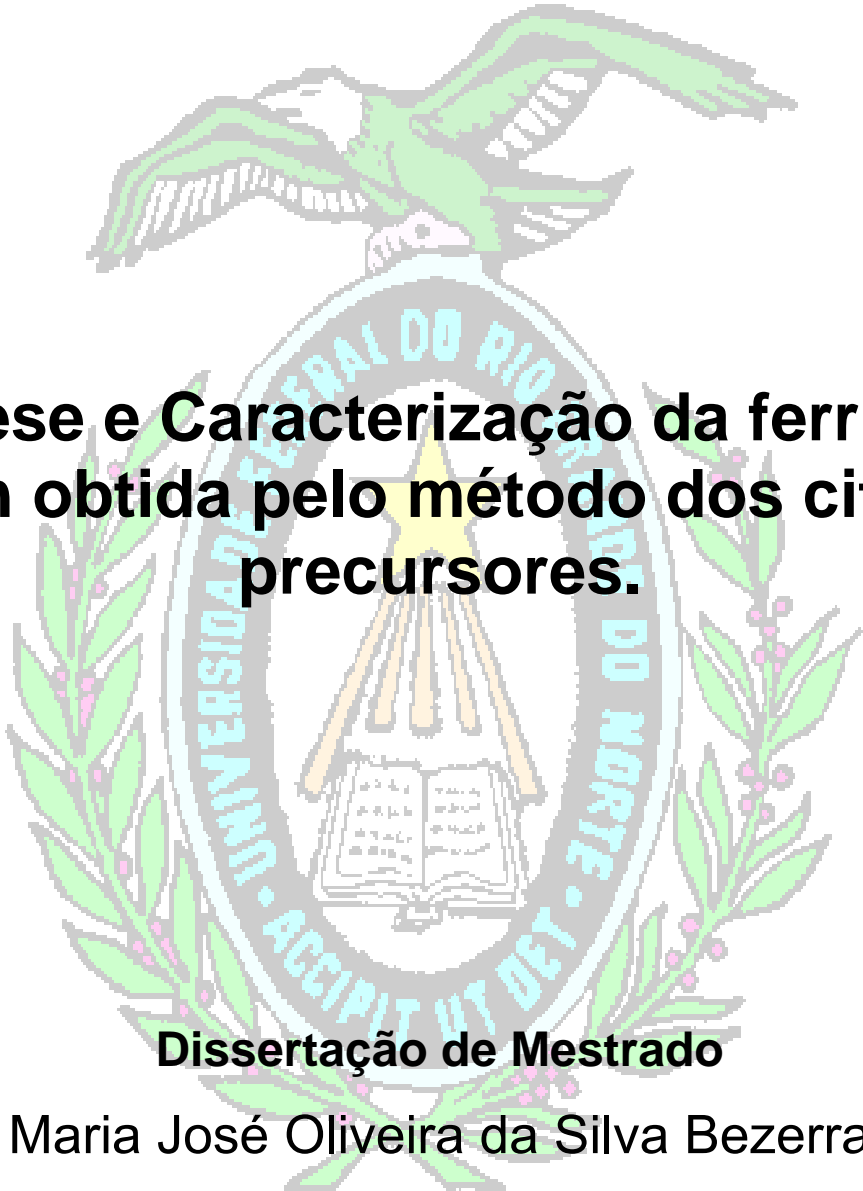


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

The logo of the Universidade Federal do Rio Grande do Norte is a large, semi-transparent watermark in the background. It features a central shield with a yellow star at the top, a book below it, and a laurel wreath surrounding the shield. Above the shield is a green eagle with its wings spread. The text 'UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE' is written in a circular path around the shield, and 'ACCIPIT UT DEY' is written at the bottom.

**Síntese e Caracterização da ferrita de
MnZn obtida pelo método dos citratos
precursores.**

Dissertação de Mestrado

Maria José Oliveira da Silva Bezerra

Natal/RN, setembro de 2007.



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

Maria José Oliveira da Silva Bezerra

Síntese e Caracterização da ferrita de MnZn obtida pelo método dos citratos precursores.

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

Orientador: Prof.^o Dr. Ricardo Silveira Nasar.

Co-Orientadora: Prof.^a Dra. Marinalva Cerqueira Nasar.

Natal/RN, setembro de 2007.

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Bezerra, Maria José Oliveira da Silva.

Síntese e caracterização da ferrita de MnZn obtida pelo método dos citratos precursores / Maria José Oliveira da Silva Bezerra. – Natal, 2007.

112 f. : il.

Orientador: Prof.º Dr. Ricardo Silveira Nasar.

Co-orientador: Prof.ª Dra. Marinalva Cerqueira Nasar.

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

1. Ferrita - Dissertação. 2. Método Citrato Precursor - Dissertação. 3. Fase Espinélio - Dissertação. I. Nasar, Ricardo Silveira. II. Nasar, Marinalva Cerqueira. III. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU 549.73

MARIA JOSÉ OLIVEIRA DA SILVA BEZERRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA FERRITA DE MnZn OBTIDA PELO
MÉTODO DOS CITRATOS PRECURSORES


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

Aprovada em: 17/09/2007

Comissão Examinadora:



Profa. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende – CTA/IAE



Prof. Dr. Wilson Acchar – UFRN



Prof. Dr. José Humberto de Araújo – UFRN



Profa. Dra. Marinalva Cerqueira Nasar – UFRN (co-orientadora)



Prof. Dr. Ricardo Siqueira Nasar – UFRN (orientador)

BEZERRA, Maria José Oliveira da Silva – Síntese e caracterização da ferrita de MnZn obtida pelo método dos citratos precursores – Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Físico-Química. Natal / RN, Brasil.

Orientadores: Ricardo Silveira Nasar e Marinalva Cerqueira Nasar.

RESUMO

Foi sintetizada ferrita de MnZn com fórmula geral $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (mol%) para $0,3 \leq x \leq 0,6$ com uso do método dos citratos precursores. A decomposição dos precursores foi estudada por análise termogravimétrica (TGA), termogravimétrica diferencial (DTG), análise térmica derivada (DTA) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) dos pós calcinados em $350^\circ\text{C}/3,5\text{h}$. Foram feitas difrações de raios X (DRX) entre 350 e $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ usando várias atmosferas. O pó calcinado a $350^\circ\text{C}/3,5\text{h}$ formou fase espinélio. É necessário o controle da atmosfera para evitar fases secundárias como a hematita. Em 900 e 1200°C foram obtidos respectivamente, $90,7$ e 100% de fase ferrita espinélio. Análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em 350°C mostrou alta dispersão de Mn e Zn, indicando que o processo de difusão foi homogêneo. A análise semi-quantitativa por EDS verificou que apesar do controle da atmosfera durante a calcinação em altas temperaturas ($> 800^\circ\text{C}$), ocorreu vaporização de ZnO causando desvio estequiométrico. Medidas por magnetômetro de amostra vibrante (MAV) mostraram características de materiais magneticamente macios com H_c de $6,5 \times 10^{-3}$ até $11,1 \times 10^{-2}$ T. A magnetização de saturação e a permeabilidade inicial da fase espinélio de MnZn foi obtida entre $14,3$ a $83,8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ e $14,1$ a $62,7 \text{ (Am}^2/\text{kg)T}$, respectivamente.

Palavras Chaves:

- Ferrita;
 - Método Citrato Precursor;
 - Fase Espinélio.
-

ABSTRACT

It was synthesized MnZn ferrite with general formulae $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (mol%), $0,3 \leq x \leq 0,7$ by using the citrate precursor method. The precursors decomposition was studied by thermogravimetric analysis (TGA), differential thermogravimetric analysis (DTG), differential thermal analysis (DTA) and Fourier transform infrared (FTIR) of powder calcined at 350°C/3,5h. X-ray diffraction pattern (XRD) of samples was done from 350 to 1200°C/2h using various atmospheres. The powder calcined at 350°C/3,5h formed spinel phase. It is necessary atmosphere control to avoid secondary phase such as hematite. From 900 to 1200°C was obtained 90,66 and 100% of MnZn spinel ferrite phase, respectively. Analysis by dispersive energy scanning (EDS) at 350°C shows high Mn and Zn dispersion, indicating that the diffusion process was homogeneous. Semi-quantitative analysis by EDS verified that despite the atmosphere control during calcinations at high temperatures ($< 800^\circ\text{C}$) occurred ZnO evaporation causing stoichiometric deviation. Vibrating sample magnetometer (VSM) measures show soft ferrite material characteristics with H_c from $6,5 \times 10^{-3}$ to $11,1 \times 10^{-2}$ T. Saturation magnetization (M_s) and initial permeability (μ_i) of MnZn spinel phase obtained, respectively, from 14,3 to 83,8 Am^2/kg and 14,1 to 62,7 (Am^2/kg)T.

Key Words:

- Ferrites;
 - Citrate precursor method;
 - Spinel phase.
-

**Só sabemos com exatidão
quando sabemos pouco;
à medida que vamos adquirindo
conhecimentos,
instala-se a dúvida.**

Johann Wolfgang von Goethe.

Dedico este trabalho:

A Deus, criador de tudo e fonte de esperança.

Aos meus pais, Francisco (Tico) e Maria Daquia, que sempre acreditaram em mim e pelo exemplo de perseverança e amor a Deus.

Aos meus irmãos, Francimária e Franciávido, meus eternos cúmplices de todas as horas, vocês são mais que especiais para mim.

E por último, mas não menos importante, ao meu amado esposo, Eudes Carlos, que nos momentos difíceis foi meu porto seguro, apoiando e incentivando.

Agradecimentos

- Aos Professores **Ricardo Silveira Nasar** e **Marinalva Cerqueira Nasar, Drs**, pela orientação, competência e amizade, durante o desenvolvimento deste trabalho, e por ter aceitado o desafio de desenvolver este tema. Agradeço por ter apoiado minha entrada no Programa de Pós-Graduação em Química – UFRN, incentivando e compreendendo as minhas dificuldades e limitações.
- À Pesquisadora **Dra. Mirabel Cerqueira Rezende** do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial/Instituto de Aeronáutica e Espaço/Divisão de Materiais pelo apoio dado durante o desenvolvimento desta dissertação.
- Aos professores: **José Humberto de Araújo** e **Wilson Acchar, Drs**, do Departamento de Física Teórica e Experimental da UFRN, pelas discussões e contribuições a este trabalho.
- Agradeço à coordenadora e **Profa. Dra. Rosângela Balaban** do Programa de Pós-Graduação em Química pelo incentivo recebido.
- Gostaria de agradecer a todos os alunos de pós-doutorado, doutorado, mestrado e aos técnicos do CTA/IAE/Divisão de Materiais que colaboraram diretamente na aquisição de dados para realização deste trabalho.
- Aos projetos CT - INFRA/LIEM pela realização das análises de MEV e DRX meu muito obrigado.
- Ao projeto CNPq/Universal 2004 pelo apoio ao desenvolvimento desta Dissertação.
- Ao CCET, Departamento de Química e a todos os funcionários que contribuíram diretamente e indiretamente neste trabalho.
- Agradeço carinhosamente às minhas amigas: **Régia, Ulisandra, Izangela e Manuella** pela companhia do dia-a-dia e o muito que fizeram para o sucesso desse trabalho. Vocês são nota dez. Muito obrigada.
- Aos amigos: **Francinaldo, Eves** e **Alysson** obrigada pela alegre convivência e pela amizade. E não poderia deixar de citar aqueles que mais recentemente vieram fazer parte da família LACAV, Epitácio, Leonardo, Denise, Artur e Charles. Meus sinceros agradecimentos.

- Serei eternamente grata **aos meus pais**, meus primeiros professores e de forma especial a minha mãe que sempre foi guerreira e perseverante na realização de sonhos. Agradeço também a todos os professores que passaram pela minha vida, desde o primário até a faculdade.
- Por fim agradeço a todos, cujo apoio, interesse e sugestões foram indispensáveis para a conclusão deste trabalho.
- Sobretudo, agradeço a **Deus**, a quem devo o dom da vida por ter me guiado sempre no bom caminho, colocando em minha vida pessoas que me fazem acreditar no amor e na amizade verdadeira.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1. Objetivos.....	11
1.1.1. Objetivo Geral	11
1.1.2. Objetivo Específico	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1. Materiais Magnéticos	13
2.2. Ferritas	19
2.2.1. Ferritas de Mn-Zn.....	20
2.2.1.1. Propriedades Intrínsecas e Extrínsecas	22
2.2.1.2. Aplicações.....	23
2.2.1.3. Métodos de Obtenção	24
2.2.1.3.1. Método de Síntese dos Citratos Precusores	24
2.2.1.4. Atmosfera de Calcinação	26
2.3. Síntese e Caracterização de Ferritas de MnZn	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1. Procedimento Experimental	35
3.1.1. Obtenção dos citratos precursores de manganês, zinco e ferro.....	35
3.1.2. Síntese da Ferrita $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	37
3.2. Técnicas Experimentais de Caracterização.....	39
3.2.1. Análises Termogravimétricas	39
3.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho	40
3.2.3. Difração de Raios X	40
3.2.3.1. Tratamento Matemático por Rietveld	41
3.2.3.2. Fundamentação Teórica do Refinamento Rietveld	42
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	45
3.2.5. Magnetômetro de Amostra Vibrante	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1. Análises Termogravimétricas	49
4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	54
4.3. Difração de Raios X.....	56
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	72
4.5. Medidas Magnéticas	82
4.5.1. Curvas de Magnetização.....	82
4.5.2. Permeabilidade Magnética	91

5. CONCLUSÕES.....	96
6. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	99
7. BIBLIOGRAFIAS.....	101

Lista de Figuras

Figura 1 – Bússola chinesa antiga.	13
Figura 2 – Momentos magnéticos associados a: (a) um elétron em órbita; e (b) um elétron que está girando ao redor do seu eixo ⁽¹⁸⁾	14
Figura 3 – Resumo dos Comportamentos Magnéticos ^(19; 22; 23)	15
Figura 4 – Representação esquemática de domínios em um material ferromagnético ou ferrimagnético.....	17
Figura 5 – Ciclo de Histerese ^(15; 22)	18
Figura 6 – Representação de uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada ⁽²²⁾ ..	20
Figura 7 – Representação de uma cela unitária cúbica de face centrada, do tipo espinélio.	21
Figura 8 – Representação do método dos citratos precursores ⁽³⁴⁾	26
Figura 9 – Diagrama ferro-oxigênio representado pelo sistema binário entre FeO e Fe ₂ O ₃ ⁽⁴⁰⁾	27
Figura 10 – Diagrama do equilíbrio material-atmosfera para a ferrita de MnZn com composição de 27% de MnO, 18% de ZnO e 55% de Fe ₂ O ₃ ⁽⁴⁰⁾	29
Figura 11 – Fluxograma esquematizando a síntese dos citratos precursores.....	36
Figura 12 – Fluxograma da síntese do sistema Mn _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄	38
Figura 13 – Microscópio Eletrônico de Varredura – Modelo XL 30 da Phillips.....	45
Figura 14 – Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das amostras (a) F-I e (b) F-II calcinadas a 350°C/3,5h.....	50
Figura 15 – Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das amostras (c) F-III e (d) F-IV calcinadas a 350°C/3,5h.	51
Figura 16 – Análise térmica diferencial (DTA) das amostras (a) F-I e (b) F-II calcinadas a 350°C/3,5h.....	52
Figura 17 – Análise térmica diferencial (DTA) das amostras (c) F-III e (d) F-IV calcinadas a 350°C/3,5h.....	53
Figura 18 – FTIR das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 350°C/3,5h.	55
Figura 19 – DRX das amostras a) F-I, b) F-II, c) F-III e d) F-IV calcinadas a 350°C/3,5h.	57
Figura 20 – DRX da amostra F-I calcinada a 900°C/2h em a) sem controle da atmosfera e b) sob vácuo (1,2 atm).....	59
Figura 21 – DRX da amostra F-I calcinada a 900°C/2h em a) sob atmosfera de argônio e b) sob atmosfera de nitrogênio.	60
Figura 22 – DRX dos pós calcinados a 900°C/2h sob atmosfera de nitrogênio, a) F-I; b) F-II; c) F-III e d) F-IV.....	62

Figura 23 – DRX dos pós calcinados a 1000°C/2h sob atmosfera de nitrogênio, a) F-I; b) F-II; c) F-III e d) F-IV.....	65
Figura 24 – DRX dos pós calcinados a 1100°C/2h sob atmosfera de nitrogênio, a) F-I; b) F-II; c) F-III e d) F-IV.....	67
Figura 25 – DRX dos pós calcinados a 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio, a) F-I; b) F-II; c) F-III e d) F-IV.....	70
Figura 26 – MEV das amostras (a) F-I, (b) F-II, (c) F-III e (d) F-IV calcinadas a 350°C/3,5h.....	72
Figura 27 – Mapeamento das linhas K α dos elementos Mn, Zn, Fe e O por EDS da amostra F-I calcinada a 350°C/3,5h sem controle da atmosfera.	73
Figura 28 – Mapeamento das linhas K α dos elementos Mn, Zn, Fe e O por EDS da amostra F-II calcinada a 350°C/3,5h sem controle da atmosfera.	74
Figura 29 – Mapeamento das linhas K α dos elementos Mn, Zn, Fe e O por EDS da amostra F-III calcinada a 350°C/3,5h sem controle da atmosfera.	75
Figura 30 – Mapeamento das linhas K α dos elementos Mn, Zn, Fe e O por EDS da amostra F-IV calcinada a 350°C/3,5h sem controle da atmosfera.	76
Figura 31 – MEV da amostra F-I calcinada a (a) 900, (b) 1000, (c) 1100 e (d) 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.....	77
Figura 32 – MEV da amostra F-II calcinada a (a) 900, (b) 1000, (c) 1100 e (d) 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.....	78
Figura 33 – MEV da amostra F-III calcinada a (a) 900, (b) 1000, (c) 1100 e (d) 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.....	80
Figura 34 – MEV da amostra F-IV calcinada a (a) 900, (b) 1000, (c) 1100 e (d) 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.....	81
Figura 35 – Curvas de histerese para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 350°C/3,5h sem controle de atmosfera.	83
Figura 36 – Curvas de histereses para a amostra F-I calcinada a 900°C/2h em diferentes atmosferas de calcinação.	85
Figura 37 – Curvas de histereses para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 900°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.....	86
Figura 38 – Curvas de histereses para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1000°C/2h sob atmosfera de N ₂	87
Figura 39 – Curvas de histereses para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1100°C/2h sob atmosfera de N ₂	89
Figura 40 – Curvas de histereses para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1200°C/2h sob atmosfera de N ₂	90
Figura 41 – Magnetização de saturação em função da temperatura de calcinação para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV.....	91

Figura 42 – Variação da permeabilidade com a temperatura de calcinação para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV.....92

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Grandezas e unidades magnéticas ^(18; 20; 22)	16
Tabela 2 – Propriedades intrínsecas e extrínsecas das ferritas ⁽²¹⁾	22
Tabela 3 – Descrição da nomenclatura para a ferrita $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$)	35
Tabela 4 – Reagentes usados na síntese	35
Tabela 5 – Quantidades em mols dos reagentes no sistema $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	37
Tabela 6 – Programação de degradação dos citratos precursores	37
Tabela 7 – Rendimento cerâmico das ferritas estudadas	54
Tabela 8 – Dados comparativos entre as bandas vibracionais dos espectros FTIR obtidos neste trabalho e descritos na literatura para a ferrita de MnZn	56
Tabela 9 – Dados da análise por Rietveld das amostras calcinadas a 350°C/3,5h	57
Tabela 10 – Parâmetros estruturais da fase ferrita de MnZn calcinada a 350°C/3,5h para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV	58
Tabela 11 – Dados da análise por Rietveld da amostra F-I calcinada a 900°C/2h sob diferentes condições de atmosfera	61
Tabela 12 – Dados quantitativos da análise por EDS das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 900°C/2h sob atmosfera de nitrogênio	63
Tabela 13 – Dados da análise por Rietveld das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 900°C/2h sob atmosfera de nitrogênio	63
Tabela 14 – Parâmetros estruturais da fase ferrita de MnZn calcinada a 900°C/2h para as amostras F-I e F-IV	64
Tabela 15 – Dados quantitativos da análise por EDS das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1000°C/2h sob atmosfera de nitrogênio	66
Tabela 16 – Dados da análise por Rietveld das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1000°C/2h sob atmosfera de nitrogênio	66
Tabela 17 – Dados quantitativos da análise por EDS das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1100°C/2h sob atmosfera de nitrogênio	68
Tabela 18 – Dados da análise por Rietveld das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1100°C/2h sob atmosfera de nitrogênio	69
Tabela 19 – Dados quantitativos da análise por EDS das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio	70
Tabela 20 – Dados da análise por Rietveld das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio	71
Tabela 21 – Parâmetros estruturais da fase ferrita de MnZn calcinada a 1200°C/2h para as amostras F-I e F-III	71

Tabela 22 – Dados quantitativos por EDS da amostra F-I calcinada a 900, 1000 e 1100°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.	78
Tabela 23 – Dados quantitativos por EDS da amostra F-II calcinada a 900, 1000, 1100 e 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.....	79
Tabela 24 – Dados quantitativos por EDS da amostra F-III calcinada a 900, 1000, e 1100°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.	80
Tabela 25 – Dados quantitativos por EDS da amostra F-IV calcinada a 900, 1000, 1100 e 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.....	81
Tabela 26 – Tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV.....	82
Tabela 27 – Propriedades magnéticas para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 350°C/3,5h em ambiente atmosférico.....	83
Tabela 28 – Propriedades magnéticas para a amostra F-I calcinada a 900°C/2h sob diferentes atmosferas de calcinação.....	85
Tabela 29 – Propriedades magnéticas para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 900°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.....	87
Tabela 30 – Propriedades magnéticas para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1000°C/2h sob atmosfera de N ₂	88
Tabela 31 – Propriedades magnéticas para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1100°C/2h sob atmosfera de N ₂	89
Tabela 32 – Propriedades magnéticas para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1200°C/2h sob atmosfera de N ₂	90

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1. Introdução

Desde a obtenção de uma amostra de ferrita com propriedades magnéticas de interesse, pelos pesquisadores Yogoro Kato e Takeshi Takei, há 75 anos atrás ⁽¹⁾, muitas pesquisas e desenvolvimentos têm sido realizados pelo uso desses óxidos cerâmicos. Tendo em vista o seu potencial de aplicação, as ferritas vêm sendo estudadas no campo acadêmico e, atualmente, a teoria envolvendo conceitos estruturais e aplicações está bem estabelecida. O seu uso começou a tornar-se significativo na década de 50, quando a televisão e o rádio atingiram um número maior de consumidores. A partir de então, as ferritas têm encontrado uma posição importante na indústria de eletro-eletrônicos ^(2; 3).

As ferritas de Mn-Zn são materiais tecnologicamente importantes por causa de suas excelentes propriedades como alta permeabilidade inicial, alta magnetização de saturação, alta resistividade e baixas perdas ^(2; 3; 4; 5). Estas propriedades atrativas, por sua vez, dependem criticamente do momento magnético dos cátions do metal e de sua distribuição entre os sítios tetraédricos e octaédricos coordenados com o oxigênio ⁽⁵⁾. Esses materiais são freqüentemente utilizados no setor da indústria de telecomunicações e aeronáutica, podendo-se citar ^(6; 7; 8): transformadores, indutores e conversores (radiação eletromagnética em calor) na gama de alta-frequência por causa da resistência elétrica alta e também pela vantagem econômica.

A preparação das ferritas policristalinas com boas propriedades magnéticas é considerada complexa e difícil, visto que o principal problema encontrado está no fato de que muitas das propriedades necessárias para as aplicações das ferritas não são intrínsecas, mas sim extrínsecas ^(7; 9; 10). Sendo assim, a ferrita não é completamente definida pela sua composição química e estrutura cristalina, mas requer conhecimento e controle dos parâmetros de sua microestrutura, logo a seleção de um processo apropriado é conseqüentemente, a chave para se obter ferritas de boa qualidade ^(2; 11).

As ferritas de MnZn são preparadas geralmente pelo método cerâmico convencional que envolve reação do estado sólido em alta temperatura entre os óxidos e/ou carbonatos constituintes ^(2; 4; 12; 13). Esse método muitas vezes resulta em

produtos finais não estequiométricos e heterogêneos em escala microscópica, dessa forma as propriedades obtidas não são reprodutíveis. Os métodos químicos por via úmida são alternativas melhores para superar as dificuldades do método cerâmico convencional obtendo-se ferritas com partículas homogêneas, puras e finas ⁽¹²⁾.

As ferritas de MnZn desenvolvidas neste trabalho foram preparadas pelo método dos citratos precursores, visto que apresentam vantagens para o processamento de pós-cerâmicos, tais como controle preciso e direto da estequiometria, mistura uniforme de multicomponentes em escala molecular e homogeneidade. A decomposição dos citratos precursores foi acompanhada por análises termogravimétricas (TGA/DTG – DTA) e espectroscopia na região do infravermelho das amostras a temperatura de 350°C/3,5h. Análises por difração de raios X (DRX) foram realizadas em amostras obtidas na temperatura de 350°C/3,5h e após tratamentos térmicos sob diferentes atmosferas de calcinação a 900, 1000, 1100 e 1200°C/2h. Os espectros de DRX foram tratados por refinamento de Rietveld para quantificação e estudo das fases cristalinas. Os materiais foram também analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). As propriedades magnéticas e as curvas de histerese foram obtidas pela técnica do magnetômetro de amostra vibrante (MAV).

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

As ferritas de manganês-zinco são materiais cerâmicos ferrimagnéticos com grandes aplicações na indústria de eletro-eletrônicos. Este trabalho investiga a síntese de ferritas de MnZn obtidas a partir do método dos citratos precursores de obtenção de pós, suas caracterizações por DRX, MEV, EDS e suas propriedades magnéticas.

1.1.2. Objetivo Específico

Estudar a síntese e a caracterização de ferritas de manganês-zinco na razão estequiométrica $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ em mol%, com $0,3 \leq x \leq 0,6$, usando o método dos citratos precursores de obtenção de pós.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Materiais Magnéticos

Não é de hoje que o magnetismo, fenômeno segundo o qual os materiais impõem uma força ou influência atrativa ou repulsiva sobre outros materiais, é conhecido. Entretanto, os princípios e os mecanismos que explicam o fenômeno magnético são complexos e sutis, e a sua compreensão aguça a curiosidade dos cientistas até hoje. O estudo e desenvolvimento do magnetismo e dos materiais magnéticos são sem dúvida uma parte importante e, porque não dizer, muito interessante da história da humanidade.

Há relatos do conhecimento de materiais magnéticos naturais na região da magnésia, na Turquia, há mais de 3500 anos. As pedras eram chamadas de magnes lápis, que significa Pedra da Magnésia, hoje conhecida como magnetita, ou ainda $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁴⁾. Thales de Mileto, na Grécia antiga, relatava que a interação entre a magnetita e o ferro, era conhecida desde 600 a.C. ⁽¹⁵⁾. A Figura 1 é a representação da primeira utilização prática do magnetismo. A bússola inventada pelos chineses na dinastia de Han, em 200 d.C. é baseada na propriedade que uma agulha magnetizada tem de se orientar na direção do campo magnético terrestre ^(15; 16). Observando a Figura 1 vê-se que o aparato, que posteriormente seria a bússola, consiste de uma pedra de magnetita moldada em uma forma ornamental de colher ⁽¹⁴⁾.

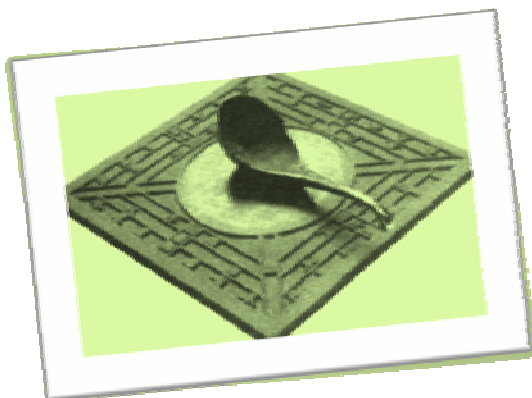


Figura 1 – Bússola chinesa antiga.

Desde então, os materiais magnéticos vem desempenhando um papel importante e contribuindo de forma vital na história das civilizações e no seu desenvolvimento tecnológico. Sabe-se que em maior ou menor grau todas as substâncias, sejam sólidas, líquidas ou gasosas, apresentam alguma característica magnética, em todas as temperaturas ⁽¹⁴⁾. Sendo assim, o magnetismo é uma propriedade básica de qualquer material.

Os materiais na natureza são formados a partir dos elementos químicos da tabela periódica e, cada elemento químico é único e, composto de prótons, nêutrons e elétrons, dos quais os prótons e os elétrons possuem cargas elétricas. O magnetismo é uma propriedade cuja natureza é de origem elétrica, e está relacionada com uma carga em movimento. As propriedades magnéticas dos materiais são influenciadas pela estrutura eletrônica, estrutura cristalina e microestrutura (domínios magnéticos) dos átomos ^(9; 17).

São essencialmente dois os momentos eletrônicos associados ao elétron que explicam a origem dos momentos magnéticos: momento orbital dos elétrons em torno do núcleo, e o momento spin dos elétrons, ao redor do seu próprio eixo ^(18; 19), ilustrado na Figura 2. O efeito causado por cada uma destas duas fontes em função do campo magnético aplicado externamente é a razão da classificação dos materiais em cinco classes distintas: diamagnético, paramagnético, antiferromagnético, ferromagnético e ferrimagnético ^(9; 18; 15; 20). Na Figura 3 tem-se a representação esquemática dos tipos de magnetismo.

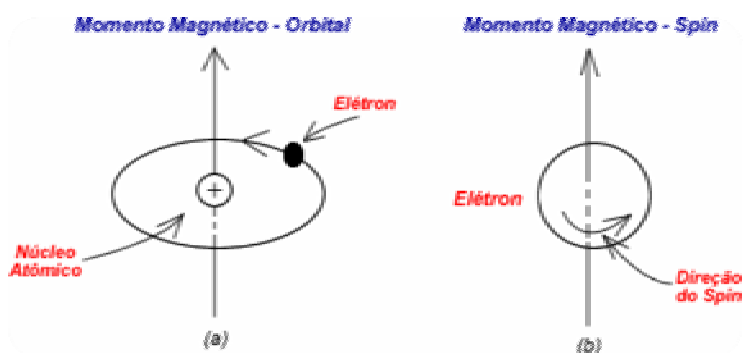


Figura 2 – Momentos magnéticos associados a: (a) um elétron em órbita; e (b) um elétron que está girando ao redor do seu eixo ⁽¹⁸⁾.

O momento magnético fundamental, isto é, o menor produto (corrente elétrica x área) que um elétron pode ter orbitando um núcleo, é denominado magnéton de Bohr, μ_B , e possui uma magnitude de $9,27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ (9; 18; 21). O momento magnético de spin, para cada elétron em um átomo, é de $\pm \mu_B$ (sinal positivo - spin para cima e negativo - spin para baixo). Sendo a contribuição do momento magnético orbital igual a $m_l \mu_B$, onde m_l representa o número quântico magnético do elétron (18).

Os momentos orbitais, como também os momentos de spins, em cada átomo cancelam-se mutuamente aos pares eletrônicos. O momento magnético global de um átomo é simplesmente a soma dos momentos magnéticos de cada um dos seus elétrons constituintes, incluindo as duas contribuições (orbital e spin) e levando-se em consideração os cancelamentos dos momentos magnéticos. Logo, para átomos que possuem camadas e subcamadas eletrônicas completamente preenchidas estes são incapazes de serem magnetizados permanentemente.

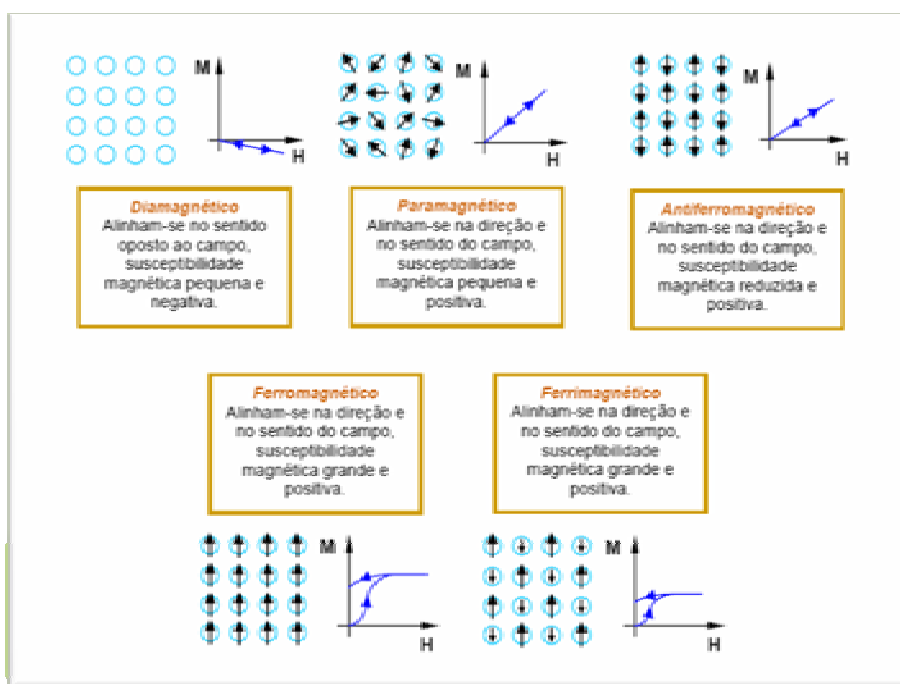


Figura 3 – Resumo dos Comportamentos Magnéticos (19; 22; 23).

Os materiais diamagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos costumam ser classificados como não-magnéticos, pois seus efeitos quando sob influência de um campo magnético são muito pequenos.

A caracterização dos materiais magnéticos envolve uma série de técnicas experimentais, contudo a partir da análise de parâmetros como a susceptibilidade (χ) e a permeabilidade (μ) magnéticas é possível descrever o comportamento magnético dos materiais ⁽²²⁾. Na Tabela 1 tem-se o resumo das unidades mais importantes das quantidades magnéticas. Na utilização das unidades magnéticas é necessário atenção visto que há dois sistemas comumente utilizados: o SI (metro-quilograma-segundo) e o sistema cgs-uem (centímetro-grama-segundo-unidade eletromagnética).

Tabela 1 – Grandezas e unidades magnéticas ^(18; 20; 22).

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

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

Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos que se encontram abaixo da temperatura de Curie (T_c) apresentam pequenos espaços onde existe um alinhamento mútuo de todos os momentos de dipolos magnéticos na mesma direção, como ilustrado na Figura 4. Essa região é chamada domínio magnético, e cada um deles está magnetizado até a sua magnetização de saturação. Os domínios circunvizinhos estão separados por contornos de domínios magnéticos ou paredes, através dos quais a direção da magnetização varia gradualmente.

A temperatura de Curie (T_c) é a temperatura na qual um material passa de ferro ou ferrimagnético para paramagnético, em outras palavras, desaparece a magnetização espontânea do material ^(9; 23). É a temperatura onde a agitação térmica vence a ordenação dos momentos magnéticos dos átomos ou íons, imposta pela energia de troca de elétrons.

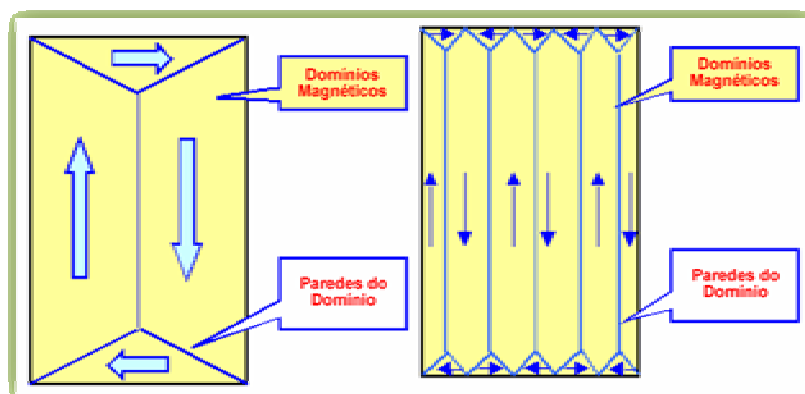


Figura 4 –
Representação esquemática de domínios em um material ferromagnético ou ferrimagnético.

Normalmente, as dimensões dos domínios são microscópicas e para uma amostra policristalina, em cada grão pode coexistir mais de um domínio. Sendo assim, em um material com dimensões macroscópicas, existirá um grande número de domínios, e todos poderão ter diferentes orientações de magnetização. As diferentes orientações dos domínios são dependentes do campo (H) aplicado externamente.

A ilustração na Figura 5 representa o comportamento de materiais ferro e ferrimagnéticos quando expostos a um campo magnético. Esta representação recebe o nome de ciclo ou curva de histerese.

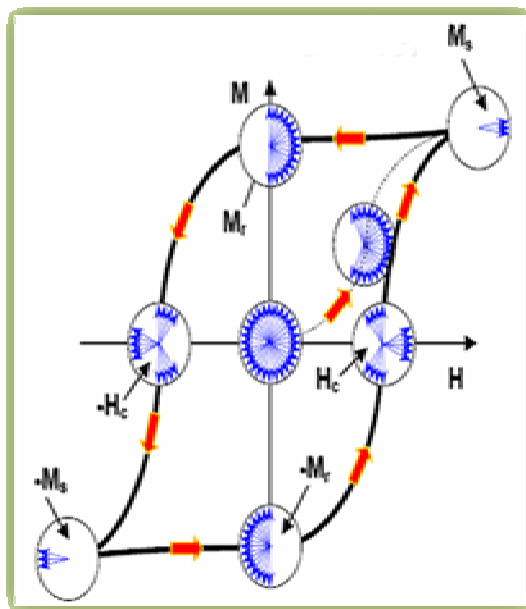


Figura 5 – Ciclo de Histerese ^(15; 22).

Na obtenção do ciclo de histerese, o campo (H) aplicado é inicialmente nulo e é aumentado gradativamente (linha tracejada), até o material não mudar mais sua magnetização (M_s) com a aplicação do campo. Em seguida, o campo é reduzido até atingir o valor nulo novamente. Entretanto, após a aplicação do campo, geralmente o valor da magnetização não é o mesmo da magnetização inicial, sendo chamada magnetização remanente (M_R) ou simplesmente remanência. O sentido do campo é então invertido e vai sendo aumentado mais uma vez. O campo reverso necessário para fazer com que a magnetização retorne ao valor nulo é conhecido como campo coercivo ou coercividade (H_c). O campo continua sendo aumentado até, novamente, o material alcançar o valor de saturação no sentido inverso. O campo é posteriormente reduzido e invertido novamente, até fechar o ciclo.

A partir das características do ciclo de histerese dos materiais ferro ou ferrimagnéticos, estes podem ser classificados em moles ou duros. Sendo os materiais magnéticos moles assim chamados por possuírem a habilidade de serem magnetizados e desmagnetizados facilmente, apresentarem alta permeabilidade e

baixas perdas por histerese e a área relativa ao interior do ciclo de histerese desses materiais é caracteristicamente pequena (fina e estreita). As ferritas de MnZn são exemplos de materiais magnéticos moles. Já os materiais magnéticos duros recebem esta denominação por serem de difícil desmagnetização.

Muitos dos modernos dispositivos tecnológicos de nosso cotidiano dependem do magnetismo e dos materiais magnéticos. Esses dispositivos incluem geradores e transformadores de energia elétrica, motores elétricos, rádios, televisores, telefones, computadores, entre outros ^(15; 18; 20).

2.2. Ferritas

Ferritas são materiais cerâmicos contendo ferro, com estruturas cristalinas e composições químicas variadas. Genericamente, são obtidas como produto da reação entre o Fe_2O_3 e outros óxidos metálicos, podendo ser representada pela fórmula geral, $(Me_2^k O_k^{2+})_m (Fe_2^{3+} O_3^{2-})_n$, na qual Me é um cátion metálico de valência k ; m e n são números inteiros ⁽²³⁾. São cristalograficamente divididas em quatro subgrupos e isoestruturais aos minerais exemplificados, conforme as ferritas com estrutura cristalina do tipo ^(23; 24):

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

Dos subgrupos citados acima, o de interesse neste trabalho é o desenvolvimento de ferritas com estrutura cúbica tipo espinélio. Esses materiais apresentam curva de histerese quando submetidos a um campo magnético externo ⁽²⁵⁾. As propriedades magnéticas e elétricas das ferritas são função não apenas de seus raios atômicos e de suas valências, mas também dependem do método de obtenção, das propriedades químicas e morfológicas, da estequiometria e dos tamanhos de partículas ^(9; 10; 23).

2.2.1. Ferritas de Mn-Zn

As ferritas de MnZn são materiais tecnologicamente importantes por causa de suas ótimas propriedades magnéticas. São amplamente utilizadas na indústria eletro-eletrônica para a fabricação de transformadores, filtros, cabeças de gravação, etc., devido à alta permeabilidade inicial, alta magnetização de saturação, alta resistividade e baixas perdas ^(2; 3).

Ferritas de MnZn, como citado anteriormente, possuem estrutura do tipo espinélio. A fórmula geral de uma estrutura espinélio ideal é $(A)[B_2]O_4$, sendo A e B íons metálico di e trivalentes, respectivamente. Nessa estrutura cada cela unitária contém 8 moléculas de fórmula $(A)[B_2]O_4$ podendo ser representada também na forma $A_8B_{16}O_{32}$, ou ainda um total de $8 \times 7 = 56$ íons, por cela unitária ^(22; 26; 27). A estrutura espinélio é essencialmente cúbica, com íons de oxigênio formando uma estrutura de rede cúbica de face centrada (CFC), conforme apresentado na Figura 6, com cátions divalentes magnéticos como, $(Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, \text{entre outros})$ e não magnéticos $(Zn^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, \text{entre outros})$ ocupando os espaços entre eles.

Os espaços são de dois tipos: os denominados *sítios tetraédricos* ou sítios A, assim chamados em função do cátion estar localizado no centro de um tetraedro cujos vértices são ocupados pelos íons de oxigênio; o outro tipo é denominado *sítio octaédrico* ou sítio B, visto que nestes espaços os íons oxigênio circundam o cátion ocupando os vértices do octaedro.

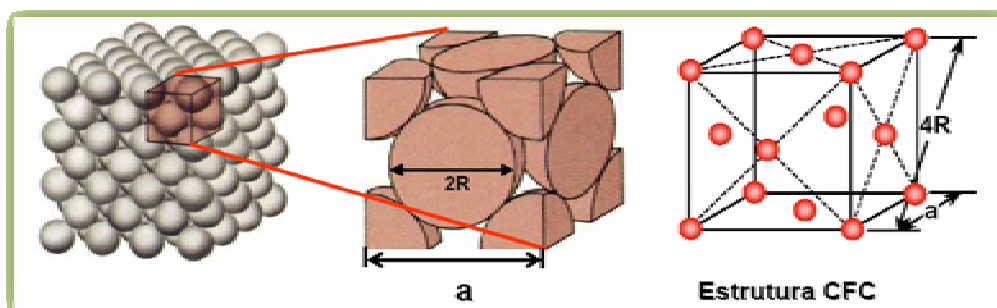


Figura 6 – Representação de uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada ⁽²²⁾.

As ferritas tipo espinélio podem apresentar algum grau de inversão (δ) devido à alta eletronegatividade do oxigênio, que promove ligações de caráter fortemente iônico com os cátions divalentes e trivalentes. O grau de inversão vai depender da distribuição iônica dos cátions, sendo classificada como estrutura espinélio ou espinélio normal – $(A)[B_2]O_4$ ou $(A^{2+})[B^{3+}B^{3+}]O_4$; e espinélio inverso – $(A)[AB]O_4$ ou $(A^{3+})[B^{2+}A^{3+}]O_4$, com os parênteses designando sítios tetraédricos e os colchetes sítios octaédricos ^(26; 27). Na Figura 7 tem-se a representação da estrutura cúbica do tipo espinélio com seus respectivos sítios tetraédricos e octaédricos.

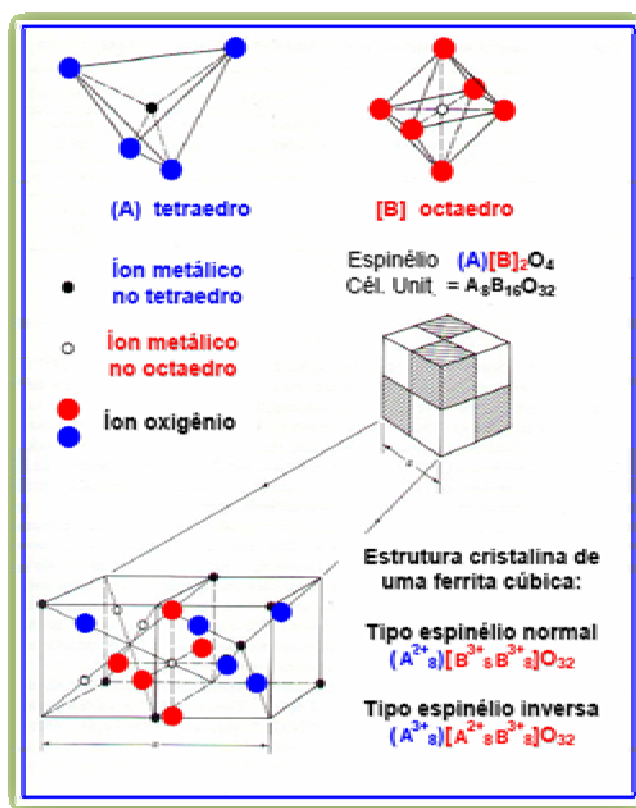


Figura 7 – Representação de uma célula unitária cúbica de face centrada, do tipo espinélio.

Para a ferrita de MnZn tem-se que o íon Zn^{2+} ocupa preferencialmente sítios A, e que 80% dos íons Mn^{2+} ocupam sítios A e 20% podem ocupar sítios B (espinélio inverso) ^(9; 28). A forma como os íons são distribuídos nos dois tipos de sítios (tetraédricos e octaédricos) é designada pelo balanço de energia na rede cristalina, sendo que em temperaturas elevadas, a distribuição não pode ser controlada.

2.2.1.1. Propriedades Intrínsecas e Extrínsecas

Para obtenção de ótimas propriedades das cerâmicas ferrimagnéticas necessita-se de um claro entendimento da distinção entre as propriedades intrínsecas e extrínsecas dos materiais magnéticos ^(9; 21). Como o termo induz, propriedades intrínsecas são aquelas não sensíveis às variações da microestrutura. Entre elas, magnetização de saturação (M_s), temperatura de Curie (T_c) e anisotropia cristalina (K_1) são independentes da microestrutura, uma vez fixada a composição química do material. Propriedades extrínsecas são aquelas altamente sensíveis à microestrutura. Entre elas, principalmente, a permeabilidade (μ), curva de histerese ($B \times H$) e perdas magnéticas. Estas são influenciadas pela técnica de processamento do material, homogeneidade química, tamanho do cristalito ou do grão, densidade após sinterização e inclusões não magnéticas, tamanho de poro e distribuição de poros. Na Tabela 2 encontram-se, dentre outras, as propriedades intrínsecas e extrínsecas das ferritas em geral. Sem a compreensão de tais propriedades não se deve tentar mudar temperatura de Curie ajustando a microestrutura e reciprocamente desenvolver determinada permeabilidade ou controlar perda magnética ajustando somente a composição química do material.

Tabela 2 – Propriedades intrínsecas e extrínsecas das ferritas ⁽²¹⁾.

<i>Intrínsecas</i>	<i>Extrínsecas</i>
Magnetização de Saturação (M_s)	Permeabilidade (μ)
Anisotropia Cristalina (K_1)	Perdas Magnéticas
Temperatura de Curie (T_c)	Curva de Histerese ($B \times H$)
Ressonância Ferromagnética (FMR)	Largura da Linha FMR
Resistividade da Rede	Tamanho de Grão

Dentre as propriedades intrínsecas, a de interesse na discussão deste trabalho é a magnetização de saturação (M_s) e entre as propriedades extrínsecas é a permeabilidade (grau de magnetização do material em resposta a um campo magnético, representada por μ). A magnetização de saturação é a contribuição do material para a indução magnética (B) e é obtida pela diferença entre o valor da

indução magnética e o produto entre a permeabilidade no vácuo (μ_0) e o campo magnético (H), conforme a fórmula na equação (1):

$$M = B - \mu_0 \cdot H \quad (1)$$

Outra propriedade intrínseca de grande importância é a constante de anisotropia magnetocristalina, a qual está relacionada com o alinhamento espontâneo paralelo e antiparalelo dos momentos magnéticos catiônicos segundo uma determinada direção cristalina. Num determinado material é possível alterar essa direção aplicando-se um campo magnético externo, contudo isso ocorre com acúmulo de energia; quando o campo é retirado, os momentos magnéticos voltam para a direção espontânea original. Essa energia acumulada pode ser descrita pela equação de Akulov, equação (2) ⁽²⁹⁾:

$$E = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (2)$$

Onde K_1 e K_2 são constantes de anisotropia magnetocristalina, α_1 , α_2 e α_3 são os cossenos dos ângulos entre a direção do campo magnético externo aplicado e os eixos <100> cristalográficos do material. A constante K_1 é um importante indicador do comportamento magnético do material. Quanto maior o valor em módulo de K_1 mais difícil é magnetizar e desmagnetizar um material policristalino.

Nas ferritas de MnZn, a direção espontânea de magnetização é, normalmente, a direção <111>. A constante K_1 é, nesse caso, negativa. Um dos objetivos do controle de processamento das ferritas é reduzir o valor em módulo da constante K_1 para melhorar suas propriedades magnéticas ⁽⁹⁾.

2.2.1.2. Aplicações

As aplicações das ferritas de MnZn nas diversas funções levam em consideração suas propriedades magnéticas e as exigências de cada aplicação.

Dentre as várias e mais importantes aplicações das ferritas destacam-se, entre outras ^(9; 17):

- Revestimento de câmara anecóica para ensaios eletromagnéticos;
- Blindagem de ambientes com fontes intensas de RF danosas ao tecido humano;
- Redução da seção reta radar de aeronaves e artefatos;
- Blindagem de fornos de microondas;
- Núcleos de transformadores em geral e de banda larga;
- Indutor para fornecer indutância em circuitos eletrônicos;
- Supressores de radiação e interferência eletromagnética.

2.2.1.3. Métodos de Obtenção

Essas cerâmicas magnéticas são geralmente produzidas por um processo cerâmico que envolve reações em estado sólido sob altas temperaturas entre os óxidos e/ou carbonatos constituintes ^(2; 4; 12; 13). Entretanto, alguns desses processos muitas vezes resultam em produtos finais não estequiométricos e heterogêneos em escala microscópica, sendo assim as propriedades obtidas não são reproduzíveis. Os métodos químicos por via úmida parecem ser alternativas melhores para superar algumas dessas dificuldades, permitindo obter ferritas com partículas homogêneas, puras e finas ⁽¹²⁾. Dentre os vários métodos de obtenção para materiais cerâmicos, os principais são: método sol-gel ⁽³⁰⁾, co-precipitação ⁽³¹⁾, hidrotérmico ⁽³²⁾, citratos precursores ^(33; 34), entre outros. O método escolhido para o processamento da ferrita de MnZn foi o método dos citratos precursores. A seguir tem-se uma sucinta descrição do método de processamento cerâmico utilizado nesta dissertação.

2.2.1.3.1. Método de Síntese dos Citratos Precursores

A técnica baseia-se na habilidade de certos ácidos hidróxi carboxílicos (exemplo ácido cítrico), em formar quelatos polibásicos com vários cátions (dissolvidos como sais em meio apropriado) ⁽³⁴⁾. Como o ácido cítrico é um ácido

fraco, com três carboxilas e um grupo hidroxila, este pode coordenar-se com íons metálicos aumentando assim a homogeneidade da mistura. Com aquecimento adicional, para remover o excesso de solvente, forma-se um citrato precursor com alta viscosidade, exibindo fortes interações de coordenação associadas com o complexo, de maneira que os íons metálicos permanecem na mesma posição daquelas na matriz orgânica, retendo a distribuição homogênea em escala molecular⁽²⁷⁾. Calcinando-se o citrato precursor em temperaturas relativamente baixas (300 – 400°C), ocorre a desidratação do complexo, levando à precipitação de íons nitratos metálico devido, à interação do átomo oxigênio eletronegativo com íon metálico eletropositivo, formando assim uma única fase tipo óxido⁽³⁴⁾ com estequiometria controlada. Esse aquecimento do citrato precursor causa a expansão do material pelo aprisionamento de gases, vapor d'água, dióxido de carbono e monóxido de carbono, resultando desta pirólise um material semi-carbonizado, preto, mostrando reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma, denominada “puff”⁽²⁷⁾. Os pós cerâmicos produzidos pelo método citrato precursor são determinados principalmente pela morfologia do “puff”. Portanto, “puff” com alta porosidade e fragilidade são preferidos para produção de óxidos mistos, finos e sem grandes aglomerados. A Figura 8 exemplifica o processo do citrato precursor.

Dentre as diversas *vantagens* desta técnica ressalta-se⁽³⁵⁾:

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

Algumas *desvantagens* são: grande perda de massa e a formação de aglomerados parcialmente sinterizados, devido às combustões adicionais durante a decomposição orgânica (calcinação). Portanto, o controle da decomposição térmica é fundamental para melhorar este processo⁽³⁶⁾. Contudo, este método possui uma característica muito peculiar: a flexibilidade para o processamento de diversos óxidos com diferentes estruturas, possível através de ajustes simples de variáveis.

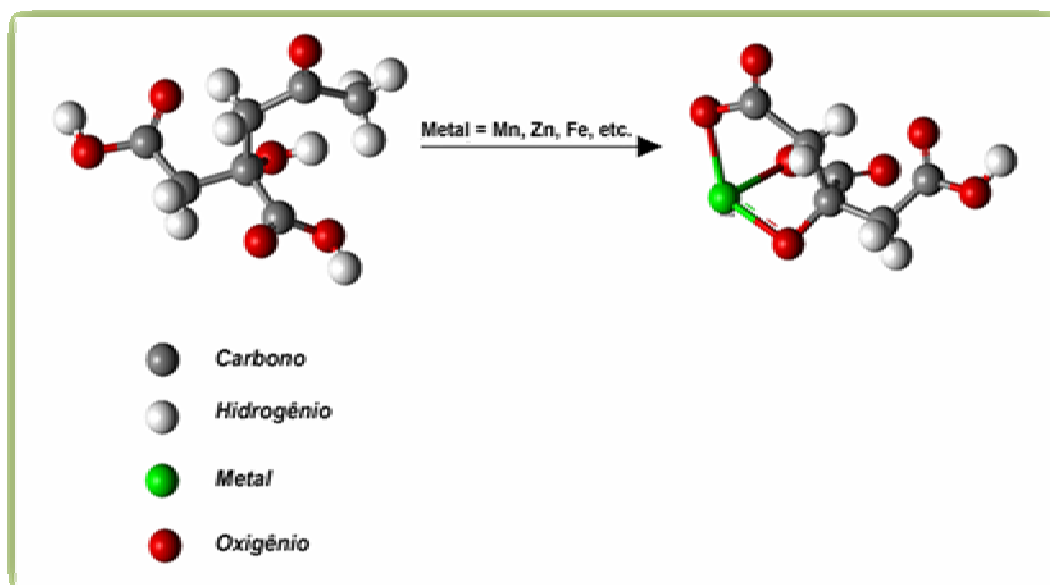


Figura 8 – Representação do método dos citratos precursores ⁽³⁴⁾.

2.2.1.4. Atmosfera de Calcinação

Na obtenção de ferritas de MnZn o controle da atmosfera onde as calcinações são realizadas, particularmente, durante o resfriamento, permite conservar a composição e a estrutura cristalina desenvolvidas em elevadas temperaturas. Na literatura há divergências quanto ao controle da atmosfera de calcinação para a obtenção da fase única do tipo espinélio da ferrita de MnZn. Alguns autores como Byeon et. al. ⁽³⁾; Lin et. al. ⁽¹⁰⁾ e Mauczok et. al. ⁽³⁷⁾ relatam ter conseguido a fase ferrita de MnZn realizando a etapa de calcinação sem controle da atmosfera. No entanto, Morineau et. al. ⁽³⁸⁾ e Zaspalis et. al. ⁽³⁹⁾ afirmam que é necessário o controle da atmosfera de calcinação para impedir a coexistência de fases secundárias no produto final.

Na Figura 9 observa-se o diagrama de equilíbrio ferro-oxigênio representado no sistema binário entre FeO e Fe₂O₃ ⁽⁴⁰⁾. As linhas tracejadas no diagrama representam a variação da pressão parcial de oxigênio de equilíbrio entre as fases.

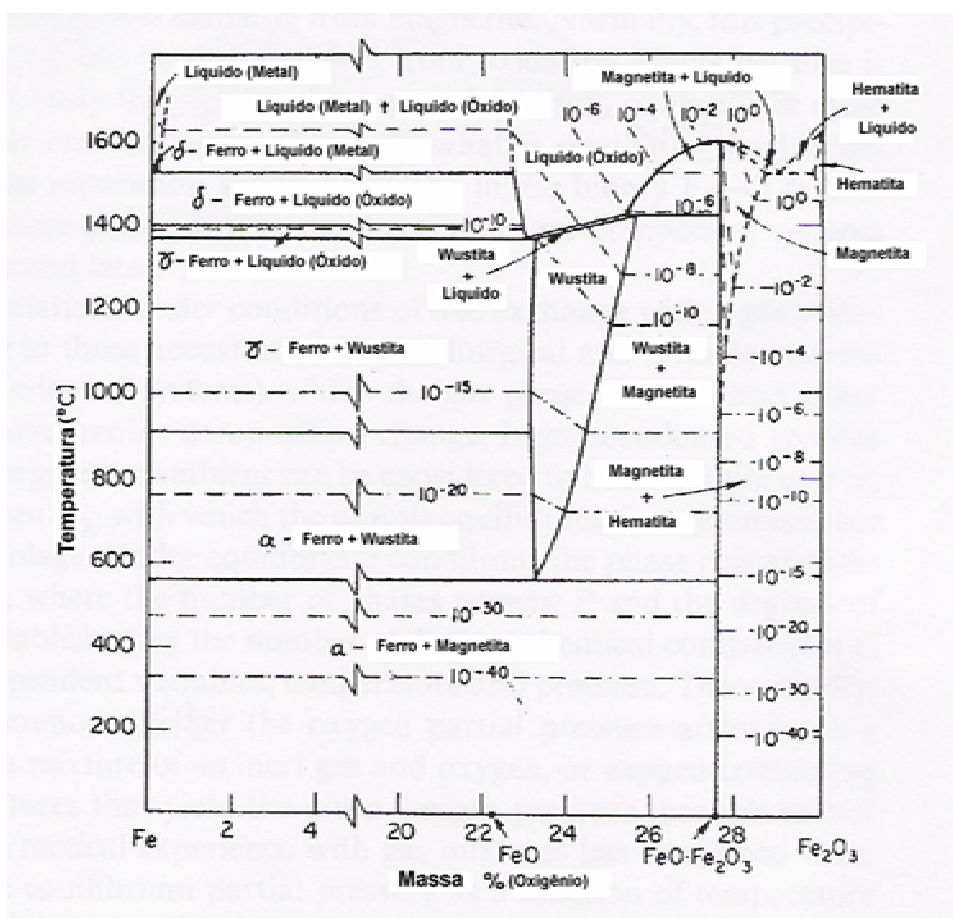
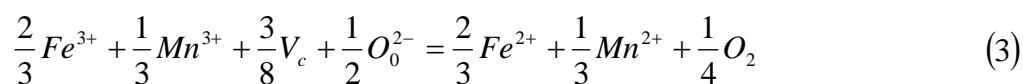


Figura 9 – Diagrama ferro-oxigênio representado pelo sistema binário entre FeO e Fe₂O₃ ⁽⁴⁰⁾.

O teor de oxigênio varia com a temperatura e com a pressão e é apresentado de várias maneiras, dentre elas como uma proporção molar de Fe₂O₃. No composto estequiométrico FeO·Fe₂O₃, a porcentagem molar de Fe₂O₃ é de 50%. Outra representação é analisar o composto como Fe₃O_{4+δ}. Conforme observado no diagrama, a wustita não existe com uma estequiometria ideal de FeO que é requerido do ferro divalente, mas é sempre deficiente do cátion (Fe_{1-x}O) devido a uma fração que é trivalente.

A fase hematita existe em uma estequiometria ideal de Fe₂O₃ que corresponde a todo o ferro estar no estado Fe³⁺. Já o composto intermediário FeO·Fe₂O₃, a magnetita, ocorre numa composição estreita e em temperaturas abaixo de 1000°C, mas dependendo da pressão parcial de oxigênio apresenta considerável intervalo a 1350°C. Diminuindo a pressão parcial de oxigênio ocorre

redução dos íons férricos ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) e remoção de íons oxigênio dos sítios aniônicos do reticulado cristalino, segundo a equação (3) ⁽⁴¹⁾. Essa equação explica também as mudanças de massa devido à reação de oxidação-redução da ferrita de MnZn.



Onde, V_c e O_0 representam a vacância do cátion e do íon de oxigênio do reticulado, respectivamente. A reação direta representa a redução, onde metade dos mols de oxigênio saem do cristal espinélio junto com o desaparecimento correspondente de vacâncias do cátion. Assim, a reação direta resulta em decréscimo de massa, enquanto a reação inversa conduz ao ganho de massa.

A Figura 10 é a representação do diagrama de equilíbrio material-atmosfera de uma ferrita de MnZn de composição igual a: 27% de MnO, 18% de ZnO e 55% de Fe_2O_3 ⁽⁴²⁾. Pode-se concluir do diagrama que acima de 1200°C a fase espinélio é estável para qualquer teor de oxigênio na atmosfera de queima. O diagrama ressalta a importância do controle da pressão parcial de oxigênio com a temperatura. Sabe-se que as propriedades magnéticas das ferritas de MnZn dependem do estado de oxidação do Mn e da quantidade de íons Fe^{2+} , uma vez que o número de oxidação dos metais de transição varia com a pressão parcial de oxigênio durante os processos de calcinação, sinterização e resfriamento das amostras ^(40; 42).

Outro fator relevante é a volatilização do zinco em temperaturas superiores a 1100°C. A fuga do zinco é mais acentuada em condições de baixa pressão parcial de oxigênio ⁽⁴²⁾, devido ao problema de reoxidação dos íons Fe^{2+} formando Fe_2O_3 . A diminuição do teor de Zn na estequiometria original da ferrita causa efeitos adversos na microestrutura e em suas propriedades eletromagnéticas ⁽⁴¹⁾.

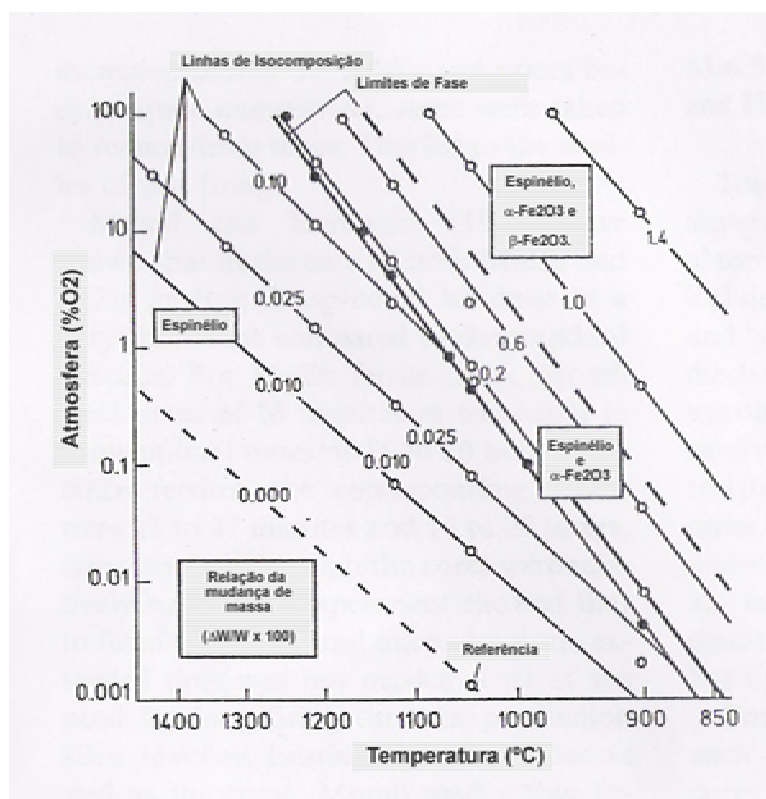


Figura 10 – Diagrama do equilíbrio material-atmosfera para a ferrita de MnZn com composição de 27% de MnO, 18% de ZnO e 55% de Fe₂O₃ ⁽⁴⁰⁾.

2.3. Síntese e Caracterização de Ferritas de MnZn

A obtenção dos primeiros produtos comerciais de ferritas sintéticas foi aproximadamente em 1935, pelos pesquisadores Yogoro Kato e Takeshi Takei ⁽¹⁾. Contudo esses materiais não apresentavam boas propriedades magnéticas. O grande desenvolvimento tecnológico e industrial das ferritas foi iniciado com os trabalhos sobre sistemas de óxidos binários magnéticos realizados nos laboratórios de pesquisa da Philips, na Holanda, por J. L. Snoek e seus colaboradores ⁽⁹⁾.

A importância industrial das ferritas fica aparente quando se observa a diversidade das aplicações das mesmas (seção 2.2.1.2). Tendo em vista a necessidade de aprimorar os processos de produção industrial, a síntese de ferritas pode ocorrer por diferentes métodos de obtenção. Nesta seção faz-se uma breve

explicação sobre o que há na literatura a respeito da síntese de ferritas de MnZn com os respectivos resultados obtidos.

Byeon et. al. ⁽³⁾ em 1997 prepararam a ferrita de MnZn pelo método cerâmico convencional (mistura de óxidos) com calcinações realizadas a 900°C/2h sem controle da atmosfera de calcinação e posteriormente as amostras foram sinterizadas a 1350°C/5h também sem controlar a atmosfera, sendo que durante o resfriamento a pressão parcial de oxigênio foi controlada para evitar a precipitação da fase hematita. Segundo os autores a permeabilidade inicial aumenta com o decréscimo da pressão parcial de oxigênio enquanto que a magnetização de saturação sofre pequenos decréscimos sob pressões parciais de oxigênio mais elevadas. Além disso, observações microestruturais indicaram que sob baixa pressão parcial de oxigênio ocorreu crescimento do grão, sugerindo que o aumento observado na permeabilidade inicial foi devido à redução dos íons nas regiões de fronteiras de grão que, segundo os autores, é o agente principal na fixação dos sítios magnéticos nas paredes dos domínios.

Rath et. al. ⁽⁴³⁾ em 1999 obtiveram partículas nanométricas de ferritas de MnZn a partir dos cloretos metálicos por uma rota de precipitação hidrotermal com o uso de solução aquosa de amônia a 25% como precipitante em vários pH (de 7,6 a 11). Avaliaram os parâmetros magnéticos como coercividade (H_c), magnetização de saturação (M_s) e magnetização remanescente (M_r) em função do pH de obtenção da ferrita. Entre outras conclusões, tem-se que a magnetização de saturação aumenta com um aumento do pH de precipitação entre 9 e 10, mas a um pH = 11 a M_s diminui devido a formação $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Kilbride et. al. ⁽⁴⁴⁾ em 2000 estudaram a ferrita de MnZn obtida pelo método da mistura de óxidos com calcinação realizada a 900°C/2h em ambiente atmosférico. A difração de raios X dessas ferritas mostra uma conversão parcial dos materiais em fase ferrita, entretanto, continha também picos relacionados ao óxido férrico. Com o intuito de obter apenas a fase espinélio da ferrita os autores realizaram a sinterização das amostras a 1390°C por períodos de 7,5, 11 e 16h em ar, sendo o conteúdo de oxigênio durante o resfriamento (especificamente em 1200°C por períodos de 2h) controlado em 0,0125; 0,025 e 0,05%. A análise de DRX das amostras após a sinterização mostrou a completa conversão dos materiais em única

fase ferrita espinélio, com densidade maior ou igual a 95% da teórica e um tamanho de grão de aproximadamente 20 μm . O uso de uma sinterização fechada, ou seja, controlando a vaporização do zinco, conduziu a um aumento de 45% na permeabilidade inicial. Os autores relatam também que as amostras sintetizadas sob um conteúdo de oxigênio de 0.025% apresentaram uma permeabilidade inicial máxima em uma larga escala de temperaturas de 25 – 90°C e as perdas por corrente de fuga em tais amostras são duas vezes mais elevadas que para as amostras sinterizadas em uma atmosfera de oxigênio contendo 0,05% oxigênio.

Thakur e Singh ⁽⁴⁾ em 2003 obtiveram pelo método dos citratos precursores nanopartículas da ferrita de MnZn. O trabalho publicado por estes autores faz uma comparação das propriedades elétricas e magnéticas das ferritas preparadas pelo método cerâmico convencional e o método dos citratos precursores. As medidas elétricas e magnéticas das amostras apresentaram alta resistividade elétrica, mais de duas ordens de magnitude do valor comparadas àquelas observadas para a amostra preparada pelo método cerâmico convencional, além disso, baixas perdas magnéticas fazendo destas ferritas especialmente apropriadas para aplicações em alta frequência. A magnetização de saturação, a permeabilidade inicial e a temperatura de Curie foram também melhoradas com a utilização do método dos citratos precursores, visto que o mesmo tem boa uniformidade e homogeneidade dos grãos além de menor tamanho de grão. Segundo os autores, grãos menores contem um número maior de paredes de domínios conduzindo a um aumento na permeabilidade. As calcinações foram realizadas a 500°C/2h sem controle da atmosfera, condição esta mantida na sinterização das amostras nas temperaturas de 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C.

Ainda em 2003 Skolyszewska et. al. ⁽⁴⁵⁾ prepararam dois tipos de ferritas, as de MgZn e de MnZn, pelo método cerâmico convencional com calcinações realizadas na faixa entre 900 – 1050°C/1,5h sem controle da atmosfera. Em seguida as amostras foram sinterizadas entre 1200 – 1300°C por períodos de 4,5 e 5,5h também sem controle da atmosfera de queima. As ferritas obtidas neste trabalho apresentam também uma fase secundária proveniente do excesso de O₂ no ambiente de queima causando a precipitação da hematita durante o resfriamento. O tamanho de partícula foi entre 25 – 415 μm apresentando densidade do pó de 5,02 g/cm³ e após sinterização densidade aparente de 4,9 g/cm³. Alcançaram curvas de

magnetização características de materiais magnéticos macios e magnetizações de saturação de magnitude seis vezes maior quando comparadas com valores padrões da literatura.

Em 2004 Mangalaraja et. al. ⁽¹²⁾ sintetizaram a ferrita de MnZn pelo método da combustão sendo as calcinações realizadas a 900°C e as sinterizações a 1340°C em atmosfera controlada de nitrogênio. Os difratogramas de DRX das amostras confirmam a formação da fase espinélio e também a presença de picos extras referentes à fase α -Fe₂O₃, inclusive sendo estes picos mais intensos indicando que a fase ferrita de MnZn é secundária no sistema estudado. A permeabilidade inicial das amostras foi testada na faixa de frequência de 1 kHz a 13 MHz, onde se observa uma permeabilidade inicial máxima em 8 MHz. O estudo da permeabilidade inicial em função da temperatura mostra uma T_c de 120°C, e os autores relatam a concordância desse valor com o encontrado na literatura para a ferrita de MnZn obtida pelo método cerâmico convencional, enquanto que para a permeabilidade inicial os valores obtidos são inferiores. Ressaltam ainda que os fatores que controlam a permeabilidade inicial são muitos, entre eles: a estequiometria, estrutura do grão, anisotropia do cristal e porosidade.

No ano de 2005 Ghazanfar et. al. ⁽⁴⁶⁾ obtiveram ferritas de MnZn pelo método convencional em diferentes estequiometrias (Mn_xZn_{1-x}Fe₂O₄ – 0,66 ≤ x ≤ 0,99) e fizeram a análise de algumas propriedades tais como: constante de rede, densidade e porosidade com o conteúdo de Mn nas amostras. O material foi tratado termicamente a 1200°C/6h sem especificar o controle da atmosfera de queima. Uma particularidade desse trabalho é a adição de alguns mols de SiO₂ para melhorar, segundo os autores, as propriedades elétricas e mecânicas do material. Os dados da constante de rede em função da concentração do Mn mostram que aumentos no parâmetro de rede são proporcionais ao conteúdo de manganês e explicam que a proporcionalidade é devida ao maior raio iônico do Mn²⁺ (0,91 Å) em comparação ao do Zn²⁺ (0,82 Å). A densidade e a porosidade das amostras analisadas em função da concentração de Mn diminuem com o aumento dessa concentração, enquanto que o valor da constante de rede cresce proporcionalmente com [Mn].

Neste ano de 2007, Zaspalis et. al. ⁽³⁹⁾ prepararam pelo método cerâmico convencional ferritas de MnZn com calcinações realizadas a 700, 800, 900, 1000 e

1100°C sem controle da atmosfera e tratadas termicamente sob condições idênticas. Em seguida, as amostras foram prensadas e finalmente sinterizadas até o patamar de 1380°C com programas de taxa de aquecimento de 4, 6, 8, 10 e 15°C/min. O aumento na taxa de aquecimento, segundo os autores, resulta em densidades mais altas, microestrutura menos definida e permeabilidade magnética elevada.

Diante do exposto tem-se uma boa perspectiva do quanto é complexo o processamento de ferritas de MnZn desde a escolha de um método de preparação até a obtenção da fase cúbica do tipo espinélio.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3. Materiais e Métodos

Neste trabalho estudou-se a obtenção da ferrita $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ para $0,3 \leq x \leq 0,6$ utilizando o método dos citratos precursores. As amostras foram investigadas quanto às caracterizações físico-químicas e propriedades magnéticas. Para efeito didático as ferritas sintetizadas neste trabalho são nomeadas de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 – Descrição da nomenclatura para a ferrita $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$).

<i>Composições Estequiométricas</i>	<i>Nomenclatura</i>
$Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$	F-I
$Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	F-II
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	F-III
$Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	F-IV

3.1. Procedimento Experimental

3.1.1. Obtenção dos citratos precursores de manganês, zinco e ferro

Inicialmente foram realizados os cálculos para a determinação das quantidades de reagentes em cada etapa do processo. Os reagentes utilizados na síntese dos citratos precursores de Mn, Zn e Fe estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Reagentes usados na síntese.

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

Para a pesagem das massas em cada etapa da síntese foi usada uma balança TECNAL modelo P236 – SP, com precisão de 0,1mg.

Na Figura 11 encontra-se um fluxograma, no qual está esquematizado a rota química de preparação dos citratos precursores de Mn, Zn e Fe. Inicialmente, o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada na proporção 1:3 (mol%) em relação ao nitrato do respectivo metal ⁽³⁴⁾, sob agitação magnética e aquecimento até 70°C. O passo seguinte foi adicionar o nitrato do respectivo metal ainda sob agitação magnética e aquecimento até a completa formação da reação de complexação do metal com ácido cítrico e homogeneização por aproximadamente 1h, resultando em uma solução transparente na cor.

A solução final de cada um dos citratos precursores foi filtrada para a remoção de impurezas e estocada em frasco limpo, ambiente seco e sem claridade. Durante o armazenamento ao utilizar os citratos precursores observou-se presença de gás, referente a CO₂. O procedimento final nos citratos foi a análise gravimétrica. Nesta etapa verificou-se a quantidade em massa dos óxidos: de Mn, Zn e Fe em 1g do citrato precursor.

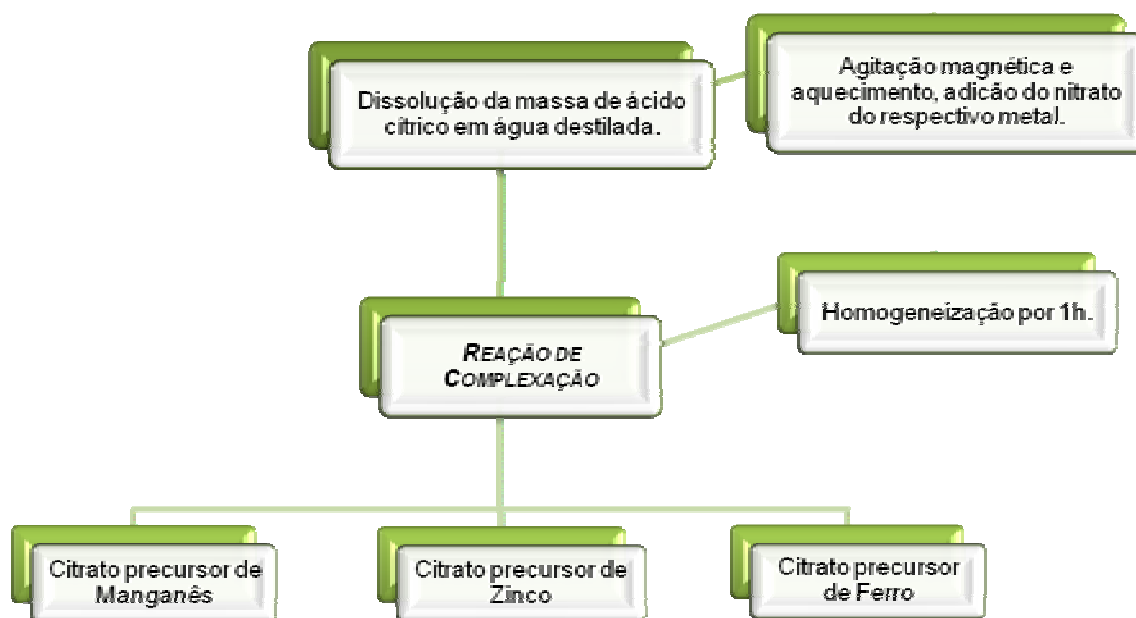


Figura 11 – Fluxograma esquematizando a síntese dos citratos precursores.

3.1.2. Síntese da Ferrita $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

O sistema $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ foi preparado pela pirólise da misturas dos citratos precursores de Mn, Zn e Fe com concentrações no intervalo de $0,3 \leq x \leq 0,6$ descritas na Tabela 5. Na Figura 12 tem-se o fluxograma das etapas de síntese da ferrita em estudo. A degradação dos citratos precursores foi realizada em forno EDG 3P – S cumprindo a programação descrita na Tabela 6, obtendo-se um pó fino e homogêneo, potencialmente ferrita de MnZn.

Tabela 5 – Quantidades em mols dos reagentes no sistema $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

<i>Citrato Precursor de Mn</i>	<i>Citrato Precursor de Zn</i>	<i>Citrato Precursor de Fe</i>	<i>Ferrita</i>
0,7	0,3	2	$Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$
0,6	0,4	2	$Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$
0,5	0,5	2	$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$
0,4	0,6	2	$Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$

Após a degradação, o pó resultante foi desaglomerado em almofariz de ágata e, então, peneirado em malha de 350 ABNT. Neste ponto, separa-se uma pequena quantidade do pó para ser encaminhada para análises termogravimétricas (TGA/DTG – DTA), análise por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX).

Tabela 6 – Programação de degradação dos citratos precursores.

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

As calcinações do sistema $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ para $0,3 \leq x \leq 0,6$ foram realizadas em 900, 1000, 1100 e 1200°C por 2h, em diferentes atmosferas de queima. O processo de pirólise foi realizado em forno tubular modelo Termolyne FE 50 RP, com razão de aquecimento de 5°C/min. Após a calcinação, os pós passaram por moagem e peneiramento em malha de 350 ABNT e foram enviados para análise por difração de raios X, tratamento matemático por refinamento de Rietveld dos espectros de DRX, microscopia eletrônica de varredura e histerese magnética.

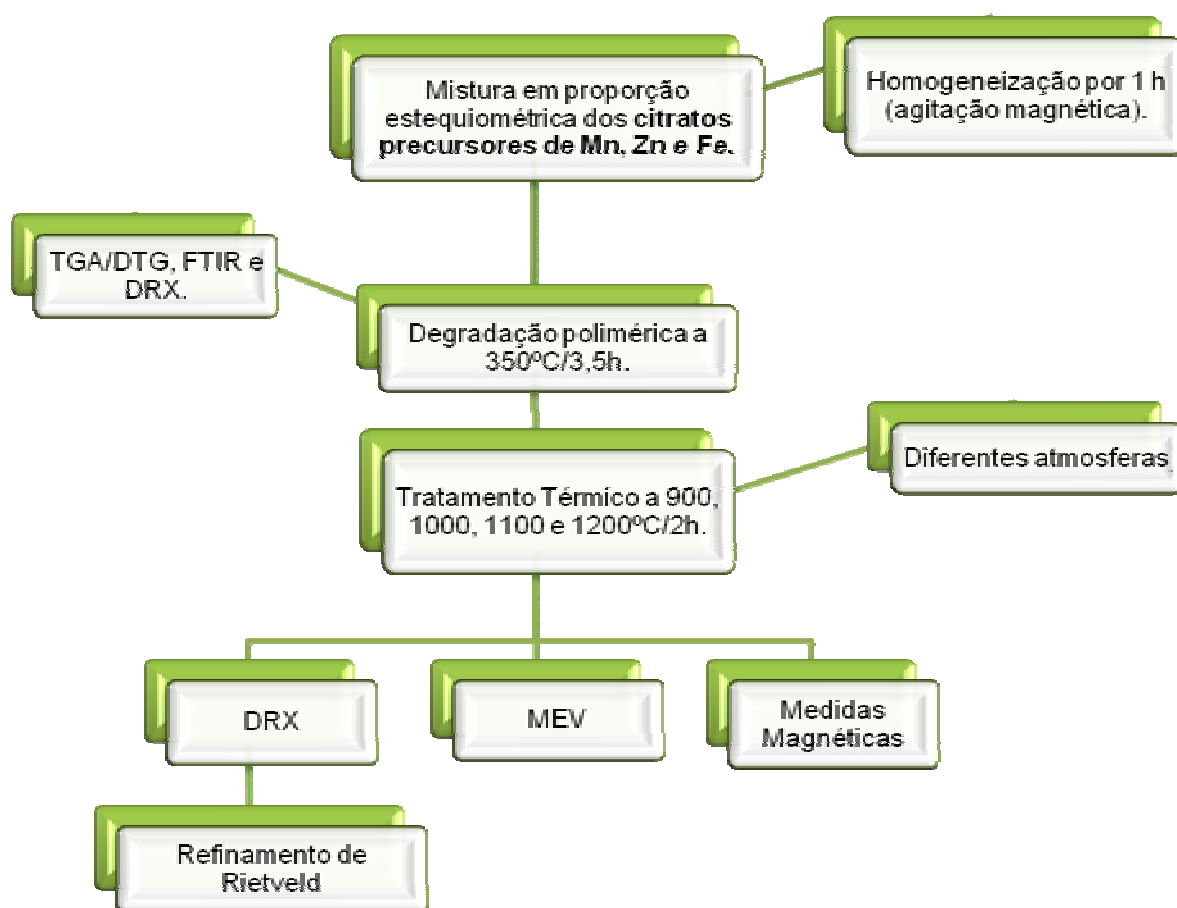


Figura 12 – Fluxograma da síntese do sistema $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

3.2. Técnicas Experimentais de Caracterização

Neste tópico, apresenta-se as técnicas utilizadas para caracterizar as propriedades estruturais das ferritas de MnZn em função da sua composição química. As técnicas apresentadas são análises termogravimétricas (TGA/DTG – DTA), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX) com análise dos dados por refinamento de Rietveld e microscopia eletrônica de varredura (MEV), como também a caracterização eletromagnética onde os ciclos de histerese foram obtidos pela utilização de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV).

3.2.1. Análises Termogravimétricas

TGA/DTG são técnicas térmicas onde a massa da amostra é registrada em função da temperatura e do tempo. Frequentemente são usados três modos distintos na análise termogravimétrica: i) termogravimetria isotérmica, na qual a massa da amostra é registrada em função do tempo, a temperatura constante; ii) termogravimetria quase-isotérmica, na qual a amostra é aquecida até uma massa constante, numa série de patamares de temperatura; iii) termogravimetria dinâmica, onde a amostra é aquecida com um programa de temperatura predeterminado, preferencialmente linear. Assim sendo, com a curva termogravimétrica é possível obter informações sobre a estabilidade térmica dos compostos e as quantidades de resíduos que se formam após a queima ⁽⁴⁷⁾.

Na curva térmica diferencial (DTA), transições que envolvem trocas de calor podem ser detectadas como uma mudança da linha de base ou como picos endotérmicos e exotérmicos. Os picos endotérmicos são associados a reações de fusão como também às reações de decomposição ou dissociação enquanto os picos exotérmicos referem-se às mudanças de fase cristalina.

As análises termogravimétricas (TGA/DTG – DTA) das amostras calcinadas a 350°C por 3,5h foram simultaneamente realizadas em uma balança termoanalítica (SHIMADZU modelo DTG-60-H), utilizando-se aproximadamente 10 mg da amostra,

aquecidas da temperatura ambiente até 1200°C, com taxa de aquecimento de 50°C/min, sob fluxo de nitrogênio 40 ml/min.

3.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

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

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise que coleta os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva) ⁽⁴⁸⁾.

Os espectros de infravermelho obtidos nesta dissertação foram realizados em um espectrofotômetro BOMEN, modelo ABB, série MB 104, operando no modo de transmissão entre 4000 cm⁻¹ e 500 cm⁻¹, utilizando pastilhas de KBr, com resolução de 4 cm⁻¹.

3.2.3. Difração de Raios X

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

A difração de raios X representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados que constituem o feixe difratado. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (equação (4)), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) ^(47; 49).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (4)$$

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

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destaca-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, visto que o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina, além da possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

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

3.2.3.1. Tratamento Matemático Rietveld

O tratamento matemático por refinamento Rietveld é uma técnica eficiente na caracterização de estruturas cristalinas. A técnica tem sido tradicionalmente usada para análises qualitativa e quantitativa das fases como também para a determinação de estruturas cristalinas. Esta técnica propõe obter valores refinados para os parâmetros da estrutura cristalina de um material a partir dos dados

coletados na difração, ou seja, compara um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a cela unitária como base para a definição das posições dos picos, posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e a largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo. Esse padrão calculado é então comparado ao padrão observado, ponto a ponto e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados.

A principal vantagem deste método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, sem grande consumo de tempo, de pessoal e de equipamento, além de eliminar a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos ^(50; 51). A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de aberrações sistemáticas provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X.

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

3.2.3.2. Fundamentação Teórica do Refinamento Rietveld

A função mínima do refinamento padrão de difração do tratamento matemático por Rietveld é o resíduo, R , que é definido como ^(50; 51; 52):

$$R = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (5)$$

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

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

$$R_B = \frac{\sum |I_k('obs') - I_{ki}(calc)|}{\sum |I_k(obs)|} \quad (6)$$

$$R_P = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i |y_i(obs)|} \quad (7)$$

$$R_{WP} = \frac{\sum |w_i (y_i(obs) - y_i(calc))|^2}{\sum w_i |y_i(obs)|}^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Onde I_k é a intensidade atribuída da k-ésima reflexão de Bragg ao fim do ciclo do refinamento. Nas equações acima os termos (*obs*) e (*calc*) são referentes aos valores observados e calculados, respectivamente. Na equação (6) o valor ('obs') é ressaltado em virtude da intensidade de Bragg (I_k) ser raramente observada diretamente; mas valores otimizados de I_k são obtidos do total das intensidades observadas em uma mistura de reflexões sobrepostas individualmente, de acordo com as razões destes no teste padrão calculado. De um ponto de vista puramente matemático, a equação (8) é a que melhor reflete a evolução do refinamento, visto que considera o erro associado a cada valor da intensidade. A equação é função do número de contagens, utilizando o fator de ponderação $w(2\theta)$, onde: $w(2\theta) = 1/[variação\ de\ y_i(obs)] = 1/y_i(obs)$. Por outro lado, este parâmetro é muito

influenciado pela função escolhida para o ajuste do perfil do pico. Outro parâmetro a considerar é “Goodness of fit”, S, que inclui o número de variáveis sob refinamento:

$$S = \left[\frac{R}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{R_{WP}}{R_{EXP}} \quad (9)$$

$$R_{EXP} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w(2\theta_i) y_i^2 (obs)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Onde N é o número de observações e P o número de parâmetros. Casagrande ⁽⁵¹⁾ afirma que o valor de $S \leq 1,3$ é normalmente considerado satisfatório. Em todos os casos deve-se considerar que um valor muito pequeno de S pode ser devido a um alto valor de R_{EXP} , devido a tempos de recolhimento dos dados insuficientes, ou a um valor muito elevado de R_{WP} , que pode aparecer quando se tem uma baixa intensidade de radiação de fundo. Contudo, os valores obtidos por esses parâmetros constituem um guia eficiente para decidir se o ajuste é ou não satisfatório, mas em nenhum caso deve-se substituir a análise de uma pessoa familiarizada com este tipo de ajuste.

Os valores de R_{WP} para bons resultados encontram-se entre 2-10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam entre 10-20%. Para avaliar a qualidade do ajuste, compara-se o valor final de R_{WP} com o valor do erro esperado. O erro esperado é derivado do erro estatístico associado às intensidades medidas conforme mostrado na equação (10), onde o denominador contém a soma das intensidades observadas, e quanto maior a intensidade no intervalo menor será o resíduo. Os fatores que modificam R_{WP} são as diferenças na forma dos picos (como largura) e a estatística da radiação de fundo. R_B é menos afetado pela estatística da radiação de fundo, sendo também um indicador importante da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real. ⁽⁵²⁾

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de diversas amostras. O seu funcionamento consiste em incidir um feixe fino de elétrons de alta energia na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados; ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

As análises morfológicas constantes nesta dissertação foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Modelo XL 30 - ESEM marca Phillips (Figura 13), com voltagem de aceleração de 20 kV e metalizador modular de alto vácuo BAL-TEC MED 020. As amostras foram analisadas também por EDS (espectroscopia por energia dispersiva) realizada no mesmo microscópio, obtendo-se a avaliação qualitativa e semi-quantitativa da composição química das ferritas processadas.



Figura 13 – Microscópio Eletrônico de Varredura – Modelo XL 30 da Phillips.

3.2.5. Magnetômetro de Amostra Vibrante

A técnica do Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) foi desenvolvida inicialmente por Foner por volta de 1959⁽⁵³⁾, assistido de um equipamento utilizado para medir magnetização de uma dada amostra, utilizando como princípio de funcionamento a Lei de Faraday. O ciclo de histerese magnética obtido com magnetômetro tem uma importância fundamental na caracterização de materiais magnéticos, pois através dele é possível medir o campo coercitivo, a remanência e a magnetização de saturação dessas amostras.

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

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

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

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo estão apresentados os resultados da síntese e caracterização dos pós. Os resultados encontrados foram discutidos de forma que as técnicas de caracterização utilizadas fossem correlacionadas.

4.1. Análises Termogravimétricas

As amostras denominadas F-I, F-II, F-III e F-IV foram calcinadas a 350°C/3,5h e em seguida analisadas por TGA/DTG – DTA (termogravimetria, termogravimetria derivada e análise térmica diferencial) realizadas simultaneamente. Os gráficos de TGA/DTG mostram informações semelhantes e por esse motivo serão conjuntamente analisados quanto ao mecanismo de decomposição, nos quais pode-se observar a perda de massa em diferentes estágios.

A partir da análise dos gráficos de TGA/DTG vistos nas Figura 14 e 15 observam-se comportamentos semelhantes entre as amostras. Para F-I e F-IV as perdas de massa são mais acentuadas. As curvas TGA (Figura 14 e Figura 15 – linha vermelha) foram analisadas quanto à perda de massa em seis etapas distintas. Na primeira, de 35 – 200°C, é possível observar os seguintes percentuais: 6,2; 3,9; 4,3 e 6,3% de perda de massa para F-I, F-II, F-III e F-IV, respectivamente. Esse percentual de perda é atribuído à saída de material volátil, mais especificamente saída de moléculas de água, provenientes da dissolução do ácido cítrico em água destilada durante o processo de obtenção dos citratos precursores.

A etapa de perda de massa mais significativa para as quatro concentrações estudadas é a segunda, que ocorre a partir de 200°C até aproximadamente 400°C, com os seguintes percentuais: 22,2; 14,5; 10,1 e 22,2%, respectivamente, referentes à eliminação de voláteis orgânicos. Correlacionando-se a curva TGA com a DTG (Figura 14 e Figura 15 – linha azul) constata-se a existência de um pico exotérmico, para as quatro concentrações, ocorrendo nas temperaturas de 372, 378, 369 e 376°C, respectivamente, estando, portanto na faixa de temperatura de maior perda

de massa das amostras. Atribui-se esse pico exotérmico à reação de oxidação dos íons Mn^{2+} que permanecem na estrutura espinélio para Mn^{4+} , que é a forma termodinamicamente estável até aproximadamente 500°C. Mauczok et. al. ⁽³⁷⁾ relatam a existência de pico exotérmico com a análise TGA/DTG realizada em atmosfera ambiente.

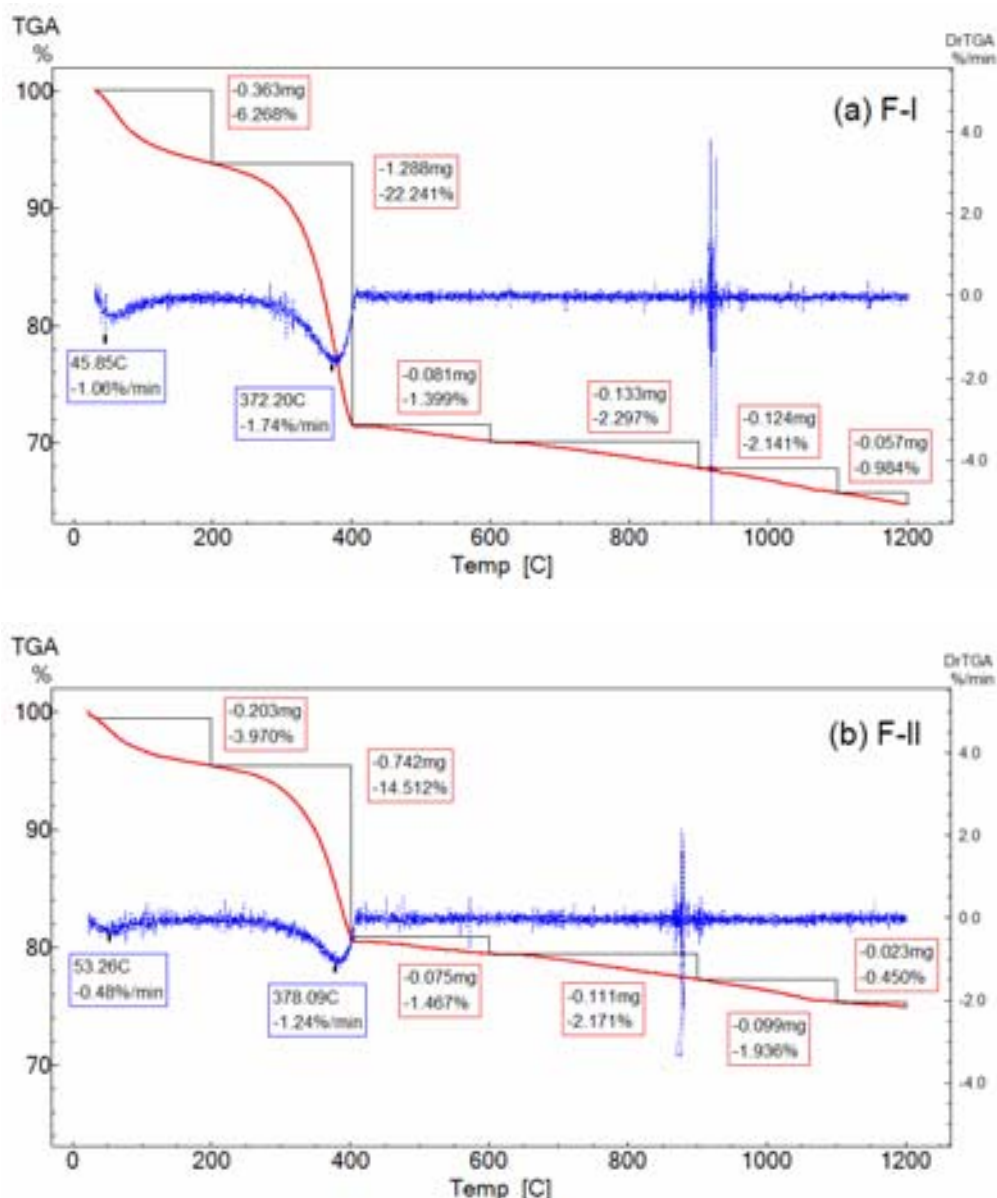


Figura 14 – Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das amostras (a) F-I e (b) F-II calcinadas a 350°C/3,5h.

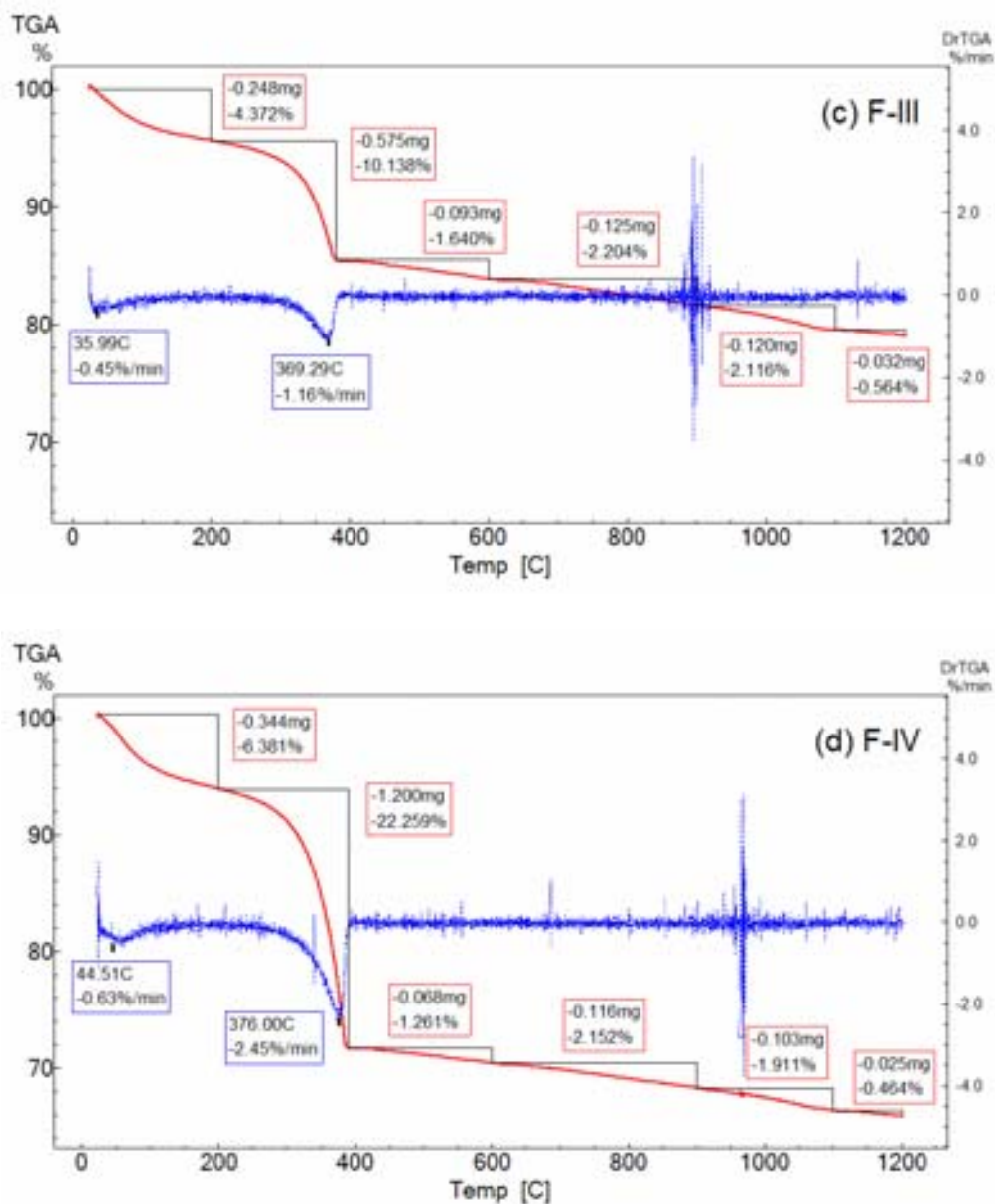


Figura 15 – Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das amostras (c) F-III e (d) F-IV calcinadas a 350°C/3,5h.

Na faixa de temperatura de 400 – 600°C, as perdas de massa são menores e ainda referentes à eliminação de voláteis orgânicos. Nessa faixa de temperatura os percentuais de perda são os seguintes: 1,3; 1,4; 1,6 e 1,2%. A partir de 600°C tem início a volatilização de Zn^{2+} da fase ferrita. Nesse intervalo de 600 – 1200°C as perdas de massa são: 5,4; 4,5; 4,8 e 4,5%, respectivamente.

As curvas DTA das amostras F-I e F-II são mostradas na Figura 16 e para F-III e F-IV a curva DTA encontra-se na Figura 17 –. As curvas DTA apresentam

características semelhantes entre as quatro concentrações estudadas. Tem-se inicialmente uma pequena diminuição no ΔT referente à transição vítrea, um fenômeno observado quando os polímeros são aquecidos. O primeiro pico observado nas referidas figuras é exotérmico e esta relacionado com dois fatores: perdas de massas mais significativas observadas na TG referentes à oxidação dos íons Mn^{2+} para Mn^{4+} (37) e pode indicar também a formação dos cristais da fase ferrita de MnZn.

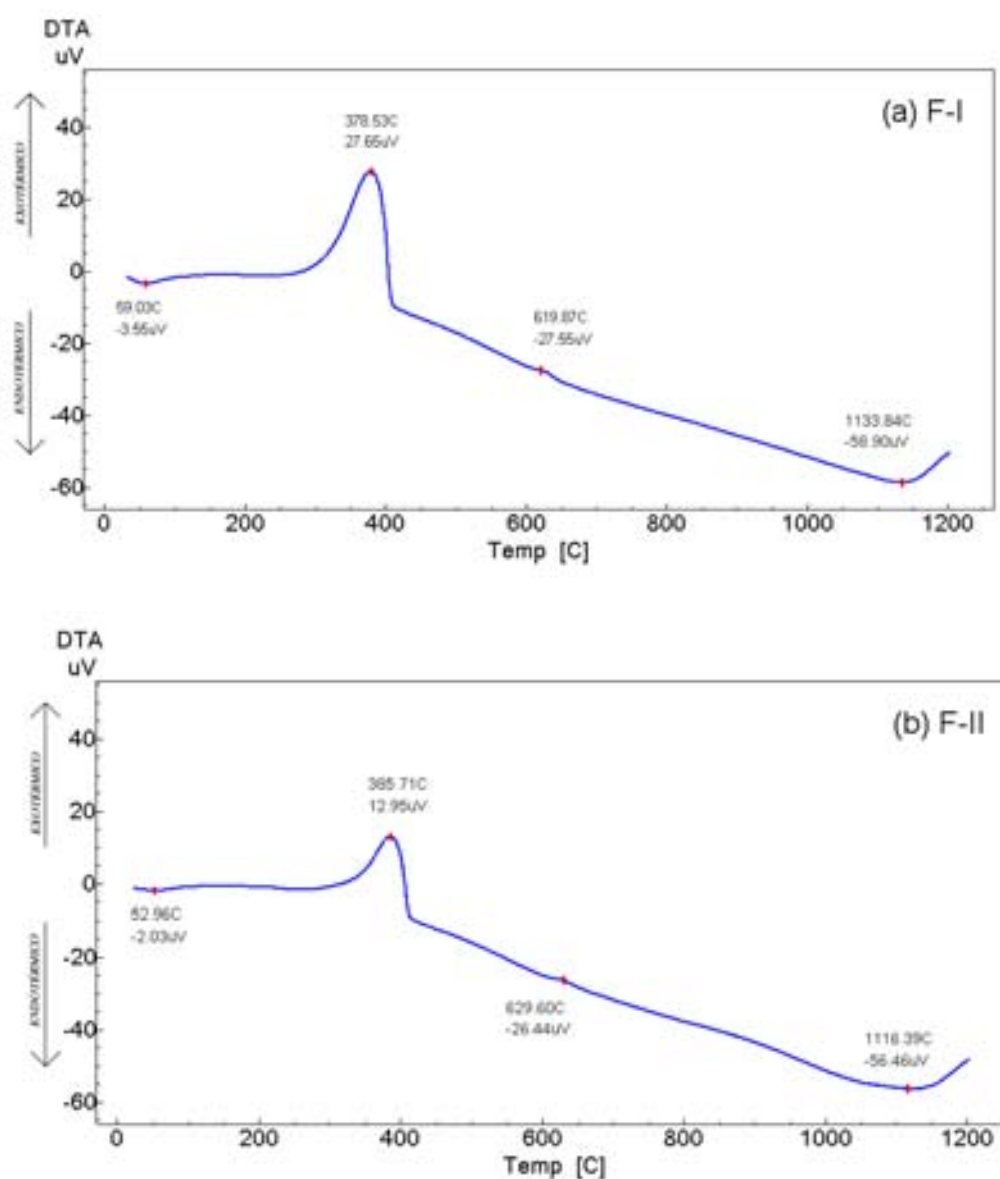


Figura 16 – Análise térmica diferencial (DTA) das amostras (a) F-I e (b) F-II calcinadas a 350°C/3,5h.

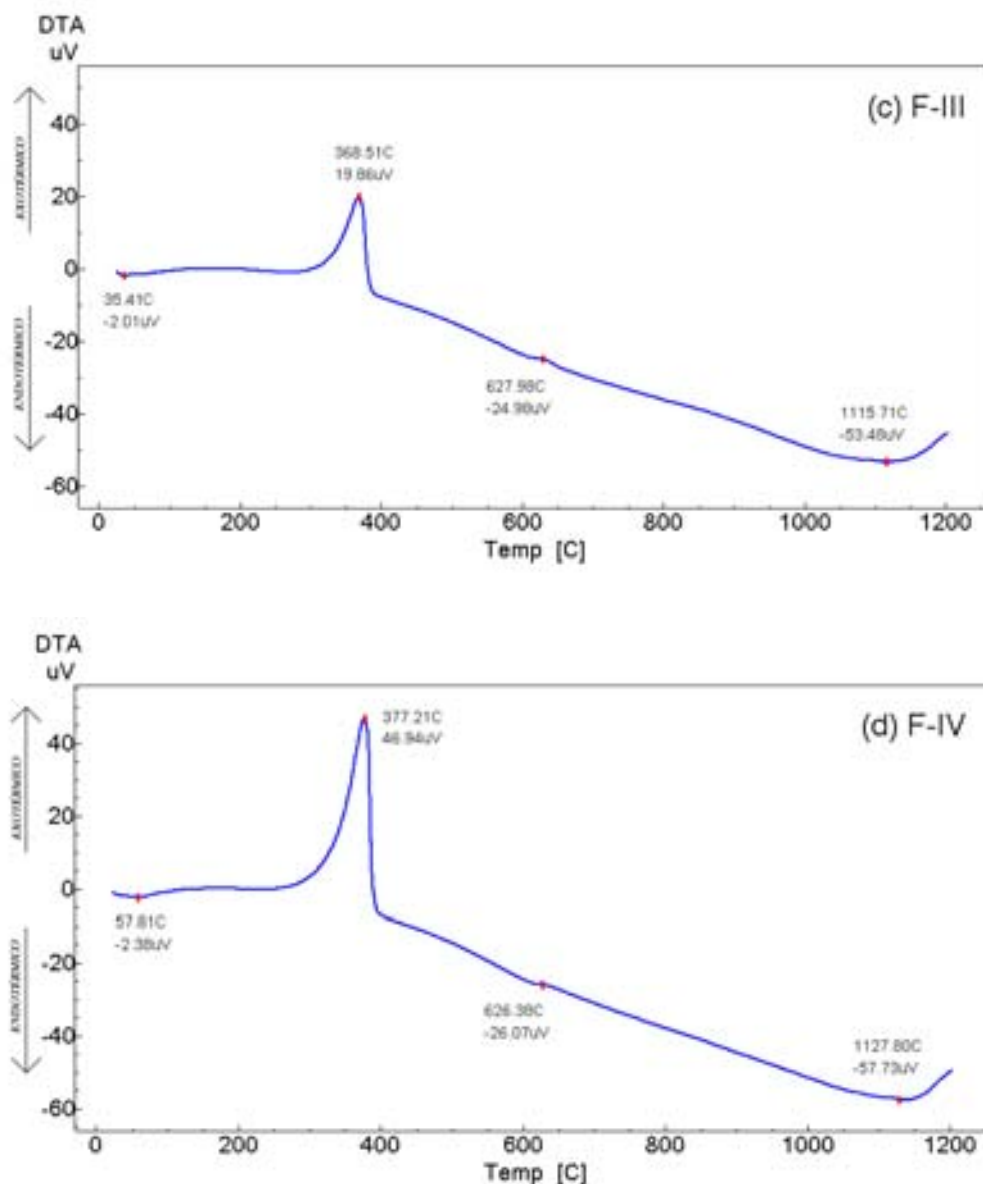


Figura 17 – Análise térmica diferencial (DTA) das amostras (c) F-III e (d) F-IV calcinadas a $350^{\circ}\text{C}/3,5\text{h}$.

Em um esquema de termograma diferencial o segundo pico observado é endotérmico e referente à fusão de microcristais formados no processo exotérmico inicial⁽⁵⁴⁾. Nas curvas DTA das amostras estudadas não aparece o pico endotérmico referente a essa fusão. Outra particularidade dos termogramas diferenciais apresentados nesta dissertação é o fato desta análise ter sido realizada sob atmosfera de nitrogênio explicando o aparecimento muito sutil do segundo pico exotérmico referente à oxidação do polímero, ocorrendo em aproximadamente 619, 629, 627 e 626°C , respectivamente.

A variação final que ocorre em 1133, 1116, 1115 e 1127°C para F-I, F-II, F-III e F-IV, respectivamente, é referente à decomposição endotérmica do polímero para resultar na ferrita de MnZn (Figura 14 e 15). A Tabela 7 mostra os rendimentos cerâmicos das respectivas ferritas. Conforme esperado, em função da análise dos percentuais de perda, as amostras F-I e F-IV apresentam menor rendimento cerâmico quando comparadas com F-II e F-III.

Tabela 7 – Rendimento cerâmico das ferritas estudadas.

<i>Amostras</i>	<i>Rendimento Cerâmico (%)</i>
F-I	64,7
F-II	75,5
F-III	79,0
F-IV	65,6

4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Na Figura 18 têm-se as análises de infravermelho na região do espectro de 400 – 4000 cm^{-1} para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV. Analisando os espectros observa-se comportamentos concordantes entre eles. Inicialmente tem-se uma banda larga na faixa de 3402 – 3256 cm^{-1} referente a estiramentos de grupos hidroxila (OH^-), provenientes de moléculas de água absorvidas aos citratos precursores. A presença de H_2O é confirmada pela banda de absorção entre 1628 – 1570 cm^{-1} , correspondente à deformação $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. A segunda banda de absorção entre 2339 – 2338 cm^{-1} corresponde à deformação de moléculas de CO_2 . O estiramento $\text{C}=\text{O}$ do grupo carboxilato (CO_2^-) é observado na faixa de 1389 – 1377 cm^{-1} .

As bandas do FTIR dos pós cerâmicos na faixa entre 1000 – 400 cm^{-1} são usualmente caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal. As principais faixas neste intervalo ocorrem por volta de 600 e 400 cm^{-1} , correspondentes a

estiramentos ν_1 dos sítios tetraédricos e ν_2 dos sítios octaédricos da estrutura cristalina. Para as estruturas espinélio e as ferritas em especial, o estiramento mais intenso geralmente é observado no intervalo entre $600 - 550 \text{ cm}^{-1}$ e o menos intenso entre $450 - 385 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde às vibrações intrínsecas do metal nos sítios tetraédricos ($M_{\text{tetraédrico}} \leftrightarrow O$) e octaédricos ($M_{\text{octaédrico}} \leftrightarrow O$), respectivamente ⁽⁵⁵⁾. A vibração no sítio tetraédrico é mais intensa do que no sítio octaédrico, devido aos valores atribuídos ao comprimento de ligação mais curto nos tetraedros em relação aos octaedros ⁽⁵⁶⁾. Na Figura 18 é possível observar as duas bandas características das vibrações oxigênio-metal para as amostras F-I, F-II e F-IV das ferritas.

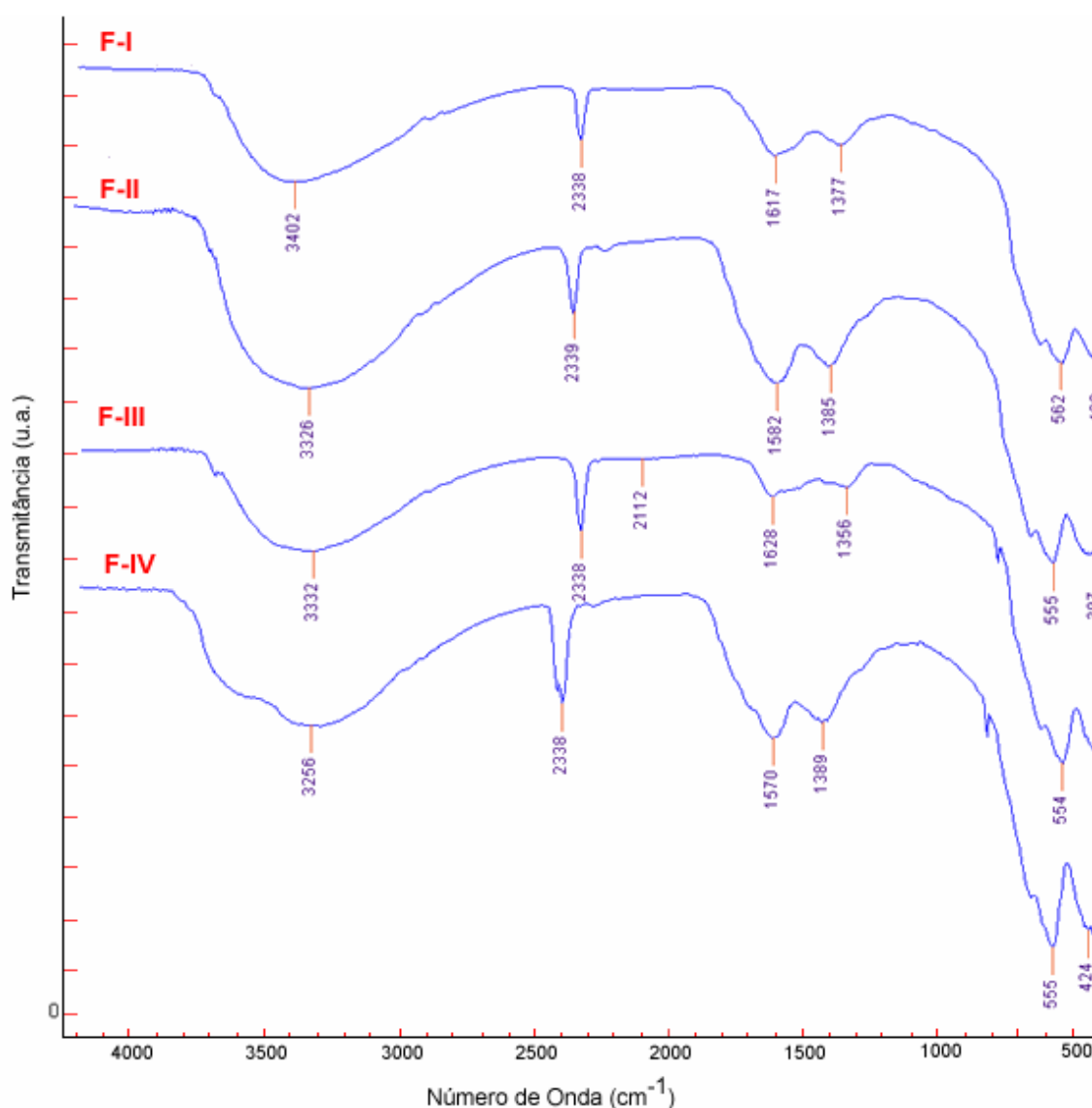


Figura 18 – FTIR das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a $350^\circ\text{C}/3,5\text{h}$.

A amostra F-III apresenta apenas a banda mais intensa. A presença dos estiramentos das vibrações intrínsecas do metal com oxigênio nos sítios tetraédricos e octaédricos confirmam a obtenção da fase ferrita espinélio de MnZn. Na Tabela 8 estão descritos comparativamente, com os dados da literatura, os estiramentos de vibrações e deformações angulares das ferritas, calcinadas a 350°C/3,5h.

Tabela 8 – Dados comparativos entre as bandas vibracionais dos espectros FTIR obtidos neste trabalho e descritos na literatura para a ferrita de MnZn.

<i>N° de Onda (cm⁻¹) (observado neste trabalho)</i>	<i>Atribuição</i>	<i>N° de Onda (cm⁻¹) (literatura -^(55; 57))</i>
3402 – 3256	$\nu O-H(H_2O)$	3600 – 3200
2338 – 2339	δCO_2	2900 – 1450
1389 – 1356	$\nu C=O$	1560 – 1350
1628 – 1570	$\delta H-O-H$	1645
562 – 554	$M_{tetraédrico} \leftrightarrow O$	600 – 550
420 – 397	$M_{octaédrico} \leftrightarrow O$	450 – 385

ν : estiramento, δ : deformação angular.

4.3. Difração de Raios X

As amostras obtidas neste trabalho foram também investigadas por difração de raios X. A Figura 19 mostra os difratogramas de raios X do pó calcinado a 350°C/3,5h sem controle da atmosfera (em ar). Observa-se a formação da fase espinélio da ferrita $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$) sem a formação de fases secundárias, sendo os picos de formação da fase ferrita mais evidentes nas amostras F-I ($x = 0,3$) e F-II ($x = 0,4$).

As amostras sintetizadas foram quantificadas pelo refinamento Rietveld. Na Tabela 9 encontram-se os dados do refinamento para as amostras calcinadas a 350°C/3,5h sem controle da atmosfera. De acordo com os resultados do refinamento Rietveld, as partículas do pó nesta temperatura são nanométricas. Observa-se

também que para as amostras F-I e F-II o maior tamanho de partículas justifica os picos bem definidos na difração de raios X da Figura 19.

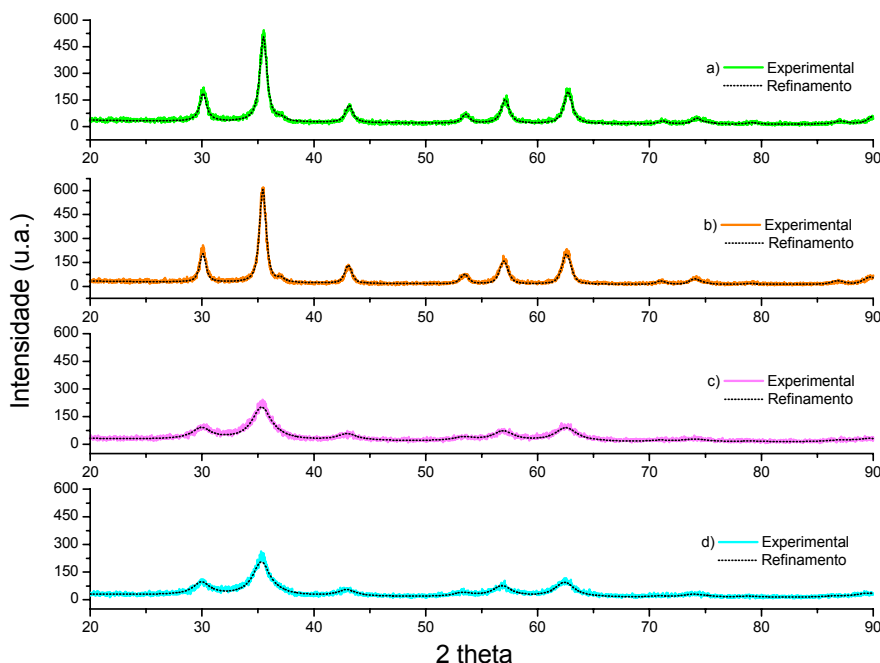


Figura 19 – DRX das amostras a) F-I, b) F-II, c) F-III e d) F-IV calcinadas a 350°C/3,5h.

Tabela 9 – Dados da análise por Rietveld das amostras calcinadas a 350°C/3,5h.

Amostras	Fase - Fração em Massa (%)	Parâmetro de Rede (Å)	D_m (nm)	R_B (%)	R_P (%)	R_{WP} (%)	S	R_{EXP} (%)
F-I	100	8,37	15,17	12,81	12,81	17,07	1,12	15,25
F-II	100	8,38	19,32	12,84	12,84	17,65	1,14	15,47
F-III	100	8,38	5,11	13,70	13,70	17,86	1,14	15,66
F-IV	100	8,40	5,74	14,22	14,21	18,34	1,14	15,95

Conforme apresentado anteriormente na sessão 3.2.3.2, os parâmetros R_B , R_P , R_{WP} , S e R_{EXP} dizem respeito ao progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e o calculado. Dentre eles, o S chamado de índice de qualidade do refinamento (“Goodness off it”) e o R_{WP} são os de maior significância. Segundo Casagrande ⁽⁵¹⁾, o S inclui o número de variáveis sob refinamento, valores

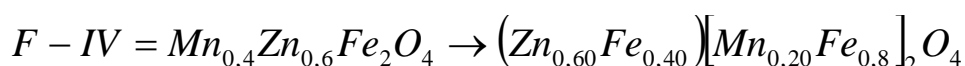
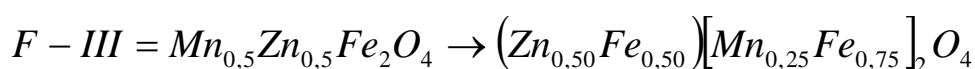
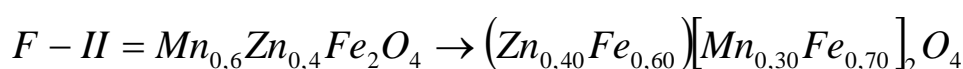
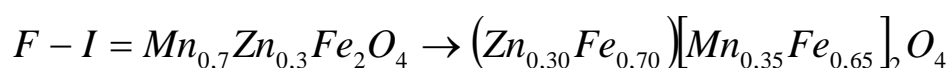
de $S \leq 1,3$ são satisfatórios. Observando na Tabela 9 os valores de S obtidos para os difratogramas das amostras calcinadas a $350^\circ\text{C}/3,5\text{h}$ constata-se que são valores concordantes com os publicados na literatura. Quanto ao parâmetro R_{WP} os valores reportados pela literatura ^(50; 51; 52) variam entre 10 – 20%. Na Tabela 9 têm-se valores de R_{WP} satisfatórios estando entre 17 – 18%.

Na Tabela 10 estão dispostos os parâmetros estruturais da ferrita de MnZn obtidos do arquivo padrão utilizado para o refinamento Rietveld das amostras calcinadas a $350^\circ\text{C}/3,5\text{h}$. Os parâmetros estruturais obtidos indicam que a cerâmica em estudo cristaliza na estrutura cúbica do tipo espinélio com grupo espacial $Fd-3m:1$. Dessa forma para as estequiometrias estudadas neste trabalho $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$) os íons Mn^{2+} e Fe^{3+} encontram-se nos sítios octaédricos e os íons Zn^{2+} e Fe^{3+} ocupam sítios tetraédricos.

Tabela 10 – Parâmetros estruturais da fase ferrita de MnZn calcinada a $350^\circ\text{C}/3,5\text{h}$ para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV.

Átomos	Posições			Nível de Ocupação			
	x	y	z	F-I	F-II	F-III	F-IV
$\text{Fe}_{(\text{Octaédrico})}$	0,62	0,62	0,62	0,65	0,70	0,75	0,80
$\text{Fe}_{(\text{Tetraédrico})}$	0	0	0	0,70	0,60	0,50	0,40
$\text{Mn}_{(\text{Octaédrico})}$	0,62	0,62	0,62	0,35	0,30	0,25	0,20
$\text{Zn}_{(\text{Tetraédrico})}$	0	0	0	0,30	0,40	0,50	0,60

Portanto, a estrutura do pó calcinado a $350^\circ/3,5\text{h}$ para a fase ferrita de MnZn ficam distribuídas da seguinte forma:



As amostras foram tratadas termicamente em 900, 1000, 1100 e 1200°C/2h em diferentes atmosferas. O tratamento térmico sob diferentes condições de calcinação foi realizado para estudar a influência da atmosfera no processo.

Os difratogramas das calcinações da amostra F-I a 900°C/2h sob diferentes atmosferas, como segue: sem controle da atmosfera, sob vácuo (1,2 atm), sob atmosfera de argônio e sob atmosfera de nitrogênio são apresentados nas Figura 20 e 21. A Figura 20 mostra os difratogramas de raios X da amostra F-I calcinada a 900°C/2h (a) sem controle da atmosfera (em ar) e (b) sob vácuo (1,2 atm). Observa-se nestes espectros a formação de duas fases: (F) fase espinélio da ferrita de MnZn e (H) fase hematita (α -Fe₂O₃), sendo a hematita a fase majoritária para essa duas condições de queima. As calcinações realizadas em atmosferas de argônio e nitrogênio (Figura 21) favorecem a formação da fase ferrita de MnZn visto que evita a oxidação do espinélio. Os autores Byeon et. al. ⁽³⁾ e Kilbride et. al. ⁽⁴⁴⁾ que obtiveram a fase ferrita de MnZn pelo método cerâmico convencional, relatam em seus trabalhos a formação da fase ferrita espinélio de MnZn com precipitação de fase secundária (α - Fe₂O₃), quando as calcinações são realizadas em atmosfera ambiente.

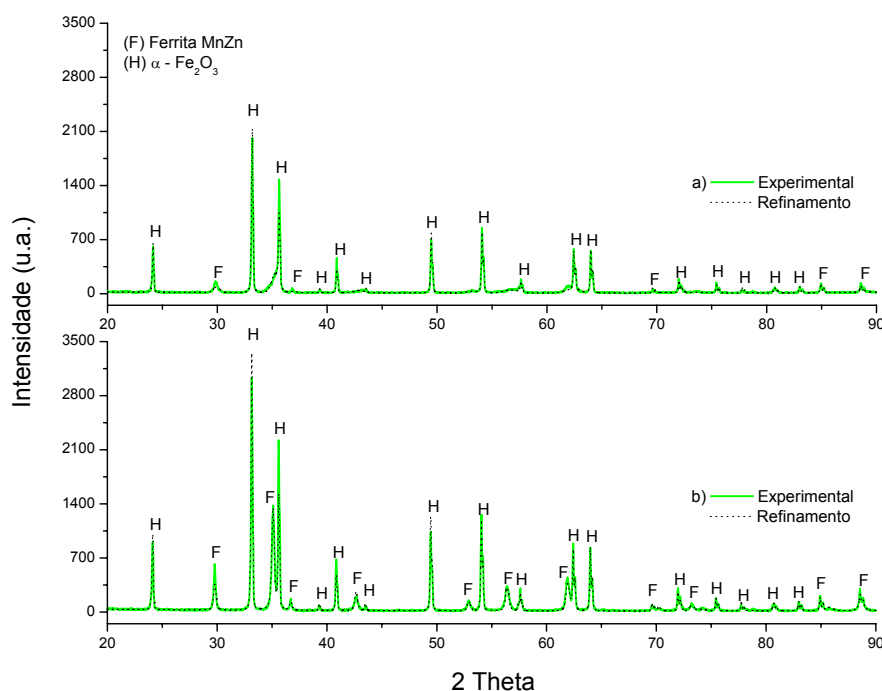


Figura 20 – DRX da amostra F-I calcinada a 900°C/2h em a) sem controle da atmosfera e b) sob vácuo (1,2 atm).

O resultado encontrado mostra que as amostras calcinadas com controle de atmosfera produziu materiais com maiores quantidades de fase espinélio, conforme análise quantitativa do refinamento Rietveld apresentado na Tabela 11.

A maior quantidade de fase hematita encontra-se nas amostras calcinadas em atmosfera ambiente e sob vácuo. Isto se deve ao alto teor de oxigênio no ambiente de queima. Esta afirmação é justificada com base no diagrama de equilíbrio Fe – O apresentado na Figura 9. O diagrama mostra que até a temperatura de 1400°C o ar é uma atmosfera redutora para a hematita. Diante destes resultados foi definida a calcinação sob atmosfera de nitrogênio como mais indicada para obtenção das ferritas de MnZn.

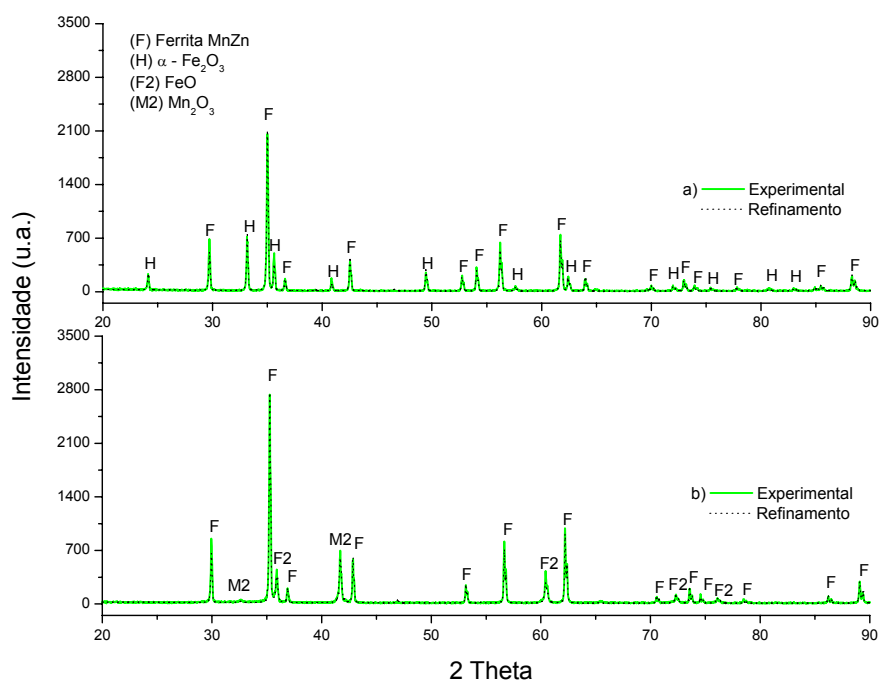


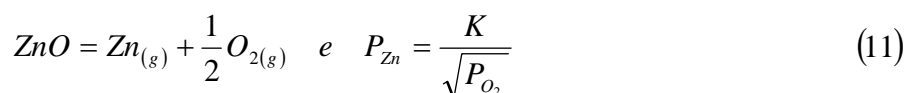
Figura 21 – DRX da amostra F-I calcinada a 900°C/2h em a) sob atmosfera de argônio e b) sob atmosfera de nitrogênio.

Tabela 11 – Dados da análise por Rietveld da amostra F-I calcinada a 900°C/2h sob diferentes condições de atmosfera.

Atmosfera de Queima	Fases - Fração em Massa (%)	Parâmetro de Rede (Å)	D_m (nm)	R_B (%)	R_P (%)	R_{WP} (%)	S	R_{EXP} (%)
SEM CONTROLE	F = 20,0	8,4	1329,3	18,8	18,8	24,5	1,6	18,8
	H = 80,0	a: 5,4 alpha = 55,3	136,2					
VÁCUO	F = 25,5	8,5	70,3	15,0	15,0	19,6	1,7	11,4
	H = 74,4	a: 5,4 alpha = 55,3	512,0					
ARGÔNIO	F = 56,8	8,5	423,1	17,2	17,2	23,6	1,5	15,7
	H = 43,1	a: 5,4 alpha = 55,3	593,5					
NITROGÊNIO	F = 74,3	8,4	614,3	13,9	13,8	19,9	1,3	15,1
	FeO = 24,1	4,3	100,3					
	Mn ₂ O ₃ = 1,6	9,5	50,0					

F = Fase ferrita espinélio de MnZn; H = Fase α - Fe₂O₃.

Na Figura 22 têm-se os difratogramas de DRX das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas sob atmosfera de nitrogênio a 900°C/2h. Observa-se a fase ferrita de MnZn do tipo espinélio somente nas amostras F-I e F-IV. Para as composições F-II e F-III ocorre o aparecimento dos óxidos Fe₃O₄ e FeO além de picos referentes a fase Fe. Desvios composicionais na obtenção de ferritas de MnZn segundo a literatura ^(41; 42) são atribuídos a volatilização do zinco. A reação de redução do Zn e a relação entre pressões parciais de Zn e O₂ podem ser escritas como:



A vaporização do ZnO resulta em efeitos adversos na microestrutura e nas propriedades eletromagnéticas das ferritas. Segundo a equação (11) a evaporação do Zn é favorecida por baixas pressões parciais de oxigênio na atmosfera de calcinação. Para a obtenção de ferritas de MnZn com alta permeabilidade magnética é recomendado que o conteúdo de ZnO esteja entre 18 – 23 % em mol ⁽⁴¹⁾.

Analisando a Tabela 12, observa-se os dados quantitativos da análise por EDS das amostras calcinadas a 900°C/2h sob atmosfera de nitrogênio. É visto que estão presentes nas amostras tanto o Zn quanto o Mn. As fases obtidas por DRX para a amostra F-II são Fe, FeO e Fe₂O₃ e para a mostra F-III são Fe e FeO. Considerando-se que para as amostras F-II e F-III a fase ferrita espinélio não foi obtida, é possível concluir que para essas composições estequiométricas ocorre a formação de solução sólida intersticial do Zn e Mn com as fases Fe₃O₄, FeO e Fe.

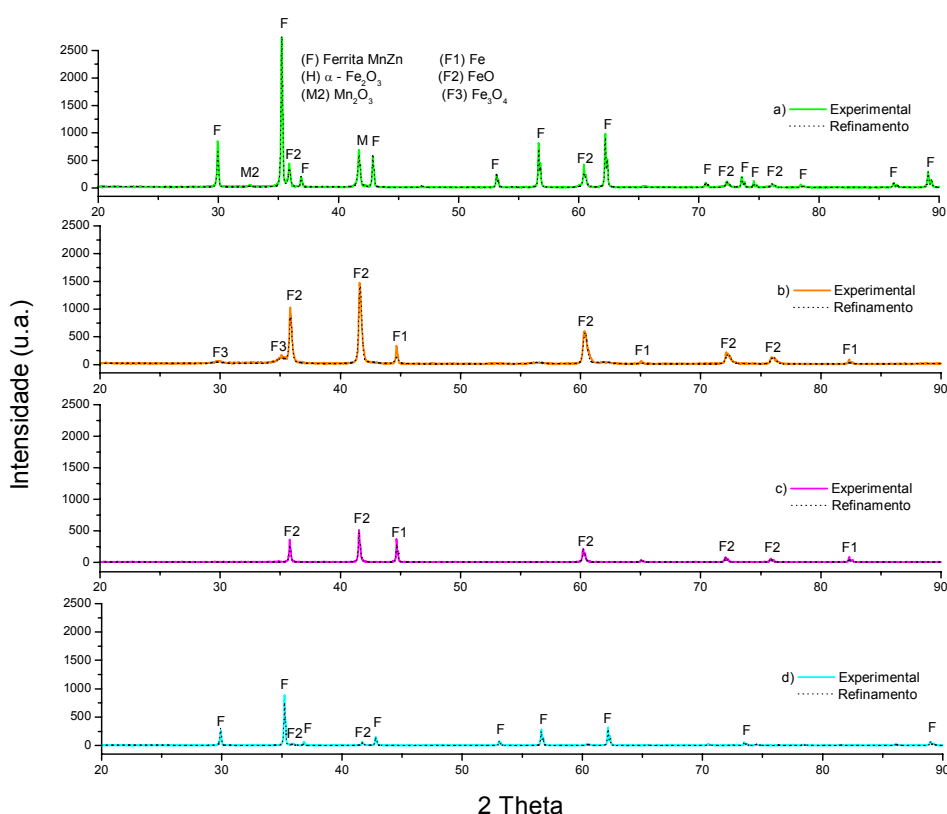


Figura 22 – DRX dos pós calcinados a 900°C/2h sob atmosfera de nitrogênio, a) F-I; b) F-II; c) F-III e d) F-IV.

De acordo com a Tabela 13 que mostra o refinamento Rietveld das amostras calcinadas a 900°C/2h sob atmosfera de N₂, a quantidade de fase ferrita espinélio de MnZn é, aproximadamente, 74 e 94% em massa para F-I e F-IV, respectivamente. O índice de qualidade do refinamento Rietveld (S) das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV é de 1,3; 1,5; 1,2 e 1,2, respectivamente. Observa-se que apenas o valor encontrado para F-II está fora da margem de valores satisfatórios para esse índice que são reportados pela literatura ($S \leq 1,3$)^(51; 52). Para o parâmetro R_{WP} com valores de

19,90, 24,67, 39,55 e 38,44%, respectivamente para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV, observa-se que apenas o valor de F-I é concordante com a literatura (entre 10 – 20%).

Tabela 12 – Dados quantitativos da análise por EDS das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 900°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Estequiometrias Pretendidas	Porcentagem em Massa dos Elementos Químicos (%)			
	Mn	Zn	Fe	O
$Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ F-I	11,1 ± 2,7	7,6 ± 5,4	72,1 ± 1,1	9,2 ± 2,7
$Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ F-II	13,2 ± 4,4	5,6 ± 12,4	75,0 ± 1,9	6,2 ± 6,1
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ F-III	12,4 ± 3,0	4,3 ± 9,7	74,7 ± 1,2	8,5 ± 3,3
$Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ F-IV	7,8 ± 4,8	10,4 ± 6,9	66,5 ± 1,6	15,3 ± 3,0

Tabela 13 – Dados da análise por Rietveld das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 900°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Estequiometrias Pretendidas	Fases - Fração em Massa (%)	Parâmetro de Rede (Å)	D_m (nm)	R_B (%)	R_P (%)	R_{WP} (%)	S	R_{EXP} (%)
$Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ F-II	Fe ₃ O ₄ = 23,8 FeO = 72,2 Fe = 4,0	8,5 4,3 2,8	10,7 116,2 50,0					
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ F-III	FeO = 79,9 Fe = 20,0	4,3 2,8	219,1 533,2	28,3	28,3	39,5	1,2	31,9
$Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ F-IV	F = 90,7 FeO = 9,3	8,4 4,3	811,2 124,3					

F = Fase ferrita espinélio de MnZn.

Na obtenção do arquivo de dados para o refinamento Rietveld as condições de coleta de dados devem seguir uma programação específica para uma boa concordância entre o perfil experimental e o calculado pelo refinamento. Dentre as condições a ser observadas estão: o comprimento de onda, colimação do feixe, intensidade da radiação de fundo, intervalo angular e distância angular entre os passos e tempo de contagem.

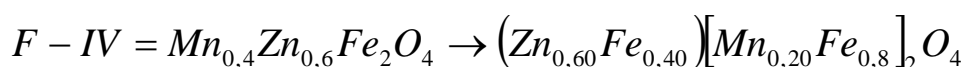
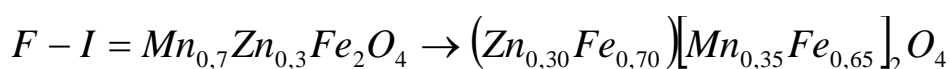
Os desvios de concordância entre os valores dos parâmetros R_P , R_B , R_{WP} , S e R_{EXP} encontrados e os ditos satisfatórios pela literatura ^(52; 58) ocorrem em função das condições experimentais de tempos de contagens e intervalo angular do passo durante a obtenção dos difratogramas insuficientes para um perfeito ajuste entre os perfis experimentais e os refinados.

Na Tabela 14 estão dispostos os parâmetros estruturais da ferrita de MnZn para as amostras F-I e F-IV calcinadas a 900°C/2h. Esses parâmetros confirmam a cristalização da fase ferrita de MnZn em espinélio do tipo inverso.

Tabela 14 – Parâmetros estruturais da fase ferrita de MnZn calcinada a 900°C/2h para as amostras F-I e F-IV.

Átomos	Posições			Nível de Ocupação	
	x	y	z	F-I	F-IV
Fe _(Octaédrico)	0,62	0,62	0,62	0,65	0,80
Fe _(Tetraédrico)	0	0	0	0,70	0,40
Mn _(Octaédrico)	0,62	0,62	0,62	0,35	0,20
Zn _(Tetraédrico)	0	0	0	0,30	0,60

Portanto, a estrutura da fase ferrita de MnZn obtida para os pós calcinados a 900°C/2h ficam distribuídas da seguinte forma:



Aumentando a temperatura de calcinação para 1000°C (Figura 23), sob as mesmas condições de queima, os espectros de DRX mostram que a fase ferrita espinélio de MnZn não foi obtida em nenhuma das concentrações estudadas.

Na Tabela 15 tem-se a análise por EDS destas amostras e constata-se que a vaporização do ZnO foi mais acentuada que na temperatura de 900°C. Observa-se também que o íon Mn decresce da concentração Mn = 0,7 até Mn = 0,4, mostrando coerência dos resultados. A análise do íon zinco de Zn = 0,3 até Zn = 0,6 mostra um decréscimo de porcentagem de Zn até a concentração de Zn = 0,5. Isto indica que ocorreu a volatilização deste íon das amostras, indicadas pelas difrações de raios X (Figura 23 (a), (b) e (c)) onde não se observa picos referentes à formação da fase espinélio de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Para Mn = 0,4 foi observado 8,12 % de Zn na amostra, o que indicaria a formação da fase ferrita espinélio, no entanto não se observa a formação desta fase (Figura 23 (d)). Isto mostra que os íons de Zn como também os íons de Mn formaram solução sólida com as fases Fe e FeO.

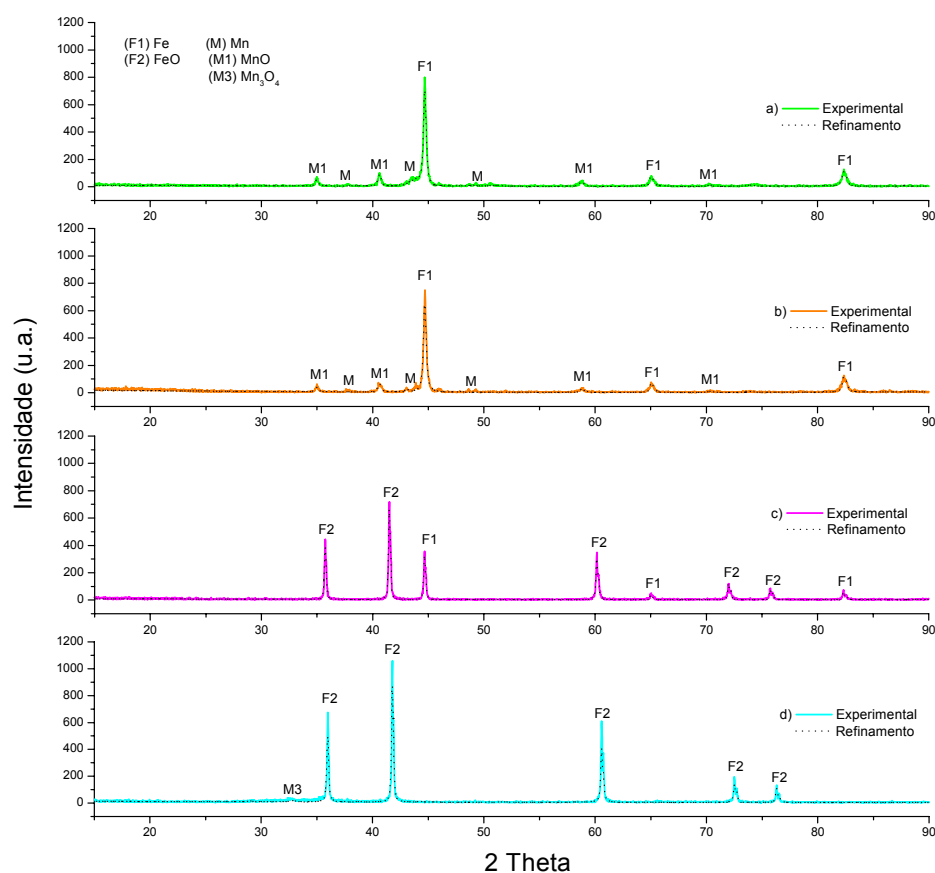


Figura 23 – DRX dos pós calcinados a 1000°C/2h sob atmosfera de nitrogênio, a) F-I; b) F-II; c) F-III e d) F-IV.

A quantificação por refinamento Rietveld das fases é mostrada na Tabela 16. Para as estequiometrias pretendidas das amostras F-I e F-II os espectros mostram picos referentes às fases do Fe, Mn e MnO, para F-III picos referentes às fases Fe e FeO e para F-IV picos das fases FeO e uma pequena quantidade de Mn₃O₄. Os valores dos parâmetros R_B, R_P, R_{WP}, S e R_{EXP} encontrados para estas amostras conferem confiabilidade aos resultados.

Tabela 15 – Dados quantitativos da análise por EDS das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1000°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Estequiometrias Pretendidas	Porcentagem em Massa dos Elementos Químicos (%)			
	Mn	Zn	Fe	O
$Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ F-I	21,7 ± 2,0	1,0 ± 22,0	73,9 ± 1,1	3,4 ± 4,9
$Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ F-II	21,2 ± 1,4	0,7 ± 22,7	78,1 ± 0,7	ND
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ F-III	13,7 ± 2,3	1,1 ± 21,1	77,4 ± 1,0	7,7 ± 2,8
$Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ F-IV	8,5 ± 3,7	8,1 ± 6,1	75,5 ± 1,2	7,9 ± 3,3

ND = Nível Desprezível

Tabela 16 – Dados da análise por Rietveld das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1000°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Estequiometrias Pretendidas	Fases - Fração em Massa (%)	Parâmetro de Rede (Å)	D _m (nm)	R _B (%)	R _P (%)	R _{WP} (%)	S	R _{EXP} (%)
$Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ F-I	Fe = 58,7	2,9	64,2	23,5	23,5	34,0	1,3	26,2
	MnO = 15,3	4,4	91,3					
	Mn = 26,0	8,8	87,0					
$Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ F-II	Fe = 81,6	2,9	65,2	27,2	27,2	38,5	1,3	28,4
	MnO = 17,5	4,4	59,0					
	Mn = 0,8	8,9	60,6					
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ F-III	FeO = 79,8	4,3	149,9	22,1	22,2	33,1	1,2	26,4
	Fe = 20,2	2,9	133,1					
$Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ F-IV	FeO = 92,4	4,3	186,8	24,8	23,9	33,8	1,5	23,1
	Mn ₃ O ₄ = 7,6	a: 5,7 c: 9,3	49,9					

O DRX da calcinação realizada a 1100°C/2h também sob atmosfera de nitrogênio para as quatro concentrações estudadas é mostrada na Figura 24. Observa-se que o comportamento dos espectros de DRX anteriores repete-se nesta temperatura. De acordo com a Tabela 17, que mostra a análise por EDS destas amostras, há uma incoerência nos resultados entre as concentrações Mn = 0,7 (amostra F-I) e Mn = 0,6 (amostra F-II) visto que a concentração de manganês em F-I é menor que a concentração manganês em F-II. Analisando-se a concentração do íon zinco de Zn = 0,3 até Zn = 0,6 observa-se o decréscimo na porcentagem de Zn. Isto indica que ocorreu a volatilização deste íon das amostras, indicadas pelas difrações de raios X (Figura 24) onde não se observa picos referentes à formação da fase espinélio de MnZn.

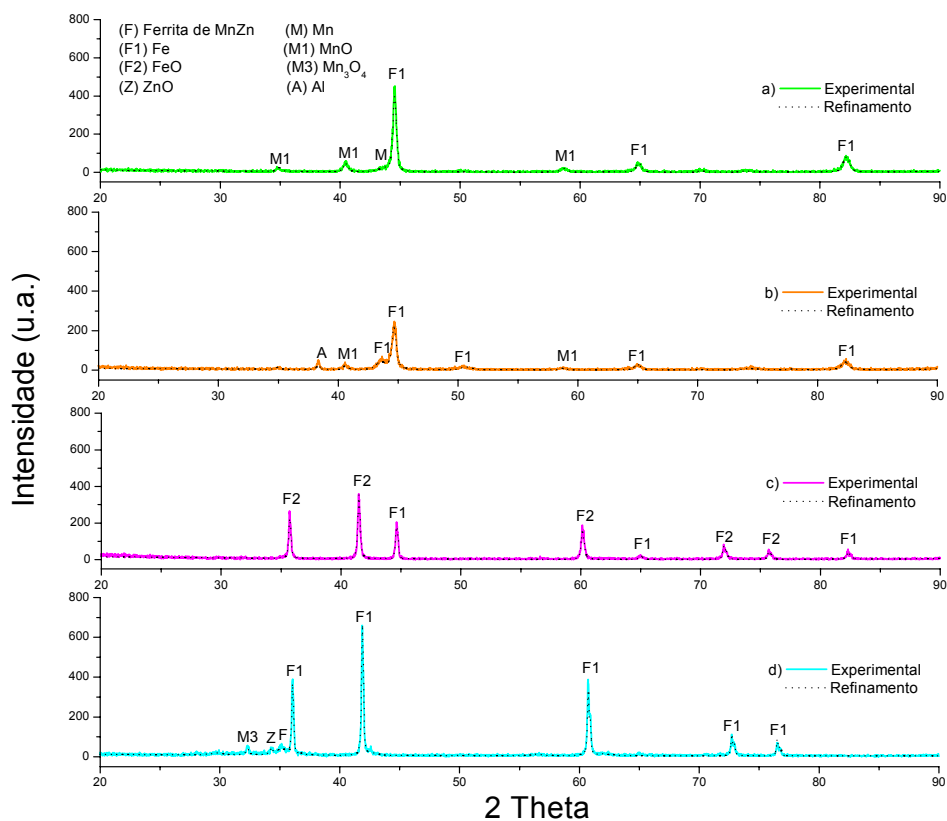


Figura 24 – DRX dos pós calcinados a 1100°C/2h sob atmosfera de nitrogênio, a) F-I; b) F-II; c) F-III e d) F-IV.

Na Tabela 18 tem-se a quantificação das fases para as amostras calcinadas a 1100°C/2h sob atmosfera de nitrogênio. Para as amostras F-I, o resultado da calcinação realizada a 1000°C repete-se sendo observado picos referentes às fases

Fe, Mn e MnO, para F-II constata-se picos relacionados as fases Fe de grupos espaciais distintos (cúbico Im-3m e Fm-3m) e MnO além de picos extras referentes a fase Al. Os picos de Al encontrados nesta amostra foram identificados como contaminação oriunda dos cadinhos durante o processo de calcinação. Para F-III os picos são referentes às fases Fe e FeO e para F-IV as fases observadas são FeO, ZnO e Mn₃O₄ além de uma pequena quantidade de fase ferrita de MnZn.

Tabela 17 – Dados quantitativos da análise por EDS das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1100°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Estequiometrias Pretendidas	Porcentagem em Massa dos Elementos Químicos (%)			
	Mn	Zn	Fe	O
$Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ F-I	28,9 ± 2,2	1,3 ± 22,9	66,2 ± 1,5	3,6 ± 6,6
$Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ F-II	40,9 ± 2,0	1,0 ± 30,2	45,6 ± 2,0	6,2 ± 5,0
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ F-III	12,2 ± 3,7	1,0 ± 29,3	80,7 ± 1,4	5,4 ± 5,1
$Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ F-IV	8,7 ± 3,3	3,3 ± 10,5	78,2 ± 1,1	8,9 ± 3,0

Os valores dos parâmetros R_{WP} e S (Tabela 18) fornecem confiabilidade ao refinamento. Os valores do resíduo R_{WP} encontrado para as amostras entre 32,7 – 43,1% estão ligeiramente acima dos valores publicados na literatura (entre 10 – 20%). Esses desvios ocorrem em função da baixa intensidade da radiação de fundo durante a obtenção dos espectros de DRX. Quanto ao índice de qualidade do refinamento (S), o valor encontrado para as quatro estequiometrias estudadas é 1,3 e este é um valor satisfatório de acordo com literatura.

Tabela 18 – Dados da análise por Rietveld das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1100°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Estequiometrias Pretendidas	Fases - Fração em Massa (%)	Parâmetro de Rede (Å)	D_m (nm)	R_B (%)	R_P (%)	R_{WP} (%)	S	R_{EXP} (%)
$Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ F-I	MnO = 19,1	4,4	59,8	27,8	27,8	39,5	1,3	30,1
	Fe = 63,3	2,9	55,1					
	Mn = 17,5	8,7	39,6					
$Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ F-II	MnO = 10,3	4,4	223,4	31,7	31,7	43,1	1,3	33,1
	Fe _{(lm-3m)}} = 58,0	2,9	37,0					
	Fe _{(Fm-3m)}} = 21,9	3,6	118,0					
	Al = 9,7	4,1	446,4					
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ F-III	FeO = 81,8	4,3	109,8	27,2	27,2	38,9	1,3	29,0
	Fe = 18,2	2,9	232,4					
$Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ F-IV	F = 27,6	8,5	625,1	23,4	23,4	32,7	1,3	25,3
	FeO = 69,0	4,3	171,5					
	Mn ₃ O ₄ = 2,1	a: 5,7 c: 9,4	47,1					
	ZnO = 1,3	a: 3,2 c: 9,5	50,0					

F = Fase Ferrita de MnZn

No DRX das calcinações realizadas a 1200°C (Figura 25) seguindo o mesmo tempo e condições da atmosfera de queima, observa-se picos característicos da formação de fase única do tipo espinélio para as amostras F-I e F-III enquanto para F-II e F-IV ocorre formação das fases FeO e Fe. Na Tabela 19 tem-se a análise por EDS dessas amostras onde é verificado que há um baixo percentual de Zn sendo esta a causa da não formação da fase ferrita espinélio de MnZn. A Tabela 20 traz o refinamento Rietveld das referidas amostras e de acordo com essa tabela a fase FeO é mais de 99% do total para as duas amostras. Os parâmetros R_{WP} e S apresentam-se confiáveis para os espectros analisados.

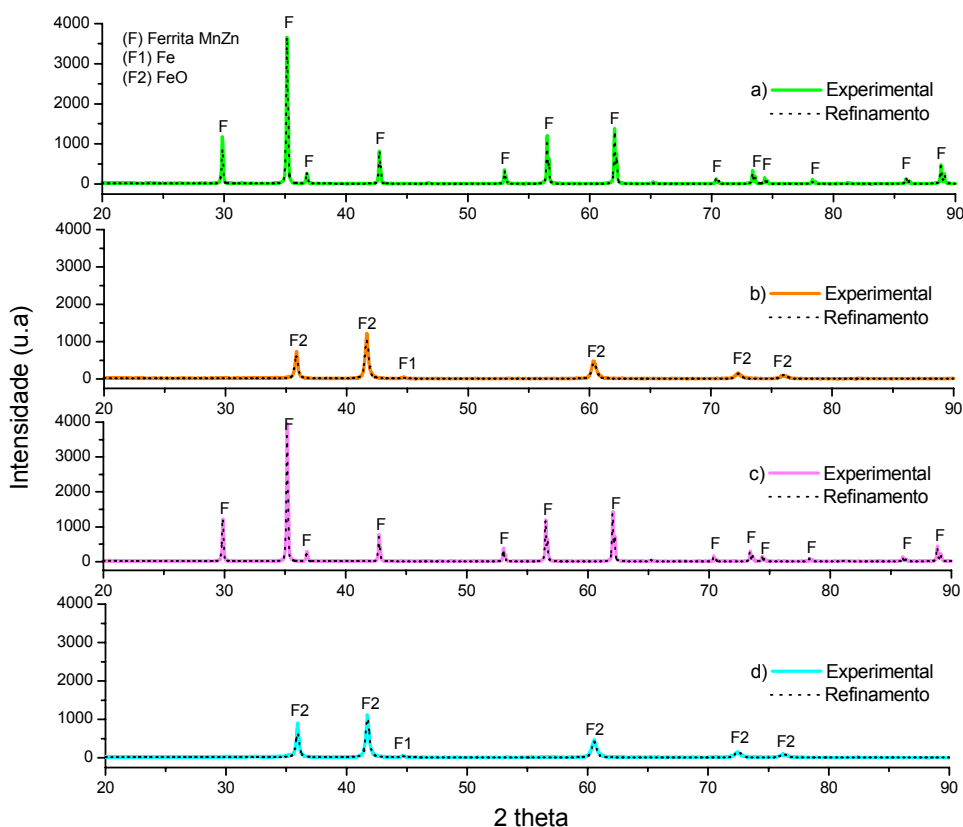


Figura 25 – DRX dos pós calcinados a 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio, a) F-I; b) F-II; c) F-III e d) F-IV.

Tabela 19 – Dados quantitativos da análise por EDS das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Estequiometrias Pretendidas	Porcentagem em Massa dos Elementos Químicos (%)			
	Mn	Zn	Fe	O
$Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ F-II	12,4 ± 4,3	0,7 ± 51,6	77,9 ± 1,8	9,0 ± 4,6
$Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ F-IV	9,5 ± 4,7	0,3 ± 89,2	86,9 ± 1,6	3,2 ± 7,5

Na Tabela 21 estão dispostos os parâmetros estruturais da ferrita de MnZn para as amostras F-I e F-IV calcinadas a 1200°C/2h. Esses parâmetros confirmam a cristalização da fase ferrita de MnZn em espinélio do tipo inverso.

Tabela 20 – Dados da análise por Rietveld das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

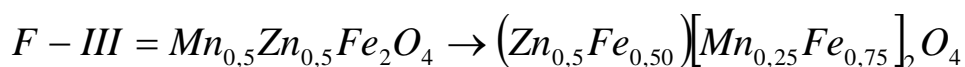
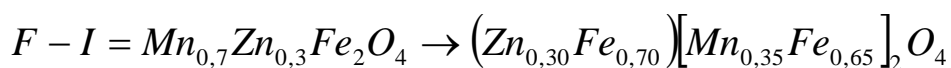
Estequiometrias Pretendidas	Fases - Fração em Massa (%)	Parâmetro de Rede (Å)	D_m (nm)	R_B (%)	R_P (%)	R_{WP} (%)	S	R_{EXP} (%)
$Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ F-I	F = 100	8,4	503,3	12,5	12,5	19,1	1,2	15,4
$Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ F-II	FeO = 99,2	4,3	59,4	17,4	17,4	23,8	1,3	17,9
	Fe = 0,8	2,9	50,0					
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ F-III	F = 100	8,4	579,8	16,1	16,1	21,5	1,4	15,2
$Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ F-IV	FeO = 99,2	4,3	51,2	18,4	18,4	24,8	1,4	17,3
	Fe = 0,8	2,9	50,0					

F = Fase ferrita espinélio de MnZn.

Tabela 21 – Parâmetros estruturais da fase ferrita de MnZn calcinada a 1200°C/2h para as amostras F-I e F-III.

Átomos	Posições			Ocupação nas Amostras	
	x	y	z	F-I	F-III
Fe _(Octaédrico)	0,62	0,62	0,62	0,65	0,75
Fe _(Tetraédrico)	0	0	0	0,70	0,50
Mn _(Octaédrico)	0,62	0,62	0,62	0,35	0,25
Zn _(Tetraédrico)	0	0	0	0,30	0,50

Portanto a estrutura da fase ferrita de MnZn obtida para os pós calcinados a 1200°C/2h ficam distribuídas da seguinte forma:



4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 26 tem-se a microscopia eletrônica de varredura das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 350°C/3,5h sem controle da atmosfera. Observa-se um grande aglomerado de partículas que de acordo com o tratamento matemático de Rietveld apresentam tamanhos nanométricos de 15,3, 19,5, 5,1 e 5,7 nm, respectivamente, de acordo com a Tabela 9 citada anteriormente.

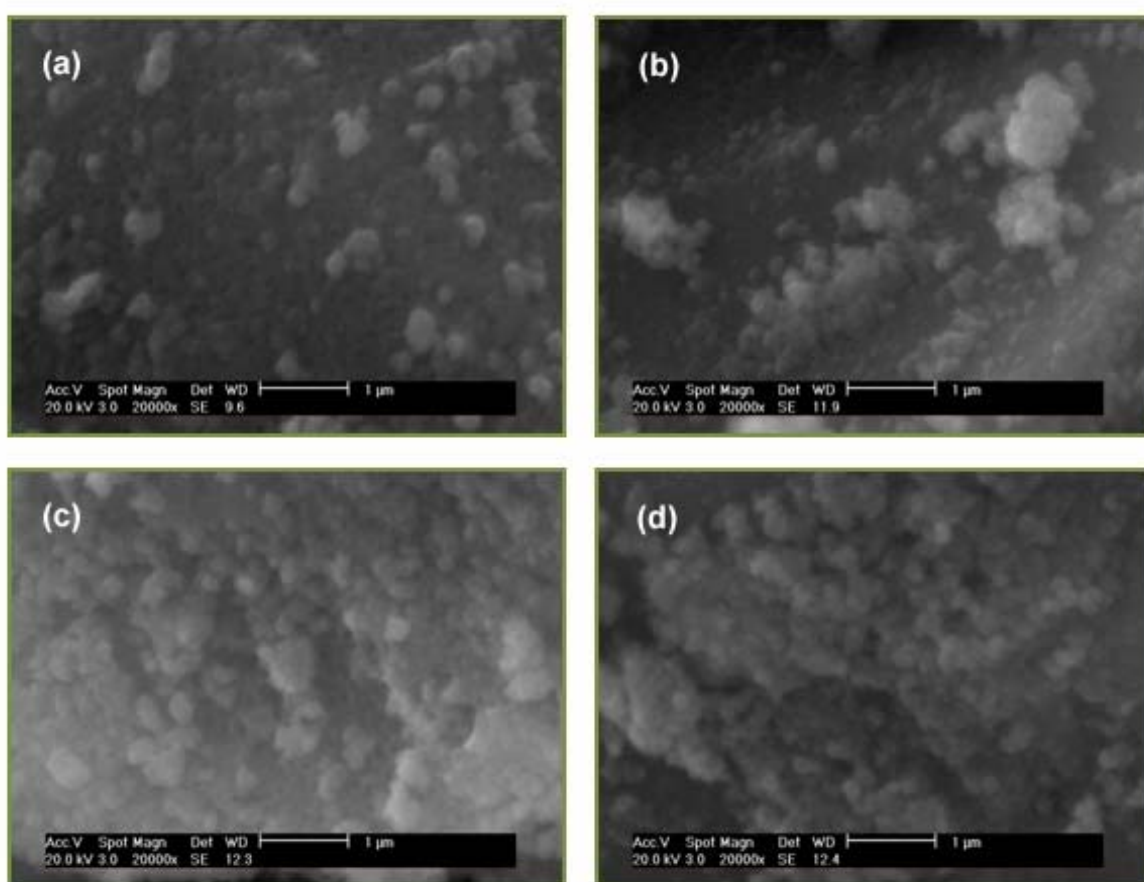


Figura 26 – MEV das amostras (a) F-I, (b) F-II, (c) F-III e (d) F-IV calcinadas a 350°C/3,5h.

A Figura 27 mostra o mapeamento das linhas $K\alpha$ dos elementos químicos formadores do pó para a amostra F-I, onde observa-se boa dispersão dos íons Mn e Zn indicando que o processo de difusão desses íons foi homogêneo. Esse comportamento é observado para as demais composições estudadas: F-II (Figura 28), F-III (Figura 29) e F-IV (Figura 30).



Figura 27 – Mapeamento das linhas $K\alpha$ dos elementos Mn, Zn, Fe e O por EDS da amostra F-I calcinada a 350°C/3,5h sem controle da atmosfera.

De acordo com o mapeamento das linhas $K\alpha$ por EDS das quatro concentrações estudadas é observado que todos os íons formadores da ferrita encontram-se dispersos no material calcinado a 350°C/3,5h e os íons de Zn que volatilizaram a altas temperaturas (> 800°C) mantiveram-se no material e formaram 100% (Figura 19) de fase ferrita espinélio de MnZn nesta temperatura.

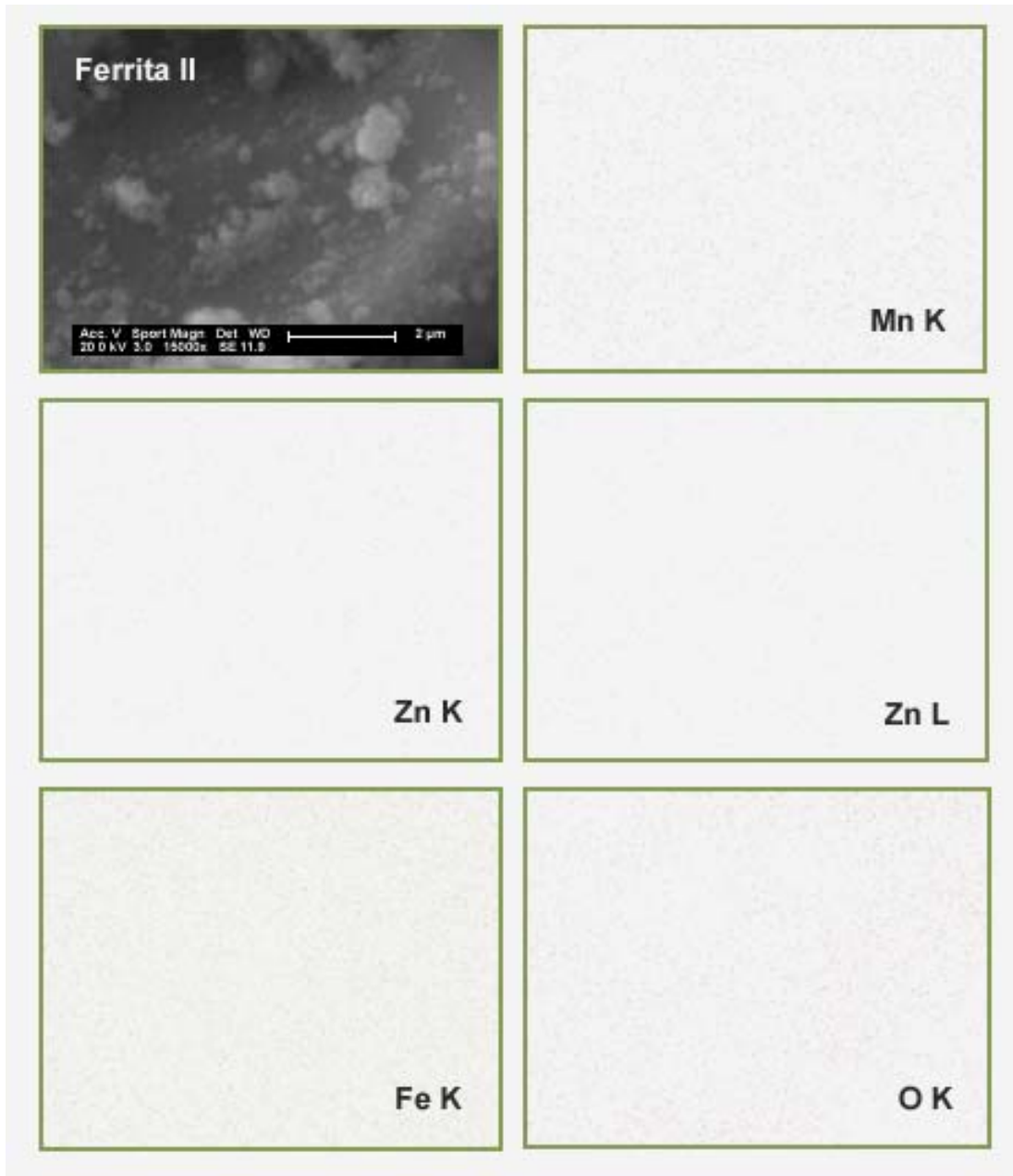


Figura 28 – Mapeamento das linhas $K\alpha$ dos elementos Mn, Zn, Fe e O por EDS da amostra F-II calcinada a $350^{\circ}\text{C}/3,5\text{h}$ sem controle da atmosfera.

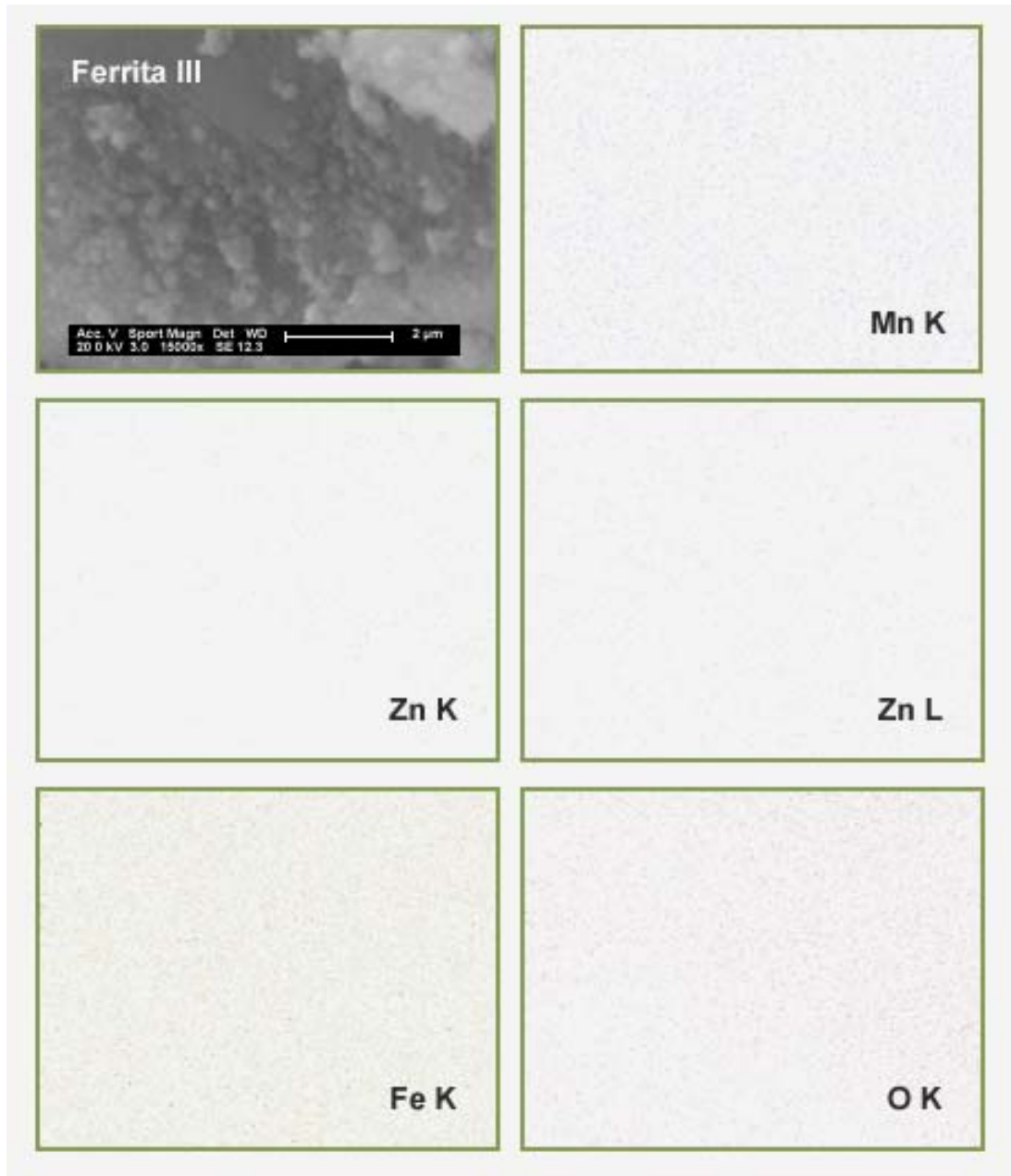


Figura 29 – Mapeamento das linhas $K\alpha$ dos elementos Mn, Zn, Fe e O por EDS da amostra F-III calcinada a 350°C/3,5h sem controle da atmosfera.

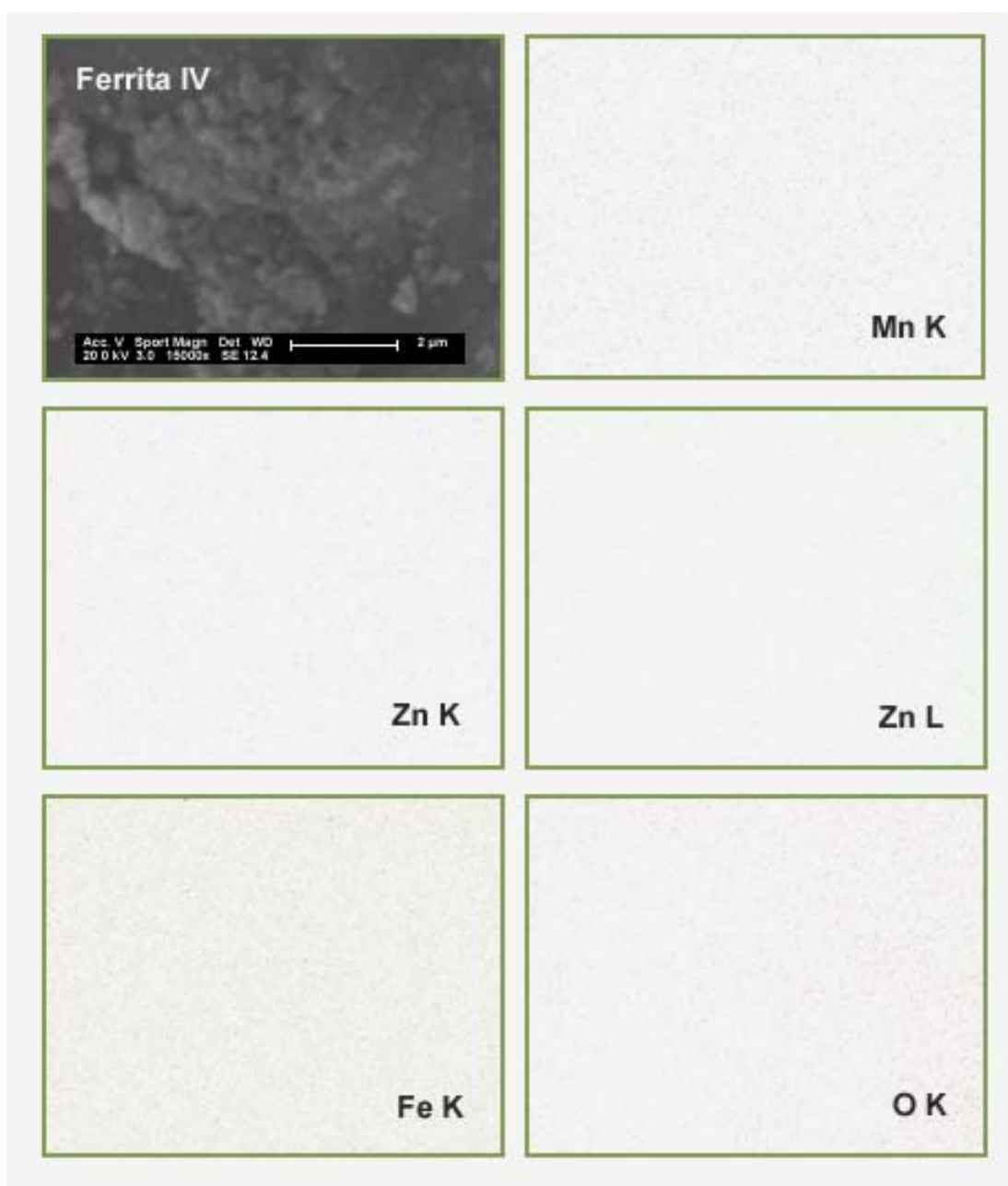


Figura 30 – Mapeamento das linhas $K\alpha$ dos elementos Mn, Zn, Fe e O por EDS da amostra F-IV calcinada a 350°C/3,5h sem controle da atmosfera.

A Figura 31 mostra a microscopia eletrônica de varredura da amostra F-I calcinada a 900, 1000, 1100 e 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio. Observam-se partículas bem definidas para as temperaturas de 900 e 1200°C (Figura 31 – (a) e (d)) com tamanho médio de partículas de 0,7 µm para a primeira temperatura e entre 2,0 – 2,5 µm para 1200°C. O tamanho médio de partículas para a temperatura de

900°C está de acordo com tamanho de cristalito calculado pelo refinamento Rietveld, enquanto que para a temperatura de 1200°C/2h o tamanho médio é discordante, sendo aproximadamente de 0,6 μm .

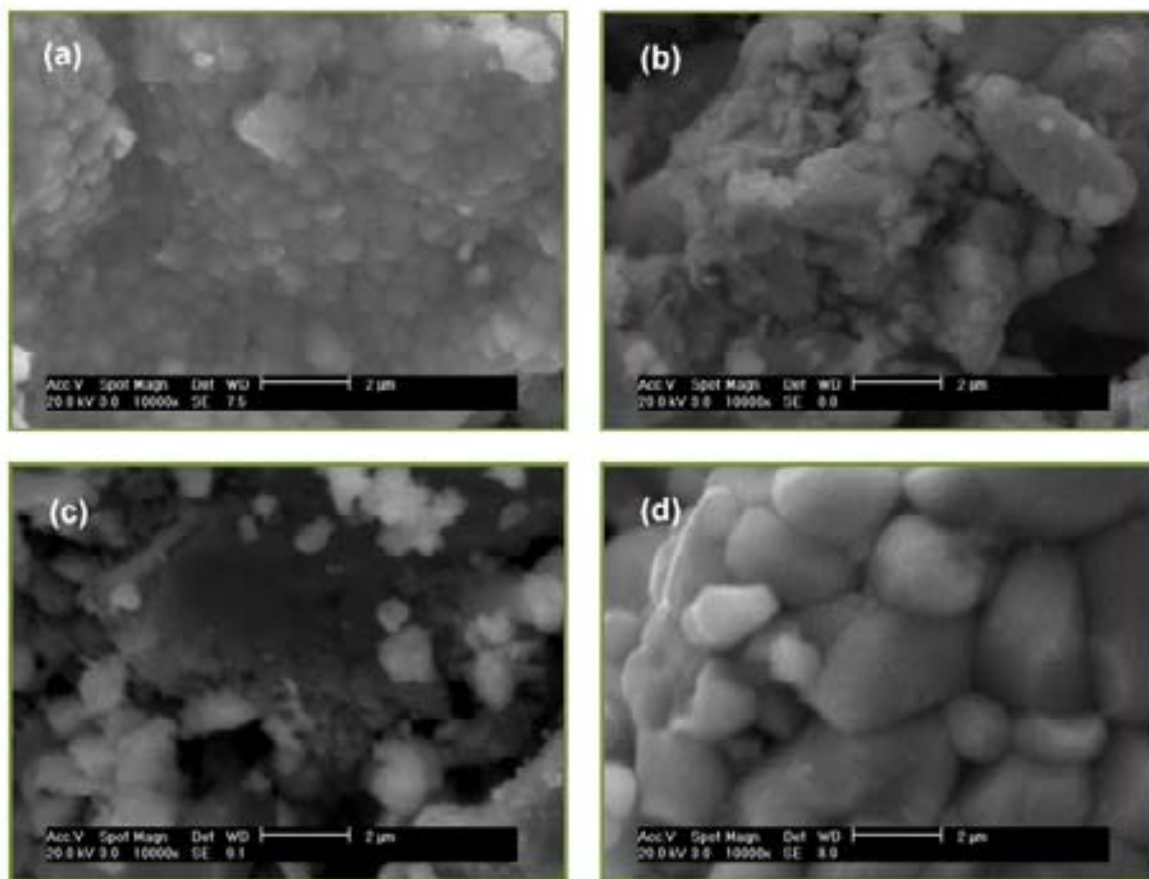


Figura 31 – MEV da amostra F-I calcinada a (a) 900, (b) 1000, (c) 1100 e (d) 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

A discrepância nos tamanhos médios de partículas ocorre em função da análise de DRX captar uma amostragem maior dos tamanhos de partículas da amostra, enquanto que no MEV o que se tem é uma análise pontual de uma determinada região da amostra revelando por esse motivo uma pequena parte de todos os tamanhos de partículas. Nas temperaturas de 1000 e 1100°C (Figura 31 – (b) e (c)) a microscopia mostra um grande aglomerado de partículas, isso ocorre em função da vaporização do Zn levando à não formação da fase ferrita espinélio de MnZn, conforme a Tabela 22.

Tabela 22 – Dados quantitativos por EDS da amostra F-I calcinada a 900, 1000 e 1100°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Temperatura	Porcentagem em Massa dos Elementos Químicos (%)			
	Mn	Zn	Fe	O
900°C	11,1 ± 2,7	7,6 ± 5,4	72,1 ± 1,1	9,2 ± 2,7
1000°C	21,7 ± 2,0	1,0 ± 22,0	73,9 ± 1,1	3,4 ± 4,9
1100°C	28,9 ± 2,2	1,3 ± 22,9	66,2 ± 1,5	3,6 ± 6,6

Na Figura 32 tem-se a microscopia eletrônica de varredura da amostra F-II calcinada a 900, 1000, 1100 e 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio. De acordo com as difrações de raios X e também com base no refinamento Rietveld dessa amostra não há formação de fase ferrita espinélio de MnZn para nenhuma das temperaturas estudadas.

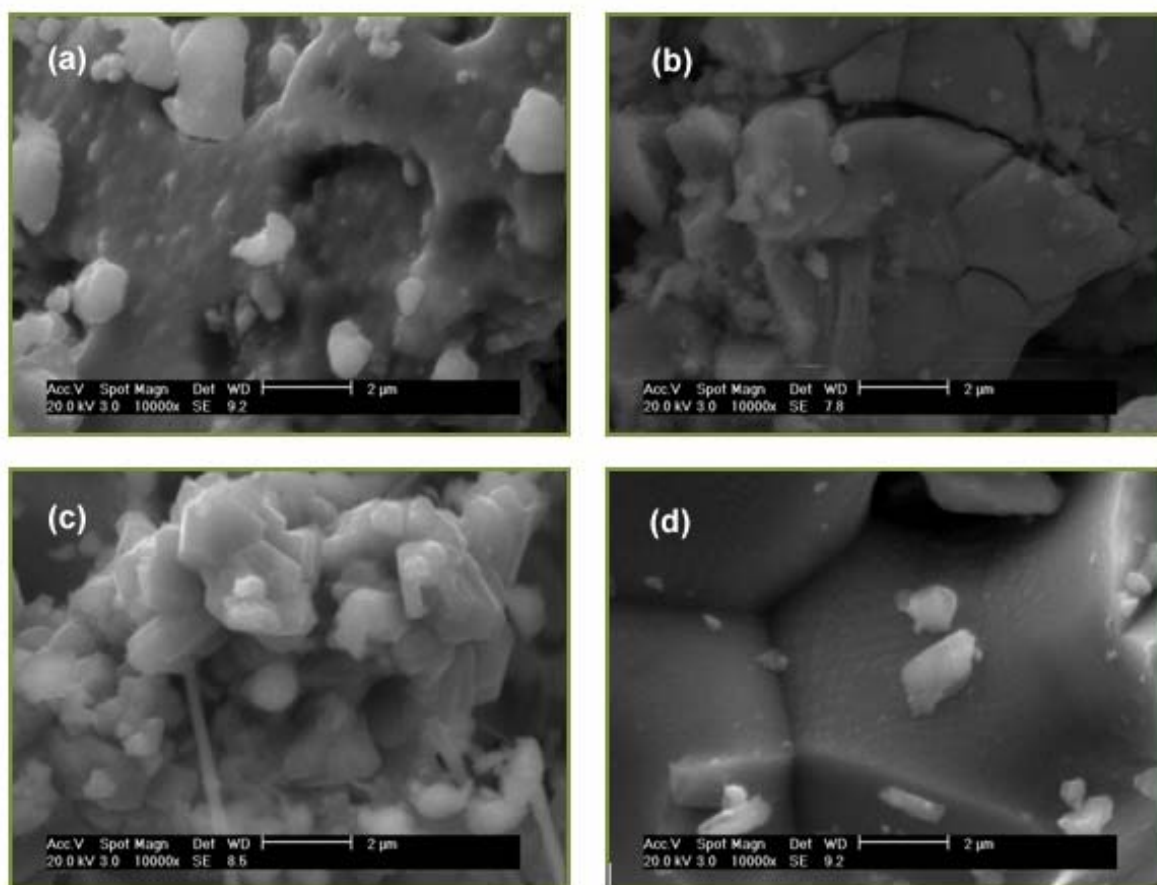


Figura 32 – MEV da amostra F-II calcinada a (a) 900, (b) 1000, (c) 1100 e (d) 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Nas micrografias da Figura 32 o que se observa é um aglomerado de partículas de diferentes fases para as várias temperaturas. A análise do tamanho médio de partículas para a fase principal (Fe para a mostra a 1000°C e FeO para as demais temperaturas) de acordo com refinamento Rietveld foi de 0,1, 0,06, 0,04 e 0,06 μm , respectivamente. Na Tabela 23 constam os dados quantitativos por EDS da amostra F-II calcinada a 900, 1000, 1100 e 1200°C/2h. Observa-se que à medida que a temperatura aumenta de 900 para 1200°C a vaporização dos íons de Zn aumenta. De acordo com Suh e Han ⁽⁴¹⁾ este é um comportamento esperado para ferritas de MnZn.

Tabela 23 – Dados quantitativos por EDS da amostra F-II calcinada a 900, 1000, 1100 e 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Temperatura	Porcentagem em Massa dos Elementos Químicos (%)			
	Mn	Zn	Fe	O
900°C	13,2 ± 6,1	5,6 ± 12,4	75,0 ± 1,9	6,2 ± 6,1
1000°C	21,2 ± 1,4	0,7 ± 22,7	78,1 ± 0,7	ND
1100°C	40,9 ± 0,3	1,0 ± 30,2	45,6 ± 2,0	6,2 ± 5,0
1200°C	12,4 ± 4,3	0,7 ± 51,6	77,9 ± 1,8	9,0 ± 4,6

ND = nível desprezível.

Para a amostra F-III o MEV das calcinações realizadas a 900, 1000, 1100 e 1200°C/2h sob atmosfera de N_2 é mostrado na Figura 33. De acordo com o refinamento Rietveld dos difratogramas de DRX dessa amostra ocorre a formação de 100% de fase ferrita espinélio de MnZn para a temperatura de 1200°C e para as demais temperaturas forma-se as fases FeO e Fe. Observa-se nas microscopias da Figura 33 em (a), (b) e (c) partículas aglomeradas; enquanto que na Figura 33 (d) é possível observar partículas bem definidas com contornos bem delimitados e tamanhos médios entre 2,8 – 3,5 μm . São tamanhos médios elevados quando comparados com o tamanho médio calculado pelo refinamento de Rietveld, de aproximadamente 0,6 μm . Na Tabela 24 constam os dados quantitativos por EDS da amostra F-III calcinada a 900, 1000 e 1100°C/2h.

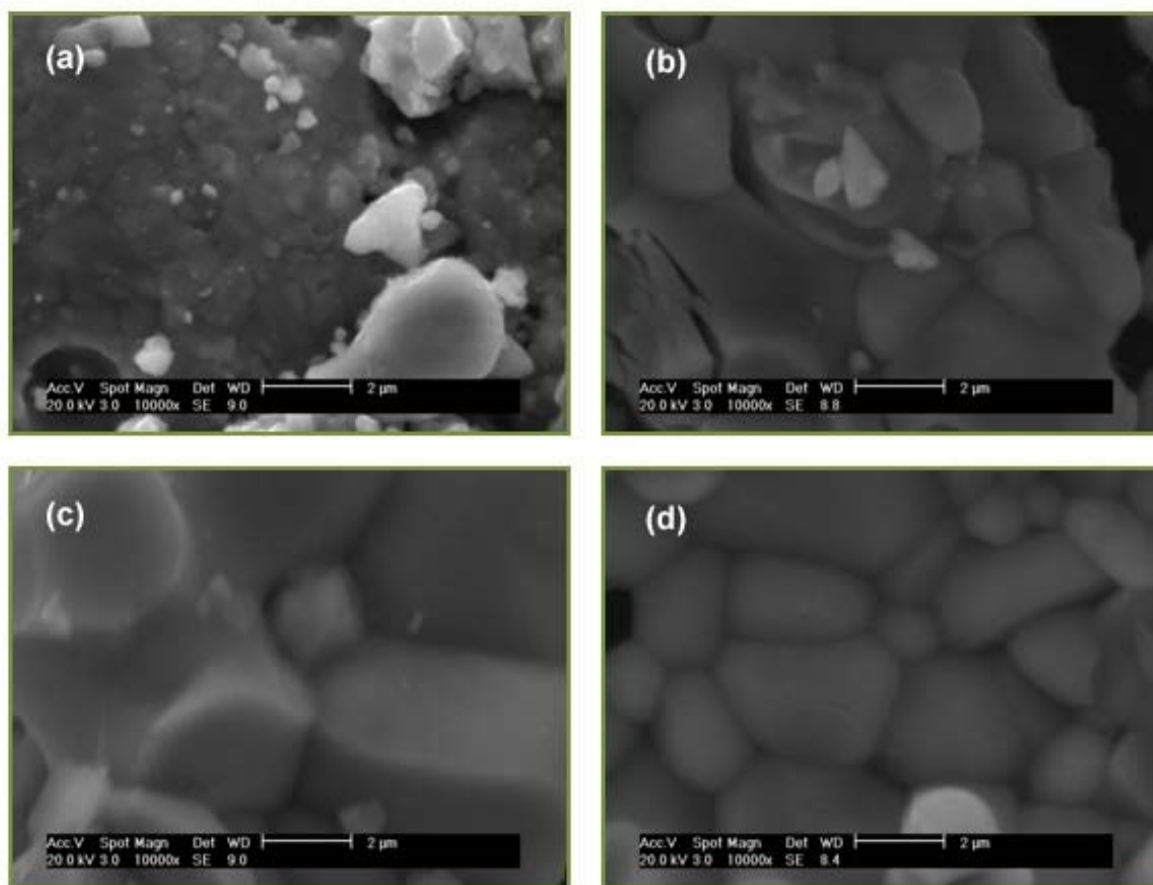


Figura 33 – MEV da amostra F-III calcinada a (a) 900, (b) 1000, (c) 1100 e (d) 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Tabela 24 – Dados quantitativos por EDS da amostra F-III calcinada a 900, 1000, e 1100°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Temperatura	Porcentagem em Massa dos Elementos Químicos (%)			
	Mn	Zn	Fe	O
900°C	12,4 ± 3,0	4,3 ± 9,7	74,7 ± 1,2	8,5 ± 3,4
1000°C	13,7 ± 2,3	1,1 ± 21,1	77,4 ± 1,0	7,7 ± 2,8
1100°C	12,2 ± 3,6	1,0 ± 29,3	80,7 ± 1,4	5,4 ± 5,1

A Figura 34 mostra a microscopia eletrônica de varredura da amostra F-IV calcinadas a 900, 1000, 1100 e 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio. Para essa concentração observa-se a formação de fase ferrita espinélio de MnZn quantificada por refinamento Rietveld em aproximadamente 90%, na temperatura de 900°C, enquanto que nas demais temperaturas a fase principal é FeO. O tamanho médio de

partículas da fase ferrita de acordo com a microscopia (Figura 34 em (a)) está entre 0,6 – 1,2 μm , sendo concordante com o tamanho médio calculado por Rietveld de, aproximadamente, 0,8 μm .

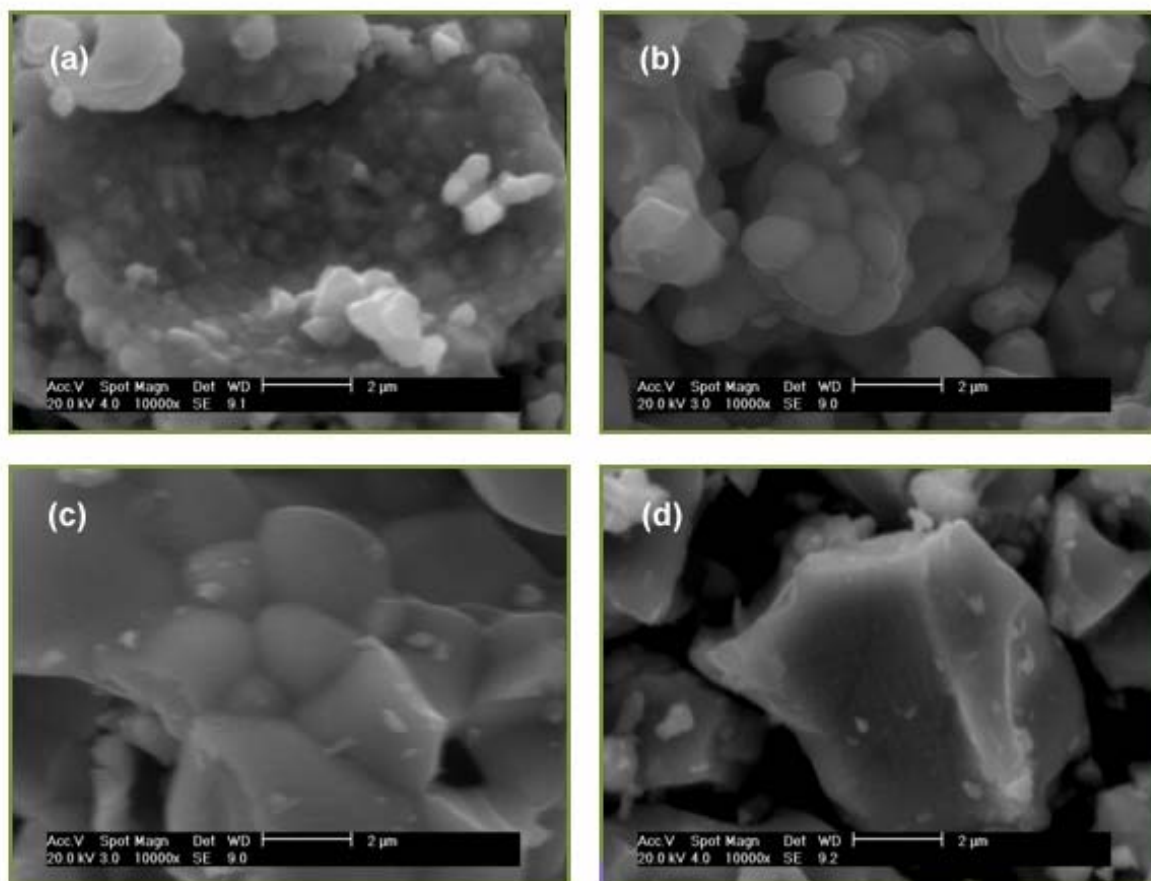


Figura 34 – MEV da amostra F-IV calcinada a (a) 900, (b) 1000, (c) 1100 e (d) 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Tabela 25 – Dados quantitativos por EDS da amostra F-IV calcinada a 900, 1000, 1100 e 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Temperatura	Porcentagem em Massa dos Elementos Químicos (%)			
	Mn	Zn	Fe	O
900°C	7,8 ± 4,8	10,4 ± 6,9	66,5 ± 1,6	15,3 ± 3,0
1000°C	8,5 ± 3,7	8,1 ± 6,1	75,5 ± 1,2	7,9 ± 3,3
1100°C	8,7 ± 3,3	3,3 ± 10,5	78,2 ± 1,1	8,9 ± 3,0
1200°C	9,5 ± 4,7	0,3 ± 89,2	86,9 ± 1,6	3,2 ± 7,5

A Tabela 26 mostra os valores do tamanho de cristalito obtidos com o uso do tratamento matemático por Rietveld em função da temperatura de calcinação. De acordo com a Tabela existe uma concordância entre o tamanho de partícula observado por microscopia eletrônica de varredura e os calculados a partir do refinamento. Na temperatura de 350°C o pó está ao nível nanométrico e de acordo com a difração de raios X o material é cristalino (Figura 19). Observa-se com o aumento da temperatura de calcinação que o efeito cinético faz aumentar o tamanho das partículas da faixa de nano para a micrométrica.

Tabela 26 – Tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV.

<i>Temperatura de Calcinação</i>	<i>Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄</i> <i>FERRITA I</i>	<i>Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe₂O₄</i> <i>FERRITA II</i>	<i>Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄</i> <i>FERRITA III</i>	<i>Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe₂O₄</i> <i>FERRITA IV</i>
350°C/3,5h	15,3 nm	19,3 nm	5,1 nm	5,7 nm
900°C/2h	614,3 nm	NF	NF	811,2 nm
1200°C/2h	503,3 nm	NF	579,8 nm	NF

NF = não formação da fase ferrita espinélio de MnZn.

As amostras F-II, F-III e F-IV calcinadas a temperatura de 1100°C apresentam por análise de EDS a detecção do elemento alumínio, sendo quantificada em 6,3 – 0,7 e 0,9%, respectivamente. Na análise de DRX da amostra F-II foram identificados por refinamento de Rietveld picos referentes à fase alumínio. Esta contaminação é proveniente do cadinho de mulita (3Al₂O₃.2SiO₂ – correspondendo a 71,8% de Al₂O₃ e 28,2% de SiO₂) utilizado durante o processo de calcinação.

4.5. Medidas Magnéticas

4.5.1. Curvas de Magnetização

Na Figura 35 são mostradas as curvas de histerese das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 350°C/3,5h em atmosfera ambiente. As curvas apresentam, para as quatro concentrações, uma mesma tendência de histerese com baixa perda

de energia com coercitividades semelhantes. As baixas perdas na inversão do campo magnético indicam que se trata de um material magnético macio sendo despendida pouca energia para reverter os momentos magnéticos.

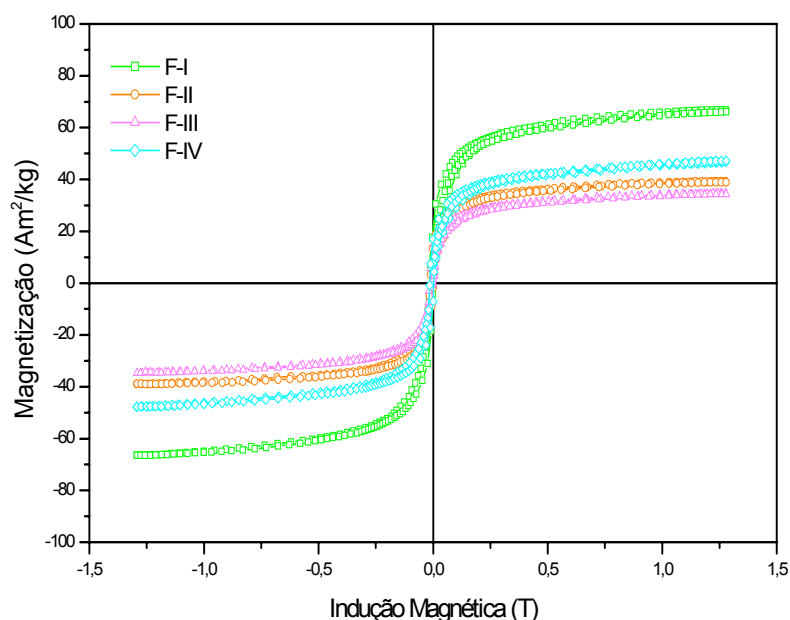


Figura 35 – Curvas de histerese para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 350°C/3,5h sem controle de atmosfera.

Nesta temperatura as amostras apresentam 100% de fase ferrita do tipo espinélio. Na Tabela 27 têm-se as propriedades magnéticas das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 350°C/2h em atmosfera ambiente. Observa-se que, as amostras F-I e F-III apresentam maior e menor magnetização de saturação, respectivamente. É possível observar também que as amostras F-I e F-II que apresentam tamanho médio de partícula equivalente (15,2 e 19,3 nm respectivamente – Tabela 9), possuem magnetização de saturação distinta.

Tabela 27 – Propriedades magnéticas para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 350°C/3,5h em ambiente atmosférico.

Amostras	M_S (Am^2/kg)	M_R (Am^2/kg)	μ (Am^2/kg).T)	H_C (T)
F-I	66,7	11,1	$32,5 \pm 1,1$	$0,7 \times 10^{-2}$
F-II	39,1	9,3	$20,5 \pm 0,7$	$0,8 \times 10^{-2}$
F-III	34,6	7,6	$30,6 \pm 2,6$	$0,8 \times 10^{-2}$
F-IV	46,9	11,9	$26,2 \pm 1,2$	$0,8 \times 10^{-2}$

Nas ferritas de MnZn a magnetização de saturação é influenciada, dentre outros fatores, pela concentração de íons Zn^{2+} presentes na amostra. Segundo a literatura^(59; 60) um aumento do conteúdo de zinco nas ferritas de MnZn produz uma mistura de efeitos nas propriedades magnéticas. Rath, et. al.⁽⁵⁹⁾ afirmam, em seu trabalho publicado em 2002, que a medida que aumenta concentração de íons Zn^{2+} (0,35 – 0,65 em mol%) nas ferritas de MnZn tem-se um decréscimo significativo na magnetização de saturação. Para Peelamedu et. al.⁽⁶⁰⁾ magnetização de saturação mais elevadas são conseguidas quando o conteúdo de íons paramagnéticos Zn^{2+} encontra-se presente nas amostras até um percentual em mol% $\geq 0,6$ acima desse percentual as propriedades magnéticas decrescem com o aumento da $[Zn^{2+}]$. Observa-se para as amostras calcinadas a 350°C/3,5h uma tendência de menor magnetização de saturação com o aumento da concentração zinco, contudo há uma discordância quando se analisa a amostra F-IV que apresentando maior conteúdo de íons Zn^{2+} , dentre as quatro estequiometrias estudadas, tem o segundo maior valor de M_s nesta temperatura.

As curvas de histerese da amostra F-I calcinada a 900°C/2h em atmosfera ambiente, em vácuo, atmosfera de argônio e atmosfera de nitrogênio são mostradas na Figura 36. Observa-se que para as calcinações sob atmosfera ambiente e sob vácuo as curvas de histereses apresentam baixa magnetização de saturação (M_s) e baixa permeabilidade inicial (μ_i) descaracterizando dessa forma a classificação das amostras como material magnético macio. Sob estas condições o material apresenta características próximas de um paramagnético. Correlacionando esse resultado com o refinamento Rietveld (Tabela 11) os baixos valores de M_s e μ_i são explicadas em função da precipitação da fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sob estas condições de queima a hematita é a fase principal, aproximadamente 80 e 75%, respectivamente.

Para as curvas de histerese da amostra F-I calcinada a 900°C/2h sob argônio e sob nitrogênio observa-se características de histerese magnética de materiais macios com valores de M_s e μ_i apreciáveis quando comparados com os resultados das calcinações realizadas sem controle da atmosfera e sob vácuo. Sob atmosferas de argônio e nitrogênio a quantidade de fase ferrita espinélio de MnZn é majoritária (aproximadamente 56 e 74%, respectivamente - Tabela 11).

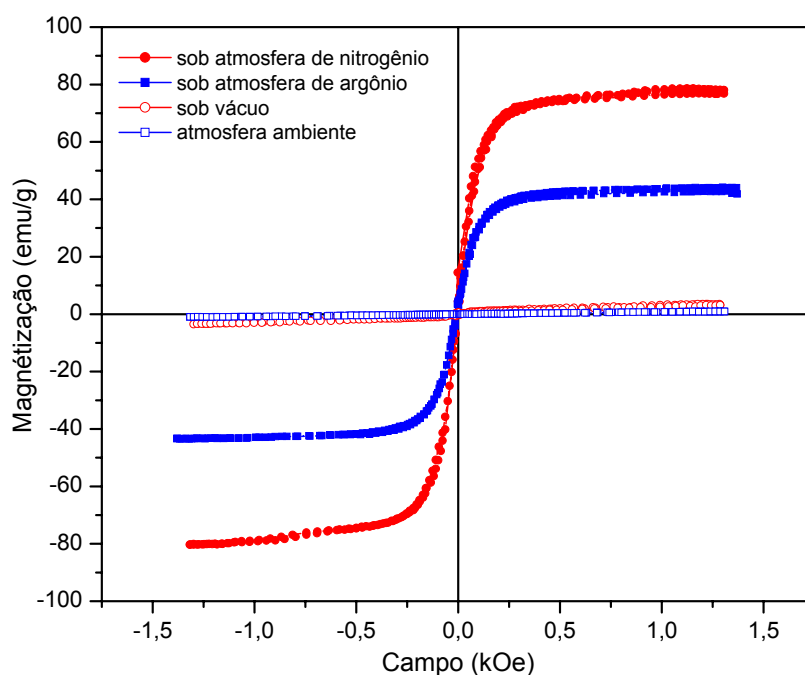


Figura 36 – Curvas de histereses para a amostra F-I calcinada a 900°C/2h em diferentes atmosferas de calcinação.

Na Tabela 28 têm-se as propriedades magnéticas da amostra F-I calcinada a 900°C/2h sob as diferentes atmosferas de calcinação. A atmosfera de nitrogênio favoreceu a obtenção de alto valor de M_s e μ_i . De acordo com a quantificação das fases por Rietveld (Tabela 11) a amostra calcinada sob atmosfera de nitrogênio apresenta 74,3 % de fase ferrita espinélio de MnZn.

Tabela 28 – Propriedades magnéticas para a amostra F-I calcinada a 900°C/2h sob diferentes atmosferas de calcinação.

Atmosfera de Calcinação	M_s (Am^2/kg)	M_R (Am^2/kg)	μ (Am^2/kg).T)	H_c (T)
Sem controle da atmosfera	0,9	$2,5 \times 10^{-2}$	$0,1 \pm 0,02$	ND
Sob vácuo	3,5	0,5	$0,2 \pm 0,03$	$1,1 \times 10^{-2}$
Sob Argônio	43,7	2,2	$28,9 \pm 0,5$	$6,5 \times 10^{-3}$
Sob Nitrogênio	79,2	7,7	$62,7 \pm 1,9$	$5,5 \times 10^{-3}$

ND = não determinável.

A Figura 37 mostra as curvas de histerese para as amostras calcinadas a 900°C/2h sob atmosfera de nitrogênio. Para as amostras F-I e F-IV de acordo com o refinamento Rietveld (Tabela 13) apresentam como fase principal a ferrita espinélio de MnZn com quantidades de fase ferrita de 74,3 e 90,7%, respectivamente. Para F-II e F-III a fase majoritária é FeO apresentando também a fase Fe nas quantidades de 4,0 e 20,0%, respectivamente.

Os valores das propriedades magnéticas apresentadas na Tabela 29 estão de acordo com as fases presentes em cada amostra. Comparando as duas amostras, F-I e F-IV que apresentam fase ferrita, as melhores propriedades magnéticas são encontradas para a amostra F-I que apesar de apresentar menor percentual de fase ferrita de MnZn é a amostra que contém em sua estequiometria menor quantidade de íons Zn^{2+} , esse comportamento está de acordo com Chandana Rath et. al. ⁽⁵⁹⁾. Para as amostras F-II e F-III as magnetizações de saturação são explicadas em função da quantidade de fase Fe (metálico) presente nessas amostras. A fase Fe apresenta em sua estrutura eletrônica quatro elétrons desemparelhados sendo estes responsáveis pelas boas características magnéticas dessa fase. Logo a amostra F-III, que apresenta maior quantidade de fase Fe, tem maior magnetização de saturação quando comparada com F-II.

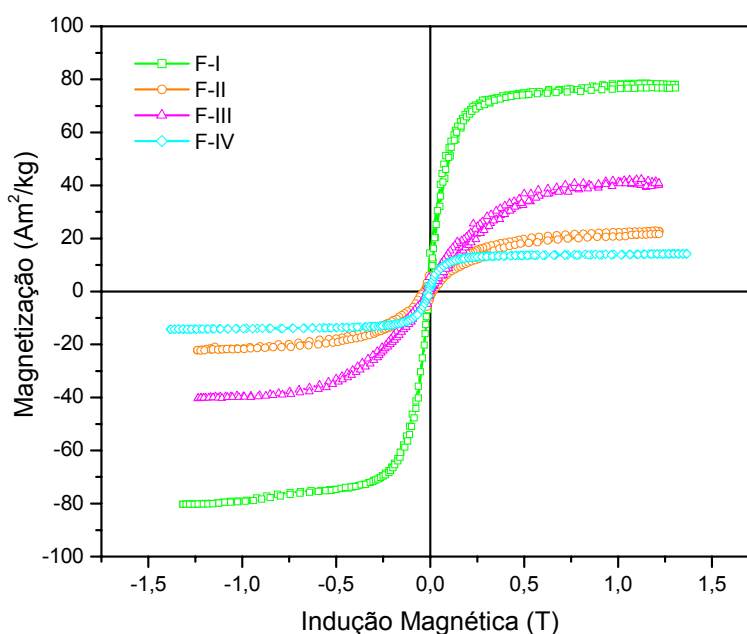


Figura 37 – Curvas de histereses para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 900°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Tabela 29 – Propriedades magnéticas para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 900°C/2h sob atmosfera de nitrogênio.

Amostras	M_S (Am^2/kg)	M_R (Am^2/kg)	μ (Am^2/kg).T)	H_C (T)
F-I	79,2	7,7	$62,7 \pm 1,9$	$5,5 \times 10^{-3}$
F-II	22,4	4,4	$2,2 \pm 0,07$	$2,5 \times 10^{-2}$
F-III	41,1	3,2	$4,1 \pm 0,1$	$1,0 \times 10^{-2}$
F-IV	14,3	2,3	$14,1 \pm 0,9$	$0,8 \times 10^{-3}$

Na Figura 38 observam-se as curvas de histereses das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1000°C/2h sob atmosfera de nitrogênio. Segundo o refinamento Rietveld (Tabela 16) dessas amostras a fase principal para F-I e F-II é o ferro metálico (Fe) e para F-III e F-IV é o óxido de ferro (FeO).

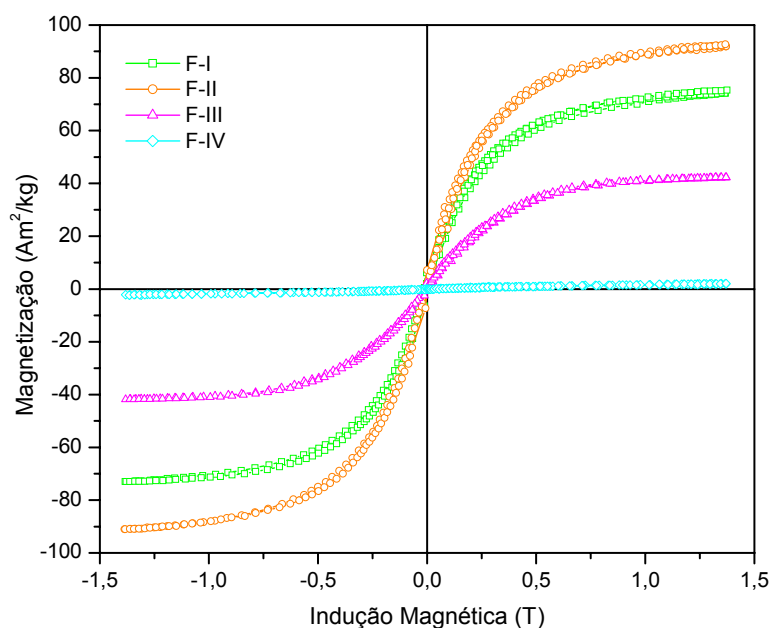


Figura 38 – Curvas de histereses para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1000°C/2h sob atmosfera de N_2 .

Na Tabela 30 têm-se as propriedades magnéticas das amostras calcinadas a 1000°C/2h sob atmosfera de nitrogênio. Observa-se magnetização de saturação (M_s) e permeabilidade magnética (μ) mais elevadas para as amostras F-I e F-II, isso ocorre pela presença da fase ferro metálico como fase majoritária nessas amostras.

A maior quantidade de fase Fe, aproximadamente 82% (Tabela 16), encontra-se na amostra F-II e esta tem a maior magnetização de saturação. Para a amostra F-III que apresenta magnetização de saturação considerável apesar da fase majoritária ser o FeO (não magnética) tem suas características magnéticas atribuídas a fase secundária Fe (metálico) que se encontra presente nessa amostra em aproximadamente 20%. A amostra F-IV não apresenta características de material magnético visto que é composta quase totalmente por fase FeO (92% - Tabela 16).

Tabela 30 – Propriedades magnéticas para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1000°C/2h sob atmosfera de N₂.

Amostras	M_S (Am ² /kg)	M_R (Am ² /kg)	μ (Am ² /kg).T)	H_C (T)
F-I	74,1	3,3	8,8 ± 0,1	0,7 x 10 ⁻²
F-II	91,8	3,8	10,7 ± 0,2	0,7 x 10 ⁻²
F-III	42,0	1,2	4,1 ± 0,2	0,6 x 10 ⁻²
F-IV	2,1	0,12 x 10 ⁻²	0,1 ± 0,02	ND

ND = não determinável.

As curvas de histerese das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV, calcinadas a 1100°C/2h sob atmosfera de nitrogênio, são apresentadas na Figura 39 e na Tabela 31 as propriedades magnéticas das referidas amostras. Observa-se para a amostra F-I alta magnetização de saturação sendo essa magnetização atribuída a presença da fase Fe (aproximadamente 62% - Tabela 18). Quando se observa as curvas de histerese das amostras F-II e F-III têm-se uma discordância nas características magnéticas visto que, de acordo com o refinamento Rietveld (Tabela 18), a amostra F-II apresenta maior quantidade de fase Fe do que a amostra F-III e, no entanto, a magnetização de saturação de F-III é maior. A contribuição de três fatores explica a diminuição das características magnéticas da amostra F-II, são eles: presença da fase Al (fase não magnética) como contaminante oriundo do cadinho durante o processo de calcinação; a ocorrência da fase Fe com dois grupos espaciais distintos (cúbico – Im-3m e Fm-3m) sendo cada fase quantificada em Fe_(Im-3m) = 58,05% e Fe_(Fm-3m) = 21,87% e por fim o tamanho de partícula da fase Fe_(Im-3m) que possivelmente encontra-se em uma região de tamanho médio de partículas superparamagnéticas⁽⁶⁰⁾.

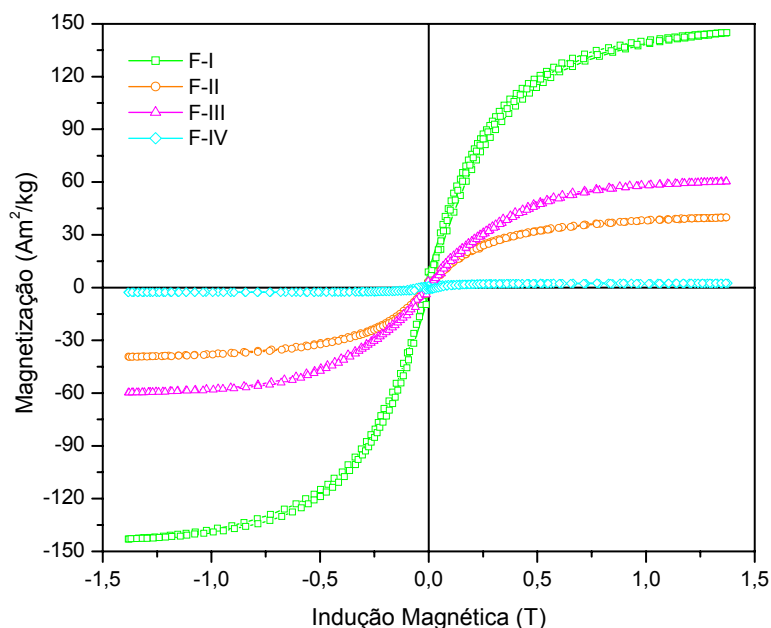


Figura 39 – Curvas de histereses para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1100°C/2h sob atmosfera de N₂.

Tabela 31 – Propriedades magnéticas para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1100°C/2h sob atmosfera de N₂.

Amostras	M_S (Am ² /kg)	M_R (Am ² /kg)	μ (Am ² /kg).T)	H_C (T)
F-I	144,0	4,8	14,4 ± 0,3	0,5 x 10 ⁻²
F-II	39,6	1,9	5,3 ± 0,1	0,8 x 10 ⁻²
F-III	60,0	2,1	5,7 ± 0,2	0,8 x 10 ⁻²
F-IV	2,7	1,1	0,5 ± 0,02	4,9 x 10 ⁻²

A Figura 40 mostra as curvas de histerese das amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1200°C/2h sob atmosfera de nitrogênio e na Tabela 32 tem-se a descrição das propriedades magnéticas dessas amostras. Observa-se alto valor de M_s para a amostra F-III, seguida da amostra F-I, enquanto que para as amostras F-II e F-IV apresentam magnetizações bem inferiores em função da presença de mais de 99% de fase FeO. Esse era um resultado esperado de acordo com os difratogramas de DRX das referidas amostras nessa temperatura (Figura 25), constata-se para as amostras F-I e F-III formação da fase ferrita espinélio e

formação das fases FeO e Fe nas amostras F-II e F-IV. Conforme já exposto, nestas amostras a volatilização do Zn^{2+} causa a mudança estequiométrica e favorece as fases ricas em Fe.

A alta magnetização de saturação da amostra F-III quando comparada com F-I é discordante da tendência de aumento das magnetizações descrita pela literatura ⁽⁵⁹⁾ uma vez que apresenta concentração de Zn^{2+} maior que F-I.

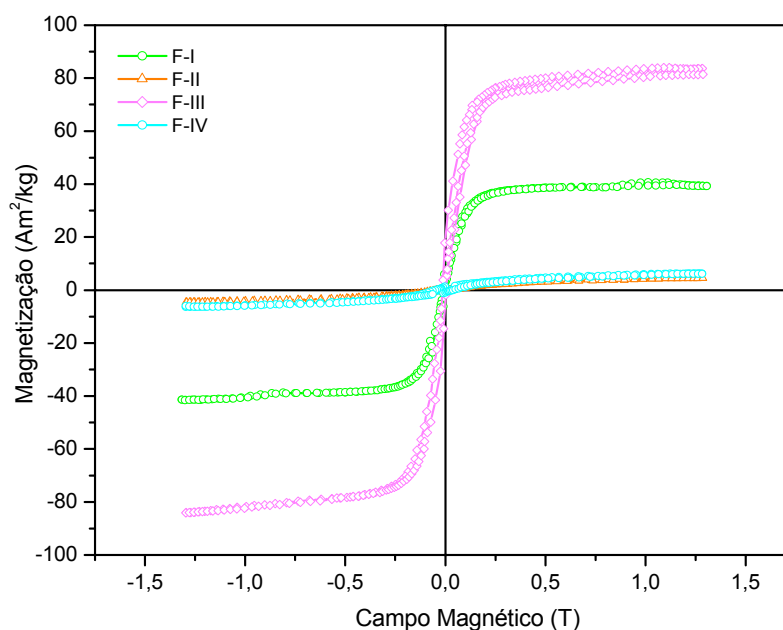


Figura 40 – Curvas de histereses para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1200°C/2h sob atmosfera de N_2 .

Tabela 32 – Propriedades magnéticas para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV calcinadas a 1200°C/2h sob atmosfera de N_2 .

Amostras	M_S (Am^2/kg)	M_R (Am^2/kg)	μ (Am^2/kg).T)	H_C (T)
F-I	40,4	4,1	$28,8 \pm 0,5$	$0,5 \times 10^{-2}$
F-II	4,5	0,6	$0,8 \pm 0,04$	$3,3 \times 10^{-2}$
F-III	83,8	11,9	$45,9 \pm 1,2$	$0,9 \times 10^{-2}$
F-IV	6,3	1,1	$1,1 \pm 0,08$	$4,5 \times 10^{-2}$

Na Figura 41 têm-se o gráfico da magnetização de saturação em função da temperatura de calcinação para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV. Fazendo uma análise das magnetizações de saturação das temperaturas onde a fase ferrita

espinélio de MnZn foi obtida, têm-se o seguinte: para F-I (fase ferrita a 350, 900 e 1200°C) a M_s aumenta quando compara-se as calcinações realizadas a 350 e 900°C contudo a 1200°C a M_s decresce. Para F-III (fase ferrita a 350 e 1200°C) tem-se que a M_s cresce proporcionalmente com a temperatura e para F-IV (fase ferrita a 350, 900 e 1100°C) a magnetização de saturação decresce da calcinação realizada a 350°C quando comparada com a realizada a 900°C. Esse comportamento era esperado visto que a 900°C a fase ferrita de MnZn não é pura. Na temperatura de 1100°C a amostra F-IV apresenta uma quantidade de fase ferrita espinélio de MnZn muitíssimo pequena para uma contribuição significativa na magnetização de saturação.

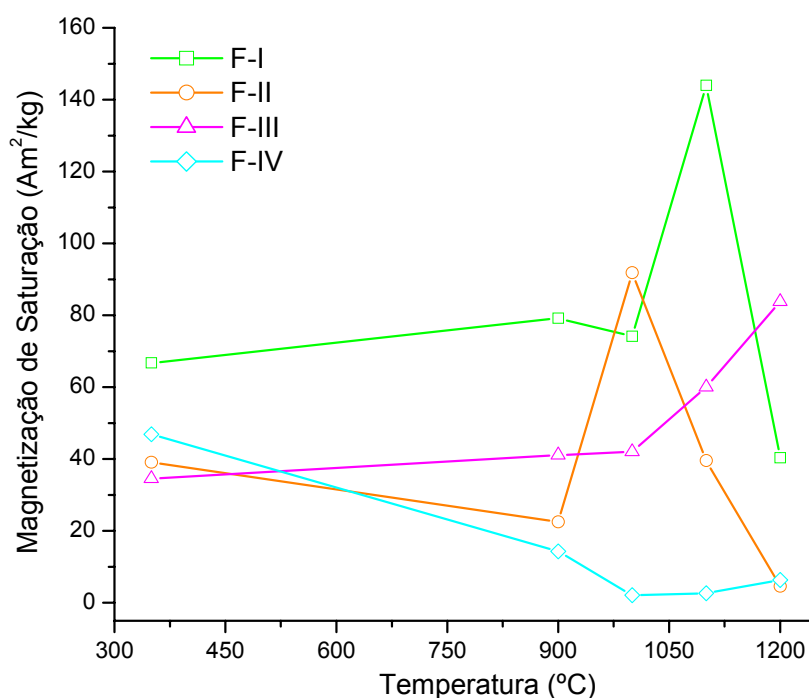


Figura 41 – Magnetização de saturação em função da temperatura de calcinação para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV.

4.5.2. Permeabilidade Magnética

A permeabilidade por ser uma propriedade magnética extrínseca é influenciada por vários fatores, como processamento, homogeneidade química, tamanho de cristalino e de grão e defeitos na microestrutura, entre outras. Permeabilidades elevadas necessitam tamanhos de grãos grandes e os domínios

magnéticos devem ser altamente móveis ⁽⁴²⁾. Na Figura 42 tem-se a variação da permeabilidade com a temperatura de calcinação para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV. Em 350°C as amostras, de acordo com os difratogramas de DRX (Figura 19) e mais claramente pelo MEV (Figura 26), não possuem cristalograficamente partículas bem definidas, por conseguinte apresentam permeabilidades magnéticas baixas.

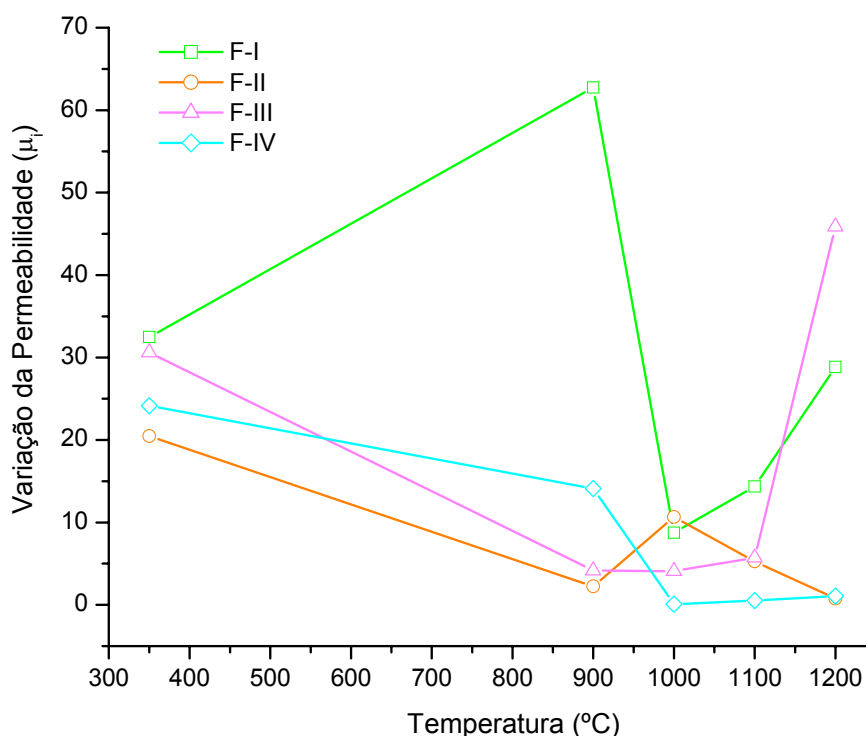


Figura 42 – Variação da permeabilidade com a temperatura de calcinação para as amostras F-I, F-II, F-III e F-IV.

Na temperatura de 900°C as amostras F-I e F-IV apresentam discordância, F-I com tamanho médio de partícula de 614,26 nm apresenta permeabilidade de 62,75 (Am²/kg).T, enquanto a amostra F-IV com tamanho médio de partícula de 811,24 nm deveria, portanto, apresentar maior permeabilidade em relação a F-I, porém apresenta permeabilidade inferior (14,10 (Am²/kg).T). Explica-se esse fato em função da composição estequiométrica dessas amostras, F-I (Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄) e F-IV (Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe₂O₄). A amostra F-IV por apresentar em sua estrutura maior quantidade de íons Zn²⁺ (não magnéticos) tem um decréscimo em suas características magnéticas, dentre elas a permeabilidade. Na literatura a influência da concentração de Zn nas propriedades magnéticas das ferritas de MnZn é descrita

por Chandana Rath et. al. ⁽⁵⁹⁾, os autores concluíram que uma menor quantidade de Zn nas ferritas de MnZn eleva os valores das propriedades magnéticas quando comparadas com amostras com maior teor de Zn. Os baixos valores de permeabilidade encontrados para F-II e F-III são concordantes. As quantidades de fase magnética (Fe – metálico) para F-II e F-III são respectivamente, 4,0 e 20,0% e tamanhos médios de partículas 50,0 e 533,2 nm (Tabela 13). Portanto a amostra F-III calcinada a 900°C/2h tem dois fatores que favorecem uma maior permeabilidade magnética frente à amostra F-II, maior quantidade de fase Fe e maior tamanho médio de partículas.

Para as calcinações realizadas a 1000°C/2h as permeabilidades magnéticas obtidas para as amostras são baixas e tem a seguinte ordem: F-II > F-I > F-III > F-IV. Observa-se segundo o refinamento Rietveld apresentado na Tabela 16 que este resultado está de acordo com a quantidade de fase magnética (Fe – metálico) presente nas amostras. A amostra F-IV que apresenta um teor superior a 92% de fase não magnética (FeO) tem a menor permeabilidade (0,1 (Am²/kg).T)). É possível observar também que para as amostras F-I e F-IV o decréscimo na permeabilidade magnética deve-se a não formação da fase ferrita de MnZn nessa temperatura. O aumento da permeabilidade da amostra F-II entre as calcinações realizadas a 900 e 1000°C é esperado, considerando que a 1000°C a quantidade de fase magnética é vinte vezes maior frente à calcinação realizada a 900°C (Refinamento Rietveld – Tabela 13 e 17).

Na temperatura de 1100°C/2h a ordem crescente de permeabilidade é a seguinte: F-I > F-II ≈ F-III > F-IV. A amostra F-I tem sua permeabilidade aumentada frente à temperatura anterior em função do aumento da fase Fe de aproximadamente 58% em 1000°C para 63% em 1100°C. Para F-II e F-III têm-se permeabilidades praticamente iguais e quando se observa a quantificação das fases há entre elas diferenças consideráveis. Apesar da amostra F-II apresentar fase magnética Fe em quantidade superior a amostra F-III, portanto deveria apresentar maior permeabilidade frente a F-III, sua permeabilidade é prejudicada em função da presença de fase Al como contaminante e também em virtude do tamanho médio de partícula da fase Fe (37,0 nm para F-II e 232,4 para F-III). Para F-IV o pequeno aumento da permeabilidade quando comparado com a temperatura anterior é

atribuído a formação de uma pequena quantidade de fase ferrita de MnZn (aproximadamente 27% - Tabela 18) nessa temperatura de 1100°C.

Por fim na temperatura de 1200°C a permeabilidade cresce como segue: F-III > F-I > F-II \approx F-IV. Para F-II e F-IV as permeabilidades são baixas e com valores próximos assim como são próximas a quantidade de fase não magnética (FeO) presente nessas amostras. Entre as duas amostras F-I e F-III, que apresentam 100% de fase ferrita de MnZn, a de maior permeabilidade é a F-III (45,9 (Am²/kg).T) que também apresenta segundo o refinamento Rietveld (Tabela 20), maior tamanho médio de partículas para essa temperatura.

Capítulo 5

Conclusões

5. Conclusões

- O método dos citratos precursores demonstrou ser eficiente na obtenção de ferritas de MnZn ($\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $0,3 \leq x \leq 0,7$). As amostras F-I, F-II, F-III e F-IV apresentaram comportamento térmico semelhante, com rendimentos cerâmicos de 64,7, 75,5, 79,0 e 65,6 %, respectivamente. A faixa de temperatura entre 200 – 400°C foi a mais significativa em perdas percentuais para as quatro estequiometrias estudadas. Também nessa faixa de temperatura foi possível observar por DTG um pico exotérmico atribuído a reação de oxidação dos íons Mn^{2+} que permanecem na estrutura espinélio para Mn^{4+} que é a forma termodinamicamente estável até aproximadamente 500°C. A cristalização da fase ferrita de MnZn é confirmada pela análise das curvas DTA onde observa-se o pico exotérmico de cristalização em aproximadamente 400°C.
- As análises por infravermelho mostraram várias bandas referentes às contribuições dos grupos orgânicos presentes na rede da ferrita, bem como absorções características das ferritas do tipo espinélio correspondentes às vibrações intrínsecas do metal com o oxigênio nos sítios tetraédricos ($600 - 550 \text{ cm}^{-1}$) e octaédricos ($450 - 385 \text{ cm}^{-1}$). Para a amostra F-III a absorção $\text{Metal} \rightarrow \text{O}_{\text{oct}}$ não foi observada.
- Os difratogramas de raios X a 350°C/3,5h confirmam a formação de 100% de fase ferrita espinélio de MnZn. Contudo, com o aumento da temperatura constata-se a necessidade do controle preciso da atmosfera de queima para a obtenção da fase ferrita espinélio. Observa-se ainda que apesar do controle da atmosfera de calcinação para as temperaturas de 1000 e 1100°C não há formação de fase ferrita espinélio. As análises por EDS demonstraram a ocorrência da vaporização do ZnO e, segundo a literatura, esta é a causa da não formação da fase espinélio.
- Os tratamentos matemáticos por Rietveld, levando-se em consideração as condições de obtenção do arquivo de dados para refinamento, mostram boa correlação entre os difratogramas experimentais e os refinados, indicando

que os resultados são confiáveis. O tamanho médio de partícula calculado por tratamento matemático de Rietveld mostrou-se concordante com o tamanho de partículas observado por MEV. O mapeamento das linhas $K\alpha$ dos elementos químicos demonstrou a dispersão dos íons, indicando boa homogeneidade do material.

- As curvas magnéticas, levando-se em consideração as fases encontradas em cada amostra e sua composição estequiométrica, apresentaram uma tendência evolutiva com baixas perdas de energia e com coercitividade semelhantes. Para as amostras onde foi obtida a fase ferrita espinélio de MnZn as curvas de histerese são características de materiais magnéticos macios.
- A permeabilidade magnética variou de acordo com as fases presentes em cada amostra, para as amostras com fase ferrita espinélio os valores ficaram entre 20,5 – 62,7 (Am^2/kg)T, onde o maior valor encontrado foi para a amostra F-I calcinada a 900°C.

Capítulo 6

Perspectivas para Trabalhos Futuros

6. Perspectivas para Trabalhos Futuros

Com base nos resultados obtidos e respectivas conclusões apresentadas, algumas sugestões serão citadas para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

- Estudar as causas da não formação da fase ferrita espinélio de MnZn calcinadas sob atmosfera de nitrogênio;

- Analisar por absorção atômica a concentração dos elementos químicos manganês e zinco nas ferritas de MnZn estudadas nessa dissertação;

- Estudar através das medidas de refletividade a aplicação das ferritas de MnZn como material absorvedor de radiação eletromagnética;

- Investigar a sinterização das ferritas de MnZn.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

7. Bibliografias

1. KATO, Y e TAKEI, T. 98844 Japan, 1932.
2. BOTTA, P. M., et al. Preparación y Caracterización de Ferritas MnZn a Partir de Mezclas de ZnFe₂O₄ y MnFe₂O₄. *Revista Matéria*. 2004, Vol. 9, 144-150.
3. BYEON, S. C., HONG, K. S. e JE, H. Oxygen partial pressure dependent magnetic properties of manganese-zinc ferrite polycrystals. *Materials Research Bulletin*. 1997, Vol. 32, 579-588.
4. THAKUR, A. e SINGH, M. Preparation and characterization of nanosize Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe₂O₄ ferrite by citrate precursor method. *Ceramics International*. 2003, Vol. 29, 505-511.
5. CALVIN, S., et al. Multiedge refinement of extended x-ray-absorption fine structure of manganese zinc ferrite nanoparticles. *Physical Review B*. 2002, Vol. 66, 224405.
6. AHNS, S. J., et al. Domain structure of polycrystalline MnZn ferrites. *Materials Science and Engineering B*. 2001, Vol. 84, 146-154.
7. INABA, H. Impedance measurement of single-crystalline and polycrystalline manganese-zinc ferrites with various non-stoichiometries. *Journal of Materials Science*. 1997, Vol. 32, 1867-1872.
8. CHEN, S. H., et al. Improvement on magnetic power loss of MnZn-ferrite materials by V₂O₅ and Nb₂O₅ co-doping. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001, Vol. 21, 1931-1935.
9. GAMA, A. M. Efeito das proporções de Mn/Zn e Fe/Mn + Zn na temperatura de Curie de ferrites do tipo (Mn+Zn)_{1-x}Fe_xO²⁺₄. *Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*. 2003.
10. LIN, I. N., MISHRA, R. K. e THOMAS, G. Controlled Atmosphere Annealing of High-Permeability Manganese Zinc Ferrite. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1986, Vols. Mag-22, 175-181.
11. RASSITTE, A. C. e JACOBO, S. E. Magnetic properties of MnZn ferrites prepared by soft chemical routes. *Journal of Applied Physics*. 2000, Vol. 87, 6232-6234.
12. MANGALARAJA, R. V., et al. Characterization of Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe₂O₄ synthesized by flash combustion technique. *Materials Science and Engineering A*. 2004, Vol. 367, 301-305.
13. RAYH, C., et al. Preparation and Characterization of nanosize Mn-Zn ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999, Vol. 202, 77-84.
14. SINNECKER, J.P. Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfos. *Revista Brasileira de Ensino em Física*. 2000, Vol. 22, 306-405.
15. KNABEL, M. Aplicações do Magnetismo. *Ciência Hoje*. 2005, Vol. 36, 18-26.
16. MUSSOI, F. L. R. CEFET/SC. *Fundamentos do Eletromagnetismo*. Florianópolis : s.n., 2005.
17. LIMA, U. R. Dissertação - Síntese e Caracterização de Nanoferritas a base de Níquel-Zinco e Níquel-Cobre-Zinco. *Dissertação - Centro de Ciências e da Terra da Unidades Federal do Rio Grande do Norte*. 2006.
18. CALLISTER, W. D. Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro/RJ : LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2002. 461-480.
19. MARQUES, R. F. C. e VARANDA, L. C. Monografia apresentada no Instituto de Química da UNESP. *Materiais Magnéticos - Propriedades, obtenção, aplicações tecnológicas*. Araraquara : s.n., 1998.
20. NOVAK, M. A. Introdução ao Magnetismo. [Online] [Citado em: 05 de Fevereiro de 2007.] <http://www.cbpf.br/~labmag/miguel.pdf>.

21. **SWAIN, M. V.** Volume 11 - Structure and Properties of Ceramics. R. W. CAHN, P. HAASEN e E. J. KRAMER. *Materials Science and Technology*. New York : s.n.
22. **CAMILO, R. L.** Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltrióxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. *Tese - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*. 2006.
23. **LELIS, M. F. F.** Ferritas dopadas com Níquel ou Cobalto. Síntese, Caracterização e Ação Catalítica na Oxidação do Monóxido de Carbono. *Tese - Departamento de Química - Instituto de Ciência Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais*. 2003.
24. **MIGLIANO, A. C. C., FREITAS, C. A. R. e MELO, F. C. L.** Características de Absorção de Radiação Eletromagnética em Revestimentos Planos à Base de Ferritas de MgMn. *Revista Científica Periódica*. Vols. ISSN 1516-2338.
25. **SILVA, F. S.** *Obtenção de estruturas híbridas absorvedoras de radiação eletromagnética na faixa de microondas aplicadas no setor aeronáutico*. São José dos Campos/SP : Tese de Mestrado - Divisão de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2000.
26. **NOHARA, E. L.** Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (8-12 GHz) Obtidos pela Combinação de Compósitos Avançados Dielétricos e Revestimento Magnético. *Tese - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA*. 2003.
27. **CÂMARA, M. S.** Síntese e Caracterização a nível nanométrico da fase $\text{Li}_2(\text{M})\text{Ti}_3\text{O}_8$, M = Zn, Co e Ni pelo método Pechini. *Tese - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos*. 2004.
28. **FUKUDA, Y. e NAGATA, S.** Electrical conductivity of MnZn ferrite single crystals with a small number of Fe^{2+} ions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004, Vol. 279, 325-330.
29. **PRADEEP, A. e CHANDRASEKARAN, G.** Nanocrystallite size effect on μ and H_c in nanoparticles assemblies. *Physica B*. 2003, Vol. 327, 12-134.
30. **DIAS, J. C., et. al.** Refletividade de Fótons Microondas por tintas poliuretânicas aditadas com ferritas de NiZn e MnZn. *Revista Física Aplicada e Instrumentação*. 2005, Vol. 18, 24-32.
31. **PERTHUIS, H e Ph. COLOMBAN.** Sol-gel Routes Leading to Nasicon Ceramics. *Ceramics International*. 1986, Vol. 12, 39-52.
32. **LEITE, E. R., et al.** The Effect of ZnO on the sintering on the sintering and stabilization of ZnO₂.MgO system. *American Ceramic Society*. 1996, Vol. 79, 1563.
33. **DESHPANDE, C. E. e DATE, S. K.** Recent developments in processing of MnZn ferrites-An overview. *Indian Journal of Chemistry*. 1996, Vol. 35A, 353-365.
34. *Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Sabe to form a Capacitor*. 3.330.0.67 U. S., 1967.
35. **BERCHMAMS, L. J., et. al.** Structure and electrical properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesis by citrate gel process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004, Vol. 279, 103-110.
36. **ANDERSON, H. U., PENNEL, M. J. e GUHA, J. P.** Polymeric synthesis of lead magnesium Niobate powders. *Advances in Ceramics*. 1978, Vol. 21, 91.
37. **MAUCZOK, R e ZASPALIS, V. T.** Binder burnout-material-process interaction during sintering of MnZn-ferrites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000, Vol. 20, 2121-2127.
38. **MORINAEU, R. e PAULUS, M.** Chart of P_{O_2} versus temperature and oxidation degree for Mn-Zn ferrites i the composition range: $50 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 54$; $20 < \text{MnO} < 35$; $11 < \text{Zn} < 30$ (mol%). *IEEE Transaction on Magnetics*. 1975, Vols. Mag-11, 1312-1314.
39. **ZASPALIS, V. T., SKLARI, S. e KOLENBRANDER, M.** The effect of heating rate on the microstructure and properties of high magnetic permeability MnZn-ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007, Vol. 310, 28-36.

40. **VAN HOOK, H. J.** "Phase equilibria in magnetic oxide materials", in Phase Diagrams. *Materials Science and Technology*. New York : Ch. 4, 193-232, 1976.
41. **SUH, J. J. e HAN, Y. H.** Quantitative Analysis of Zinc Vaporization from Manganese Zinc Ferrites. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003, Vol. 85, 765-768.
42. **CAHN, R. W., HAASEN, P. e KRAMER, E. J.** "Ferrimagnetic Ceramics", in Structure and Properties of Ceramics. *Materials Science and Technology*. New York : Ch. 13, 681-726, 1976.
43. **RAYH, C., et al.** Preparation and Characterization of nanosize Mn-Zn ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999, Vol. 202, 77-84.
44. **KILBRIDE, I. P. e FREER, R.** Effect of Sintering Enclosures and Sintering Parameters on the Magnetic Properties of a High Permeability Manganese-Zinc Ferrite. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2000, Vol. 36, 375-380.
45. **SKOLYSZEWSKA, B., et al.** Preparation and magnetic properties of MgZn and MnZn ferrites. *Physica C*. 2003, Vol. 387, 290-294.
46. **GHAZANFAR, U., SIDDIQI, S. A. e ABBAS, G.** Structural analysis of the Mn-Zn ferrites using DRX technique. *Materials Science and Engineering B*. 2005, Vol. 118, 84-86.
47. **WALLACE, J. L.** Broadband Magnetic Microwave Absorbers: Fundamental Limitations. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1993, Vol. 29, 4209-4214.
48. **SUCHER, M. e FOX, J.** Handbook of microwave measurements. *Polytechnics Press*. 1980, Vol. 5.
49. **ALBES, A. P. F., et al.** A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. *Cerâmica*. 2002, Vol. 48, 34-37.
50. **KÖNIG, U., POLLMANN, H. e ANGELICA, R. S.** O Refinamento de Rietvel como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. *Rem: Revista Escola de Minas*. 2002, Vol. 55, 111-114.
51. **CASAGRANDE, S.P. e BLANCO, R. C.** Método de Rietvel para el estudio de estructuras cristalinas. *Revista De La Facultad de Ciencias De La Uni - REVCUNI*. 2005, Vol. 9, 1.
52. **FANCIO, E.** Dissertação - Aplicação do Método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X. *Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*. 1999.
53. **FONER, S.** Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *Review of Scientific Instruments*. 1959, Vol. 30, 548-557.
54. **SKOOG, D. A., et al.** *Princípios de Análise Instrumental*. Porto Alegre : 5 ed., 2002.
55. **KELUSKAR, S. H., et al.** High permeability of low loss Mn-Zn ferrite obtained by sintering nanoparticle Mn-Zn ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Article in press.
56. **PRADEEP, A. e CHANDRASEKARAN, G.** FTIR study of Ni, Cu and Zn substituted nano-particles of MgFe₂O₄. *Materials Letters*. 2006, Vol. 60, 371-374.
57. **SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. e MORRILL, T. C.** Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro/RJ : 118-140, 1979.
58. **HILL, J. R. e MADSEN, C.I.** The Effect of Profile Step Counting Time on the Determination of Crystal Structure Parameters by X ray Rietveld Analysis. *Journal of Applied Crystallography*. 1984, Vol. 17, 297-306.
59. **RATH, C., ANAND, S e E DAS, R. P.** Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter, and magnetic properties in nanosize Mn-Zn ferrite. *Journal of Applied Physics*. 2002, Vol. 91, 2211-2215.
60. **PEELAMEDU, R., et al.** Ultralow dielectric constant nickel-zinc ferrites using microwave sintering. *Journal of Materials Research*. 2003, Vol. 18, 2292-2295.

61. **SOARES, J. M.** Micromagnetismo e Transporte Eletrônico em Materiais Magnéticos Nanocristalinos. *Tese de Doutorado - UFRN*. 2004.