



UNIVERSIDADE DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS

E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DA SÍNTESE E PROPRIEDADE MAGNÉTICA DE
FERRITAS DE MANGANÊS/COBALTO DOPADAS COM
NÍQUEL**

CESAR ROGERIO MENEZES SILVA

Orientadora: Prof^a Dra. Fabiana Villela da Motta

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas

Tese N^o 123 PPgCEM

Natal – RN

Junho de 2013

CESAR ROGERIO MENEZES SILVA

**ESTUDO DA SÍNTESE E PROPRIEDADE MAGNÉTICA DE
FERRITAS DE MANGANÊS/COBALTO DOPADAS COM
NÍQUEL**

Tese apresentada para defesa ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte para obtenção do título de doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Natal – RN
Junho de 2013

ATA Nº 123/2013 DE REALIZAÇÃO DA DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DO ALUNO César Rogério Menezes Silva DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Aos dezoito dias do mês de junho de dois mil e treze, às nove horas na sala de aulas do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), realizou-se a Defesa de Tese de Doutorado intitulada "Estudo da síntese e propriedade magnética de ferritas de manganês/cobalto dopadas com níquel" do doutorando César Rogério Menezes Silva do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), tendo como Orientadora a Profª Drª Fabiana Villela da Motta. A Banca Examinadora foi composta pelos Professores Drs Fabiana Villela da Motta (Orientadora e Presidente da Banca) - UFRN; Carlos Alberto Paskocimas (Examinador Interno) - UFRN; Maurício Roberto Bomio Delmonte (Examinador Interno) - UFRN; José Humberto de Araújo (Examinador Interno) - UFRN; Márcio Luiz Varella Nogueira de Moraes (Examinador Externo) - IFRN e José Mário Araújo (Examinador Externo) - IFBA. Inicialmente, a Orientadora expôs aos presentes o roteiro formal da Defesa de Tese de Doutorado e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra ao candidato, para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinquenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição do candidato, a Presidente passou a palavra aos examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, solicitou aos presentes e ao doutorando que se retrisassem do recinto para que a Banca proferisse o julgamento. A orientadora solicitou o retorno do candidato e em seguida foi comunicado que o aluno César Rogério Menezes Silva foi aprovado, na Defesa de Tese de Doutorado de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final da Tese deverá ser entregue ao PPGCEM, no prazo de 60 dias, contendo as modificações sugeridas pela banca examinadora. Conforme o Artigo 43 §2º da Resolução nº 072/2004 - CONSEPE, o candidato não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a ata da sessão pública de Defesa de Tese foi assinada pelos membros da banca examinadora e pelo candidato ao título.

UFRN
CONFERE COM O ORIGINAL
ASSINATURA _____
MATRÍCULA _____
DATA: 18/06/13

César Rogério Menezes Silva
Secret. do PPGCEM
Mat. 1669292

Fabiana Villela da Motta
Prof. Dr. Fabiana Villela da Motta
Orientador e Presidente da Banca

Carlos Alberto Paskocimas
Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas
Examinador Interno

Maurício Roberto Bomio Delmonte
Prof. Dr. Maurício Roberto Bomio Delmonte
Examinador Interno

José Humberto de Araújo
Prof. Dr. José Humberto de Araújo
Examinador Interno

Márcio Luiz Varella Nogueira de Moraes
Prof. Dr. Márcio Luiz Varella Nogueira de Moraes
Examinador Externo

José Mário Araújo
Prof. Dr. José Mário Araújo
Examinador Externo

César Rogério Menezes Silva
César Rogério Menezes Silva
Candidato

Sempre é preciso saber quando uma etapa chega ao final.

Se insistirmos em permanecer nela mais do que o tempo necessário, perdemos a alegria e o sentido das outras etapas que precisamos viver.

(Autor desconhecido)

Agradecimentos

Agradeço a DEUS, esta grande organização do universo, que nos permite habitar o pequeno planeta Terra, e nele promover o conhecimento.

À Prof^a Dr^a. Fabiana Villela da Motta pela orientação, acolhimento, encaminhamento, acompanhamento, dedicação, ensinamentos, cobranças e apoio.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas pelo apoio e compartilhamento de saberes.

Ao Prof. Dr. Mauricio Bomio Delmonte pelo apoio, acompanhamento e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento pelo apoio.

A CAPES pelo apoio ao programa e concessão de bolsa.

Ao Sr. Ismael Torquato Q. e Silva pela dedicação na secretaria do PPGCEM.

Ao Prof. Dr. Marcos A. Morales Torres pelos ensaios magnéticos e Mössbauer.

Aos Professores Dr. José Humberto de Araújo, Dr. José Mário Araújo e Dr. Márcio Varela pelas participações na banca e suas contribuições.

A Sra. Rosângela B. Freitas, Sr. Deonir Agustini, Prof. Dr. Ely e Sra. Vera Regina F. Pionteke do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, pelo acolhimento e realização dos ensaios de MET.

Aos colegas Prof. MSc. Edvaldo G. Sobral, Prof. Dr. Antonio Carlos e Prof. MSc. Rui Santana pelo início de toda jornada em 2004, com o programa do Minter.

Aos colegas do IFBA, Elenise, Ismar, Ilder, Joel, Eduardo, Mirtânia, Fernando, Jorge, Ednaldo, Sobral, Lourdes, Wilson, Carlos, Osvaldo, Sílvia pelos momentos de convivência e apoio.

Aos colegas da UFRN, Mara, Armando, Tharsia, Rafaela, Jean, Laura, Daniel, Grazi, Gil, Grilo, Ana Cláudia, Patrícia, Iara, Angélica, Gudson, Jéssica, Antonio, Paulo, Claudius pela oportunidade da convivência.

Ao grupo de dirigentes do IFBA pela manutenção de programas de pós-graduação aos seus servidores.

A esposa Angela Mare B. Menezes pelo apoio, compreensão e manutenção da ordem familiar.

Aos(as) filhos(as) Marina, Fausto e Luana B. Menezes pelo incentivo e entendimento das minhas ausências.

Dedicatória

Aos meus pais Candido Castro S. Filho e Heloisa M. Silva pela educação, carinho e incentivo.

A minha querida filha Marina B. Menezes, a qual é pura semelhança e pelas contribuições com correções da escrita.

Ao meu querido filho Fausto B. Menezes, que me alegrou quando decidiu seguir o caminho da engenharia.

A minha querida filha Luana B. Menezes, que seguirá o caminho da medicina e certamente cuidará de mim.

A esposa Angela M. B. Menezes, pela paciência, apoio, incentivo e compreensão dos períodos de afastamento.

Aos irmãos e irmã, sobrinhos e sobrinhas, cunhados e cunhadas.

Resumo

SILVA, C. R. M. **Estudo da síntese e propriedade magnética de ferritas de manganês/cobalto dopadas com níquel**. 131 f. Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, 2013.

Pelo método químico da síntese da coprecipitação foram produzidos pós de ferritas de manganês-cobalto com fórmula estequiométrica igual a $Mn_{(1-x)}Co_{(x)}Fe_2O_4$, para $0 \leq x \leq 1$, primeiramente utilizando como elemento reagente o hidróxido de amônio e, em segundo momento, utilizando hidróxido de sódio. Os pós obtidos foram calcinados nas temperaturas de 400°C, 650°C, 900°C e 1150°C, em forno convencional tipo mufla com atmosfera de ar pelo período de 240 minutos. Outras amostras foram calcinadas na temperatura de 900°C, em atmosfera controlada de argônio, para possibilitar avaliar a influência da atmosfera nos resultados finais de estrutura e morfologia. As amostras foram também calcinadas em forno de microondas nas temperaturas de 400°C e 650°C, durante período de 45 minutos, possibilitando avaliar o desempenho do tratamento térmico neste tipo de forno. Foi testada com êxito a capacidade de inclusão isomórfica deste grupo de ferrita com a inclusão de cátions de níquel, permitindo avaliar ocorrência de distúrbio nas estruturas cristalinas e respectivas alterações das características magnéticas. Para identificar as características estruturais, morfológicas, de composição química e proporções, bem como suas características magnéticas, foram realizados ensaios de caracterização de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva (EDX), termogravimetria (TG), magnetometria de amostra vibrante (MAV) e espectroscopia Mössbauer. Estes ensaios revelaram ocorrência de distorções na rede cristalina, alterações de resposta magnética, ocorrência de partículas nanométricas e superparamagnetismo.

Palavras chaves:

- Coprecipitação;
- Ferritas;
- Nanométricas;
- Superparamagnetismo.

Abstract

SILVA, C. R. M. **Study of synthesis and magnetic property of manganese ferrite / cobalt doped nickel.** 131 f. Thesis (Doctoral) – Post-Graduation Program in Materials Science and Engineering, UFRN, Natal, 2013.

For the chemical method of synthesis of co-precipitation were produced ferrite powders manganese-cobalt equal stoichiometric formula $Mn(1-x)Co(x)Fe_2O_4$, for $0 < x < 1$, first reagent element using as the hydroxide ammonium and second time using sodium hydroxide. The obtained powders were calcined at 400 ° C, 650 ° C, 900 ° C and 1150 ° C in a conventional oven type furnace with an air atmosphere for a period of 240 minutes. Other samples were calcined at a temperature of 900 ° C in a controlled atmosphere of argon, to evaluate the possible influence of the atmosphere on the final results the structure and morphology. The samples were also calcined in a microwave oven at 400 ° C and 650 ° C for a period of 45 minutes possible to evaluate the performance of this type of heat treatment furnace. It was successfully tested the ability of this group include isomorphic ferrite with the inclusion of nickel cations in order to evaluate the occurrence of disorder in the crystalline structures and their changes in magnetic characteristics. To identify the structural, morphological, chemical composition and proportions, as well as their magnetic characteristics were performed characterization tests of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDX), thermogravimetric (TG), vibrating sample magnetometry (MAV) and Mössbauer spectroscopy. These tests revealed the occurrence of distortion in the crystal lattice, changes in magnetic response, occurrence of nanosized particles and superparamagnetism.

Keywords:

- Co-precipitation;
- Ferrites;
- Nanometrics;
- superparamagnetism.

| Lista de figuras | Página |
|---|---------------|
| Figura 1 – Momento magnético orbital | 11 |
| Figura 2 – Momento magnético spin | 11 |
| Figura 3 – Curva de Magnetização e Histerese magnética, com pontos fundamentais | 17 |
| Figura 4 – Curvas de material magnético duro e magnético mole | 17 |
| Figura 5 – Comportamentos dos momentos magnéticos e magnetização nos materiais | 20 |
| Figura 6 – Parede entre domínios magnéticos | 22 |
| Figura 7 – Domínios magnéticos em um material ferromagnético sem e com campo magnético externo | 22 |
| Figura 8 – Bravais e seus planos preferenciais magnéticos | 24 |
| Figura 9 – Configurações de anisotropia magnética para o Fe, Ni e Co | 24 |
| Figura 10 – Gráfico coercividade x diâmetro de partícula | 25 |
| Figura 11 – Gráfico de transição da energia de anisotropia magneto cristalino | 26 |
| Figura 12 – Gráfico Tempo de relaxação versus Tamanho do grão | 27 |
| Figura 13 – Os 14 reticulados de Bravais | 30 |
| Figura 14 – Estrutura da célula do espinélio, seus sítios e átomos | 31 |
| Figura 15 – Estrutura cristalina do tipo espinélio inverso da magnetita adaptada. | 32 |
| Figura 16 – Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B') | 38 |
| Figura 17 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X | 39 |
| Figura 18 – Exemplos de difratogramas para material cristalino, amorfo ou líquido e para material monoatômico | 39 |
| Figura 19 – Tratamento de um difratograma por Rietveld | 41 |
| Figura 20 – Diagrama básico de um Magnetômetro de Amostra Vibrante - MAV | 45 |
| Figura 21 – Espectro de emissão e absorção de energia nuclear | 46 |

| | |
|---|----|
| Figura 22 – Decaimento de energia ^{57}Co para ^{57}Fe estável | 47 |
| Figura 23 – Diagrama dos desdobramentos ressonantes nucleares | 48 |
| Figura 24 – Diagrama de atividades desenvolvidas em laboratório | 53 |
| Figura 25 – Sobrenadantes resultantes das sínteses com hidróxido de amônio e com hidróxido de sódio | 58 |
| Figura 26 – Difratoograma do pó obtido pela utilização do NH_4OH | 60 |
| Figura 27 – Difratoograma do pó obtido pela utilização do NaOH | 60 |
| Figura 28 – Difratoogramas da evolução do tratamento térmico aplicado à amostra CoFe_2O_4 -10 | 61 |
| Figura 29 – Difratoogramas da evolução do tratamento térmico aplicado à amostra CoFe_2O_4 -12B | 61 |
| Figura 30 – Difratoogramas da evolução do tratamento térmico aplicado à amostra $\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}$ -12 | 62 |
| Figura 31 – Difratoogramas da evolução do tratamento térmico aplicado à amostra $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ -12A | 63 |
| Figura 32 – Difratoogramas da evolução do tratamento térmico aplicado à amostra $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}$ -10 | 63 |
| Figura 33 – Gráfico do percentual de cristalinidade dos precipitados | 65 |
| Figura 34 – Gráfico da evolução da cristalinidade das amostras com níquel | 65 |
| Figura 35 – Difratoogramas da evolução do tratamento térmico aplicado à amostra $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,35}\text{Co}_{0,35}$ -10 | 66 |
| Figura 36 – Difratoogramas da evolução do tratamento térmico aplicado à amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}$ -10 | 66 |
| Figura 37 – Difratoogramas da evolução do tratamento térmico aplicado à amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}$ -12B | 67 |
| Figura 38 – Difratoogramas da evolução do tratamento térmico aplicado à amostra $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,35}\text{Co}_{0,35}$ -12 | 67 |
| Figura 39 – Difratoogramas das amostras $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ -12B-650MO e $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ -12B-400MO | 68 |
| Figura 40 – Difratoogramas das amostras $\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}$ -10-650MO e $\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}$ -10-400MO | 68 |

| | |
|--|----|
| Figura 41 – Difratomogramas das amostras $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,35}\text{Co}_{0,35}\text{-10-650MO}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,35}\text{Co}_{0,35}\text{-10-400MO}$ | 69 |
| Figura 42 – Difratomogramas das amostras $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-12A-650MO}$ e $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-12A-400MO}$ | 69 |
| Figura 43 – Gráfico comparativo da calcinação em forno microondas (MO) e forno convencional tipo mufla | 70 |
| Figura 44 – Difratomogramas de amostras calcinadas a 650°C , com picos de hematita | 71 |
| Figura 45 – Difratomogramas das amostras calcinadas a 650°C com alterações nos compostos | 71 |
| Figura 46 – Refinamento Rietveld da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-12B}$ | 72 |
| Figura 47 – Refinamento Rietveld da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-12A}$ | 73 |
| Figura 48 – Refinamento Rietveld da amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ | 73 |
| Figura 49 – Difrátograma da amostra MnFe-4 com refinamento | 74 |
| Figura 50 – Difrátograma da amostra MnFe-4 com argônio | 75 |
| Figura 51 – MEV da amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ | 78 |
| Figura 52 – MEV da amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10-900}$ | 78 |
| Figura 53 – MEV da amostra $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,35}\text{Co}_{0,35}\text{-10}$ | 79 |
| Figura 54 – MEV da amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-10}$ | 79 |
| Figura 55 – MEV da amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$ | 80 |
| Figura 56 – MEV da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ | 80 |
| Figura 57 – Micrografia por MET da amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ | 81 |
| Figura 58 – Distribuição granulométrica da amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ | 81 |
| Figura 59 – Micrografia da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-12A}$ | 82 |
| Figura 60 – Micrografias das amostras CoFe-0 e CoFe-4 | 82 |
| Figura 61 – Distribuição granulométrica da amostra CoFe-0 | 83 |
| Figura 62 – Micrografias das amostras MnFe-0 e MnFe-4 | 83 |
| Figura 63 – Distribuição granulométrica da amostra MnFe-0 | 84 |

| | |
|--|-----|
| Figura 64 – Micrografia por MET da amostra MnFe_2O_4 -12 | 84 |
| Figura 65 – Curvas de TG e DTG da amostra MnFe_2O_4 -12 | 85 |
| Figura 66 – Curvas de TG e DTG da amostra $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ -12A | 86 |
| Figura 67 – Curvas de TG e DTG da amostra CoFe_2O_4 -12B | 86 |
| Figura 68 – Curvas de TG e DTG da amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}$ -10 | 87 |
| Figura 69 – Curvas dos ensaios de magnetização das amostras MnFe -0 e MnFe -4 | 87 |
| Figura 70 – Curvas dos ensaios de magnetização das amostras CoFe -0 e CoFe -4 | 88 |
| Figura 71 – Curvas de Histerese Magnética das amostras MnFe_2O_4 -12 e $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}$ -10 | 89 |
| Figura 72 – Curvas de Histerese Magnética das amostras $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}$ -12 e $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}$ -10 | 89 |
| Figura 73 – Curvas de Histerese Magnética das amostras CoFe_2O_4 -12A e MnFe_2O_4 -10 | 90 |
| Figura 74 – Curvas de Histerese Magnética das amostras CoFe_2O_4 -12B e $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}$ -12B | 90 |
| Figura 75 – Gráfico coercividade versus diâmetro do cristalito | 92 |
| Figura 76 – Gráfico magnetização versus diâmetro do cristalito | 92 |
| Figura 77 – Espectro Mössbauer das amostras MnFe -0 e MnFe -4 | 93 |
| Figura 78 – Intensidade de campo das amostras MnFe -0 e MnFe -4 | 94 |
| Figura 79 – Espectro Mössbauer das amostras CoFe -4 e CoFe -0 | 95 |
| Figura 80 – Espectro Mössbauer da amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}$ -12 | 96 |
| Figura 81 – Espectro Mössbauer da amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}$ -12B | 97 |
| Figura 82 – Espectro Mössbauer da amostra MnFe_2O_4 -12 | 98 |
| Figura 83 – Espectro Mössbauer da amostra CoFe_2O_4 -10 | 99 |
| Figura 84 – Espectro Mössbauer da amostra CoFe_2O_4 -12A | 100 |
| Figura 85 – Resposta ao ensaio Mössbauer da amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}$ -10 | 100 |

| | |
|---|-----|
| Figura 86 – Resposta ao ensaio Mössbauer da amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$ | 101 |
| Figura 87 – Resposta ao ensaio Mössbauer da amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ | 102 |

| Lista de tabelas | Página |
|--|---------------|
| Tabela 1 – Comportamento magnético do material em relação a χ_m e μ_m | 15 |
| Tabela 2 – Unidades magnéticas nos sistemas SI e cgs | 16 |
| Tabela 3 – Principais minerais do grupo do ferro e suas respectivas respostas magnéticas | 21 |
| Tabela 4 – Parâmetros atômicos característicos dos metais de transição | 28 |
| Tabela 5 – Parâmetros de rede e ângulos dos sete sistemas de Bravais | 29 |
| Tabela 6 – Ferritas e respectivos parâmetros de rede | 33 |
| Tabela 7 – Comparativo entre técnicas microscópicas e o olho humano | 42 |
| Tabela 8 – Reagentes utilizados para obtenção das ferritas | 49 |
| Tabela 9 – Amostras de ferritas Mn-Co elaboradas com suas respectivas estequiometrias e temperaturas de calcinação | 50 |
| Tabela 10 – Amostras de ferritas Mn-Co-Ni elaboradas com suas respectivas estequiometrias e temperaturas de calcinação | 51 |
| Tabela 11 – Massa molar dos óxidos que compõem as ferritas | 54 |
| Tabela 12 – Evolução da cristalinidade do material conforme tratamento térmico | 64 |
| Tabela 13 - Comparação da cristalinidade de ferritas em decorrência do tratamento térmico em forno convencional e forno microondas | 69 |
| Tabela 14 – Dados obtidos pelo refinamento Rietveld | 74 |
| Tabela 15 – Estruturas Bravais encontradas nas amostras de ferritas | 75 |
| Tabela 16 – Comparativo entre estequiometrias calculadas e obtidas | 76 |
| Tabela 17 – Área superficial por BET | 77 |
| Tabela 18 – Dados magnéticos das amostras MnFe-0, MnFe-4, CoFe-0 e CoFe-4 | 88 |
| Tabela 19 – Resultados magnéticos | 91 |
| Tabela 20 – Dados obtidos nos ensaios de Espectroscopia Mössbauer | 102 |

Lista de símbolos e abreviaturas

- \emptyset – Fluxo magnético;
- χ_m – Susceptibilidade magnética;
- β – Constante de Boltzmann ($1,380 \times 10^{-23}$ J/K);
- μ – Permeabilidade magnética;
- μ_r – Permeabilidade relativa;
- μ_0 – Permeabilidade magnética do vácuo ($4\pi \times 10^{-7}$ henry/m);
- μ_B – Magnéton de Bohr;
- B** – Densidade de fluxo magnético (indução magnética);
- BET** - Brunauer, Emmett e Teller;
- d** – Distância entre dois planos cristalinos;
- DRX** – Difractometria de Raios X;
- DTA** – Análise Térmica Diferencial;
- DTG** – Análise Termogravimétrica Diferencial;
- EDX** – Energia Dispersiva de raios X;
- FWHM** – *Full Width at Half Maximum* (Valor médio do pico máximo);
- H** – Campo magnético;
- h** – Constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s);
- H_c** – Coercividade;
- k** – Constante anisotrópica;
- k_c** – Constante de anisotropia cristalina;
- M** – Magnetização;
- M_b** – Magneto de Borr;
- M_l** – Momento Magnético orbital;
- M_n** – Momento Magnético Nuclear;
- M_s** – Momento Magnético Spin;
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura;
- MET** – Microscopia Eletrônica de Transmissão;
- M_r** – Magnetização Remanente;
- M_{sat}** – Magnetização de saturação;
- p_m** – Momento de dipolo magnético;
- T** - Temperatura;

t_{sl} - Tempo de relaxação longitudinal (ou *spin-lattice*);

t_{ss} - Tempo de relaxação transversa (ou *spin-spin*);

T_C - Temperatura de Curie;

TG - Termogravimetria;

T_N - Temperatura de Néel;

λ - Comprimento de onda;

λ_x - Comprimento de onda dos raios X;

Z - número atômico do átomo;

δ - deslocamento isomérico (IS);

$\Psi(\mathbf{0})$ – expressão de onda.

SUMÁRIO

| | Página |
|---|--------|
| CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO | |
| 1.1 – Introdução..... | 4 |
| CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS | |
| 2.1 – Objetivos gerais..... | 8 |
| 2.2 – Objetivos específicos..... | 8 |
| CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | |
| 3.1 - MAGNETISMO E MATERIAIS MAGNÉTICOS | |
| 3.1.1 – Origem do magnetismo nos materiais | 9 |
| 3.1.2 – Magnetismo dos materiais | 12 |
| 3.1.3 – Curva de magnetização e histerese magnética | 16 |
| 3.1.4 – Tipos de magnetismo dos materiais..... | 17 |
| 3.1.5 – Nanomagnetismo..... | 21 |
| 3.1.6 – Superparamagnetismo | 25 |
| 3.2 – MATERIAIS CRISTALINOS | |
| 3.2.1– Estruturas cristalinas..... | 28 |
| 3.2.2 – Materiais nanocristalinos | 30 |
| 3.2.3 – Cerâmicas magnéticas e ferritas..... | 31 |
| 3.3 – TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO | |
| 3.3.1 – Métodos de processamento..... | 33 |
| 3.3.1.1 – Via seca..... | 34 |
| 3.3.1.2 – Via úmida..... | 34 |
| 3.3.2 – Técnicas de caracterização dos materiais..... | 37 |
| 3.3.2.1 – Ensaio Cristalográfico e Morfológico..... | 37 |
| 3.3.2.2 – Ensaio e Medições Magnéticas..... | 45 |

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

| | |
|--|----|
| 4.1 – Materiais | 49 |
| 4.2 – Procedimento experimental | 49 |
| 4.2.1 – Etapa 1 – Análise do agente precipitante | 49 |
| 4.2.2 – Etapa 2 – Produção de pós de ferrita de manganês, de cobalto e de Manganês-cobalto..... | 50 |
| 4.2.3 – Etapa 3 – Dopagem das ferritas com níquel | 51 |
| 4.2.4 – Etapa 4 – Síntese sem aquecimento para obtenção de ferritas de manganês e de cobalto | 51 |
| 4.3 – Preparação das amostras..... | 52 |
| 4.4 – Caracterizações | |
| 4.4.1 – DRX | 54 |
| 4.4.2 – EDX | 55 |
| 4.4.3 – MEV e MET | 55 |
| 4.4.4 – TG/DTA | 56 |
| 4.4.5 – BET | 56 |
| 4.4.6 – MAV | 56 |
| 4.4.7 – Espectroscopia Mössbauer | 56 |

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

| | |
|---|----|
| 5.1 – Reações químicas na síntese | 57 |
| 5.2 – Ensaio de DRX..... | 59 |
| 5.3 – Ensaio de EDX..... | 74 |
| 5.4 – Ensaio de BET..... | 75 |
| 5.5 – Ensaio de MEV..... | 76 |
| 5.6 – Ensaio de MET..... | 78 |
| 5.7 – Ensaio de TG/DTG..... | 82 |
| 5.8 – Ensaio de MAV..... | 84 |

| | |
|---|-----|
| 5.9 – Ensaio Mössbauer..... | 89 |
| CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES | |
| 6.1 – Conclusões..... | 100 |
| CAPÍTULO 7 – TRABALHOS FUTUROS | |
| 7.1 – Sugestões para trabalhos futuros..... | 102 |
| CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS..... | 103 |

1 – Introdução

O registro histórico, em 1930, da invenção da ferrita no Instituto de Tecnologia de Tokyo pelos pesquisadores Dr. Yogoro Kato e Dr. Takeshi Takei [SUZUKY, 2012], abre portas ao mundo da pesquisa dos materiais magnéticos, mais especificamente, as pesquisas das ferritas. A invenção é um composto cerâmico magnético contendo óxidos de ferro e de outros metais com propriedades úteis em eletrônica. A *TDK Corporation* começou a produção em massa de núcleos de ferrite em 1937 para utilização em equipamentos de rádio [IEEE Global History Network, 2012].

Posteriormente, J. L. Snoek, Philips Labs, em 1946, demonstrou que era possível sintetizar cerâmicas (**ferrites**) com propriedades magnéticas fortes, alta resistividade elétrica e baixas perdas [DIAS, 2000]. Associado ao avanço das pesquisas das ferritas se encontra a evolução da eletrônica, da microeletrônica e telecomunicações. E nesta perspectiva, diversos materiais e dispositivos foram criados, promovendo desenvolvimento tecnológico e elevada oferta de bens e serviços.

O desenvolvimento das ferritas permitiu sua inclusão na área da eletrônica pela fabricação de dispositivos e componentes de melhor resposta eletromagnética, como por exemplo, núcleos de ferritas de elevada magnetização de saturação em circuitos receptores e transmissores de radiofrequência. Permitiu sua aplicação na produção dos núcleos dos transformadores existentes nos circuitos das fontes de alimentação chaveadas em alta frequência, aplicadas praticamente em todos os equipamentos eletrônicos atualmente produzidos, os quais apresentam elevadíssima transferência magnética sem existência das prejudiciais correntes parasitas, as conhecidas correntes de Foucault, que se encontram presentes nos núcleos de ferro. Permitiu ainda, sua aplicação também nos dispositivos e equipamentos de memória de alta densidade para armazenamento de dados (disco rígido – *hard disc* (HD)).

As ferritas, nas últimas décadas, têm motivado extensa pesquisa e suas respectivas publicações, fato que motivou a realização deste trabalho com objetivo de buscar esclarecimentos sobre fatores de síntese que influenciam nas condições estruturais, morfológicas e magnéticas. Repetir procedimentos anteriores e obter os mesmos resultados nem sempre é satisfatório, pois alguns pontos podem não ter a

mesma exatidão. Ainda assim, os resultados obtidos neste trabalho se aproximam da literatura disponível.

Existem ferritas com diversos sistemas de estrutura cristalina, e dentre eles, podem-se destacar: cúbico, hexagonal, tetragonal, ortorrômbico e monoclinico. Sistemas estes que, combinados, formam grupos ou tipos de ferritas: Espinélio, Perovskita, Granada e Magnetoplumbita.

As ferritas do tipo espinélio são as mais estudadas científica e tecnologicamente, devido às suas aplicações na indústria eletroeletrônica como dispositivo magnético de alta resistividade. Esses materiais se destacam não apenas pelos altos valores de resistividade e permeabilidade magnética inicial que apresentam como também, pelos baixos valores de perdas por histerese e correntes parasitas, altas densidades de fluxo de saturação, baixa coercividade e boa absorção de radiação eletromagnética [DINIZ, 2007].

Atualmente, o estudo e aplicação de materiais de ferritas ultrapassam o campo da eletrônica e das telecomunicações. Pesquisas recentes apontam a utilização das ferritas na área da medicina, mais precisamente na área da oncologia, fato que em breve irá determinar grandes avanços para tratamento de diversos tipos de câncer pela aplicação da magneto hipertermia [CASTRO et al, 2010].

O desenvolvimento e melhoramento dos materiais de ferritas se baseiam nas novas metodologias aplicadas ao processamento destes materiais. Existem diversas técnicas de produção de ferritas, como, por exemplo, a rota de via seca por mistura de óxidos pelo processamento em moinhos. Outras técnicas foram desenvolvidas ao longo das últimas décadas, com destaque para as rotas químicas via úmida, que permitem produzir pós de ferritas de elevada qualidade (elevado grau de pureza, elevada cristalinidade, obtenção de pós nanométricos e elevada homogeneidade) e excelentes propriedades eletromagnéticas (elevada magnetização de saturação, elevada susceptibilidade magnética, baixa coercividade e obtenção da magneto resistência gigante) [GOLDMAN, 2006].

As propriedades requeridas dos materiais estão diretamente ligadas às suas características morfológicas e estruturais, inclusive à existência ou inclusão de defeitos ou materiais dopantes. Estas características podem e são manipuladas pelas diversas técnicas de produção dos pós de ferritas, desde que se conheça como os diversos parâmetros de processamento dos pós interfere na estrutura final dos pós obtidos [JANASI, 2002].

Com intuito de melhorar as propriedades magnéticas destes materiais, vários dopantes vêm sendo testados em suas composições, utilizando diferentes métodos químicos. Portanto, a seguir será relatado o uso de alguns dopantes e métodos químicos [SILVA, 2006].

As ferritas de manganês são formadas por partículas nano estruturadas [SKOOG, 2004], e estas nanoestruturas são resultados das seguintes condições atômicas: efeito de superfície, tamanho finito e confinamento atômico [GLEITER, 1989].

As ferritas são extremamente sensíveis às condições de processamento, e, portanto, as suas características apresentam grande dependência com a microestrutura [LINHARES, 2004]. Fatores de síntese são também responsáveis pela modificação das respostas magnéticas e elétricas dos pós obtidos, como, por exemplo, temperatura de síntese, velocidade de agitação, tempo de envelhecimento, ordem de inclusão de reagentes, quantidade de água e concentração dos reagentes.

As propriedades magnéticas dependem da estrutura eletrônica, da estrutura cristalina e da microestrutura (domínios e grãos). O momento magnético em um material surge primeiramente por existirem átomos com elétrons desemparelhados, como acontece, por exemplo, nos íons dos metais de transição e nos íons das terras raras [SMITH,1998].

Originalmente a ferrita é um composto óxido mineral denominada magnetita, com a seguinte formulação química: Fe_3O_4 ou $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, que também é conhecido pela nomenclatura de tetróxido de ferro-III. Pode-se identificar que o material é um composto de óxidos de ferro, quais sejam, óxido de ferro (FeO) e o trióxido de ferro-II (Fe_2O_3).

Diversos tipos de ferritas já são bastantes conhecidos, tais como, ferritas de cobre-zinco, ferritas de manganês-zinco, ferritas de magnésio-zinco e ferritas de níquel zinco. As propriedades destas ferritas e as metodologias de controles de produção estão perfeitamente estabelecidas na literatura. Neste trabalho, investigou-se uma nova composição de ferritas que não se enquadra nas ferritas já citadas, e estas são ferritas de manganês-cobalto seguidas da inclusão de níquel como material dopante.

O método de síntese dos pós de ferritas utilizado neste trabalho foi a rota química por co-precipitação, considerando a possibilidade de se obter ferritas diferenciadas em suas características magnéticas pela manipulação dos parâmetros de síntese. Diversos fatores de síntese interferem nas características finais dos pós obtidos, dentre os quais pode-se destacar o pH da solução precipitante que, além de

alterar os resultados magnéticos do material, também alteram a polaridade das partículas produzidas, fator este intrinsecamente relacionado com a carga de superfície da partícula e suas respectivas consequências magnéticas.

Para análise e avaliação das características estruturais e morfológicas dos pós obtidos foram realizados ensaios de caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET, Difratomia por Raio-X – DRX, Energia Dispersiva de Raio-X – EDX, Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC, Análise Termogravimétrica - TG e método de análise de área superficial denominado de BET (Brunauer, Emmett e Teller).

Para análise e avaliação das características magnéticas dos pós obtidos foram realizados os ensaios de Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV) e ensaios de espectroscopia Mössbauer.

2.1 – Objetivos gerais

- Produzir, pelo método da coprecipitação, ferritas $Mn_{(1-x)}Co_{(x)}Fe_2O_4$, para $0 \leq x \leq 1$;
- Dopar as ferritas de Manganês-Cobalto com Níquel;
- Utilizar controle de temperatura, tempo e atmosfera de calcinação, permitindo análise da influência destes parâmetros nas características dos pós obtidos;
- Avaliar a inclusão de Níquel nas características estruturais dos pós e nas propriedades magnéticas do material.

2.2 – Objetivos específicos

- Analisar e avaliar a influência dos parâmetros de síntese na granulometria dos pós obtidos e sua relação com as propriedades eletromagnéticas;
- Identificar os pós que apresentaram melhores características magnéticas para aplicação em materiais magnéticos moles.

3.1 – MAGNETISMO E MATERIAIS MAGNÉTICOS

3.1.1 – Origem do Magnetismo nos Materiais

O magnetismo é a propriedade física de determinados materiais que lhes confere a capacidade de atrair outros materiais metálicos, principalmente os materiais que sejam constituídos do elemento ferro.

A observação do magnetismo apresenta registro histórico por volta do século VII a.C. na Grécia, mais especificamente na região da Magnésia, que por este fato derivou o termo magnético. Registra-se ainda a observação do magnetismo e sua aplicação pelos chineses, por volta do ano de 1.100 a.C., quando da utilização de uma agulha de magnetita como orientador direcional para navegação, isto em decorrência do comportamento magnético do mesmo, posteriormente denominado de bússola [NUSSENZVEIG, 1997].

Em 1785, Charles Coulomb estabeleceu estudos teóricos e práticos sobre a atração e repulsão entre pólos elétricos e entre polos magnéticos. Em 1820, Hans C. Oersted realizou experimentos que provaram quando da circulação de corrente elétrica por um fio condutor, ocorre externamente e em volta do mesmo o aparecimento de um campo magnético. Sendo que devido a seus estudos a unidade de medida de campo magnético é o Oersted (Oe), no sistema CGS [SILVA, 2006]. Outros pesquisadores não menos importantes para o magnetismo foram Carl Friederich Gauss, Michael Faraday, Joseph Henry, entre outros.

O matemático, físico e astrônomo Carl Friedrich Gauss desenvolveu em torno de 1835 a Lei de Gauss, que determina o resultante de fluxo do campo magnético através de uma superfície fechada qualquer é sempre nulo. Postulou sobre a inseparabilidade dos pólos magnéticos, bem como sobre cálculos para as medidas eletromagnéticas. Inventou entre outros, o magnetômetro bifilar. Em reconhecimento, a comunidade científica aplica à unidade de medição da indução magnética o nome de Gauss, para o sistema CGS [BASSALO, 1998].

Mesmo com os estudos ocorridos até o final do século XIX, seus estudiosos não puderam fazer análise da origem atômica do magnetismo, fato que só passa a ser

estudo e esclarecido na segunda metade do século XX, quando do desenvolvimento dos estudos sobre a física quântica.

O comportamento magnético dos materiais deriva da sua estrutura atômica, mais precisamente da organização e disposição dos elétrons nos orbitais atômicos. Os elementos químicos conhecidos como metais de transição são os que apresentam comportamento magnético, sendo que a família VIII B é a mais significativa, principalmente os elementos Ferro, Cobalto e Níquel, os quais são pesquisados intensamente [GOLDMAN, 2006].

A teoria quântica do magnetismo supõe que sua origem está na existência dos momentos angulares, orbital (\vec{L}) e spin (\vec{S}), estes momentos originam os momentos magnéticos, orbital ($\vec{\mu}_L$) e spin ($\vec{\mu}_S$), respectivamente [BUSCHOW et al, 2004; COEY, 2009]. O momento magnético é a menor representação de um campo magnético, e se dá em uma escala nanométrica.

O momento dipolar magnético orbital total de um átomo qualquer, pode ser expresso vetorialmente pela equação 1 [BUSCHOW et al, 2004; COEY, 2009]:

$$\vec{\mu}_L = \frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad \text{equação 1}$$

onde: e é o valor da carga elementar ($1,602 \times 10^{-19}$ C);

m_e é o valor da massa do elétron ($9,11 \times 10^{-31}$ kg).

Correspondentemente, o momento dipolar magnético de spin pode ser expresso vetorialmente pela equação 2, abaixo [KELLER et al, 1999]:

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{m_e} \vec{S} \quad \text{equação 2}$$

A Teoria de Gauss-Ewing postula que, em alguns materiais, esses campos se cancelam mutuamente devido ao movimento desordenado dos elétrons. Ocorre que, nos materiais conhecidos como ferromagnéticos, existem grupos de átomos que se encontram emparelhados, ou seja, alinhados vetorialmente, de forma que seus campos se somam e formam os denominados domínios magnéticos.

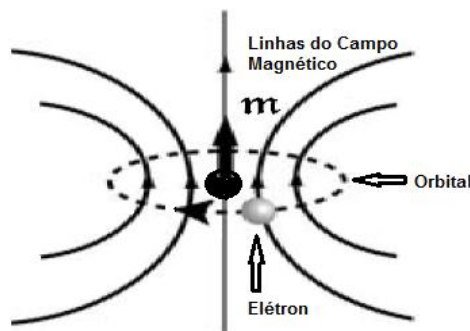
Os metais de transição que apresentam magnetismo relevante possuem na forma elementar suas camadas internas d e f incompletas para uma camada mais externa tipo Xs^2 . Sendo assim, o comportamento magnético destes materiais ou de

substâncias formadas pelos mesmos pode ser analisado pela Teoria dos Campos Cristalinos (TCC) proposta por Hans Bethe, a qual se baseia no desdobramento dos orbitais d do metal, quando um campo ligante ou cristalino é criado pela aproximação dos ligantes ao centro metálico.

Para determinar o comportamento magnético dos materiais é necessário identificar as condições do seu momento magnético total ($\vec{\mu}_T$), que é definido pelo somatório dos momentos magnéticos nuclear ($\vec{\mu}_N$), orbital ($\vec{\mu}_L$) e spin ($\vec{\mu}_S$) [COEY, 2009]. O momento magnético nuclear ($\vec{\mu}_N$) é determinado pelo giro do núcleo atômico sobre seu eixo vertical, mas ocorre que o mesmo é magneticamente inferior aos outros momentos, sendo 1836 vezes menor que o momento magnético orbital ($\vec{\mu}_L$).

A figura 1 apresenta modelo que representa condições de existência de momentos magnéticos orbitais ($\vec{\mu}_L$), que se dá pelo movimento dos elétrons em trajetória circular em torno do núcleo.

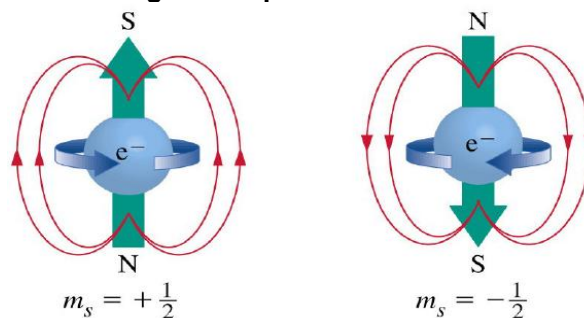
Figura 1 – Diagrama do momento magnético orbital.



Fonte: Adaptado de COEY, 2009.

A figura 2 representa a existência de momentos magnéticos spin ($\vec{\mu}_S$), que ocorrem pelo movimento de rotação do elétron em torno do seu próprio eixo vertical. Identifica-se que este sentido de rotação define as condições de polaridades do momento magnético.

Figura 2 – Diagrama do momento magnético spin.



Fonte: <http://nano.wikispaces.com/file/view/nanociencia-nanotech7.pdf>

O movimento de giro do elétron em seu próprio eixo produz, para um átomo qualquer, o menor produto magnético, que é conhecido como Magnéton de Bohr (μ_B), de intensidade igual a $9,27 \times 10^{-24}$ A.m². O emparelhamento ou não dos spins atômicos contribuem juntamente com o momento magnético orbital para o resultado magnético total livre do átomo [CALLISTER, 2007].

Campo Magnético (H)

Chama-se campo magnético de uma massa magnética a região que envolve essa massa e dentro da qual ela consegue exercer ações magnéticas. O campo magnético é capaz de interagir com outros materiais magneticamente sensíveis, e exercer sobre eles uma força magnética motriz. A propriedade fundamental do campo magnético é a seguinte: o quociente dessas forças pelas massas magnéticas correspondentes colocadas em um ponto A, a uma distância qualquer, é uma grandeza vetorial constante em módulo, direção e sentido, para o mesmo ponto A [http://efisica.if.usp.br/eletricidade/basico/campo_magnetico/].

Diferentemente do campo elétrico, o campo magnético só ocorre na forma dipolar, ou seja, enquanto o campo elétrico existe e pode ser medido a partir da existência de um único pólo ou carga elétrica, o campo magnético só ocorre na dualidade do pólo Norte e do pólo Sul, que formam o dipolo magnético.

Indução Magnética ou Campo magnético Induzido (B)

Chama-se indução magnética em um ponto o produto da permeabilidade magnética do meio pelo campo magnético nesse ponto [http://efisica.if.usp.br/eletricidade/basico/campo_magnetico/].

A indução magnética é também denominada de densidade do fluxo magnético, representa a magnitude da força do campo interno no interior de uma substância ou material que é submetida a um campo externo H . Tanto B , como H , são vetores de campo, sendo caracterizados não somente pela sua magnitude, mas também pela sua direção no espaço [CALLISTER, 2007].

3.1.2 – Magnetismo dos Materiais

Permeabilidade Magnética (μ)

A permeabilidade magnética, simbolizada pela letra grega μ , é uma grandeza característica de cada material e se refere à sua capacidade em "aceitar" a existência

de linhas de indução em seu interior. Assim, quanto maior for a permeabilidade de um material, mais facilmente existirão linhas de indução em seu interior [NEVES e MÜNCHOW, 2012].

Outro parâmetro conhecido é a permeabilidade relativa (μ_r), que é dada pela razão entre a permeabilidade do material (μ) e a permeabilidade no vácuo (μ_o), conforme equações abaixo [NUSSENZVEIG,1997; BUSCHOW e BOER, 2004]:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_o} \quad \text{equação 3}$$

Logo:

$$\mu = \mu_r \cdot \mu_o \quad \text{equação 4}$$

Onde:

$$\mu = 4 \cdot \pi \cdot \frac{10^{-7} Wb}{A \cdot m} \quad \text{equação 5}$$

Magnetização (M)

Magnetização é definida pela soma de todos os momentos magnéticos elementares do material (substrato), por unidade de volume [KELLER et al, 1999].

A magnetização é um estado magnético de um material ou substância, e é descrito por uma quantidade chamada vetor de magnetização \vec{M} . Logo, a indução magnética total B , em um ponto no interior da substância, depende tanto do campo magnético (B_o) aplicado sobre ela, como da magnetização da substância (M).

Existindo um campo magnético B_o , produzido por uma corrente que atravessa uma solenóide, e que no interior da área deste solenóide exista um material magnético, ocorrerá que o campo magnético total será expresso pela equação 6 [BUSCHOW e BOER, 2004; COEY, 2009]:

$$B = B_o + B_m \quad \text{equação 6}$$

onde, B_m é o campo magnético produzido pelo material magnético.

Considerando que o material ou substância seja um pseudo solenóide formado por n espiras, e o seu campo B_m é produzido pelo somatório dos seus momentos magnéticos, sendo cada um deles em uma espira deste solenóide, $B_m = \mu_o n I$, onde μ_o é a permeabilidade magnética, I é a corrente neste solenóide imaginário e n é o número de espiras (N) por unidade de comprimento (L) [COEY, 2009; TIPLER e MOSCA, 2009].

Pode-se expressar B_m pela seguinte equação:

$$B_m = \mu_o n l = \mu_o \left(\frac{N}{L}\right) I \quad \text{equação 7}$$

Reescrevendo a equação 2 em função da área da seção transversal do solenóide, o numerador da equação será dado por $N.I.A$, que expressa o momento de dipolo magnético total (Σm_i) de todas as espiras no solenoide (N), e o denominador LA é o volume do solenóide [MATEUS, 2011]. Logo, a expressão anterior será reescrita:

$$B_m = \mu_o \frac{(NIA)}{LA} = \mu_o \cdot \left(\frac{\Sigma m_i}{V}\right) \quad \text{equação 8}$$

A razão entre o momento de dipolo magnético total (Σm_i) e o volume (V) é definida pela literatura da física como magnetização (M) quando o campo magnético gerado é devido a um material magnético em vez de um solenóide [COEY, 2009]. Logo, B_m pode ser expresso em função do vetor magnetização do material da seguinte forma:

$$\vec{B}_m = \mu_o \cdot \vec{M} \quad \text{equação 9}$$

Se em um determinado campo magnético existir a presença de um material magnético, o campo magnético total será expresso por (reescrevendo a equação 6):

$$\vec{B} = \vec{B}_o + \mu_o \cdot \vec{M} \quad \text{equação 10}$$

Considerando que o vetor da indução do campo magnético é uma parcela do campo magnético, \vec{H} , existente no material, dado pela relação $B_o = \mu_o \cdot H$. Pode-se estabelecer finalmente que a intensidade do campo magnético induzido está relacionada com o campo magnético \vec{H} e a magnetização \vec{M} , conforme expresso pela equação 11, a seguir [BUSCHOW et al, 2004; COEY, 2009]:

$$\vec{B} = \vec{B}_o + \mu_o \cdot \vec{M} = \mu_o \cdot \vec{H} + \mu_o \cdot \vec{M} = \mu_o \cdot (\vec{H} + \vec{M}) \quad \text{equação 11}$$

Susceptibilidade magnética

Chama-se susceptibilidade magnética de uma substância ao quociente da intensidade de imantação adquirida por indução por essa substância, pelo campo magnético indutor, quando esse campo é produzido no vácuo [http://efisica.if.usp.br/eletricidade/basico/campo_magnetico/].

Logo, a equação 12, a seguir, representa o parâmetro da susceptibilidade magnética:

$$\chi_m = \frac{M}{H} \quad \text{equação 12}$$

Porém, pode-se entender que a susceptibilidade é o parâmetro magnético que determina a capacidade de magnetização de um material ou substância quando submetida a um campo magnético externo. Logo, se pode reescrever a equação 11 em termos da susceptibilidade magnética [HALLIDAY et al, 1996]:

$$\vec{B} = \mu_o \cdot (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_o \cdot \vec{H} + \chi_m \cdot \vec{H} = \mu_o(1 + \chi_m)\vec{H} \quad \text{equação 13}$$

O fator $\mu_o(1 + \chi_m)$ representa a permeabilidade magnética do material μ_m . Logo:

$$\vec{B} = \mu_m \vec{H} \quad \text{equação 14}$$

Como a permeabilidade magnética relativa do material é dada pela razão da permeabilidade magnética do material pela permeabilidade magnética no vácuo, se pode concluir que o fator $(1 + \chi_m)$ representa a própria permeabilidade relativa μ_r [NUSSENZVEIG, 1997].

Observa-se que, se a área do solenoide estiver no vácuo, então $\vec{M} = 0$ (pois nenhum material magnético estará presente). O campo magnético total será resultado apenas do efeito de campo produzido pela corrente ao circular pelo solenóide [NEVES e MÜNCHOW, 2012], e será dado por:

$$\vec{B} = \vec{B}_o = \mu_o \cdot \vec{H} = \mu_o \cdot n \cdot I \quad \text{equação 15}$$

Os diversos tipos de materiais magnéticos, que estão apresentados no item 3.1.4, podem e são qualificados a partir da análise do comportamento da susceptibilidade magnética e da permeabilidade magnética, conforme tabela 1:

Tabela 1 – Comportamento magnético do material em relação a χ_m e μ_m .

| Material | χ | μ_m |
|--------------------|--------|---------|
| Diamagnético | <0 | <1 |
| Paramagnético | >0 | >1 |
| Ferromagnético | >>0 | >>1 |
| Ferrimagnético | >>0 | >>1 |
| Antiferromagnético | >0 | >1 |

Fonte: <http://nano.wikispaces.com/file/view/nanociencia-nanotech7.pdf>

A seguir, a tabela 2 apresenta as grandezas magnéticas consideradas neste trabalho, com suas respectivas unidades nos sistemas SI e cgs, bem como os parâmetros de conversão entre os sistemas de unidades.

Tabela 2 – Unidades magnéticas nos sistemas SI e cgs.

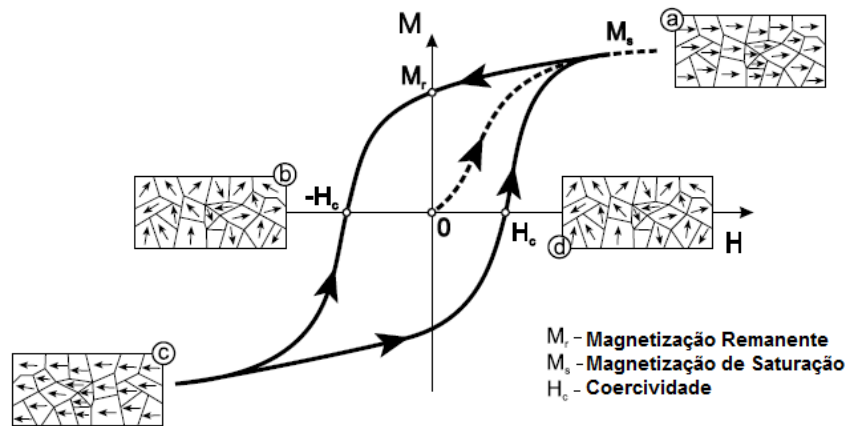
| Grandeza Magnética | Símbolo | Unidade no cgs | Fator de conversão | Unidade no SI |
|---|---------|---------------------|--------------------|------------------------------|
| Densidade de fluxo magnético, Indução magnética | B | Gauss (G) | 10^{-4} | Tesla (T), Wb/m ² |
| Fluxo Magnético | Φ | Maxwell (Mx) | 10^{-8} | Weber (Wb) |
| Campo Magnético | H | Oersted (Oe) | $10^3/4\pi$ | A/m |
| Magnetização (volume) | M | emu/cm ³ | 10^3 | A/m |
| Magnetização (massa) | M | emu/g | $4\pi 10^{-7}$ | Wb.m/kg |
| Momento Magnético | M | emu | 10^{-3} | A.m ² |
| Susceptibilidade (volume) | χ | Adimensional | 4π | Adimensional |
| Susceptibilidade (massa) | χ | cm ³ /g | $4\pi 10^{-3}$ | m ³ /kg |
| Permeabilidade | μ | Adimensional | $4\pi 10^{-7}$ | H/m |
| Permeabilidade relativa | μ_r | Adimensional | | Adimensional |
| Densidade de energia | W | erg/cm ³ | 10^{-1} | J/m ³ |

Fonte: Adaptado de MOSKOWITZ, 2010.

3.1.3 – Curva de Magnetização e Histerese Magnética

A curva de magnetização e histerese magnética (Figura 3) representa o comportamento magnético de determinado material quando submetido a um campo magnético externo, onde se encontram identificados os estágios de magnetização (a e c) e os estágios de desmagnetização (b e d). É através da curva de magnetização e histerese magnética que se pode analisar o comportamento dos materiais pesquisados e obter informações sobre parâmetros como: Susceptibilidade magnética (χ_m), energia de magnetização, perda de energia por ciclo de histerese, magnetização ou indução de saturação (M_s ou B_s), magnetização ou indução remanente (M_r ou B_r), força coercitiva (H_c), permeabilidade inicial, permeabilidade máxima, região de rotação dos domínios, energia coercitiva e outros.

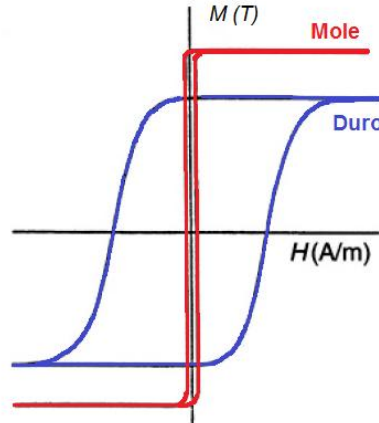
Figura 3 – Curva de Magnetização e Histerese magnética, com pontos fundamentais.



Fonte: MORJAN e PRASALOVICH, 2003.

Os materiais magnéticos podem ser considerados materiais magnéticos duros (difícil desmagnetização) ou moles (fácil desmagnetização). A diferença entre estes materiais consiste no comportamento de variação de fluxo magnético, conforme curva de histerese magnética (Figura 4) que representa as condições de histerese magnética para materiais duros e moles.

Figura 4 – Diagramas das curvas de material magnético duro e magnético mole.



Fonte: Adaptado BUSCHOW e BOER, 2004.

3.1.4 – Tipos de magnetismo dos materiais

Considerando os elementos químicos e/ou substâncias que compõem determinado material, e observando o comportamento magnético dos mesmos quando submetidos à ação de um campo magnético externo, pode-se determinar a que tipo de magnetismo este material responde. A susceptibilidade e a permeabilidade magnética são também úteis para determinar o tipo de comportamento magnético dos materiais.

Os tipos de magnetismos mais conhecidos são: Diamagnetismo, Paramagnetismo, Antiferromagnetismo, Ferromagnetismo, Ferrimagnetismo e Superparamagnetismo, os quais se encontram descritos a seguir. Ocorre que existem outros tipos de magnetismos dos materiais, tais como: Helimagnetismo, Asperomagnetismo, Speromagnetismo e o Sperimagnetismo, mas estes não serão abordados neste trabalho [COEY, 2009].

Diamagnetismo

É o tipo de magnetismo próprio dos materiais denominados diamagnéticos. Em princípio, todos os materiais seriam classificados como diamagnéticos. Porém, alguns materiais são compostos de determinados elementos químicos que possuem a última camada eletrônica (valência) completa e outra mais interna incompleta, o que determina uma resposta diferenciada.

Materiais diamagnéticos não possuem momentos de dipolo magnético intrínseco. Quando o material é exposto a um campo magnético externo produz um momento de dipolo induzido com sentido oposto ao do campo externo. De baixa intensidade, o efeito do diamagnetismo é repellido por qualquer pólo magnético. Os materiais diamagnéticos não são susceptíveis à temperatura [HALLIDAY, 2007].

Paramagnetismo

É o tipo de magnetismo próprio dos materiais denominados paramagnéticos. Materiais paramagnéticos apresentam momentos de dipolo magnético interno, que sob a ação de um campo magnético externo apresentam alinhamento magnético, e fraca atração pelo pólo magnético externo. Os materiais paramagnéticos sofrem efeito negativo da temperatura [HALLIDAY, 2007], ou seja, na medida em que existe gradiente positivo de temperatura o material paramagnético sofre declínio em sua capacidade de magnetização.

Na maioria dos átomos e íons, os efeitos magnéticos dos elétrons, incluindo os que se devem aos spins e aos movimentos orbitais, anulam-se exatamente, de modo que o átomo ou íon é não magnético. Ocorre que, em alguns átomos ou íons, os efeitos magnéticos dos elétrons não se anulam, de modo que o átomo como um todo apresenta um momento de dipolo magnético, exemplo Mn^{+2} [HALLIDAY, 1996].

Antiferromagnetismo

Esse fenômeno de pareamento ou emparelhamento do momento magnético entre átomos ou íons adjacentes ocorre em materiais que não são ferromagnéticos. Em um desses grupos, esse pareamento resulta em um alinhamento antiparalelo, onde o alinhamento dos momentos de *spin* de átomos ou íons vizinhos em direções exatamente opostas é chamado de antiferromagnetismo [CALLISTER, 2007].

Uma vez que os momentos de ambos os átomos têm a mesma magnitude e uma vez que estão orientados em direções opostas, verifica-se que o total de uma magnetização antiferromagneto é essencialmente zero (pelo menos em zero kelvin) [BUSCHOW e BOER, 2004].

Os materiais antiferromagnéticos são suscetíveis à variação da temperatura. Para valores de temperatura acima de uma determinada temperatura crítica, chamada Temperatura de Néel, um material antiferromagnético se torna paramagnético [FERNÁNDEZ, 2004].

Ferromagnetismo

É uma característica observada em certos materiais metálicos que possuem um momento magnético permanente na ausência de um campo externo, sua manifestação é intensa e as magnetizações permanentes. Estas características são exibidas pelo ferro de metais de transição, o cobalto, o níquel, e alguns dos metais de terras raras, tais como o gadolínio. Susceptibilidades magnéticas são tão altas quanto possível para materiais ferromagnéticos [CALLISTER, 2007].

O fenômeno do ferromagnetismo é puramente quântico e não pode ser explicado pela física clássica. O ferromagnetismo apresenta uma interação especial, denominada acoplamento de troca, que permite o alinhamento dos dipolos atômicos em rigoroso paralelismo, mesmo sob a influência da temperatura [HALLIDAY, 2007].

A agitação térmica tende a desemparelhar os domínios magnéticos. À temperatura normal, a energia térmica não é, em geral, suficiente para desmagnetizar um material magnetizado. Porém, submetidos a valores acima de uma determinada temperatura, chamada temperatura de Curie, o material ferromagnético se torna paramagnético, devido ao fato de que os efeitos térmicos de desordem são maiores que os efeitos de alinhamento da interação magnética entre domínios. Uma forma de

desmagnetizar um material ferromagnético é aquecendo-o acima desta temperatura de Curie [FERNÁNDEZ, 2004].

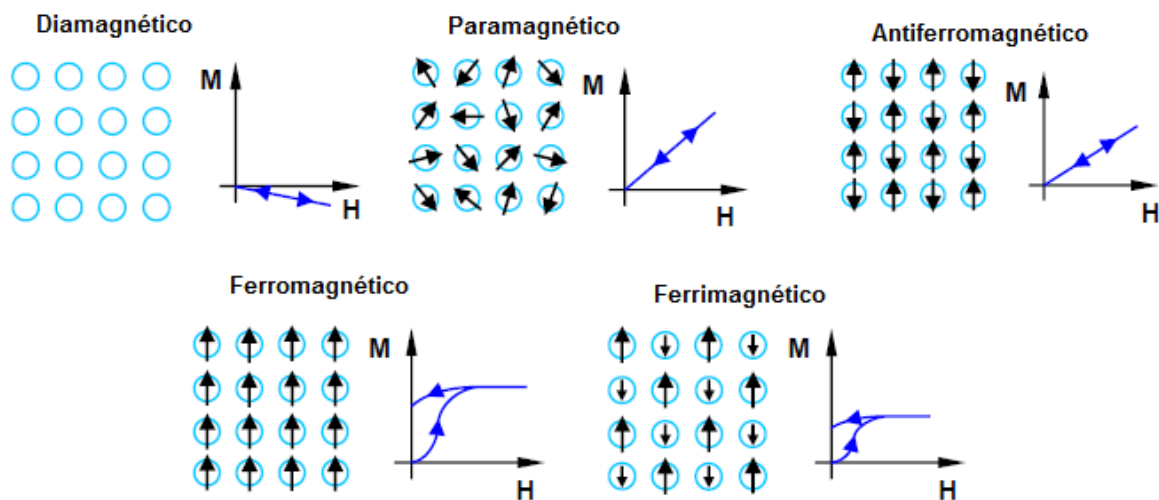
Esta característica é reversível, porque os materiais recuperam suas propriedades magnéticas quando a temperatura é reduzida a um valor abaixo do ponto de Curie [GONZÉLEZ, 2009].

Ferrimagnetismo

No ferrimagnetismo os materiais apresentam uma magnetização espontânea à temperatura ambiente, como nos ferromagnéticos. O ferrimagnetismo consiste na existência de domínios magneticamente saturados, e apresentam fenômenos de saturação e histerese magnética. A magnetização espontânea desaparece acima da temperatura crítica de Curie (T_c), acima da qual os materiais ferrimagnéticos tornam-se paramagnéticos [CULLITY e GRAHAM, 2009].

Na figura 5 estão dispostas representações gráficas dos momentos magnéticos (a esquerda) e magnetização M em função do campo magnético externo H (a direita) nos materiais diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Figura 5 - Comportamentos dos momentos magnéticos e magnetização nos materiais.



Fonte: Adaptado de RUTH, 2006.

A tabela 3 apresenta os principais minerais do grupo do ferro, suas fórmulas e respectivas repostas magnéticas. Considerando que a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresenta uma resposta antiferrimagnética com “*conting*” ou ferromagnetismo fraco, e a magnetita (Fe_3O_4), que melhor expressa quimicamente é igual a $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, uma resposta

ferrimagnética mais significativa, pode-se, então, perceber que a inclusão da wustita ou óxido de ferro (FeO) na estrutura da hematita eleva sua resposta magnética. Logo, a construção química de novas ferritas ou composições delas se dá pela busca de óxidos metálicos ou compostos desses óxidos que possibilitem melhoramento na resposta magnética final da ferrita.

Tabela 3 – Principais minerais do grupo do ferro e suas respectivas respostas magnéticas.

| Mineral | Fórmula | Resposta magnética |
|-----------|--------------------------------|--------------------|
| Hematita | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Antiferromagnética |
| Maguemita | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Ferrimagnético |
| Magnetita | Fe_3O_4 | Ferrimagnético |

Fonte: Adaptado de GOLDMAN, 2006.

3.1.5 – Nanomagnetismo

Em escala macroscópica, os parâmetros de maior atenção que determinam as condições magnéticas dos materiais são a magnetização de saturação, a magnetização remanente e a coercividade, as quais podem ser determinadas pelo ensaio de magnetometria.

Em um material magnético nanoparticulado as características magnéticas dependem da nanoestrutura, especialmente da formação dos domínios magnéticos e da velocidade de transição da direção destes domínios [GOLDMAN, 2006].

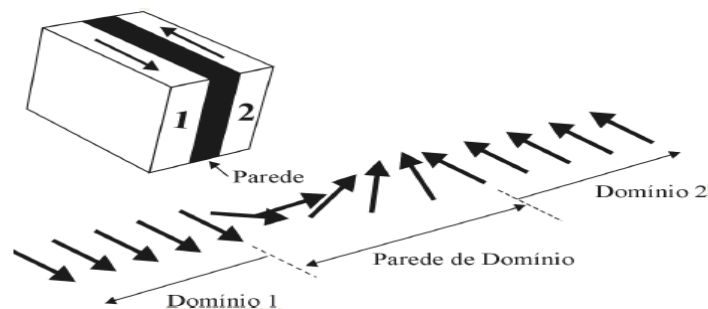
Para ferritas moles, que apresentam estreito laço magnético, a velocidade de transição dos domínios é elevada frente a variação de sentido do campo magnético externo. O comportamento cinético dos domínios são particularmente sensíveis à microestrutura do material e das características tais como tamanho de grão e sua estrutura de fronteira dos grãos, a presença de inclusões ou poros dentro dos grãos, níveis de impureza, porosidade e deformações, pode reduzir a velocidade nas proximidades das paredes do domínio. Ferritas moles também devem ter alta resistividade elétrica, pois isso limita perdas por correntes parasitas [CARTEN e NORTON, 2007].

Algumas propriedades são dependentes da microestrutura e da química da fronteira de grãos. A importância da fronteira de grãos em ferritas moles está no controle dos mecanismos de perdas e de alta permeabilidade. As ferritas possuem, como perdas predominantes, as correntes parasitas e as perdas por histerese [LINHARES, 2004].

Domínio Magnético

A chamada Teoria de Gauss-Ewing postula que em grande parte dos materiais esses campos se cancelam mutuamente devido ao movimento desordenado dos elétrons; nos materiais ferromagnéticos, entretanto, certos grupos de átomos estão "pareados", de forma que seus campos se somam, formando o que se chama de domínios magnéticos (Figura 6) e a região de interface entre dois domínios, cada um dos quais pode ser representado por um dipolo magnético semelhante a um ímã.

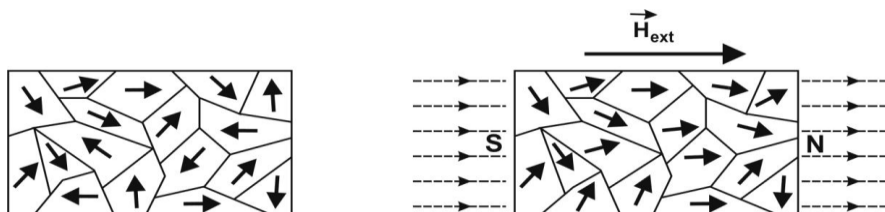
Figura 6 – Parede entre domínios magnéticos.



Fonte: LEITE, 2012.

Porém, numa dada amostra de material ferromagnético, o alinhamento dos domínios é também desordenado (Figura 7), de forma que o material como um todo não apresenta qualquer característica magnética [NEVES e MÜNCHOW, 2012].

Figura 7 - Domínios magnéticos em um material ferromagnético sem e com campo magnético externo.



Fonte: NEVES e MÜNCHOW, 2012

O material ferromagnético apresenta a formação de micro regiões magnéticas, conhecidas como Domínios Magnéticos, que adquirem orientação magnética de modo espontâneo. O material ferromagnético pode apresentar todos os seus domínios magnéticos orientados, porém sem apresenta efeito de magnetização, pelo fato dos domínios não estarem orientados na mesma direção. Porém, quando um material ferromagnético estiver submetido a um campo magnético externo (H) apresentará forte magnetização, conforme exemplificado pela figura 7.

Anisotropia magnetocristalina

A configuração geométrica mais estável e comum as estas estruturas cristalinas (ferritas) é a cúbica. Átomos ou moléculas são geralmente localizados nos cantos do cubo, bem como no centro do cubo ou nos centros das seis faces. Que determina a formação dos sistemas CCC (Cúbico de Corpo Centrado) e CFC (Cúbico de Face Centrada), os quais serão vistos no capítulo 4.

Nas ferritas estas estruturas de repetição darão origem a estruturas maiores, os grãos. Cada grão apresentará uma direcção magnética preferencial, conforme sua acomodação de espaço. Cada grão pode ser representado por um domínio magnético, logo estes domínios poderão estar orientados nas mais diversas direcções.

Na maioria dos materiais magnéticos, em diferentes graus, a magnetização de domínio tende a alinhar-se ao longo de uma das direcções principais de cristal. Isto é chamado de direcção na direcção de magnetização fácil. Às vezes, é uma vantagem do cubo e outras vezes, pode ser um corpo diagonal [GOLDMAN, 2006].

Considerando que estas estruturas apresentam uma direcção preferencial de magnetização, ou seja, uma direcção de fácil magnetização, o alinhamento magnético será obtido em todos os grãos do material. Porém, ocorrendo a não uniformidade de acomodação dos grãos, o material não apresentará magnetização plena ou de saturação. Lembrando que a magnetização total do material ou substrato será dada pela contribuição das somas vetoriais de cada domínio magnético.

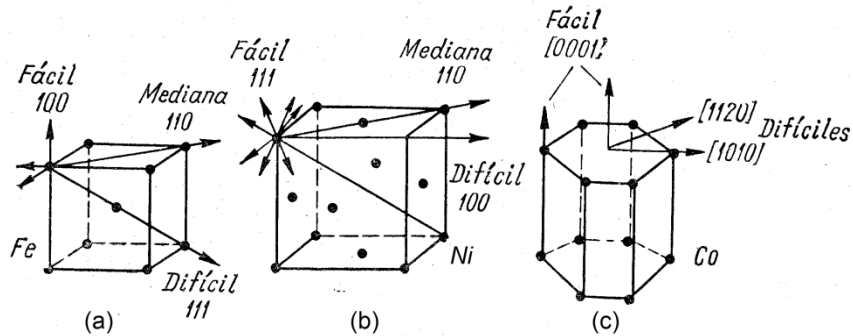
A diferença de energia de um estado em que a magnetização está alinhada ao longo de uma direcção fácil e aquela em que ele está alinhado ao longo de uma direcção difícil é chamada de energia anisotrópica magnetocristalina. Esta energia anisotrópica magnetocristalina é também necessário para que ocorra a rotação do momento da direcção de fácil para outra direcção [GOLDMAN, 2006].

A anisotropia nos materiais magnetocristalinos pode ser identificada nas seguintes formas: Uniaxial, de Forma, Magnetoelástica, Uniaxial efetiva e de Superfície. Considerando que as energias de anisotropia magnetocristalina uniaxial e uniaxial efetiva é um determinando valor que permite a mudança entre dois valores mínimos de energia em 0° e 180° , entre campo magnético e o plano cristalino, a equação 16 expressa as mesmas [COEY, 2009; DIEGUES, 2006]:

$$E_k = KV \sin^2 \theta + \sum_2^n W \sin^n \theta \quad \text{equação 16}$$

A figura 8 apresenta as estruturas cristalinas concebidas para o ferro, o níquel e o cobalto, e os indicativos das direções de magnetização planares, conforme suas condições de facilidade de magnetização para o ferro é (100), para o níquel é (111) e para o cobalto é (001), bem como a direção planar de maior dificuldade de magnetização (mais interna).

Figura 8 - Bravais e seus planos preferenciais magnéticos.

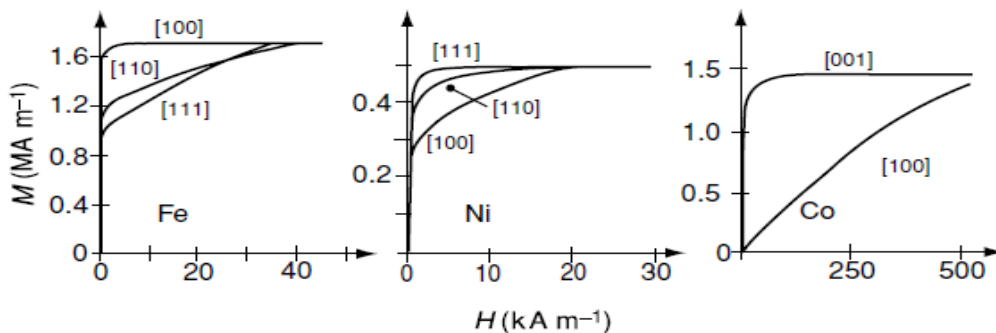


Fonte: (http://www.labspot.ufsc.br/~jackie/cap2_new.pdf)

Para os óxidos cerâmicos de ferrita existem direções de planos cristalinos, que pelo ordenamento atômico planar, apresentam maior ou menor facilidade de magnetização. Logo, para as ferritas, que são soluções sólidas, existem direções magnéticas cristalinas preferenciais.

O efeito da magnetização nos materiais cristalinos segue as características estruturais dos materiais, ocorrendo a existência de planos e direções cristalinas que são definidos pelas organizações das ligações atômicas e seus respectivos ângulos. Logo, existem planos e direções planares preferenciais para o alinhamento magnético, onde ocorrerá magnetização de maior intensidade e com maior facilidade. Para melhor ilustrar o efeito da anisotropia magneto cristalina, a figura 9 apresenta os reticulados bravais do ferro, níquel e cobalto, e suas respectivas direções de magnetização (difícil, mediana e fácil).

Figura 9 – Configurações de anisotropia magnética para o Fe, Ni e Co.



Fonte: COEY, 2009.

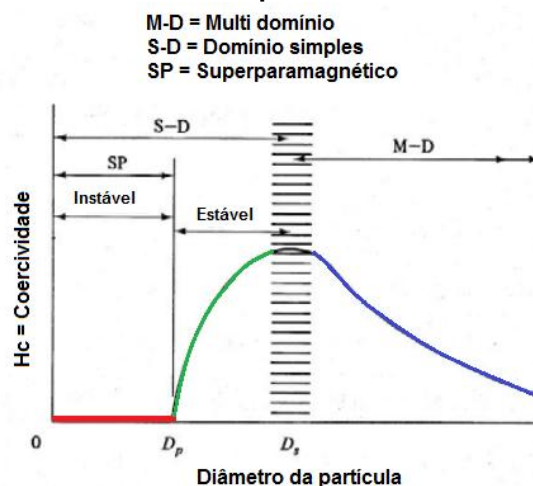
3.1.6 – Superparamagnetismo

O superparamagnetismo é um tipo especial de magnetismo, que poucos materiais apresentam, os quais possuem histerese magnética nula e coercividade igual a zero. Permitindo a reversibilidade de orientação dos domínios magnéticos na estrutura em tempos na ordem de nano segundos, por conseguinte a reversibilidade do seu campo magnético induzido.

A propriedade de superparamagnetismo está diretamente ligada ao tamanho das nanopartículas magnéticas, logo se pode afirmar que é um fenômeno nano magnético. Somente partículas com diâmetro menor que 30nm são superparamagnéticas. E quanto mais próxima da forma esférica e maior uniformidade entre as formas, maior será a eficiência das nanopartículas com maiores aplicações [DIEGUES et al, 2006].

A figura 10 apresenta o gráfico que relaciona a coercividade versus diâmetro da partícula magnética (D), onde existem três regimes: monodomínio estável (S-D) para $D_p < D < D_s$, monodomínio (S-D) superparamagnético (SP) para $0 < D < D_p$, e multidomínio (M-D) para $D > D_s$, ferromagnético. Nota-se que a ocorrência do efeito superparamagnético ocorre quando a energia de coercividade é nula, logo não existirá perda de energia quando da reversibilidade da direção da magnetização do material imposta pela inversão do campo magnético externo.

Figura 10 – Gráfico coercividade x diâmetro de partícula.



Fonte: Adaptado CULLITY, 1972.

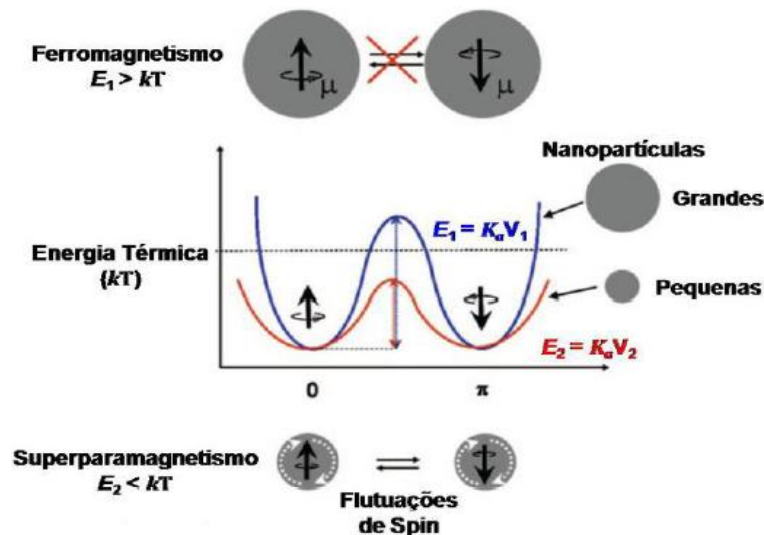
O efeito do superparamagnetismo além da relação com o diâmetro da partícula encontra-se também relacionado com a anisotropia magneto cristalina do material, com o tempo de relaxação, com a energia térmica e com a energia de barreira.

Tempo de relaxação

Outro parâmetro característico dos materiais superparamagnéticos é o tempo de relaxação, que é um parâmetro intrínseco e depende do tamanho da partícula, da existência ou não de poros, da existência ou não de material na parede do grão.

A figura 11 ilustra o comportamento anisotrópico do material magnético, onde se apresenta a relação entre o diâmetro de partículas, a energia térmica e a ocorrência do livre movimento magnético spin, exemplificando a existência da variação da energia anisotrópica, fatores que representam a base da ocorrência do efeito do superparamagnetismo.

Figura 11 - Gráfico da transição da energia de anisotropia magneto cristalino.



Fonte: JUN, 2008.

O comportamento magnético observado de uma partícula magnética depende da escala de tempo da medida. Se o tempo de relaxação (τ) for mais curto do que o tempo de medição (t_m) a magnetização medida é zero, a partícula está no regime superparamagnético. Se o oposto acontece (isto é, $\tau > t_m$) a partícula está num regime bloqueado, e uma magnetização não nula é observada [GUIMARÃES, 2006; KNOBEL, 2008].

Se as partículas monodomínio tiverem um volume menor do que um dado volume crítico V_{crit} a energia térmica (kT) será maior do que altura da barreira de potencial E_B . Neste caso as partículas irão se comportar como superparamagnetos, a orientação dos seus momentos magnéticos não será estável e o seu comportamento

magnético será descrito pela função de Langevin, o limite clássico da função de Brillouin [GUIMARÃES, 2006].

Considerando que o tempo de relaxação magnética de uma partícula dependente da energia da barreira ($K_a V$), da constante de Boltzmann (K_B) e da energia térmica ($K_B T$), o mesmo pode ser expresso por [KNOBEL, 2008; COEY, 2009]:

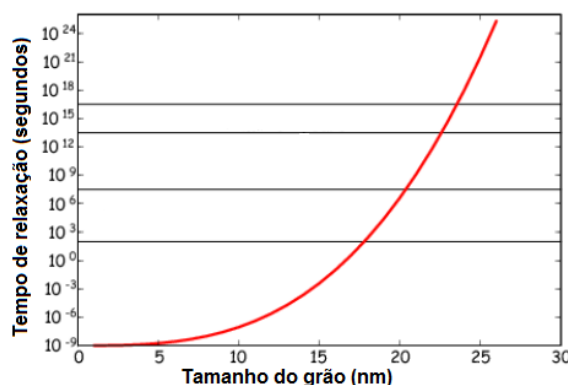
$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\left(\frac{K_a V}{K_B T}\right)} \quad \text{equação 17}$$

Segundo Coey (2009) a energia de barreira Δ normalmente representada pela energia da anisotropia magnetocristalina ($K_a V$), pode também ser representada pela energia da anisotropia de forma ($K_{sh} V$) ou anisotropia de superfície ($K_s V$). Sendo assim, pode-se identificar que o expoente da equação 17 representa um fator de bloqueio da relaxação da partícula, e comumente é definido pela relação [COEY, 2009]:

$$\frac{\Delta}{K_B T} = \frac{K_a V}{K_B T} = 25 \quad \text{equação 18}$$

A figura 12 apresenta o gráfico representativo do tempo de relaxação versus tamanho do grão, percebe-se que para um substrato formado por grãos da ordem de 20 nm, o tempo de relaxação será aproximadamente de 1 milhão de segundos, ou seja, aproximadamente 11 dias. Enquanto um substrato formado por grãos na ordem de 12nm terá um tempo de relaxação de aproximadamente 1 μ s.

Figura 12 - Gráfico Tempo de relaxação versus Tamanho do grão.



Fonte: Adaptado do site <http://magician.ucsd.edu/Essentials/>.

3.2 – MATERIAIS CRISTALINOS

3.2.1 – Estruturas cristalinas

O tipo ou classe de um determinado material depende de vários fatores, tais como, do(s) elemento(s) químico(s) que o compõe(m), dos tipos de ligações existentes entre os elementos, da força das ligações, da geometria das ligações, entre outras condições. As ligações químicas presentes são as iônicas, covalentes, metálicas e Van der Waals. As ferritas são materiais cerâmicos, são constituídas por óxidos de metais, são soluções sólidas. As ferritas são materiais sólidos e seguem uma organização ou arranjo atômico definido, e com repetição do arranjo.

O comportamento das ligações entre os elementos químicos pode ser avaliado a partir da identificação de algumas características atômicas, na tabela 4 estão dispostos os elementos químicos conhecidos como metais de transição e principais elementos na composição das ferritas. Considerando que uma ferrita é um óxido, as ligações estabelecidas apresentam maior caráter covalente, e os valores atômicos dos elementos permitem identificar as possíveis condições e estrutura dos compostos formados.

Tabela 4 – Parâmetros atômicos característicos dos metais de transição.

| Elemento | Distribuição Eletrônica | Raio Covalente | Raio atômico | Raio iônico | Momento Mag. Total | Tipo de estrutura | Eletronegatividade |
|------------------|-------------------------------------|----------------|--------------|-------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Fe ⁺² | (Ar)3d ⁶ 4s ² | 1,25 | 1,40 | 0,645 | 5,1 | CCC | 1,83 |
| Fe ⁺³ | (Ar)3d ⁵ 4s ² | 1,20 | 1,241 | 0,54 | 5,9 | CFC | 1,83 |
| Co ⁺² | (Ar)3d ⁷ 4s ² | 1,253 | 1,253 | 0,745 | 4,5 | HC | 1,88 |
| Ni ⁺³ | (Ar)3d ⁸ 4s ² | 1,21 | 1,246 | 0,69 | 3,2 | CFC | 1,91 |
| Mn ⁺² | (Ar)3d ⁵ 4s ² | 1,39 | 1,27 | 0,46 | 5,9 | CCC | 1,55 |

Um material cristalino é aquele no qual os átomos estão situados em um arranjo que se repete ou que é periódico ao longo de grandes distâncias atômicas; isto é, existe ordem de longo alcance, de tal modo que quando ocorre a solidificação os átomos se posicionarão em um padrão tridimensional repetitivo, no qual cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos [CALLISTER, 2007].

O tipo de estrutura de cristal preferido é determinado pelo tamanho e carga dos íons metálicos, que vai equilibrar a carga dos íons de oxigênio e as quantidades relativas destes íons. A estrutura cristalina é frequentemente relacionada com a aplicação final. Por exemplo, combina-se BaO com Fe₂O₃ para formar uma estrutura

hexagonal com um eixo de cristal único de predisposição para uma aplicação de magneto permanente. Por outro lado, a estrutura cristalina cúbica tem muitas direções cristal equivalentes e assim serão úteis quando é vantajoso para evitar uma direção preferencial [GOLDMAN, 2006].

Na tabela 5, estão estabelecidas as ordens cristalinas (sistemas bravais) homenagem a Auguste Bravais (1811-1863), e seus respectivos parâmetros de rede e ângulos existentes entre os eixos de coordenação, ângulo alfa (eixos z (c) e y (b)), ângulo beta (eixos x (a) e z (c)) e ângulo gama (eixos x (a) e y (b)). A partir das coordenações planares é que se determina a qual sistema cristalino responde a estrutura analisada. A obtenção dos parâmetros de rede é reconhecida e determinada com precisão quando da utilização da técnica de difração por raios-x, que a partir da análise de feixes de difração e da Lei de Bragg e suas derivadas tornou possível precisar tais parâmetros.

Tabela 5 - Parâmetros de rede e ângulos dos sete sistemas de Bravais.

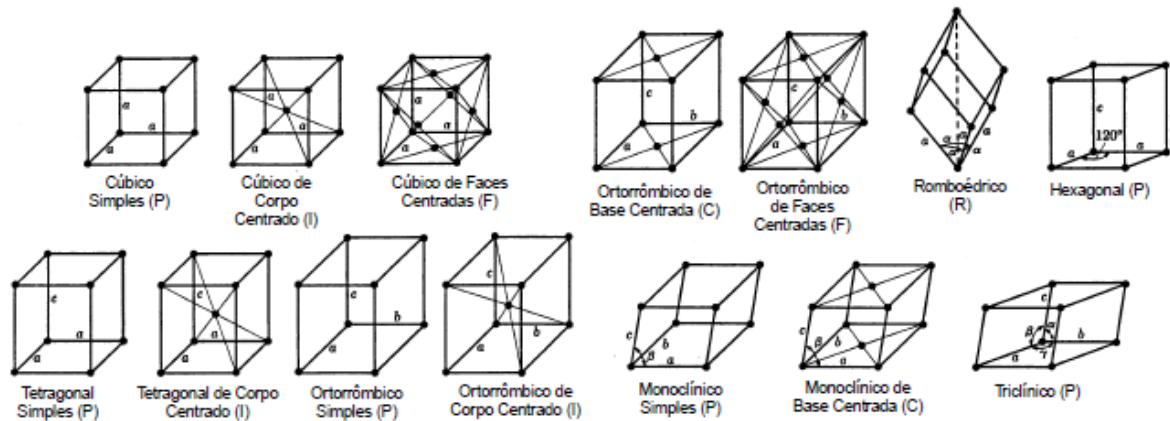
| Sistemas Bravais | Parâmetros de rede | Ângulos |
|------------------|--------------------|---|
| Cúbico | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Tetragonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Ortorrômico | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Romboédrico | $a = b = c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |
| Hexagonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$ |
| Monoclínico | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta > 90^\circ$ |
| Triclínico | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |

Fonte: PADILHA, 2000.

A composição de determinado material cristalino, sua estrutura e morfologia dependem de diversos fatores que influenciam também nas suas características mecânicas, elétricas, magnéticas e óticas. Dentre estes fatores se podem identificar os elementos químicos que compõem o material, a valência dos átomos, seus raios iônico e atômico, tipo de ligação existente entre os átomos. E ainda existem os fatores relacionados a obtenção dos materiais como por exemplo o tipo de processamento físico-químico aplicado para de obtenção do material, e suas respectivas variáveis como a temperatura, pressão, pH, atmosfera, etc.

A figura 13 indica os 14 reticulados de Bravais conhecidos, com suas respectivas ordens geométricas.

Figura 13 - Os 14 reticulados de Bravais.



Fonte: PADILHA, 2000.

Os diversos materiais apresentam suas características mecânicas, térmicas, óticas e magnéticas relacionadas diretamente com os parâmetros estruturais decorrentes dos seus arranjos atômicos. Logo, um material qualquer pode ter algumas de suas características alteradas pela a modificação destes parâmetros, que pode se dar pelo fato da inclusão de algum elemento químico dopante. Além do que, existem diversos elementos estruturais e morfológicos relacionados diretamente com os arranjos atômicos e/ou inclusão de novos elementos químicos, tais como, contorno de grão, tamanho do grão, poros, anisotropia cristalina, impurezas, parede de domínio magnético, planos cristalinos e direções magnéticas cristalinas preferenciais.

3.2.2 – Materiais nanocristalinos

Os materiais nanocristalinos são sólidos policristalinos com uma ou várias fases, tendo tamanhos de grão de alguns nanômetros, tipicamente menos de 100 nm. Uma vez que o tamanho de grão é tão pequeno, um volume significativo da microestrutura nestes materiais é composto de interfaces, sobretudo fronteiras de grão. Conseqüentemente, os materiais nanocristalinos exibem propriedades significativamente diferentes, e muitas vezes melhoradas, quando comparadas com as dos materiais convencionais [SMITH e HASHEMI, 2012].

À medida que o tamanho do grão de um material tende para a nano escala, uma proporção crescente de átomos é encontrada nas fronteiras dos grãos, e seus comportamentos começam a dominar o comportamento do material, observa-se que em grãos de cerca de 5nm, 50% do volume será de fronteiras de grão. O aumento da

área superficial em materiais nanocristalinos provoca o aumento da reatividade [HOLISTER et al, 2003].

Materiais nanocristalinos podem ser classificados em diferentes categorias, dependendo do número de dimensões nas quais o material tem modulações nanômetros. Eles podem ser classificados em estruturas em camadas lamelares, estruturas filamentosas, e nanoestruturas equiaxiais [SURYANARAYANA, 2000].

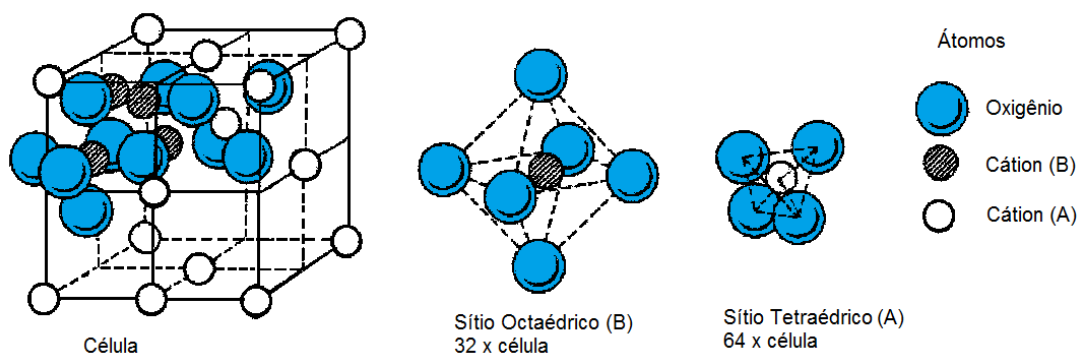
3.2.3 – Cerâmicas magnéticas e ferritas

A estrutura espinélio tem fórmula geral igual a AB_2O_4 , que é uma estrutura mista de óxidos tipo $AO.B_2O_3$, composta de sítios tetraédricos e sítios octaédricos (Figura 14). Os sítios tetraédricos são formados por quatro átomos de oxigênio com um átomo do metal A, já os sítios octaédricos são formados por seis átomos de oxigênio com um átomo do metal B.

Definem-se três tipos de espinélio, segundo a distribuição dos íons metálicos (cátions) [SAHU, 2003]:

- Espinélio normal, com A nos sítios tetraédricos e B nos sítios octaédricos (Figura 14). Pode ser representado por AB_2O_4 ;
- Espinélio inverso, com A e B ocupando igualmente os sítios octaédricos e B, os sítios tetraédricos. Pode ser representado por $B(AB)O_4$;
- Espinélio parcialmente inverso ou intermediário, em que a quantidade de A que ocupa nos sítios octaédricos fornece o grau de inversão, podendo ser representado por $B_{1-a}A_a(A_{1-a}B_{1+a})O_4$.

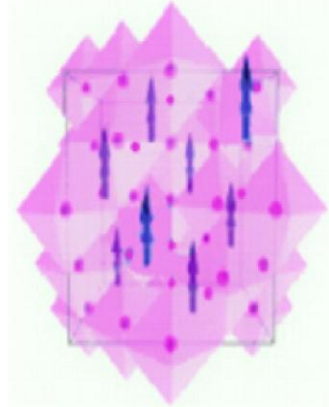
Figura 14 – Estrutura da célula do espinélio, seus sítios e átomos.



Fonte: CHIANG, 1997.

A figura 15 a seguir identifica pelas setas mostradas na figura os momentos magnéticos nos sítios do ferro, com coordenações tetraédricas e octaédricas [SCHAEFER, 2008].

Figura 15 – Estrutura cristalina do tipo espinélio inverso da magnetita adaptada.



Fonte: TEBBLE, 1969.

O Aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) é o material cristalino que orientou os estudos das estruturas tipo espinélio. Sua fórmula obedece ao óxido metálico tipo AB_2O_4 , já referenciado no tópico 3.3, onde o magnésio ocupa normalmente o sítio tetraédrico e o alumínio ocupa o sítio octaédrico.

A Magnetita (Fe_3O_4 ou $FeFe_2O_4$ ou $FeO.Fe_2O_3$) sendo talvez a principal ferrita apresenta estrutura espinélio inversa. A estrutura de ferrita indicada para a família VIII B é a cúbica tipo espinélio, ocorre que existem outros tipos de estruturas de ferritas encontradas, tais como: Granada, Perovskita, e Hexagonal (magnetopumblita).

As cerâmicas magnéticas, ou ferritas, possuem uma estrutura cristalina que é uma ligeira variação dessa estrutura do espinélio, e as características magnéticas são afetadas pela ocupação das posições tetraédricas e octaédricas [CALLISTER, 2007].

Todo material cristalino apresenta uma determinada ordem de planos cristalinos, parâmetros de rede, grupo espacial e pertencem a um sistema cristalino específico. Assim, as ferritas obtidas com íons de metais de transição pertencem ao sistema cristalino cúbico ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) e ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, em geral possuem estruturas tipo espinélio, que conforme registrado anteriormente, podem ser espinélio normal, invertido ou parcialmente invertido. A tabela 6 apresenta família de ferritas de íons de metais de transição e seus respectivos parâmetros de rede.

Tabela 6 – Ferritas e respectivos parâmetros de rede.

| Tipo de Ferrita | Unit Cell Length (Å) |
|---------------------|----------------------|
| Ferrita de Zinco | 8.44 |
| Ferrita de Manganês | 8.51 |
| Ferrita de Ferro | 8.39 |
| Ferrita de Cobalto | 8.38 |
| Ferrita de Níquel | 8.34 |
| Ferrita de Magnésio | 8.36 |

Fonte: GOLDMAN, 2004.

Conforme Alex Goldman (2004) as ferritas magnéticas moles tem suas propriedades de interesse avaliadas pelos parâmetros a seguir, que são referência para elaboração das mesmas, que são:

1. Indução de saturação ou densidade de fluxo;
2. A dependência da temperatura de saturação;
3. Permeabilidade;
4. Estabilidade da temperatura da permeabilidade;
5. Estabilidade tempo de Permeabilidade;
6. Baixos níveis de perda, $\tan \delta$ (fator de perda);
7. Nível de energia perdidas;
8. Dependência de temperatura de Perdas de Potência;
9. Dependência de densidade de fluxo de Perdas de Potência;
10. Força coercitiva (H_c) e remanência (B_r).

3.3 – TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 – Métodos de processamento

As ferritas são extremamente sensíveis às condições de processamento, e, portanto, as suas propriedades apresentam grande dependência com a microestrutura. Assim, durante a etapa de sinterização, pressão parcial de oxigênio, o controle da fronteira de grão, tamanho de grão e controle do crescimento e da porosidade, são parâmetros a ter atenção na obtenção de ferritas de elevada qualidade [LINHARES, 2004].

Deve-se também considerar que o processo utilizado na obtenção dos pós de ferritas interfere nas características finais do material ou “*bulk*”, pois existem diversos

técnicas de obtenção de pós de ferritas, e em todos eles parâmetros que determinam a condição do pó obtido.

Diversas são as técnicas de processamento empregadas para produção de pós de ferritas, elas podem ser de ordem física ou química. Classicamente temos a mistura de óxidos (pó) através da utilização de moinhos. O processamento de partículas de materiais ferrimagnéticos, especificamente ferritas de Ni-Zn, em escala industrial é feito pelo método convencional de mistura de óxidos, que apesar de ser um método relativamente econômico, não permite o controle de homogeneidade e pureza, principalmente por utilizar processos de mistura de moagem [DINIZ, 2007].

Porém, com o objetivo de se obter maior domínio sobre as características estruturais, morfológicas, pureza e homogeneidade outras técnicas vêm sendo utilizadas que se baseiam na utilização de rotas químicas, a exemplo das técnicas sono-químico, Pechini e coprecipitação. Pode-se ainda classificar as técnicas por via seca ou via úmida, conforme explicitado a seguir.

3.3.1.1 – Via seca

- Mistura de óxidos

O processamento de ferritas por mistura de óxidos é também conhecido como método convencional, já que é o precursor entre os processos de processamento e durante décadas o método mais utilizado na produção industrial de ferritas.

Apesar do método de mistura de óxido cerâmico ser relativamente simples e o mais utilizado industrialmente, este apresenta desvantagens inerentes, como: impurezas acrescidas durante o processo de moagem, baixo controle da composição, baixa homogeneidade química, tamanhos excessivamente grosseiros das partículas, comprometendo na microestrutura e propriedades finais destes materiais [COSTA, 2008].

3.3.1.2 – Via úmida

Na busca por novos métodos de produção de ferritas mais qualificadas diversas pesquisas foram desenvolvidas pelo mundo, e dentre os métodos mais estudados encontra-se o método químico da síntese por via úmida da coprecipitação. Existem diversos métodos de processamento de materiais por via úmida, que foram desenvolvidas e aperfeiçoadas no último século, os quais permitiram produzir entre os materiais, as ferritas com aperfeiçoamento de suas características magnéticas e

elétricas. Dentre os métodos conhecidos pode-se citar: Sol gel [KLEIN, 1994], Sono-químico [LORIMER, 1987], Sputtering [SIGMUD, 1987], micro emulsão [ROSANO, 1988], Pechini [PECHINI, 1967], Coprecipitação [PATNAIK, 2004] e Reação de combustão [COSTA, 2002].

Neste trabalho foi utilizada a técnica da coprecipitação para a produção de pó de ferrita, exatamente pela possibilidade da obtenção de pós de reduzida granulometria e elevada uniformidade.

Na síntese por coprecipitação as características físicas de um precipitado dependem da natureza das substâncias, mas também, em certa medida, das condições de formação do precipitado e de sua evolução espontânea ou tratamentos posteriores. A formação de um precipitado é um processo cinético que tende para um equilíbrio. O controle de velocidade e outras condições, sob as quais se processa a precipitação, permite, em parte, influir nas características físicas do precipitado. [GAUBEUR et al, 2011].

Neste trabalho optou-se pela condição de testar variações em parâmetros de síntese permitindo avaliar os resultados acerca da qualidade final das ferritas em pó obtidas. Os parâmetros de síntese alterados neste trabalho para avaliar a influência dos mesmos sobre as ferritas em pó foram pH, concentração da base, temperatura, velocidade de agitação da solução e adição do agente precipitante. Contudo, existem outros parâmetros que certamente também provocam alterações no material final.

No processo de precipitação, um sólido insolúvel é formado a partir de uma solução. A precipitação de um sistema multicomponente origina os óxidos mistos. O precipitado gerado deve ser filtrado, lavado e calcinado [LIU, 2002].

Para obtenção de produtos de alta qualidade, efetua-se um rígido controle de pH, temperatura, tipo e concentração de reagentes. Mudanças do pH, do solvente ou a adição de um ânion formador de sal insolúvel favorece a precipitação simultânea [SKOOG et al, 2004]. O método de síntese química da co-precipitação a qual ocorre quando o produto iônico (q) é maior que o produto de solubilidade (kps), ou seja, pela força da elevação do pH e temperatura geram-se os íons que em forças atrativas formam o precipitado [MENDES, 2007].

Um aspecto importante na formação de ferritas é a estequiometria de oxigênio, cujas mudanças podem alterar drasticamente suas propriedades. Parte da necessidade de um equilíbrio de oxigênio é provocada pelo teor de ferro. Nas ferritas em que mais de 50 por cento em moles de Fe_2O_3 é utilizado na mistura inicial (especialmente no tipo

Mangânês-Zinco), o excesso de ferro é normalmente convertido para FeO ou Fe₃O₄, se a estequiometria do espinélio for preservada. Além de alterar as propriedades químicas, produz efeito na cristalográfica do material, o que pode exercer uma influência sobre os aspectos microestruturais, influenciando as taxas de difusão dos cátions [SILVA et al, 2006].

Existem quatro tipos de coprecipitação: adsorção superficial, formação de cristal misto, oclusão e aprisionamento mecânico. A adsorção superficial e a formação de cristal misto são processos baseados em equilíbrio, enquanto a oclusão e o aprisionamento mecânico têm origem na cinética de crescimento do cristal [SKOOG, 2006].

Na formação de cristal misto, um dos íons do retículo cristalino de um sólido é substituído por um íon de outro elemento. Para que essa troca ocorra, é necessário que os dois íons tenham a mesma carga e que seus tamanhos não sejam diferentes em mais de 5%. Mais do que isso, os dois sais precisam pertencer à mesma classe cristalina [SKOOG, 2006].

A velocidade de agitação da solução mais elevada altera o processo de formação de partículas pela alteração dos mecanismos de nucleação e crescimento do cristalino. As velocidades mais elevada propicia a formação de partículas menores, dada a intensificação do efeito da nucleação, que é mais favorecida pela energia cinética da mistura. A temperatura de síntese provoca aumento considerável no tamanho da partícula e cristalinidade do material obtido em pó [COSTA, 2011].

Etapas do processo de obtenção dos pós de ferrita após a coprecipitação [GAUBEUR et al, 2004]:

Filtração - É a separação do precipitado do meio em que se processou sua formação. A maneira como é feita a filtração dependerá do tratamento a que o precipitado será submetido na secagem ou calcinação, conforme o caso.

Lavagem - Após a filtração do precipitado, deve-se submetê-lo a um processo de lavagem para remover parte da água-mãe que nele ficou retida e eliminar as impurezas solúveis e não voláteis.

Secagem ou calcinação - Após a filtração e a lavagem, o precipitado deve ser secado ou calcinado para depois ser pesado.

A calcinação é o tratamento térmico aplicado para remoção da água, eliminação de gases ligados fortemente ou quimicamente a uma substância. A calcinação é um

processo vigorosamente endotérmico, usada principalmente na produção de óxidos [HECK, 2012].

3.3.2 – Técnicas de caracterização dos materiais

O procedimento de caracterização dos materiais permite aos pesquisadores avaliar o material produzido, identificando diversos fatores químicos e físicos que determinam ou influenciam suas características mecânicas, elétricas, óticas e/ou magnéticas.

A caracterização descreve os aspectos de composição e estrutura (incluindo defeitos) dos materiais, dentro de um estudo de propriedades específicas, para um processo, e suficiente para reprodução destes materiais em particular [*National Academy Sciences*, 2003].

Muitas propriedades dos materiais, tais como limite de escoamento, limite de resistência, tenacidade à fratura, resistência ao desgaste e resistência à corrosão são fortemente dependentes da microestrutura [PADILHA, 2000].

Padilha (2000) estabelece um diagrama que representa uma cadeia de influência em relação de características e os elementos básicos, que pode ser visto abaixo:

distribuição eletrônica → bandas de energia → fônons e fótons →
→ propriedades térmicas, ópticas, elétricas e magnéticas

3.3.2.1 – Ensaios Cristalográficos e Morfológicos

DRX – Difractometria de Raios-X

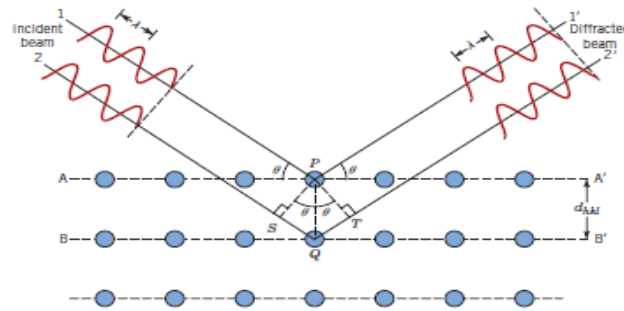
A caracterização por difratometria de raios X busca identificar diretamente ou através de cálculos específicos diversas identidades cristalinas dos materiais, tais como, planos cristalinos, estruturas cristalinas, diâmetro do cristalito, área da partícula e densidade.

A técnica da difração de raios X se baseia no princípio ótico da difração, onde um feixe raios X incide sobre um particulado, e sofrerá reflexão em ordem de número inteiro em decorrência da cadeia atômica estabelecida, dos planos cristalinos existentes e dos elementos químicos presentes no material.

O diagrama da figura 16 representa o processo de incidência e reflexão do feixe de raios X, em conformidade com a rede de difração dos respectivos planos cristalinos

do material. Quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros [PADILHA, 2000].

Figura 16 – Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').



Fonte: CALLISTER, 2007.

O processo da difração de raios X obedece a Lei de Bragg, que confere princípios fundamentais para sua ocorrência, como por exemplo, a necessidade de reflexão em casamento de fase, para que exista a reflexão construtiva e possa ser detectada. A equação 17 expressa a Lei de Bragg.

$$N\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{equação 19}$$

Onde:

N = número inteiro para satisfazer a Lei de Bragg

λ = comprimento de onda do feixe de raios X (para Cu = 1,5406Å)

d = distância interplanar

sin = função trigonométrica do seno

θ = ângulo Theta

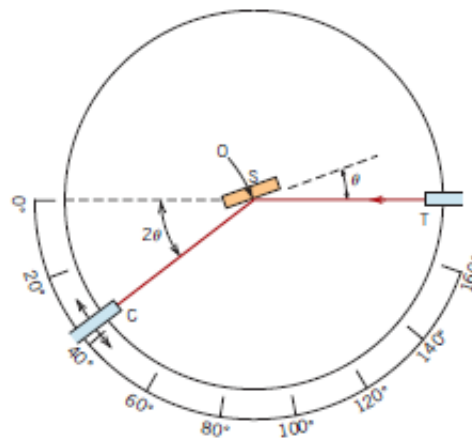
A intensidade do feixe difratado depende de vários fatores tais como densidade atômica do plano em questão, natureza dos átomos que o compõe, número de planos, ângulo de incidência, temperatura, entre outros [PADILHA, 2000].

Na figura 17 verifica-se o diagrama representativo de um difratômetro de raios X, onde S representa a amostra a ser analisada, T o canhão emissor do feixe de raios X que fica a ângulo θ (Theta) com a amostra, C é a célula fotossensível para o espectro

do raio X e fica a ângulo 2θ (dois Theta) da amostra. É possível perceber que existe a limitação de varredura angular entre $0^\circ < 2\theta < 180^\circ$.

Para a realização da varredura da amostra por feixe de raios-X deve-se observar a perfeita disposição da amostra, e a escolha de parâmetros do ensaio, tais como: ângulo theta inicial e final, velocidade de varredura em graus/minuto, tensão e corrente de excitação do cátodo do canhão.

Figura 17 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.



Fonte: CALLISTER, 2007.

A figura 18 apresenta três tipos básicos de difratogramas, que são os resultados obtidos da técnica de difratometria por raios X. Observando ainda a figura 18 verifica-se que o material cristalino apresenta picos bem definidos quanto maior for sua cristalinidade. O material amorfo ou líquido apresenta uma gaussiana espectral, e por último o material monoatômico apresenta uma banda de espectro.

Figura 18 – Exemplos de difratogramas para material cristalino, material amorfo ou líquido e para material monoatômico.



Fonte: CULLITY, 1972.

Parâmetros de Rede

Para realização do cálculo do tamanho médio do cristalito é indicado a utilização da média aritmética dos valores obtidos a partir da determinação dos diâmetros para os picos de difração dos planos: (111), (220) e (311), da fase espinélio. Neste procedimento de cálculo utiliza-se a equação de Scherrer [AZÁROFF e BUERGER, 1958]:

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{equação 20}$$

Onde:

D é o diâmetro do cristalito

k é o fator de forma, para partícula perfeitamente esférica $k=0,94$

λ é o comprimento de onda ($K\alpha$ -Cu = 1,5406Å),

θ o ângulo de difração,

β a largura meia altura (FWHM) do pico de difração, onde se considera:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad \text{equação 21}$$

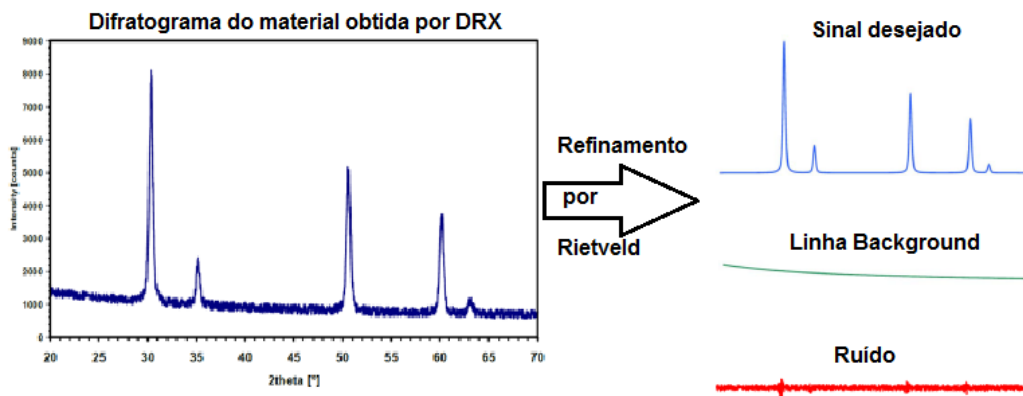
Onde: B é a largura a meia altura (FWHM) relacionada a cada pico das amostras para as quais foram aplicados os cálculos do tamanho do cristalito. O valor de B foi determinado pela utilização do *software OriginPro 8.5.0 da OriginLab Corporation*. O valor de b adotado para os cálculos foi o padrão estabelecido para o quartzo.

Método de refinamento Rietveld

Normalmente o difratograma obtido por DRX carrega em si informações não pertencentes ao material, como por exemplo, o ruído. O processo do refinamento por Rietveld é um procedimento de cálculo matemático baseado no mínimos quadrados. Porém existem *softwares* que possibilitam o refinamento de modo automatizado, que simula os padrões de XRD dos sistemas previamente modelados, a partir do qual se calcula a diferença de ajuste com os dados medidos. De forma a melhor identificar as características estruturais do material analisado, eliminando o ruído entre os fatores, e apresentando um difratograma resultante mais próximo do real.

A figura 19 ilustra a aplicação do refinamento Rietveld em um difratograma qualquer, de onde é possível visualizar a modificação realizada no difratograma original pela aplicação do método.

Figura 19 – Tratamento de um difratograma por Rietveld.



O uso do método de *Rietveld* permite a análise dos dados de raios X para caracterização estrutural, com um nível de certeza não alcançado por outras técnicas, porque considera simultaneamente os efeitos da amostra e do instrumento sobre o padrão de difração obtido [YOUNG, 1995].

O refinamento por *Rietveld* permite identificar, separar e quantificar os picos de difração sobrepostos, possibilitando uma análise detalhada das fases formadas na estrutura do material [OLIVEIRA et al, 2011].

Neste trabalho, o refinamento por *Rietveld* dos difratogramas obtidos em DRX foi realizado com a aplicação do *software* livre denominado de MAUD (*Material Analysis Using Diffraction*), criado por Luca Lutterotti da Universidade de Trento, Itália.

A partir do carregamento de dados de referências (*patterns*) e do difratograma do material analisado no ambiente do MAUD, é possível realizar o refinamento dos dados do material analisado. Existem determinadas sequências de comandos específicas do *software* para obter as informações (parâmetros de rede, tamanho da partícula, grupo espacial, as fases e quantidades, densidade) entre outras desejadas. Assim, por processamento eletrônico dos dados é possível obter o refinamento do difratograma de raios-X no MAUD.

Entre os parâmetros obtidos pelo refinamento por *Rietveld*, neste trabalho será dado destaque aos parâmetros Sig e Rw, que devem estar dentro de faixas estabelecidas, garantindo fidelidade ao refinamento realizado. Para ferritas o valor do Sig deve ser próximo a 1,0, já Rw deve obedecer a uma faixa de 10 a 20 [RIETVELD, 1969; YOUNG, 1995].

Considerando a necessidade de observar e identificar as estruturas dos materiais, ou muitas vezes, observar a microestrutura ou nanoestrutura destes, é que foram desenvolvidas técnicas microscópicas eletrônicas capazes de emitir um feixe de elétrons e obter o resultado a partir da interação deste feixe, de onde é possível identificar os arranjos atômicos das amostras analisadas. Dentre estas técnicas se encontram a microscopia eletrônica de varredura e a microscopia eletrônica de transmissão.

A seguir, considerando a dimensão do material a ser analisado, existe a necessidade de escolha da técnica de microscopia compatível com esta dimensão. A tabela 7 apresenta comparativo entre o olho humano e as técnicas de microscopia conhecidas.

Tabela 7 – Comparativo entre técnicas microscópicas e o olho humano.

| Microscopia | | | | | |
|---|-------------------------------------|------------------|------------------|----------------------------------|---------------------------|
| Microscópios | Resolução aproximada ^(a) | Ampliação | Fonte | Requisito amostra | Cristalografia |
| Olho Humano | 100 μ m | --- | Luz | Material (Volume) | Não |
| Microscópio de Luz ("Light Microscope") | 100nm | 5~1500x | Luz | Material (Superfície) polida | Não |
| Microscópio eletrônico de varredura -MEV ("Scanning electron microscope - SEM"). | 10nm | 100~200,000x | Feixe eletrônico | Material (Volume) | Sim/Não dependendo modelo |
| Microscópio eletrônico de transmissão - MET ("Transmission electron microscope TEM"). | 0.5nm | 1,000~300,000x | Feixe eletrônico | Filmes finos (espessura ~100 nm) | Sim |
| Microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução - MET ("High Resolution Transmission electron microscope HREM") | 0.1nm | 3,000~1,000,000x | Feixe eletrônico | Filmes finos (espessura ~100 nm) | Sim |
| $mm = 0.001\ m$ $\mu m = 0.000001\ m$ $nm = 0.000000001\ m$ ^(a) $mm = 10^{-3}\ m$; $\mu m = 10^{-6}\ m$; $nm = 10^{-9}\ m$; $\text{Å} = 10^{-10}\ m$ | | | | | |

Fonte: MANSUR, 2012.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

O princípio consiste na obtenção de imagens pela captação e utilização de elétrons e fótons emitidos a partir da colisão de um feixe de elétrons que é produzido por um canhão eletrônico excitado por um filamento de tungstênio. Este feixe eletrônico é concentrado e controlado por um conjunto de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, e ao incidir sobre a amostra, provoca emissões eletrônicas e fotônicas. Os sinais emitidos se encontram na forma de elétrons (secundários, retroespalhados, absorvidos, transmitidos, difratados) e de fótons (fotoluminescentes e raios-X), que são

captados por detectores específicos, sendo processados de forma específica para cada tipo de sinal, de forma a permitir produção de imagem de alta resolução [DEDAVID et al, 2007].

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é similar a MEV, ocorre que apresenta melhor resolução e maior ampliação da estrutura da amostra analisada, alcançando com facilidade a identificação de estruturas nanométricas.

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, confinado em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10^{-5} mmHg.

O MET possui sistemas de iluminação e vácuo que produz feixes de elétrons de alta energia (energia cinética), que ao incidir sobre uma amostra de tecido ultrafina (na espessura de nanometro), fornece imagens planas, imensamente ampliadas, possuindo a capacidade de aumento útil de até um milhão de vezes e assim permitindo a visualização de moléculas orgânicas, como o DNA, RNA, algumas proteínas, etc [BITTENCOURT, 2013].

Estudos realizados pela microscopia electrónica de transmissão (MET) de alta resolução indicam que os metais nanocristalinos consistem em cristalitos pequenos de orientações cristalográficas diferentes, separados por fronteiras de grão [GLEITER, 1989].

TG – Termogravimetria

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam-se: Corrosão de materiais em várias atmosferas; Curvas de adsorção e desadsorção; Evaporação de líquidos; Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis; Propriedades magnéticas como temperatura Curie, suscetibilidade magnética [WENDHAUSEN, 2008].

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

A técnica utiliza dispositivos precisos de medição de temperatura, como termopares, termômetros de resistência, e pirômetro óptico, estavam todos

completamente estabelecidos na Europa ao final do século XIX. Le Chatelier (1887), um estudioso tanto de mineralogia quanto de pirometria, introduziu o uso de curvas apresentando mudanças nas taxas de aquecimento como uma função do tempo, dT_s / dt versus t , para identificar argilas.

O método diferencial de temperatura, no qual a temperatura da amostra é comparada a uma amostra inerte de referência, foi concebido por um metalurgista Inglês, Roberts-Austin (1889). Esta técnica eliminava os efeitos da taxa de aquecimento e outros distúrbios externos que poderiam mudar a temperatura da amostra. Ele também suprime a alta temperatura de ambos os materiais, possibilitando a captação e ampliação de sinais menores [WENDHAUSEN, 2008].

EDX (EDS ou XEDS) – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A microanálise é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra.

A detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia dispersiva como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais pode ser identificado em apenas 10 s e cerca de 100 s para avaliar um elemento na ordem de 1% [MALISKA, 2012].

BET – Brunauer – Emmet - Teller

O método BET (Brunauer – Emmet - Teller) consiste na fisissorção (adsorção física) de um gás inerte (neste caso o N_2) a baixas temperaturas. Desse modo, obtém-se, através da isoterma de BET, a área superficial específica do catalisador, que é uma informação importante no que tange à atividade e à seletividade do mesmo, ou do suporte, obtendo-se, desse modo, a área acessível à impregnação dos sais precursores [BORGES, 2005].

3.3.2.2 – Ensaios Magnéticos

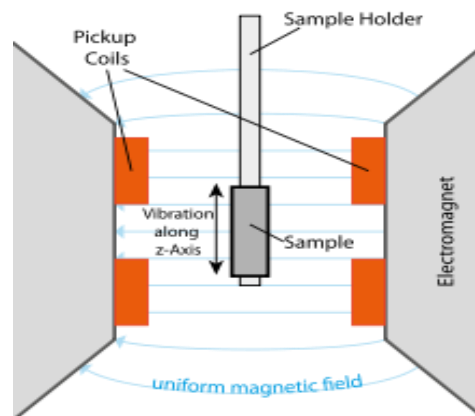
Os ensaios magnéticos objetivam caracterizar os pós de ferritas obtidos, permitindo classificar magneticamente as ferritas produzidas. Neste trabalho foram feitos ensaios de magnetometria de amostra vibrante (MAV) e de espectro Mössbauer.

MAV – Magnetometria de Amostra Vibrante

A magnetometria se baseia na medição de respostas magnéticas de materiais, as quais dependem dos momentos magnéticos do material ensaiado.

Se uma amostra de qualquer material é colocada sob ação de um campo magnético uniforme, criado entre os pólos de um eletroímã (Figura 20), um momento de dipolo será induzida. Se a amostra vibrar com movimentos senoidais a partir de uma fonte de sinal senoidal elétrica pode promover indução bobinas de captação adequadamente colocadas em relação ao campo. O sinal captado terá a mesma frequência de vibração e a sua amplitude será proporcional ao momento magnético, amplitude e a posição relativa com respeito ao sistema de bobinas de captação [http://www.nanomagnetism.org/instrumentation_and_characterization/VibratingSampleMagnetometers_vsm.php].

Figura 20 – Diagrama básico de um Magnetômetro de Amostra Vibrante - MAV.



Fonte: SAMPAIO et al, 2000.

A amostra fixada na extremidade de uma haste rígida (Figura 20) e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal à direção de vibração. Usualmente a simetria axial é usada quando a fonte de campo magnético é uma bobina supercondutora. A outra extremidade da haste é fixada à membrana de um alto-falante ou a um motor com um sistema de polias ou engrenagens. O primeiro

permite mais baixas amplitudes e mais altas frequências. O MAV possui uma sensibilidade de 10^{-5} emu [SAMPAIO et al, 2000].

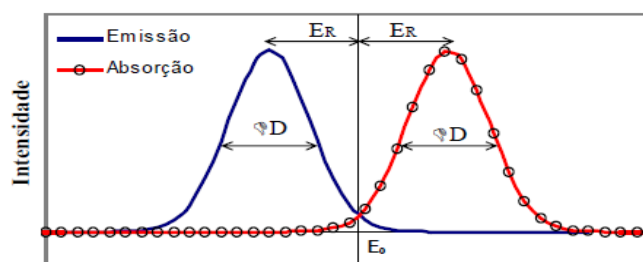
Espectroscopia Mössbauer

A Espectroscopia Mössbauer utiliza as transições entre os estados das energias nucleares emitidas pelos efeitos de absorção e emissão de energia pelo núcleo atômico quando submetido a uma determinada radiação específica, é uma técnica experimental de grande precisão.

O efeito Mössbauer se baseia na transição de um núcleo no estado excitado para o estado fundamental, com emissão e posterior absorção de radiação por um núcleo atômico idêntico, que sofre transição para o estado excitado de mesma energia, sem que ocorra recuo deste, em virtude do átomo emissor ou absorvedor pertencer a uma rede cristalina. Consiste no fenômeno de emissão ou absorção de um fóton sem perda de energia devido ao recuo do núcleo. Dependendo do valor da energia de transição e da temperatura pode ou não ocorrer geração de fônons [RODRIGUES, 2008].

A figura 21 representa uma comparação entre espectros de emissão e absorção. Para que haja absorção ressonante, as energias de recuo devem ser minimizadas aumentando a superposição dos espectros.

Figura 21 – Espectro de emissão e absorção de energia nuclear.



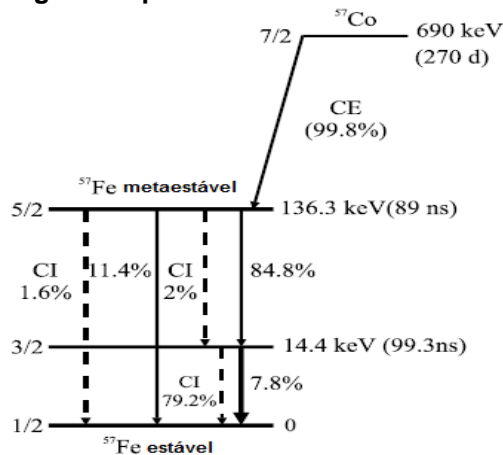
Fonte: GIBB, 1976.

O efeito Mössbauer decorre da análise e observação da absorção e emissão de radiação γ sem a ocorrência de perda de energia por motivo do recuo do núcleo do átomo. A temperatura é um fator de influência na resposta Mössbauer.

A análise e medição do decaimento de energia nuclear dependem do estado de energia inicial, $E_0 = h \cdot c_f$, onde h é a constante de Planck e c_f é a frequência associada aos fótons emitidos. O espectro Mössbauer é definido pela medição das transições dos desdobramentos dos subníveis de energia atômico e pela velocidade ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$) com que

ocorrem. A figura 22 apresenta o decaimento de energia para o ^{57}Fe , a partir da fonte tipo ^{57}Co .

Figura 22 – Decaimento de energia ^{57}Co para ^{57}Fe estável.



Fonte: MARCO, 2011.

Entre os parâmetros da espectroscopia Mössbauer pode-se destacar: o Deslocamento ou Desvio Isomérico (δ), o Desdobramento Quadrupolar (ΔQ) e o Campo Magnético Hiperfino (B_{hf}).

O Desvio Isomérico (δ) (IS) é um resultado da interação monopolo elétrico entre a distribuição da carga nuclear (em relação ao volume finito nuclear) e a densidade de carga eletrônica (sobre este volume). Esta mudança surge por causa da diferença entre o volume nuclear estável (fundamental) e estados excitados, e a diferença entre as densidades eletrônicas em núcleos em diferentes materiais [DICKSON e BERRY, 1986].

Para um absorvedor (A) em relação a uma fonte (F) o IS é dado por:

$$IS = \frac{2\pi Z e^2}{5} (\langle R_{ex}^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle) [|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_F^2] \quad \text{equação 22}$$

onde:

$\langle R_{ex}^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle$ expressa a diferença entre os raios quadráticos dos estados atômicos excitado e fundamental;

$|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_F^2$ expressa a diferença entre as distribuições quadráticas de cargas eletrônicas no núcleo;

Z é o número atômico do elemento;

e é a carga elementar eletrônica.

O Desdobramento Quadrupolar (ΔQ) surge da separação dos níveis de energia nuclear causada pelo gradiente de campo elétrico não homogêneo dos elétrons de valência e ligantes. Esta interação é determinada pelo momento quadrupolar nuclear Q e as componentes do tensor gradiente do campo elétrico causado pelos elétrons de valência e ligantes no núcleo [COSTA, 2011].

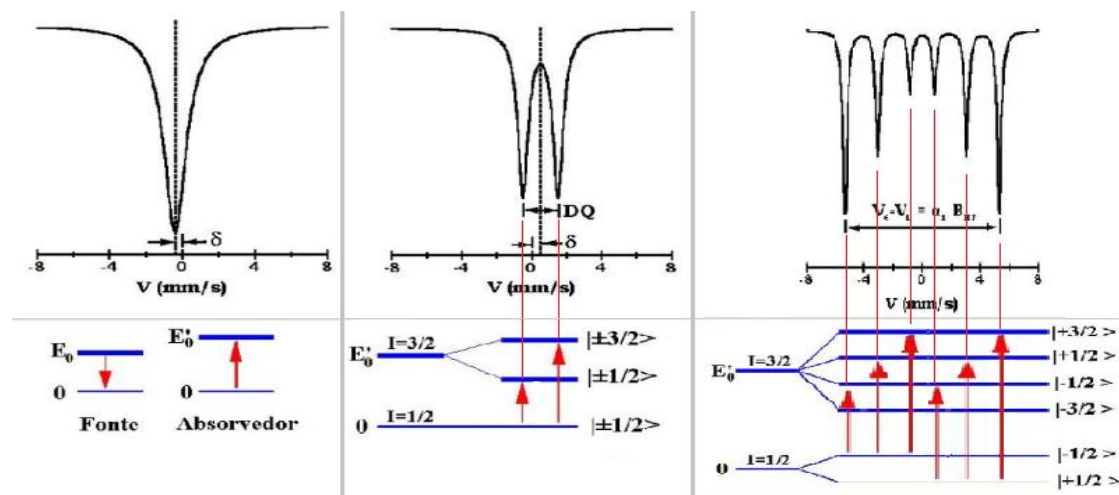
O Campo Magnético Hiperfino (B_{hf})

O núcleo atômico é uma sonda de ponto de campos elétricos e magnéticos no coração do átomo. Átomos em sítios cristalográficos diferentes podem ser distinguidas por interações hiperfinas, que resultam do acoplamento do momentos elétricos e magnéticos do núcleo com estes campos [COEY, 2009].

Nas interações hiperfinas os elétrons ao redor de um núcleo provocam perturbações de energias nos estados nucleares. Interações hiperfinas causar perturbações muito pequenas de 10^{-9} a 10^{-7} eV nas energias de raios γ Mössbauer. Para efeitos de comparação, os raios γ próprios têm energias de 10^4 - 10^5 eV [FULTZ, 2011].

A figura 23 apresenta os gráficos representativos dos parâmetros Mössbauer: Deslocamento Isomérico, Desdobramento quadrupolar e Campo Magnético Hiperfino.

Figura 23 – Diagrama dos desdobramentos ressonantes nucleares.



Fonte: <http://physicsact.wordpress.com/2007/10/27/espectroscopia-mossbauer/>.

4.1 – Materiais:

Os materiais utilizados no processo da síntese química por coprecipitação para obtenção dos grupos de ferritas de manganês, de cobalto, e de manganês-cobalto dopada com níquel, objetos deste trabalho se encontram descritos na tabela 8:

Tabela 8 – Reagentes utilizados para obtenção das ferritas.

| Substância | Massa molar (g/mol) | Pureza (%) | Fornecedor |
|--|---------------------|------------|---------------|
| Nitrato de Ferro – III $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 404,00 | 99 | Ultrapure |
| Nitrato de Manganês (II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 251,01 | 99 | Ultrapure |
| Nitrato de Cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 291,03 | 98,9 | Ultrapure |
| Nitrato de Níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 290,81 | 98,9 | Ultrapure |
| Hidróxido de Sódio (NaOH) | 40 | 99 | Sigma-Aldrich |
| Hidróxido de Amônio (NH_4OH) | 35,05 | 28-30% | Vetec |

4.2 – Procedimento experimental

Os trabalhos desenvolvidos foram divididos em quatro etapas. A primeira etapa foi dedicada à análise do agente precipitante. A segunda etapa foi dedicada à produção de ferritas de manganês, de cobalto e de manganês-cobalto. A terceira etapa foi dedicada à produção de ferritas de manganês-cobalto dopadas com níquel. A quarta etapa foi dedicada ao teste de síntese por coprecipitação à temperatura ambiente.

4.2.1 – Etapa 1 – Análise do agente precipitante

Nesta primeira etapa, como análise do agente precipitante, utilizou-se o hidróxido de amônio (NH_4OH) e o hidróxido de sódio (NaOH) na realização de sínteses por coprecipitação de ferrita de manganês, ocorrendo a escolha final do NaOH, que será justificada posteriormente no capítulo 5 - Resultados e Discussões.

4.2.2 – Etapa 2 – Produção de ferritas de manganês, de cobalto e de manganês-cobalto

Nesta segunda etapa todas as ferritas foram obtidas pelo método químico da via úmida da coprecipitação. Para a produção das amostras foi estabelecida a seguinte condição estequiométrica $Mn_{(1-x)}Co_{(x)}Fe_2O_4$, para $0 \leq x \leq 1$.

A tabela 9 apresenta as amostras produzidas, com indicação das proporções dos reagentes utilizados, pH, temperatura e velocidade de agitação de síntese. Apresenta também as amostras calcinadas nas temperaturas padronizadas de 400°C, 650°C, 900°C e 1150°C. A literatura disponível indica a temperatura máxima de calcinação favorável para obtenção de bons resultados em diversos tipos de ferritas em 1200°C [BRITO, 2006].

As amostras sem dopagem por níquel foram padronizadas conforme apresentado na tabela 9 a seguir, como forma de permitir a identificação de sua composição e condições de preparo apenas pelo padrão adotado. Considerando a fórmula geral das ferritas MFe_2O_4 , onde M é um metal, a nomenclatura das amostras adotada neste trabalho suprimiu o sufixo Fe_2O_4 quando a amostra tiver 2 (Mn e Co) ou 3 (Mn, Co e Ni) cátions. Foi incluído terminação com hífen mais o valor do pH utilizado na síntese, bem como as letras A e B se houver necessidade de diferenciar outros fatores (temperatura ou velocidade de agitação).

Tabela 9 - Amostras de ferritas de Manganês-Cobalto elaboradas com suas respectivas estequiometrias e temperaturas de calcinação.

| Amostra | Composição | Condições da síntese | T = 400°C | T = 650°C | T = 900°C | T = 1150°C |
|--|--|-----------------------|---|---|---|--|
| MnFe₂O₄-10 | Mn = 100; Co = 0 | pH10 - 80°C - 2000rpm | MnFe ₂ O ₄ - 10-400 | MnFe ₂ O ₄ - 10-650 | MnFe ₂ O ₄ - 10-900 | MnFe ₂ O ₄ - 10-1150 |
| MnFe₂O₄-12 | MnFe ₂ O ₄ | pH12 - 80°C - 3000rpm | MnFe ₂ O ₄ - 12-400 | MnFe ₂ O ₄ - 12-650 | MnFe ₂ O ₄ - 12-900 | MnFe ₂ O ₄ - 12-1150 |
| Mn_{0.75}Co_{0.25}-10 | Mn = 75; Co = 25 | pH10 - 80°C - 2000rpm | Mn _{0.75} Co _{0.25} - 10 - 400 | Mn _{0.75} Co _{0.25} - 10 - 650 | Mn _{0.75} Co _{0.25} - 10 - 900 | Mn _{0.75} Co _{0.25} - 10 - 1150 |
| Mn_{0.75}Co_{0.25}-12 | Mn _{0.75} Co _{0.25} Fe ₂ O ₄ | pH12 - 90°C - 2000rpm | Mn _{0.75} Co _{0.25} - 12 - 400 | Mn _{0.75} Co _{0.25} - 12 - 650 | Mn _{0.75} Co _{0.25} - 12 - 900 | Mn _{0.75} Co _{0.25} - 12 - 1150 |
| Mn_{0.5}Co_{0.5}-10 | Mn = 50; Co = 50 | pH10 - 80°C - 2000rpm | Mn _{0.5} Co _{0.5} - 10 - 400 | Mn _{0.5} Co _{0.5} - 10 - 650 | Mn _{0.5} Co _{0.5} - 10 - 900 | Mn _{0.5} Co _{0.5} - 10 - 1150 |
| Mn_{0.5}Co_{0.5}-12A | Mn _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄ | pH12 - 80°C - 3000rpm | Mn _{0.5} Co _{0.5} - 12A - 400 | Mn _{0.5} Co _{0.5} - 12A - 650 | Mn _{0.5} Co _{0.5} - 12A - 900 | Mn _{0.5} Co _{0.5} - 12A - 1150 |
| Mn_{0.5}Co_{0.5}-12B | | pH12 - 80°C - 3000rpm | Mn _{0.5} Co _{0.5} - 12B - 400 | Mn _{0.5} Co _{0.5} - 12B - 650 | Mn _{0.5} Co _{0.5} - 12B - 900 | Mn _{0.5} Co _{0.5} - 12B - 1150 |
| Mn_{0.25}Co_{0.75}-10 | | Mn = 25; Co = 75 | pH10 - 80°C - 2000rpm | Mn _{0.25} Co _{0.75} - 10 - 400 | Mn _{0.25} Co _{0.75} - 10 - 650 | Mn _{0.25} Co _{0.75} - 10 - 900 |
| Mn_{0.25}Co_{0.75}-12 | Mn _{0.25} Co _{0.75} Fe ₂ O ₄ | pH12 - 80°C - 3000rpm | Mn _{0.25} Co _{0.75} - 12 - 400 | Mn _{0.25} Co _{0.75} - 12 - 650 | Mn _{0.25} Co _{0.75} - 12 - 900 | Mn _{0.25} Co _{0.75} - 12 - 1150 |
| CoFe₂O₄-10 | Mn = 0; Co = 100 | pH10 - 80°C - 2000rpm | CoFe ₂ O ₄ - 10-400 | CoFe ₂ O ₄ - 10-650 | CoFe ₂ O ₄ - 10-900 | CoFe ₂ O ₄ - 10-1150 |
| CoFe₂O₄-12A | CoFe ₂ O ₄ | pH12 - 90°C - 2000rpm | CoFe ₂ O ₄ - 12A-400 | CoFe ₂ O ₄ - 12A-650 | CoFe ₂ O ₄ - 12A-900 | CoFe ₂ O ₄ - 12A-1150 |
| Co-12B | | pH12 - 80°C-3000rpm | CoFe ₂ O ₄ - 12B-400 | CoFe ₂ O ₄ - 12B-650 | CoFe ₂ O ₄ - 12B-900 | CoFe ₂ O ₄ - 12B-1150 |

4.2.3 – Etapa 3 – Dopagem das ferritas manganês-cobalto com níquel

Nesta etapa de preparação de amostras foram produzidos pós de ferritas de manganês-cobalto dopadas com níquel, ou seja, foi determinada a inclusão de um novo cátion, de níquel. A padronização adotada segue os mesmos critérios estabelecidos na primeira etapa, e a tabela 10 apresenta as amostras produzidas.

As novas ferritas passam a ter a desejada estequiometria tipo $Ni_xMn_{(0,5-x/2)}Co_{(0,5-x/2)}Fe_2O_4$, para $0 < x \leq 0,3$. A inclusão de mais um cátion no grupo de ferrita de Manganês-Zinco foi idealizado com o propósito de obter modificações nas características magnéticas e elétricas finais dos materiais, considerando que o elemento químico níquel pode alterar a rede cristalina.

Esta inclusão de um terceiro cátion da estrutura da ferrita estabelece um acréscimo na dificuldade do trabalho considerando alguns fatores de instabilidade que se encontram presente na estequiometria desejada frente os elementos escolhidos.

Tabela 10 – Amostras de ferritas de Ni-Mn-Co elaboradas com suas respectivas estequiometrias e temperaturas de calcinação.

| Amostra | Composição | Condições da síntese | T = 400°C | T = 650°C | T = 900°C | T = 1150°C |
|--|---|-----------------------|---|--|---|--|
| Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45} - 10 | Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} ·Fe ₂ O ₄ | pH10 - 80°C - 2000rpm | Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} -10-400 | Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} -10-650 | Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} -10-900 | Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} -10-1150 |
| Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45} - 12 | Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} ·Fe ₂ O ₄ | pH12 - 90°C - 3000rpm | Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} -12-400 | Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} -12 -650 | Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} -12-900 | Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} -12-1150 |
| Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4} - 10 | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} ·Fe ₂ O ₄ | pH10 - 80°C - 2000rpm | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -10-400 | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -10-650 | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -10-900 | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -10-1150 |
| Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4} - 12A | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} ·Fe ₂ O ₄ | pH12 - 80°C - 2000rpm | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -12A-400 | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -12A-650 | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -12A-900 | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -12A-1150 |
| Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4} - 12B | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} ·Fe ₂ O ₄ | pH12 - 80°C - 3000rpm | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -12B-400 | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -12B-650 | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -12B-900 | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -12B-1150 |
| Ni_{0,3}Mn_{0,35}Co_{0,35} - 10 | Ni _{0,3} Mn _{0,35} Co _{0,35} ·Fe ₂ O ₄ | pH10 - 80°C - 2000rpm | Ni _{0,3} Mn _{0,35} Co _{0,35} -10-400 | Ni _{0,3} Mn _{0,35} Co _{0,35} -10-650 | Ni _{0,3} Mn _{0,35} Co _{0,35} -10-900 | Ni _{0,3} Mn _{0,35} Co _{0,35} -10-1150 |
| Ni_{0,3}Mn_{0,35}Co_{0,35} - 12 | Ni _{0,3} Mn _{0,35} Co _{0,35} ·Fe ₂ O ₄ | pH12 - 90°C - 3000rpm | Ni _{0,3} Mn _{0,35} Co _{0,35} -10-400 | Ni _{0,3} Mn _{0,35} Co _{0,35} -12-650 | Ni _{0,3} Mn _{0,35} Co _{0,35} -12-900 | Ni _{0,3} Mn _{0,35} Co _{0,35} -12-1150 |

4.2.3 – Etapa 4 – Síntese sem aquecimento para obtenção de ferritas de manganês e de cobalto

Nesta quarta e última etapa foram produzidas duas amostras de ferritas, a primeira tipo MnFe₂O₄ denominada de MnFe-0, e a segunda tipo CoFe₂O₄ denominada de CoFe-0. Ambas foram obtidas por síntese da coprecipitação na temperatura ambiente, sem aquecimento. O objetivo desta etapa é avaliar a condição de se obter ferritas por coprecipitação sem aquecimento da solução aquosa.

4.3 – Preparação das amostras

A preparação das amostras seguiu sempre o mesmo princípio, uma vez definida as estequiometrias desejadas eram feitos os cálculos para se determinar as massas de cada reagente. As massas requeridas foram confirmadas pela utilização de balança analítica modelo AUY220, fabricante Shimadzu.

Em seguida em um Becker com água destilada preaquecida a uma temperatura de 40°C foram adicionados os nitratos em proporções molares determinadas pelos cálculos estequiométricos, e sempre utilizando a mesma ordem de adição, iniciando pelo nitrato de ferro III. Com a utilização de uma placa de aquecimento e agitação magnética a solução sempre se encontrava em cinética de forma a garantir a dissolução dos sais.

Após a adição dos sais dos metais utilizados e a identificação visual da diluição dos mesmos, era feito o acréscimo do agente precipitante até a solução atingir o pH desejado para a amostra conforme tabelas 9 e 10.

As amostras foram produzidas com a utilização de tempo de reação de 60 minutos. Finalizado o tempo de síntese, a solução do becker era colocada em repouso, onde ocorria visivelmente a imediata decantação do pó. O excesso de sobrenadante foi retirado por pipeta de forma facilitar a realização da centrifugação.

Em geral após síntese da coprecipitação existe o indicativo na literatura para realização da filtragem [GAUBEUR et al, 2004], mas neste trabalho considerando o tamanho das partículas e a porosidade dos filtros disponíveis, foi decidido realizar a centrifugação para a separação do pó, associada a lavagem do material separado com a finalidade de retirar a solução líquida adsorvida na superfície das partículas, bem como estabilizar o pH em 7. Foram realizadas em média três lavagens e quatro centrifugações. Foi utilizado pHmetro digital modelo pH21 fabricado pela Hanna para acompanhar a variação do pH da solução durante o processo de produção e obtenção das amostras.

Após o processo de centrifugação, os pós foram secos em estufa a temperatura de 70°C durante período de 24 horas. Considerando que o processo da secagem promove a formação de grandes agregados, todas as amostras foram maceradas e peneiradas em 400 mesh.

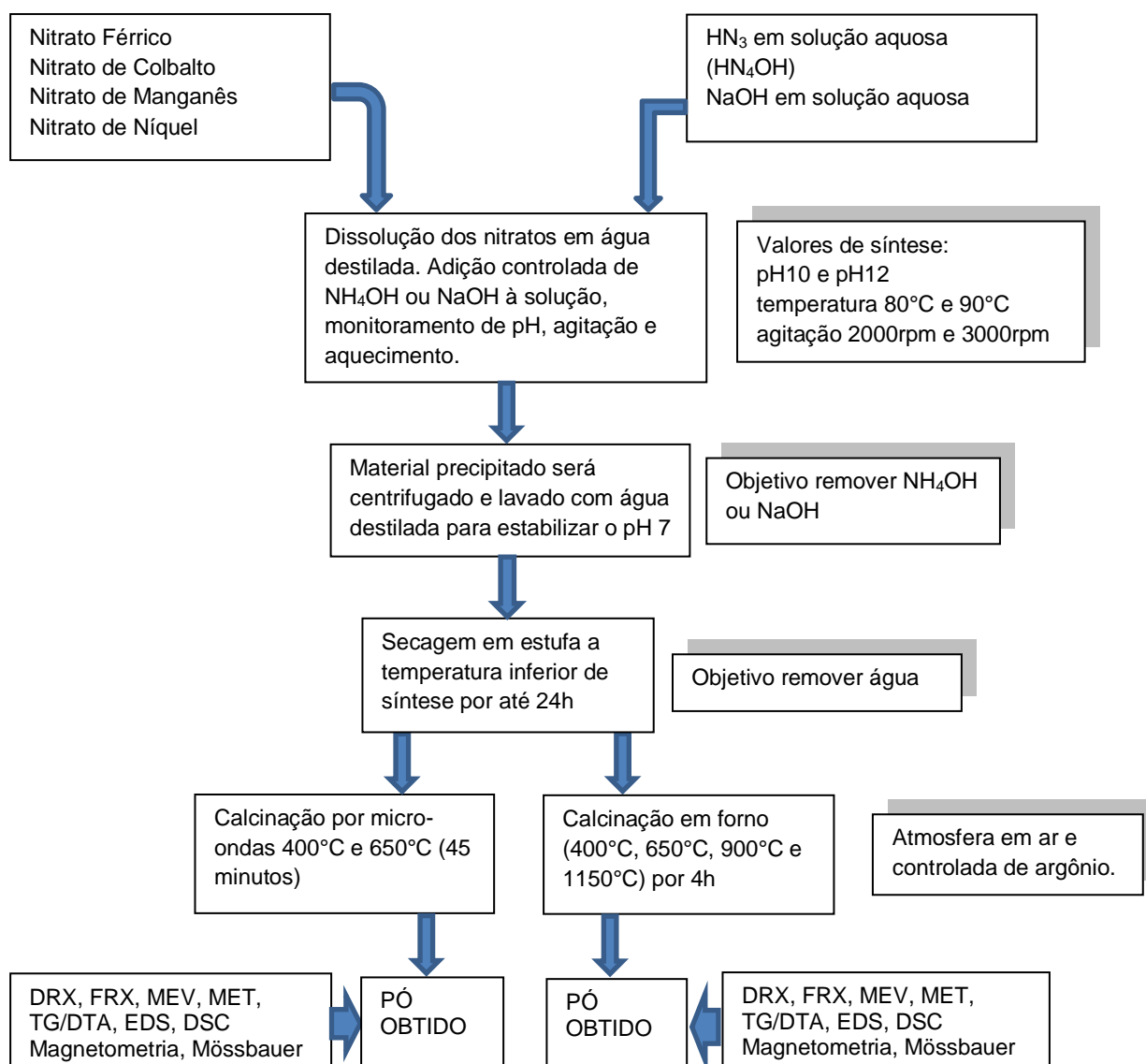
Posteriormente as amostras foram calcinadas normalmente em forno elétrico convencional tipo mufla atmosfera de ar, nas temperaturas de 400°C, 650°C, 900°C e 1150°C, com degrau de aquecimento de 6°C/minuto e permanência 4 horas. Algumas

amostras foram calcinadas em forno de microondas nas temperaturas de 400°C e 650°C, com taxa de aquecimento de 6°C/minuto, com patamar de tratamento de 45 minutos. Com este procedimento foi possível avaliar o desempenho da calcinação por aplicação de microondas em relação ao forno elétrico convencional com atmosfera de ar. Foi testada a calcinação em atmosfera de argônio com objetivo de avaliar a influência da atmosfera no resultado do tratamento térmico.

As calcinações foram feitas nos seguintes fornos: convencional EDG tipo mufla, Tubular EDG com atmosfera de argônio e Microondas. As variações dos fornos utilizados viabilizam a avaliação da influência dos mesmos nos resultados das ferritas obtidas e suas propriedades magnéticas.

Os procedimentos adotados para obtenção dos pós de ferritas por síntese química da coprecipitação estão ilustrados na figura 24.

Figura 24 - Quadro de atividades desenvolvidas em laboratório para obtenção dos pós de ferritas.



As amostras MnFe_2O_4 -12 e CoFe_2O_4 -12B foram realizadas com aplicação do reagente precipitante via gotejamento, com o objetivo de avaliar a influência da técnica sobre as condições do pó após a síntese, bem como do material após aplicação da calcinação nas diversas temperaturas definidas. A velocidade de gotejamento adotado neste trabalho foi de 30 gotas/minuto.

A tabela 11 foi elaborada com os valores percentuais de massa molar dos óxidos presentes na composição das diversas amostras de ferritas de manganês, de cobalto e de manganês-cobalto produzidas neste trabalho, onde é possível observar ocorrência de variação de massa e das proporções dos óxidos por estequiometria da amostra.

Tabela 11 – Massa molar dos óxidos que compõem as ferritas.

| Estequiometria | % MnO | % CoO | % Fe_2O_3 |
|---|---------|----------|---------------------------|
| MnFe_2O_4 | 30,7587 | 0 | 69,2413 |
| $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 22,8770 | 8,180163 | 68,9430 |
| $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 15,1265 | 16,2267 | 68,6468 |
| $\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 7,5024 | 24,1443 | 68,3533 |
| CoFe_2O_4 | 0 | 31,9376 | 68,0624 |

As amostras MnFe-0 (MnFe_2O_4) e CoFe-0 (CoFe_2O_4) foram preparadas pelo mesmo método químico da coprecipitação, porém o processo da síntese ocorreu sem aquecimento, ou seja, as amostras foram produzidas a temperatura ambiente (27°C). Após a precipitação o material obtido foi centrifugado e lavado três vezes para remover impurezas e o agente precipitante, em seguida, as amostras foram secas em estufa a 60°C por mais de 24 horas. Posteriormente as amostras foram calcinadas em forno elétrico tipo mufla marca EDG com atmosfera de ar, na temperatura de 1200°C por 02 horas, a uma taxa de aquecimento de 6°C/min.

4.4 – Caracterizações

4.4.1 – Difractometria por raios X (DRX)

As análises por difratometria de raios-X foram realizadas em difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000 com radiação Cu ($\lambda=1,5406\text{\AA}$), tensão 40kV, corrente de 30mA. As análises realizadas foram feitas por rotina rápida com velocidade de varredura de 5° por minuto e faixa angular de 10° a 80° (2 θ).

O cálculo do percentual de cristalinidade do pó foi realizado a partir dos resultados de DRX, inicialmente com a separação das regiões gráficas de material amorfo e de material cristalino. Com a utilização do *software* OriginPro® 8.5, delimita-se a região de material amorfo pela inclusão da linha de *background*.

A cristalinidade das amostras foi calculada a partir dos difratogramas de raios X. Foi considerada a região pertencente aos limites (10° a 80°) do eixo angular 2θ onde existe a maior parte dos picos cristalográficos. Em seguida, traçou-se uma linha reta entre os ângulos limites escolhidos, definindo o referencial *background* [FAVA, 1980; JIA e RAABE, 2008].

As regiões consideradas amorfas e cristalinas foram então separadas, através de uma linha que conecta os mínimos entre os picos correspondentes às reflexões cristalinas e que apresenta a forma que seria esperada se o material fosse completamente amorfo. Através da integração das áreas entre estas curvas e o *background* foi possível estimar a cristalinidade das amostras [FAVA, 2008].

Utilizou-se o seguinte procedimento no cálculo da porcentagem de cristalinidade:

- Primeiramente foi feito o cálculo da área total do gráfico pela função da integral;
- Em seguida feito cálculo da área da linha de base, que representa a quantidade de material amorfo existente na amostra;
- Realizando a divisão da área da linha de base pela área total, e multiplicando o resultado por 100 encontra-se o percentual amorfo da amostra;
- Por último procedendo a subtração do valor percentual de conteúdo amorfo de 100 (%), obteve-se o valor percentual de cristalinidade da amostra.

4.4.2 – EDX

Para os ensaios e análises de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) utilizou-se o equipamento marca Shimadzu modelo EDX-720. As análises foram realizadas na forma quantitativa.

4.4.3 – MEV e MET

Alguns ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados utilizando microscópio eletrônico de varredura marca Tescan modelo VEGA 3 LMU.

Para algumas amostras os ensaios de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o equipamento Hitachi modelo TM-3000.

Os ensaios de microscopia eletrônica de transmissão foram realizados com o equipamento MET Marca: Jeol, Modelo: JEM 1200EXII Electron Microscope.

4.4.4 – TG/DTA

Os ensaios de termogravimetria foram realizados no equipamento modelo STA 449 F3 Jupiter, fabricante NETZSCH, Software Proteus, com aplicação de atmosfera de argônio.

4.4.5 – BET

Foram realizados ensaios de BET (Brunauer-Emmet-Teller) com objetivo de se obter a dimensão da partícula de algumas amostras. Estes ensaios foram realizados no equipamento NovaWin.

4.4.6 – MAV

As curvas de magnetização foram obtidas em um magnetômetro Princeton Applied Research, modelo 530. As curvas foram obtidas a temperatura ambiente (300 K) sob ação de um campo magnético de até 15 kOe.

4.4.7 – Espectroscopia Mössbauer

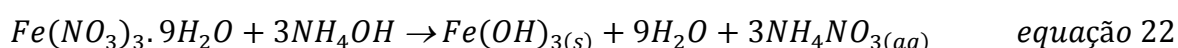
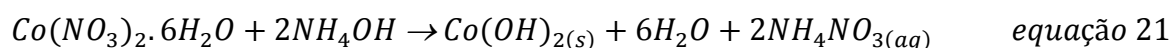
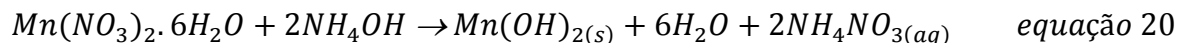
Os ensaios Mössbauer foram realizados por transmissão e com fonte radioativa de ^{57}Co , utilizando o equipamento espectrômetro da Marca Wissel (Germany).

5.1 – Reações químicas na síntese

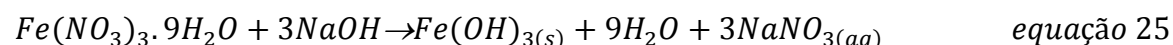
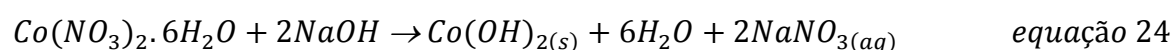
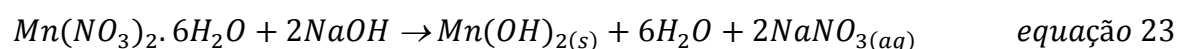
O material obtido exclusivamente pela síntese química da precipitação não se encontra na forma de ferrita. Inicialmente ocorre a formação de uma fase sólida intermediária, composta por hidróxidos e/ou oxihidróxidos dos metais. Esta fase intermediária é formada por partículas coloidais sólidas ou aglomerada, devido a coprecipitação dos cátions metálicos na solução alcalina. O processo de reação do produto intermediário é que promoverá a transformação dos hidróxidos e/ou oxihidróxidos em ferrita [GOLDMAN, 2006; CAMILO, 2004].

Conforme a fundamentação teórica apresentada sobre a formação de ferrita pelo processo químico por coprecipitação segue abaixo as reações idealizadas teoricamente no processo da síntese:

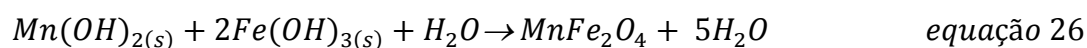
Para aplicação do hidróxido de amônio, se obtém as seguintes equações nas reações:



Para aplicação do hidróxido de sódio, se obtém as seguintes equações nas reações:



Os hidróxidos por motivação de reação do aquecimento no processo apresentam maior energia de ionização e são mutuamente atraídos pelas forças de interação de troca, produzindo as ferritas, que podem ser obtidas em condições estequiométricas, conforme equação 26:



As equações 20 a 26 confirmam os pressupostos teóricos que primeiramente formam-se os hidróxidos dos reagentes, e posteriormente formam-se os grupos de óxidos por serem mais estáveis.

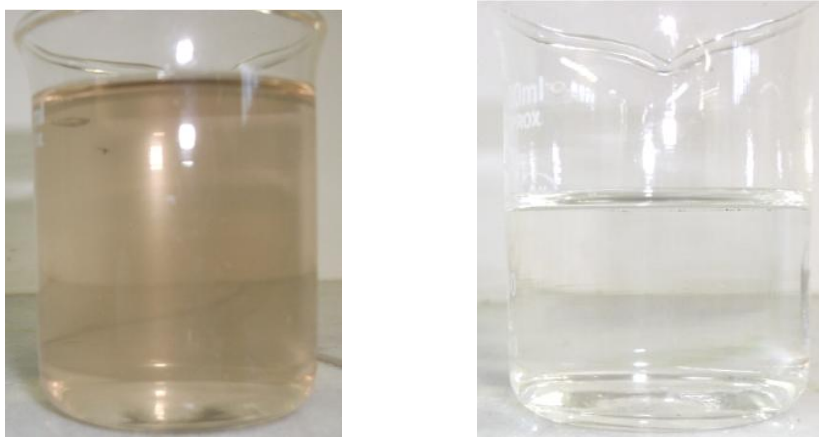
Os cátions do grupo III são conhecidos como grupo do sulfeto de amônio, pois todos precipitam como hidróxido ou sulfetos em solução saturada de sulfeto de hidrogênio na presença de amônia e cloreto de amônio ou solução de sulfeto de amônio 1,2. Os cátions deste grupo são: Fe^{3+} e Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} .

Cobalto: O cobalto forma compostos no estado de oxidação Co^{+2} (cobaltoso) e Co^{+3} (cobáltico). No estado Co^{+2} ele forma sais simples estáveis e no estado Co^{+3} forma sais complexos estáveis. Seus sais são coloridos, sendo que o cobaltoso de cor avermelhado ou azul, dependendo do grau de hidratação. Os íons complexos cobálticos apresentam uma grande variedade de cor.

Manganês: O manganês forma compostos nos estados de oxidação +2, +3, +4, +6 e +7, sendo mais comuns os estados +2, +4 e +7. Os compostos de manganês no estado +7 (permanganatos) são fortes agentes oxidantes e coloridos.

Para analisar a rota da síntese química da coprecipitação foram realizadas primeiras sínteses de teste com a utilização da amônia hidratada ou hidróxido de amônio (NH_4OH) e do hidróxido de sódio (NaOH) como reagentes precipitantes, que na avaliação final o hidróxido de amônio não produziu material de qualificação cristalina e propriedades magnéticas desejadas. O sobrenadante resultante da aplicação do hidróxido de amônio apresentou cor turva em tom de marrom, o que representa perda de material reagente (íons metálicos de ferro e/ou manganês), conforme apresentado na figura 25.

Figura 25 – Sobrenadantes resultantes das sínteses com hidróxido de amônio (à esquerda) e hidróxido de sódio.



Nas publicações das pesquisas de MARINS (2005) e RIBEIRO (2008) também são feitos registros de perda da estequiometria das ferritas obtidas quando da utilização de hidróxido de amônio como agente precipitante. E atribuem este fato à lixiviação provocada pelo hidróxido de amônio.

Com a utilização do hidróxido de sódio (NaOH) o pó obtido apresentou pela análise de difratometria de raios X elevado grau de organização de planos cristalinos, conseqüentemente, uma elevada cristalinidade, e a coloração uniformemente preta, o que indica a formação de ferrita de manganês, a qual possui propriedades magnéticas. O sobrenadante produzido ao final da síntese com a utilização do hidróxido de sódio como agente precipitante apresentou total transparência e limpidez (Figura 25). Assim, pode-se inferir que o hidróxido de sódio não gera perdas nos materiais reagentes.

Os dados obtidos neste trabalho permitem estabelecer que a agitação e o aquecimento da solução aquosa da síntese aceleram o processo da precipitação e evita que a lentidão do adicionamento promova a formação de partículas maiores, mantém a homogeneidade do tamanho das partículas [FAVA,1980].

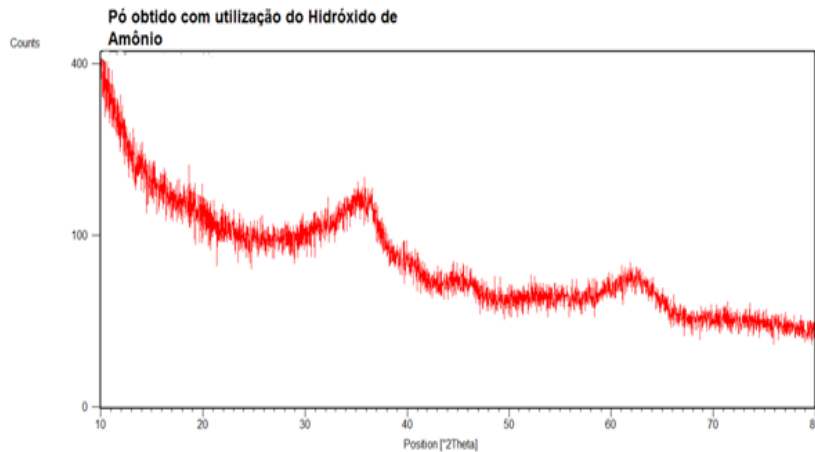
5.2 – Resultados obtidos por Difratometria de Raios-X (DRX)

Os resultados obtidos pelas análises de difratometria de raios-X permitiram avaliar as condições de cristalinidades das ferritas em pó produzidas, as fases existentes, bem como avaliar a ocorrência de transformações de fases ocorridas quando da aplicação de tratamento térmico dos pós de ferritas obtidos neste trabalho.

Foram feitos ensaios de DRX nas duas amostras de ferritas de manganês obtidas inicialmente com o objetivo de testar e avaliar o comportamento dos agentes precipitantes conforme estabelecido no item 5.1.

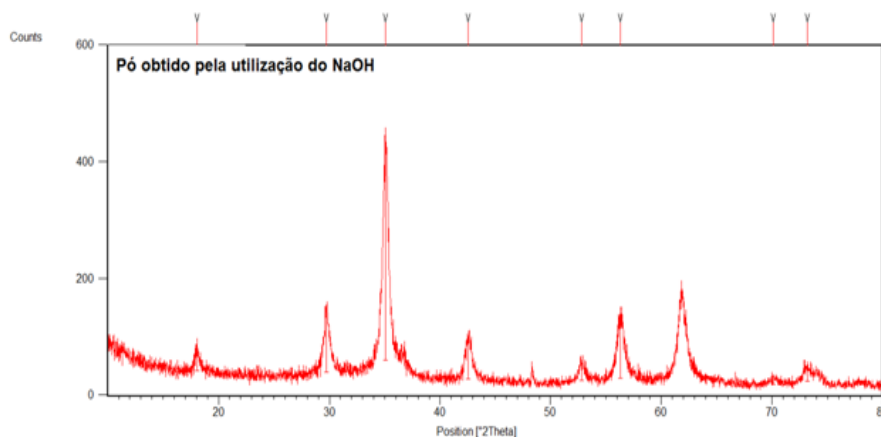
Para a primeira amostra que foi obtida via a síntese por coprecipitação com utilização de amônia hidratada ou hidróxido de amônio (NH₄OH), obteve-se o difratograma apresentado na figura 26. Analisando o difratograma é possível estabelecer pela amplitude elevada e dispersa da linha de *background* e dos reduzidos pico planares, que o material obtido não apresenta um padrão de organização de planos cristalinos satisfatório, caracterizado pela ausência de picos perfeitamente identificados. O difratograma apresenta linhas largas sem definição de referência angular precisa, logo, o material fica caracterizado como amorfo.

Figura 26 - Difratoograma do pó obtido pela utilização do NH_4OH .



A segunda amostra de pó obtida pela síntese com aplicação do hidróxido de sódio (NaOH) como reagente precipitante, indicou pelo ensaio de DRX a formação de ferrita de manganês, o difratoograma é apresentado na figura 27. Pode-se perceber que com a utilização do NaOH o pó obtido apresenta uma significativa fração de estrutura cristalina, com picos perfeitamente definidos e suas respectivas posições angulares.

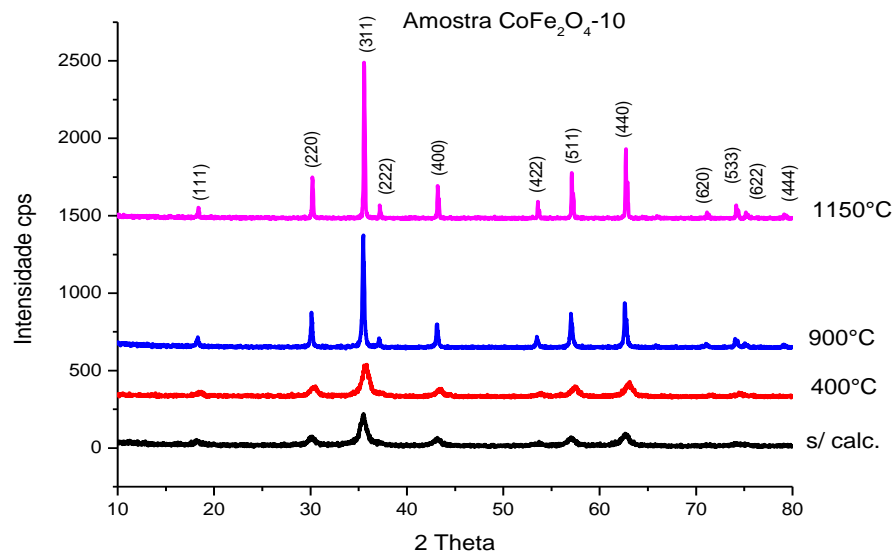
Figura 27 - Difratoograma do pó obtido pela utilização do NaOH .



As amostras $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-12B}$ foram sintetizadas com a mesma estequiometria, porém foi estabelecido dois valores distintos de pH (10 e 12, respectivamente) e de velocidade de agitação. A variação do pH e velocidade de agitação não produziram resultados visíveis pelos ensaios de difratometria de raios X, seja para as amostras do pó precipitado, seja para as amostras após calcinação.

A figura 28 ilustra a sequência dos difratogramas da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ frente à aplicação do tratamento térmico. Não existe formação de fases de hematita ou óxidos derivados dos componentes da amostra.

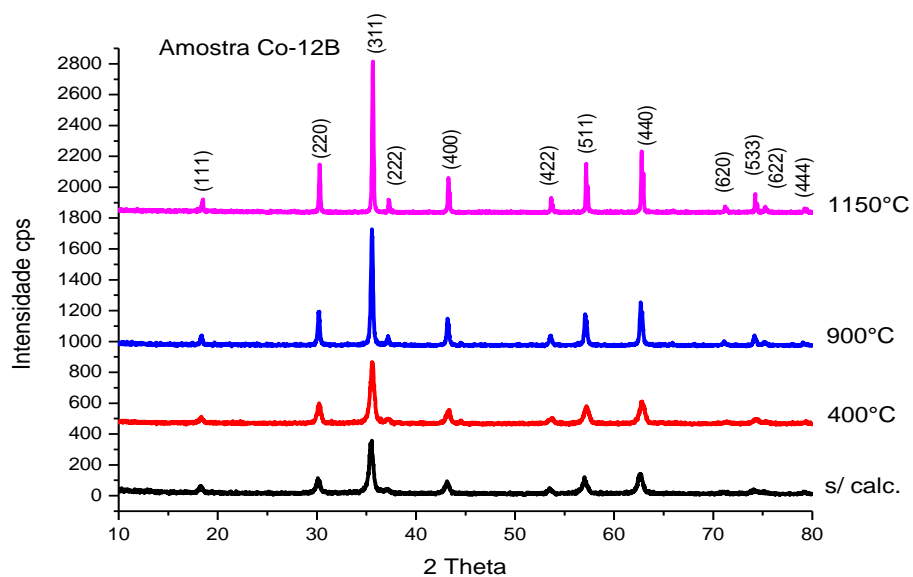
Figura 28 – Difratomogramas da evolução tratamento térmico da amostra CoFe_2O_4 -10.



A figura 29 ilustra a sequência dos difratogramas da amostra CoFe_2O_4 -12B, que apresenta um crescimento na organização dos planos cristalinos, conseqüentemente, o aumento no grau de cristalinidade quando aplicado o tratamento térmico na indica na figura 29.

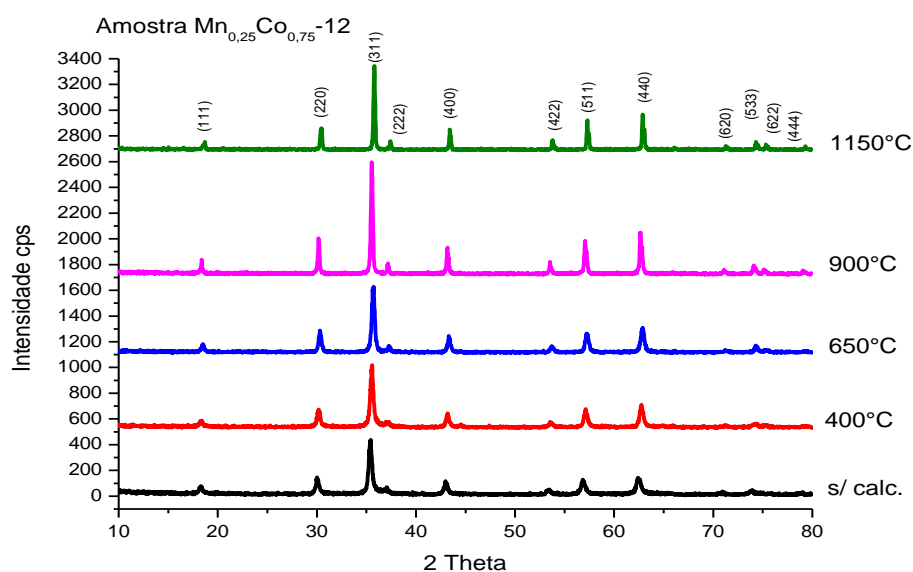
Verifica-se que não ocorreu formação de hematita, nem de óxidos secundários. Os resultados de DRX das amostras CoFe_2O_4 -10 e CoFe_2O_4 -12B estão coerentes com os resultados obtidos por KUMAR et al (2013).

Figura 29 – Difratomogramas da evolução tratamento térmico da amostra CoFe_2O_4 -12B.



Na figura 30 é ilustrada a sequência de difratogramas obtidos para a amostra $Mn_{0,25}Co_{0,75}-12$ nas condições: sem calcinação (s/ calc) e calcinada nas temperaturas de 400°C, 650°C, 900°C e 1150°C, em forno elétrico convencional com atmosfera de ar. Pelos difratogramas apresentados é possível identificar que a amostra $Mn_{0,25}Co_{0,75}-12$ teve um excelente comportamento de estabilidade de fase, conservando os planos cristalinos apresentados após a síntese até a última temperatura de calcinação. Este material não apresenta a formação de fases ou óxidos secundários.

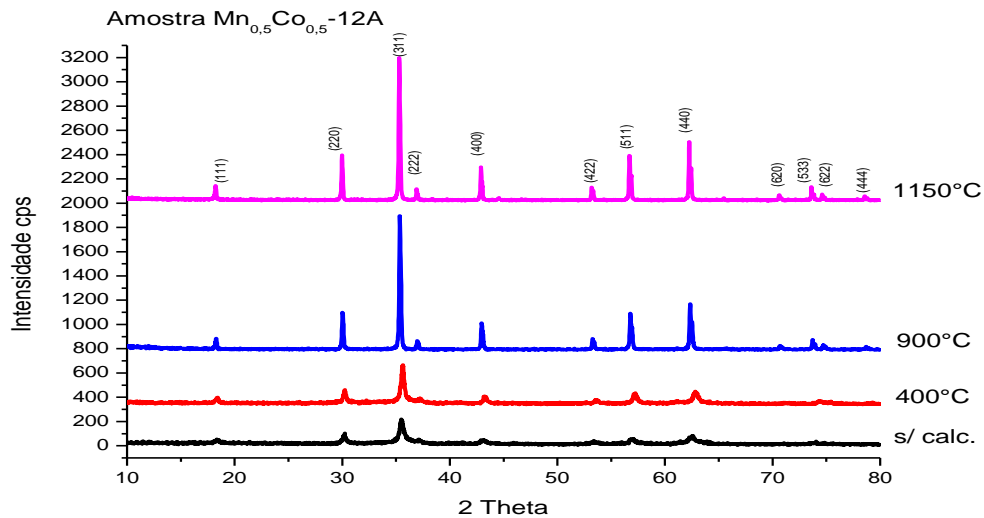
Figura 30 – Difratogramas da evolução tratamento térmico da amostra $Mn_{0,25}Co_{0,75}-12$.



As sequências dos difratogramas ilustrados nas figuras 28 a 31 revelam o aumento do fator de organização dos planos cristalinos, os quais diretamente representam a cristalinidade, e isto decorre pela aplicação do processo de calcinação. Nas figuras 28 a 31 estão indicados os planos cristalinos (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (622) e (444), os quais pertencem ao sistema cristalino tipo espinélio, grupo $Fd3m$.

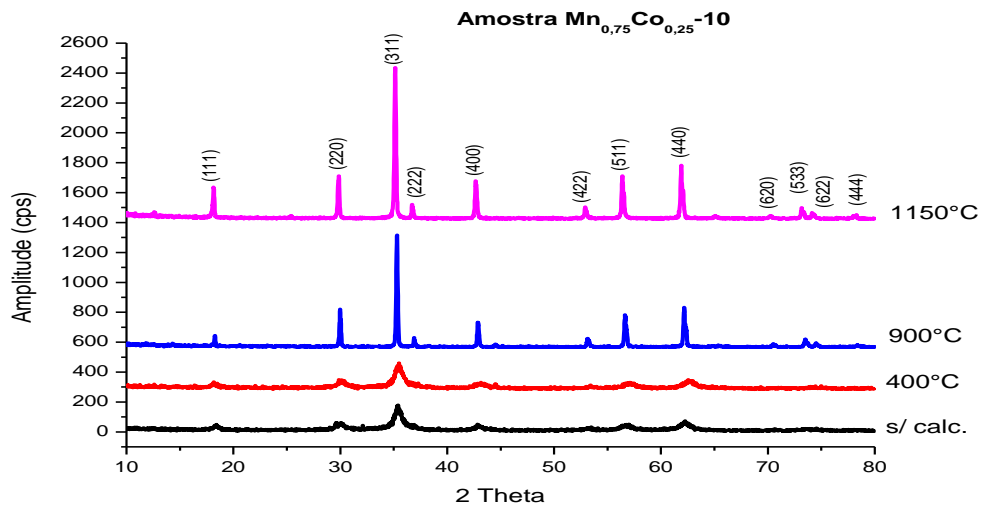
A figura 31 ilustra a sequência dos difratogramas da amostra $Mn_{0,5}Co_{0,5}-12A$. Da mesma forma a evolução da organização da rede cristalina e seus respectivos planos do material frente a aplicação do tratamento térmico ocorre sem apresentar formação de fases de hematita ou óxidos derivados dos componentes da amostra. A amostra $Mn_{0,5}Co_{0,5}-12A$ apresenta um grau de cristalinidade elevado.

Figura 31 – Difratogramas da evolução da ferrita pelo tratamento térmico para amostra Mn_{0,5}Co_{0,5}-12A.



A figura 32 ilustra os difratogramas da amostra Mn_{0,75}Co_{0,25}-10 (Mn_{0,75}Co_{0,25}Fe₂O₄) que apresentou pelo tratamento térmico aplicada evolução da cristalinidade, e não apresentou formação de fases de hematita, magnetita ou óxidos secundários.

Figura 32 – Difratogramas da evolução da ferrita pelo tratamento térmico para amostra Mn_{0,75}Co_{0,25}-10.



A partir da análise dos resultados obtidos nos ensaios de DRX das amostras da tabela 10 fica evidenciado que após a sinterização as amostras apresentaram um grau de cristalinidade a partir de 60%, verifica-se ainda que o fator de organização cristalino aumenta à medida que se eleva o valor da temperatura utilizado na calcinação.

O acréscimo do grau de cristalinidade está relacionado à volatilização da água que estava retida nas fronteiras de grãos e poros da estrutura, como também da transformação do material amorfo, que se encontrava impregnado no pó, em fases de ferrita. A tabela 12 apresenta os dados calculados dos percentuais de cristalinidade das amostras, da qual se pode analisar a variação da cristalinidade conforme o tratamento térmico aplicado. A metodologia para realização dos cálculos dos percentuais de cristalinidade das amostras se encontra apresentada no capítulo 5.

Tabela 12 - Evolução da cristalinidade do material conforme tratamento térmico.

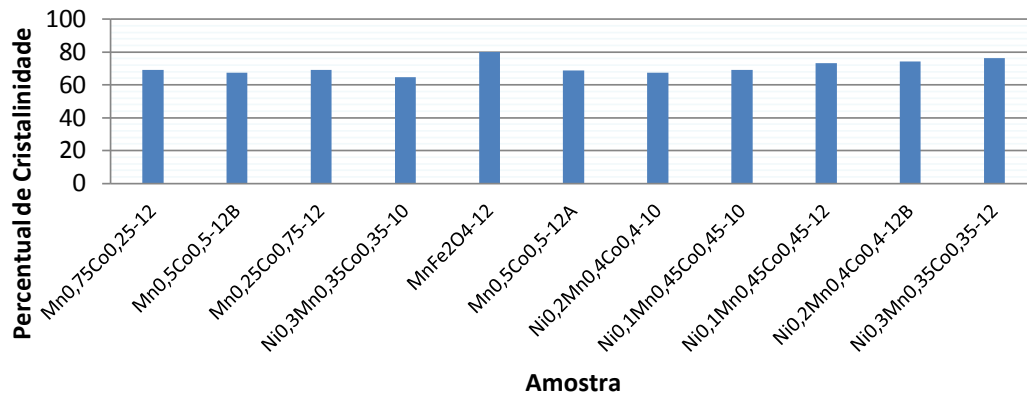
| Amostra | Composição | Precipitado | 400°C | 650°C | 900°C | 1150°C |
|---|---|-------------|-------|-------|-------|--------|
| MnFe₂O₄-12 | MnFe ₂ O ₄ | 80,02 | 86,3 | 91,18 | 93,11 | 98,63 |
| Mn_{0,75}Co_{0,25}-12 | Mn _{0,75} Co _{0,25} Fe ₂ O ₄ | 69,2 | 84,93 | 87,2 | 96,67 | 97,4 |
| Mn_{0,5}Co_{0,5}-12^a | Mn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄ | 68,92 | 82,8 | 90,87 | 97,46 | 98,16 |
| Mn_{0,5}Co_{0,5}-12B | | 67,3 | 83,9 | 88,63 | 98,79 | 99,16 |
| Mn_{0,25}Co_{0,75}-10 | Mn _{0,25} Co _{0,75} Fe ₂ O ₄ | 60,6 | 64,91 | 80,37 | 95,29 | 98,02 |
| Mn_{0,25}Co_{0,75}-12 | | 69,2 | 83,1 | 89,63 | 95,95 | 96,8 |
| CoFe₂O₄-12B | CoFe ₂ O ₄ | 67,8 | 74,5 | 80,3 | 94,3 | 95,6 |
| Ni_{0,25}Mn_{0,75}Co_{0,25}-10 | Ni _{0,25} Mn _{0,75} Co _{0,25} Fe ₂ O ₄ | 64,65 | 75,65 | 84,72 | 98,16 | 99,18 |
| Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}-10 | Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} Fe ₂ O ₄ | 69,09 | 76,4 | 78,04 | 96,54 | 97,02 |
| Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}-12 | Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} Fe ₂ O ₄ | 73,15 | 75,27 | 92,55 | 98,57 | 99,13 |
| Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4}-10 | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} Fe ₂ O ₄ | 67,4 | 70,44 | 83,2 | 97,07 | 98,2 |
| Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4}-12B | | 74,4 | 81,25 | 87,59 | 96,04 | 98,77 |
| Ni_{0,3}Mn_{0,35}Co_{0,35}-12 | Ni _{0,3} Mn _{0,35} Co _{0,35} Fe ₂ O ₄ | 76,34 | 79,29 | 84,03 | 96,75 | 98,09 |

A figura 33 apresenta o diagrama de Pareto referente à cristalinidade percentual do pó precipitado das amostras constantes da tabela 12. O valor médio percentual de cristalinidade das amostras foi de 70,88%.

É possível que a velocidade de agitação da solução em 3000 rpm tenha favorecido para que algumas amostras tenham apresentado maior índice de cristalinidade, como por exemplo, a amostra MnFe₂O₄-12.

Considerando amostras de mesma estequiometria (Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4}-10 e Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4}-12B) que foram sintetizadas com pH diferentes o material precipitado apresentou diferença significativa no pó precipitado, porém a partir da calcinação na temperatura de 900°C a diferença não é representativa.

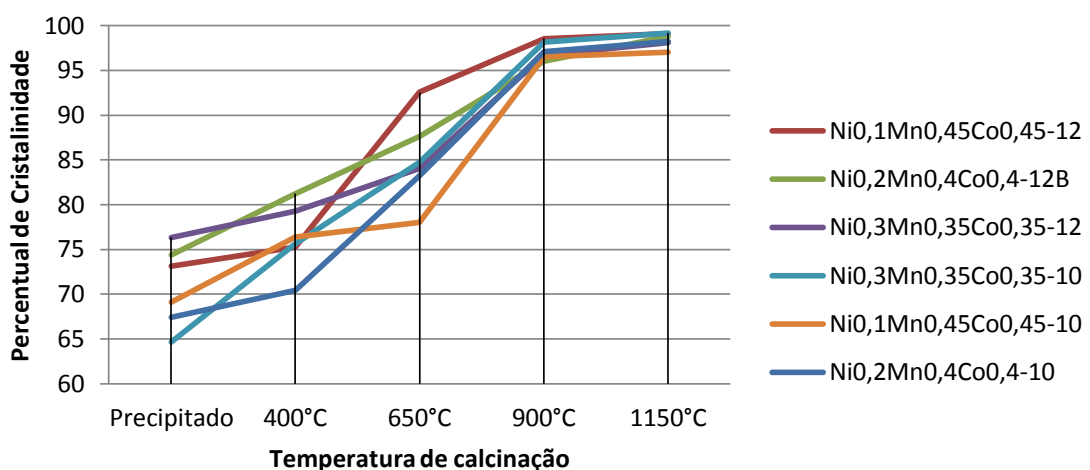
Figura 33 – Gráfico do percentual de cristalinidade dos precipitados.



A figura 34 ilustra o crescimento da taxa de cristalinidade das amostras de ferritas manganês-cobalto dopadas com níquel, de acordo com os dados apresentados na tabela 10. Ressalvando que as calcinações foram realizadas em forno convencional tipo mufla com atmosfera de ar.

É possível verificar que o limite de cristalinidade já é praticamente obtido para todas as amostras quando da aplicação da temperatura de calcinação de 900°C. As taxas de crescimento de cristalinidade entre as temperaturas de 900°C e 1150°C para as amostras avaliadas são menor que 1%. A partir desta constatação pode-se inferir que as características magnéticas de dependência extrínseca são alcançadas a temperatura de calcinação em torno de 1000°C. Este resultado concorda com o reportado por SANTOS et al (2012) e MENEZES et al (2012).

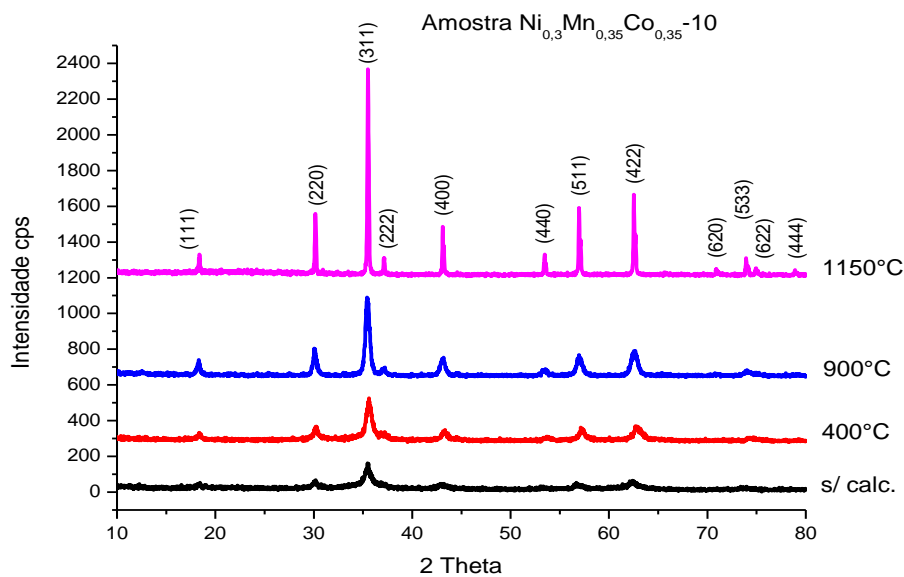
Figura 34 – Gráfico da evolução da cristalinidade das amostras com níquel.



Pode-se verificar que apesar das amostras Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}-10 e Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}-12 seguirem caminhos de cristalização distintos das demais amostras, todas se aproximam em valores percentuais de cristalinidade na temperatura de 900°C.

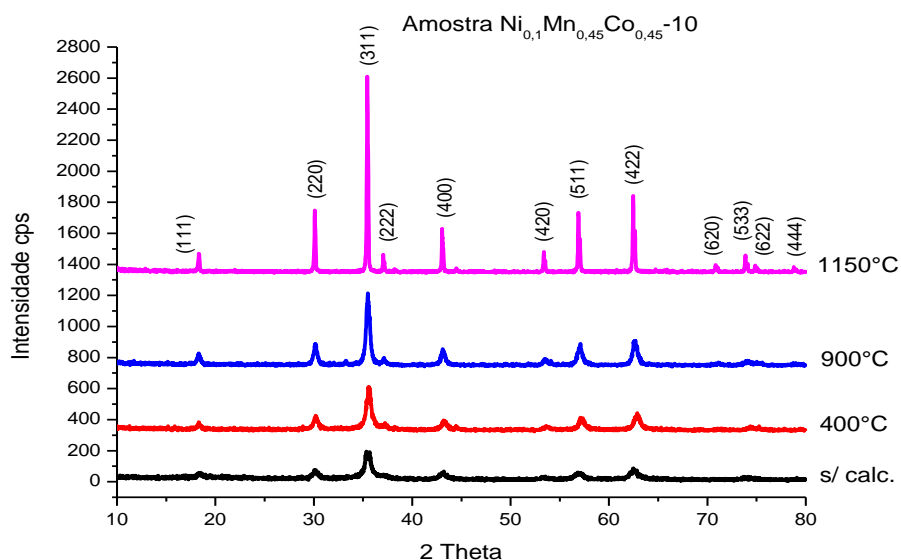
Os gráficos a seguir apresentam os difratogramas de raios-x das amostras de ferritas de manganês-cobalto dopado com níquel, segundo a condição estequiométrica tipo $Ni_xMn_{(0,5-x/2)}Co_{(0,5-x/2)}Fe_2O_4$, para $0 < x \leq 0,3$. A figura 35 apresenta o conjunto de difratogramas da amostra $Ni_{0,3}Mn_{0,35}Co_{0,35}-10$, que sugere a inexistência de surgimento fases secundárias, formação de hematita ou óxidos secundários. O difratograma a $1150^\circ C$ revela o elevado nível de cristalinidade.

Figura 35 – Difratogramas da evolução tratamento térmico da amostra $Ni_{0,3}Mn_{0,35}Co_{0,35}-10$.



Em condições de similaridade, a figura 36 apresenta o conjunto de difratogramas da amostra $Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}-10$ que revelam fase única para a amostra, sem a formação de óxidos secundários e hematita.

Figura 36 – Difratogramas da evolução tratamento térmico da amostra $Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}-10$.



As figuras 37 e 38 trazem os conjuntos dos difratogramas das amostras $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-12B}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,35}\text{Co}_{0,35}\text{-12}$, respectivamente. Pode-se verificar que devido a aplicação da calcinação estas amostras apresentaram expressiva evolução da cristalinidade, e não ocorreu a formação de óxidos secundários ou hematita. Observando-se ainda, que a amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-12B}$ apresentou maior intensidade dos picos nos respectivos planos cristalinos.

Figura 37 – Difratogramas da evolução tratamento térmico da amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-12B}$.

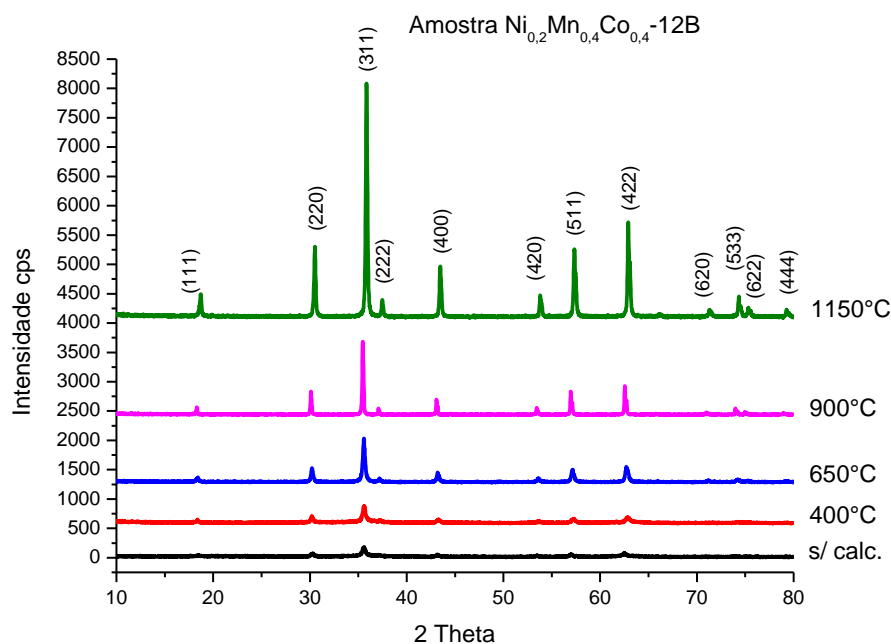
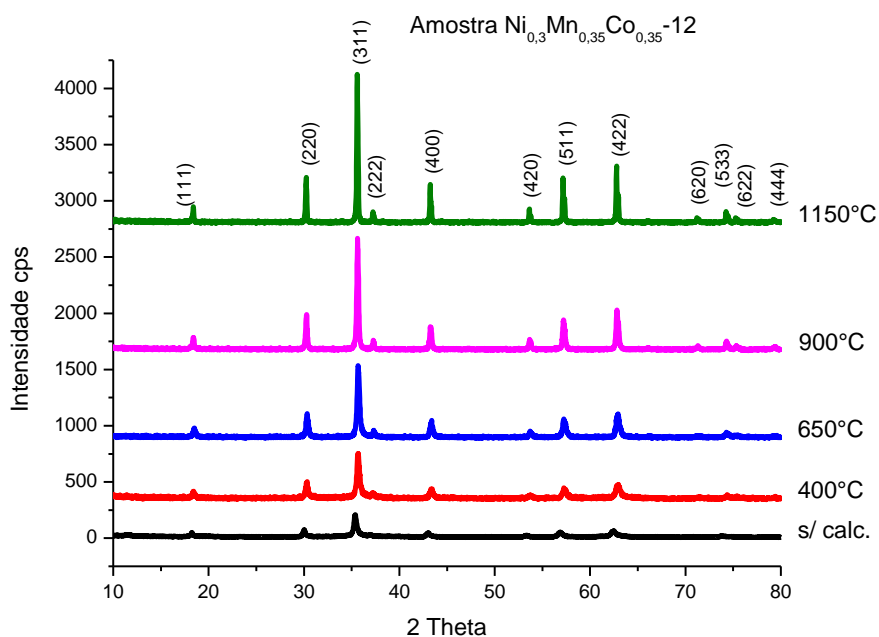


Figura 38 – Difratogramas da evolução tratamento térmico da amostra $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,35}\text{Co}_{0,35}\text{-12}$.



Neste trabalho outro fator testado para na obtenção e processamento dos pós de ferritas foi a calcinação por forno de microondas, com o objetivo de comparar e verificar os resultados obtidos. O processo da calcinação por via de microondas difere em muito do forno convencional elétrico, neste último o tratamento térmico ocorre pela transferência de calor das camadas mais externas do material para as camadas mais internas [THRIDANDAPANI et al, 2011; FUKUSHIMA et al, 1995]. O feixe de microondas penetra em toda a estrutura do material, possibilitando a calcinação como um todo e de forma homogênea, permitindo a obtenção dos resultados esperados de forma mais eficiente e rápida [MUKHOPADHYAY, 2001; CHATTERJEE et al, 1998].

As figuras 39, 40, 41 e 42 ilustram os difratogramas das amostras $Mn_{0,5}Co_{0,5}-12B-650MO$ e $Mn_{0,5}Co_{0,5}-12B-400MO$, $Mn_{0,25}Co_{0,75}-10-650MO$ e $Mn_{0,25}Co_{0,75}-10-400MO$, $Ni_{0,3}Mn_{0,35}Co_{0,35}-10-650MO$ e $Ni_{0,3}Mn_{0,35}Co_{0,35}-10-400MO$, e as amostras $Mn_{0,5}Co_{0,5}-12A-650MO$ e $Mn_{0,5}Co_{0,5}-12A-400MO$, respectivamente.

Figura 39 – Difratogramas das amostras $Mn_{0,5}Co_{0,5}-12B-650MO$ e $Mn_{0,5}Co_{0,5}-12B-400MO$.

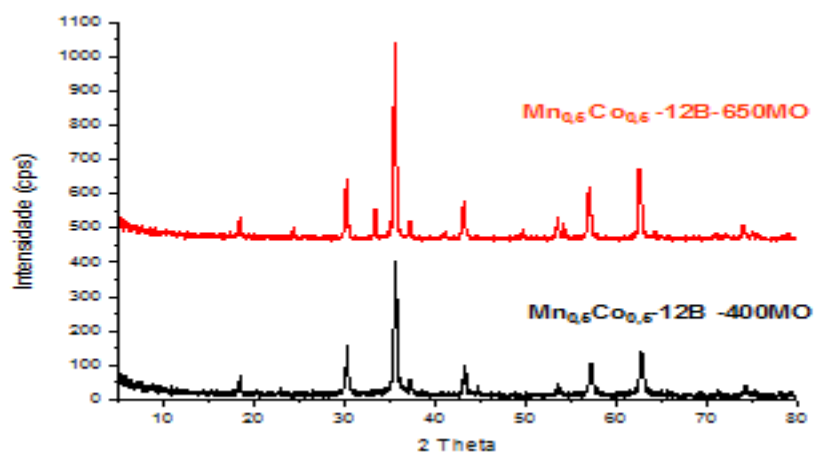


Figura 40 – Difratogramas das amostras $Mn_{0,25}Co_{0,75}-10-650MO$ e $Mn_{0,25}Co_{0,75}-10-400MO$.

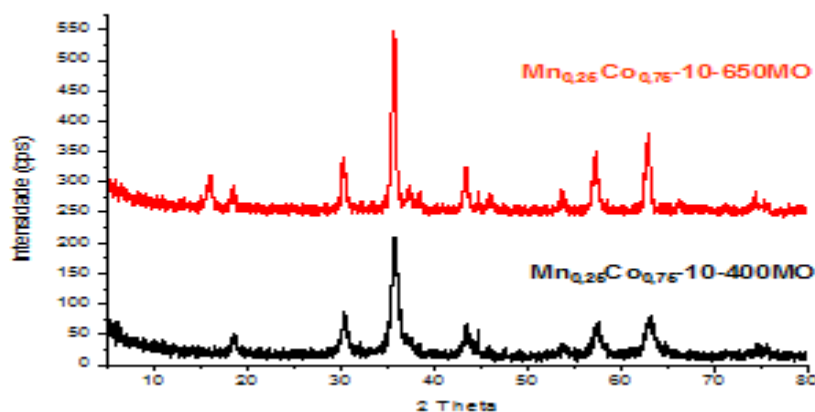


Figura 41 – Difratomogramas das amostras $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,35}\text{Co}_{0,35}\text{-10-650MO}$ e $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,35}\text{Co}_{0,35}\text{-10-400MO}$.

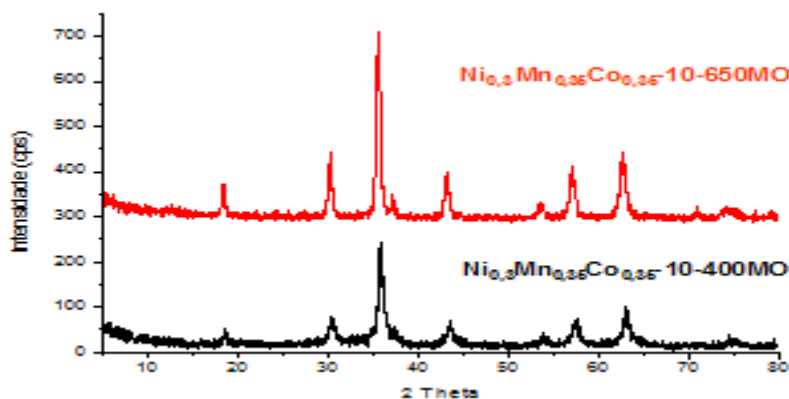
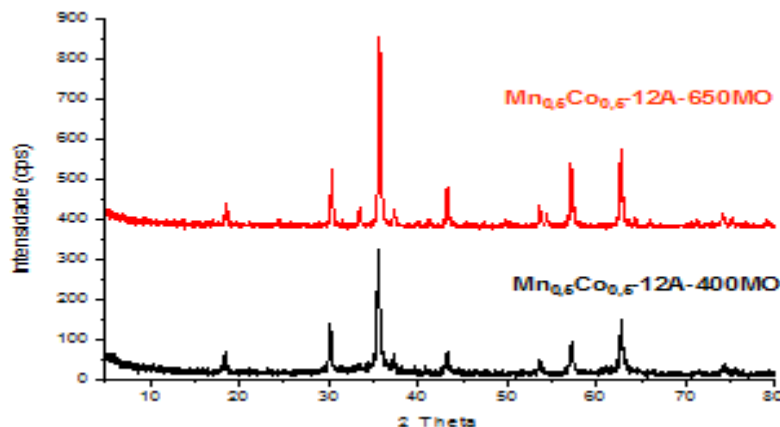


Figura 42 – Difratomogramas das amostras $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-12A-650MO}$ e $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-12A-400MO}$.

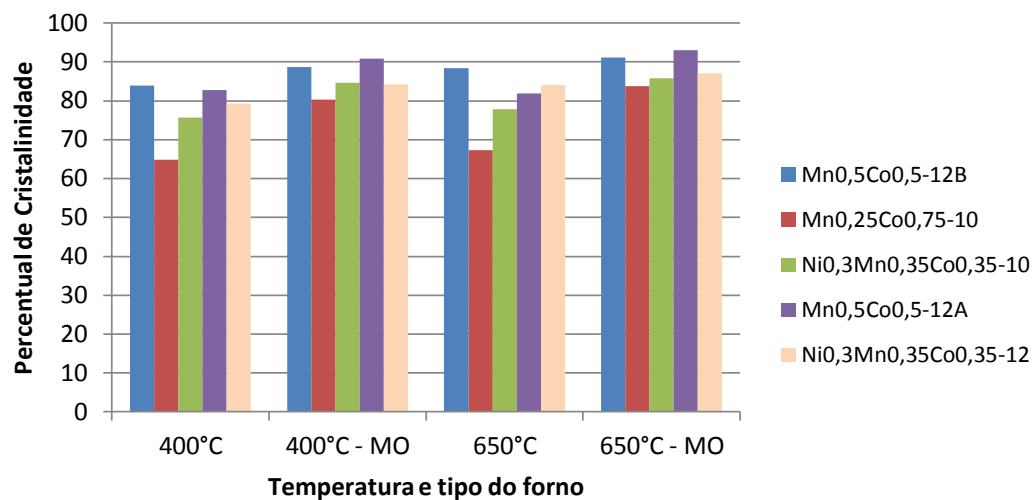


Os dados de cristalinidades obtidos a partir dos difratogramas de raios X de amostras calcinadas em forno convencional tipo mufla e forno de microondas (MO) estão indicados na tabela 13. Estes dados se encontram no diagrama de Pareto da figura 43, no qual o eixo vertical representa o percentual de cristalinidade do pó.

Tabela 13 – Comparação da cristalinidade de ferritas em decorrência do tratamento térmico em forno convencional e forno microondas (MO).

| Amostra | 400°C | 400°C - MO | 650°C | 650°C - MO |
|---|-------|------------|-------|------------|
| $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-12B}$ | 83,9 | 88,37 | 88,63 | 91,15 |
| $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-12A}$ | 82,8 | 81,96 | 90,87 | 93,02 |
| $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$ | 76,4 | 72,02 | 78,04 | 78,98 |
| $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$ | 75,27 | 86,26 | 92,55 | 92 |
| $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-10}$ | 70,44 | 74,6 | 83,2 | 84,17 |
| $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-12B}$ | 81,25 | 80,24 | 87,59 | 92,94 |
| $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,35}\text{Co}_{0,35}\text{-10}$ | 75,65 | 77,88 | 84,72 | 85,83 |
| $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,35}\text{Co}_{0,35}\text{-12}$ | 79,29 | 84,17 | 84,03 | 87,06 |

Figura 43 – Diagrama comparativo das calcinações em forno microondas (MO) e forno convencional tipo mufla.

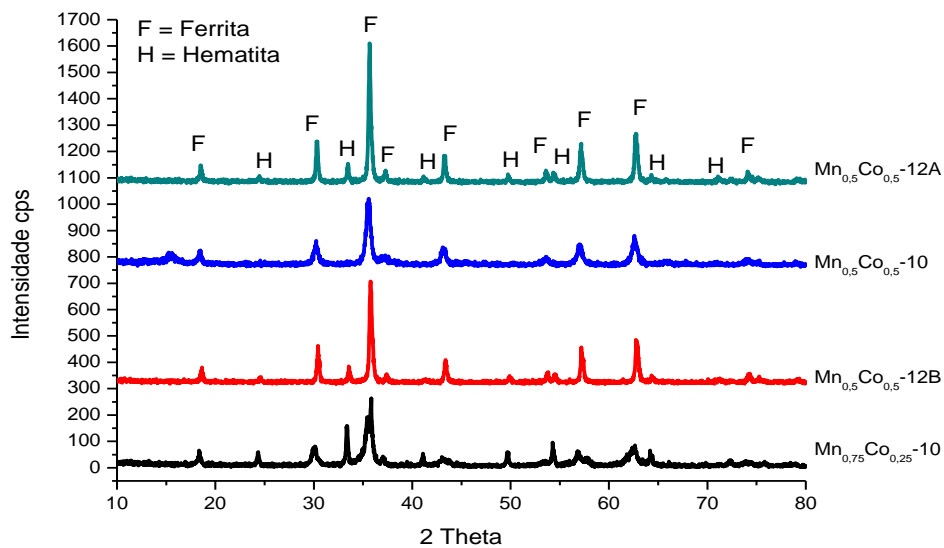


Todas as amostras calcinadas em forno microondas (MO) foram tratadas no tempo de 45 (quarenta e cinco) minutos nas temperaturas de 400°C e 650°C, de forma a permitir a comparação entre os tratamentos térmicos. Analisando o gráfico comparativo da calcinação em forno microondas e elétrico é possível verificar que em todas as amostras o nível de cristalinidade obtido foi maior com o tratamento térmico por forno de microondas para mesmos patamares de temperatura, e este efeito foi obtido em aproximadamente um quinto do tempo utilizado no forno elétrico.

Os ensaios de difração de raios X revelaram que diversas amostras calcinadas na temperatura de 650°C, tanto em forno convencional como em forno de microondas, sofreram variações na composição de fases e conseqüentemente alterações na sua rede cristalina, poucas em temperatura de 450°C e outras de menor ocorrência para temperatura de calcinação de 900°C.

Na figura 44 os difratogramas das amostras Mn_{0,5}Co_{0,5}-12A, Mn_{0,5}Co_{0,5}-10, Mn_{0,5}Co_{0,5}-12B e Mn_{0,75}Co_{0,25}-10 calcinadas em forno convencional tipo mufla indicam o aparecimento de picos de hematita. De acordo com o reportado na literatura por KELUSKARA et al (2006) e LIN (1996) é possível atribuir que as ferritas podem a depender dos elementos químicos utilizados como cátions de dopagem causar aparecimento de picos de hematita devido a falta de controle da concentração de O₂, quando do tratamento térmico na faixa de 400°C a 900°C e no período de resfriamento. Estes dados podem revelar que quanto maior a concentração cátions de manganês na ferrita, maior será a possibilidade do desequilíbrio estequiométrico final.

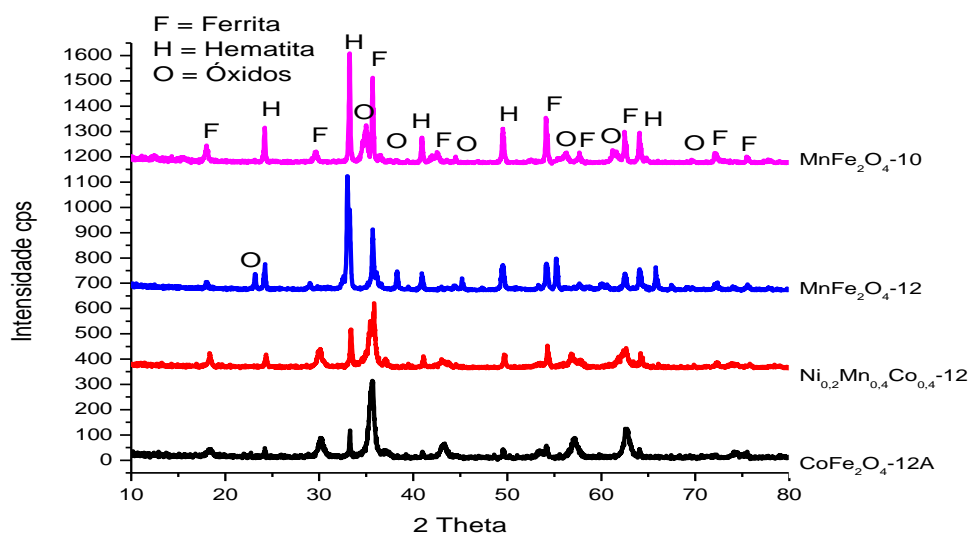
Figura 44 – Difratogramas das amostras calcinadas a 650°C, com picos de hematita.



A figura 45 apresenta os difratogramas das amostras MnFe₂O₄-10, MnFe₂O₄-12, CoFe₂O₄-12A e Mn_{0,75}Co_{0,25}-12, calcinadas em forno convencional tipo mufla, que foram afetadas pela ocorrência da formação de óxidos e hematita, cujas fases se encontram identificadas por H (hematita) e O (óxidos diversos) nos picos revelados nos difratogramas.

Alguns autores PESSOA (2009) e MARINS (2005) em suas publicações acadêmicas e científicas registraram a ocorrência de picos de hematita e óxidos nos seus experimentos, fato justificado pela instabilidade existente para o manganês quando aquecido a uma faixa de 600°C a 1000°C.

Figura 45 – Difratogramas das amostras calcinadas a 650°C que apresentam fases indesejadas.

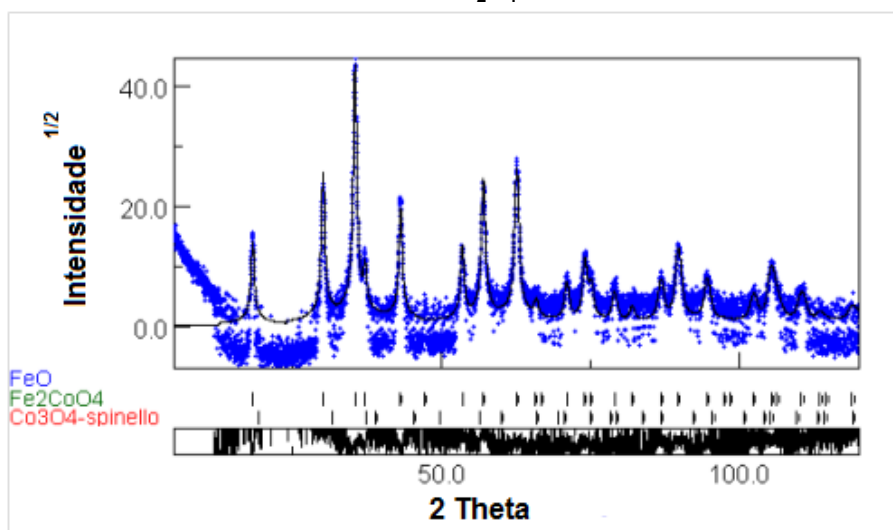


Para melhor análise das fases existentes e dos parâmetros de rede, algumas amostras foram refinadas pelo método Rietveld. Após a realização da varredura por raios-X foi aplicada a análise dos dados através da utilização do software MAUD, cujos resultados aprimoram as caracterizações estruturais das ferritas produzidas.

A figura 46 apresenta o resultado do refinamento por Rietveld aplicado à amostra CoFe_2O_4 -12B, no qual os pontos em azul são os dados obtidos no ensaio por DRX, a linha cheia representa o resultado final do refinamento, e o quadro inferior indica o resíduo do refinamento.

Para o refinamento da amostra CoFe_2O_4 -12B foram usadas as referências cristalográficas dos seguintes compostos: CoFe_2O_4 (carta 5910063), FeO (carta 9009766) e Co_3O_4 (carta 9005896). Os resultados obtidos pelo refinamento desta amostra estão na tabela 14, página 74.

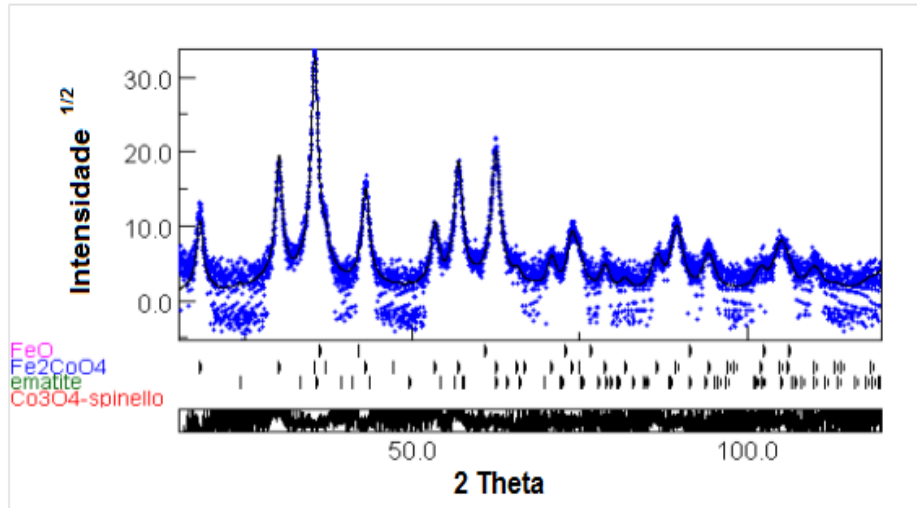
Figura 46 – Refinamento Rietveld da amostra CoFe_2O_4 -12B.



A figura 47 ilustra o resultado do refinamento Rietveld aplicado à amostra CoFe_2O_4 -12A, onde os pontos em azul são os dados obtidos no ensaio por DRX, a linha cheia representa o resultado final do refinamento, esta amostra apresenta um elevado resíduo do refinamento, o que significa que existem outras fases não identificadas na amostra.

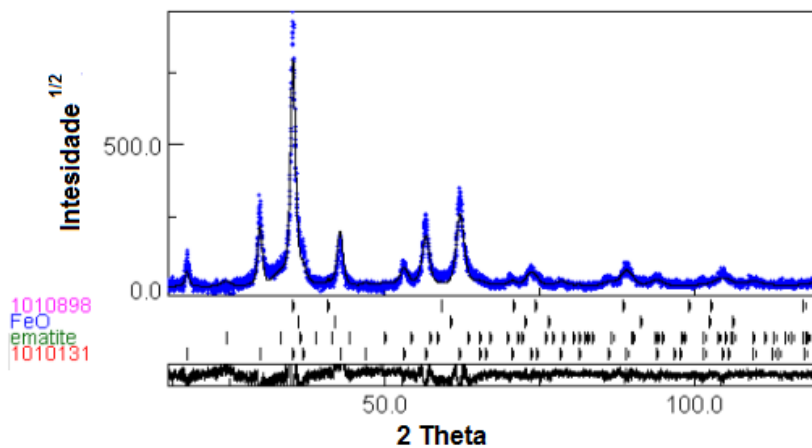
Para o refinamento da amostra CoFe_2O_4 -12A foram usadas as referências cristalográficas dos seguintes compostos: CoFe_2O_4 (carta 5910063), FeO (carta 9009766), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (carta 1011240) e Co_3O_4 (carta 9005896).

Figura 47 – Refinamento Rietveld da amostra CoFe_2O_4 -12A.



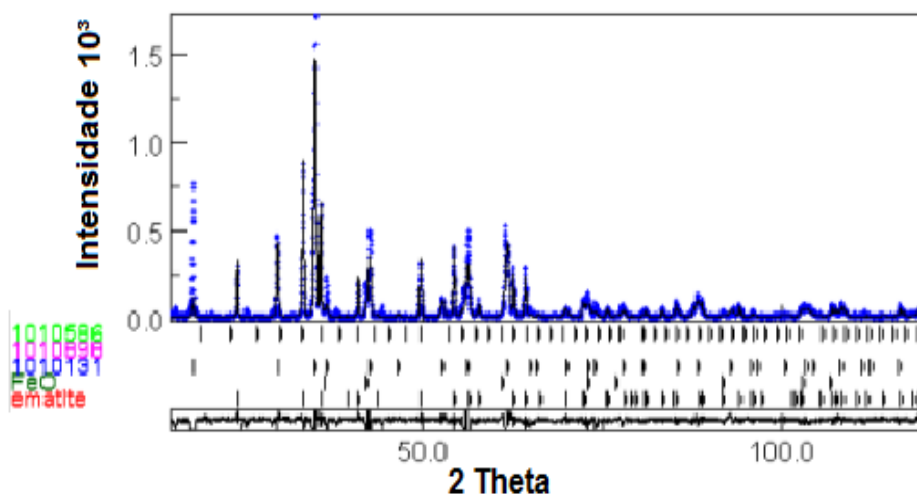
A figura 48 apresenta o resultado do refinamento Rietveld aplicado à amostra MnFe_2O_4 -10, onde os pontos em azul são os dados obtidos no ensaio por DRX, a linha cheia representa o resultado final do refinamento, e o quadro inferior indica o resíduo do refinamento. Para o refinamento da amostra MnFe_2O_4 -10 foram usadas as referências cristalográficas dos seguintes compostos: FeO (carta 9009766), α - Fe_2O_3 (carta 1011240), MnFe_2O_4 (carta 10742403) e MnO (9006661).

Figura 48 – Refinamento Rietveld da amostra MnFe_2O_4 -10.



A figura 49 apresenta o difratograma da amostra MnFe-4 (MnFe_2O_4) calcinada na temperatura de 900°C analisado por refinamento Rietveld, que permite identificar a existência de diversos picos correspondentes a planos cristalinos de uma variedade de óxidos secundários, obtidos a partir dos próprios reagentes utilizados na síntese, mas que foram produzidos provavelmente pela falta de controle de O_2 .

Figura 49 - Difratograma da amostra MnFe-4 com refinamento.



Os resultados dos parâmetros dos refinamentos realizados estão apresentados na tabela 14.

Tabela 14 - Dados obtidos pelo refinamento Rietveld.

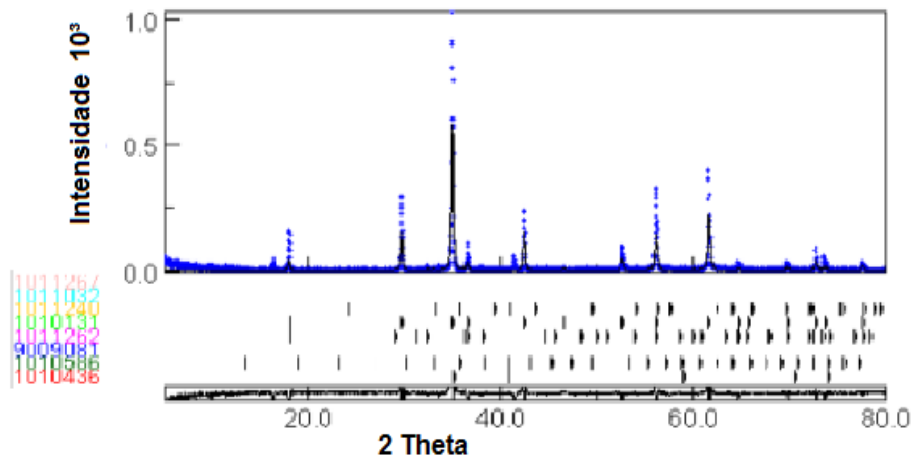
| Amostra | % de fases | Parâmetro de rede (Å) | Sig | Rw (%) |
|---|--|-----------------------|------|--------|
| Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -12B | 92,67 de Ferrita 6,73 de Hematita | 9,40 | 1,75 | 15,66 |
| Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} -12 | 85,88 de Ferrita 14,01 de Hematita 0,11 de Óxido de Fe | 8,39 5,96 | 1,85 | 17,12 |
| MnFe ₂ O ₄ -10 | 85,39 de Ferrita 14,18 de Hematita 0,43 de Óxido de Mn | 8,42 5,97 | 1,53 | 16,72 |
| CoFe ₂ O ₄ -12A | 99,62 de Ferrita 0,16 de Hematita 0,22 de Co ₃ O ₄ | 8,40 | 1,18 | 11,35 |
| CoFe-4 (CoFe ₂ O ₄) | 99,30 de Ferrita 0,34 de Hematita 0,36 de Co ₃ O ₄ | 8,37 | 1,28 | 14,36 |
| MnFe-4 (MnFe ₂ O ₄) | 62,88 de Ferrita 33,12 de Hematita 2,63 de Mn ₂ O ₃ 1,37 de Óxido de Fe | 12,83 9,75 7,61 | 2,15 | 27,28 |

A partir dos dados encontrados na tabela 14 é possível identificar que as Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4}-12B, Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}-12 e CoFe₂O₄-12A apresentam o valor de Sig acima do recomendado pela literatura que é próximo a 1,2. As amostras CoFe₂O₄-12A e CoFe-4 alcançaram um bom refinamento, o que é revelado pelos valores obtidos de Sig e Rw [KNISS et al, 2012].

A amostra MnFe-4 não alcançou um refinamento satisfatório, possivelmente por apresentar elevada concentração de hematita e óxidos diversos, o que pode ser identificado pelos picos dos planos cristalinos revelados pelo ensaio de DRX.

A mesma amostra MnFe-4 foi calcinada em atmosfera de argônio, apresentando uma configuração de fases voltada para a ferrita MnFe_2O_4 , com poucos traços de óxidos de ferro e manganês. A figura 50 abaixo apresenta o difratograma da amostra MnFe-4 calcinada em atmosfera de argônio e analisada por refinamento Rietveld.

Figura 50 – Difratograma da amostra MnFe-4 atmosfera de argônio.



A partir dos dados dos parâmetros de rede obtidos pelas análises de difratometria foi elaborada tabela 15, que identifica as estruturas Bravais encontradas em algumas amostras deste trabalho. Foram utilizados os dados dos parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ) e seus respectivos ângulos para determinação das estruturas específicas apresentadas na tabela 5 capítulo 3.

Tabela 15 – Estruturas Bravais encontradas nas amostras de ferritas.

| Amostra | Estrutura do pó sintetizado | Estrutura a 400°C | Estrutura a 1150°C |
|--|-----------------------------|---------------------|---------------------------|
| MnFe₂O₄-12 | Cúbica – Tetragonal | Tetragonal | Tetragonal – Ortorrômbica |
| Mn_{0,75}Co_{0,25}-12 | Cúbica – Tetragonal | Cúbica | Cúbica |
| Mn_{0,5}Co_{0,5}-10 | Cúbica – Tetragonal | Cúbica - Tetragonal | Tetragonal – Ortorrômbica |
| Mn_{0,5}Co_{0,5}-12A | Tetragonal - Hexagonal | Cúbica | Cúbica - Tetragonal |
| Mn_{0,5}Co_{0,5}-12B | Tetragonal – Hexagonal | Cúbica | Cúbica |
| Mn_{0,25}Co_{0,75}-10 | Cúbica – Tetragonal | Cúbica | Cúbica |
| Mn_{0,25}Co_{0,75}-12 | Cúbica | Cúbica | Tetragonal – Hexagonal |
| CoFe₂O₄-10 | Tetragonal | Cúbica | Cúbica |
| CoFe₂O₄-12B | Tetragonal | Cúbica | Cúbica – Tetragonal |
| Ni_{0,3}Mn_{0,35}Co_{0,35}-10 | Tetragonal | Cúbica | Cúbica – Tetragonal |
| Ni_{0,3}Mn_{0,35}Co_{0,35}-12 | Tetragonal – Hexagonal | Cúbica | Cúbica |
| Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}-10 | Tetragonal | Cúbica | Cúbica |
| Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}-12 | Cúbica | Tetragonal | Tetragonal |
| Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4}-12B | Tetragonal | Cúbica - Tetragonal | Cúbica |

5.3 – Resultados dos ensaios de EDX

O objetivo deste ensaio é auxiliar na avaliação das composições estequiométricas obtidas dos materiais resultantes do processo da síntese de coprecipitação, bem como das amostras que sofreram tratamento térmico. O ensaio de EDX garante um resultado que se aproxima de um fator de 100% de precisão, visto que o processo quantitativo é dado por aproximação, o que permite avaliar com segurança a validade dos valores estequiométricos calculados das amostras em relação aos valores obtidos.

A tabela 16 apresenta os valores estequiométricos projetados e suas respectivas concentrações percentuais de massa para algumas amostras, e os valores pela análise de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), para os quais foram recalculadas as condições estequiométricas das ferritas obtidas.

Tabela 16 – Comparativo entre estequiometrias calculadas e obtidas.

| Amostra | Concentrações calculadas (%) | | | | Concentrações obtidas (%) | | | | Estequiometria recalculada |
|---|--------------------------------|-------|-------|-----|--------------------------------|-------|-------|-------|---|
| | Fe ₂ O ₃ | CoO | MnO | NiO | Fe ₂ O ₃ | CoO | MnO | NiO | |
| MnFe ₂ O ₄ -10 | 69,24 | 0 | 30,76 | 0 | 69,67 | 0 | 30,33 | 0 | MnFe ₂ O ₄ |
| MnFe ₂ O ₄ -12 | 69,24 | 0 | 30,76 | 0 | 50,45 | 0 | 49,55 | 0 | Mn _{0,5} Fe _{0,5} O.MnFeO ₃ |
| MnFe ₂ O ₄ -10-400 | 69,24 | 0 | 30,76 | 0 | 51,06 | 0 | 48,94 | 0 | Mn _{0,5} Fe _{0,5} O.MnFeO ₃ |
| MnFe ₂ O ₄ -10-650 | 69,24 | 0 | 30,76 | 0 | 50,82 | 0 | 49,18 | 0 | Mn _{0,5} Fe _{0,5} O.MnFeO ₃ |
| CoFe ₂ O ₄ -12B | 68,06 | 31,94 | 0 | 0 | 66,39 | 33,61 | 0 | 0 | CoO.Co _{0,1} Fe _{1,9} O ₄ |
| CoFe ₂ O ₄ -12B-650 | 68,06 | 31,94 | 0 | 0 | 70,16 | 29,74 | 0 | 0 | Co _{0,85} O.Fe _{2,15} O ₃ |
| CoFe ₂ O ₄ -10 | 68,06 | 31,94 | 0 | 0 | 69,03 | 30,97 | 0 | 0 | CoFe ₂ O ₄ |
| Mn _{0,75} Co _{0,25} -12 | 68,94 | 8,09 | 22,97 | 0 | 52,25 | 10,83 | 36,92 | 0 | Co _{0,35} Mn _{0,65} O.Mn _{0,5} Fe _{1,5} O ₃ |
| Mn _{0,75} Co _{0,25} -10 | 68,94 | 8,09 | 22,97 | 0 | 52,97 | 10,76 | 36,27 | 0 | Co _{0,35} Mn _{0,65} O.Mn _{0,5} Fe _{1,5} O ₃ |
| Mn _{0,5} Co _{0,5} -10 | 68,65 | 16,1 | 15,25 | 0 | 54,02 | 21,92 | 24,06 | 0 | Co _{0,65} Mn _{0,35} O.Mn _{0,4} Fe _{1,6} O ₃ |
| Mn _{0,5} Co _{0,5} -10-650 | 68,65 | 16,1 | 15,25 | 0 | 54,02 | 24,06 | 21,92 | 0 | Co _{0,75} Mn _{0,25} O.Mn _{0,4} Fe _{1,6} O ₃ |
| Mn _{0,25} Co _{0,75} -12 | 68,4 | 24 | 7,6 | 0 | 52,13 | 36,45 | 11,42 | 0 | Co _{0,6} Mn _{0,4} O.Co _{0,5} Fe _{1,5} O ₃ |
| Mn _{0,25} Co _{0,75} -12-400 | 68,4 | 24 | 7,6 | 0 | 53,26 | 34,68 | 12,06 | 0 | Co _{0,6} Mn _{0,4} O.Co _{0,5} Fe _{1,5} O ₃ |
| Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -12B | 68,54 | 12,9 | 12,2 | 6,4 | 53,2 | 18,68 | 18,61 | 9,51 | Co _{0,5} Mn _{0,5} O. Ni _{0,25} Co _{0,25} Fe _{1,5} O ₃ |
| Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -12B-400 | 68,54 | 12,9 | 12,2 | 6,4 | 53,28 | 19,23 | 18,41 | 9,08 | Co _{0,5} Mn _{0,5} O. Ni _{0,25} Co _{0,25} Fe _{1,5} O ₃ |
| Ni _{0,3} Mn _{0,35} Co _{0,35} -12 | 68,49 | 11,2 | 10,6 | 9,6 | 50,67 | 21,21 | 15,41 | 12,71 | Co _{0,5} Mn _{0,5} O. Ni _{0,3} Co _{0,2} Fe _{1,5} O ₃ |
| Ni _{0,3} Mn _{0,35} Co _{0,35} -12-400 | 68,49 | 11,2 | 10,6 | 9,6 | 51,68 | 19,31 | 15,83 | 13,18 | Co _{0,5} Mn _{0,5} O. Ni _{0,3} Co _{0,2} Fe _{1,5} O ₃ |

Através da tabela 16 observa-se que nas amostras $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-12}$, $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{-12}$, $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{-10}$, $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{-10}$ e $\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{-12}$ ocorreu a substituição parcial do Fe^{+3} pelo Mn^{+3} e do Mn^{+2} pelo Fe^{+2} , e nas amostras $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,35}\text{Co}_{0,35}\text{-12}$ ocorreu o substitucional do Fe^{+3} pelos íons Co^{+3} e Ni^{+3} , e do Co^{+2} pelo íon Fe^{+2} , o que resulta na formação de ferritas de manganês e de cobalto tipo espinélio parcialmente inverso ou espinélio intermediário tipo $\text{B}_{1-a}\text{A}_a(\text{A}_{1-a}\text{B}_{1+a})\text{O}_4$, como já mencionado no item 3.2.3, capítulo 3.

Esta técnica de ensaio é quantitativa e os resultados são dados por aproximação, não é possível precisar ou diferenciar as fases F_2O_3 , $\alpha\text{-F}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, entre si. Porém as análises dos ensaios de DRX e a aplicação da técnica de refinamento permitiu melhor expressar as fases relacionadas acima.

5.4 – Resultados dos ensaios de BET

A tabela 17 apresenta os valores das áreas superficiais encontrados a partir dos ensaios realizados nas amostras $\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{-12}$, $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-12B}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-12B}$, bem como o cálculo do diâmetro médio do cristalito por BET e por DRX.

Tabela 17 – Área superficial por BET.

| Amostra | Área superficial (m ² /g) | Diâmetro calculado por BET (nm) | Diâmetro médio calculado por DRX (nm) |
|--|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{-12}$ | 52,262 | 22,1 | 16,6 |
| $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-12B}$ | 107,921 | 10,7 | 13,7 |
| $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ | 112,053 | 10,3 | 10,4 |
| $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-12B}$ | 88,309 | 13,9 | 14,1 |

A partir dos resultados de área superficial por BET apresentados acima foram feitos os cálculos necessários para se determinar os valores dos diâmetros das partículas correspondentes a cada amostra. Para os cálculos foi utilizada a fórmula segundo a equação 27:

$$D = \frac{F_m}{S \cdot \rho} \quad \text{equação 27}$$

Onde: F_m é o fator de forma, cujo valor é 6 considerando a partícula uma esfera;
 D é o diâmetro procurado;
 S é a área superficial;
 ρ é a massa específica.

Os resultados da tabela 17 indicam que existe uma correspondência entre os valores pelas duas técnicas aplicadas (BET e DRX). Logo, os diâmetros médios apresentados podem ser aceitos e validados.

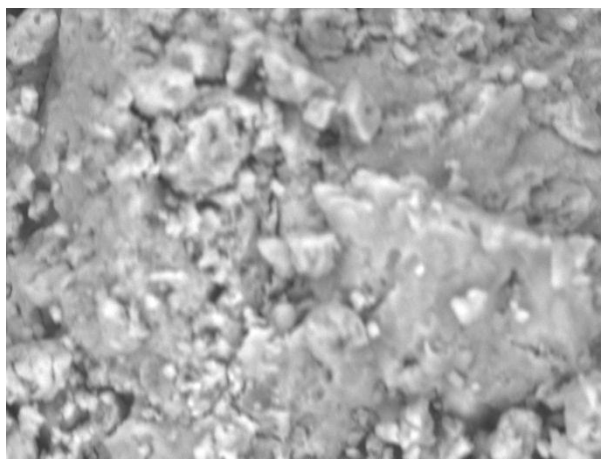
5.5 – Resultados dos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de avaliar as características morfológicas dos pós resultantes das sínteses e das calcinações realizadas foram feitas análises de caracterização por microscopia eletrônica de varredura das ferritas das amostras obtidas.

As figuras 51 e 52 ilustram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras: $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ sem calcinação e $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10-900}$ calcinada a 900°C por 4 horas em forno convencional tipo mufla.

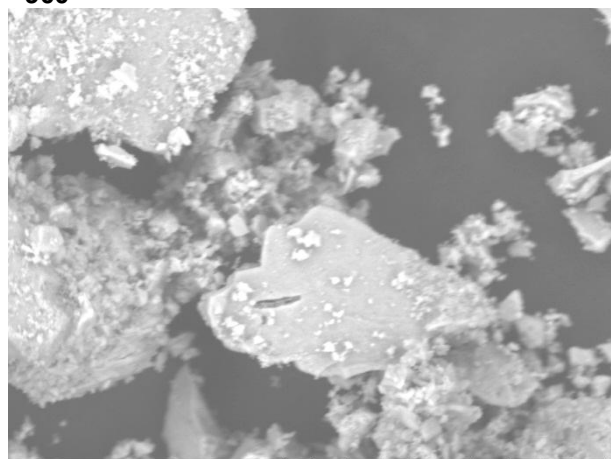
Para a amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ verifica-se a existência de partículas e agregados com dimensões variadas, tal condição está de acordo com a literatura [HSU et al, 2004] considerando que a temperatura de síntese foi de 80°C . A amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10-900}$ calcinada apresenta definição estrutural dos cristalitos com aumento de tamanho [ARABI e GANJALI, 2013].

Figura 51- Micrografia da amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$



DEMat-UFRN 2012/06/13 09:18 HL D3.5 x3.0k 30 um

Figura 52 – Micrografia da amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10-900}$



DEMat-UFRN 2012/06/13 09:30 HL D3.7 x3.0k 30 um

A amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10-900}$ (Figura 52) foi obtida a partir da amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ pela aplicação de tratamento térmico em forno elétrico convencional com atmosfera de ar, calcinada a uma temperatura de 900°C por 4 horas, com rampa de aquecimento de $8^\circ\text{C}/\text{minuto}$ e tempo de resfriamento em torno de 5 horas. De acordo com a figura 52 é possível identificar a heterogeneidade do material, bem como indicar a formação de partículas de alguns micrômetros coberto de estruturas menores.

Nas figuras 53 e 54 estão ilustradas as micrografias das amostras $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,35}\text{Co}_{0,35}\text{-10}$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-10}$, ambas não calcinadas. Estas amostras apresentadas apresentam característica de material formado por agregados de diversas dimensões.

Figura 53 - Micrografia da amostra $\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,35}\text{Co}_{0,35}\text{-10}$.

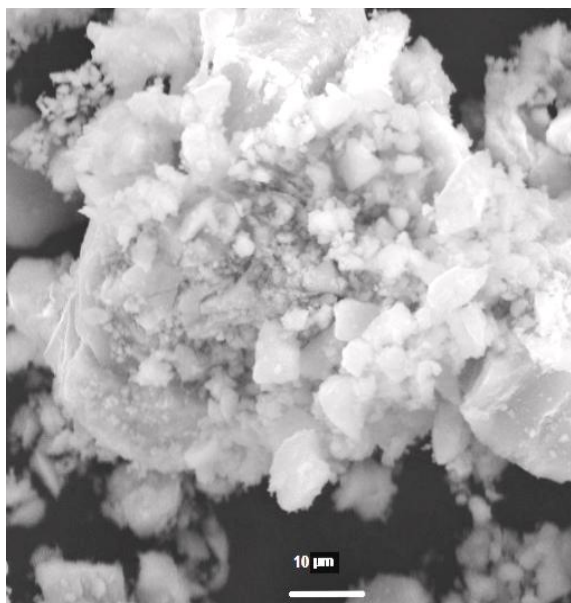
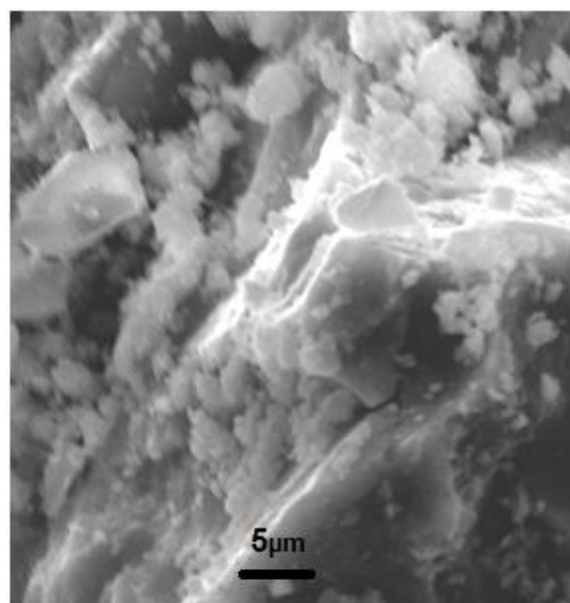


Figura 54 - Micrografia da amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-10}$.



A seguir as figuras 55 e 56 ilustram as micrografias por MEV das amostras $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-10}$, respectivamente, onde é possível identificar a existência de formação de agregados. Os quais são comuns neste processo, devido a existência de partículas nanométricas que são altamente reativas, e que pela atuação das forças atômicas de Vann der Walls que possibilitam a atração mútua das partículas, originando os agregados [HOLMBERG, 2002].

É possível verificar através da micrografia da amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$ (figura 55) que o material apresenta agregado, revestido de estruturas significativamente inferiores que $10\mu\text{m}$. As micrografias obtidas da amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$ não possibilitou precisar a dimensão e a forma das partículas que formam as estruturas encontradas no material em pó.

A partir da análise da micrografia da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ (figura 56) não é possível precisar a dimensão e forma das partículas, porém pela dimensão dada na varredura (200nm) é razoável afirmar que as partículas deste material se encontrem numa ordem de unidades ou dezenas nanômetros, que se encontram aglomerados.

Figura 55 - Micrografia da amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$.

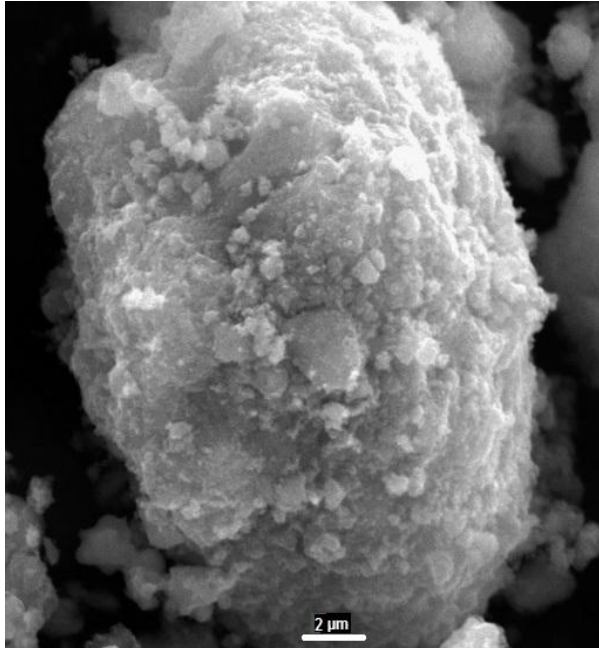
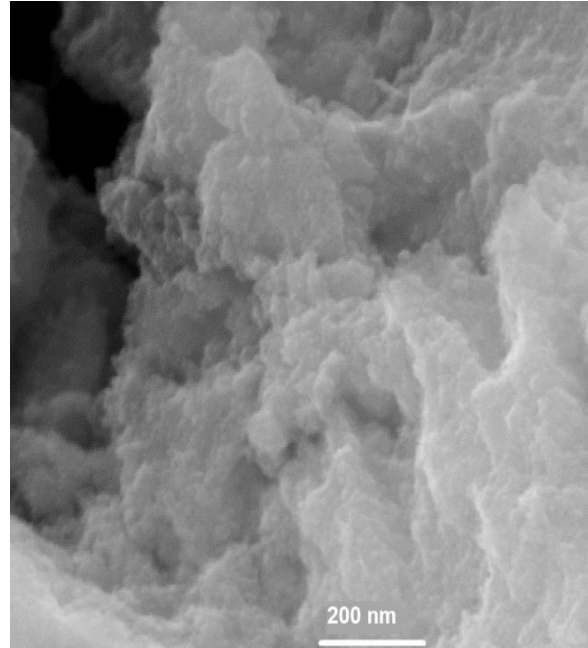


Figura 56 - Micrografia da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-10}$.



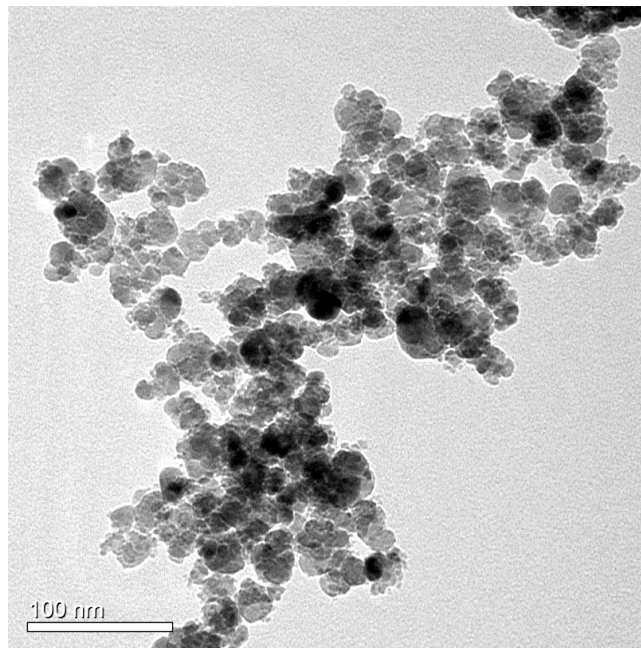
5.6 – Resultados dos ensaios de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Com o objetivo de melhor analisar a morfologia e tamanho das partículas das ferritas produzidas neste trabalho, foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de transmissão. Com a utilização da técnica de MET é possível aproximar o campo em até aproximadamente 300.000 vezes, o que possibilita ter uma identificação da morfologia da partícula, bem como estabelecer suas dimensões em unidades de nanômetros, conforme as condições do material analisado.

Para melhor avaliar os tamanhos das partículas de cada amostra utilizou-se o software ImageJ – *National Institute of Health, USA*. A manipulação deste software permite medir isoladamente cada partícula, bem como é possível por elemento de contraste fazer leitura das partículas existentes em toda a área da micrografia, especificando seu diâmetro aproximado.

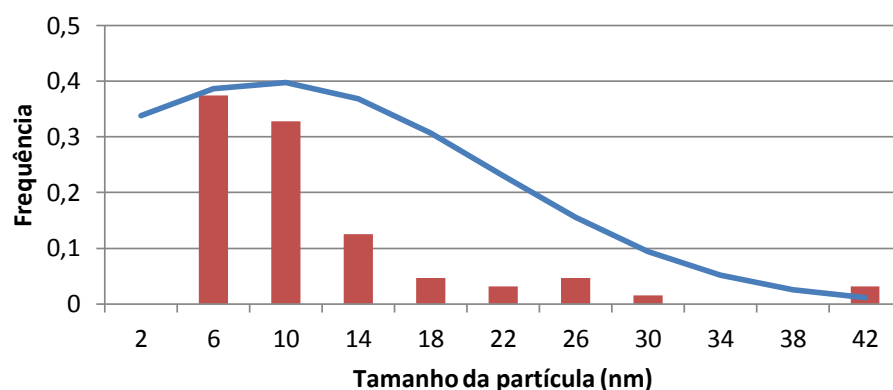
A figura 57 apresenta a micrografia pela Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET da amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ onde se pode identificar um bom grau de homogeneidade na granulometria das partículas, e que estas são menores que 40nm, por análise realizada da imagem as partículas apresentam maior faixa de concentração de diâmetro de 4nm a 16nm.

Figura 57 – Micrografia por MET da amostra MnFe₂O₄-10.



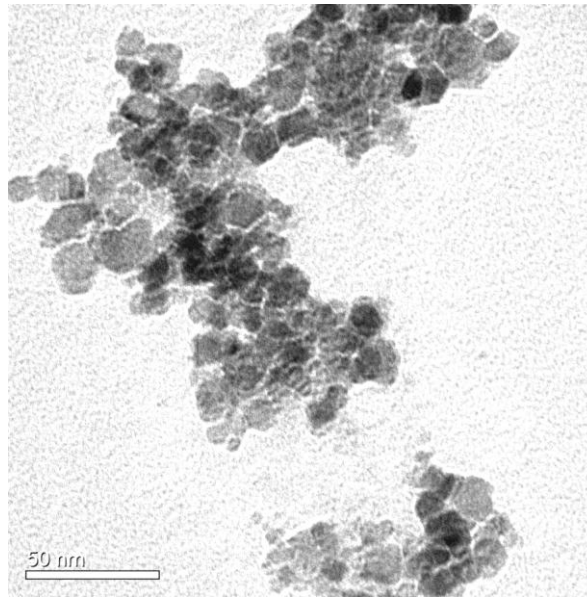
A figura 58 apresenta a distribuição granulométrica para a amostra MnFe₂O₄-10, obtida a partir da aplicação do software ImageJ. Para realizar a análise de distribuição granulométrica foi feita a separação de quatro campos da imagem original e identificado 160 partículas. É possível identificar que 87,5% das partículas possuem diâmetro menor ou igual a 16nm e que a maior concentração (37,5%) de diâmetros se encontra na faixa de 4 a 8 nm.

Figura 58 - Distribuição granulométrica da amostra MnFe₂O₄-10.



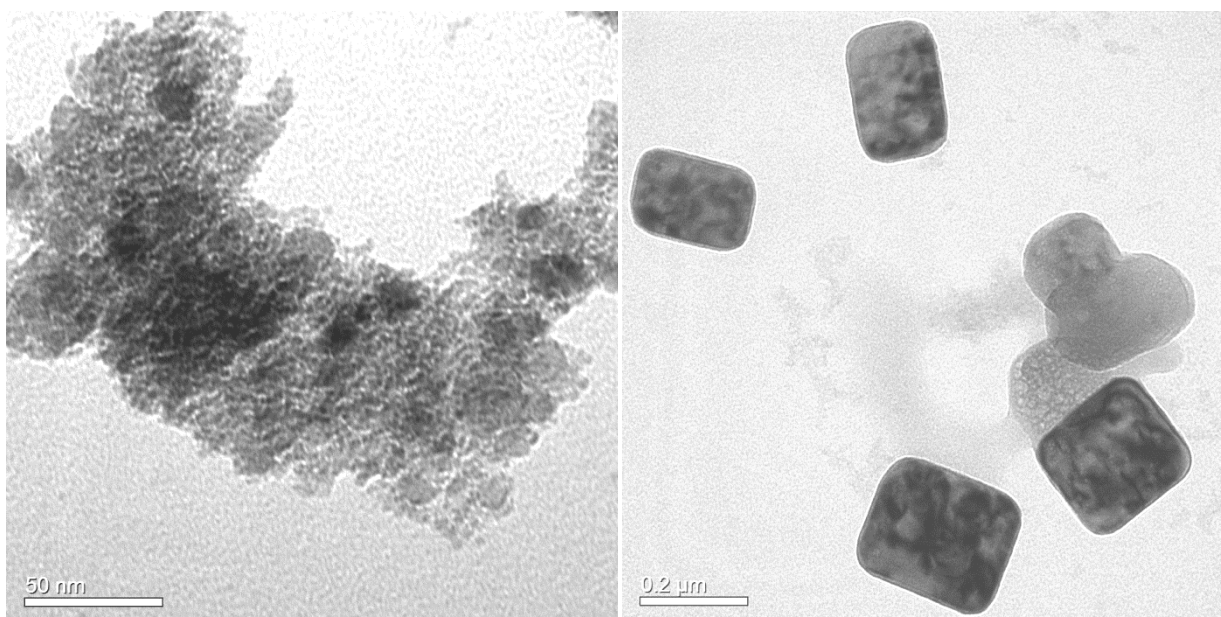
A figura 59 apresenta a micrografia por MET da amostra CoFe₂O₄-12A onde se pode identificar um bom grau de homogeneidade na granulometria das partículas, e que estas são menores que 25nm. Pela análise realizada foram contadas 68 partículas, que se encontram numa faixa granulométrica de 4nm a 22nm.

Figura 59 – Micrografia da amostra CoFe_2O_4 -12A.



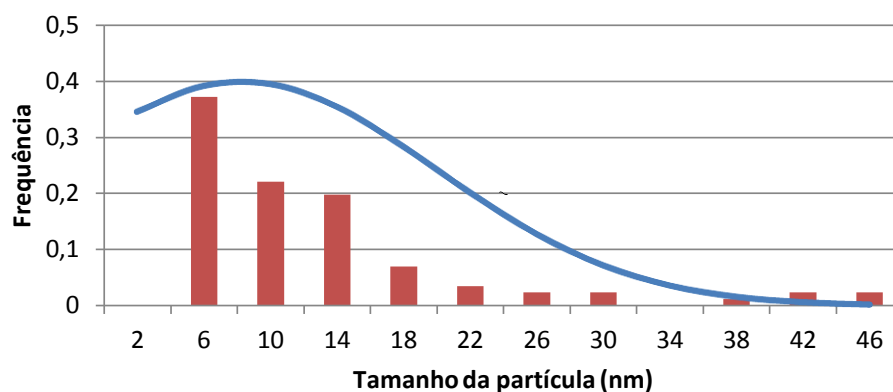
A figura 60 apresenta as micrografia por MET das amostras CoFe-0 e CoFe-4 , que são ferritas do tipo CoFe_2O_4 , onde a amostra CoFe-0 é o pó obtido após sinterização sem calcinar, e a segunda passou pelo processo de calcinação a 1200°C em forno convencional tipo mufla com atmosfera de ar. Pode se verificar que ocorreu um significativo processo de difusão sólida, o que provocou a formação de cristais cúbicos bastante definidos da ordem de diâmetro de 236nm . A amostra sem calcinação apresentou partículas de ordem de diâmetro inferior a 5nm e se encontravam devido à elevada tensão superficial e grau de reatividade em forma de aglomerado.

Figura 60 – Micrografias da amostras CoFe-0 (a esquerda) e CoFe-4 .



A figura 61 apresenta o histograma da distribuição granulométrica da amostra CoFe-0 (CoFe_2O_4), onde se observa maior concentração (79%) de partículas com partículas de diâmetro entre 6 e 14nm. Para análise da distribuição a imagem foi dividida em quatro campos, com aplicação de ampliação de 10 vezes foi possível identificar 126 partículas para a amostra CoFe-0 (CoFe_2O_4).

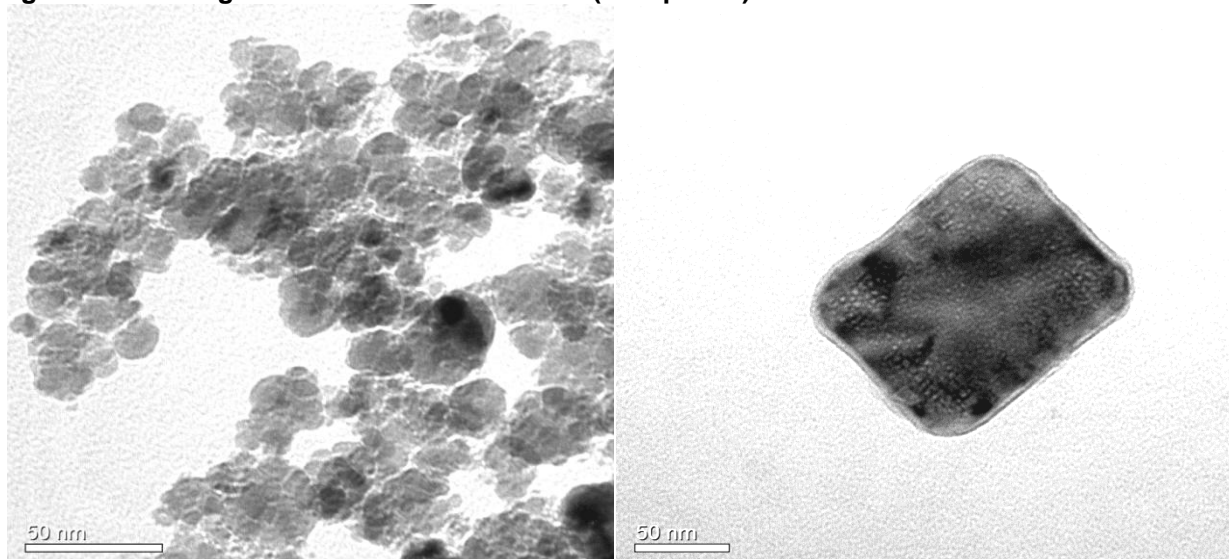
Figura 61 – Distribuição granulométrica da amostra CoFe-0.



A figura 62 apresenta as micrografias por MET das amostras MnFe-0 (MnFe_2O_4 sem aplicação da calcinação) e MnFe-4 (MnFe_2O_4 calcinada a 900°C), onde é possível identificar para a amostra MnFe-0 uma significativa variação granulométrica, com faixa de 4nm a 40nm. A micrografia da amostra MnFe-4 revela um crescimento do cristal, atingindo uma dimensão da ordem de $142\text{nm} \times 118\text{nm}$.

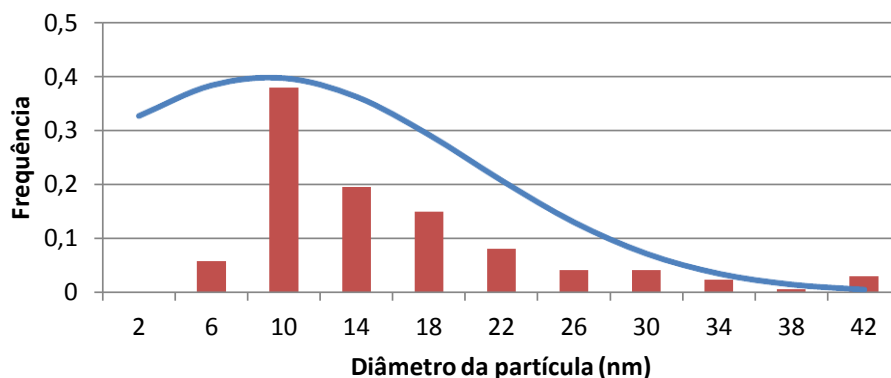
É interessante registrar que a amostra MnFe-0 (MnFe_2O_4) após a aplicação do tratamento térmico apresentou o mesmo efeito da amostra CoFe-0 (CoFe_2O_4), ocorrendo a formação de partículas de geometria cúbica e com dimensões similares.

Figura 62 – Micrografias das amostras MnFe-0 (a esquerda) e MnFe-4.



A figura 63 apresenta a distribuição granulométrica para a amostra MnFe-0, obtida pelo software ImageJ. É possível identificar que 78% das partículas possuem diâmetro menor ou igual a 20nm e que a maior concentração (72,5%) de diâmetros se encontra na faixa de 12 a 20 nm.

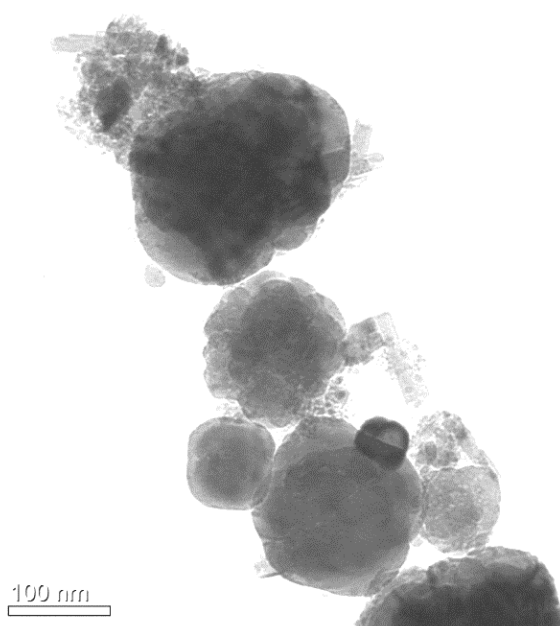
Figura 63 – Distribuição granulométrica da amostra MnFe-0.



A figura 64 apresenta a micrografia da amostra MnFe₂O₄-12 obtida pela rota química da coprecipitação. Utilizou-se a aplicação do reagente precipitante por gotejamento.

A micrografia (figura 64) revela que o material produzido apresenta uma estrutura *core-shell*, esta estrutura decorre devido a lentidão da elevação do gradiente de pH aplicado à solução, o que permitiu a formação de etapas e fases distintas de cristalização.

Figura 64 – Micrografia por MET da amostra MnFe₂O₄-12.



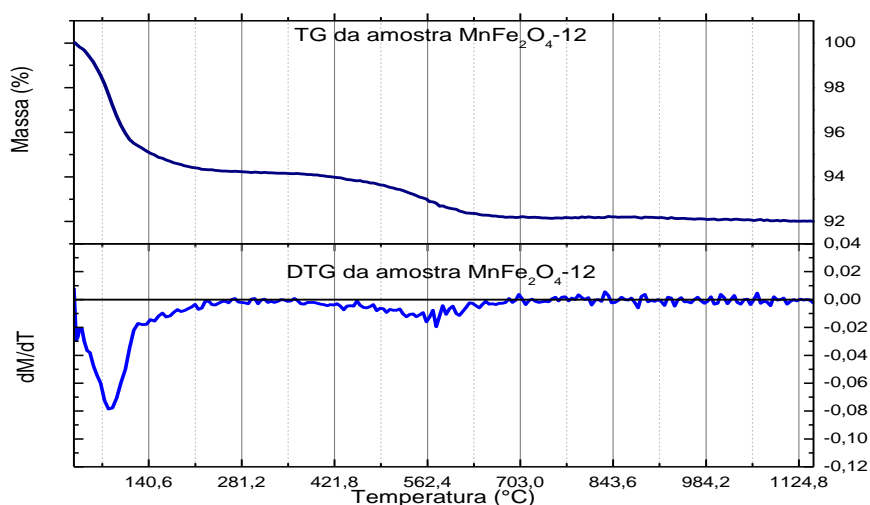
Sendo que a estrutura *shell* é formada pela formação dos óxido de manganês (MnO), e a estrutura *core* formada pela composição química da hematita (Fe₂O₃), estas condições são coincidentes com os resultados obtidos pelo ensaio de espectroscopia Mössbauer, que revelam a existência de um colapso entre regiões magnéticas hiperfinas paramagnéticas (*shell*) e regiões magnéticas bloqueadas (*core*), cujos resultados estão apresentados no item 5.9 deste trabalho.

5.7 – Resultados dos ensaios de Termogravimetria (TG) e DTG

As figuras 65, 66, 67 e 68 apresentam as curvas termogravimétricas das amostras MnFe₂O₄-12, Mn_{0,5}Co_{0,5}-12A, CoFe₂O₄-12B e Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}-10, respectivamente, bem como suas curvas diferenciais (DTG).

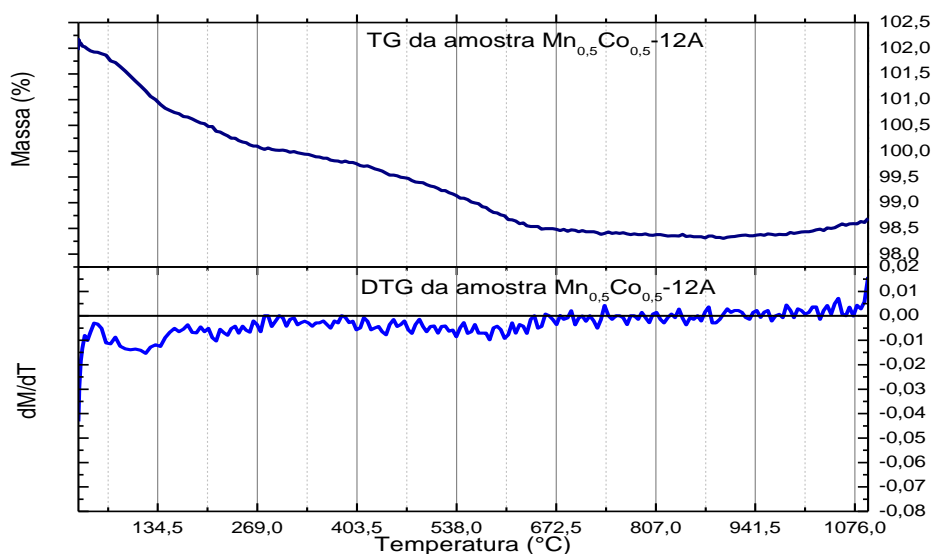
Pelas curvas de TG (termogravimétrica) e DTG (diferencial termogravimétrica) da amostra MnFe₂O₄-12 (figura 65) verifica-se que a perda de massa foi de 8%, provavelmente pela existência de água retida no material e resíduos dos reagentes utilizados na síntese.

Figura 65 – Curvas de TG e DTG da amostra MnFe₂O₄-12.



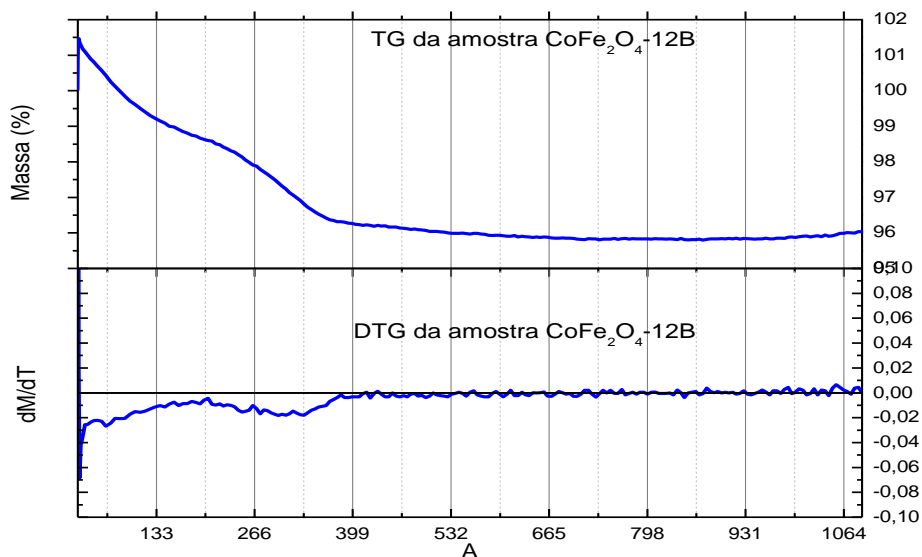
Pelas curvas de TG e DTG da amostra Mn_{0,5}Co_{0,5}-12A (figura 66) verifica-se que a perda de massa foi de apenas 1,5%, possivelmente pela faixa de temperatura apresenta, a perda se deu devido a resíduo de água retida no material ou resíduos dos hidróxidos ou nitratos. Este e os demais resultados dos ensaios de TG estão de acordo com os trabalhos de MORAIS et al (2012) e DANTAS et al (2012).

Figura 66 – Curvas de TG e DTG da amostra $Mn_{0,5}Co_{0,5}-12A$.



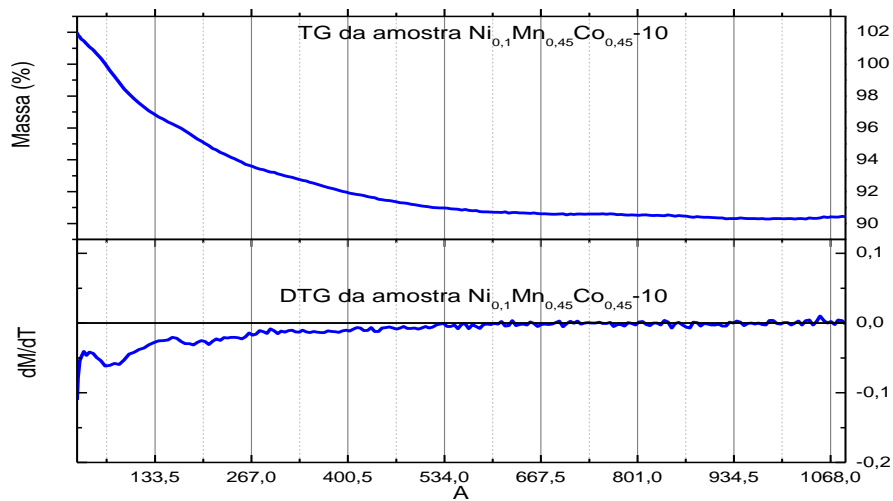
Pelas curvas de TG e DTG da amostra $CoFe_2O_4-12B$ (figura 67) verifica-se que a perda de massa foi de 4%, provavelmente pela existência de água retida no material e resíduos de hidróxidos. Como todas as amostras são de materiais inorgânicos a baixa perda de massa nos ensaios de TG e DTG já eram previstos.

Figura 67 – Curvas de TG e DTG da amostra $CoFe_2O_4-12B$.



Pelas curvas de TG e DTG da amostra $Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}-10$ (figura 68) verifica-se que a perda de massa foi de 10%, provavelmente pela existência de água retida no material e resíduos de hidróxidos. Esta amostra apresentou maior perda de massa possivelmente pela existência em maior quantidade de poros.

Figura 68 – Curvas de TG e DTG da amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$.

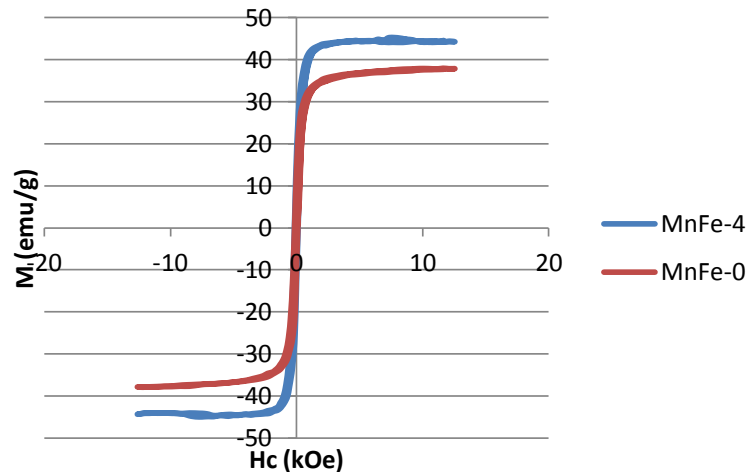


Em todas as amostras as quais foram aplicados os ensaios de TG verificou-se reduzida perda de massa, isto ocorre porque não existem materiais orgânicos nas amostras.

5.8 – Resultados dos ensaios de Magnetização de Amostra Vibrante (MAV)

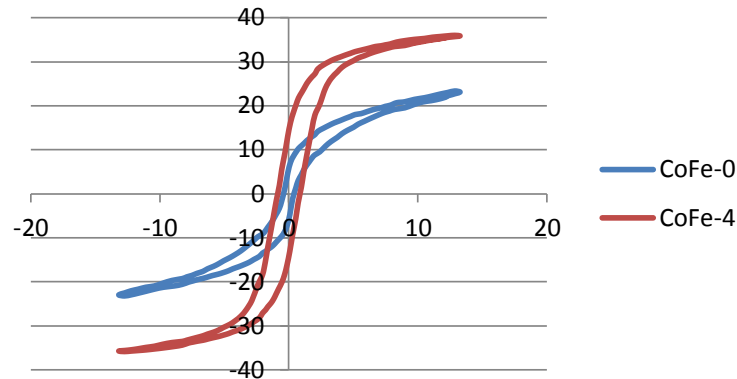
As curvas apresentadas na figura 69 representam os dados de magnetização obtidos a partir dos ensaios de magnetização das amostras MnFe-0 (MnFe_2O_4 sem calcinação) e MnFe-4 (MnFe_2O_4 calcinada a 900°C atmosfera de ar). As curvas foram obtidas em temperatura ambiente (300K) sob ação de um campo de $\pm 15\text{kOe}$. Identifica-se que após o tratamento térmico a amostra de ferrita MnFe_2O_4 apresenta melhorias nas suas propriedades magnéticas quando sugeridas para um material magnético mole.

Figura 69 – Curvas dos ensaios de magnetização das amostras MnFe-0 e MnFe-4.



As curvas apresentadas na figura 70 representam os dados de magnetização obtidos a partir dos ensaios de magnetização das amostras CoFe-0 (CoFe_2O_4 sem calcinação) e CoFe-4 (CoFe_2O_4 calcinada a 900°C atmosfera de ar).

Figura 70 – Curvas dos ensaios de magnetização das amostras CoFe-0 e CoFe-4.



A tabela 18 apresenta os valores de alguns parâmetros magnéticos das amostras MnFe-0, MnFe-4, CoFe-0 e CoFe-4, obtidas pelos ensaios de magnetometria.

Tabela 18 – Dados magnéticos das amostras MnFe-0, MnFe-4, CoFe-0 e CoFe-4.

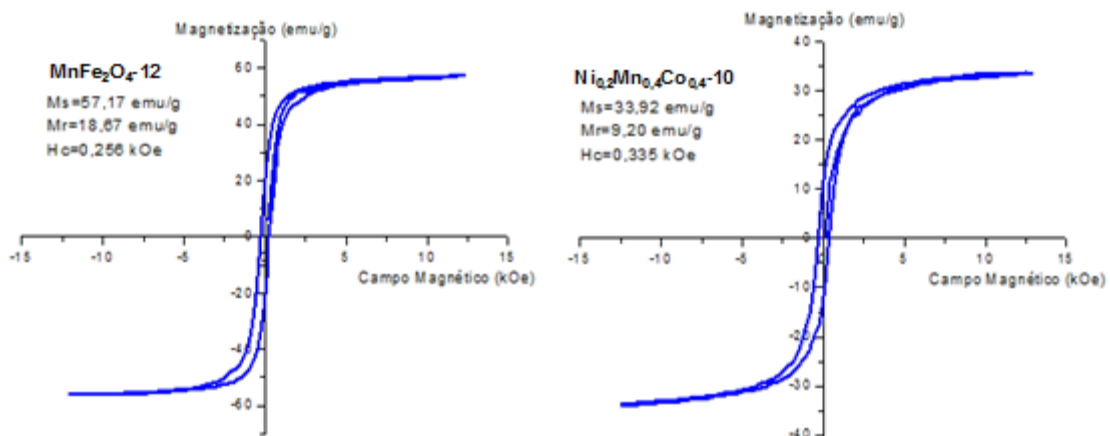
| AMOSTRA | Estequiometria | Msat (meu/g) | Mr (meu/g) | Hc (kOe) | Mr/Msat | Diâmetro (nm) |
|---------|----------------------------------|--------------|------------|----------|---------|---------------|
| MnFe-0 | MnFe ₂ O ₄ | 37,7 | 12,2 | 0,140 | 0,324 | 12 |
| MnFe-4 | | 44,7 | 15,94 | 0,159 | 0,357 | 140 |
| CoFe-0 | CoFe ₂ O ₄ | 23,1 | 5,64 | 0,414 | 0,244 | 6 |
| CoFe-4 | | 35,8 | 14,3 | 0,867 | 0,399 | 230 |

Coerentemente com as condições dos momentos magnéticos dos seus átomos e com a literatura [CULLITY e GRAHAM, 2009], as amostras MnFe-0 e MnFe-4 apresenta maior valor de magnetização de saturação do que as amostras CoFe-0 e CoFe-4. As amostras de manganês apresentam baixa coercividade.

As amostras das ferritas de cobalto (CoFe-0 e CoFe-4) apresentaram maior coercividade, revelando em conformidade com a literatura [COEY, 2009], que estas ferritas tem tendência a produzir materiais magneticamente duro. Comparando as quatro curvas das figuras 69 e 70, verifica-se que as amostras de cobalto devam apresentar maior perda na magnetização, devido as suas elevadas áreas.

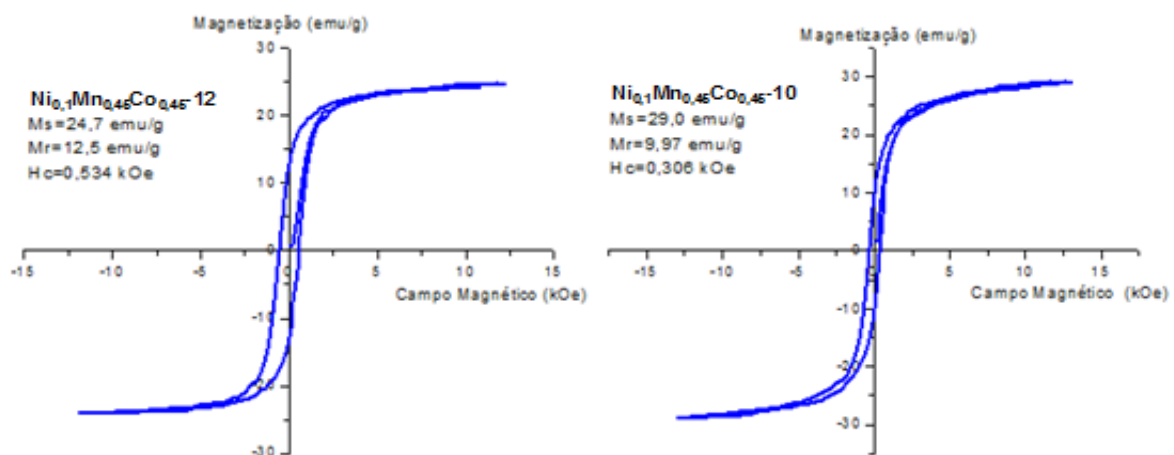
A figura 71 apresentada as curvas de histerese magnética das amostras MnFe₂O₄-12 e Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4}-10, sendo visível que a amostra Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4}-10 apresentou menor magnetização de saturação e maior coercividade, em relação com a amostra MnFe₂O₄-12.

Figura 71 – Curvas de Histerese Magnética das amostras $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-12}$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-10}$.



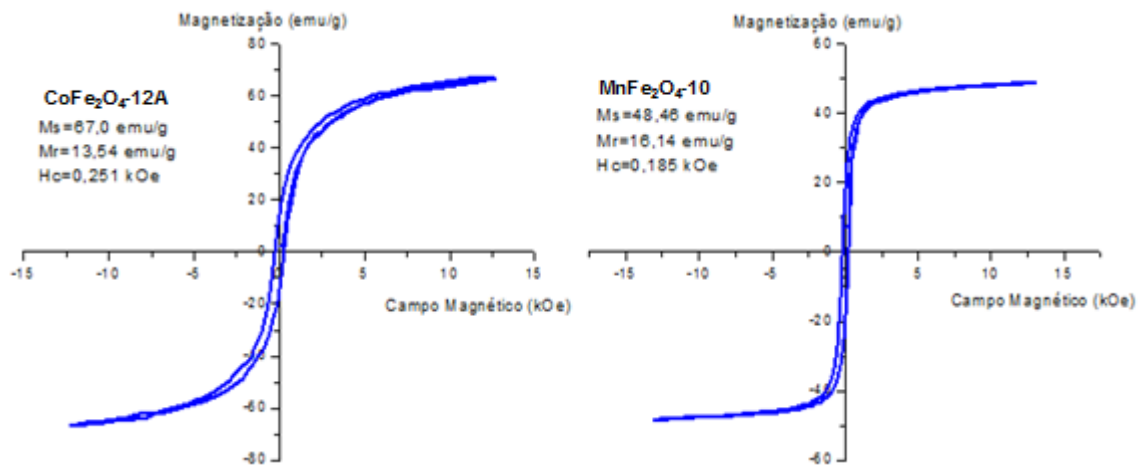
A figura 72 apresenta as curvas de histerese das amostras $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-12}$ e $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$, sendo que a primeira foi obtida com solução a pH 12 e a segunda com pH 10, o que interferiu no tamanho final do cristalito. Como apresentado no capítulo 3, o tamanho da partícula interfere nas características magnéticas das ferritas. Verifica-se que a amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$ apresenta uma maior magnetização de saturação ($M_s = 29,0$ emu/g) em relação à amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-12}$ ($M_s = 24,7$ emu/g). Como também apresenta menor magnetização remanente ($M_r = 9,97$ emu/g) e menor coercividade ($H_c = 0,306$ kOe), o que confere à amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$ o perfil de material magnético mole mais acentuado que a amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-12}$.

Figura 72 – Curvas de Histerese Magnética das amostras $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-12}$ e $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$.



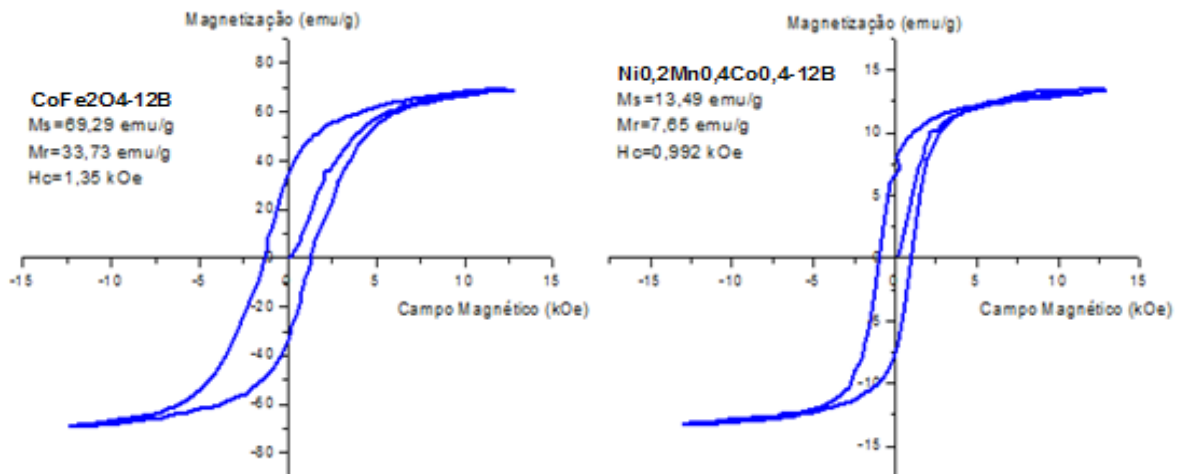
As curvas de histerese magnética das amostras $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-12A}$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ estão apresentadas na figura 73 abaixo, as amostras apresentam uma coercividade muito baixa e uma boa magnetização de saturação, o que revela que os pós se encaixam na qualificação de materiais magnéticos moles.

Figura 73 - Curvas de Histerese Magnética das amostras CoFe₂O₄-12A e MnFe₂O₄-10.



As curvas de histerese magnética das amostras CoFe₂O₄-12B e Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4}-12B estão apresentadas na figura 74 abaixo, as duas amostras de ferritas apresentam uma coercividade elevada. A amostra CoFe₂O₄-12B apresenta uma elevada magnetização de saturação (M_{sat}=69,29 emu/g), porém uma elevada área de histerese, o que representa uma elevada perda de energia durante um ciclo magnético. As amostras apresentam elevada relação $M_r/M_{sat} \geq 0,487$, o que revela que as ferritas se encaixam na qualificação de materiais magnéticos duros.

Figura 74 - Curvas de Histerese Magnética das amostras CoFe₂O₄-12B e Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4}-12B.



A amostra Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4}-12B apresenta uma baixíssima magnetização de saturação, que deve-se a natureza dos momentos magnéticos dos átomos de níquel.

A partir dos resultados dos ensaios de magnetização por magnetometria de amostra vibrante foi elaborada a tabela 19 que permite discorrer sobre as alterações detectadas.

Tabela 19 – Resultados magnéticos.

| AMOSTRA | Estequiometria | Msat (meu/g) | Mr (meu/g) | Hc (kOe) | Mr/Msat | Diâmetro (nm) |
|--|---|--------------|------------|----------|---------|---------------|
| Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4}-10 | Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} | 33,92 | 9,2 | 0,335 | 0,271 | 16 |
| Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,4}-12B | Fe ₂ O ₄ | 13,49 | 7,65 | 0,992 | 0,567 | 13 |
| Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}-10 | Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} | 29 | 9,97 | 0,306 | 0,344 | 13,5 |
| Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}-12 | Fe ₂ O ₄ | 24,7 | 12,5 | 0,534 | 0,506 | 29 |
| MnFe₂O₄-10 | MnFe ₂ O ₄ | 48,46 | 16,14 | 0,185 | 0,333 | 10 |
| MnFe₂O₄-12 | | 57,17 | 18,67 | 0,256 | 0,327 | 39,5 |
| MnFe-0 | | 33,42 | 13 | 0,182 | 0,389 | 12 |
| MnFe-4 | | 37,8 | 12,74 | 0,173 | 0,337 | 140 |
| CoFe₂O₄-10 | CoFe ₂ O ₄ | 67 | 13,54 | 0,251 | 0,202 | 10,5 |
| CoFe₂O₄-12B | | 69,29 | 33,73 | 1,35 | 0,487 | 14 |
| CoFe-0 | | 21,1 | 4,99 | 0,368 | 0,236 | 6 |
| CoFe-4 | | 30,6 | 11,87 | 0,183 | 0,388 | 230 |

Verifica-se que a inclusão de níquel na composição reduziu a magnetização de saturação (Msat), pois o átomo de níquel apresenta um menor momento magnético quando comparado aos átomos de ferro, cobalto e manganês [COEY, 2009].

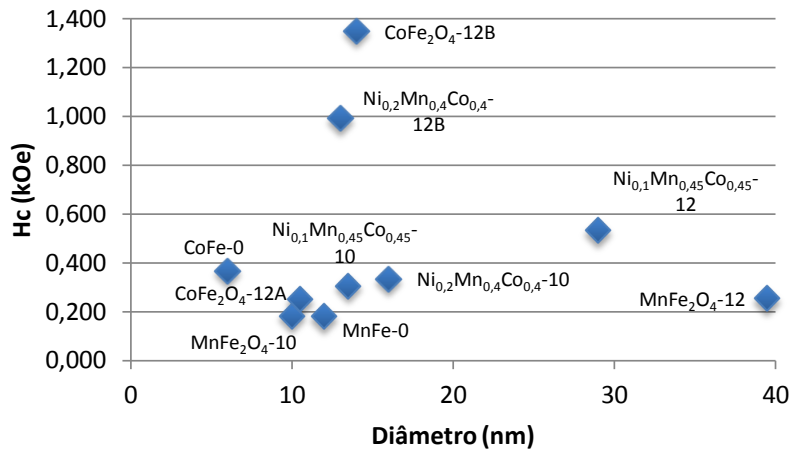
Comparando a amostra MnFe-0 com MnFe-4, e a amostra CoFe-0 com a amostra CoFe-4 verifica-se que ocorreu aumento na magnetização de saturação e redução da coercividade nas duas comparações, o que pode ser atribuído ao tratamento térmico que promoveu o crescimento das partículas. COSTA (2008) verifica em seu trabalho o aumento da magnetização de saturação e a diminuição do campo coercitivo em função do aumento do tamanho do cristalito, decorrente do aumento da temperatura de tratamento térmico. Registrando ainda que na temperatura de 1200°C a ferrita é monofásica e o tamanho do cristalito é praticamente sete vezes maior ao tamanho do cristalito do pó sem calcinação.

A aplicação do tratamento térmico em 900°C por 240 minutos determinou aumento da magnetização de saturação, sendo que nas amostras de cobalto a remanência magnética (Hc) também aumentou. As ferritas de manganês apresentaram menor remanência magnética [COEY, 2009].

Pelo gráfico da figura 75, extraído da tabela 19, é possível verificar que dentro da faixa de 6 a 16 nm de diâmetro do cristalito, a coercividade das ferritas obtidas se mantiveram estabilizadas em uma faixa estreita de 0,18 a 0,37 kOe. Este fato indica a necessidade de menor energia para magnetizar ou alterar a magnetização do material,

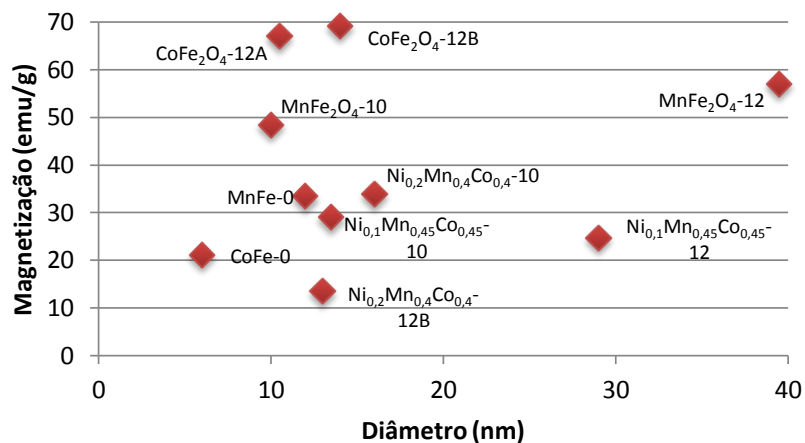
bem como, estabelece que o material ofereça menores perdas durante ciclos magnéticos. As ferritas dopadas com níquel apresentaram coercividade na faixa de 0,31 a 0,53 kOe. O diâmetro médio do cristalito de cada amostra foi obtido a partir dos difratogramas de raios X, com aplicação da equação de Scherrer (equação 20, pg. 40).

Figura 75 – Gráfico coercividade versus diâmetro do cristalito.



O gráfico da figura 76, extraído da tabela 19, apresenta a magnetização de saturação versus o diâmetro do cristalito. Todas as amostras dopadas com níquel apresentaram magnetização de saturação menor que 35 emu/g, com diâmetro médio do cristalito de 17,8nm. Enquanto as amostras sem dopagem apresentaram valores de magnetização próximos a 70 emu/g.

Figura 76. – Gráfico magnetização versus diâmetro do cristalito.



Para partículas de ferritas com diâmetro de unidades ou dezenas de nanômetros existe a tendência de quanto menor a partícula maior será a magnetização de saturação. Isto devido a alguns aspectos que contribuem na magnetização, tais como, o efeito de superfície, o efeito multidomínios, o volume das partículas, o tempo de relaxação e a temperatura de bloqueio [CHOI et al, 2008; COEY, 2009].

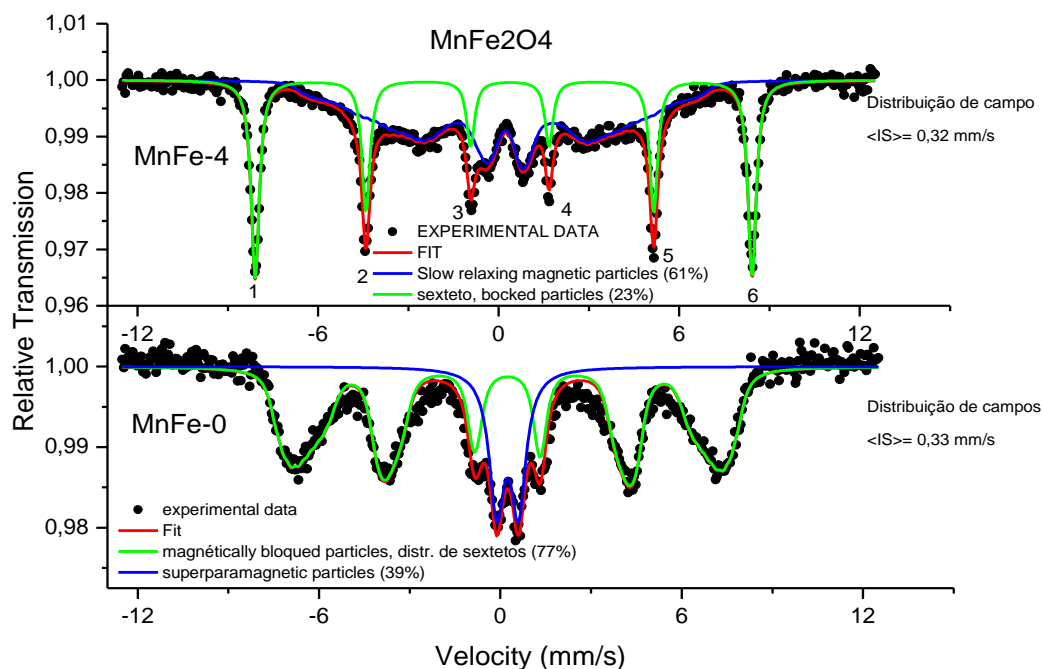
No grupo das amostras de ferritas de manganês ($\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-12}$ e MnFe-0) e das amostras de ferritas de cobalto ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-12A}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-12B}$ e CoFe-0), as duas primeiras de cada grupo foram obtidas com pH10 e a última de cada grupo obtida com pH 12. Neste contexto observa-se que as ferritas obtidas com pH12 apresentaram maior diâmetro de partícula e maior magnetização de saturação.

5.9 – Resultados dos ensaios Mössbauer

Os ensaios Mössbauer foram realizados por transmissão e com fonte radioativa de ^{57}Co . Estes ensaios possibilitam uma melhor avaliação das estruturas e fases formadas, as características magnéticas das amostras, permitindo identificar a existência de fase bloqueada, paramagnética e superparamagnética em algumas das amostras avaliadas.

A figura 77 corresponde aos espectros Mössbauer obtidos das amostras MnFe-0 (MnFe_2O_4 sem calcinação) e MnFe-4 (MnFe_2O_4 calcinada a 900°C). Os pontos representam os dados obtidos nos ensaios, a linha vermelha é o ajuste, a linha verde é identificada pela presença de sexteto, que expressa o comportamento das partículas magneticamente bloqueadas, e a linha azul representa o relaxamento magnético, com a formação de dubleto na amostra MnFe-0 .

Figura 77 – Espectro Mössbauer das amostras MnFe-0 e MnFe-4 .



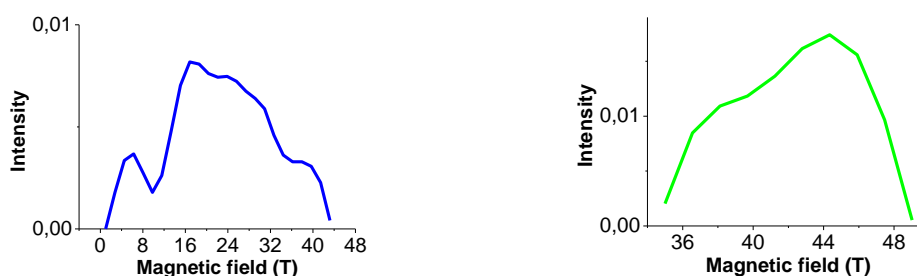
A pequena diferença de distância linear existente entre os picos 1-2 e 5-6 do espectro Mössbauer da amostra MnFe-4 sugere que a ferrita apresenta distorção na sua rede cristalina, podendo esta ser atribuída a ausência de simetria cúbica [DRAGO, 2012].

A amostra MnFe-0 apresenta formação de dubleto com característica superparamagnética, expressa pela linha azul. Apresenta ainda formação de sexteto, identificada pela linha verde, resultado das interações hiperfinas magnéticas dos íons Fe^{+3} que podem se encontrar no sítio octaédrico e/ou octaédrico, e atuam como partículas magnéticas bloqueadas [VERMA et al, 2013].

A partir da figura 77 é possível verificar que a amostra MnFe-4, que sofreu tratamento térmico a temperatura de 900°C, não apresenta formação de dubleto, nem características superparamagnética, o que evidencia que a aplicação do tratamento térmico determinou a ocorrência da difusão de massa, e conseqüentemente o crescimento dos grãos, eliminando a possibilidade de ocorrência do efeito superparamagnético [CHOI et al, 2008]. Conforme os ensaios de DRX, BET e MET a amostra MnFe-0 apresentou diâmetro de partícula na ordem de 12nm, e a amostra MnFe-4 apresentou diâmetro de partícula na ordem de 140nm, bem superior as dimensões consideradas para diâmetro crítico [DIEGUES et al, 2006].

A figura 78 apresenta os gráficos dos campos magnéticos hiperfinos identificados nas amostras MnFe-0 e MnFe-4, pela espectroscopia Mössbauer.

Figura 78 – Intensidade de campo das amostras MnFe-0 (a esquerda) e MnFe-4.



Dados obtidos pelo ensaio magnético de Mössbauer para as amostras MnFe-0 e MnFe-4:

| Amostra MnFe-4 |
|--|
| Distribuição de sextetos |
| IS = 0,33mm/s (deslocamento isomérico) |
| QS = 0,0 (desdobramento quadrupolar) |
| Área relativa = 77% |
| Sexteto (da cor verde) |
| IS = 0,35 mm/s |
| QS = -0,2 mm/s |
| Bhf = 51,2 T (campo hiperfino) |
| Área = 23% |

| Amostra MnFe-0 |
|--------------------------|
| Distribuição de sextetos |
| IS = 0,33mm/s |
| QS = 0,0 |
| Área = 61% |
| Dubleto |
| IS = 0,34mm/s |
| QS = 0,72 mm/s |
| Área = 39% |

Pelos dados dos sextetos da amostra MnFe-4 e aplicando os cálculos para determinação do grau de inversão para ferritas propostos por BLANCO-GUTIÉRREZ et al (2012), conforme equações 28 e 29, foram obtidos a composição química igual a $(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})[\text{Fe}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}]\text{O}_4$ para a amostra MnFe-4, seguindo a indicação do arranjo químico definido por $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)[\text{Fe}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_4$. Observado que os dados entre colchetes formam o sítio A e os dados entre parênteses formam o sítio B.

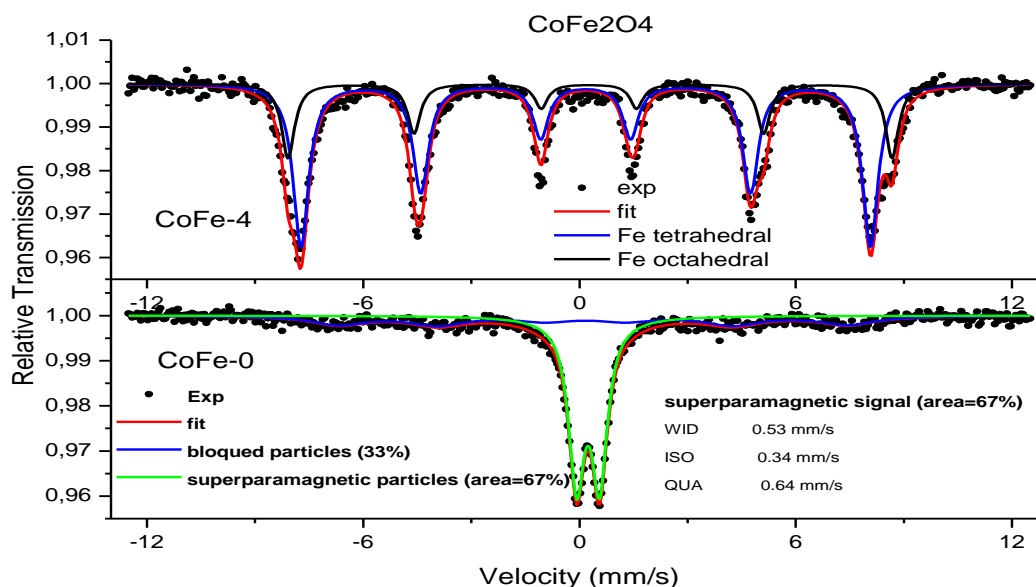
$$\alpha = \frac{\%minority}{\%majority} \quad \text{equação 28}$$

onde o $\%minority$ é o percentual do sítio de menor área e $\%majority$ corresponde ao sítio de maior área.

$$x = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad \text{equação 29}$$

A figura 79 apresenta o espectro Mössbauer obtido das amostras CoFe-4 e CoFe-0, ambas são ferritas tipo CoFe_2O_4 , onde é possível identificar a ocorrência da estado superparamagnético na amostra CoFe-0. A amostra CoFe-4 que é resultado da calcinação em 900°C da amostra CoFe-0, já não mais apresenta a mesma condição superparamagnética.

Figura 79 - Espectro Mössbauer das amostras CoFe-4 e CoFe-0.



As medidas Mössbauer mostram uma variação importante com o tratamento térmico, as amostras de CoFe-0 e MnFe-0 sem tratamento apresentam componentes

com comportamento superparamagnético, as amostras tratadas não apresentam componentes superparamagnéticas.

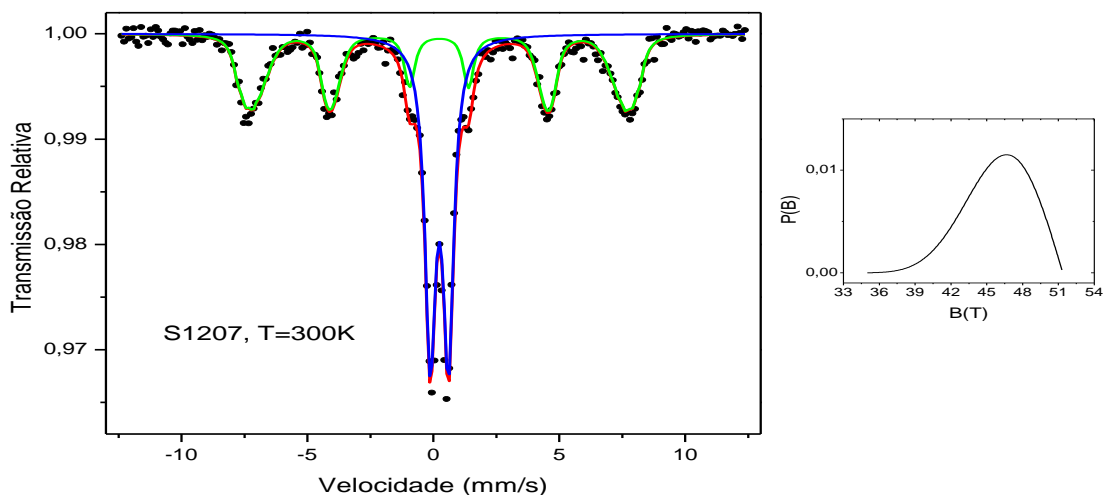
A amostra CoFe-4 acusou uma componente (da cor azul, que foi ajustada com uma distribuição de sextetos) com características de partículas que apresentam um tempo de relaxação muito próximo do tempo de observação Mössbauer (de 10^{-8} segundos).

O espectro da amostra CoFe-0 não calcinada acusou duas componentes: uma bloqueada e a outra superparamagnética. A componente superparamagnética deve acusar uma componente sem campo coercivo nas medidas de $M \times H$, já a componente bloqueada deve mostrar um valor significativo de coercividade. É importante salientar que o campo coercivo não depende da quantidade da componente bloqueada. O valor de M_r (magnetização remanente) e a coercividade (H_c) serão afetados devido à presença da componente superparamagnética [VERMA et al, 2011; YOON, 2012].

Considerando o trabalho de BLANCO-GUTIÉRREZ et al (2012) a amostra CoFe-4 apresenta a composição química igual a $(Fe_{0,55}Co_{0,45})[Fe_{1,45}Co_{0,55}]O_4$.

A figura 80 apresenta a resposta de ensaio Mössbauer da amostra $Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}$ -12, onde os pontos são os valores encontrados no ensaio e a linha vermelha representa o ajuste. Observa-se a coexistência de um dubleto com sextetos. A linha verde indica a formação de sextetos de baixa amplitude. A linha azul apresenta o que revela comportamento paramagnético, que na temperatura de ensaio (300K) revela-se com material superparamagnético. A curva de intensidade de campo se encontra em destaque do lado direito da figura 80.

Figura 80 – Resposta ao ensaio Mössbauer da amostra $Ni_{0,1}Mn_{0,45}Co_{0,45}$ -12.

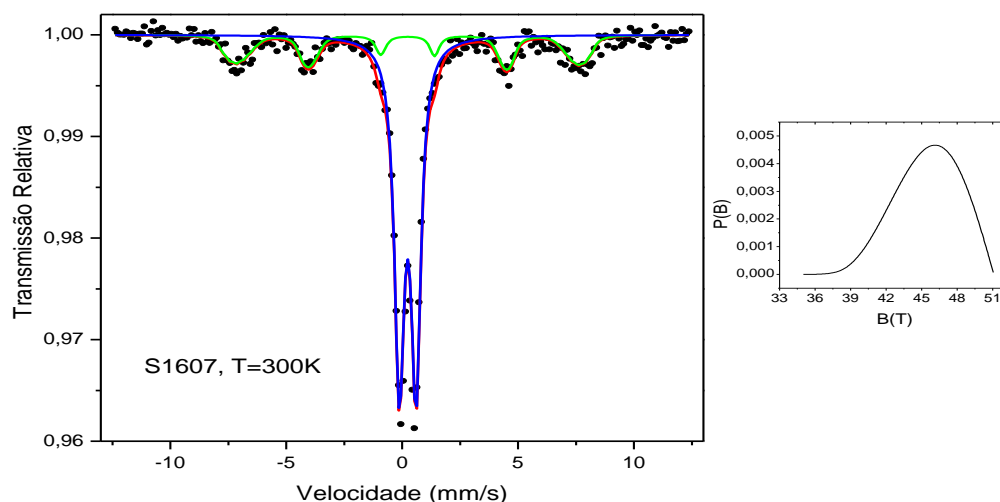


A figura 81 apresenta a resposta de ensaio Mössbauer da amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-12B}$, onde os pontos são os valores encontrados no ensaio e a linha vermelha representa os ajustes.

Também neste ensaio coexistem dubleto e sexteto. A linha verde indica a formação de sextetos de baixíssima amplitude. A linha azul apresenta a formação de dubleto de grande amplitude, revelando existência de comportamento paramagnético, mas que na temperatura de ensaio revela-se na condição de material superparamagnético [MAZEIKA et al, 2013]. A curva de intensidade de campo se encontra em destaque do lado direito da figura 81.

Entre as amostras $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,4}\text{-12}$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-12B}$ nota-se diferença significativa entre alguns fatores. Primeiro a formação do dubleto, que na amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-12B}$ apresenta maior amplitude e um sexteto de baixíssima intensidade. Segundo o dubleto da amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,4}\text{-12}$ apresenta um início de colapso, possivelmente uma interferência de íons Fe^{+3} dos sítios A e B [JOVIÉ et al, 2009].

Figura 81 – Resposta ao ensaio Mössbauer da amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-12B}$.



A figura 82 apresenta a resposta de ensaio Mössbauer da amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-12}$, onde os pontos são os valores encontrados no ensaio e a linha vermelha representa o ajuste.

A linha verde indica a formação de sextetos devido às interações de campo hiperfino, apresentando o material com características magnéticas. A linha azul formação de dubleto de baixa intensidade, com região central indicando existência de ocorrência de bloqueio magnético das partículas, o que representa que o material não

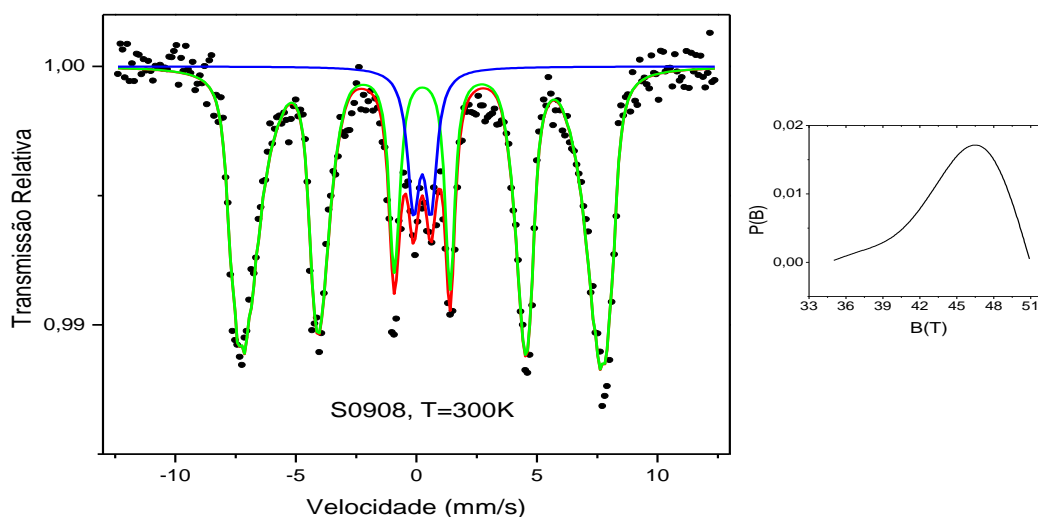
apresenta característica superparamagnética, pois se encontra bloqueada pelos íons Fe^{+3} [VERMA et al, 2013].

A curva de intensidade de campo se encontra em destaque do lado direito da figura 82.

Considerando que esta amostra é uma ferrita de manganês, a mesma deveria apresentar caráter superparamagnético, porém esta amostra foi produzida utilizando a técnica do gotejamento do agente precipitante durante a síntese. Este fato eleva lentamente o fator de pH da solução, o que proporciona a formação de fases distintas na precipitação, dando origem a formação da estrutura *core-shell*. Na análise das micrografias eletrônicas de transmissão este fato se encontra assinalado.

A estrutura *core* certamente estruturada com cátions de manganês determinam a constituição do dubleto, que se encontra envolta pela estrutura *shell* formada pelos cátions de ferro, que apresentam a formação da interação hiperfina do sexteto com característica ferrimagnética bloqueada, e impede que a ferrita apresente resposta paramagnética ou superparamagnética.

Figura 82 – Resposta ao ensaio Mössbauer da amostra MnFe_2O_4 -12.



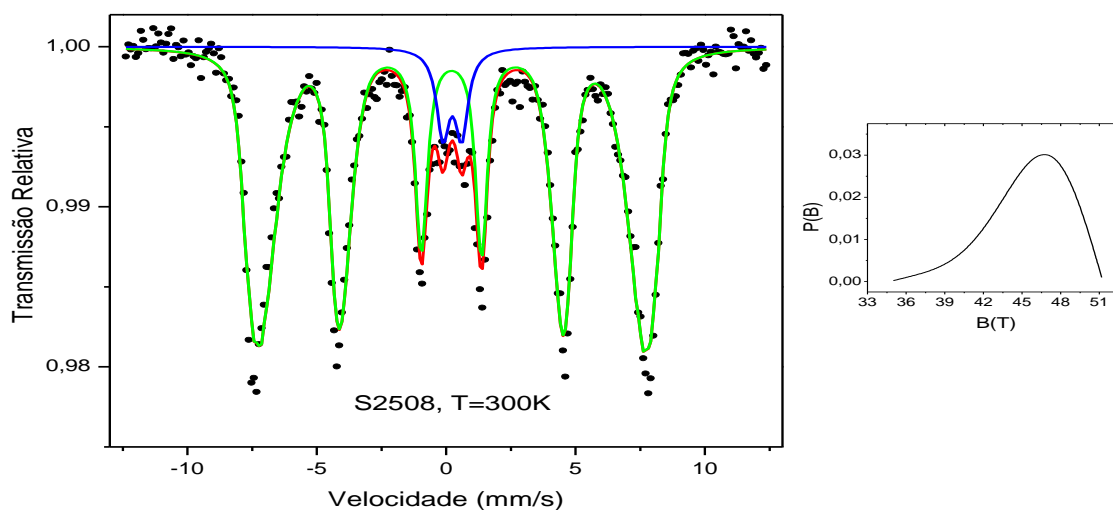
A figura 83 apresenta a resposta de ensaio Mössbauer da amostra CoFe_2O_4 -10, onde os pontos são os valores encontrados no ensaio e a linha vermelha representa o ajuste. Nesta amostra também coexistem dubleto e sextetos.

A linha verde indica as interações de campo hiperfino pela presença de sextetos de grande amplitude, decorrente da existência do Fe^{+3} nos sítios octaédricos. O dubleto tem baixíssima amplitude, indicado pela curva de linha azul, o que revela que o

material possui característica paramagnética, o que se encontra em conformidade com o trabalho de COSTA et al (2010).

É observado na região central do espectro um colapso entre o dubleto (azul) e a linha de ajuste (vermelha), o que representa que a amostra não apresenta condição superparamagnética, se encontrando em estado de bloqueio magnético produzido estado ferrimagnético das partículas de Fe^{+3} , fato reportado por VERMA et al (2013).

Figura 83 – Resposta ao ensaio Mössbauer da amostra CoFe_2O_4 -10.



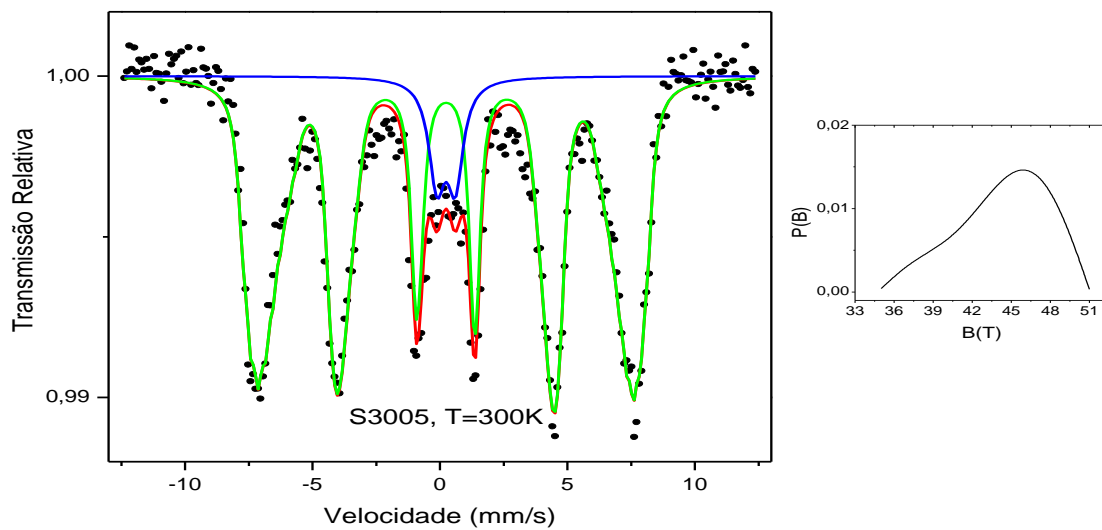
A figura 84 apresenta a resposta de ensaio Mössbauer da amostra CoFe_2O_4 -12A, onde os pontos são os valores encontrados no ensaio e a linha vermelha representa o ajuste. Identifica-se a coexistência de um dubleto com sextetos, isso ocorre pela ampla faixa de distribuição do tamanho das partículas, que também é identificada pela não linearidade dos pontos de medição.

A linha verde indica a formação de sextetos de grande amplitude devido à existência de interações de campo hiperfino, o que revela a fase bloqueada pelo Fe^{+3} nos sítios octaédricos.

A linha azul de amplitude limitada representa as interações entre o gradiente de campo elétrico e os íons da rede, o que caracteriza o comportamento paramagnético fraco, e bloqueado pelo campo hiperfino magnético de maior intensidade indicado pelo sexteto [FILOTI et al, 2006].

A curva de intensidade de campo se encontra em destaque do lado direito da figura 84.

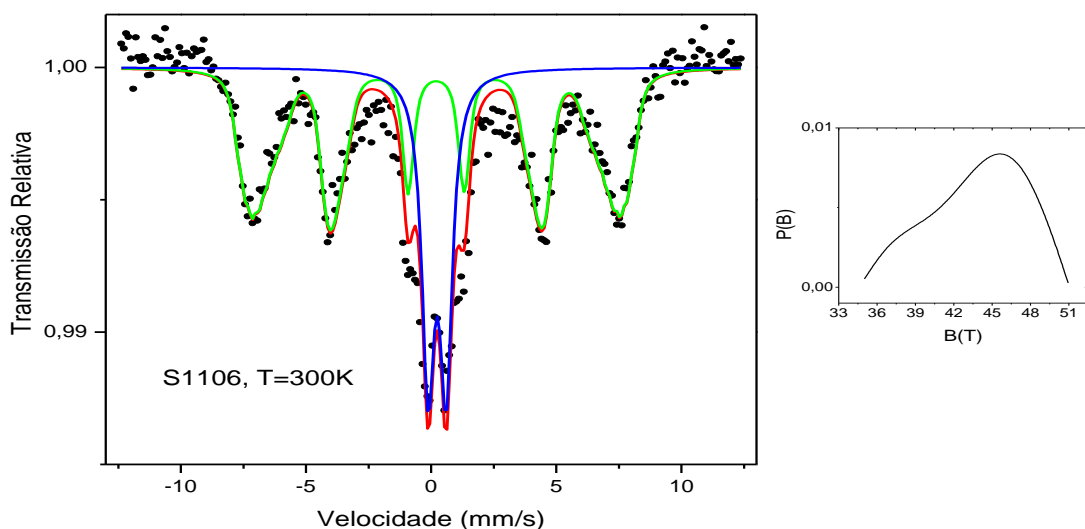
Figura 84 – Resposta ao ensaio Mössbauer da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-12A}$.



A figura 85 apresenta a resposta de ensaio Mössbauer da amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-10}$, onde os pontos são os valores encontrados no ensaio e a linha vermelha representa o ajuste. Nesta amostra também coexistem dubleto e sextetos.

A linha verde as interações de campo hiperfino pela presença de sextetos de amplitude média, decorrente da existência do Fe^{+3} nos sítios octaédricos. O dubleto tem elevada amplitude, indicado pela curva de linha azul, o que revela que o material possui característica paramagnética, com tendência ao superparamagnetismo [MAZEIKA et al, 2013]. A curva de intensidade se encontra em destaque do lado direito da figura 85.

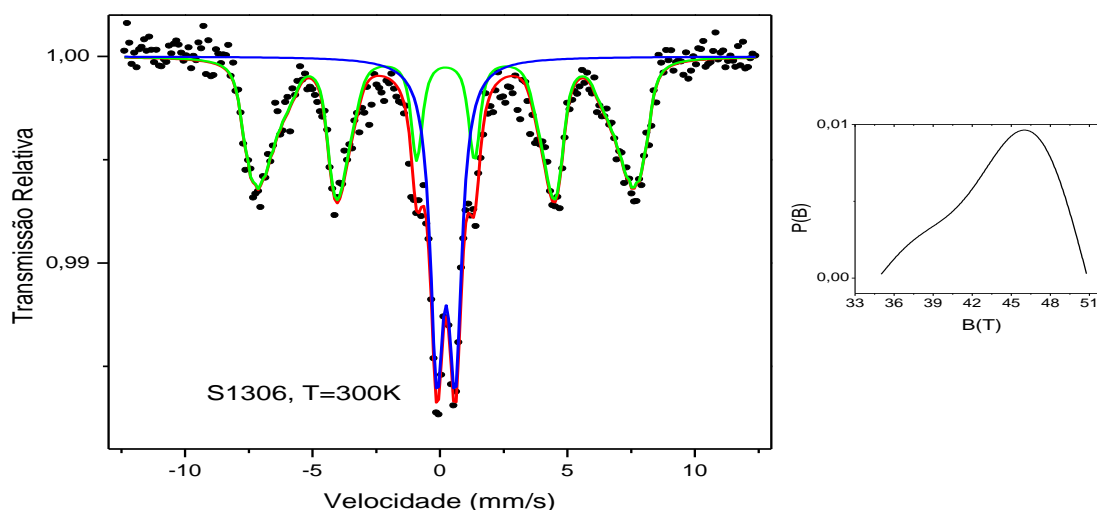
Figura 85 – Resposta ao ensaio Mössbauer da amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-10}$.



A figura 86 apresenta a resposta de ensaio Mössbauer da amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$, onde os pontos pretos são os valores encontrados no ensaio e a linha vermelha representa o ajuste. Nesta amostra coexistem dubleto e sexteto.

A linha verde as interações de campo hiperfino pela presença do sexteto de média amplitude, decorrente da existência do Fe^{+3} nos sítios octaédricos. O dubleto tem amplitude significativa, indicado pela curva de linha azul, o que revela que o material possui característica paramagnética, com possível indicativo da condição superparamagnética [FILOTI et al, 2006]. A curva de intensidade se encontra em destaque do lado direito da figura 86.

Figura 86 – Resposta ao ensaio Mössbauer da amostra $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$.

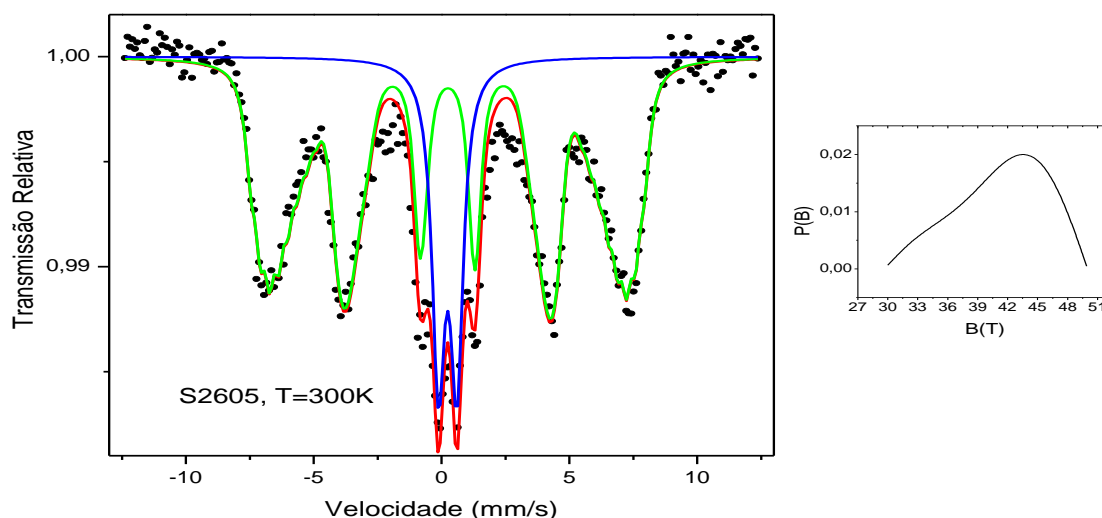


A figura 87 apresenta a resposta de ensaio Mössbauer da amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$, onde os pontos são os valores encontrados no ensaio e a linha vermelha representa o ajuste. Nesta amostra coexistem dubleto e sexteto.

A linha verde as interações de campo hiperfino pela presença de sexteto de grande amplitude, decorrente da existência do Fe^{+3} nos sítios octaédricos. O dubleto tem amplitude média, indicado pela curva de linha azul, nesta condição de relação de áreas (dubleto e sexteto) o material pode ser caracterizado como paramagnético [GÜTLICH et al, 2011].

É possível identificar a ocorrência de um colapso na região do dubleto, provavelmente pela existência do óxido de Fe^{+3} no sítio A [HUGGINS et al, 2010]. A curva de intensidade se encontra em destaque do lado direito da figura 87.

Figura 87 – Resposta ao ensaio Mössbauer da amostra MnFe₂O₄-10.



Dos ensaios de Mössbauer foram retirados alguns dados para análises específicas do comportamento das ferritas produzidas, estes dados se encontram na tabela 20. Os dados foram obtidos com auxílio do software OriginPro 8.5.

Os resultados dos deslocamentos isoméricos de todas as amostras indicam um estado de oxidação do Fe⁺³ existente no sítio octaédrico, em virtude da maior densidade eletrônica de elétrons *s*, estando de acordo com a literatura VOLOVETSKII et al(2012) e BORGES et al (1997).

Tabela 20 – Dados obtidos nos ensaios de Espectroscopia Mössbauer.

| Amostra | δ (mm/s) | ΔQ (mm/s) | B_{hf} (T) | Γ (mm/s) | Área (%) |
|---|-----------------|-------------------|--------------|----------------------------------|----------------------------------|
| MnFe ₂ O ₄ -12 | 0,23 | 0,02 | 46,5 | Dubleto – 0,77 Sexteto – 1,42 | Dubleto – 11,3 Sexteto – 88,7 |
| MnFe ₂ O ₄ -12 | 0,25 | 0,01 | 43,5 | Dubleto – 0,67 Sexteto – 2,22 | Dubleto – 20,8 Sexteto – 79,2 |
| CoFe ₂ O ₄ -12A | 0,23 | 0,01 | 46,0 | Dubleto – 0,75 Sexteto – 1,66 | Dubleto – 9,5 Sexteto – 90,5 |
| CoFe ₂ O ₄ -12B | 0,21 | 0,02 | 46,7 | Dubleto – 0,67 Sexteto – 1,43 | Dubleto – 7,2 Sexteto – 92,8 |
| Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} -10 | 0,23 | 0,02 | 46,0 | Dubleto – 0,68 Sexteto – 1,57 | Dubleto – 36,1 Sexteto – 63,9 |
| Ni _{0,1} Mn _{0,45} Co _{0,45} -12 | 0,21 | 0,01 | 46,7 | Dubleto – 0,64 Sexteto – 1,35 | Dubleto – 50,7 Sexteto – 49,3 |
| Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -10 | 0,20 | 0,01 | 45,6 | Dubleto – 0,67 Sexteto – 1,81 | Dubleto – 31,9 Sexteto – 68,1 |
| Ni _{0,2} Mn _{0,4} Co _{0,4} -12B | 0,25 | 0,01 | 46,1 | Dubleto – 0,63 Sexteto – 1,39 | Dubleto – 73,5 Sexteto – 26,5 |

A observação da relação entre as áreas do dubleto e do sexteto permite avaliar se o material apresenta comportamento magnético bloqueado ou superparamagnético.

As amostras $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-12}$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-12B}$ apresentam comportamento superparamagnético, o que é revelado pelas relações entre áreas dos dubleto e sexteto, sendo que a área relativa do dubleto é maior do que a do sexteto, de acordo com a literatura [JOVIÉ et al, 2009].

As amostras $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{-10}$ e $\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{-10}$ apresentam comportamento superparamagnético moderado, conforme relações entre áreas dos dubleto e sextetos que se encontram com valores próximos, pela a ocupação dos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) pelos íons de Fe^{+3} . Em temperatura ambiente ou pouco superior as ferritas apresentadas pelas amostras apresentarão comportamento superparamagnético [AMER et al, 2005].

As amostras $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-12}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-12A}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-12B}$ apresentam fase paramagnética bloqueada pelo campo hiperfino decorrente da presença do Fe^{+3} , que é indicada pelas áreas relativas apresentadas, confirmando a ocorrência do Fe^{+3} nos sítios tetraédricos e octaédricos [YOON, 2012].

A amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ se encontra parcialmente bloqueada pelo fase ferrimagnética do Fe^{+3} , motivo pelo qual o material pode ser definido como paramagnético.

Os valores obtidos para os deslocamentos isoméricos de todas as amostras situam-se em $0,226 \text{ mm.s}^{-1}$ ($\pm 0,02$), indicando uma uniformidade entre as ferritas obtidas no aspecto de densidade de carga nos spin s . Estes valores indicam uma elevada densidade de carga de atmosfera nuclear [GÜTLICH et al, 2011]. Estes valores estão coerentes com os valores encontrados na literatura para ferritas de metais de transição [VERMA et al, 2013; VIDAL-ABRACA et al, 2011; CHAND et al, 2013; LAL et al, 2007].

As larguras à meia altura das linhas naturais das amostras da tabela 20 estão coerentes com valores encontrados na literatura HUGGINS et al (2010), MANOVA et al (2010) e SALIH et al (2013).

6.1 – Conclusões

O método proposto apresentou ser efetivo para obtenção de ferritas de manganês-cobalto dopada com níquel.

A aplicação do agente precipitante a amônia hidratada ou hidróxido de amônio (NH_4OH) produziu pós tipicamente amorfos. O hidróxido de amônio como agente precipitante permitiu precipitação parcial do hidróxido de manganês, proporcionando sobrenadante da síntese com coloração turva em tom de marrom, o que representa perda de material reagente em estado de oxidação.

Com a utilização da base hidróxido de sódio (NaOH) como reagente precipitante, o pó obtido apresentou pela análise de DRX elevada cristalinidade. O sobrenadante resultante da síntese com a utilização do hidróxido de sódio como reagente precipitante apresentou transparência e limpidez. Conclui-se que o hidróxido de sódio não gera perdas nos materiais reagentes.

O método da rota química da coprecipitação favorece a obtenção de pó de ferrita com partículas na ordem de unidades de nanômetros, o que foi revelado pelas micrografias obtidas por MEV e MET das amostras produzidas.

A concentração do agente precipitante influenciou nas condições magnéticas e morfológicas finais das amostras de ferritas em pó obtidas, pela relação com a velocidade da reação e consequente alteração do diâmetro da partícula, que neste trabalho foi de 6 a 30nm.

A agitação e o aquecimento aceleram o processo da precipitação, o que proporciona uma aceleração na cinética da reação promovendo a formação de partículas menores, mantendo a homogeneidade do tamanho das partículas.

Os ensaios de MET revelaram que o processo da calcinação favoreceu a formação de cristalitos de centenas de nanômetros de diâmetro.

As ferritas de manganês são significativamente sensíveis às condições de síntese e tratamento térmico, cujo controle é determinante para obtenção de ferritas na estequiometria e dimensões de partículas desejadas.

A utilização da atmosfera de argônio permitiu controlar e evitar o surgimento de fase de hematita e óxidos diversos indesejáveis ao material.

A temperatura de calcinação que apresenta condições satisfatórias para produção de ferrita em pó de elevada cristalinidade ocorre a partir de 1000°C. Em temperaturas inferiores a 900°C podem ocorrer a formação de fases e óxidos secundários.

Os ensaios de DRX e EDX confirmaram a obtenção de ferritas de manganês-cobalto dopadas com níquel, objetivo deste trabalho. Estas ferritas são cúbicas, tipo CFC, e normalmente apresentam grau de inversão.

Os ensaios de DRX, BET e MET confirmaram que as partículas das ferritas de manganês-cobalto dopadas com níquel tinham diâmetros na ordem de uma a três dezenas de nanômetros.

Os ensaios Mössbauer identificaram as condições paramagnéticas dos materiais, sendo possível identificar os valores de campo hiperfino e a ocorrência de fase bloqueada representada pela existência de Fe^{+3} .

Cruzando os dados de DRX e espectroscopia Mössbauer foi possível identificar a existência do diâmetro crítico da partícula para ocorrência do efeito superparamagnético.

As ferritas de manganês-cobalto dopadas com níquel confirmaram a existência de resposta superparamagnética, o que foi comprovado pelos ensaios de Mössbauer. Todas as ferritas Mn-Co dopadas com níquel mantiveram o efeito superparamagnético, o que pode revelar um fator de estabilidade quando da inclusão do cátion de níquel.

O processo de calcinação implica na perda do efeito do superparamagnetismo, devido ao crescimento da partícula acima do diâmetro crítico.

A inclusão do íon de níquel inferiu na redução da magnetização de saturação da ferrita de manganês-cobalto, fato explicado pela reduzida natureza magnética do átomo de níquel.

7.1 – Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Testar a calcinação das ferritas de manganês-cobalto com/sem dopagem com níquel em atmosfera de nitrogênio, a fim de verificar se ocorre a estabilidade;
- ✓ Confeccionar núcleos toroidais e testar a resposta eletromagnética, bem com sua capacidade de filtro de altas frequências, ou eliminação de ruídos de indução de alta frequência;
- ✓ Produzir material em epóxi ou outra resina com inclusão das ferritas de manganês-cobalto-níquel, e verificar capacidade de absorção de radiação eletromagnética. Avaliando a produção de material absorvedor de radiação eletromagnética (MARE).

AMER, M. A.; MEAZ, T. M.; ATA-ALLAH, S.; ABOUL-ENEIN, S. and ABD-EL-HAMID. **Mössbauer, infrared and X-ray Studies of Ni_{0,5}Zn_{0,5}Cr_xFe_{2-x}O₄ ferrites.** Egipty Journal Solids, v. 28, n. 2, 2005.

ARABi, H.; GANJALI, F. - **Structural and Magnetic Properties of Cobalt and Manganese Doped Ni-Ferrite Nanoparticles.** Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, Volume 26, Number 4, pp. 1031-1035(5). Publisher: Springer, April 2013

AZÁROFF, L.V.; BUERGER, M.J. **The Powder Method in X-Ray Crystallography.** McGraw-Hill Book Company, 1958.

BASSALO J. M. F. - **Nascimentos da Física.** Revista Brasileira de Ensino de Física vol. 20, no. 4, 363-366, UFPA Dezembro, 1998.

BITTENCOURT, S. – Disponível no site: <http://www.neurofisiologia.unifesp.br/eletronica.htm>, acessado em janeiro/2013.

BLANCO-GUTIÉRREZ, V.; GALLASTEGUI, J. A.; BONVILLE, P. e TORRALVO-FERNÁNDEZ, M. J. – **MFe₂O₄ (M: Co²⁺, Ni²⁺) Nanoparticles: Mössbauer and X-ray Absorption Spectroscopies Studies and High-temperature Superparamagnetic Behavior.** The Journal of Physical Chemistry, 116 (24331:24339), American Chemical Society, 2012.

BORGES, F.L e JORDÃO, E. - **Caracterização Físico-Química de Catalisadores à Base de Pt.** VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica – UNICAMP, SP, Brasil, 2005.

BORGES, R. H. U.; ABRAS, A. and BERALDO, H. – **Synthesis, Characterization and Mössbauer Studies of Fe(II) and Fe(III) Complexes of 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazone.** Journal Brazilian Chemical Society, Vol. 8, nº1, 33-38, Brazil, 1997.

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

BUSCHOW, K. H. J. and BOER, F. R. - **Physics of Magnetism and Magnetic Materials.** KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.

CALLISTER, W. D. – **Materials science and engineering : an introduction / William D. Callister, Jr.-7th ed.** John Wiley & Sons, Inc. New York, NY, USA, 2007.

CASTRO, V. F., CELESTINO, J. , QUEIROZ, A. A. A. de, e GARCIA, F. G. – **Propriedades magnéticas e biocompatíveis de nanocompósitos para utilização em magneto-hipertermia.** Revista Brasileira de Física Médica, v. 4(1), pg. 79-82, Brasil, 2010.

CHAND, J.; VERMA, S. e SINGH, M. – **Structural, magnetic and Mössbauer spectral studies of Sm³⁺ ions doped Mg ferrites synthesized by solid reaction technique.** Journal of Alloys and Compounds, 552 (264:268), 2013.

CHATTERJEE, A., BASAK, T. and AYAPPA, K. G. - **Analysis of Microwave Sintering of Ceramics.** AIChE Journal Vol. 44, No. 10. Dept. of Chemical Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore, India, October, 1998.

CHIANG, Y.-M.; BIRNIE, D.P.; KINGERY, W.D. – **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering.** Wiley. Nova York. 1997.

CHOI, E. J., AHN, Y. and HAHN, E. J. – **Size Dependence of the Magnetic Properties in Superparamagnetic Zinc-Ferrite Nanoparticles.** Journal of the Korean Physical Society, Vol. 53, No. 4, October 2008, pp. 2090-2094.

COEY, J. M. D. - **Magnetism and Magnetic Materials.** Cambridge University Press. Published in the United States of America by Cambridge University Press, New York, 2009.

COSTA, A. C. F. M. ; MORELLI, M. R. e KIMINAMI, R. H. G. A. – **Efeito do Samário na Reação de Combustão e Características dos Pós de Ferritas Ni-Zn.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Natal, RN, Brasil, 2002.

COSTA, A. C.; PIMENTEL, P. M. – **Avaliação de diferentes rotas de síntese para preparação de nano-pós de ferritas de níquel dopadas com cromo.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.3, 40-46 , 2008.

COSTA, A. C. M. F.; VIANA, K. M. S.; MIOLA, E. J. – **Análise estrutural e morfológica de ferrita NiFe₂O₄ dopada com cromo.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 6.1, p. 06 – 10, Brasil, 2011.

COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; AQUINO, F. M. - **Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador,** Cerâmica, v. 57, p. 352-355, Brasil, 2011.

CULLITY B.D. – **Introduction to Magnetic Materials.** Addison-Wesley, Reading, 1972.

CULLITY B.D. and GRAHAM, C. D. – **Introduction to Magnetic Materials.** 2^a Ed, Addison-Wesley, Reading, 2009.

DANTAS, J.; SANTOS J. R. D.; CUNHA, R. B. L.; RODRIGUES, P. A.; SILVA, A. S; COSTA, A. C. F. M. - **Estudo das ferritas Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ e Ni_{0,1}Cu_{0,4}Zn_{0,5}Fe₂O₄, como catalisadores, na reação de transesterificação metílica do óleo de soja.** 20^o CBECIMAT, Santa Catarina, Brasil, 2012.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I. e MACHADO, G. - **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: Aplicações e preparação de amostras.** EDIPUCRS, RS, Brasil, 2007.

DIAS, C. J. Disponível em <http://sme.dcm.fct.unl.pt/u/dias/docencia/Ceramicos/CER.PDF>, acessado em junho/ 2012.

DICKSON, D. P. E. and BERRY, F. J. - **Mössbauer Spectroscopy** – Published Cambridge University Press, new York, USA, 1986.

DIEGUES, T. G.; FELINTO, M. C. F.C.; CAMILO, R. L.; YAMAMURA, M.; SAMPAIO, L. C.; BRITO, G.E.S.. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Manganês Dopadas com Eu³⁺**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, Novembro de 2006.

DINIZ A. P. A. ; SILVA, V. J. ; COSTA A. C. F. M. ; COMEJO D. R. ; GAMA L. et al. – **Influência da Temperatura de Calcinação sobre a morfologia e Propriedades Magnéticas de ferrita Ni-Zn-Sm**. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, Bahia, Brasil, 2007.

DRAGO, V. – **Uma introdução à espectroscopia Mössbauer para químicos**. Departamento de física, UFSC, Brasil, 2012.

FAVA, R. A. – **Crystal Structure and Morphology**. Academic Press, Inc. New York, USA, 1980.

FERNÁNDEZ, J. C. – **Eletromagnetismo**. Departamento de Física – Facultad de Ingeniería Universidad de Buenos Aires, 2004.

FILOTI, G.; KUZ'MIN, M. D. and BARTOLOMÉ, J. – **Mössbauer study of the interactions and spin dynamics in α -iron(II) phthalocyanine**. The American Physical Society. v. 74, p. 134420-1/13, 2006.

FUKUSHIMA,H., WATANABE,G., MORI, H. and MATSUI, M. - "**Microwave Sintering of Electronic Ceramics**", R&D Review of Toyota CRDL Vol.30 No.4 (1995.12)

FULTZ, B. - "**Mössbauer Spectrometry**", in **Characterization of Materials**. Elton Kaufmann , Ed. John Wiley, New York, 2011.

GAUBEUR, I.; GUEREZIAN, M.; BONETTO, N. C. F. – **Apostila de Laboratório de Química Analítica Quantitativa**. Universidade Presbiteriana Mackenzie.

GIANCOLI, **Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics**, 4th edition, Pearson Education, 2009.

GIBB, T. C. – **Principles of Mössbauer Spectroscopy**. Chapman and Hall, 1976.

GLEITER, H.. **Nanocrystalline Materials**. Universität des Saarlandes und Institut für Neue Materialien, Publish *Progress in Materials Science* Vol. 33, pp. 223-315, Great Britain, 1989.

GOLDMAN, A. – **Modem Ferrite Technology**. 2ª Ed. Ferrite Technology. Pittsburgh, PA, USA, 2006.

GONZÁLEZ, A. F.; CESARI, R. M.; VICIOLI, R. O. – **Materiales Magnéticos**. Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional de Mendoza – Departamento de Electrónica, 2009.

GUIMARÃES, A. P. – **Introdução ao Nanomagnetismo**. Centro Brasileiro de Pesquisas Física, Brasil, 2006.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. e WALKER, J. – **Fundamentos de Física 3: Eletromagnetismo**. 7 Edição. LTC. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

HECK, N. C. – Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos II-A. DEMET/UFRGS. Disponível em: <http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/>, acessado em 11/10/2012.

HOLMBERG, K. – **HANDBOOK OF APPLIED SURFACE AND COLLOID CHEMISTRY**. Vol. 1 - 2, JOHN WILEY & SONS, LTD. 2002.

HOLISTER, P.; VAS, C. R. ; HARPER, T. – **Nanocrystalline Materials**. Technology White Papers, Number 4, Cientifica, 2003.

http://efisica.if.usp.br/electricidade/basico/campo_magnetico/, acessado em julho/ 2012.

http://en.wikipedia.org/wiki/Vibrating_sample_magnetometer, acessado em julho/ 2012.

<http://nano.wikispaces.com/file/view/nanociencia-nanotech7.pdf>, acessado em 12/09/2012.

<http://www.inape.org.br/colunas/fisica-conceito-historia/historia-eletricidade-magnetismo>, acessado em julho/2012.

http://www.labspot.ufsc.br/~jackie/cap2_new.pdf, acessado em setembro/2012.

http://www.nanomagnetics.org/instrumentation_and_characterization/VibratingSampleMagnetometers_vsm.php, acessado em agosto/2012.

http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0711041_09_cap_01.pdf, acessado em agosto/2012.

HSU, W.-C.; CHEN, S.C.; KUO, P.C.; LIE, C.T. and TSAI, W.S. - **Preparation of NiCuZn ferrite nanoparticles from chemical co-precipitation method and the magnetic properties after sintering**. Materials Science and Engineering B 111:142–149, 2004.

HUGGINS, F. E.; BALI, S.; HUFFMAN, G. P. and EYRING, E. M. – **Iron-oxide xerogel and xerogel catalyst formulations: Characterization by ⁵⁷Fe Mössbauer and XAFS spectroscopies**. Spectrochimica Acta Part A, v. 76, p. 74 – 83, 2010.

IEEE Global History Network. Site: http://www.ieeeahn.org/wiki/index.php/Milestones:Development_of_Ferrite_Materials_and_Their_Applications_1930-1945, acessado em junho/2012.

JANASI, S.R. ; EMURA, M.; LANDGRAFT, F.J.G.; RODRIGUES, D. – **The effect of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders**”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v238, pp.168-172 (2002).

JIA, J. e RAABE, D. – **Crystallinity and Crystallographic Texture in Isotactic Polypropylene during Deformation and Heating**. University of Science and Technology Beijing, 100083, Beijing, China, 2008.

JOVIÉ, N. G.; MASADEH, A. S.; KREMENOVIÉ, A. S.; ANTIÉ, B. V.; BLANUSA, J. L.; CVJETICANIN, N. D.; GOYA, G. F.; ANTISARI, M. V. and BOZIN, E. S. – **Effects of Thermal Annealing on Structural and Magnetic Propertiers of Lithium Ferrite Nanoparticles**. *Journal Physical and Chemistry*, v. 113, p. 20559 – 20567, 2009.

KELLER, F. J.; GETTYS, W. E.; SKOVE, M. J. – **Física**, v. II, Makron Books (Grupo Pearson), São Paulo, 1999.

KLEIN, L. - **Sol-Gel Optics: Processing and Applications**. Springer Verlag. ISBN 0-7923-9424-0. 1994.

KNISS, C. T. ; C. T.; LIMA, J. C. de and PRATES, P. B. - **The Quantification of Crystalline Phases in Materials: Applications of Rietveld Method**. *Methods and Products*, Dr. Volodymyr Shatokha (Ed.), ISBN: 978-953-51-0371-4, InTech, DOI: 10.5772/34400. Available from: <http://www.intechopen.com/books/sintering-methods-and-products/the-quantification-of-crystalline-phases-in-materials-applications-of-rietveld-method>Brazil, 2012.

KNOBEL, M.; NUNES, W. C.; SOCOLOVSKY, L. M.; BIASI, E. de; VARGAS, J. M. and DENARDIN, J. C. - **Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems**. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* ,Vol. 8, 2836–2857, USA, 2008.

KUMAR, L.; KUMAR, P.; NARAYAN, A. and KAR, M. - **Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite**. *International Nano Letters*, 3:8, SpringerOpen Journal, 2013.

LAL, R.; SUMAN; SHARMA, N. D.; TANEJA, S. P. E REDDY, V. R. – **Structural and magnetic properties of zinc ferrite aluminates**. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, vol. 45, PP. 231-237, Indian, March, 2007.

LEITE, J. V. - **Modelagem de Sistemas com Histerese**. Notas de aulas. Universidade Federal do Paraná, 2012.

LINHARES, D. M. S. et al. – **Medida de perdas magnéticas em ferritas de manganês zinco**. CBECIMAT, 2004, Porto Alegre, RS, Brasil.

LINHARES, D. M. S. et al. – **Medida de perdas magnéticas em ferritas de manganês zinco**. 16° CBECIMat, porto Alegre, RS, Brasil, 2004.

LORIMER, J. P. and MASON, T. J. – **Sonochemistry Part 1-The Physical Aspects**, Chemical Society Reviews., Vol. 16, p. 239-274,1987.

MALISKA, A. M. – **Microscopia Eletrônica de Varredura d Microanálise**. Apostila. Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2012.

MANOVA, E.; PANEVA, D; KUNEV, B.; RIVIÈRE, E.; ESTOURNÈS, C. and MITOV, I. – **Characterization of nanodimensional Ni-Zn ferrite prepared by mechanochemical and thermal methods**. Journal of Physics: Conferece series (JPCS), v. 217, 2010.

MANSUR, H. S. – Disponível no site: <http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf> , acessado em outubro de 2102.

MARCO,J. F. – **Espectroscopia Mössbauer: principios y aplicaciones**. Instituto de Química-Física “Rocasolano” CSIC-Madrid, 2011.

MARINS, S. da S. - **Síntese de Ferrita de Manganês e Zinco por Moagem Quimicamente Assistida**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

MATEUS, Abílio Jr. - **Notas de aula: Física IV A - Propriedades Magnéticas da Matéria** . Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas - Departamento De Física. Brasil, 2011.

MAZEIKA, K.; JAGMINAS, A. e KURTINAITIENÈ, M. – **Mössbauer studies of superparamagnetic ferrite nanoparticles for functional application**. International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect, Dalian, China, 2013.

MENDES, A. S.; SOUZA, J. R. da T. de; MONTEIRO, R. W. e PEREIRA, S. de F. P. – **Módulo II: Química Analítica**. 2ª Ed. Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

MENEZES, P. C. F.; SILVA, T. R. G.; REUL, L.T.A.; COSTA, A. C. F. M. e ARAÚJO, E. M. - **Obtenção do Compósito de Poliamida6/ Ferrita de Niquel Calcinada em Temperaturas Diferentes**. 20º CBECIMat, Brasil, 2012.

MORAIS, R. O.; ALVES, D. F. S.; ROCHA, G. T. M.; CUNHA, F. S. E LIMA, U. R. - **Síntese pelo Método do Citrato Precursor para a Ferrita de Nizn**. VII CONNEPI, Palmas, TO, Brasil, 2012.

MORJAN, Raluca and PRASALOVICH, Sergey. **Magnetic Hysteresis**. Chalmers University of Technology Goteborg University, Sweden, 2003.

MOSKOWITZ, Bruce M. - **Fundamental Physical Constants and Conversion Factors**. University of Minnesota is the Associate Director of the Institute for Rock Magnetism (IRM), EUA, 2010.

MUKHOPADHYAY, A. K., CHAUDHURI, M. R., SEAL, A., DALUI, S. K., BANERJEE, M. and PHANI, K. K. - **Mechanical characterization of microwave sintered zinc oxide**. Bull. Mater. Sci., Vol. 24, No. 2, April 2001, pp. 125–128. © Indian Academy of Sciences. Central Glass and Ceramic Research Institute, Kolkata, India.

NATIONAL ACADEMY SCIENCES – **Characterization of Materials**. Prepared by The Committee on Characterization of Materials. Materials Advisory Board of National Research Council – Publication USA, march of 1967.

NEVES, Eurico G. de C. e MÜNCHOW, Rubi – **Características Magnéticas dos Materiais. Circuitos Magnéticos**. Disponível em: <http://minerva.ufpel.edu.br/~egcneves/disciplinas/mte/caderno_mte/>, acessado em agosto/2012.

NUSSENZVEIG, Herch M. – **Curso de Física Básica – 1ª Ed.** – Editora Edgard Blücher, São Paulo, SP, 1997.

OLIVEIRA e COSTA, M. B. F. de - **Espectroscopia de Mössbauer e Mecanosíntese. Sumário da Lição de Síntese apresentada à Universidade de Coimbra**. Coimbra, Portugal, Abril, 2011.

OLIVEIRA, M. J. C. de, QUIRINO, M. R., NEIVA, L. S., GAMA, L. e OLIVEIRA, J. B. – **Síntese de óxido de cério (CeO₂) com alta área superficial por meio do método hidrotérmico assistido por microondas**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.3 (2011)170-174, ISSN 1809-8797, Brasil, 2011.

PADILHA, A. F. – **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Editora Hemus SA. Paraná, Brasil, 2000.

PATNAIK, P. – **Analytical Chemistry Handbook Dean**, 2ª ed. McGraw-Hill, 2004 .
PECHINI, M. P. - **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same form a capacitor**. U.S. 1967.

PESSOA, R. C. - **Estudo das características magnéticas e absorvedoras das ferritas de NiZn, NiZnMn, MnZn, NiMg, NiCuZn e NiCuZnMg obtidas via método do citrato precursor**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN - Natal, 2009.

PIRES, Manoel J. M. Pires – **Apostila de Espectroscopia Mössbauer**.

PIROTA, K. R. – **Introdução ao Nanomagnetismo**. VII escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca, Natal, RN, 2009.

RIBEIRO, T. G. D. – **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe₂O₄ recobertas com quitosana. Estudos da influência da dopagem com Gd⁺³ nas propriedades estruturais e magnéticas**. Dissertação (Mestrado em tecnologia Nuclear) – IPEN, São Paulo, 2008.

RODRIGUES, D. C. da S. – **Síntese de nanopartículas de magnesioferrita por coprecipitação de íons metálicos**. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

ROSANO, H. L.; CAVALLO, J. L.; CHANG, D. L. and WHITTAM, J. H. - **Microemulsions: A commentary on their preparation**. Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 39, 201-209, May/June 1988.

SAHU, P.; DE, M.; ZDUJIC, M. **Microstructural characterization of the evolved phases of ball-milled alpha-Fe₂O₃ powder in air and oxygen atmosphere by Rietveld analysis**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 82, n. 3, p. 864-876, 2003.

SALIH, K. S. M.; MAMONE, P.; DÖRR, G.; BAUER, T. O.; BRODYANSKI, A.; WAGNER, C.; KOPNARSKI, M.; TAYLOR, R. N. K.; DEMESHKO, S.; MEYER, F.; SCHÜNEMANN, V.; ERNST, S.; GOOBEN, L. J. and THIEL, W. R. – **Facile Syntesis of Monodisperse Maghemite and Ferrite Nanocrystal from Metal Powder and Octanoic Acid**. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 25, p. 1430 – 1435, 2013.

SAMPAIO, Luiz C.; GARCIA, Flávio; CERNICCHIARO, Geraldo R. C. e TAKEUCHI, Armando Y. - **Técnicas de Magnetometria**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22, no. 3, Brasil, Setembro, 2000.

SANTOS, P. T. A.; ARAÚJO, P. M. A. G.; DANTAS, J. e COSTA, A. C. F. M. - **Influência da Temperatura de Calcinação da Ferrita Ni-Zn dopada com Al³⁺**. 20^o CBECIMat, Brasil, 2012.

SCHAEFER, C. E. G. R., FABRIS, J. D. e KER, J. C. **Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review**. *Clay Miner.*, 43:137-154, 2008.

SERWAY, JEWETT, **Princípios de Física**, volume 3 e 4, 3^a edição, Cengage Learning, São Paulo, 2009.

SIGMUND, P. - **Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact**. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1987.

SILVA, C. C. – **Estudos de História e Filosofia das Ciências: subsídios para a aplicação no ensino**. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2006.

SILVA, V. J. ; DINIZ A. P. A. ; SANTOS P. T. A. ; VIEIRA D.A. ; COSTA A. C. F. M. ; COMEJO D. R. ; GAMA L. – **Avaliação das características morfológicas e magnéticas de pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.1, 2 (2006) 09-17 ISSN 1809-8797

SILVA, V. J. DINIZ A. P. A. ; SANTOS P. T. A. ; VIEIRA D.A. ; COSTA A. C. F. M. ; COMEJO D. R. ; GAMA L. – **Propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo**. 51^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, Bahia, Brasil, 2007.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S.R. – **Fundamentals of analytical chemistry**. 8th, Thomson – Brooks/Cole. USA, 2004.

SMITH, W. F. – **Princípio de ciência e engenharia dos materiais**. 3 ed. Portugal: McGraw-Hill, 1998.

SMITH, W. F. e HASHEMI, J. – **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos materiais**. 3 ed. Portugal: McGraw-Hill, 2012.

SUZUKI, Yoshikazu; SUZUKI, Toru S.; HIRAO, Kiyoshi; TSUCHIYA, Tetsuo; NAGATA, Hajime; CROSS, Jeffrey S. **Advanced Ceramic Technologies & Products**. The Ceramic Society of Japan. Ed. Springer. Tokyo, Japan, 2012.

TAVARES, Carlos E. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**. Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Elétrica, MG, 2009.

TEBBLE, R.S. e CRAIK, D.J. – **Magnetic materials Wiley-Interscience**, London-New York-Sydney-Toronto, 1969.

THRIDANDAPANI, R. R. – **The Effect of Microwave Energy on Sintering**. Dissertation submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy In Materials Science and Engineering Blacksburg, Virginia, April 1st, 2011.

TIPLER, LLEWELLYN, **Física Moderna**, 3ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 2006.

TIPLER, MOSCA, **Física para cientistas e engenheiros**, volume 2, 6ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 2009.

VAN VLACK, L. H. – **Princípio de ciência dos materiais**. Edgar Blucher, 1984.

VERMA, S.; CHAND, J.; BATOO, K. M. and SINGH, M. – **Structural, magnetic and Mössbauer spectral studies of aluminum substituted Mg-Mn-Ni ferrites ($Mg_{0.2}Mn_{0.5}Ni_{0.3}Al_yFe_{2-y}O_4$)**. Journal of Alloys and Compounds, 551, p. 715 – 721, 2013.

VERMA, S.; JOY, P. A. and KURIAN, S. – **Structural, magnetic and Mössbauer spectral studies of nanocrystalline $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ferrite powders**. Journal of Alloys and Compounds, 509, p. 8999 – 9004, 2011

VIDAL-ABARCA, C.; LAVELA, P. and TIRADO, J. L. – **A ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study of cobalt ferrite conversion electrodes for Li-ion batteries**. Journal of Power Sources, 196 (6978-6981), 2011.

VOLOVETSKII, M. V., LUKANIN, O. A. and RUSAKOV, V. S. - **Structural state of iron ions in the glasses of granitoid composition synthesized at various T-fO2 conditions**. Vestn. Otd. nauk Zemle, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ _ASEMPG, 2012.

WENDHAUSEN, P. A. P. – **Apostila de Análises Térmicas**. Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2008.

YOON, S. – **Temperature dependence of magnetic anisotropy Constant in cobalt ferrite nanoparticles**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 324, p. 2620 – 2624, 2012.