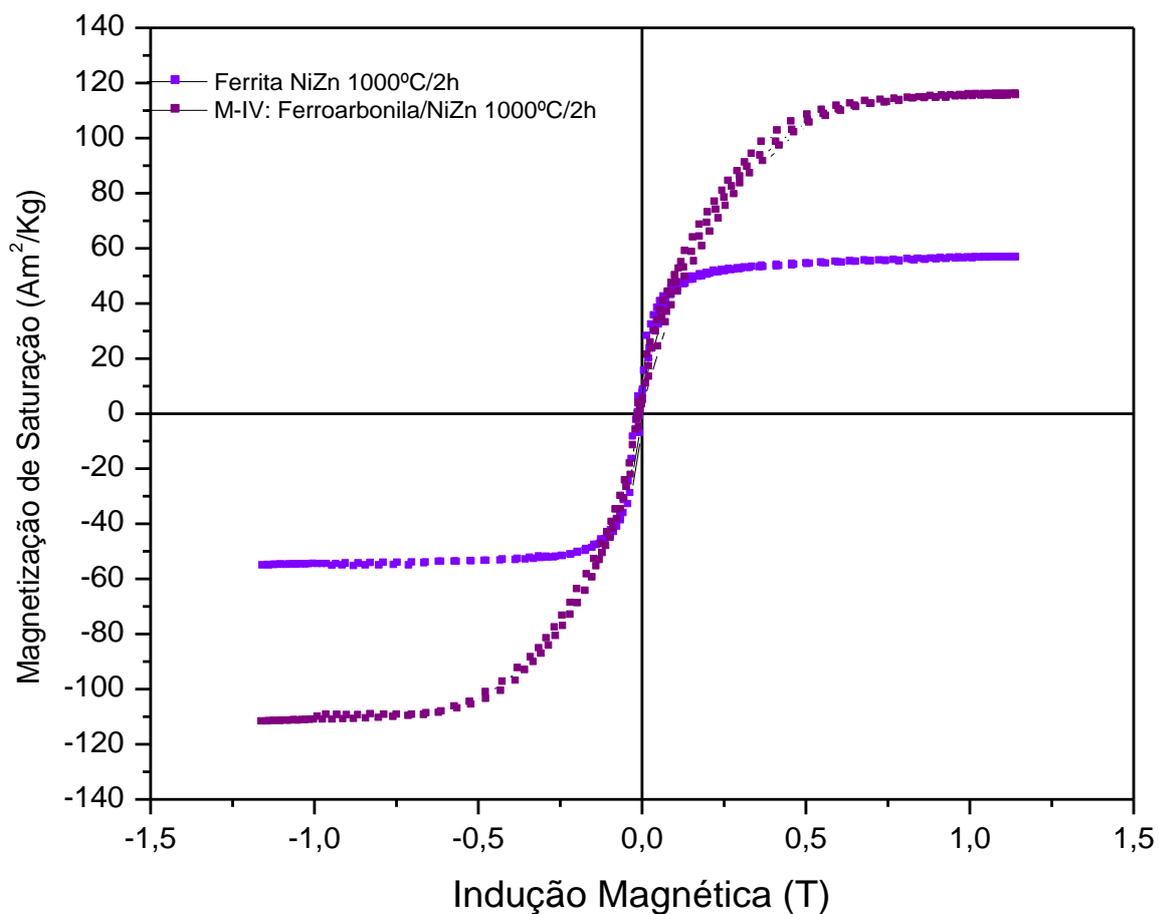
Na **Figura 4.25** tem-se uma comparação entre os ciclos de histerese da ferrita de NiZn calcinada a 900°C/2h e a mistura M-III, de acordo com a Figura é possível observar que a adição de ferrocarbonila no sistema provocou aumento de 69,34 % na magnetização do sistema.

Figura 4.25 - Comparações dos ciclos de histerese entre as ferritas calcinadas a 900°C/2h e M-III.



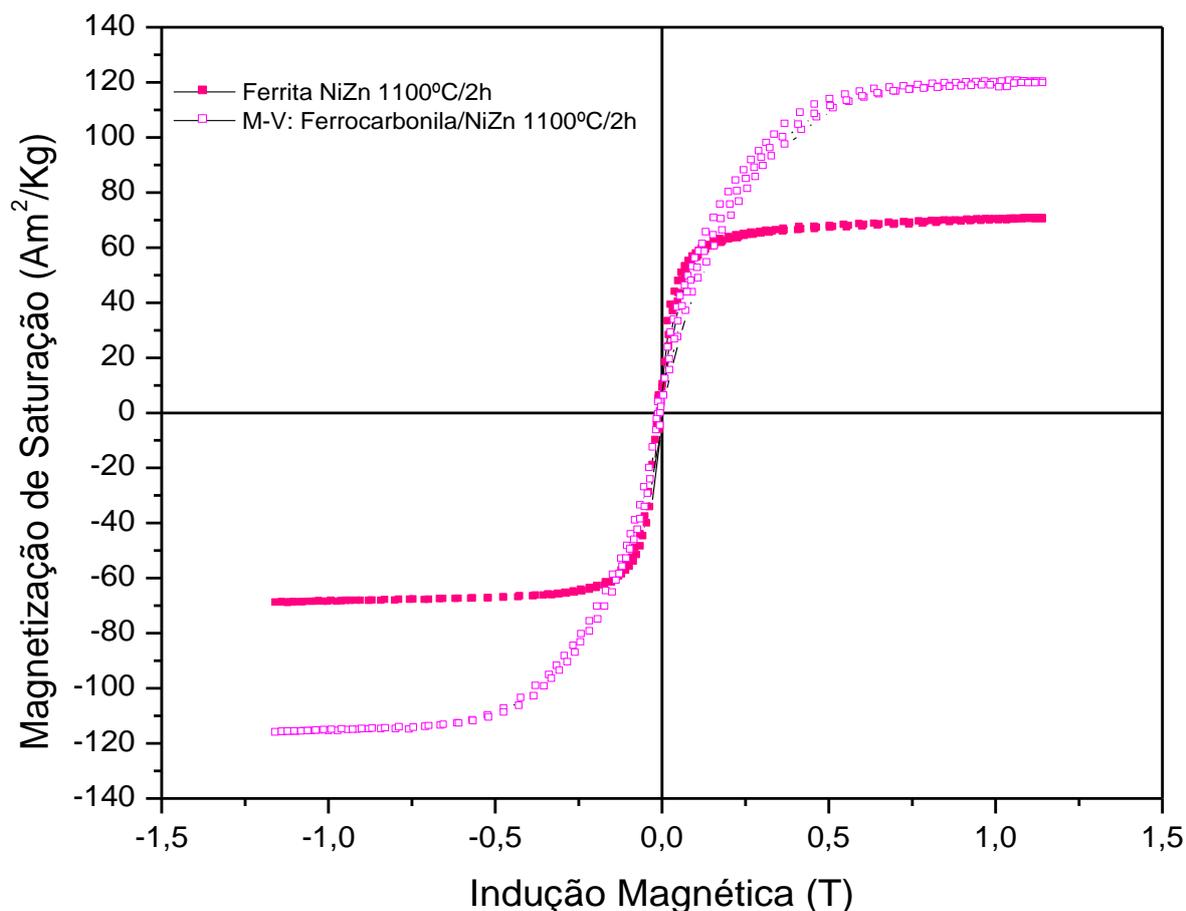
A **Figura 4.26** mostra a comparação entre os ciclos de histerese da ferrita de NiZn calcinada a 1000°C/2h e a mistura M-IV. De acordo com a Figura, é possível observar que a adição da ferrocarbonila ao sistema provocou aumento de 34 % na magnetização de saturação. Nesta mistura a ferrita apresentou tamanho de cristalito maior e menor quantidade de fase hematita, em relação a ferrita calcinada a 900°C/2h, mesmo assim foi observado menor aumento na magnetização de saturação, quando comparado a mistura M-III. Esta diminuição na otimização da magnetização do material, é atribuído a menor quantidade de ferrocarbonila presente na mistura M-IV, em relação à mistura M-III.

Figura 4.26 - Comparações dos ciclos de histerese entre as ferritas calcinadas a 1000°C/2h e M-IV.



Na **Figura 4.27** tem-se uma comparação entre os ciclos de histerese da ferrita de NiZn calcinada a 1100°C/2h e a mistura M-V, de acordo com a figura é possível observar que a adição de ferrocarbonila no sistema provocou um aumento de 1,64 % na magnetização do sistema.

Figura 4.27 - Comparações dos ciclos de histerese entre as ferritas calcinadas a 1100°C/2h e M-V



Os dados comparativos entre as curvas e o aumento da magnetização de saturação em termos de porcentagem estão descritos na **Tabela 4.11**. As misturas híbridas realizadas com ferritas calcinadas a 350/3h; 600, 900, 1000 e 1100°C/2h, apresentaram aumento na magnetização de saturação de 81,88; 54,40; 69,34; 34,00; e 1,69%, respectivamente. A mistura híbrida M-I, foi quem alcançou maior aumento na magnetização de saturação, cerca de 81,88% de aumento em relação a amostra da ferrita pura. De acordo com o refinamento de Rietveld, essa mistura é a que possui maior quantidade de fase Ferrocarbonila, 56%, e como a ferrocronila apresenta magnetização de saturação maior que a Ferrita de NiZn era de se esperar este resultado. Para as misturas M-III e M-IV, que apresentaram fase hematita na sua composição, observa-se um aumento de 69,34 e 34%, respectivamente. É interessante observar que a amostra que apresentou maior aumento na magnetização de saturação foi a amostra M-III, que de acordo com o Rietveld foi a amostra que

apresentou maior quantidade que ferrocarbonila no sistema. Para a mistura M-V era de se esperar um aumento maior na magnetização de saturação em relação a Ferrita pura de NiZn calcinada a 1100°C/2h, visto que essa Ferrita foi a que apresentou melhor resultado quando pura, por apresentar fase 100% ferrita e com tamanho de cristalito maior em relação as outras ferritas. Porém isso não ocorreu, sendo esta, a amostra que apresentou aumento menos significativo na magnetização de saturação após a mistura. A magnetização total deve ser 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, o que “desmagnetiza” o 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. Isto provavelmente foi o que aconteceu nesta mistura.

Tabela 4.11 - Comparação entre as propriedades Magnéticas para as Ferritas e as misturas M-I, M-II, M-III, M-IV e M-V.

<i>Amostras</i>	M_s (Am ² /Kg)	fase Ferrita (%)	fase Hematita (%)	Ferrocarbonila (%)	Aumento em Porcentagem (%)
Ferrita NiZn 350°C/3h	9,57	100	-	-	81,88
M-I: Ferrocarbonila + ferrita NiZn 350°C/3h	96,06	44	-	56	
ferrita NiZn 600°C/2h	36,02	100	-	-	54,4
M-II: Ferrocarbonila + ferrita NiZn 600°C/2h	122,68	68	-	32	
Ferrita NiZn 900°C/2h	11,88	82	18	-	69,34
M-III: Ferrocarbonila + ferrita NiZn 900°C/2h	65,59	53	13	34	
Ferrita NiZn 1000°C/2h	55,98	83	17	-	34
M-IV: Ferrocarbonila + ferrita NiZn 1000°C/2h	113,66	66	9	25	
Ferrita NiZn 1100°C/2h	114,04	100	-	-	1,64
M-V: Ferrocarbonila + ferrita NiZn 1100°C/2h	117,83	63	-	37	

4.6 Refletividade

A **Figura 4.28** mostra o gráfico da curva de absorção de radiação eletromagnética na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz (Banda X) da ferrocarbonila, na espessura de 4,0 mm. A linha preta horizontal é a referência, ou seja, usa-se um material metálico de alumínio que é 100% refletor como referência. Assim, se o valor medido da energia refletida de um material estiver próximo ao obtido para a placa de referência seu caráter refletor é inverso. Na **Figura 4.28**, o resultado mostra que a ferrocarbonila apresentou uma atenuação de aproximadamente -10,30 dB numa larga região, entre 8,67 e 10,61 GHz, correspondendo a uma diminuição de 90,67% da radiação incidente. A **Tabela 4.12** mostra dados comparativos entre os resultados

obtidos do ensaio de refletividade com a magnetização de saturação. De acordo com a Tabela os resultados de magnetização da Ferrocronila de 210,19 Am²/Kg e o resultado de refletividade são coerentes.

Figura 4.28 - Curva de Refletividade do Pó de Ferrocronila.

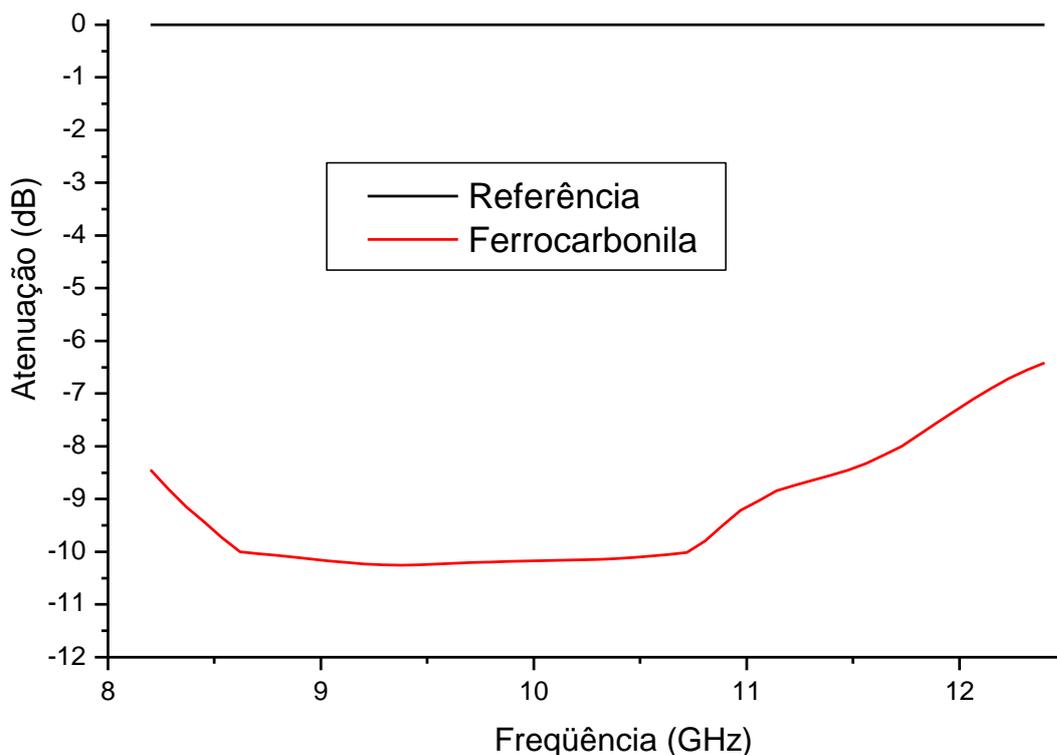


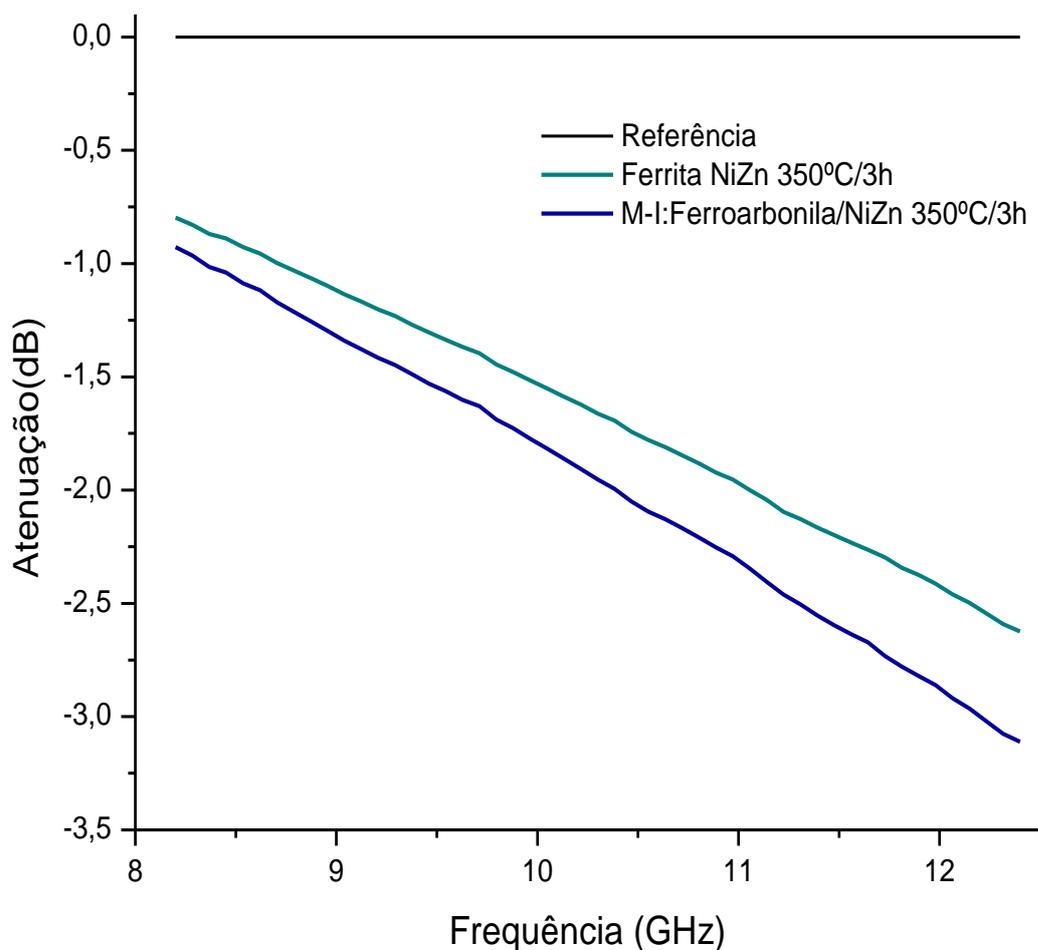
Tabela 4.12 - Magnetização de saturação, absorção da radiação incidente e atenuação média do pó de Ferrocronila.

Amostras	M _s (Am ² /Kg)	Ferrocronila (%)	Atenuação (dB)	Absorção da radiação incidente
Ferrocronila	210,19	100	-10,30	90,67

A **Figura 4.29** mostra uma comparação entre as curvas de refletividade da ferrita de NiZn calcinada a 350°C/3h e a mistura híbrida M-I. Pode-se observar que a ferrita pura apresenta atenuação de aproximadamente -2,62 dB, correspondendo a uma absorção da radiação eletromagnética de 45,31%. A adição de ferrocronila à mistura provocou um aumento de 5,82% na absorção, atenuando aproximadamente -3,11 dB, que corresponde a uma absorção de cerca de 51,13 % da radiação incidente.

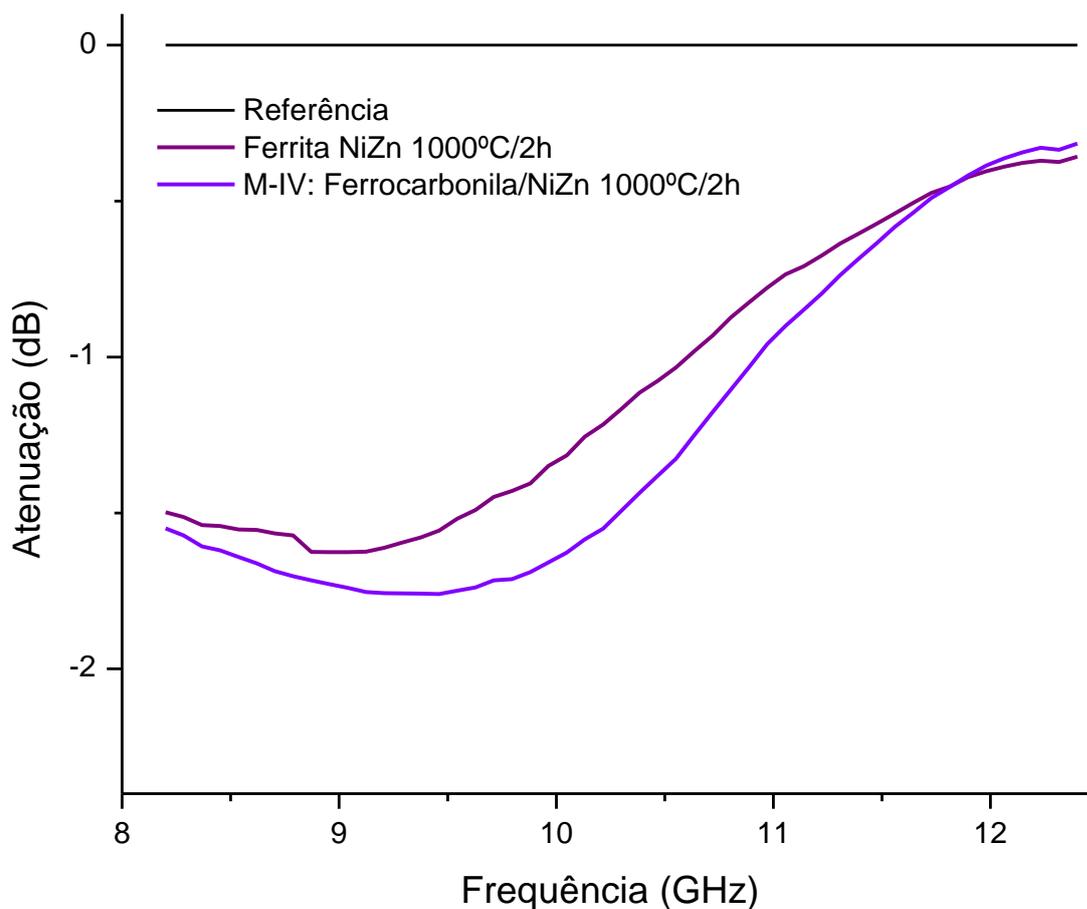
Observando ainda a curva de refletividade para a ferrita de NiZn calcinada a 350°C/3h e a mistura M-I, é possível verificar que as duas amostras possuem atenuação máxima em uma única faixa de frequência em aproximadamente 12,4 GHz.

Figura 4.29 - Curvas de refletividade da ferrita de NiZn calcinada a 350°C/3h e da mistura híbrida M-I.



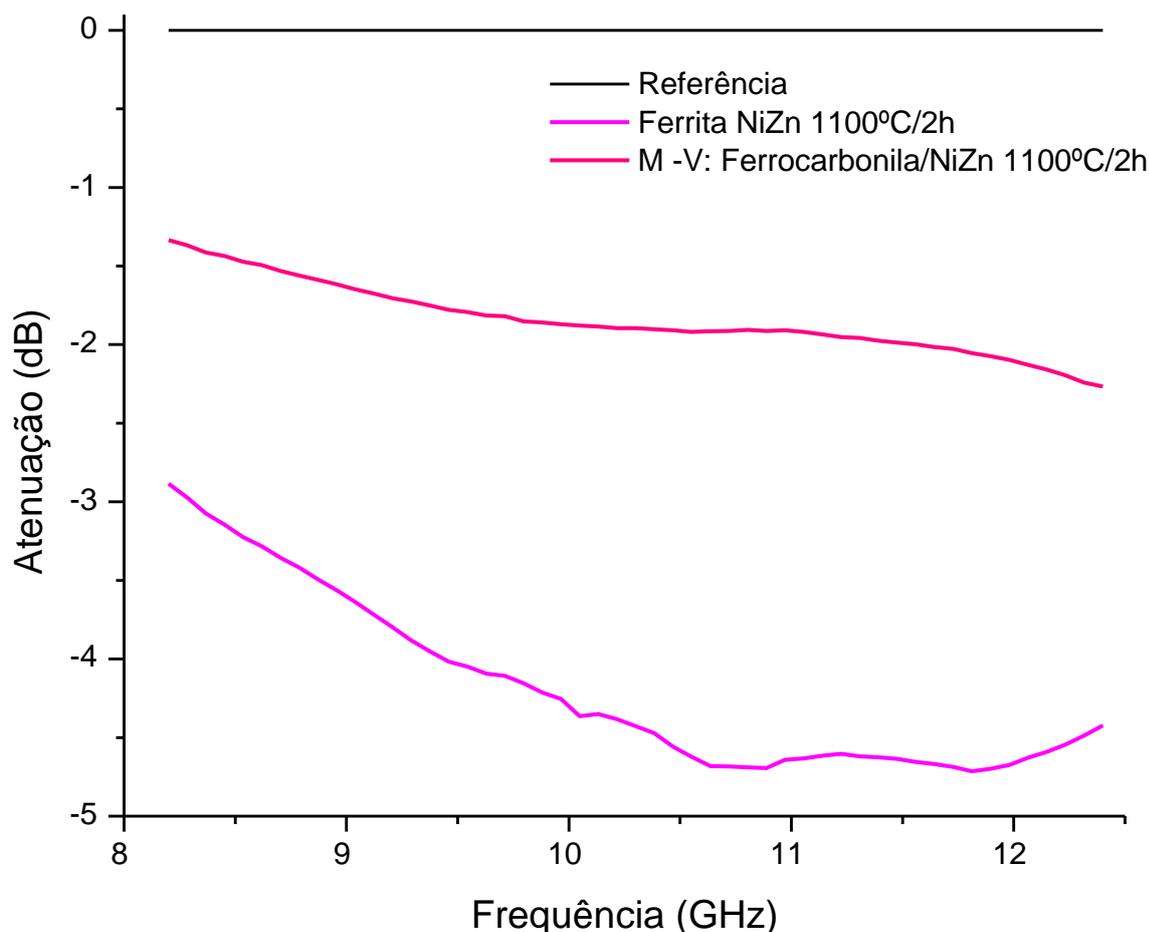
A **Figura 4.30** mostra as curvas de atenuação das amostras da ferrita de NiZn calcinada a 1000°C/2h e a mistura M-IV. É possível observar para esta amostra um perfil de absorção de banda mais larga em relação a amostra calcinada a 350°C/3h, absorvendo em maior faixa de frequências da banda X. A curva da amostra da ferrita pura calcinada a 1000°C/2h, apresentou atenuação em aproximadamente -1,64 dB, absorção de 31,45%. A mistura da ferrita com a ferrocarbonila, M-IV, melhorou a absorção em 2,02%, apresentando uma atenuação de 1,77 dB que representa uma absorção de 33,47%.

Figura 4.30 - Curvas de refletividade da ferrita de NiZn calcinada a 1000°C/2h e da mistura híbrida M-IV.



Na **Figura 4.31** pode-se observar as curvas de atenuação da ferrita de NiZn calcinada a 1100°C/2h e a mistura M-V. Na curva de atenuação da ferrita pura observa-se perfil de absorção de banda mais larga em relação as amostras calcinadas a 350°C/3h e 1000°C/2h. Houve um aumento significativo na absorção em relação as amostras em temperaturas inferiores. Isto já era esperado, uma vez que, o aumento da temperatura de calcinação provoca aumento do tamanho médio dos cristais, ocorrendo mudança de 621,57 nm para 1040 nm das temperaturas de 1000 e 1100°C/2h, respectivamente. O aumento do tamanho médio dos cristais provoca aumento dos domínios magnéticos, aumentando a magnetização, que alcançou valores respectivos de 55,98 e 114,04 Am²/Kg para as temperaturas de 1000 e 1100°C/2h.

Figura 4.31 - Curvas de refletividade da ferrita de NiZn calcinada a 1100°C/2h e da mistura híbrida M-V.



A **Tabela 4.2.4** mostra uma comparação dos dados obtidos nos ensaios de refletividade com a magnetização de saturação e a porcentagem de ferrita de NiZn e ferrocarbonila em cada mistura. De acordo com a **Tabela 4.13** observa-se que com a adição da ferrocarbonila ao sistema, ocorreu em todas as amostras, um aumento da magnetização de saturação. A amostra calcinada a 350°C/3h mudou sua magnetização de saturação de 9,57 para 96,06 Am²/Kg. A 1000°C/2h, ocorreu mudança na magnetização de 55,98 para 113,66 Am²/Kg. Na temperatura de 1100°C/2h, a magnetização aumentou de 114,04 para 117,83 Am²/Kg. A adição da ferrocarbonila a ferrita também refletiu uma otimização das características refletoras do material, a 350°C/3h, houve aumento da absorção do material em cerca de 5,82%. Na temperatura de 1000°C/2h o aumento foi de cerca de 2,02%, e a 1100°C/2h ocorreu aumento de 25,62%. Pode-se observar que embora a amostra M-I possua maior quantidade de ferrocarbonila no sistema é observado que esta absorveu menos

que a amostra M-V. Isto provavelmente pode ter ocorrido devido ao baixo nível de organização da rede cristalina da ferrita de NiZn quando calcinada a temperatura de 350°C/3h, com tamanho do cristalito de 8,6 nm. A 1100°C a amostra apresenta tamanho médio de cristais de 1,04 µm, influenciando na magnetização que aumentou com o aumento do tamanho médio dos cristais.

É importante observar que a 1000°C/2h a amostra apresentou pequeno aumento na absorção em relação a amostra calcinada a 1100°C/2h, fato que pode ser atribuído a presença de fase secundária, a hematita. Como já dito anteriormente a hematita apresenta propriedades antiferromagnéticas, o que deteriora as características absorvedoras do material.

Tabela 4.13 - Magnetização de saturação, absorção da radiação incidente e atenuação média da ferrita de NiZn calcinada a 350°C/3h, 1000 e 1100°C/2h e das misturas M-I e M-IV e M-V.

<i>Amostras</i>	M_s (Am ² /Kg)	fase Ferrita (%)	fase Hematita (%)	Ferrocarbonila (%)	Atenuação (dB)	Absorção da radiação incidente
Ferrocarbonila	210,19	-	-	100	-10,30	90,67
Ferrita NiZn 350°C/3h	9,57	100	-	-	-2,62	45,31
M-I	96,06	44	-	56	-3,11	51,13
Ferrita NiZn 1000°C/2h	55,98	83	17	-	-1,64	31,45
M-IV	113,66	66	9	25	-1,77	33,47
Ferrita NiZn 1100°C/2h	114,04	100	-	-	-2,25	40,57
M-V	117,83	63	-	37	-4,71	66,19

5 CONCLUSÕES

O método dos citratos precursores mostrou-se eficaz na síntese de ferritas do tipo espinélio. Foi observada a formação de fase única do tipo espinélio em temperaturas de calcinação de 350°C/3h, 600 e 1100°C/2h. Foi verificado na ferrita de NiZn nas temperaturas de 900 e 1000 precipitação de fase hematita.

Com a adição de ferrocarbonila ao sistema, novos Difractogramas de Raios X foram realizados e submetidos ao tratamento matemático por Rietveld. Embora as misturas tenham sido processadas nas mesmas proporções, os resultados demonstraram que as misturas apresentaram quantidades diferentes de ferrita de NiZn e ferrocarbonilas, sendo atribuída a perda de material durante o processo de mistura. As micrografias da ferrita de NiZn, da ferrocarbonila e das misturas, mostraram concordância com os tamanhos de cristalitos obtidos por Rietveld, com exceção da ferrita calcinada a 1000°C/2h.

Nas ferritas de NiZn as curvas de magnetização apresentaram tendência de histerese com baixas perdas de energia. Para as misturas híbridas foi observado um aumento significativo da magnetização quando adicionado ferrocarbonila ao sistema. A mistura M-I apresentou melhor resultado magnético, aumentando cerca de 81,88% em relação a ferrita Pura.

A ferrita de NiZn calcinada a 350°C/3h, apresentou maior absorção em relação as outras amostras, absorvendo cerca de 45,31% da radiação eletromagnética, no entanto esta absorção ocorreu em uma única faixa de frequência, aproximadamente 12,4 GHz.

A ferrocarbonila apresentou ótimos resultados de absorção cerca de 90,67% em uma faixa de frequência mais larga, aproximadamente entre 8,6 e 10,7 GHz.

A adição da ferrocarbonila a ferrita refletiu em otimização das características refletoras do material, sendo observado um aumento maior para a mistura M-V, cerca de 25,62% em relação a ferrita calcinada a 1100°C pura.

6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da refletividade da mistura ferrocarbonila/ferrita de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 600, e 900°C/2h.
- Estudo das propriedades magnéticas e absorvedora da mistura ferrocarbonila/ferrita de NiZn variando a concentração de NiZn.
- Estudo das propriedades magnéticas e absorvedora da mistura ferrocarbonila/ferrita de NiCuZn em varias composições.

REFERÊNCIAS

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

AHNS, S. J., et al. Domain structure of polycrystalline MnZn ferrites. **Materials Science and Engineering B**, v. 84, p.146-154, 2001. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TXF-4372VRV-2&_user=10&_coverDate=07%2F20%2F2001&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1405165116&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=3e95bd0b1febb3c8c5323ed8a154450a. Acesso em: 30 out. 2008.

ANDRADE, I. M. **Síntese pelo método Pechini e caracterização de zircônia-céria e zircônia-céria-neodímio**. 2006. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química)–Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2006.

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

BASF, THE CHEMICAL COMPANY. **Carbonyl Iron Powders**. Disponível em: http://www.inorganics.basf.com/p02/CAPortal/de_DE/function/conversions:publish/content/Produktgruppen/Carbonyleisenpulver/Infobroschuere/242_BR_CIP_11_RZ.pdf. Acesso em: 20 ago. 2008.

BASF, THE CHEMICAL COMPANY. Continues to Evolve Carbonyl Iron Powders. **Elsevier Science Ltd All Rights Reserved**, p. 18-20, MPR March, 1999.

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.

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

BLUNBEL, S. **Magnetism in condensed matter**. New York: Oxford Master Series in Condensed Matter Physics (OMS IN CPM), 2006.

BOMBARD, A. J. F. **Suspensões Magneto-Reológicas de Pós de FerroCarbonilo**: um estudo da Influência das propriedades e do tamanho de

particula. Monografia Apresentada na Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

BOTTA, P. M., et al.: Preparación y Caracterización de Ferritas MnZn a Partir de Mezclas de ZnFe₂O₄ y MnFe₂O₄. **Revista Matéria**, v. 9, p. 144-150, 2004. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10401/10401.pdf> . Acesso em: 30 abr. 2007

BYEON, S. C., HONG, K. S.; JE, H. Oxygen partial pressure dependent magnetic properties of manganese-zinc ferrite polycrystals. **Materials Research Bulletin**, v. 32, p.579-588, 1997. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TXC-4001GW0-1J&_user=687335&_coverDate=05%2F31%2F1997&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1303275027&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=ff70d77acc1fb24234a7929a46543cb9. Acesso em: 27 out. 2006. DOI:10.1016/S0025-5408(97)00009-3

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering an introduction**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons., INC., 2000. Cap.13, p. 265-287.

CÂMARA, M. S. **Síntese e Caracterização a nível nanométrico da fase Li₂(M)Ti₃O₈, M = Zn, Co e Ni pelo método Pechini**. 170f. Tese de Doutorado - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos. 2004.

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

CARARA, M. A. **Dinâmica de paredes de domínios magnéticos: um estudo através da impedanciometria**. 2001. 119 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS - Rio Grande do Sul, 2001.

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

DESHPANDE, C. E.; DATE, S. K. Recent developments in processing of Mn-Zn ferrites-An overview. **Indian Journal of Chemistry**, v. 35A, p. 353-365, 1996.

DIAS, J. C., et. al. Refletividade de Fótons Microondas por tintas poliuretânicas aditadas com ferritas de NiZn e MnZn. **Revista Física Aplicada e Instrumentação**, v. 18, n. 1, p. 24-32, 2005. Disponível em:

http://www.sbfisica.org.br/rfai/Vol18/Num1/v18_24.pdf. Acesso em: 15 jan. 2009.

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

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

FENG, Y. B.; QIU, T.; SHEN, C.Y.; Absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on carbonyl iron and barium ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.**, v. 318, p. 8-13, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885307006051>. acesso em: 15 jan. 2009.

FERRO carbonila. Disponível em:

http://translate.google.com.br/translate?hl=pt-BR&sl=en&u=http://en.wikipedia.org/wiki/Carbonyl_iron&ei=-OasTL7ZJcHhnAfhmLDhDA&sa=X&oi=translate&ct=result&resnum=1&ved=0CB4Q7gEwAA&prev=/search%3Fq%3Dcarbonyl%2Biron%26hl%3Dpt-BR%26biw%3D1020%26bih%3D596%26prmd%3Ds . Acesso em: 1 jan. 2007.

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

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

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

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

KIKUKAWA, N.; TAKEMORI, M.; NAGANO Y.; SUGASAWA M.; Kobayashi, S.: Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine–nitrate process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 284, p 206–214, 2004. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MiamiImageURL&_cid=271615&_user=687335&_pii=S0304885304007164&_check=y&_origin=&_coverDate=31-Dec-2004&_view=c&_wchp=dGLbVBA-zSkzS&_md5=46846ecc8da3fc90876eb254f32d00d2/1-s2.0-S0304885304007164-main.pdf. Acesso em 25 mar. 2009.
DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.06.039

KIMURA, S., KATO, T., HYODO, T., SHIMIZU, Y., EGASHIRA, M. Electromagnetic wave absorption properties of carbonyl iron-ferrite/ PMMA composites fabricated by hybridization method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 321, p. 181-186, 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TJJ-4M57P47-1&_user=10&_coverDate=05%2F31%2F2007&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1405102917&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&_md5=0c75ad1e082725e6c175cc448b35c155. Acesso em: 07 jun. 2008.
DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.09.027.

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

LELIS, M. F. F. **Ferritas dopadas com Níquel ou Cobalto. Síntese, Caracterização e Ação Catalítica na Oxidação do Monóxido de Carbono**. 2003. 170f. Tese (Doutorado em Química)- Programa de Pós- Graduação em Química, Instituto de Ciência Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais.

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

LIU, J. H.; WANG, L. and LI, F. S. Magnetic properties Mossbauer studies of nanosized NiFe₂O₄ particles. **Journal of materials science**, v. 40. p. 2573 – 2575. (2005). Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/r58482647n4u3550/fulltext.pdf>. Acesso em 30 jul. 2008.

MANGALARAJA, R. V., et al. Characterization of Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe₂O₄ synthesized by flash combustion technique.: **Materials Science and Engineering A**, v. 367, p. 301-305, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TXD-4BBVWCVN&_user=687335&_coverDate=02%2F25%2F2004&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303282031&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=8582fedc9393a713de7ffc4cfec4b56b. Acesso em: 16 out 2007.

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

MIGLIANO, A. C. C., FREITAS, C. A. R. e MELO, F. C. L. Características de Absorção de Radiação Eletromagnética em Revestimentos Planos à Base de Ferritas de MgMn. **Revista da Sociedade Brasileira de Telecomunicações**. v. 05, n. 02, p. 33-36, 2002. Disponível em: http://www.inatel.br/revista/index.php?Itemid=100003&option=com_docman. Acesso em 25 out. 2009.

MONTEIRO, R. F., SANCHEZ, S. d'A. **O Magnetismo Animal e seus Aspectos ao longo do Desenvolvimento da Biologia e do Magnetismo Instituto de Física "Gleb Wataghin"**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil Janeiro de 2001. Disponível em: <http://www.ifi.unicamp.br/~knobel/FI204/animal.pdf> . Acesso em: 21 mai. 2008.

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

MUSSOI, F. L. R. **Fundamentos de eletromagnetismo**. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina. Florianópolis, 2005. Disponível em: http://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/8/8e/Apostila_EletromagnetismoCEFET.pdf. Acesso em: 03 out. 2009.

NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (2 – 40 GHz) Baseados em Ferrocobalto. VIII Simpósio de Guerra Eletrônica, 2006. São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: CTA. p. 1-3. 2006.. Disponível em: http://www.sige.ita.br/VIII_SIGE/sige.htm . Acesso em: 24 abril 2009.

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

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.

PERTHUIS, H e Ph. COLOMBAN. Sol-gel Routes Leading to Nasicon Ceramics. **Ceramics International**.,v. 12, p. 39-52, 1986. Disponível em: http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/405926/description#description. Acesso em 15 out. 2009.

PESSOA, R. C. et. al. Ciclos de histereses da ferrita de NiZn e NiMg sintetizadas pelo método dos citratos precursores. In: CONGRESSO

BRASILEIRO DE CERÂMICA. 52, 2008. Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABC. 2008, Ref. 120003.

PESSOA, R. C., **Estudo das Características Magnéticas e Absorvedoras das Ferritas de NiZn, NiZnMn, NiMg, NiCuZn, NiCuZnMg obtidas via Método dos Citratos Precursore**. 2009. 210 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.

PINHO, S. M., GREGORI, L. M., NUNES, R. R. C. Performance of radar absorbing materials by waveguide measurements for X- and Ku-band frequencies. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 2321–2327, 2002. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MiamiImageURL&_cid=271558&_u_ser=687335&_pii=S0014305702001180&_check=y&_origin=&_coverDate=30-Nov-2002&_view=c&_wchp=dGLzVBA-zSkzV&_md5=c8dfe23df7bde16ee5e419097737b9d4/1-s2.0-S0014305702001180-main.pdf. Acesso em 20 jan, 2009.

PINHO, M. S. Avaliação da resistência à corrosão de compósitos ferromagnéticos com policloropreno ao ensaio de névoa salina. Vol. 13, no. 1, pp. 22-27, 2003. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000100007. Acesso em: 30 mai, 2008.

RAVINDER, D.; LATHA, K. Dielectric behavior of mixed Mg-Zn ferrites at low frequencies. **Materials Letters**, v. 41 p. 247-253, 1999. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX9-3Y9RDGPJ&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F1999&_rdoc=1&_fmt=h_igh&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1303222492&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=01bd17f2d7a29ddae2836520d70645be. Acesso em: 30 jun. 2005. DOI:10.1016/S0167-577X(99)00138-X
Acesso em: 25 de out, 2008.

RAYH, C., et. al. Preparation and Characterization of nanosize Mn-Zn ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 1999, v. 202, p. 77-84.

RESENDE, M. C., NOHARA, E. L.; MARTINS, I. M.; MIACCI, M. A. S. Medidas de Refletividade de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética Usando as Técnicas RCS e NRL. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 16, n. 1, p.30-36, 2003. Disponível em: http://www.sbfisica.org.br/rfai/Vol16/Num1/v16_30.pdf. Acesso em 13 de jul, 2007.

SINNECKER, J. P. Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfos. **Revista Brasileira para o Ensino de Física**, v. 22, p. 396-405, 2000. Disponível em: http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v22_396.pdf. Acesso em: 28 jun. 2006.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. Principles of Instrumental Analyses,. 5. ed. New York: Intern , 1992. Cap.. 31, p. 704-706.

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

<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=14867718>

Acesso em: 14 de mar, 2009.

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

VASIC, M. V. et. al. Zn, Ni Ferrite/NiO nanocomposite powder obtained from acetylacetonato complexes. **Nanotechnology**, v.17, p. 4877-4884, 2006.

Disponível em: http://iopscience.iop.org/0957-4484/17/19/018/pdf/0957-4484_17_19_018.pdf. Acesso em: 05 nov 2007. DOI: 10.1088/0957-4484/17/19/018

WEIR, W. B. Automatic Measurement of Complex Dielectric Constant and Permeability at Microwave Frequencies. v. 62, no. 1, pp. 33-36, 1974.

Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=01451312>
Acesso em: 20 de out, 2009.

YADOJI, P. et. al. Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: Comárison With Conventional Sintering. **Materials Science Engenier B**, v. 98, p. 269-278, 2003. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TXF-48BTYJ7-7&_user=687335&_coverDate=04%2F15%2F2003&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1303210543&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=2d42634933b3e15b39f430433686ee77. Acesso em: 23 mai. 2006.

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

ZASPALIS, V. T., SKLARI, S. e KOLENBRANDER, M. The effect of heating rate on the microstructure and properties of high magnetic permeability $MnZn$ -ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 310, p. 28-36. 2007. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MiamiImageURL&_cid=271615&_user=687335&_pii=S0304885306009553&_check=y&_origin=&_coverDate=31-Mar-2007&view=c&wchp=dGLbVIB-zSkWb&md5=edd4885bcd0ddb3a94bb4b765f23001/1-s2.0-S0304885306009553-main.pdf Acesso em: 23 mai. 2006.