

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Verônica Cristhina de Souza Diniz**

**SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO EM ESCALA PILOTO DE  
NANOFERRITAS  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  PARA USO COMO MATERIAIS  
ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA**

Campina Grande - PB  
2017

**Verônica Cristhina de Souza Diniz**

**SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO EM ESCALA PILOTO DE  
NANOFERRITAS  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  PARA USO COMO MATERIAIS  
ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (UAEMa/UFCG)

**Co-Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami (DEMA/UFSCar).

Campina Grande - PB  
2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- D585s Diniz, Verônica Cristhina de Souza.  
Síntese por reação de combustão em escala piloto de nanoferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  para uso como materiais absorvedores de radiação eletromagnética / Verônica Cristhina de Souza Diniz. – Campina Grande, 2017.  
100 f. : il. color.
- Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.  
"Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa; Co-orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami".
1. Ferrita Mn-Zn. 2. Reação de combustão. 3. MARE. I. Costa, Ana Cristina Figueiredo de Melo. II. Kiminami, Ruth Herta G. Aliaga. III. Título.

CDU 536.46(043)

## **CURRÍCULO VITAE**

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2010)
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2012)
- Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela FIAA (2016)

VERÔNICA CRISTHINA DE SOUZA DINIZ

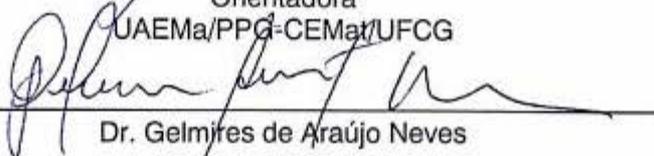
SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO EM ESCALA PILOTO DE  
NANOFERRITAS  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  PARA USO COMO MATERIAIS  
ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de **Doutor em Ciência  
e Engenharia de Materiais**.

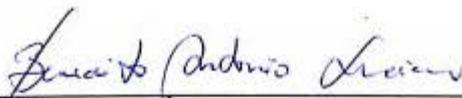
Aprovado em: 06/02/2017



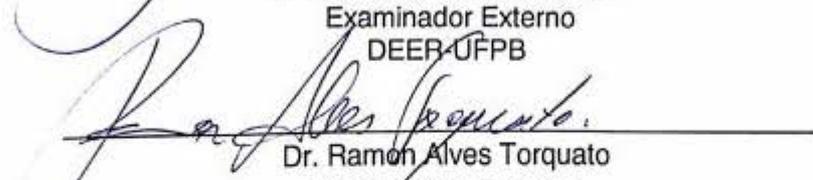
Dr.<sup>a</sup> Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa  
Orientadora  
UAEMA/PPG-CEMat/UFCG



Dr. Gelmires de Araújo Neves  
Examinador Interno  
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Benedito Antônio Luciano  
Examinador Externo  
DEER/UFPB



Dr. Ramon Alves Torquato  
Examinador Externo  
DEMA/UFPB



Dr.<sup>a</sup> Patrícia Costa Fernandes de Menezes  
Examinadora Externa  
LabSMaC/UFCG

## ***Dedicatória***

*A DEUS.*

*Aos meus pais, Valdério e Eliane, ao meu esposo Helder, minha amada família, por estarem sempre me incentivando a prosseguir.*

## AGRADECIMENTOS

*Ao meu Deus, pois creio que tudo que tenho, que sou e o que vier a ser, vem Dele, e sem Ele nada sou! Toda glória seja dada a Ele!!*

*A minha Família, pelo apoio e palavras de ânimo, que me ajudaram a prosseguir e vencer todos os obstáculos que apareceram no caminho. Obrigada minha mãe Eliane S. Diniz, meu pai Valdério B. Diniz, meus irmãos Waleska Diniz e Wagner Diniz, e meus avós Maria da Conceição Diniz, Bernadete Diniz e Cícero Soares de Souza.*

*Ao meu esposo Helder, pela compreensão, amor e apoio em todos os momentos dessa etapa da minha vida, sua companhia foi fundamental para o avanço desta minha caminhada.*

*A minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, pela orientação, palavras de incentivo e confiança depositada no decorrer de minha vida acadêmica, desde Iniciação Científica até aqui.*

*À minha co-orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ruth Herta G. Aliaga Kiminami pelas ricas sugestões dadas no decorrer desse trabalho.*

*Ao Dr. Gelmires de Araújo Neves, Dr. Ramon Alves Torquato, Dr. Benedito Antonio Luciano e Dra. Patrícia Costa Fernandes de Menezes por compor a banca examinadora.*

*Aos meus colegas do Laboratório (LABSMaC), todos que direta e indiretamente me ajudaram na elaboração deste trabalho, pelo companheirismo e momentos de descontração. Obrigada pessoal!*

*À Débora Vieira, Joelda Dantas, Elvia Leal, Pascally Guerra, Polyana Santos pelo grande apoio e amizade, além da companhia em grande parte dos momentos vivenciados nesta etapa.*

*Ao Prof.<sup>o</sup> Antônio Carlos da Cunha Migliano (IEAv), pela realização dos ensaios de medidas eletromagnéticas.*

*Ao Prof.<sup>o</sup> Manoel Ribeiro da Silva (UNIFEI), pela realização dos ensaios de medidas magnéticas.*

*À Capes pelo financiamento da bolsa concedida.*

## RESUMO

As ferritas Mn-Zn são materiais ferrimagnéticos utilizados na área tecnológica devido às suas excelentes propriedades eletromagnéticas, podendo ser aplicadas nos mais diversos setores, como por exemplo, como materiais absorvedores de radiação eletromagnética. Com base nesta aplicação, esta pesquisa teve por objetivo desenvolver, por meio do método de síntese de reação de combustão, nanoferritas do sistema  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  (onde  $x = 0,0; 0,35; 0,5; 0,65$  em mol de Zn) em escala piloto com bateladas de 200g/reação e sua subsequente incorporação em borracha de silicone, de modo a apresentarem nanocaracterísticas adequadas para serem utilizadas como materiais absorvedores de radiação eletromagnética em diferentes faixas de frequência, o que permite sua utilização em diferentes setores aeroespacial. As amostras foram caracterizadas por Difração de raios X, Fluorescência de raios X por energia dispersiva, Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, Distribuição Granulométrica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão, Microscopia de Força Atômica, Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio, Medidas Magnéticas e Eletromagnéticas. Partindo-se dos resultados, observou-se que a síntese por reação de combustão foi uma técnica favorável para obtenção da  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) monofásica, em grande escala de produção. Morfologicamente, a adição de Zn ao sistema  $MnFe_2O_4$  causou uma leve redução no tamanho dos aglomerados e redução no tamanho das partículas. Contudo esse comportamento não foi linear. As amostras apresentaram um comportamento magnético característico de materiais magnéticos moles, com magnetização de saturação máxima de 62 emu/g. As nanoferritas, independente da composição utilizada, foram incorporadas com boa uniformidade dentro da matriz de silicone, o que proporcionou o valor de magnetização de saturação máxima de 24 emu/g. Em relação as respostas eletromagnéticas observaram-se que a carga de ferrita, apresentou valores de absorção máxima de -30 dB na faixa de 8 GHz, e quando incorporadas no silicone valores de absorção máxima de -24 dB na faixa de 6 GHz, demonstrando que os produtos obtidos apresentaram características promissoras para a aplicação como materiais absorvedores de radiação eletromagnética.

**Palavras-Chave:** Ferrita Mn-Zn, reação de combustão, MARE.

## ABSTRACT

Mn-Zn ferrites are ferrimagnetic materials used in the technological area due to their excellent electromagnetic properties, and can be applied in various sectors, such as materials that absorb electromagnetic radiation. Based on this application, the objective of this research was to develop, through the combustion reaction synthesis method, nanoferrites of the  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  system (where  $x = 0.0, 0.35, 0.5, 0.65$  mol of Zn) on a pilot scale with 200g / reaction batch and its subsequent incorporation in silicone rubber, in order to present suitable nanocaracteristics to be used as electromagnetic radiation absorbing materials in different frequency bands, which allows its use in different sectors Aerospace. The samples were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence by dispersive energy, Infrared spectroscopy with Fourier transform, Granulometric distribution, Scanning and Transmission Electron Microscopy, Atomic Force Microscopy, Nitrogen Adsorption Textural Analysis, Magnetic and Electromagnetic Measurements. It was observed that the synthesis by combustion reaction was a favorable technique to obtain the monophasic  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0.35, 0.5; 0.65$ ) on a large scale of production. Morphologically the addition of Zn to the  $MnFe_2O_4$  system caused a slight reduction in the size of the agglomerates and reduction in the particle size, however this behavior was not linear. All samples showed a magnetic behavior characteristic of soft magnetic materials, with maximum saturation magnetization of 62 emu/g. The nanoferrites, regardless of the composition used, were incorporated with good uniformity within the silicon matrix, which provided the maximum saturation magnetization value of 24 emu/g. Regarding the electromagnetic responses, it was observed that the ferrite load presented values of maximum absorption of -30 dB in the 8 GHz range, and when incorporated in the silicone maximum absorption values of -24 dB in the 6 GHz range, demonstrating that the obtained products presented promising characteristics for the application as Materials absorbers of electromagnetic radiation.

**Keywords:** Mn-Zn ferrite, combustion reaction, RAME.

## PUBLICAÇÕES

**V. C. S. Diniz**, J. E. R. Silveira Jr., D. R. Cornejo, R. H. G. A. Kiminami, A. C. F. M. Costa. Influência do teor de  $Zn^{2+}$  nas características morfológicas e magnéticas de ferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  sintetizados em grande escala por reação de combustão, **Cerâmica**, *in press*. 2016.

**V.C.S. Diniz**, R.L.P. Santos, R.H.G.A. Kiminami, D. R. Cornejo, A. C. F. M. Costa, Estudo do efeito da diluição nas propriedades microestruturais e magnéticas de ferritas  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  por reação de combustão, **Cerâmica**, *in press*. 2016

**DINIZ, V. C. S.**; DANTAS, B. B.; FIGUEIREDO, A. R.; Cornejo, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação microestrutural e magnética de  $Fe_3O_4$  sintetizada pelo método de reação de combustão. **Cerâmica**, v. 61, p. 298-302, 2015.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da transformação da energia eletromagnética em calor pelo MARE.....	21
Figura 2 - Esquema do dispositivo utilizado no método de linha de transmissão, em guia de ondas.....	21
Figura 3 - Gráfico do coeficiente de reflexão versus frequência de um absorvedor tipo WF.....	24
Figura 4 - Gráfico do coeficiente de reflexão versus frequência de um absorvedor tipo NF.....	24
Figura 5 - Paredes de uma câmara anecóica.....	28
Figura 6 - Gráfico estatístico do número de publicações referentes a aplicação do silicone em diversas áreas de aplicações.....	31
Figura 7 - Estrutura do tipo espinélio.....	33
Figura 8 - Energia preferencial dos cátions, para vários íons metálicos de transição nas posições A ou B.....	34
Figura 9 - Gráfico estatístico do número de publicações referentes a aplicação do silicone em diversas áreas de aplicações.....	38
Figura 10 - Recipiente e reator utilizado para a obtenção de ferritas Mn-Zn por reação de combustão.....	43
Figura 11- Molde em inox utilizado para confecção dos corpos de prova para as caracterizações eletromagnéticas.....	44
Figura 12- Analisador de Impedância Agilent modelo 4294 <sup>a</sup> com adaptador.....	49
Figura 13- PNA utilizado para medidas das propriedades eletromagnéticas.....	50
Figura 14- Fluxograma da metodologia.....	51
Figura 15 - Difratomogramas de raios x das amostras Mn (a), Mn06 (b), Mn05 (c) e Mn03 (d).....	52
Figura 16 - Difratomogramas de raios x com refinamento de Rietveld das amostras Mn (a), Mn06 (b), Mn05 (c) e Mn03 (d).....	56
Figura 17 - Espectros na região do infravermelho das amostras Mn (a), Mn06 (b), Mn05 (c) e Mn03 (d).....	57
Figura 18 - Distribuição granulométrica das amostras Mn (a), Mn06 (b), Mn05 (c) e	

Mn03 (d).....	60
Figura 19 - Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra Mn com aumentos de: a) (1.000 x) e b) (2.000 x) .....	62
Figura 20 - Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra Mn06 com aumentos de: a) (1.000 x) e b) (2.000x) .....	63
Figura 21- Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra Mn05 com aumentos de: a) (1.000 x) e b) (2.000 x) .....	63
Figura 22 - Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra Mn03 com aumentos de: a) (1.000 x) e b) (2.000 x) .....	63
Figura 23 - Micrografia obtida por MET da amostra Mn (a) e padrão de difração (b).....	64
Figura 24 - Micrografia obtida por MET da amostra Mn06 (a) e padrão de difração (b).....	64
Figura 25 - Micrografia obtida por MET da amostra Mn05 (a) e padrão de difração (b).....	65
Figura 26 - Micrografia obtida por MET da amostra Mn03 (a) e padrão de difração(b).....	65
Figura 27 - Histerese magnética para as amostras das composições $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (x= 0; 0,35; 0,5; 0,65) obtidas por reação de combustão.....	68
Figura 28 - Espectros de permeabilidade para a composição de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x = 0; 0,35; 0,5; 0,65) .....	70
Figura 29 - Permissividade versus Frequência para a composição de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x = 0; 0,35; 0,5; 0,65) .....	71
Figura 30 - Medidas de refletividade para as amostras Mn(a), Mn06(b), Mn05(c) e Mn03(d).....	73
Figura 31 - Difrátogramas de raios X das amostras C0 (a), C06 (b), C05 (c) e C03 (d).....	74
Figura 32 - Espectros na região do infravermelho das amostras C0 (a), C06 (b), C05 (c) e C03 (d).....	76
Figura 33 - Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn incorporada em borracha de silicone para amostra C0 com aumentos de: a) (500 x) e b) (1.000 x) .....	77
Figura 34 - Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn	

incorporada em borracha de silicone para amostra C06 com aumentos de: a) (500 x) e b) (1.000 x) .....	78
Figura 35 - Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn incorporada em borracha de silicone para amostra C05 com aumentos de: a) (500 x) e b) (1.000 x) .....	78
Figura 36 - Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn incorporada em borracha de silicone para amostra C03 com aumentos de: a) (500 x) e b) (1.000 x) .....	78
Figura 37 - FMM dos materiais: (a) C0, (b) C06, (c) C05 e (d) C03.....	74
Figura 38 - Curva de dispersão das nanopartículas de ferrita no silicone: (a) C0, (b) C06, (c) C05 e (d) C03.....	80
Figura 39 - Histerese magnética para as amostras das amostras C0 (a), C06 (b), C05 (c) e C03(d).....	82
Figura 40 - Permeabilidade versus Frequência para as amostras C0, C06, C05 e C03.....	83
Figura 41 - Permissividade versus Frequência para as amostras C0, C06, C05 e C03.....	84
Figura 42 - Refletividade das para as amostras C0, C06, C05 e C03.....	85

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre refletividade e a porcentagem da energia absorvida.....	22
Tabela 2 - Faixa de frequência das bandas do espectro eletromagnético.....	25
Tabela 3 - Exemplos da utilização do espectro eletromagnético por faixa de frequência.....	28
Tabela 4 - Propriedades das ferritas Mn-Zn e Ni-Zn.....	35
Tabela 5 - Reagentes utilizados para a obtenção das nanopartículas da ferrita Mn-Zn.....	42
Tabela 6 - Códigos das amostras de ferritas Mn-Zn sintetizados por reação de combustão.....	51
Tabela 7- Cristalinidade, tamanho médio de cristalito para família de planos {113}, calculada a partir dos difratogramas de raios X.....	54
Tabela 8 - Densidade teórica, experimental e relativa das amostras Mn, Mn06, Mn05 e Mn03.....	54
Tabela 9 - Dados do refinamento de Rietveld das amostras Mn, Mn06, Mn05 e Mn03.....	56
Tabela 10 - Valores teóricos e experimentais da composição química das amostras Mn, Mn06, Mn05 e Mn03.....	58
Tabela 11 - Diâmetros das partículas das amostras Mn, Mn06, Mn05 e Mn03 de acordo com os índices de distribuição.....	60
Tabela 12 - Valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ), tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ), volume de poro (VP) e diâmetro de poro (DP) das amostras Mn, Mn06, Mn05 e Mn03.....	61
Tabela 13 -Valores do tamanho de partícula das amostras Mn, Mn06, Mn05 e Mn03, obtidos por MET.....	66
Tabela 14 - Parâmetros extraídos das histereses das amostras Mn, Mn06, Mn05 e Mn03.....	68
Tabela 15 -Cristalinidade, tamanho médio de cristalito para família de planos {113}, calculada a partir dos difratogramas de raios X.....	74
Tabela 16-Valores experimentais da composição química das amostras C0, C06, C05 e C03.....	77
Tabela 17-Parâmetros extraídos das histereses das amostras C0, C06, C05 e C03.....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\Gamma_0$	Coeficiente de Reflexão Limite
$ \Gamma $	Coeficiente de Reflexão
C0	Ferrita $MnFeO_2$ incorporada em silicone
C03	Ferrita $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ incorporada em silicone
C05	Ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ incorporada em silicone
C06	Ferrita $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ incorporada em silicone
$\epsilon'$	Parte real da permissividade elétrica complexa
$\epsilon''$	Parte imaginária da permissividade elétrica complexa
$\epsilon_0$	Permissividade no vácuo
$\epsilon'_r$	Parte real da permissividade elétrica relativa
$\epsilon''_r$	Parte imaginária da permissividade elétrica relativa
$\epsilon_r^*$	Permissividade complexa relativa
$\mu'$	Parte real da permeabilidade magnética complexa
$\mu''$	Parte imaginária da permeabilidade magnética complexa
$\mu_0$	Permeabilidade magnética no vácuo
$\mu'_r$	Parte real da permeabilidade magnética relativa complexa
$\mu''_r$	Parte imaginária da permeabilidade magnética relativa complexa
$\mu_r^*$	Permeabilidade magnética complexa relativa
AGM	Magnetômetro de gradiente alternado
ANATEL	Agência Nacional de Telecomunicações
BET	Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio
dB	Decibel
$D_{BET}$	Diâmetro médio equivalente (nm)
DG	Distribuição Granulométrica
DRX	Difração de Raios X
$E_a$	Energia absorvida
$E_d$	Energia dissipada
EDX	Fluorescência de raios-X por energia dispersiva
$E_r$	Energia refletida
$E_t$	Energia transmitida
$f$	Frequência

$f_0$	Frequência de Ressonância
$f_L$	Frequência Limite
$H_c$	Campo coercivo
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Files;
MARE	Materiais absorvedores de radiações eletromagnéticas
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mn	$MnFe_2O_4$
Mn03	$Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$
Mn05	$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$
Mn06	$Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$
Mr	Magnetização Remanescente
Ms	Magnetização de saturação
RAM	Radar Absorbing Materials
rpm	Rotações por minuto
$S_{BET}$	Área superficial
$\rho$	Densidade teórica

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
<b>2.1 Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE)</b> ...	21
2.1.1 História do Desenvolvimento dos MARE .....	22
2.1.2 Tipos dos MARE .....	23
2.1.2.1 Absorvedores de amplo espectro ou banda larga (WF)....	24
2.1.2.2 Absorvedores ressonantes de banda estreita (NF) .....	24
2.1.2.3 Absorvedores Elétricos.....	25
2.1.2.4 Absorvedores Magnéticos .....	26
2.1.3 Funcionamento dos MARE.....	27
2.1.4 Aplicações.....	28
2.1.5 Composição dos MARE.....	29
2.1.5.1 Matriz Polimérica.....	29
2.1.5.2 Centros Absorvedores.....	31
<b>2.2 Ferritas Mn-Zn</b> .....	31
2.2.1 Estrutura Cristalina.....	31
2.2.2 Propriedades e Aplicações.....	34
2.2.3 Métodos de obtenção.....	35
2.2.3.1 Reação de combustão.....	36
<b>2.3 Estado da arte</b> .....	37
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	42
<b>3.1 Materiais</b> .....	42
<b>3.2 Métodos</b> .....	42
<b>3.2.1 ETAPA I – Síntese de Ferrita Mn-Zn obtidas por reação de combustão</b> .....	42
<b>3.2.2 ETAPA II – Preparação dos compósitos</b> .....	44
<b>3.3 Caracterizações</b> .....	44
3.3.1 <i>Difração de raios X – DRX</i> .....	44
3.3.2 <i>Refinamento por Rietveld – TOPAS</i> .....	45
3.3.3 <i>Análise química por fluorescência de raios-X por energia dispersiva – EDX</i> .....	46
3.3.4 <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	46
3.3.5 <i>Picnometria de Hélio</i> .....	46
3.3.6 <i>Análise Textural por adsorção de nitrogênio – BET</i> .....	47
3.3.7 <i>Distribuição Granulométrica (DG)</i> .....	47
3.3.8 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</i> .....	48
3.3.9 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET</i> .....	48
3.3.10 <i>Microscopia de Força Atômica – AFM</i> .....	48
3.3.11 <i>Caracterização Magnética</i> .....	49
3.3.12 <i>Análise Eletromagnética</i> .....	49
<b>3.4 Códigos das amostras</b> .....	51
<b>3.5 Fluxograma</b> .....	51
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	52
<b>ETAPA I – Caracterizações dos Pós</b> .....	52
4.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i> .....	52
4.2 <i>Refinamento de Rietveld</i> .....	55
4.3 <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada</i>	

de Fourier – FTIR.....	57
4.4 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	58
4.5 Distribuição Granulométrica.....	59
4.6 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET).....	61
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	62
4.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	64
4.9 Medidas Magnéticas.....	66
4.10 Medidas Eletromagnéticas.....	69
ETAPA II – Caracterizações dos Compósitos .....	73
4.11 Difração de raios X (DRX).....	73
4.12 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.....	75
4.13 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....	76
4.14 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	77
4.15 Microscopia por Força Atômica (AFM).....	79
4.16 Medidas Magnéticas.....	80
4.17 Medidas Eletromagnéticas.....	83
5 CONCLUSÕES.....	86
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
REFERÊNCIAS .....	88
ANEXO I.....	97
APENDICE I.....	98
APENDICE II .....	99
APENDICE III.....	100

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais com excelentes propriedades eletromagnéticas nunca antes foi tão significativa na vida diária das pessoas. Em quase todas as atividades a vida moderna é em muitos aspectos extremamente dependente de processos automatizados que usam essas propriedades. Por exemplo, utilização de energia elétrica, eletromotores, computadores, armazenamento de dados digitais, telecomunicações, navegação, operações aéreas e espaciais, automação industrial, medicina moderna, sensores diversos, indústria automobilística, blindagens de equipamentos eletrônicos no setor aeroespacial, entre outras. A área de pesquisa em materiais eletromagnéticos é considerada estratégica pelos países industrializados e há um esforço contínuo de pesquisa tanto nos laboratórios acadêmicos como industriais.

O aumento na demanda por materiais absorvedores de radiações eletromagnéticas (MARE), por exemplo, tem se constituído em uma importante atividade de pesquisa nestas últimas décadas, impulsionadas principalmente por aplicações nas áreas militar e civil. Porém, o acesso à tecnologia de obtenção desses materiais é limitado, por estar intimamente ligado à área estratégica da defesa militar das nações. As informações hoje existentes em literatura se resumem aos conceitos genéricos e de divulgação do potencial de aplicação do material. Essas aplicações se concentram no setor da indústria de telecomunicações e aeronáutica, como por exemplo: revestimentos de câmara anecóica para ensaios eletromagnéticos, blindagem de ambientes com fontes intensas de radiações danosas ao tecido humano, antenas de alto desempenho, controle de interferência eletromagnética, redução seção reta radar (“radar-cross-section”) de aeronaves e artefatos, entre outras.

As ferritas podem ser consideradas como os “centros de absorção” de radiação eletromagnética mais antiga e mais utilizada na tecnologia de processamento de MARE. Dentre as várias composições de ferritas e tipo de sistema cristalográfico existente, as ferritas do tipo espinélio vêm se destacando como materiais promissores para aplicações como absorvedores de radiação eletromagnéticos. Dentre elas destacam-se as ferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  que são consideradas como uma das mais importantes comercialmente, devido a sua alta saturação magnética e possibilidade de aplicação em altas frequências com baixas

perdas magnéticas. Por outro lado, esses sistemas de ferritas são de processamento complexo, visto exigir na maioria das vezes atmosfera inerte para a obtenção completa da fase desejada, ou seja, obter um sistema monofásico leva a um processo demorado e de custo de produção elevado.

Em busca de se reduzir essa problemática, vários métodos de processamento vêm sendo proposto para obtenção dessas ferritas e entre um dos mais promissores destaca-se a síntese por reação de combustão, por ser uma técnica segura, rápida e que possui reprodutibilidade para produção de pós-cerâmicos. Possui como vantagens requerer menos energia que os métodos de síntese convencionais e tempo de processamento reduzido para poucos minutos.

Assim, essa pesquisa mostra ser inovadora, principalmente com relação à quantidade e reprodutibilidade de produto obtido, pois não se observa na literatura estudos que tenham tido êxito na obtenção de nanopartículas de ferritas Mn-Zn monofásicas em grande escala de produção pela técnica de reação de combustão e também a possibilidade da reprodutibilidade destes materiais em laboratório, que atendam a característica adequada para aplicação tecnológica como absorvedores de radiação eletromagnética.

Neste contexto, esta pesquisa teve por objetivo desenvolver, por meio do método de síntese de reação de combustão, nanoferritas do sistema  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  (onde  $x = 0,0; 0,35; 0,5; 0,65$  em mol de Zn) em escala piloto com bateladas de 200g/reação usando glicina como combustível, de modo a apresentarem nanocaracterísticas adequadas para serem utilizadas como materiais absorvedores de radiação eletromagnética em diferentes faixas de frequência. Também foi analisado o comportamento eletromagnético e absorvedor das nanoferritas incorporadas em borracha de silicone para utilização na faixa de frequência de 1GHz a 10 GHz.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE)

Conhecido tradicionalmente pela sigla RAM (*Radar Absorbing Materials*), os materiais absorvedores de radiação eletromagnética são constituídos por compostos que proporcionam perdas de energia da radiação eletromagnética. Em determinadas faixas de frequências, esses materiais atenuam a radiação da onda eletromagnética incidente e dissipam a energia absorvida sob a forma de calor como ilustrado na Figura 1 (SILVA *et al.*, 2009).

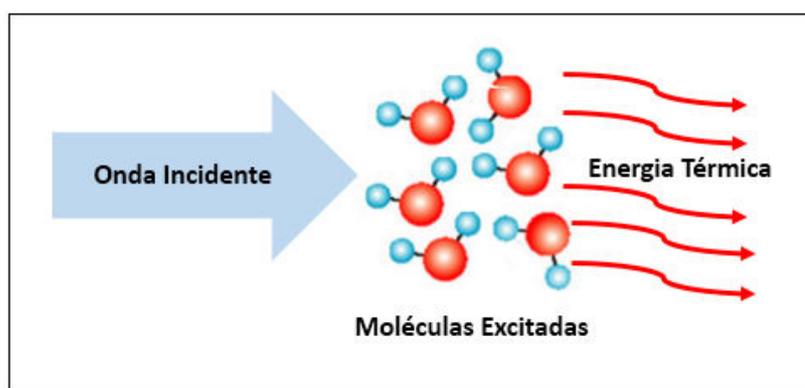


Figura 1 - Esquema da transformação da energia eletromagnética em calor pelo MARE.

Esse comportamento, de acordo com o princípio de conservação de energia, a onda eletromagnética incidente no material,  $E_i$ , e sua energia, pode ser total ou parcialmente refletida ( $E_r$ ), absorvida ( $E_a$ ), dissipada ( $E_d$ ) ou transmitida ( $E_t$ ). Esta última representa a energia que passa através da estrutura do material e não é absorvida ou refletida. Na Figura 2 são apresentados esquematicamente, as variáveis relacionadas com a interação da onda eletromagnética dentro do dispositivo utilizado no método de linha de transmissão.

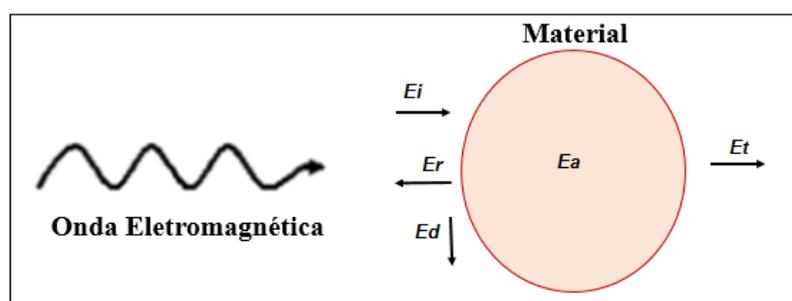


Figura 2 - Esquema do dispositivo utilizado no método de linha de transmissão, em guia de ondas.

A relação entre a energia eletromagnética refletida pelo material ( $E_r$ ) e a energia incidente no material ( $E_i$ ) é denominada como refletividade e é expressa em dB (decibel - 1 décimo de um bel), representada na Equação 1. A relação entre a atenuação em dB e a porcentagem da radiação eletromagnética absorvida (energia absorvida pelo material) é apresentada na Tabela 1 (LEE, 1991).

$$\text{Refletividade (dB)} = \log_{10} E_r/E_i \quad (1)$$

Tabela 1- Relação entre refletividade e a porcentagem da energia absorvida.

Atenuação da radiação (dB)	Absorção da radiação incidente (%)
0	0
-3	50
-10	90
-15	96,9
-20	99
-30	99,9
-40	99,99

Fonte: Adaptado de LEE, (1991).

### 2.1.1 História do Desenvolvimento dos MARE

Os primeiros estudos relativa aos MARES ocorreram pouco antes da Segunda Guerra Mundial, o primeiro obtido com borracha dopada magneticamente, que atenuava a radiação incidente em torno de 3 GHz. Daí por diante outros projetos de confecção de materiais absorvedores foram desenvolvidos como, por exemplo, o projeto de Jauman e Salisbury.

O projeto desenvolvido por Jauman obteve um material de multicamadas com diferentes espessuras, de aproximadamente três polegadas, esses absorvedores conseguiram uma boa atenuação (20 dB) em uma banda larga de frequências. Foi observado que as camadas aumentavam gradativamente a condutividade, diminuindo com isso a resistividade. Este tipo de absorvedor, denominado absorvedor Jauman, ainda hoje é comercializado (JOHNSON, 1992).

O material absorvedor conhecido como Salisbury, tem seu princípio de funcionamento baseado na perda da radiação pelo fenômeno das reflexões múltiplas

da onda. Este modelo de absorvedor era formado por uma face frontal de lona dopada com grafite, colada em uma placa de madeira e abaixo desta uma base de alumínio. Foi observado como resposta um absorvedor com uma atenuação de 25 a 30 dB da radiação incidente. Atualmente, esses absorvedores possuem a face frontal em fibra de vidro com impregnação de grafite e a espessura desejada é obtida por uma espuma e um material condutor como base final (JOHNSON, 1992).

A Inglaterra iniciou suas pesquisas no Laboratório de Pesquisas de Plessey, em 1947, e o primeiro produto de sucesso foi uma borracha natural aditada com carbono, conhecido como DX1, utilizado no radar do bombardeiro Vulcan. Esse grupo de pesquisas também desenvolveu absorvedores para navios, com a principal finalidade de reduzir falsos ecos. Os materiais desenvolvidos eram absorvedores magnéticos ressonantes, formados de borracha natural e elastômeros que operavam de 1 a 18 GHz. Quando colados a uma estrutura metálica reduziam as reflexões de 20 a 30 dB. Em função do sucesso desta linha de absorvedores, atualmente estes materiais são usados em quase todos os navios britânicos (KNOTT et al, 1993).

Os norte-americanos desenvolveram o primeiro absorvedor no laboratório de radiação do *Massachusetts Institute of Technology*. Este absorvedor consistia de materiais condutores como alumínio e cobre ou materiais ferromagnéticos aditados em materiais não condutores, como plásticos e borrachas. A mistura resultante era obtida em finas camadas posicionadas em estrutura sanduíche, com orientações contrárias, de modo que a eficiência da absorção da radiação não fosse afetada de maneira significativa pela posição do absorvedor (REZENDE et al, 2009).

Hoje, os trabalhos mais inovadores na área de processamento de MARE estão utilizando como centros absorvedores da radiação eletromagnética borrachas e tintas aditadas com polímeros condutores. Tais absorvedores apresentam como principais características valores de atenuação comparáveis aos obtidos com ferritas, baixos valores de densidade e versatilidade no processamento, permitindo a obtenção de MARE com característica ressonante de banda larga.

### **2.1.2 Tipos dos MARE**

A classificação dos MARE, levando em consideração a faixa de frequências absorvida, está dividida em banda estreita ou ressonante, tipo NF (*Narrow*) e banda larga, tipo WF (*Wide*).

### 2.1.2.1 Absorvedores de amplo espectro ou banda larga (WF)

Estes materiais apresentam como característica o fato de se tornarem ineficientes fora da faixa de frequência, para a qual estes foram designados, decorrentes de mudanças em suas propriedades. São utilizados quando se deseja atenuar várias frequências, este tipo de absorvedor tem como aplicação mais significativa o revestimento de câmaras anecóicas, sendo utilizados para frequências superiores a 30 MHz. Na Figura 3 é ilustrado o gráfico do coeficiente de reflexão versus frequência para um absorvedor do tipo WF (PESSOA, 2009).

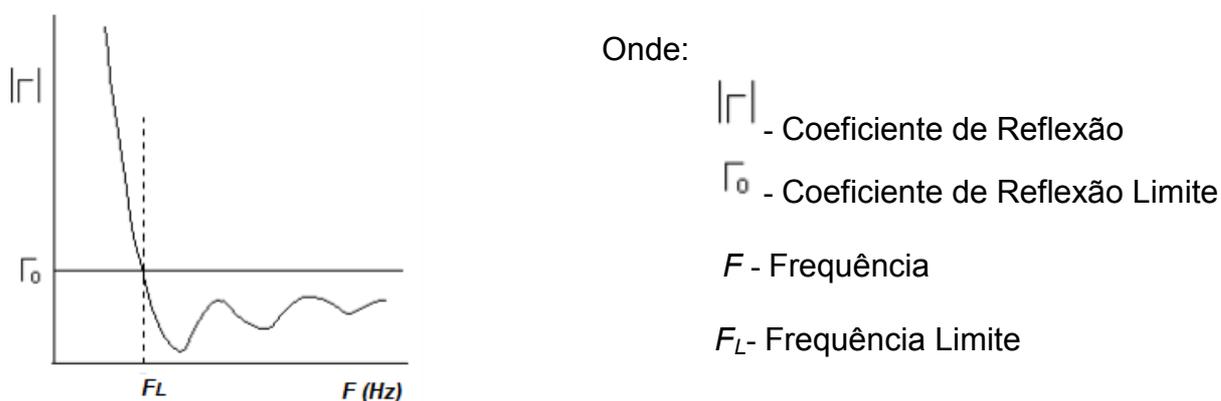


Figura 3 – Gráfico do coeficiente de reflexão versus frequência de um absorvedor tipo WF (Pessoa, 2009).

### 2.1.2.2 Absorvedores ressonantes de banda estreita (NF)

Estes materiais apresentam, de forma satisfatória, as condições de redução da reflexão para uma ou mais frequências específicas. Aplicações típicas deste tipo de absorvedor são observadas na eliminação de interferências em dispositivos eletrônicos e na prevenção da reflexão de sinais de TV em paredes de edifícios. Na Figura 4 é ilustrado o gráfico do coeficiente de reflexão versus frequência para um absorvedor do tipo NF (PESSOA, 2009).

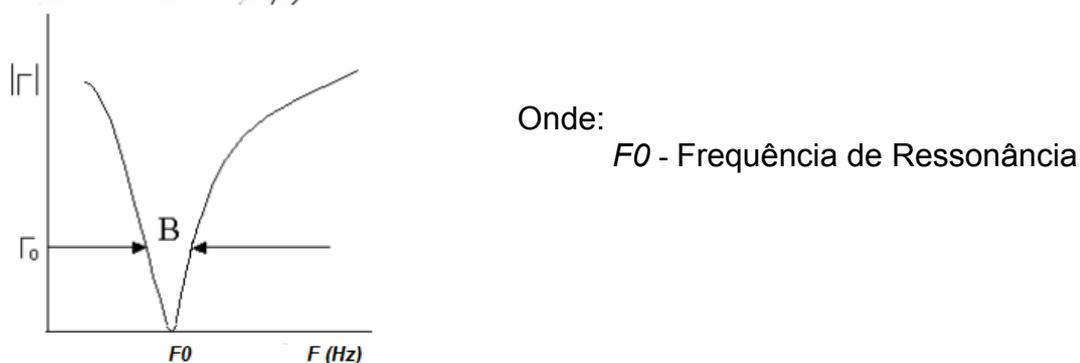


Figura 4 – Gráfico do coeficiente de reflexão versus frequência de um absorvedor tipo NF (Pessoa, 2009).

As frequências eletromagnéticas são classificadas em bandas de energia, que são os intervalos de frequências entre dois limites estabelecidos que condicionem a sua aplicação. Na Tabela 2 são apresentados os limites da faixa de frequência para cada banda do espectro eletromagnético.

Tabela 2- Faixa de frequência das bandas do espectro eletromagnético.

<b>Designação da Banda</b>	<b>Faixa de Frequência (MHz)</b>
HF	3-30
VHF	30-300
UHF	300-1000
L	1000-2000
S	2000-4000
C	4000-8000
X	8000-12000
Ku	12000-18000
K	18000-40000
Milimétrica	400000-300000

Fonte: Adaptado de Pereira, (2007).

De acordo com o tipo de comportamento de absorção os materiais absorvedores podem ser classificados como: elétricos e magnéticos.

### **2.1.2.3 Absorvedores Elétricos**

Os absorvedores elétricos geralmente são grandes, frágeis e não podem ser usados onde há pouco espaço e muita vibração mecânica, geralmente são baseados em carbono com o intuito de aumentar a resistência elétrica.

Quando esses absorvedores são submetidos a um campo elétrico, os dipolos resultantes da polarização interagem com o campo elétrico aplicado, esta interação faz com que ocorra um armazenamento de energia potencial elétrica, que pode ser transformada em calor por efeito Joule. Os exemplos mais comuns são as pirâmides encontradas em câmaras anecóicas (REZENDE 2004; PEREIRA 2007).

A Equação 2 descreve como o comportamento elétrico desses materiais pode ser descrito, pela equação de permissividade elétrica ( $\epsilon$ ).

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2)$$

As partes reais da permissividade elétrica ( $\epsilon'$ ) estão relacionadas com o armazenamento de energia, enquanto as partes imaginárias ( $\epsilon''$ ) estão relacionadas com a dissipação da energia, como descritas na Equação 2. Para medidas em micro-ondas, geralmente, são utilizadas quantidades adimensionais, descritas como permissividade relativa ( $\epsilon_r$ ) como apresentado na Equação 3.

$$\epsilon_r^* = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon' - j\epsilon''}{\epsilon_0} = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (3)$$

Onde:  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{12}$  F/m é a permissividade no vácuo (TSIPOGIANNIS C., 2012).

#### 2.1.2.4 Absorvedores Magnéticos

Os absorvedores magnéticos usam derivados do ferro, como por exemplo, as ferritas. Os mecanismos de absorção das ondas eletromagnéticas pelos absorvedores magnéticos são mais complexos quando comparados aos materiais elétricos, pois os materiais magnéticos interagem com os campos magnético e elétrico da onda eletromagnética, resultando no fenômeno de polarização magnética (alinhamento dos dipolos magnéticos), desta forma esses materiais apresentam perdas dielétricas e magnéticas (PEREIRA, 2007).

A permeabilidade magnética é uma grandeza característica de cada material e se refere à sua capacidade em "aceitar" a existência de linhas de indução em seu interior. Assim, quanto maior for a permeabilidade de um material, mais facilmente se "instalarão" linhas de indução em seu interior, ou seja, mais facilmente o fluxo magnético se estabelece no interior de um material.

Esses tipos de materiais são mais efetivos contra radares de alta frequência usados, por exemplo, nos caça moderno. Diferentemente dos elétricos os absorvedores magnéticos são compactos, finos e adequadamente resistentes para aguentar cargas e ambientes abrasivos. Geralmente embutido em tiras de borracha, tintas e de fácil aplicação.

O comportamento magnético desses materiais pode ser descrito, por meio da permeabilidade magnética ( $\mu$ ), conforme apresentado na Equação 4.

$$\mu^* = \mu' - j\mu'' \quad (4)$$

As partes reais da permeabilidade magnética ( $\mu'$ ) estão relacionadas com o armazenamento de energia, enquanto as partes imaginárias ( $\mu''$ ) estão relacionadas com a dissipação da energia, como descritas na Equação 4. Para medidas em micro-ondas, geralmente, são utilizadas quantidades adimensionais, descritas como permeabilidade relativa ( $\mu_r$ ) como apresentado na Equação 5.

$$\mu_r = \frac{\mu^*}{\mu_0} = \frac{\mu' - j\mu''}{\mu_0} = \mu_r' - j\mu_r'' \quad (5)$$

Onde:  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m é a permeabilidade no vácuo (TSIPOGIANNIS, C., 2012).

### 2.1.3 Funcionamento dos MARE

O funcionamento de um material absorvedor consiste na atenuação da energia do campo da onda eletromagnética incidente, pela conversão da energia da onda em calor no interior do absorvedor. Portanto, a energia absorvida é a componente da energia da onda eletromagnética que sofre a conversão da energia eletromagnética para a energia térmica, devido às propriedades dielétricas (permissividade complexa) e magnéticas (permeabilidade complexa) do material (PEREIRA, 2007). Para que isso ocorra é necessário ajustar a superfície do absorvedor, de forma que a onda incidente penetre nesse material.

Por isso, a geometria dos absorvedores é um fator importante, uma vez que a atenuação da onda eletromagnética é dependente da superfície, se ela é rugosa ou se tem nivelamento diferente. Devido à variação nos pontos, mais baixo e mais alto, ocorrem multireflexões superficiais da onda eletromagnética. Logo a onda que é refletida no plano é absorvida em outro plano. Desta forma, a intensidade do campo vai sendo diminuída devido a reflexões superficiais (MARINHO, 2010).

Um bom exemplo disso são as paredes de uma câmara anecóicas, como ilustrado na Figura 5.

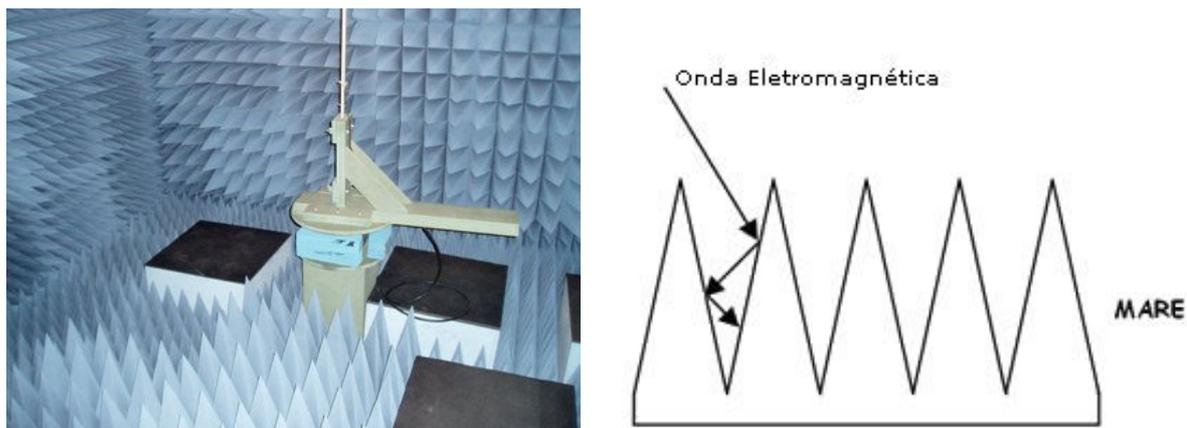


Figura 5 - Paredes de uma câmara anecóica (MARINHO, 2010).

### 2.1.4 Aplicações

A sociedade moderna utiliza o espectro eletromagnético em uma larga faixa de frequências em diversas aplicações, desde KHz até GHz, regulamentada no Brasil pela Agencia Nacional de Telecomunicações – ANATEL. Alguns exemplos de utilização do espectro eletromagnético estão descritos na Tabela 3 (ANATEI,2015).

Tabela 3 – Exemplos da utilização do espectro eletromagnético por faixa de frequência.

FAIXA DE FREQUENCIA	UTILIZAÇÃO
130-160 kHz	Comunicação marítima
535-1625 kHz	Rádiodifusão
30 MHz – 300 MHz	Televisão
400MHz	Telefone sem fio doméstico
824 – 895MHz	Telefonia celular
1,2 – 1,5 GHz	Sistema de posicionamento Global (GPS)
2,45 GHz	Forno de micro-ondas doméstico
2,7 – 2,9 GHz	Radares meteorológicos
3,0 – 3,5 GHz	Radares de aeroportos
2,4 – 5,0 GHz	Tecnologia sem fio “Bluetooth”
3,5 – 4,0 GHz	Internet por rádio
8,0 – 12 GHz	Radares militares de traqueamento aéreo
30 GHz	Radares de mapeamento topográfico

Fonte: Adaptada da ANATEL, (2015).

Considerando aplicações desses materiais no setor militar, pode-se dizer que a energia espalhada por um alvo (eco-radar), que seria utilizada para a sua detecção por meio de um radar, é atenuada e o objeto revestido com MARE torna-se mais difícil de ser detectado ou, como divulgado na literatura, “invisível” ao radar. No setor civil da sociedade muitas são as aplicações de MARE, podendo-se citar seus benefícios de uso nas áreas de telecomunicações, como exemplo, no revestimento de aparelhos celulares e antenas de rádio transmissão; na medicina, no revestimento de marca-passos; na eletrônica, no revestimento de câmaras anecóicas utilizadas em setores de pesquisa e de controles industriais; entre outras aplicações (SILVA et al., 2009).

### **2.1.5 Composição dos MARE**

Nesta tese, os materiais absorvedores de radiação eletromagnética foram obtidos a partir da dispersão do material que fornece, os centros absorvedores, em uma matriz polimérica.

#### **2.1.5.1 Matriz Polimérica**

Tão importante quanto o centro absorvedor de radiação eletromagnética é a matriz polimérica a ser utilizada na preparação do compósito, pois a eficiência de absorção depende não apenas das propriedades do aditivo, como também da interação físico-química entre a matriz polimérica e o centro absorvedor. Neste caso, parâmetros como homogeneidade da mistura, relação entre as constantes dielétricas do aditivo e da matriz e a temperatura de transição vítrea são dados importantes nesta seleção. Além disso, é a matriz quem define a aplicação final do MARE.

Assim, na aplicação final, propriedades como resistência à tração, compressão e atrito, dureza suficiente para manter as características dimensionais, estabilidade frente à radiação ultravioleta, resistência à faixa de temperatura de operação do material, que no caso de aeronaves pode variar de  $-52^{\circ}\text{C}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ , devem ser consideradas (SILVA 2009).

A escolha da matriz polimérica depende do tipo da aplicação, podendo ser, por exemplo, silicones (DUMONT *et al.*, 2014; HAN *et al.*, 2013; NGUYEN *et al.*,

2013), poliuretanos (HODLUR *et al.*, 2014; MASINGA *et al.*, 2014), epóxi (KURASHIMA *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011), acrílico (FORSTHUBER *et al.*, 2013) e polianilina (XIA *et al.*, 2013; ; LIU *et al.*, 2014a), os quais são aditivados com materiais com características magnéticas, por exemplo, as ferritas espinélio misto do tipo Ni-Zn, Mn-Zn, Co-Zn, (YANG *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2014b; QING *et al.*, 2014; KHAN *et al.*, 2014).

Considerando que esta tese faz parte de um projeto maior, que visa a aplicação de MARE em plataformas aéreas do setor militar, uma matriz polimérica de natureza inorgânica foi selecionada, qual seja, uma borracha de silicone. Para isto, foram considerados os seguintes critérios:

1. Interação e compatibilidade com o centro absorvedor selecionado, sabendo-se que a matriz polimérica deve favorecer a homogeneização do centro absorvedor, que neste estudo trata-se do silicone. A matriz polimérica deve ser estável termicamente dentro dos requisitos da aplicação final, contribuir se possível, com um melhor desempenho do absorvedor processado e ser resistente às intempéries, como temperatura, umidade e radiação ultravioleta;
2. Disponibilidade comercial e custo relativamente baixo;
3. Processabilidade na infraestrutura disponível, e
4. Apresentar propriedades térmicas, elétricas, reológicas, mecânicas, morfológicas e estruturais, que atendam aos critérios da aplicação final (GONÇALVES, 2011).

As propriedades do silicone que o torna um material de grande importância para os mais diversos setores industriais são: excelente estabilidade térmica, boa resistência à radiação ultravioleta, atividade superficial, boas propriedades umectantes, anti-fricção e lubricidade, inércia hidrofóbica e fisiológica, estabilidade ao cisalhamento, excelentes propriedades dielétricas, baixa volatilidade em altos pesos moleculares e alta volatilidade em baixos pesos moleculares (COSER, 2009).

Nos últimos cinco anos a literatura reporta o uso da borracha de silicone para mais diversas aplicações, a Figura 6 ilustra gráfico estatístico do número de publicações referentes à aplicação do silicone em diversas áreas tecnológicas a partir do ano de 2010, extraído do banco de dados do *Scienccdirect*. Podendo ser observado que a utilização do silicone tem obedecido a uma tendência crescente de aplicações nos últimos anos, mostrando que suas características físico-químicas são

adaptáveis para diversas finalidades, entre elas a de suporte de um material absorvedor, por exemplo.

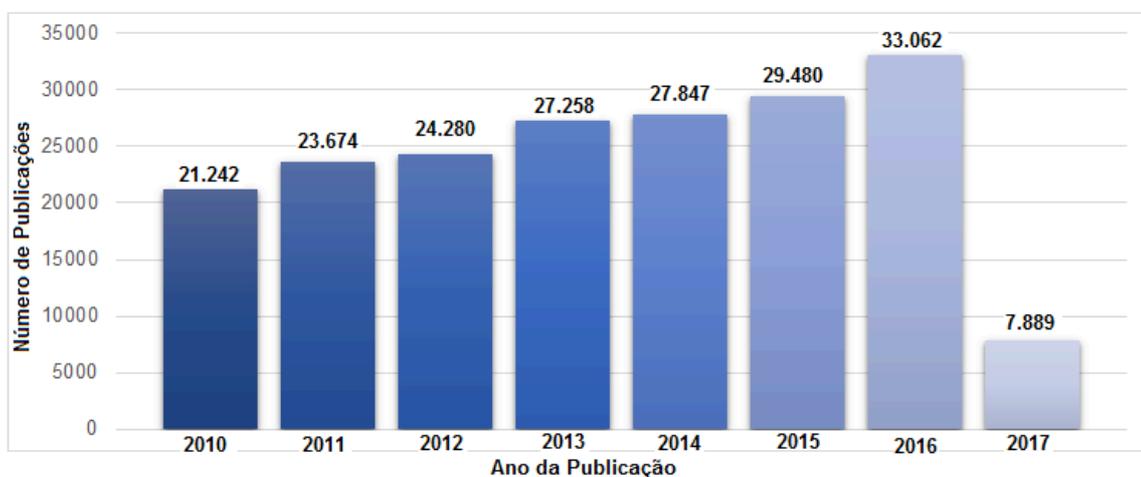


Figura 6 - Gráfico estatístico do número de publicações referentes a aplicação do silicone em diversas áreas tecnológicas.

### 2.1.5.2 Centros Absorvedores

Além da matriz polimérica utilizada para a confecção do compósito, a escolha do tipo de material magnético é extremamente importante, esta escolha dependerá da faixa de absorção desejada, das características magnéticas do material, facilidade de processamento e custo.

Dentro da categoria das ferritas tipo espinélio duas tem sido bastante estudada: as ferritas mistas Ni-Zn e Mn-Zn. A Ni-Zn principalmente pelo seu baixo custo de produção e facilidade de processamento e pelas suas boas características magnéticas; e a ferrita mista de Mn-Zn principalmente pelas suas excelentes propriedades magnéticas, mesmo considerando o processamento mais complexo e de custo mais elevado, pois exige materiais precursores mais caros no mercado e processamento sobre atmosfera inerte.

## 2.2 Ferritas Mn-Zn

### 2.2.1 Estrutura Cristalina

As ferritas do tipo espinélio têm fórmula química  $MFe_2O_4$ , onde M representa um metal divalente, e tem estrutura, assim denominada por sua estrutura ser similar à do mineral espinélio ( $MgAl_2O_4$ ). Esse arranjo é constituído de um empacotamento

cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítios B). Esses sítios são parcialmente ocupados: 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos pelos cátions metálicos divalentes  $M^{2+}$  ( $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) e pelos cátions  $Fe^{3+}$ . A fórmula química, no entanto, não traz informação sobre a posição dos cátions na estrutura, de modo que é mais informativo utilizar a fórmula cristalográfica, que estabelece a composição e a distribuição entre os sítios A e B:  $[M^{2+}_{(1-y)}Fe^{3+}_y]_A[Fe^{3+}_{(2-y)}M^{2+}_y]_BO_2^{-4}$ , onde  $y$  é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos (GOMIDE, 2013).

A Figura 7 destaca os sítios A e B da estrutura do espinélio, evidenciando a posição dos sítios A (amarelo) e B (verde), em vermelho os átomos de oxigênio. Quando os cátions  $M^{2+}$  estão apenas nos sítios A ( $y = 0$ ), o espinélio é classificado como normal ou direto, quando todos os cátions metálicos  $M^{2+}$  estão em sítios B ( $y = 1$ ), o espinélio é classificado como inverso. No caso quando a distribuição dos cátions  $M^{2+}$  está distribuída aleatoriamente nos dois sítios A e B, o espinélio é classificado como aleatório ou randômico (GOMIDE, 2013).

Na ferrita Mn-Zn os íons  $Zn^{2+}$  ocupam preferencialmente os sítios A, onde cerca de 80% dos íons  $Mn^{2+}$  ocupam sítios A e 20% podem ocupar os sítios B (espinélio inverso) (GAMA, 2006). A forma como os íons são distribuídos nos dois tipos de sítios (octaédricos e tetraédricos) é designada pelo balanço de energia na rede cristalina, sendo que em temperaturas elevadas, a distribuição não pode ser controlada.

De acordo com Robert (1942), as posições preferenciais tetraédricas e octaédrica dos íons dentro da rede espinélio são determinadas com base na valência, tamanho do cátion e o campo cristalino. A Figura 8 ilustra de forma resumida as energias preferências para vários cátions na estrutura do espinélio. Esta sequência de cátions na abscissa (eixo x) é simplesmente escolhida em termos da posição preferencial do sitio octaedral observado ou calculado.

Por meio da Figura 8, pode-se observar que o cátion  $Zn^{2+}$  possui a maior preferência pelo sítio A (tetraédrico), seguido dos cátions  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . Por outro lado o cátion  $Cr^{3+}$  é o que possui a maior preferência pela posição B (octaédrica), em ordem decrescente depois temos o  $Mn^{3+}$  e o  $Ni^{2+}$ . Assim, quem determina se o espinélio é do tipo normal, inverso ou aleatório são as energias preferenciais de acomodação (estabilidade) de cada íon nas posições A e B, respectivamente.

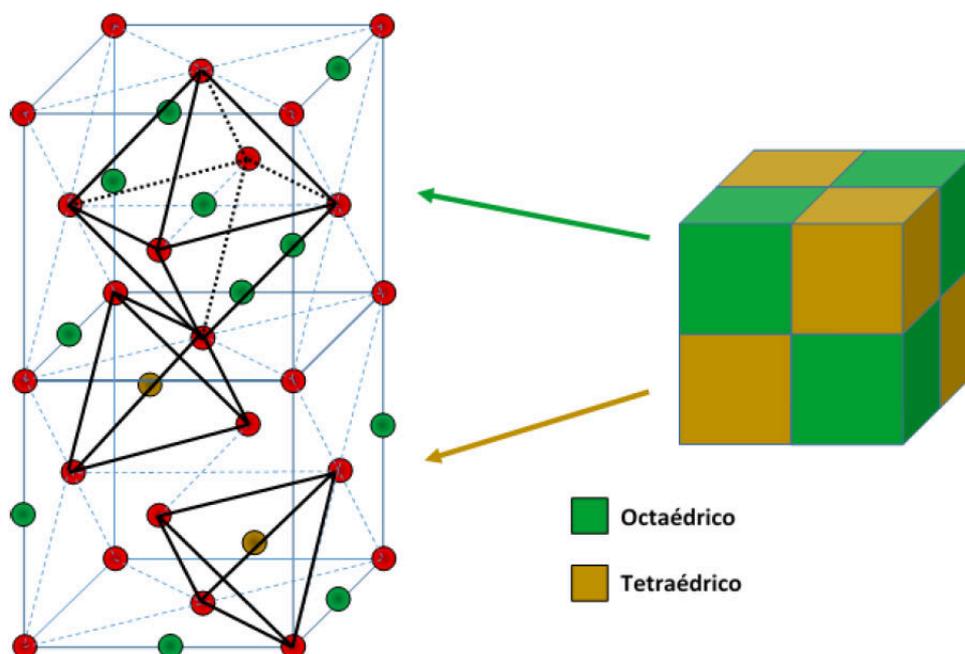


Figura 7 – Estrutura do tipo espinélio (Gomide, 2013).

Porém, para o caso da ferrita Mn-Zn, com composição química  $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , por exemplo, como os íons de  $Mn^{2+}$  na presença de ar atmosférico são facilmente ionizados mudando para o estado de valência  $Mn^{3+}$ , então, a estrutura do espinélio dependerá da condição de síntese realizada e da mudança do estado de ionização dos íons de Mn. Pois, se durante a síntese, os íons de  $Mn^{2+}$  previstos na estequiometria mudam parcialmente para  $Mn^{3+}$ , a estrutura do espinélio torna-se aleatório, pois os íons  $Mn^{3+}$  têm uma maior preferência pela posição octaédrica de que os íons  $Fe^{3+}$  (DINIZ *et al.*, 2005).

Desta forma, as características e/ou propriedades das ferritas Mn-Zn dependem da distribuição dos cátions na rede do espinélio e do grau de inversão e de ionização dos íons Mn.

No caso específico das ferritas Mn-Zn a utilização de altas temperaturas pode resultar na evaporação de alguns constituintes e, por isso, modificar a estequiometria desejada, levando a formação de segunda fase. A volatilização do zinco a altas temperaturas contribui fortemente para formação da fase hematita, o que resulta num aumento da concentração dos íons  $Fe^{2+}$  causando um aumento nos saltos dos elétrons (“electron hopping”), o que reduz a resistividade (PAIVA, 2008).

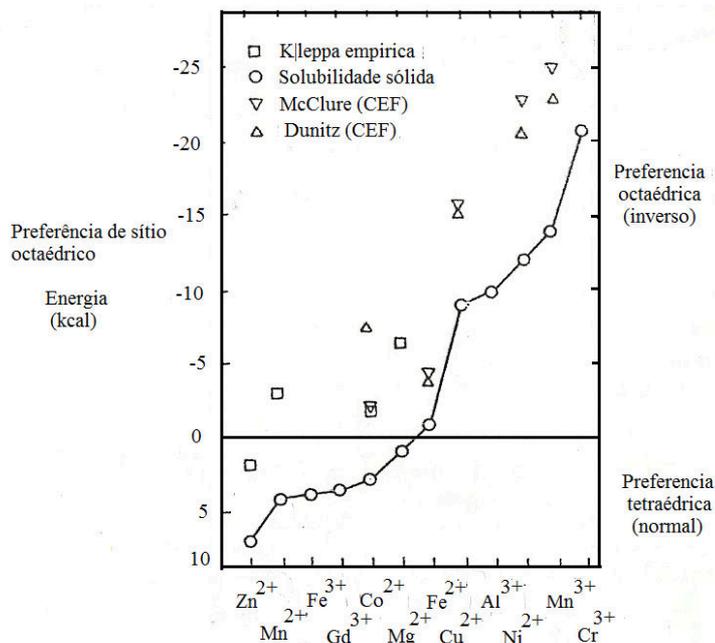


Figura 8 - Energia preferencial dos cátions, para vários íons metálicos de transição nas posições A ou B. CEF para o campo elétrico cristalino (Navrotsky e Kleppa, 1968).

## 2.2.2 Propriedades e Aplicações

As ferritas são caracterizadas por apresentar alta permeabilidade magnética, alta resistividade elétricas, baixa coercividade magnética, baixas perdas por histerese e corrente parasita, dureza mecânica, estabilidade química e alta resistência à corrosão em frequências elevadas (TSAY *et al.*, 2000). Na Tabela 4 são apresentados algumas propriedades representativas para as ferritas mistas de Mn-Zn e Ni-Zn, que são consideradas as ferritas moles comercialmente mais importantes.

Tabela 4 - Propriedades das ferritas Mn-Zn e Ni-Zn.

Propriedade	Ni-Zn	Mn-Zn
Permeabilidade inicial $\mu_i$ (rel)	500-20000	10-2000
Polarização magnética de saturação $J_s$ (T)	0,3-0,5	0,1-0,36
Temperatura de Curie ( $^{\circ}\text{C}$ )	100-250	100-500
Coercividade $H_c$ (A/m)	4-100	16-1600
Densidade ( $10^3 \text{ kg/m}^3$ )	4,6-4,8	4,8-4,9
Perda magnética total ( $\text{W/m}^3$ )	50-200	Muito baixa

Fonte: Adaptado de McCurrie, (1994).

Assim, estes materiais vêm despertando muito interesse nas indústrias de alta tecnologia, especialmente nos ramos de telecomunicações, dispositivos de micro-ondas, barras para antenas, bem como em cabeças de leitura e gravação magnética de alta velocidade, filtros para eliminação de ruídos e como materiais absorvedores de radiação eletromagnética (GABAL *et al.*, 2013). Além destas aplicações, as ferritas MnZn nanométricas também são encontrados potencialmente útil na tecnologia ferrofluido (CHAND *et al.*, 2013), marcadores biológicos (PINO *et al.*, 2012), na ressonância magnética (GUO *et al.*, 2012). Essas aplicações envolvem milhões de dólares/ano com a comercialização desses produtos.

### 2.2.3 Métodos de obtenção

Tão importante quanto à escolha da composição ideal da ferrita Mn-Zn é o método pelo qual ela é obtida, uma vez que o método de obtenção irá influenciar diretamente nas propriedades intrínsecas das ferritas.

O processamento de materiais cerâmicos magnéticos, as ferritas, é o mesmo utilizado na tecnologia de processamento cerâmico em geral. Industrialmente o mais utilizado é o método de mistura de óxidos convencional. Em escala de laboratório várias técnicas têm demonstrado eficiência na produção de nanoferritas, a exemplo podemos citar método sol-gel (EBRAHIMI *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2014; MOZAFFARI *et al.*, 2014), co-precipitação (KARIMI *et al.*, 2014; OTHAMAN *et al.*, 2014; MOLAZEMI *et al.*, 2013), precipitação hidrotérmica (XIA *et al.*, 2013; HEMEDA *et al.*, 2014) e reação de combustão (MAHMOUD *et al.*, 2013; DING *et al.*, 2014; HAJARPOUR *et al.*, 2014) como métodos químicos bem consolidados.

Entre os vários métodos de obtenção de nanoferritas existentes e já consolidados a síntese por reação de combustão destaca-se principalmente, por ser uma técnica fácil, segura e rápida para produção de pós-cerâmicos, requerer menos energia que os métodos de síntese convencionais e tempo de processamento reduzido para poucos minutos. Associado a tudo isto, ainda demanda o fato de que está técnica possibilita a produção de materiais em escala de laboratório elevada.

A literatura reporta a produção de nanoferritas em escala variada desde 2g até 200g/batelada de reação para diferentes aplicações (DANTAS, 2014; SILVA *et al.*, 2012; VIEIRA, 2013). Para este fim, foi desenvolvido um reator para uso na reação de combustão que permite a obtenção de vários produtos cerâmicos em

diferentes capacidades de produção (COSTA, 2012), o que torna sem dúvida está técnica extremamente promissora para produção de materiais em escala de laboratório e industrial, incluindo as ferritas Mn-Zn.

### **2.2.3.1 Reação de combustão**

A reação de combustão tem como base a técnica que deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, e um combustível, como agente redutor (COSTA, 2009).

Os nitratos metálicos, fonte de cátions para a formação do óxido metálico, reagem com o combustível redutor, geralmente glicina, de maneira rápida, exotérmica e auto-sustentável. A reação exotérmica entra geralmente em ignição a uma temperatura inferior à temperatura de formação de fase alcançada pelo método de calcinação convencional. O resultado é usualmente um produto seco, cristalino, e geralmente com aspecto aglomerado poroso altamente friável (flocos porosos) (JAIN, 1981).

Os principais parâmetros de combustão, reportados por diversos autores, que têm sido investigados são: tipo de chama, temperatura, gases gerados, atmosfera, razão combustível-oxidante, composição química e pureza dos reagentes precursores (TONIOLO, 2005).

A temperatura da chama produzida pela combustão depende da força redutora do combustível e da quantidade de gases que se forma. Estas condições influenciam as características do pó produzido. Temperaturas elevadas favorecem a cristalização e sintetização das partículas do pó e quanto maior a quantidade de gases gerados maior será a dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sintetização e cristalização e formação da fase desejada o que requer mais oxigênio da atmosfera para combustão (FUMO, 1996).

A razão composicional do combustível e do oxidante é considerada um dos parâmetros mais importantes na determinação das propriedades dos pós-sintetizados obtidos por combustão (DESHPANDE, 2005). As propriedades do produto, tais como tamanho de cristalito, área superficial, morfologia, fase, grau e

natureza da aglomeração, são geralmente controladas pelo ajuste da razão combustível-oxidante.

Em relação a síntese da ferrita Mn-Zn por reação de combustão já foi reportada em por diversos autores (SANTOS *et al.*, 2012; DINIZ *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015), contudo como cada sistema cerâmico possui uma característica peculiar, a produção em escala de batelada de 200g por reação de combustão da ferrita mista Mn-Zn, monofásica é um novo desafio. Isso não é fácil de ser obtido e vem exigindo muito esforço e dedicação para o desenvolvimento da reprodutibilidade destes materiais em escala piloto (bateladas) mediante a síntese de reação de combustão que atendam a característica adequada para uma determinada aplicação tecnológica, como exemplo, absorvedores de radiação eletromagnética.

### 2.3 Estado da arte

Nos últimos anos a literatura reporta a utilização e as respostas eletromagnéticas de ferritas do tipo espinélio como materiais absorvedores de radiação eletromagnética, a Figura 9 ilustra o gráfico estatístico do número de publicações referentes a aplicação das ferritas mistas na aplicação dos MARES a partir do ano de 2010, extraído do banco de dados do *Sciencedirect*.

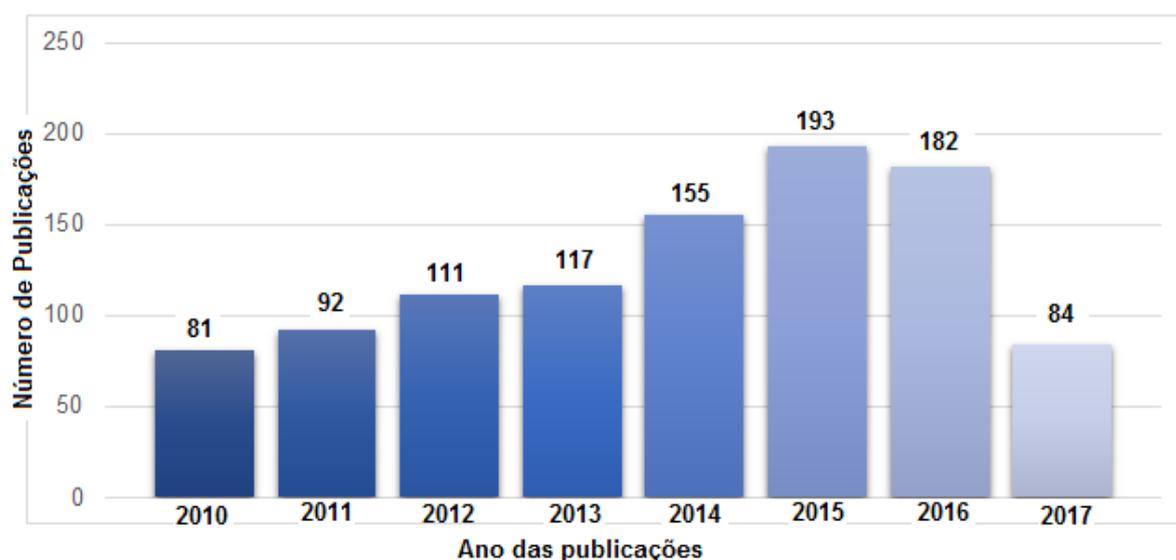


Figura 9 - Gráfico estatístico do número de publicações referentes a aplicação das ferritas mistas na aplicação dos MARES.

Dentre estas publicações podem-se destacar os autores que utilizaram a ferrita Mn-Zn como centro absorvedor, entre eles estão:

Jie, *et al.*, (2010) estudaram as propriedades eletromagnéticas das ferritas Mn-Zn com composição  $Mn_{0,3}Zn_{0,7}Fe_{2-x}Dy_xO_4$  dopando com  $Dy^{3+}$  e ( $x = 0; 0,01; 0,02; 0,03$  e  $0,04$ ). Foram preparados pela forma convencional em moinho de bolas moída com água ionizada durante 8 h. Após secagem, a mistura de óxido de pó foi homogeneizada e calcinada a  $1150^\circ C$  durante 5 h. As propriedades magnéticas e elétricas foram medidas nas faixas de 2 GHz a 18 GHz. Foi observado que as propriedades eletromagnéticas da ferrita Mn-Zn foi significativamente reforçada por substituição parcial dos íons de  $Dy^{3+}$  para os sítios de  $Fe^{3+}$ , a composição que apresentou melhor desempenho eletromagnético foi a  $Mn_{0,3}Zn_{0,7}Fe_{1,97}Dy_{0,03}O_4$  obtendo o valor de -20,5 dB na frequência de 12GHz indicando o potencial da utilização da ferrita como absorvedor.

Zhang, *et al.* (2010), analisaram as propriedades de absorção das micro-ondas de ferritas Mn-Zn incorporados em argamassa e fumo de sílica, com o objetivo de ajustar a permissividade dos materiais da superfície com a do material absorvente à base de cimento e assim atingir a adaptação de impedância. Foram utilizados dois tipos de absorventes de micro-ondas: o primeiro com uma única camada absorvente de micro-ondas composto de ferrita Mn-Zn, e o segundo composto de dupla camada absorvente de micro-ondas composto de argamassa de fumo de sílica como a camada superficial e 30 % de ferrita Mn-Zn como a camada de perda. Foi observado que o projeto de estrutura de camada dupla teve melhor desempenho de propriedade de absorção, devido ao jogo de impedância dos materiais com valor de -15 dB em uma frequência de 12,0 GHz.

Gama, *et al.*, (2011) avaliaram as propriedades eletromagnética de ferritas Mn-Zn com composição  $Mn_{0,66}Zn_{0,34}Fe_2O_4$  incorporados em borracha de silicone por mistura mecânica. As frações de volume da ferrita na matriz de silicone foram de valores:  $(fv) = 0; 0,10; 0,37$  0.15; 0.20 e 0,27. As propriedades magnéticas e elétricas foram medidas nas faixas de frequências de 2 GHz a 18 GHz. Foi observado que a permeabilidade complexa e os espectros de permissividade aumentaram diretamente com o aumento da fração em volume de ferrita. Em relação a perda de reflexão observou-se valores mínimos e máximos das amostra apresentando fração em volume  $(fv) = 0,10$  da ferrita Mn-Zn de - 5dB na frequência de 13GHz e para  $(fv) = 0,20$  foi de -35dB na frequência de 9GHz, respectivamente.

Fazio, *et al.*, (2011) estudaram as propriedades eletromagnéticas das ferritas Mn-Zn com composição  $Li_{0,5x}Mn_{0,4}Zn_{0,6-x}Fe_{2+0,5x}O_4$  com ( $0 \leq x \leq 0.4$ ), foram

sintetizados pelo método convencional de mistura de óxidos. Foi observado através dos resultados que a inclusão de lítio aumentou os valores da permeabilidade real (acima de 1 MHz), enquanto que a frequência de ressonância natural se deslocou para valores mais baixos quando a fração de lítio aumentou. Os autores mostraram com os resultados que a ferrita com as composições em estudo apresentaram boas propriedades eletromagnéticas como absorventes na faixa de micro-ondas de 1 MHz - 1 GHz.

Tong, *et al.*, (2012) investigaram as propriedades eletromagnéticas e comportamentos de absorção de micro-ondas das ferritas MnZn com composição  $\text{Ni}_{0,5x}\text{Mn}_{0,5-0,5x}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  dopada com  $\text{Ni}^{2+}$  com  $x = 0,24$  e incorporadas numa matriz polimérica. Foi observado através dos resultados que a perda de reflexão máxima estimada foi de -32 dB na faixa de frequência de 2,3 GHz, os autores afirmaram que a substituição de Ni para Mn em ferritas MnZn é benéfica no fabrico de absorventes de micro-ondas na gama de frequências GHz, devido às características melhoradas como perdas eletromagnéticas.

Gama, *et al.*, (2013) realizaram um estudo envolvendo a avaliação do comportamentos magnético de permeabilidade e permissividade dielétrica de um material absorvedor com diferentes teores de ferrita MnZn, incorporados a borracha de silicone, na faixa de frequência de 2 a 18 GHz. Os teores de ferrita em MnZn no silicone foram 30, 40, 50, 60 e 70% em concentração de peso. Foi observado que as perdas dielétricas ( $\epsilon''$ ) aumentaram com a concentração de carga e frequência, este comportamento foi mais acentuado para as frações de massa superior a 60% o que sugere que a perda de energia processada durante a oscilação do dipolo, sob a influência da onda eletromagnética, são mais significativas para frequências mais altas. Em relação a permeabilidade real ( $\mu'$ ) valores que apresentaram um ligeiro aumento da carga magnética com a concentração da ferrita. Por exemplo, a 2 GHz, a  $\mu'$  foi igual a 1,2 e 1,6 para as amostras com 30 e 70% de ferrita de MnZn, respectivamente.

Jie, *et al.*, (2013) analisaram as propriedades eletromagnética de ferritas Mn-Zn com composição  $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintetizadas pelo método sol-gel e incorporados em resina epóxi por mistura mecânica. As proporções em peso de ferrita para a resina epóxi foram de 1: 200; 01:20; 03:20; 05:20; 07:20; e 9:20. As propriedades magnéticas e elétricas foram medidas nas faixas de frequências de 10 MHz a 1GHz. Foi observado através dos resultados que as perdas de reflexão com o valor máximo

e mínimo de -16 dB e -14dB na frequência de 800 MHz para a amostra com proporção de 9:20 e 1:200, respectivamente. Os autores sugeriram através das respostas eletromagnética dos compósitos em estudo são adequados para a aplicação em baixa faixa de frequência, sendo utilizado como material de absorção para proteger os dispositivos elétricos, por exemplo.

Wang, *et al.*, (2014) avaliaram as propriedades eletromagnética de ferritas Mn-Zn com composição  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0,2, 0,5$  e  $0,8$ ) sintetizadas pelo método sol-gel e incorporados em resina epóxi por mistura mecânica. As propriedades magnéticas e elétricas foram medidas nas faixas de frequências de 10 MHz a 1GHz. Foi observado em relação a perda de reflexão, um valor máximo de -17dB para composição  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  e de valor mínimo de -15dB para composição  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  na frequência de 800MHz. Os autores propuseram que os compósitos preparados poderiam potencialmente serem aplicados no campo de absorção de micro-ondas eletromagnética devido à perda de reflexão atuar em banda de baixa frequência (10 MHz a 1 GHz).

Sukanta, *et al.*, (2015) avaliaram as propriedades de absorção de micro-ondas em frequência na banda-X de  $Me_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  (Me = Co, Mn e Ni), foram sintetizados pelo método sol-gel. O estudo se destaca pelo desenvolvimento de uma camada única e dupla camada composta materiais usando ferritas, dióxido de titânio e matriz de epóxi. Foi observado através dos resultados que o valor de perda de reflexão medido de camada única de ferrita NiZn atingiu o valor de -11,2 dB na frequência de 12,05 GHz. Considerando que, valor da perda de reflexo de dupla camada de ferrita Co-Zn/  $TiO_2$  atingiu o valor de -24,3 dB na frequência de 12,02 GHz. Em relação a dupla camada de ferrita MnZn /  $TiO_2$  atingiu os valores de pico de perda de reflexão de -11,9 dB na frequência de 8,9 GHz e -22,93 dB na frequência de 11,98 GHz. O resultado mostrou que a propriedade de absorção de micro-ondas e a largura de banda de absorção de dupla camada absorvente foi encontrada para melhorar em comparação com uma única camada.

You, *et al.*, (2015) avaliaram as propriedades eletromagnética de ferritas Mn-Zn com calcinadas em temperatura de 600°C por 30 minutos. As propriedades magnéticas e elétricas foram medidas nas faixas de frequências de 1GHz a 18GHz. Foi observado em relação a perda de reflexão, a menor perda de reflexo de -47,6 dB foi obtida em 13,2 GHz com 1,85 milímetros de espessura absorvente. Este trabalho

propõe uma maneira simples de fazer um bom material de absorção de micro-ondas eletromagnética a partir do precursor pré-sinterizado de ferrite Mn-Zn.

De acordo com Wang *et al.* (2015) o objetivo foi investigar as propriedades eletromagnéticas dos compósitos obtidos por polimerização in-situ de polianilina (PANI) e a ferrita  $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (obtida pelo método de co-precipitação), com variação na proporção dos constituintes, de 3:1; 2:1;1:1;1:2;1:3, respectivamente. Foram caracterizados por DR-X, FTIR, TG, MEV, medidas magnéticas e medidas de permeabilidade/permisividade complexas pelo método de linha co-axial. As propriedades de absorção eletromagnéticas dos compósitos são melhoradas e atribuídas principalmente à perda dielétrica, perda magnética, bem como a melhor combinação de impedância. Particularmente, o pico de perda de reflexão forte pode ser obtida com R L de -41 dB a 12,8 GHz, sob uma espessura de 2,6 mm (compósito 1:2). Mais importante ainda, a largura de banda de absorção superior a -10 dB pode chegar a 5 GHz. Os resultados indicam que a combinação de polímeros condutores e partículas magnéticas permitem que os novos materiais híbridos para ser usado como leves e de alta eficiência materiais de absorção de ondas eletromagnéticas.

Angadi *et al.*, (2016) estudaram as propriedades eletromagnéticas das ferritas Mn-Zn com composição  $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Sm}_x\text{Gd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$  ( $x = y = 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$  e  $0,05$ ) foram sintetizados por reação de combustão. As análises eletromagnéticas foram realizadas numa faixa de frequência de 1 GHz a 5 GHz. A dependência da frequência da parte real e imaginária da permisividade ( $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ) em temperatura ambiente para todas as amostras ao longo da gama de frequências em estudo, se mostraram relativamente constante ao com valor máximo da constante dielétrica de 9,25 observado a partir da amostra  $x = y = 0,05$ . Os estudos das propriedades eletromagnéticas indicaram claramente que os materiais são promissores para o uso em dispositivos de micro-ondas, ou seja, na banda L (1-2 GHz) e da banda S (2-4 GHz).

Assim de acordo com esse contexto percebe-se a importância e a utilização promissora da ferrita Mn-Zn na área de Absorvedores de Radiação Eletromagnética. Desta forma, a evolução da tecnologia de produção desses materiais absorvedores está relacionada diretamente com o estudo dos materiais, e exploração de técnicas para desenvolver um absorvedor com qualidades de absorção da radiação eletromagnética, para uma faixa cada vez mais ampla do espectro.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para a síntese das nanoferritas de Mn-Zn foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Reagentes utilizados para a obtenção das nanopartículas da ferrita Mn-Zn.

Reagentes	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/mol)	Pureza (%)
Nitrato de manganês hexahidratado	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	287,04	99
Nitrato de zinco hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	148,73	98
Nitrato de ferro nonohidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	808,00	99
Glicina	$C_2H_5(NO_2)_2$	60,06	98

#### 3.2 Métodos

A metodologia foi dividida em duas etapas a primeira referente à síntese da ferrita utilizada como centro absorvedor e a segunda referente à preparação do compósito da ferrita incorporada ao silicone.

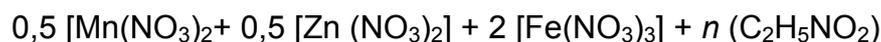
##### 3.2.1 ETAPA I – Síntese de Ferrita Mn-Zn obtidas por reação de combustão

Para a síntese das ferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  com ( $x= 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) foram utilizados os reagentes de elevada pureza (nitratos) e como combustível a glicina. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos (JAIN *et al.*, 1981), de forma que se estabeleça a estequiometria da fase do interesse. A mistura redox de nitratos metálicos e combustível foi submetida ao aquecimento direto num reator e recipiente, com capacidade de produção de 200g/bateladas do produto (COSTA *et al.*, 2012) até a ignição e combustão ocorrer, ilustrado na Figura 10.



Figura 10- Recipiente e reator utilizado para a obtenção de ferritas Mn-Zn por reação de combustão.

Para determinar a quantidade em moles da glicina em cada composição, usar-se-á a composição de  $x = 0,5$  como exemplo, resultando na ferrita com a fórmula química  $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , considerando as seguintes valências: carbono,  $C=+4$ , hidrogênio,  $H = +1$ , níquel,  $Mn = +2$ , zinco,  $Zn = +2$ , oxigênio,  $O = - 2$ , ferro,  $Fe=+3$  e nitrogênio  $N = 0$ .



$$0,5 [(- 10)] + 0,5 [(- 10)] + 2 [(- 15 )] + n (+ 9) = 0$$

$$- 40 = - n (+ 9)$$

$$n = 40/9$$

$$n = 4,4444 \text{ moles de glicina}$$

Para determinação da quantidade estequiométrica (em gramas) da glicina e dos reagentes, multiplicou-se a quantidade (em mol), dos reagentes, por suas respectivas massas moleculares.

- Para a glicina:

$$m = n \times MA = 4,444 \text{ mol} \times 75,07 \text{ g/mol} = 333,611 \text{ g}$$

- Para os nitratos:

$$m \text{ Nitrato de manganês} = 0,5 \text{ mol} \times MA = 0,5 \text{ mol} \times 287,04 \text{ g/mol} = 143,52 \text{ g}$$

$$m \text{ Nitrato de zinco} = 0,5 \text{ mol} \times MA = 0,5 \text{ mol} \times 297,47 \text{ g/mol} = 148,735 \text{ g}$$

$$m \text{ Nitrato de ferro} = 2,0 \text{ mol} \times MA = 2,0 \text{ mol} \times 404,00 \text{ g/mol} = 808,000 \text{ g}$$

$$\text{Total de reagentes (nitratos + glicina)} = 1.433,86 \text{ g}$$

Após a obtenção das amostras, na forma de flocos porosos, estas foram desaglomeradas em peneira ABNT malha 325 (abertura  $45 \mu\text{m}$ ) e submetidos à caracterização. Os cálculos estequiométricos dos outros sistemas encontram-se no APÊNDICE I.

### 3.2.2 ETAPA II – Preparação dos Compósitos

Para a preparação dos compósitos, as nanoferritas foram incorporadas na matriz de silicone manualmente em uma proporção mássica 1:2, respectivamente. Em seguida, a mistura foi colocada em um banho ultrassônico, modelo UtraCleaner 1450A, marca Unique®, por 20 minutos. Logo após, foi adicionado o agente de cura B em concentração de 1% em massa (2g), conforme recomendação do fabricante. A mistura em solução foi vertida no molde em inox com as seguintes medidas, diâmetro externo 7mm, diâmetro interno 3mm e altura 10mm, como ilustrado na Figura 11, e colocado em estufa por 24 horas em temperatura ambiente (Menezes, 2015).



Figura 11 - Molde em inox utilizado para confecção dos corpos de prova para as caracterizações eletromagnéticas.

## 3.3 Caracterizações

### 3.3.1. Difração de raios X - DRX

As amostras resultantes da síntese e dos compósitos foram caracterizadas por difração de raios X utilizando um difratômetro de raios X BRUKER modelo D2 Phaser, (radiação Cu K) e tensão de 40 kV e 30 mA de corrente. O tamanho de cristalito foi calculado a partir do *software* DIFFRAC.EVA com base na linha de alargamento de raios-X (d101) mediante a deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer (KLUNG,1962). A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa.

### 3.3.2. Refinamento por Rietveld – TOPAS

De posse dos dados de difração de raios X foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld (RIETVELD,1967), usando o programa DIFFRAC TOPAS, sendo possível assim, determinar a quantidade de cada fase presente na amostra de Mn-Zn.

O padrão de difração de um material policristalino pode ser pensado como uma coletânea de reflexões, cada um tendo uma altura de pico, posição do pico, largura, e a área integrada é proporcional à intensidade de Bragg  $I_K$ , onde K corresponde ao índice de Miller da reflexão h,k,l. A variável  $I_K$  é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura,  $|FK|^2$ . O método Rietveld (RIETVELD, 1967) tem a particularidade de resolver picos sobrepostos e para isso é necessário que se tenha primeiramente um modelo de partida. O método Rietveld, portanto se constitui um refinamento de estrutura.

Tipicamente, muitas reflexões Bragg contribuem para a intensidade  $y_i$ , observado a qualquer ponto escolhido, i, no padrão de difração. As intensidades calculadas  $y_{ci}$  são feitas a partir dos valores calculados de  $FK$  a partir de um modelo de estrutura pela soma das contribuições calculadas das reflexões vizinhas Bragg mais o “background”, conforme a Equação 6:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A S_r E + y_{bi}, \quad (6)$$

Sendo:

s o fator de escala;

K representa os índices de Miller, h,k,l, para uma reflexão Bragg,

LK contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade,

$\Phi$  a função perfil da reflexão,

$P_K$  a função orientação preferencial,

A o fator de absorção,

$S_r$  o fator de rugosidade da superfície,

E o fator de extinção,

$F_K$  o fator de estrutura para o K-ésimo reflexão Bragg,

$y_{bi}$  a intensidade do “background” para o i-ésimo ponto.

O refinamento de estrutura está baseado na minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e observada para cada ponto do padrão de difração. Este método necessita previamente da estrutura cristalina para todas as fases envolvidas na mistura. O erro residual a ser minimizado é dado por Equação 7:

$$S_y = \sum_i w_i (I_{Obs} - I_{Calc})^2, \quad (7)$$

Onde  $I_{obs}$  e  $I_{calc}$  são as intensidades observadas e calculadas para cada passo, respectivamente e  $w_i = 1/I_{obs}$ .

### 3.3.3 *Análise química por fluorescência de raios-X por energia dispersiva – EDX*

O espectrômetro de fluorescência de raios X é um instrumento que determina quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos. A análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras foi determinado por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

### 3.3.4 *Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros de FTIR das amostras estudadas foram coletados em forma de pó e compósito, usando um espectrômetro Vertex 70 – Bruker, em comprimento de onda entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características do espinélio obtido por reação de combustão. A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para testar a identidade dos compostos, dando informações estruturais sobre as bandas dos agrupamentos da molécula. A presença de bandas localizadas na região de um comprimento de onda indica o tipo de ligação presente na estrutura de uma molécula.

### 3.3.5 *Picnometria de Hélio*

A análise da densidade das amostras foi realizada em um aparelho Upyc 1200e v5. 04 Pycnometer, Quantachrome Corporation, operando com gás hélio (He)

do LABSMAC/UFCG. O preparo da amostra consistiu em pesagem da amostra em uma quantidade aproximadamente de 2,0 g e em seguida colocada em uma estufa a 100°C por 12 horas de modo que se retire a umidade da amostra. Depois de seca a amostra foi colocada numa célula metálica (porta-amostra) pesada novamente e analisada. Portanto a média da leitura das densidades próximas entre elas após o ensaio que correspondem a 10 corridas ou varreduras, fornece o valor da densidade real da amostra em estudo.

### 3.3.6 *Análise Textural por adsorção de nitrogênio - BET*

A determinação da área superficial foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica das amostras sintetizadas. Foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200, marca Micromeritics. Esta técnica também será usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação 8 (REED, 1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (8)$$

Onde,  $D_{BET}$  é diâmetro médio equivalente (nm),  $S_{BET}$  é área superficial determinada pelo método BET ( $m^2/g$ ),  $\rho$  é densidade teórica ( $g/cm^3$ ) e 6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade. A densidade teórica ( $\rho$ ) utilizada foi de  $5,13 g/cm^3$  para ferrita de Mn-Zn, obtida de acordo com a ficha cristalográfica JCPDF 89-7554 do pacote de dados do programa da Shimadzu.

### 3.3.7 *Distribuição Granulométrica (DG)*

Foi utilizado também o equipamento que se mede a granulometria na faixa de 0,3 nm a 8  $\mu m$  no analisador de nanopartículas SZ-100 series (HORIBA Scientific). O SZ-100 utiliza a técnica de dispersão dinâmica da luz para determinar o tamanho das partículas. Espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorre através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado.

### 3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Os aspectos morfológicos das amostras de ferritas foram analisados pelo método de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca SHIMADZU, modelo Superscan SS-500.

### 3.3.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

O tamanho e a morfologia das partículas e/ou aglomerados também foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os pós foram dispersos em álcool isopropílico e desaglomerados por ultra-som. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre uma tela de cobre, revestida por um filme polimérico (FORMVAR), que foi seca à temperatura ambiente durante 24 horas, seguida por deposição de carbono. Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo EM420 (voltagem de 120kv). As imagens foram feitas em campo claro, e informações da estrutura foram obtidas usando-se padrão de difração e confrontadas com os difratogramas de raios-X.

### 3.3.10 Microscopia de Força Atômica – AFM

Através da Microscópio de Força atômica foi realizado a análise de Microscopia por Modulação de Força, marca Agilent, modelo Kaysight SPM 5420. Este equipamento utiliza uma sonda constituída por uma ponta em forma de pirâmide invertida com dimensões nanométricas posicionada na extremidade livre de uma viga cantilever de dimensões micrométricas de rigidez moderada (2.5 kN/m) e frequência natural de 75 kHz, que por sua vez, é posicionada em um *scanner* de acionamento piezelétrico. A sonda mantém contato direto com a amostra e realiza varredura num quadrante de 15 a 20  $\mu\text{m}$  de aresta e com 1024 pixels de resolução, durante a qual é obtida a topografia da superfície da amostra pelo ajuste de cota do *scanner* onde está posicionada a sonda. Concomitantemente à varredura, a viga cantilever sofre uma oscilação forçada de cerca 30 Hz aplicada pelo *scanner* enquanto ela mantém contato permanente com a amostra, de modo que o amortecimento provocado pela rigidez da amostra fornece os dados (na forma de potencial elétrico) sobre a dispersão das partículas de nanoferritas no interior do material compósito.

### 3.3.11 Caracterização Magnética

A caracterização magnética foi feita utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), modelo 7404 da Lake Shore, com campo magnético máximo aplicado de 13700 G à temperatura ambiente. As características magnéticas tais como: magnetização de saturação ( $M_s$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ ) foram obtidos a partir do gráfico das histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano.

### 3.3.12 Análise Eletromagnética

Para obtenção dos dados necessários para caracterização eletromagnética das ferritas foram utilizados dois equipamentos: um analisador de impedância e um analisador de redes. A ferrita MnZn foi colocada no porta-amostra e submetida as medidas do parâmetro S. A partir dessas medidas foram calculados os valores de permeabilidade e permissividade complexas para baixas e altas frequências, obtidas, respectivamente, pelos métodos de impedância e de transmissão/reflexão.

As medidas na faixa de frequência de 40 MHz a 110 MHz foram realizadas com o analisador de impedância Agilent, modelo 4294A (Figura 12). Este analisador foi calibrado com o conjunto de calibração Agilent, modelo 85054D, utilizando o método SOL (*Short-Open-Load*), que utiliza padrões em curto, aberto e carga (CHEN, *et al.*, 2004).



Figura 12 - Analisador de Impedância Agilent modelo 4294A com adaptador (Zanella, 2013).

Na faixa de frequência entre 100 MHz e 10 GHz, foi utilizado um analisador de redes programável (*Performance Network Analyzer – PNA*) da Agilent, modelo

N5231A (Figura 13). As medidas dos parâmetros S serão realizadas utilizando duas portas do PNA. Para conectar os cabos ao porta-amostra coaxial, será utilizado um adaptador do padrão SMA para o padrão tipo N. Este porta-amostra possui as dimensões de 3,04 mm de diâmetro interno e 7 mm de diâmetro externo. O conjunto de calibração utilizado foi o Agilent 85052D, seguindo o método SOLT (*Short-Open-Load-Through*) que, semelhante ao método SOL, utiliza padrões em curto, aberto e carga. A calibração para o padrão direto (*Through*) foi realizada conectando os cabos e o porta-amostra vazio, fazendo assim uma linha direta entre as duas portas (DE LIMA, 2013).

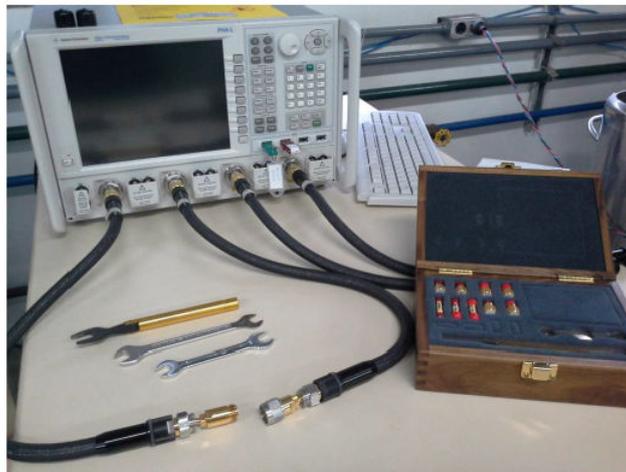


Figura 13 - PNA utilizado para medidas das propriedades eletromagnéticas (Zanella, 2013).

De acordo com a teoria de linha de transmissão, a perda por reflexão (RL) pode ser calculada a partir do valor de impedância do material,  $Z_{in}$ , e da impedância característica do ar,  $Z_0^{ar}$ . A impedância do material é calculada com base na permissividade e permeabilidade relativa complexa, conforme a equação (COLLIN, 2001):

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r^*}{\epsilon_r^*}} \tanh \left[ j \left( \frac{\omega \cdot d}{c} \right) \sqrt{\mu_r^* \epsilon_r^*} \right]. \quad (9)$$

Desta maneira, a refletividade é calculada em decibéis utilizando-se a equação:

$$RL = 20 \log_{10} \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|. \quad (10)$$

### 3.4 Códigos das amostras

A Tabela 6 ilustra os códigos das amostras avaliadas neste trabalho e suas respectivas composições.

Tabela 6 - Códigos das amostras de ferritas Mn-Zn sintetizados por reação de combustão

Códigos	Composição
Mn	$MnFe_2O_4$
Mn06	$Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$
Mn05	$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$
Mn03	$Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$
C0	$MnFe_2O_4$ + silicone
C06	$Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ + silicone
C05	$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ + silicone
C03	$Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ + silicone

### 3.5 Fluxograma

A Figura 14 ilustra o fluxograma da metodologia utilizada.

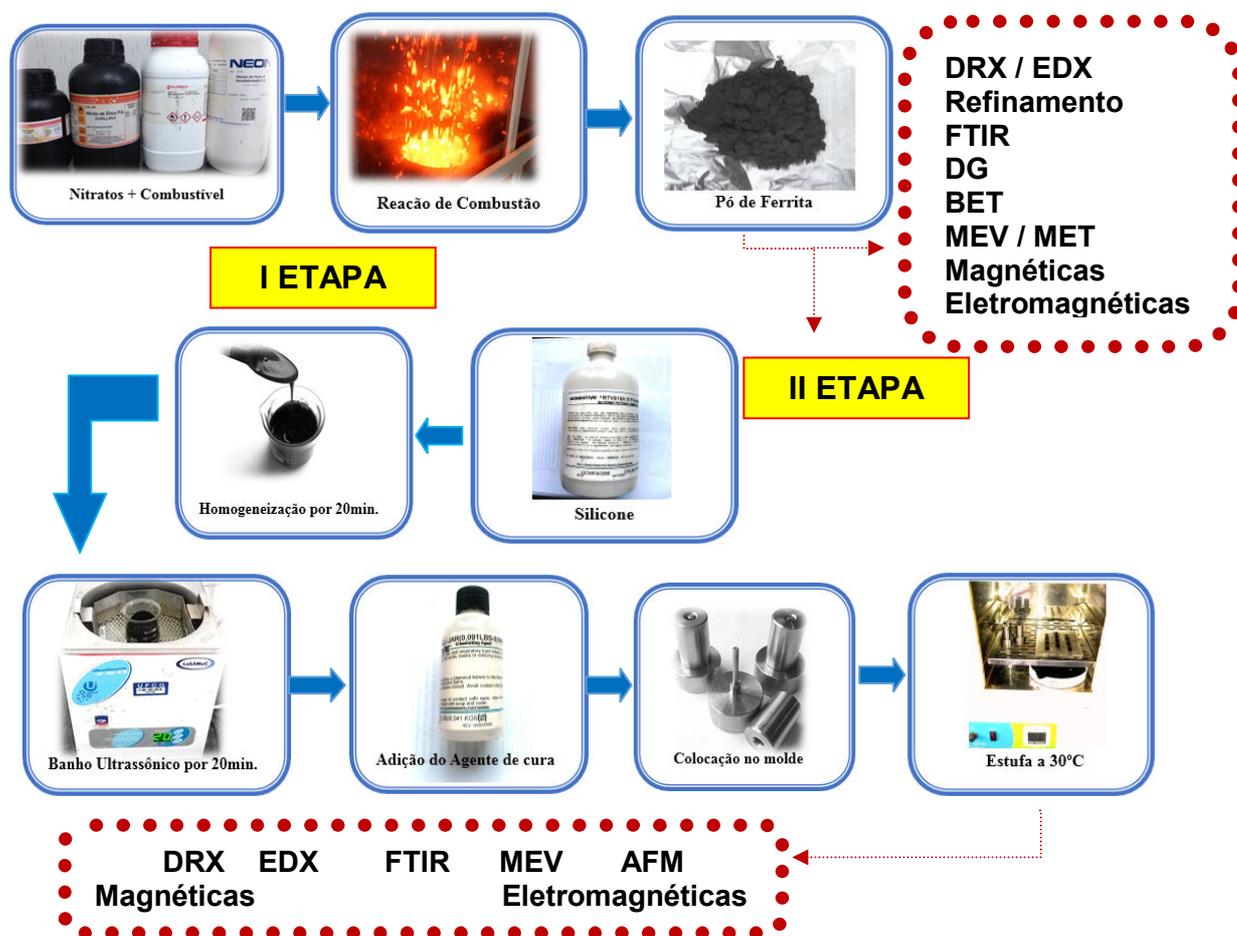


Figura 14 – Fluxograma da metodologia.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 15 são apresentados os difratogramas de raios X, em triplicata, das ferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) obtidas por reação de combustão em grande escala. Pode-se observar a partir da Figura 15, a formação da fase única cúbica do espinélio inverso da ferrita simples de  $MnFe_2O_4$  e mista Mn-Zn identificada mediante as fichas cristalográficas JCPDF 74-2403 e JCPDF 89-7556 (ANEXO I), respectivamente.

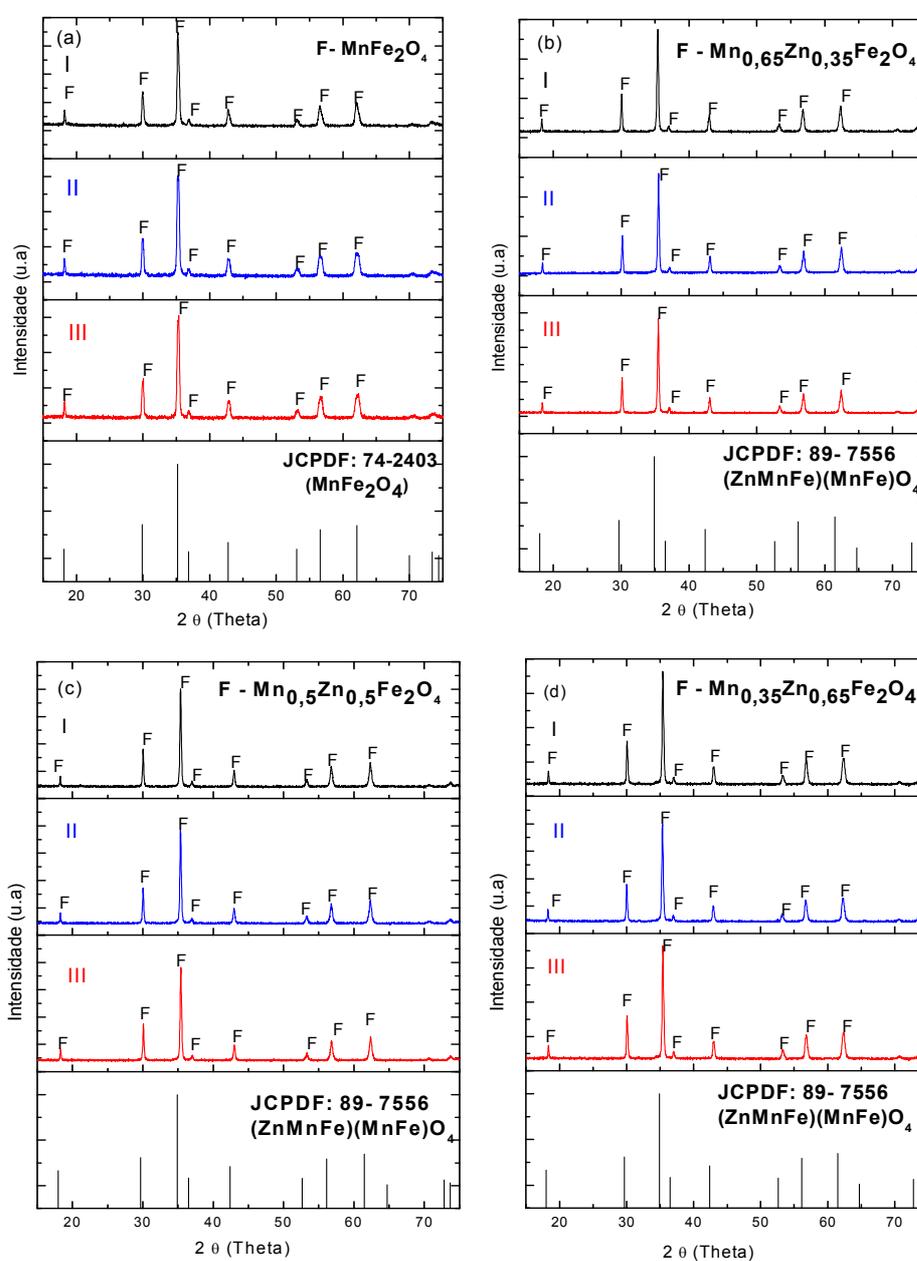


Figura 15 - Difratogramas de raios x das amostras Mn (a), Mn06 (b), Mn05 (c) e Mn03 (d).

A obtenção da fase da ferrita Mn-Zn é relatada por diversos autores (Gimenes *et al.*, 2012; Zapata, *et al.*, 2013; Ebrahimi *et al.*, 2014) usando diferentes métodos de síntese, porém sempre com a presença de segunda fase da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Os autores relacionaram a presença da segunda fase da hematita na estrutura das ferritas de MnZn à perda preferencial de um ou mais dos cátions  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  durante o tratamento térmico.

Contudo, a obtenção de ferrita Mn-Zn monofásica é um desafio na área científica, vale ressaltar que a síntese de combustão em escala de laboratório de 2g/reação usando glicina em condições específicas da síntese já foi relatada monofásica por Santos *et al.* (2010). Porém, diferentemente do relatado por Santos *et al.* (2010), neste trabalho a obtenção da fase da ferrita Mn-Zn monofásica, foi obtida em um reator com produção de 200g de produto/batelada, o que é totalmente inédito devido o produto resultar em características estruturais e morfológicas diferenciadas.

A obtenção dos sistemas em grande quantidade monofásicos pode ser atribuída a dois fatores:

- I. Ao fato de que possivelmente não houve a mudança do estado de ionização dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  para  $\text{Mn}^{3+}$  devido a rapidez que a reação ocorre não permitindo a oxidação. Esses íons possuem raios iônicos diferentes (0,83 e 0,645 Å, respectivamente), então se estivesse ocorrido mudança no estado de ionização de 2+ para 3+, o raio iônico diminuiria, a coordenação seria 6, e isto contribuiria para formação de defeitos eletrônicos na rede, tipo n, levando possivelmente a formação de segunda fase. Esse mesmo efeito foi observado por PAIVA (2008).
- II. A quantidade de reagente total de 1,5 kg utilizada para as reações que possibilitam a geração de um grande volume de gases de combustão, os quais criam uma atmosfera redutora e ao mesmo tempo impedem a entrada de grande volume de oxigênio atmosférico, fazendo com que não ocorra a mudança no estado de ionização do íon  $\text{Mn}^{2+}$ .

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados da cristalinidade e do tamanho médio de cristalito para a reflexão de primeira ordem (intensidade 100) correspondendo à família de planos {113} do espinélio.

Tabela 7- Cristalinidade, tamanho médio de cristalito para família de planos {113}, calculada a partir dos difratogramas de raios X.

<b>Amostras</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
Mn	87 ± 1,4	24 ± 0,6
Mn06	85 ± 1,6	36 ± 1,2
Mn05	84 ± 1,8	34 ± 1,5
Mn03	82 ± 0,8	32 ± 0,9

Pode-se observar mediante os resultados dispostos na Tabela 7, em relação aos valores de cristalinidade, que a amostra Mn03 ( $x = 0,65$  mol de  $Zn^{2+}$ ) apresentou uma menor cristalinidade quando comparado com as demais amostras, foi calculado uma diminuição do valor de cristalinidade de aproximadamente de 3% quando comparado as amostras Mn03 com Mn06, demonstrando que o aumento do zinco proporcionou uma leve diminuição no valor da cristalinidade. Esse comportamento está relacionado com uma possível diminuição da temperatura da chama de combustão à medida que o teor de  $Zn^{2+}$  foi aumentado no sistema. A amostra que apresentou maior valor de cristalinidade foi a amostra Mn, ou seja, a única dentre as amostras em estudo que não possui o  $Zn^{2+}$  em sua composição.

Em relação aos valores de tamanho médio de cristalito, verifica-se que a amostra Mn03, que contém o maior teor de zinco em sua composição, apresentou o menor tamanho de cristalito, indicando como reportado que a presença do Zn tende a possivelmente reduzir a temperatura de combustão e com isso favorecendo ao não crescimento dos cristais.

Na Tabela 8 encontram-se os valores da densidade teórica identificada a partir das fichas padrões JCPDF (APÊNDICE II) e densidade experimental identificada a partir do ensaio de picnometria das fases cristalográficas formadas.

Tabela 8- Densidade teórica, experimental e relativa das amostras Mn, Mn06, Mn05 e Mn03.

<b>Amostras</b>	<b>Densidade Teórica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade Experimental (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade Relativa (%)</b>
Mn	4,969	4,280 ± 0,20	86
Mn06	5,092	4,503 ± 0,21	88
Mn05	5,145	5,276 ± 0,56	89
Mn03	5,197	5,315 ± 0,49	97

Através dos resultados dispostos na Tabela 8 pode-se observar que os valores de densidade experimental foram equivalentes aos dados teóricos de acordo com as fichas JCPDF, com densidade relativa máxima de 97% e que a adição do Zn no sistema proporciona um aumento na densidade experimental em torno de 11% comparando as amostras Mn com MnO<sub>3</sub>.

Assim, estes valores reais das densidades confirmam a eficácia do método de síntese por reação de combustão na produção de ferritas em grande escala de produção, de forma que se pode garantir a reprodutibilidade. Com isso é possível ressaltar a formação das fases com a estequiometria pré-estabelecida comprovando os dados reportados nos difratogramas de raios X.

## 4.2 Refinamento de Rietveld

A Figura 16 ilustra o refinamento por Rietveld da mistura de três amostragem de cada composição em estudo. Os pontos experimentais (pontos azuis) foram ajustados a intensidade (linha vermelha) com o programa TOPAS cuja ficha padrão é (ICDD 89-7554 para a ferrita Mn-Zn e ICDD 74-2403 para a ferrita MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

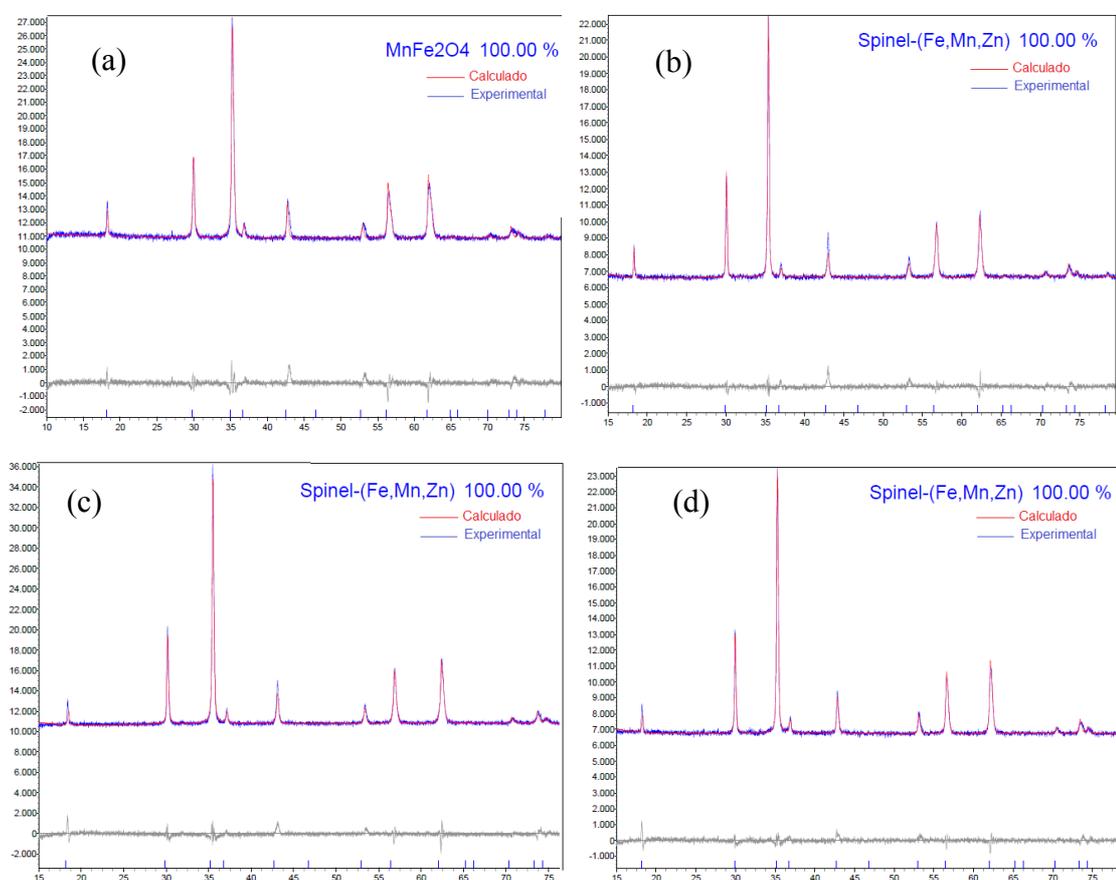


Figura 16 - Difratogramas de raios x com refinamento de Rietveld das amostras Mn (a), Mn06 (b), Mn05 (c) e Mn03 (d).

Mediante os dados de refinamento foi possível observar que, as quantidades de fases, para todas as amostras obtidas por reação de combustão em grande escala, foram de 100%, portanto pode-se concluir que estas apresentaram única fase, comprovando os resultados reportados na análise de DRX.

Os parâmetros estruturais refinados e os fatores que dizem respeito ao progresso, a qualidade do refinamento e a concordância entre o perfil observado e calculado,  $R_{wp}$  e GOF, estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9 – Dados do refinamento de Rietveld das amostras Mn, Mn06, Mn05 e Mn03.

Amostras	$R_{wp}$	Rexp	GOF	Fases (%)	Parâmetros de Rede (Angstrom)
Mn	1,67	0,94	1,76	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -100%	a=b=c=8,498
Mn06	1,61	1,21	1,33	(ZnMnFe)(MnFe)O <sub>4</sub> 100%	a=b=c=8,497
Mn05	1,64	0,94	1,74	(ZnMnFe)(MnFe)O <sub>4</sub> 100%	a=b=c=8,462
Mn03	1,65	1,18	1,39	(ZnMnFe)(MnFe)O <sub>4</sub> 100%	a=b=c=8,455

Com base nos dados do refinamento obtidos pode-se observar que a célula unitária permaneceu com simetria cubica mesmo com a substituição do íon de Mn<sup>2+</sup> por Zn<sup>2+</sup>, o parâmetro de rede obteve uma leve redução na segunda e terceira casa decimal quando é comparado os sistemas entre si, ou seja, o aumento do teor de mols de Zn<sup>2+</sup> diminuiu os valores do parâmetro de rede. Comparando estes resultados com o parâmetro de rede teórico da ferrita (a = b = c = 8,442 (Å) JCPDF 89-7556) observa-se uma redução no parâmetro de rede mais significativa, em torno de aproximadamente 0,15%, para a amostra Mn03. Esta redução pode ser explicada pela substituição dos íons Mn<sup>2+</sup> pelos íons de Fe<sup>2+</sup> nos sítios tetraédricos e octaédricos devido à diferença nos seus raios iônicos, mas observa-se que não foram valores de redução significativos.

Com relação aos indicadores numéricos que serviram de parâmetros de qualidade, tem-se o índice ponderado ( $R_{wp}$ ), que deve ser analisado quando se deseja verificar se o refinamento está convergindo. Se ao longo dos ciclos de refinamento, o valor RWP estiver diminuindo, significa que o refinamento está sendo bem-sucedido. Outro indicador adotado é o índice esperado (Rexp), que mede a

qualidade das intensidades coletadas. Valores de Rwp e Rexp próximos, significa que eles apresentam uma mesma tendência, sendo assim, é possível considerar o refinamento como satisfatório. Por fim, é considerado satisfatório o refinamento cujo *goodness-of-fit* (GOF), valor equivalente da relação entre o Rwp e Rexp, for menor ou próximo ao valor de 1,7 (YOUNG,1993). Assim pode-se considerar a partir desses parâmetros de qualidade que o refinamento realizado nas amostras em estudo foi considerado satisfatório

### 4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

Os espectros vibracionais na região do infravermelho referente das ferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) obtidas por reação de combustão em grande escala, encontram-se ilustrados na Figura 17.

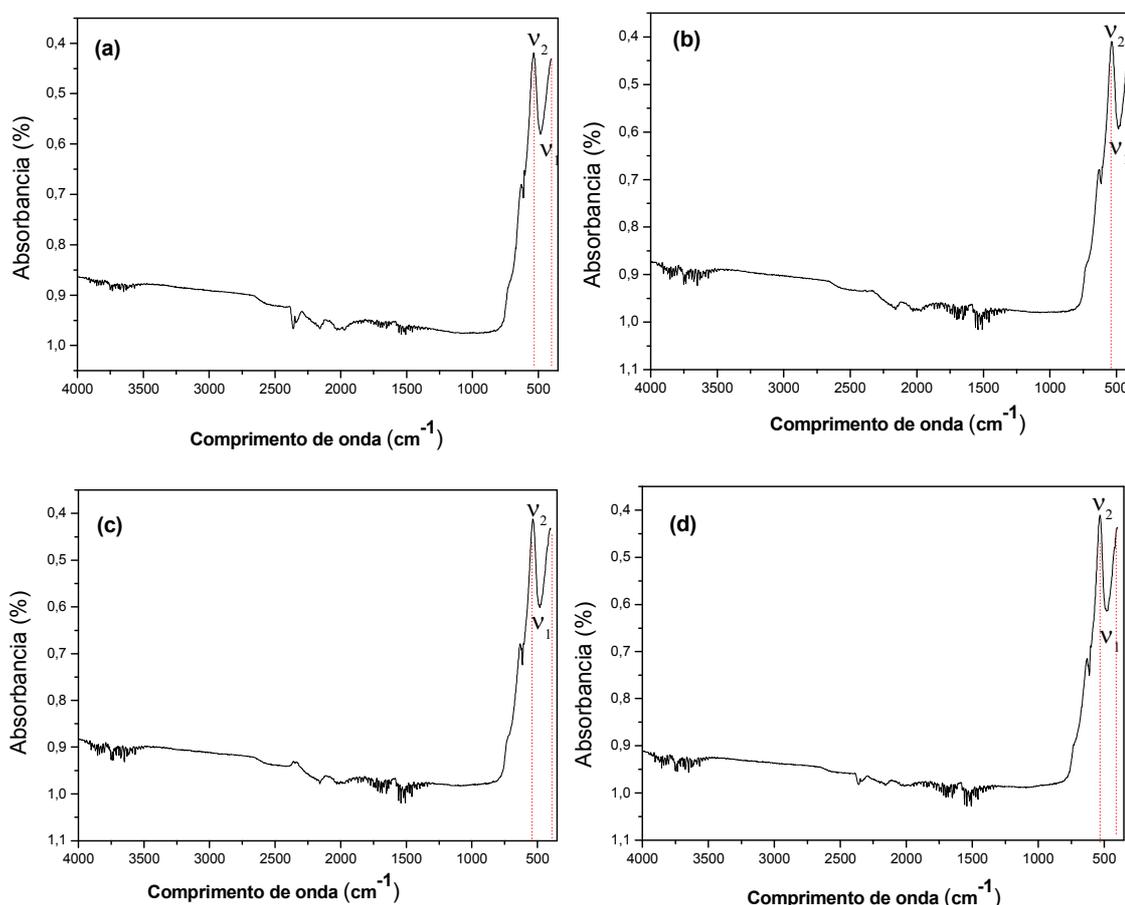


Figura 17 - Espectros na região do infravermelho das amostras Mn (a), Mn06 (b), Mn05 (c) e Mn03 (d).

Como base nos espectros, foi possível observar duas bandas de vibrações dos íons bivalentes e trivalentes nos sítios tetraédricos e octaédricos na região de 590 e 455  $cm^{-1}$  característico da estrutura do espinélio em todas as amostras. A

primeira banda  $\nu_1$  menos intensa correspondente as vibrações nos sítios octaédricos e a segunda banda  $\nu_2$  mais intensa que corresponde as vibrações nos sítios tetraédricos.

A vibração no sítio tetraédrico é mais intensa do que o sítio octaédrico, devido ao comprimento de ligação mais curto nos tetraedros em relação aos octaédricos. Essas bandas foram também observadas em materiais com estrutura de ferritas tipo espinélio por Deligoz *et al.*, 2013 e Melo *et al.*, 2015, na faixa de 590-600  $\text{cm}^{-1}$  quando sintetizaram ferritas magnéticas baseadas em cobalto, níquel, cobre e zinco, utilizando o método de micro-ondas/hidrotermal.

#### 4.4 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

Na Tabela 10 são apresentados os valores teóricos em porcentagem, referentes aos óxidos individuais que constituem a composição estequiométrica em mol, bem como os valores experimentais da análise semi-quantitativa dos óxidos presentes das composições  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) obtidas por reação de combustão em grande escala, respectivamente, determinados por EDX.

Tabela 10- Valores teóricos e experimentais da composição química das amostras Mn, Mn06, Mn05 e Mn03.

Amostras	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	MnO (%)	ZnO (%)
Mn	$72,6 \pm 2,7$	$27,2 \pm 2,5$	-
Teórico	<b>69,25</b>	<b>30,75</b>	-
Mn06	$71,7 \pm 0,6$	$23 \pm 0,4$	$5,3 \pm 0,7$
Teórico	<b>68,16</b>	<b>19,68</b>	<b>12,16</b>
Mn05	$73,5 \pm 0,2$	$19 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,1$
Teórico	<b>67,7</b>	<b>15</b>	<b>17,25</b>
Mn03	$74 \pm 0,2$	$13 \pm 0,2$	$12 \pm 0,2$
Teórico	<b>67,27</b>	<b>10,47</b>	<b>22,28</b>

Observou-se que os percentuais experimentais dos óxidos de MnO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , apresentaram valores próximos aos obtidos teoricamente, indicando que a reação manteve-se próxima a estequiometria prevista teoricamente para estes íons. Para

quantidade de MnO, em média houve um aumento máximo de aproximadamente 21 % em relação aos valores teóricos para a amostra Mn05, para a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observou-se uma redução máxima de aproximadamente 9% em relação aos valores teóricos para a amostra Mn03. Porém, o percentual de ZnO apresentou uma maior diferença em relação ao teórico, foi observado uma diferença do valor teórico e experimental máximo de 55,1% e 56,5% para a amostra Mn05 e Mn06, respectivamente.

Esse efeito pode ser explicado pela volatilização de Zn durante o processo de síntese, visto possivelmente as elevadas temperaturas de combustão alcançadas. Durante a síntese de combustão das ferritas mista tipo NiZn, MnZn a temperatura média de chama na reação de combustão é superior a 1000°C e isso promove a uma leve volatilização do Zn atribuída ao fato que o ZnO tem um ponto de evaporação em torno de 1000°C, este comportamento também foi observado por vários pesquisadores (VIEIRA, 2013; DANTAS, 2013; SANTOS, 2011).

#### 4.5 Distribuição Granulométrica

A Figura 18 ilustra os valores de distribuição dos diâmetros das partículas equivalente em função do volume cumulativo das ferritas com composições Mn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0; 0,35; 0,5; 0,65) obtidas por reação de combustão em grande escala, na faixa de 10 a 10.000 nm. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram distribuição relativamente larga, com um comportamento simétrico e monomodal.

A amostra Mn05 apresentou uma curva mais estreita (Figura 18c) enquanto que a amostra Mn apresentou uma curva de distribuição de partículas mais larga (Figura 18a) sem grandes variações na distribuição e nos diâmetros médios de partículas.

A Tabela 11 expressa o tamanho dos diâmetros das partículas das amostras Mn, Mn06, Mn05 e Mn03 de acordo com os índices de distribuição de tamanho de partícula D10, D50 e D90 respectivamente. Os parâmetros D10 e D90 estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto que, o parâmetro D50 está relacionado à mediana da distribuição e corresponde ao diâmetro médio de partícula (Dm).

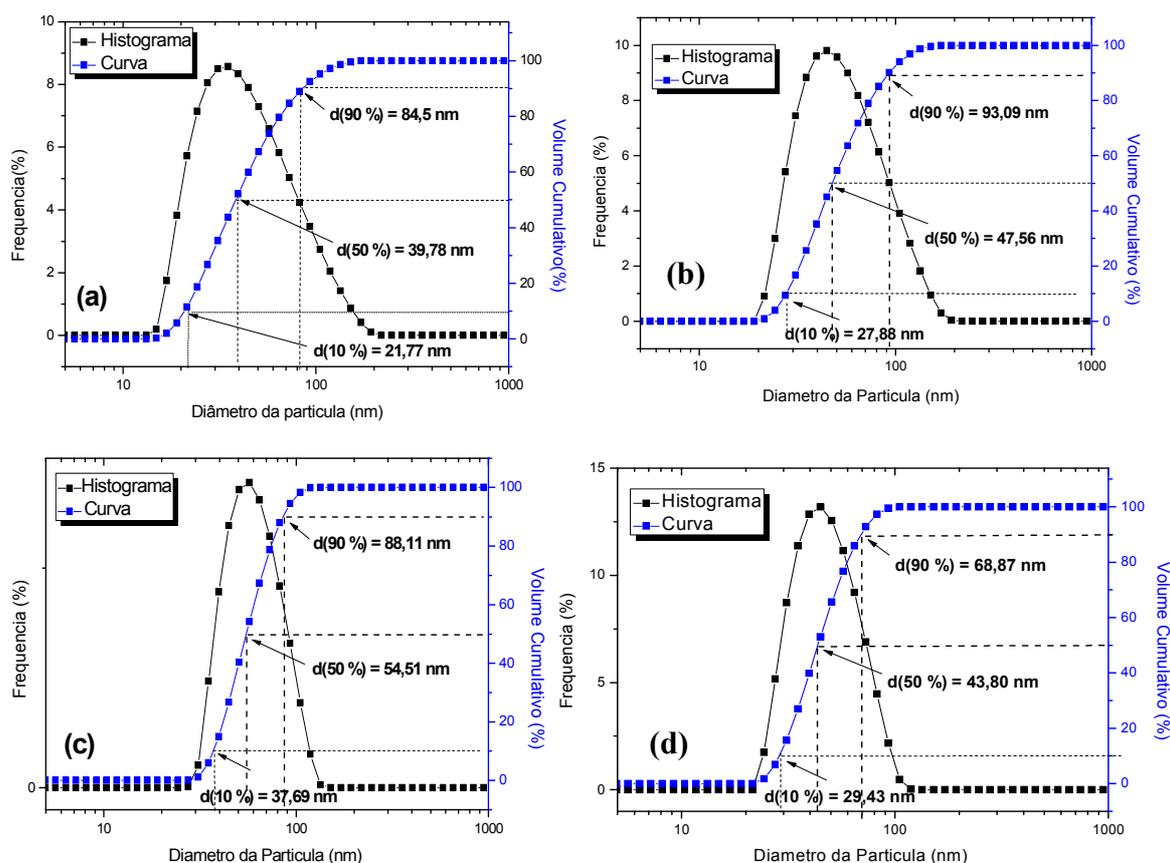


Figura 18 - Distribuição granulométrica das amostras Mn (a), Mn06 (b), Mn05 (c) e Mn03 (d).

Tabela 11 - Diâmetros das partículas das amostras Mn, Mn06, Mn05 e Mn03 de acordo com os índices de distribuição.

Amostras	D (10 %) nm	D (50 %) nm	D (90 %) nm
Mn	21,77	39,78	84,5
Mn06	27,88	47,56	93,09
Mn05	37,69	54,51	88,11
Mn03	29,43	43,80	66,87

De acordo com os resultados extraídos da Tabela 11, pode-se observar de forma geral que o tamanho dos diâmetros das partículas sofre uma variação crescente desde o início a D (10 %) até D (90 %) para todas as amostras. Fixando o diâmetro mediano (50%) a amostra Mn05 apresentou o maior tamanho de partícula, com valor de 54,5 nm, que coincidiu com uma curva de distribuição mais estreita, indicando a redução da distância média de separação entre as partículas.

A amostra Mn apresentou diâmetro mediano (50%) menor, com valor de 39,78 nm, que pode ser atribuída ao fato de se tratar da única amostra que não possui zinco em sua composição, esse resultado apresenta o mesmo

comportamento observado para os tamanhos de cristalito calculado para a reflexão de primeira ordem (intensidade 100) correspondendo à família de planos {113} do espinélio.

Em relação a influência do teor de zinco no crescimento de partícula, observou-se um comportamento não linear, fixando o tamanho mediano de partícula, uma vez que a medida que se acrescenta o teor de zinco da amostra Mn06 para Mn05 ocorreu um aumento de aproximadamente 13% seguido de um decréscimo de 20% da amostra Mn05 para Mn03.

#### 4.6 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

Na Tabela 12 encontram-se os valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ), tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ), volume do poro ( $V_p$ ), diâmetro do poro ( $D_p$ ) e a relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito ( $T_c$ ), em triplicata, referente às amostras das ferritas com composições  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) obtidas por reação de combustão em grande escala.

Tabela 12 - Valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ), tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ), volume de poro (VP) e diâmetro de poro (DP) das amostras Mn, Mn06, Mn05 e Mn03.

Amostras	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	$D_{BET}^*$ (nm)	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ (nm)	$T_c^{**}$ (nm)	$D_{BET}/T_c^{**}$
Mn	6,2 ± 0,2	195 ± 0,5	0,012 ± 0,0013	6,2 ± 0,34	24±0,6	8,2
Mn06	9,5 ± 0,8	136 ± 0,4	0,020 ± 0,0045	6,9 ± 0,44	32±1,2	4,3
Mn05	8,2 ± 0,7	159 ± 0,7	0,013 ± 0,0032	7,2 ± 0,98	34±1,5	4,6
Mn03	9,3 ± 0,4	139 ± 0,8	0,017 ± 0,0011	7,0 ± 0,36	51±0,9	3,3

Os dados apresentados na Tabela 11 para as amostras MnZn, revelam que o maior valor de área superficial específica foi de  $9,5 m^2g^{-1}$  obtido para a amostra Mn06 e o menor valor de área superficial foi de  $8,2 m^2g^{-1}$ , para a amostra Mn05. Como a amostra Mn06 apresentou um maior valor de área superficial, apresentou o menor valor de diâmetro médio da partícula que foi de 136nm, conseqüentemente a amostra Mn05 apresentou maior valor de diâmetro com valor de 159nm. A amostra Mn apresentou o valor da área superficial de  $6,2 m^2g^{-1}$  e tamanho de diâmetro médio da partícula foi de 195nm.

Os valores do tamanho de partícula estão de acordo com o comportamento dos resultados obtidos pela distribuição granulométrica, observou-se um

comportamento não linear, uma vez que a medida que se acrescenta o teor de zinco da amostra Mn06 para Mn05 ocorreu um aumento de aproximadamente 13% seguido de um decréscimo de 12,5% da amostra Mn05 para Mn03.

A relação  $D_{\text{BET}}/T_c$  mostra que para os sistemas analisados (Mn, Mn06, Mn05 e Mn03) esta relação foi superior a unidade (1,0) e elevada, o que indica que as partículas são policristalinas (ou seja, mais de um cristal por partícula), e que provavelmente estão bastante aglomeradas.

De acordo com estudos reportados na literatura, os poros são classificados de acordo com os seguintes tamanhos: microporos quando o diâmetro for menor que 2 nm, mesoporos quando o diâmetro estiver classificado entre 2 e 50 nm e macroporos quando o diâmetro for maior que 50 nm (KOEKKOEL *et al*, 2012; ROUQUERL *et al*, 1999). Logo todas as amostras em estudo apresentaram característica de um material com mesoporosidade, isto é, o diâmetro das amostras se localiza no intervalo de 2 a 50 nm.

#### 4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 19 a 22 ilustram a morfologia das amostras ferritas com composições  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) obtidas por reação de combustão em grande escala.

A partir das micrografias foi possível observar de forma geral que as amostras apresentaram aspecto poroso, constituídos por aglomerados não densos e de formato irregulares. Foi percebida uma alta porosidade, o que possivelmente pode ser atribuída a maior liberação dos gases durante a combustão proporcionada pelo comportamento da glicina como combustível na reação, uma vez que a natureza da aglomeração é regida por entalpia e temperatura da chama gerada durante a combustão, que por sua vez é dependente da natureza do combustível e da relação agente oxidante/agente redutor.

Em relação ao aumento de teor de zinco na composição não foi observado uma diferença significativa nas características morfológicas das amostras em estudo.

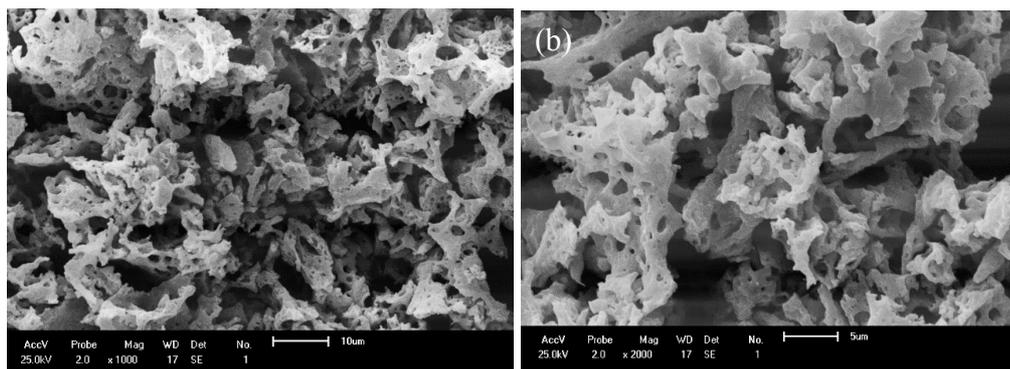


Figura 19- Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra Mn com aumentos de: a) (1.000 x) e b) (2.000 x).

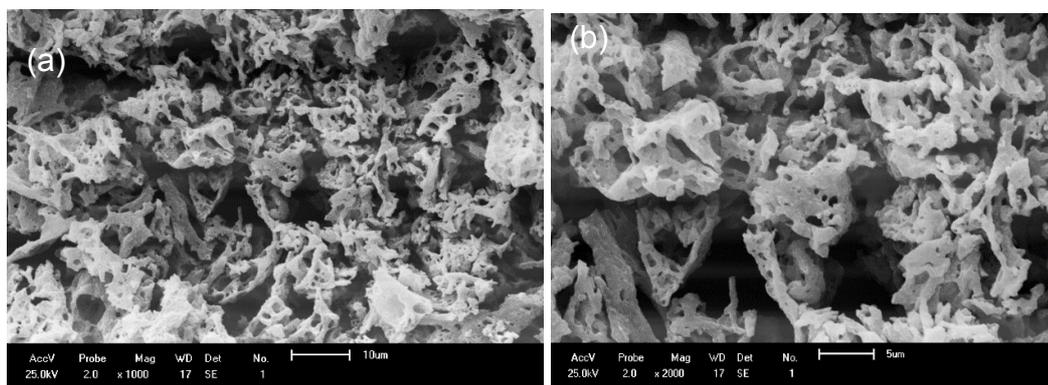


Figura 20 - Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra Mn06 com aumentos de: a) (1.000 x) e b) (2.000 x).

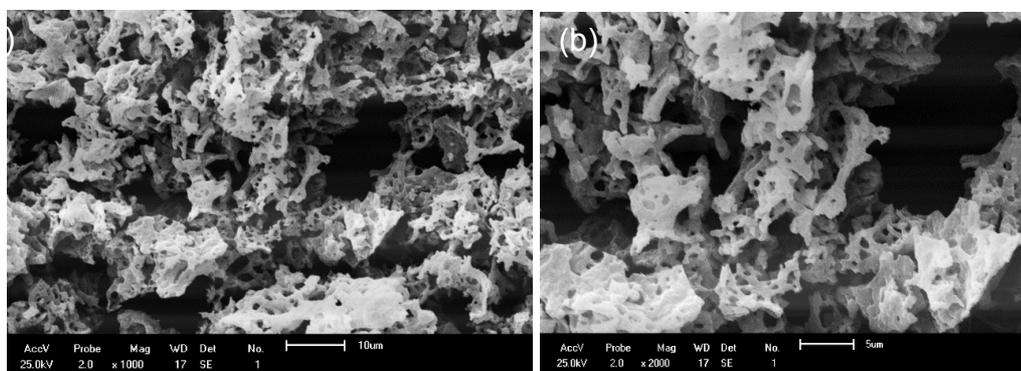


Figura 21- Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra Mn05 com aumentos de: a) (1.000 x) e b) (2.000 x).

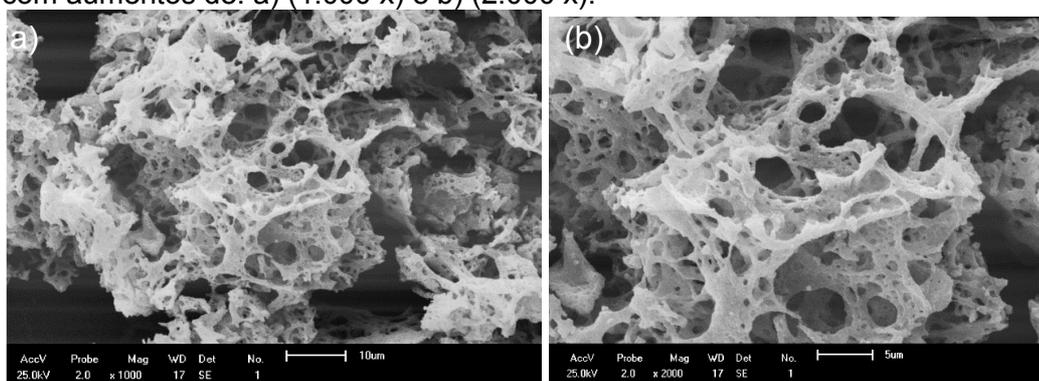


Figura 22- Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra Mn03 com aumentos de: a) (1.000 x) e b) (2.000 x)

#### 4.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As Figuras 23 a 26 ilustram as micrografias obtidas por MET em campo claro e seus respectivos padrões de refração das composições  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x= 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) obtidas por reação de combustão em grande escala.

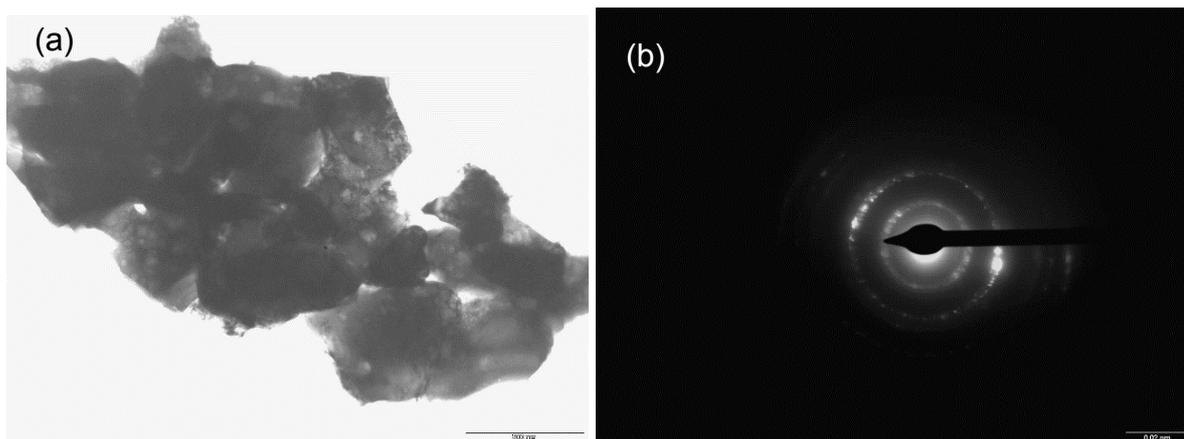


Figura 23 - Micrografia obtida por MET da amostra Mn (a) e padrão de difração (b).

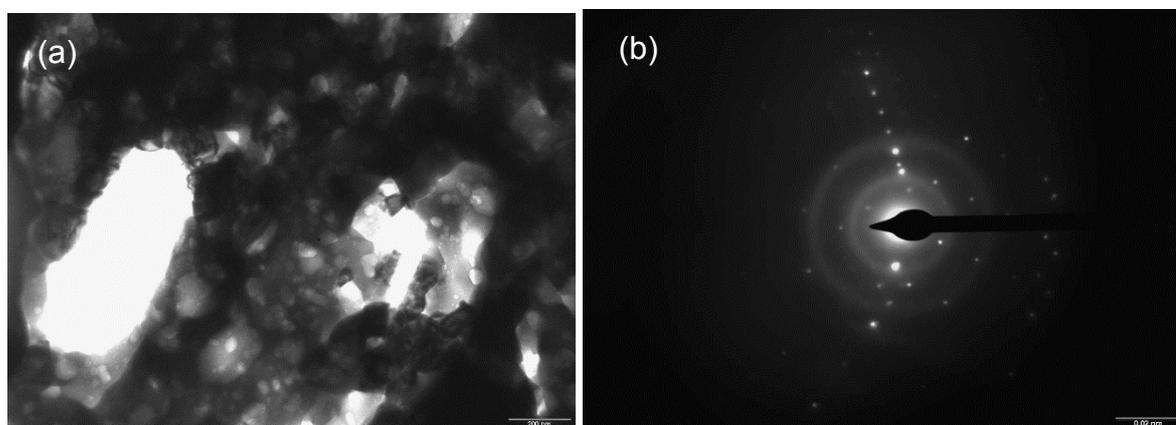


Figura 24- Micrografia obtida por MET da amostra Mn06 (a) e padrão de difração (b).

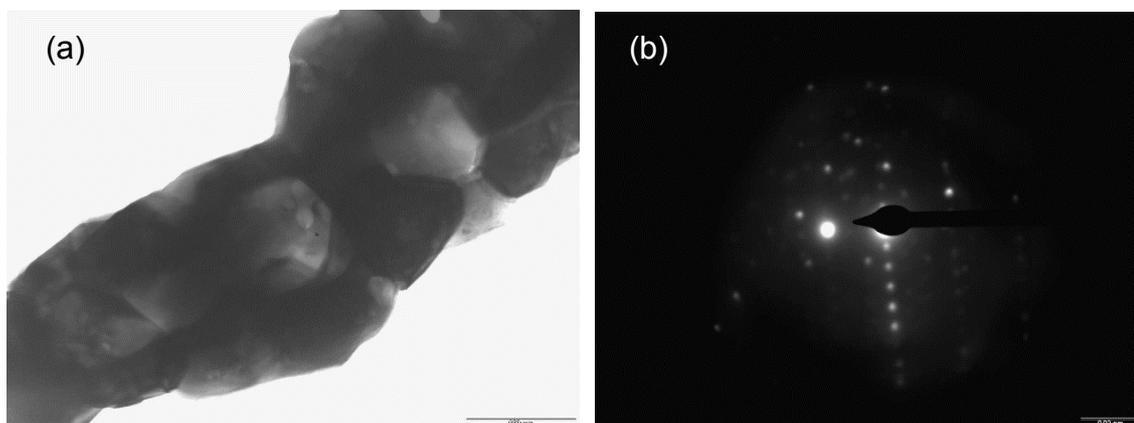


Figura 25- Micrografia obtida por MET da amostra Mn05 (a) e padrão de difração (b).

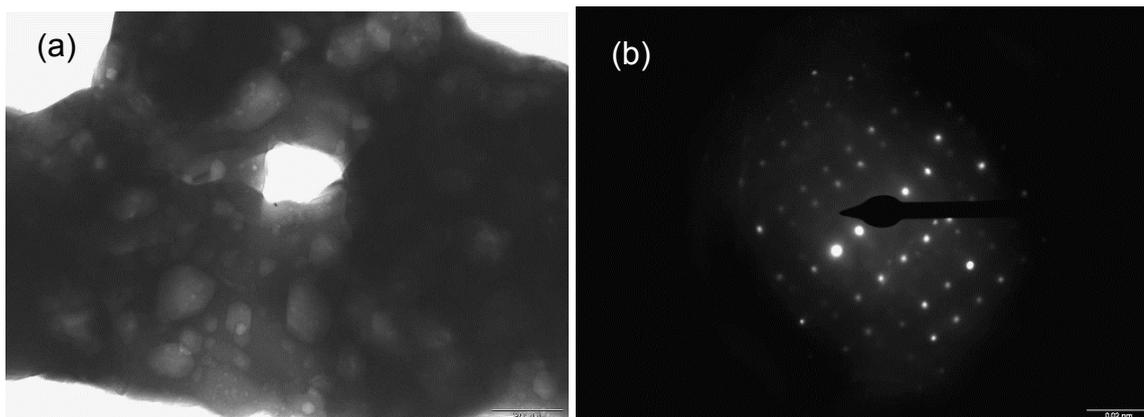


Figura 26- Micrografia obtida por MET da amostra Mn03 (a) e padrão de difração (b).

A partir das micrografias obtidas por MET foi possível observar de forma geral a formação de aglomerados constituídos por nanopartículas de formato hexagonal e esféricos com tamanhos variados.

Em relação ao padrão de difração, foi observada a presença de anéis concêntricos e bem definidos demonstrando a alta cristalinidade das amostras. Dentre elas a que apresentou um anel mais definido foi a amostra Mn, confirmando o maior valor obtido de cristalinidade reportado nos resultados de difração de raios X.

O tamanho de partícula foi calculado a partir da contagem de 10 partículas para cada amostra de ao menos duas regiões distintas, os valores desses tamanhos foram expostos na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores do tamanho de partícula das amostras Mn, Mn03, Mn05 e Mn06, obtidos por MET.

<b>Amostras</b>	<b>Tamanho de partícula (nm)</b>
Mn	$75 \pm 0,9$
Mn06	$71,5 \pm 0,4$
Mn05	$78 \pm 1,2$
Mn03	$63 \pm 0,5$

Através dos dados obtidos na Tabela 13 observa-se que a amostra Mn apresentou tamanho médio de partícula foi de  $75 \pm 0,9\text{nm}$ , em relação às ferritas Mn-Zn, menor tamanho de partícula foi observado para a amostra Mn03 sendo de  $63 \pm 0,5\text{nm}$ . O maior valor de tamanho de partícula foi observado para a amostra Mn05 que apresentou valor de  $78 \pm 1,2 \text{ nm}$ .

Em relação ao aumento do teor de zinco na composição observou-se um comportamento não linear, uma vez que a medida que se acrescenta o teor de zinco da amostra Mn06 para Mn05 ocorreu um aumento de aproximadamente 8% seguido de um decréscimo de 20% da amostra Mn05 para Mn03. Os resultados obtidos estão de acordo com o comportamento dos resultados reportados na distribuição granulométrica e BET, contudo em relação aos valores foram distintos devido a se tratar de técnicas diferentes. De forma geral todos os sistemas apresentaram tamanho de partícula menor que 100 nm indicando que pode ser considerado como matérias em escala nanométrica.

#### 4.9 Medidas Magnéticas

A Figura 27 ilustra a dependência da magnetização  $M$  em função do campo magnético aplicado  $H$ , em triplicata, das composições  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) obtidas por reação de combustão em grande escala.

Por meio da Figura 27 observou-se que todos os ciclos de histerese para as amostras apresentaram laço estreito característico de materiais magnéticos moles “soft”, comportamento este, que foi atribuído devido aos valores magnetização remanente ( $Mr$ ) e coercividade ( $Hc$ ) pequenos, porém diferentes de zero, mostrando assim, a formação completa do ciclo histerese magnética estreito.

Esses materiais são caracterizados por se magnetizar e desmagnetizar com facilidade.

A Tabela 14 apresenta os parâmetros de histerese das amostras composições  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x= 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) obtidas por reação de combustão em grande escala.

Tabelas 14 – Parâmetros extraídos das histereses das amostras Mn, Mn06, Mn05 e Mn03.

Amostras	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (G)	Mr/Ms
Mn	55 ± 1,7	8,3 ± 0,25	75 ± 4,7	0,15
Mn06	62,5 ± 1,9	7,3 ± 0,45	55 ± 0,9	0,11
Mn05	65 ± 0,78	7,3 ± 0,4	55 ± 1,8	0,11
Mn03	52,8 ± 1,8	6,3 ± 0,35	54,5 ± 0,8	0,12

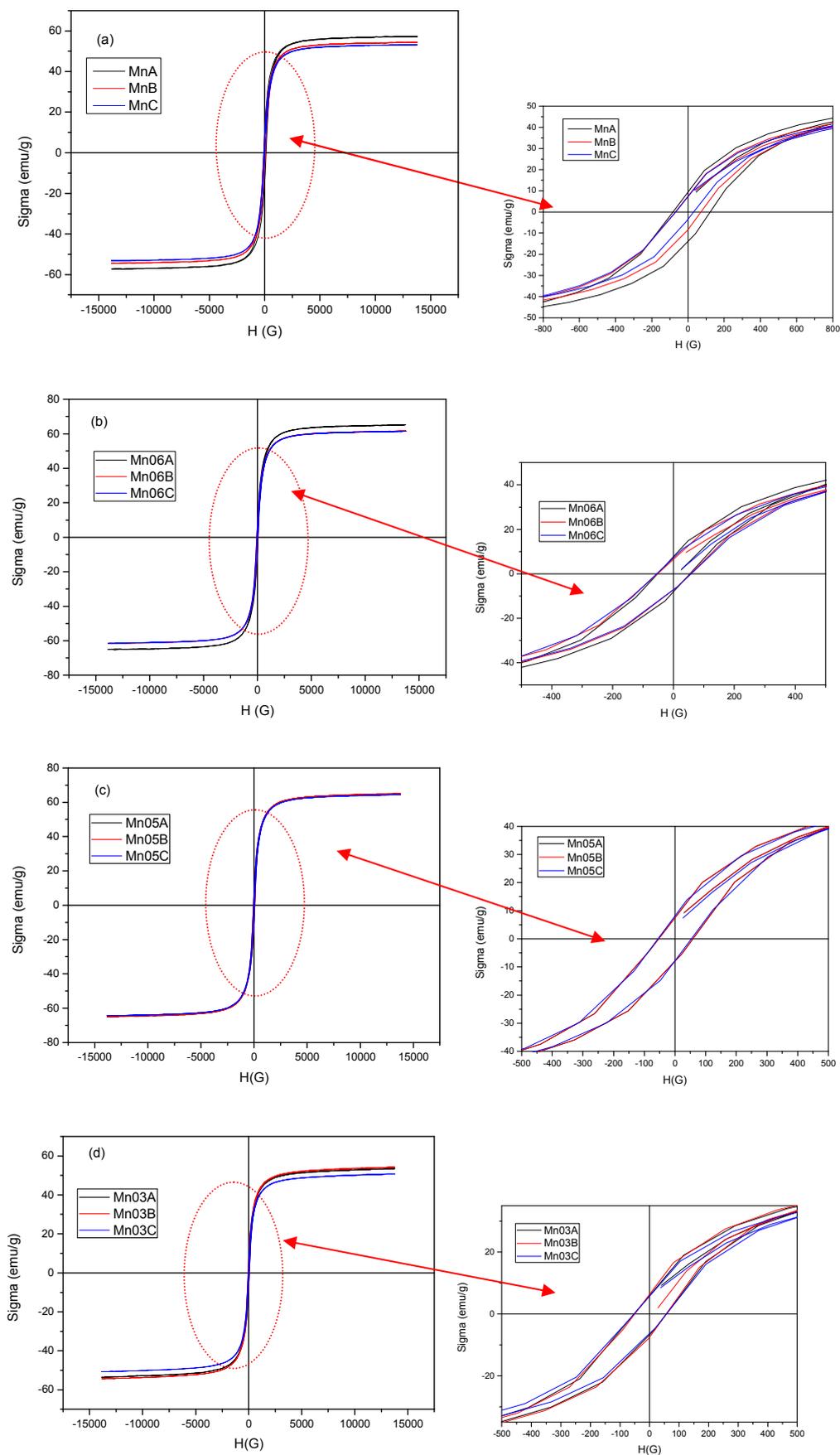


Figura 27- Histerese magnética para as amostras Mn(a), Mn06(b), Mn05(c) e Mn03(d).

Observou-se através da Tabela 14 uma redução na magnetização de saturação com o aumento do teor de zinco de 15% para a amostra Mn06 em relação a Mn03, esse comportamento pode ser explicado pelo fato do  $Zn^{2+}$  ser um material diamagnético e sua menor quantidade na composição da amostra Mn06 favoreceu ao aumento da magnetização.

Porém, observou-se que esse comportamento não foi linear uma vez que a amostra Mn05 obteve o maior valor de magnetização seguido de uma diminuição na amostra Mn03, Bercoff et al. (2000), explicaram esse fenômeno da seguinte forma: Quando a concentração de íons  $Fe^{3+}$  na sub-rede A é diluída pela substituição de baixa concentração de íons diamagnéticos (como  $Zn^{2+}$ , por exemplo), a magnetização total aumenta. Todavia, para altos níveis de adição, uma diminuição na magnetização ocorre. A razão para isso, é que baixa concentração de íons  $Zn^{2+}$  conduz a uma diminuição no número de spins ocupando a sub-rede A causando um aumento na magnetização total. Quando a concentração de íons de  $Zn^{2+}$  aumenta as interações de troca AB (acoplamento magnético das sub-redes A e B) são enfraquecidas e os spins B não permanecem muito tempo rigidamente seguros, paralelos aos poucos spins A que permanecem. A diminuição no momento da sub-rede B, interpretada como o afastamento do spin da colinearidade, causa o efeito conhecido como *canting*. Esse comportamento também foi observado por COSTA et al. (2002).

Em relação aos valores de magnetização remanente de forma geral não houve mudanças significativas com a variação de zinco nas composições, observou-se uma redução máxima de aproximadamente 20% quando comparado à amostra Mn05 e Mn06. Os valores de campo coercivo mantiveram-se praticamente constante, não havendo mudanças significativas com a variação das composições.

#### 4.10 Medidas Eletromagnéticas

Na Figura 28 estão ilustradas a dependência da permeabilidade real ( $\mu'$ ) e imaginária ( $\mu''$ ) para faixa de frequências de 1 a 10 GHz, obtidas pelos métodos de impedância e de transmissão/reflexão, das amostras com composições  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x= 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ).

Foi observado que valores de  $\mu'$  foram de aproximadamente 1,0 em todas as amostras na frequência de 5 a 8 GHz. Porém, foi observado que a ferrita Mn-Zn mantém sua propriedade magnética (permeabilidade) num patamar constante em

uma larga faixa de frequência, em torno de 5 a 8G, característica atribuída as propriedades intrínsecas da própria ferrita. Em relação aos valores de  $\mu''$  apresentam redução a partir de aproximadamente 7 GHz tendendo a próximo de zero em 10 GHz, esse decaimento na curva representa indicando que não houve perdas nesta faixa de frequência. Esse comportamento de decaimento de  $\mu''$  com o aumento frequência também foi reportado por Menezes (2015).

Essas respostas da permeabilidade em função do aumento da frequência são atribuídas ao fenômeno do armazenamento da energia da onda eletromagnética nas nanoferritas, onde ocorre a aceleração da rotação do elétron sobre seu próprio eixo, com o conseqüente aumento do momento de spin. A dissipação dessa energia ocorre quando o elétron, ao atingir grandes velocidades rotacionais, inverte seu spin. Esses comportamentos também foram reportados em literatura (GUO *et al.*, 2012; BERA *et al.*, 2009). Valores constantes em altas frequências dão indícios de que este material tem uma possível aplicação para MARE.

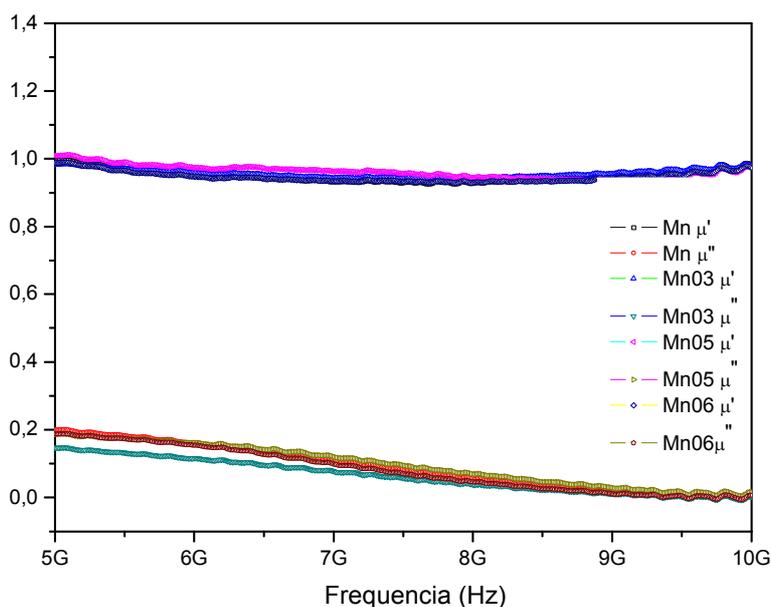


Figura 28 - Espectros de permeabilidade para a composição de  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ).

A dependência da permissividade real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) para as nanoferritas com composições de  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) estão ilustradas na Figura 29. Observa-se que a permissividade manteve constante na faixa de 1 a 10 GHz no valor de aproximadamente 3,5 para as amostras Mn05 e Mn e numa faixa de 2,5 e 3 para as amostras Mn03 e Mn06. A parte imaginária da permissividade ( $\epsilon''$ )

apresenta um comportamento compatível com  $\epsilon'$  apresentando um comportamento constante, tendendo a zero em altas frequências.

Na frequência giga-hertz, apenas as contribuições eletrônicas e atômicas passam a ser significativas em ferritas, durante a polarização dipolar o íon não pode reorientar-se com o campo elétrico aplicado, resultando na queda de  $\epsilon'$  com a frequência. Os valores de diminuição  $\epsilon''$  com a frequência para todas as composições, ocorre porque a polarização do dipolo não pode manter-se com a mudança periódica do campo elétrico, com isso a perda de relaxamento, diminui com a frequência. Esse efeito também foi relatado por diversos autores (JIANG et al., 2016; MATTEI et al., 2015)

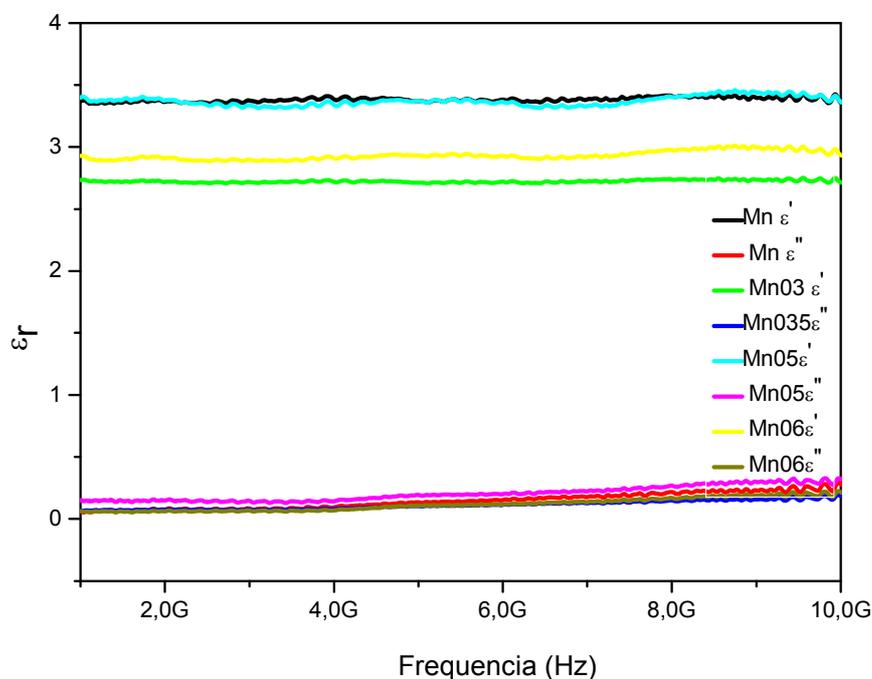


Figura 29- Permissividade versus Frequência para a composição de  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ).

Os dados de permissividade e permeabilidade complexas são utilizados para calcular a impedância do meio com a amostra que, por sua vez, são usadas para calcular a refletividade.

A Figura 30 ilustra a refletância (dB) para as nanoferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ). Observa-se que para cada espessura, de mesma composição, o valor da frequência se altera, assim como o valor da refletividade. Onde quanto maior a espessura do material absorvedor, maior é o valor de refletividade e que cada curva apresenta uma característica distinta quanto à frequência de melhor absorção.

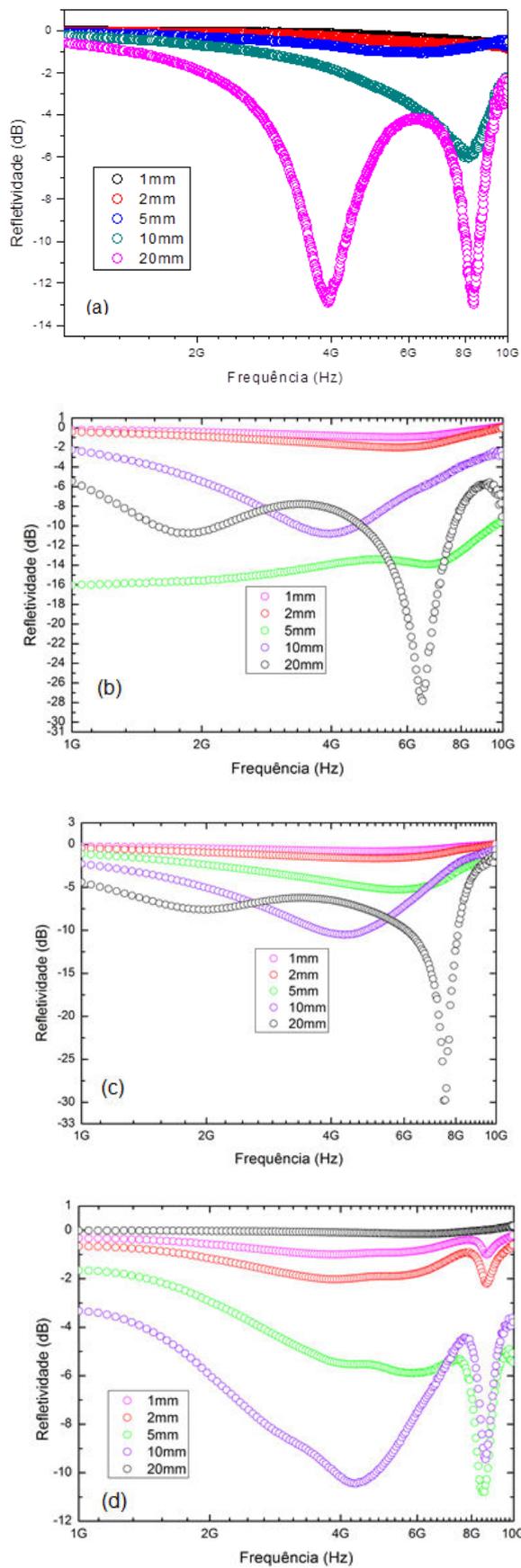


Figura 30- Medidas de refletividade para as amostras Mn(a), Mn06(b), Mn05(c) e Mn03(d).

O material com espessura de 20 mm apresenta o maior valor de refletividade, aproximadamente, -30 dB (na frequência de 8,0 GHz) para a amostra Mn05, ou seja, uma atenuação maior que 99,9% da radiação incidente conforme ilustra a Tabela 1. Esse resultado pode ser justificado pelo fato da amostra Mn05 apresentar um maior tamanho de partícula quando comparado com as demais amostras, o que proporciona uma maior área de domínio. Também é importante ressaltar que uma refletividade de 99,9% não é equivalente a uma absorção de 99,9%. Devido às propriedades dos materiais podem ocorrer perdas significativas quanto à absorção.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram uma metodologia promissora para apoiar estudos envolvendo o processamento de MARE com diferentes níveis de atenuação, em diferentes frequências, e com diferentes espessuras, utilizando um aditivo disponível comercialmente. A partir destes resultados pode-se gerenciar a obtenção de absorvedores híbridos, pela combinação de aditivos magnéticos com diferentes concentrações em massa e espessura, na obtenção de absorvedores banda larga e de espessura mais reduzida, na faixa de 8,0 – 10,0 GHz, com atenuação superior de – 10 dB, ou seja, 90% de absorção da radiação incidente

## ***ETAPA II – Caracterizações dos Compósitos***

### **4.11 Difração de raios X (DRX)**

A Figura 31 ilustra os difratogramas de raios X das nanoferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$  mol de Zn) incorporados na matriz de silicone. Pode-se observar, a formação da fase única do espinélio inverso em todos os compósitos. Para o material C0 (nanoferritas incorporada sem Zn presente na composição,  $x = 0$ ) observou-se picos característicos do espinélio simples de  $MnFe_2O_4$ , identificada mediante o padrão cristalográfico JCPDF 74-2403 e para os demais materiais C35, C50 e C65 observou-se apenas picos característicos da fase do espinélio misto Mn-Zn ( $x = 0,35; 0,5$  e  $0,65$  mol de Zn) identificadas mediante o padrão cristalográfico JCPDF 89-7556. Todas as nanoferritas utilizadas possuem estrutura cristalina do espinélio inverso e suas distâncias interplanares são muito próximas, o que pode ser claramente visualizado mediante o padrão de ambas as fases. A presença da borracha de silicone por se tratar de um material amorfo, não

interferiu na formação da estrutura do espinélio como confirmado pela presença apenas dos picos característicos da fase do espinélio cúbico.

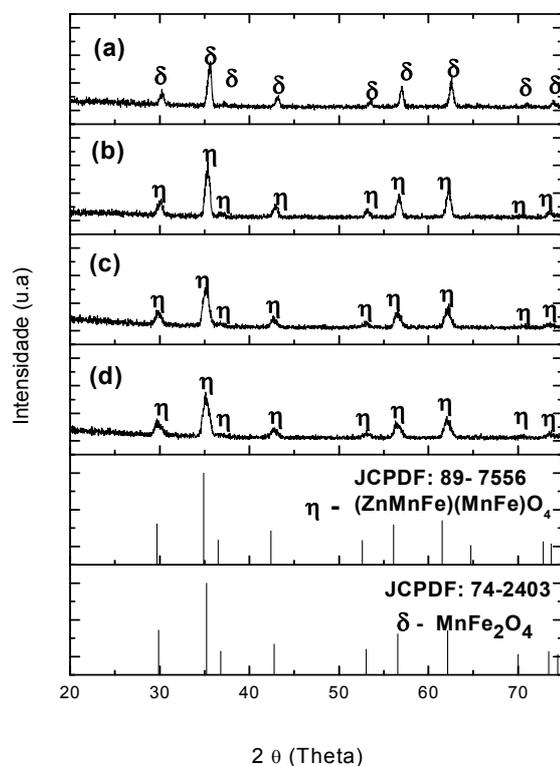


Figura 31 - Difratomogramas de raios X das amostras C0 (a), C06 (b), C05 (c) e C03 (d).

A Tabela 14 apresenta os resultados da cristalinidade e do tamanho médio de cristalito para a reflexão de primeira ordem (intensidade 100) correspondendo à família de planos {113} do espinélio das nanoferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$  mol de Zn) incorporados na matriz de silicone.

Tabela 15- Cristalinidade, tamanho médio de cristalito para família de planos {113}, calculada a partir dos difratogramas de raios X.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
C0	39	44
C06	50	30
C05	40	29
C03	43	37

Pode-se observar mediante os resultados dispostos na Tabela 15, em relação aos valores de cristalinidade, que a amostra C0 apresentou uma menor cristalinidade quando comparado com as demais amostras. Em relação as amostras que possuem zinco na composição, foi calculado uma diminuição do valor de

cristalinidade de aproximadamente de 7% quando comparado as amostras C06 com C03, demonstrando que o aumento do zinco proporcionou uma leve diminuição no valor da cristalinidade. Observa-se também, que a incorporação da ferrita no silicone proporcionou uma diminuição na cristalinidade quando comparado com os valores de cristalinidade antes da incorporação, este efeito já era esperado pelo fato do silicone ser um polímero e ter baixa cristalinidade.

Em relação aos valores de tamanho médio de cristalito, verifica-se que um efeito não linear com o aumento do teor de zinco na composição, a medida que se aumentou o teor de zinco ocorreu uma discreta diminuição quando comparada a amostra C06 com a C05, seguido de um aumento quando comparado a amostra C05 com C03.

#### **4.12 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR**

Os espectros vibracionais na região do infravermelho referente das ferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) incorporadas em silicone, encontram-se ilustrados na Figura 32.

De acordo com os espectros dos compósitos, observa-se a banda em  $2900\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração (C-H), outra banda de absorção por volta de  $1600\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento do grupo O-H devido à água livre e/ou absorvida da carga e as bandas características da vibração Si-O em aproximadamente  $1200\text{ cm}^{-1}$  que pertencem à borracha de silicone. Foi possível observar duas bandas de vibrações dos íons bivalentes e trivalentes nos sítios tetraédricos e octaédricos na região de  $590$  e  $455\text{ cm}^{-1}$  característico da estrutura do espinélio em todas as amostras. A primeira banda  $\nu_1$  menos intensa correspondente as vibrações nos sítios octaédricos e a segunda banda  $\nu_2$  mais intensa que corresponde as vibrações nos sítios tetraédricos.

Estas bandas referentes à borracha de silicone também foram visualizadas no estudo de Menezes (2015) que caracterizou a borracha de silicone utilizada em absorvedores de radiação eletromagnética, onde o espectro revelou que a banda em  $1020\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração da ligação Si-O-Si, pertencentes a cadeia principal da borracha de silicone, as bandas que aparecem em  $2960$  e  $1258\text{ cm}^{-1}$  são

atribuídas as vibrações C-H e Si-CH<sub>3</sub>, respectivamente, que envolvem os grupos laterais CH<sub>3</sub> da borracha, confirmando sua presença.

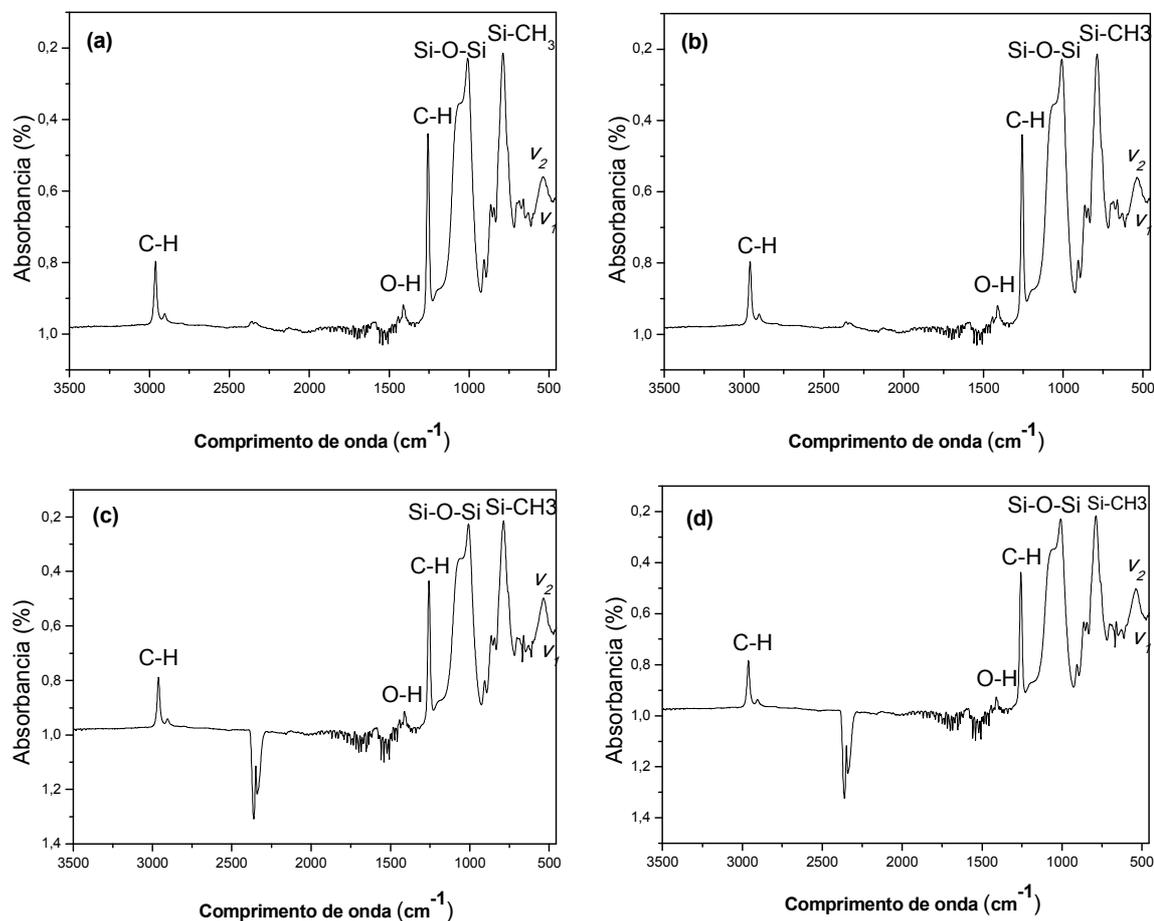


Figura 32 - Espectros na região do infravermelho das amostras C0 (a), C06 (b), C05 (c) e C03 (d)

#### 4.13 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A Tabela 16 expressa os valores experimental em porcentagem da análise semi-quantitativa dos óxidos presentes das composições Mn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0; 0,35; 0,5; 0,65) incorporadas em matriz de silicone, determinados por EDX.

Tabela 16- Valores experimentais da composição química das amostras C0, C06, C05 e C03.

Amostras	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO (%)	ZnO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)
Mn	17	6	-	75,2
Mn06	21,2	6,8	1,7	68,9
Mn05	22,04	5,13	2,10	69,3
Mn03	22,7	3,9	3,6	68,2

Através dos percentuais experimentais dos óxidos de MnO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, é possível comprovar os resultados obtidos no FTIR uma vez que foi confirmada a presença de todos os óxidos presentes na composição da ferrita Mn-Zn e o SiO<sub>2</sub> referente a presença do silicone no compósito.

Observou-se que os valores percentuais do teor de zinco obedeceram a composição utilizada durante a síntese, quando se compara a amostra Mn06 com Mn03 foi confirmado o aumento do teor de zinco de aproximadamente de 53%.

#### 4.14 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 33 a 36 ilustram a morfologia das amostras ferritas com composições Mn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0; 0,35; 0,5; 0,65) incorporadas em borracha de silicone.

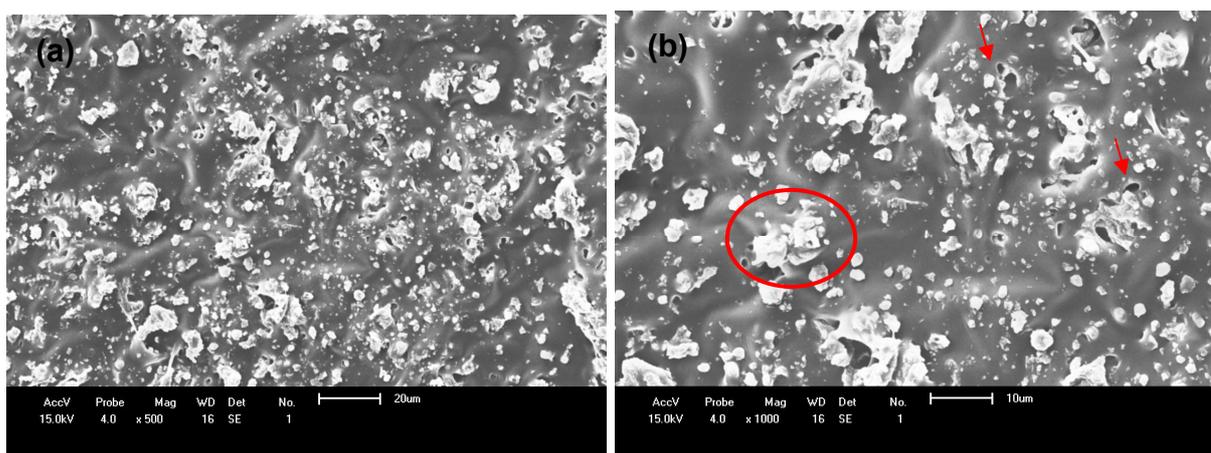


Figura 33- Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn incorporada em borracha de silicone para amostra C0 com aumentos de: a) (500 x) e b) (1.000 x).

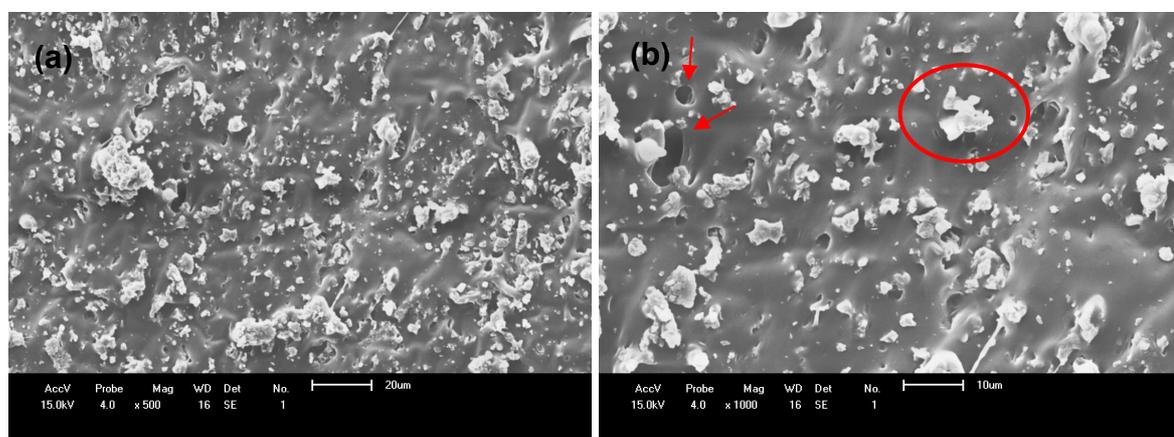


Figura 34- Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn incorporada em borracha de silicone para amostra C06 com aumentos de: a) (500 x) e b) (1.000 x).

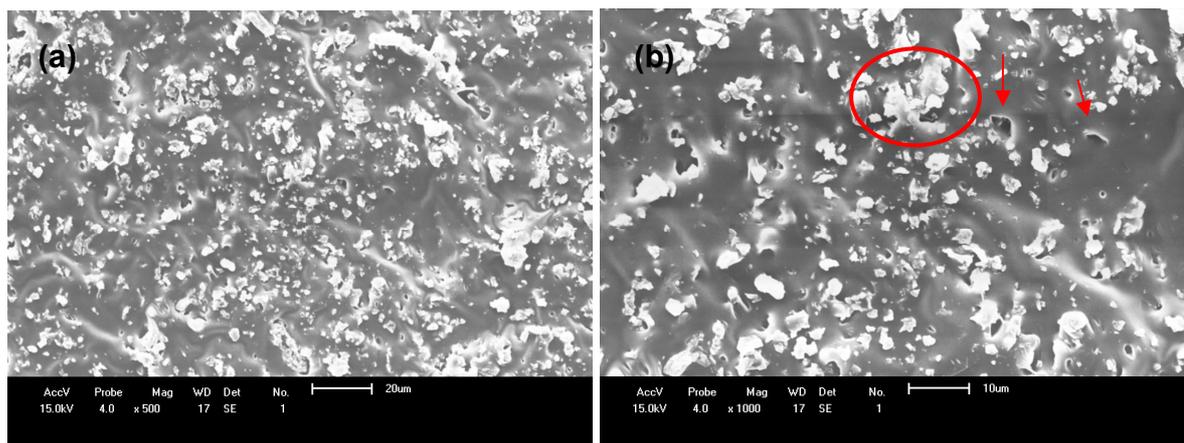


Figura 35- Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn incorporada em borracha de silicone para amostra C05 com aumentos de: a) (500 x) e b) (1.000 x).

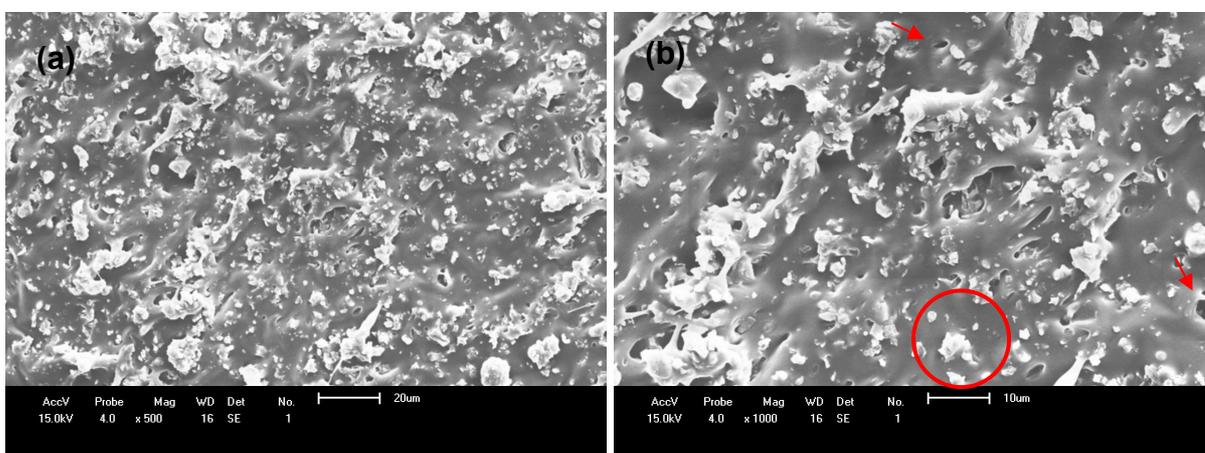


Figura 36- Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn incorporada em borracha de silicone para amostra C03 com aumentos de: a) (500 x) e b) (1.000 x).

De forma geral, pode-se observar por meio das micrografias das Figuras 33 a 36, aglomerados de partículas de ferrita Mn para a amostra C0 e ferrita Mn-Zn para demais amostras, dispersos na matriz de silicone e algumas regiões com formação de grandes aglomerados devido principalmente a atração mútua das nanopartículas de ferritas, favorecendo a aglomeração com tamanhos superiores a aproximadamente  $1\mu\text{m}$ , destacados nas Figuras.

As nanoferritas, independente da composição utilizada, foram incorporadas com boa uniformidade dentro da matriz de silicone, não se observa alterações significativas na morfologia dos materiais com a mudança na composição das nanoferritas. Além disso, há necessidade de um maior controle da mistura o que pode ter favorecido também para a presença de bolhas indicadas pelas setas.

#### 4.15 Microscopia por Modulação de Força (FMM)

A Figura 37 ilustra as fases de oscilação de FMM das nanoferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$  mol de Zn) incorporadas em silicone.

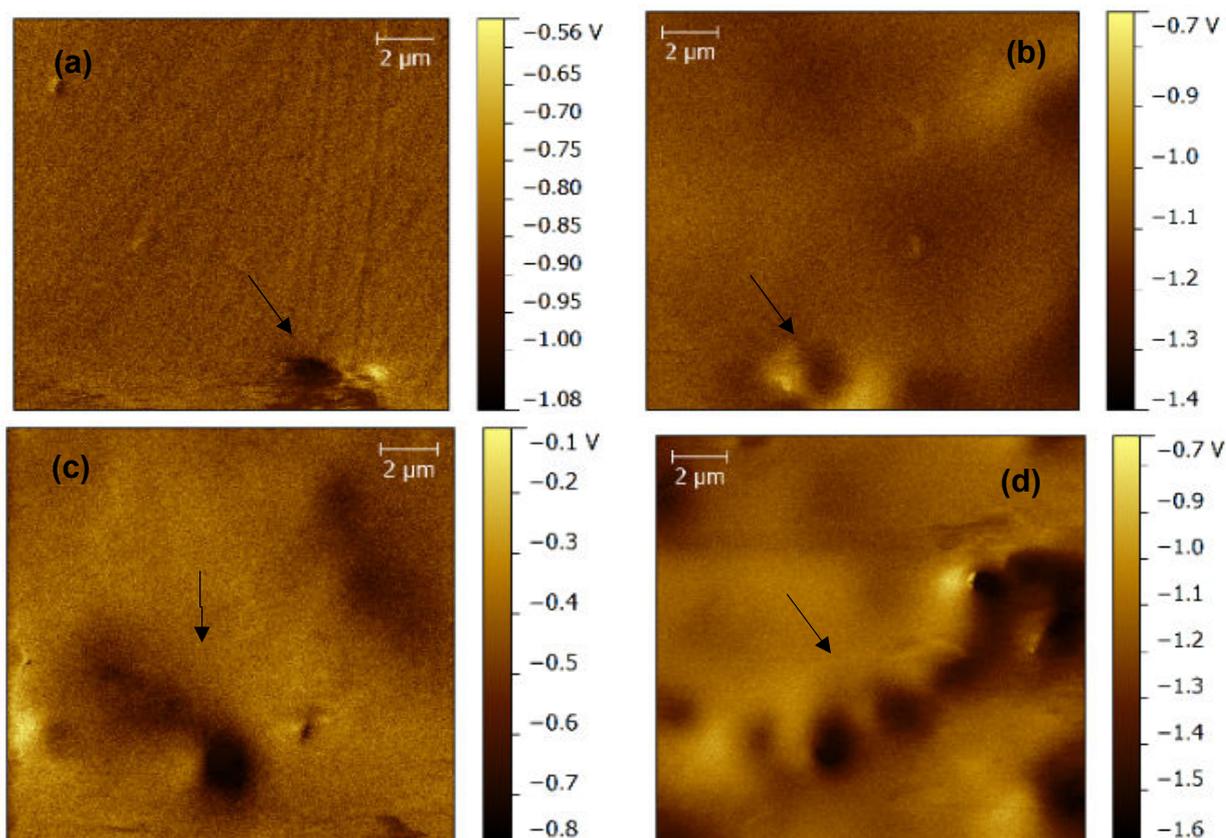


Figura 37 - FMM dos materiais: (a) C0, (b) C06, (c) C05 e (d) C03.

Observa-se mediante as imagens de FMM a distinção entre as duas fases presente nos materiais: um referente à matriz de silicone (região mais clara) e a outro referente à nanoferrita (região mais escura). A nanoferrita que apresentou o maior teor de Zn (C03) proporcionou uma menor dispersão das partículas, as quais tenderam a se aglomerar na superfície como possivelmente no interior da matriz de silicone. Hong et al. (2009), afirmam que a agregação ocorre devido à elevada energia superficial associada à elevada área superficial das partículas.

A Figura 38 ilustra a curva de dispersão das nanopartículas das ferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$  mol de Zn) em matriz de borracha silicone. Segundo Neves, 1998 na técnica de FMM, monitorando-se a amplitude da deflexão da sonda podemos associar diretamente regiões de pequenas amplitudes a regiões macias (menor rigidez), e analogamente, regiões de grandes amplitudes a regiões mais duras (maior rigidez) na superfície do material. O mesmo vale para o ângulo de fase da oscilação: regiões com maior aglomeração de partículas apresentam maior

rigidez, logo, provocam maior atraso do ângulo de fase de oscilação da sonda. Então, com base nessa constatação, observa-se na Figura 38, onde cada volt de amplitude equivale cerca a 18 graus de ângulo de fase, que o material onde a nanoferrita possui relação entre o zinco e o manganês igual 0,5 mol (C05) a rigidez detectada pela sonda no material foi maior, indicando uma melhor dispersão das nanopartículas da ferrita na matriz silicone.

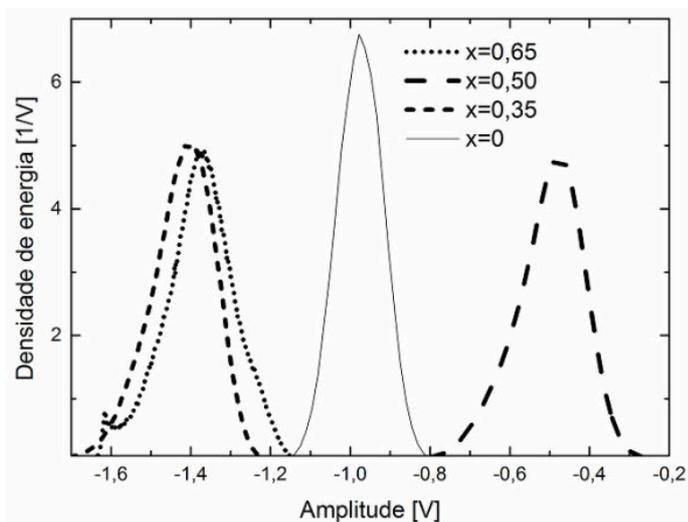


Figura 38 - Curva de dispersão das nanopartículas de ferrita no silicone: (a) C0, (b) C06, (c) C05 e (d) C03.

#### 4.16 Medidas Magnéticas

A Figura 39 ilustra a dependência da magnetização  $M$  em função do campo magnético aplicado  $H$  das composições  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) incorporadas em matriz de silicone, em triplicata.

Por meio da Figura 36 observou-se que todos os ciclos de histerese para as amostras apresentaram laço estreito característico de materiais magnéticos moles “soft”, comportamento este, que foi atribuído devido aos valores magnetização remanente ( $M_r$ ) e coercividade ( $H_c$ ) pequenos, porém diferentes de zero, mostrando assim, a formação completa do ciclo histerese magnética estreito. Esses materiais são caracterizados por se magnetizar e desmagnetizar com facilidade, mesmo após incorporada em matriz de silicone não se verificou mudanças no comportamento das curvas.

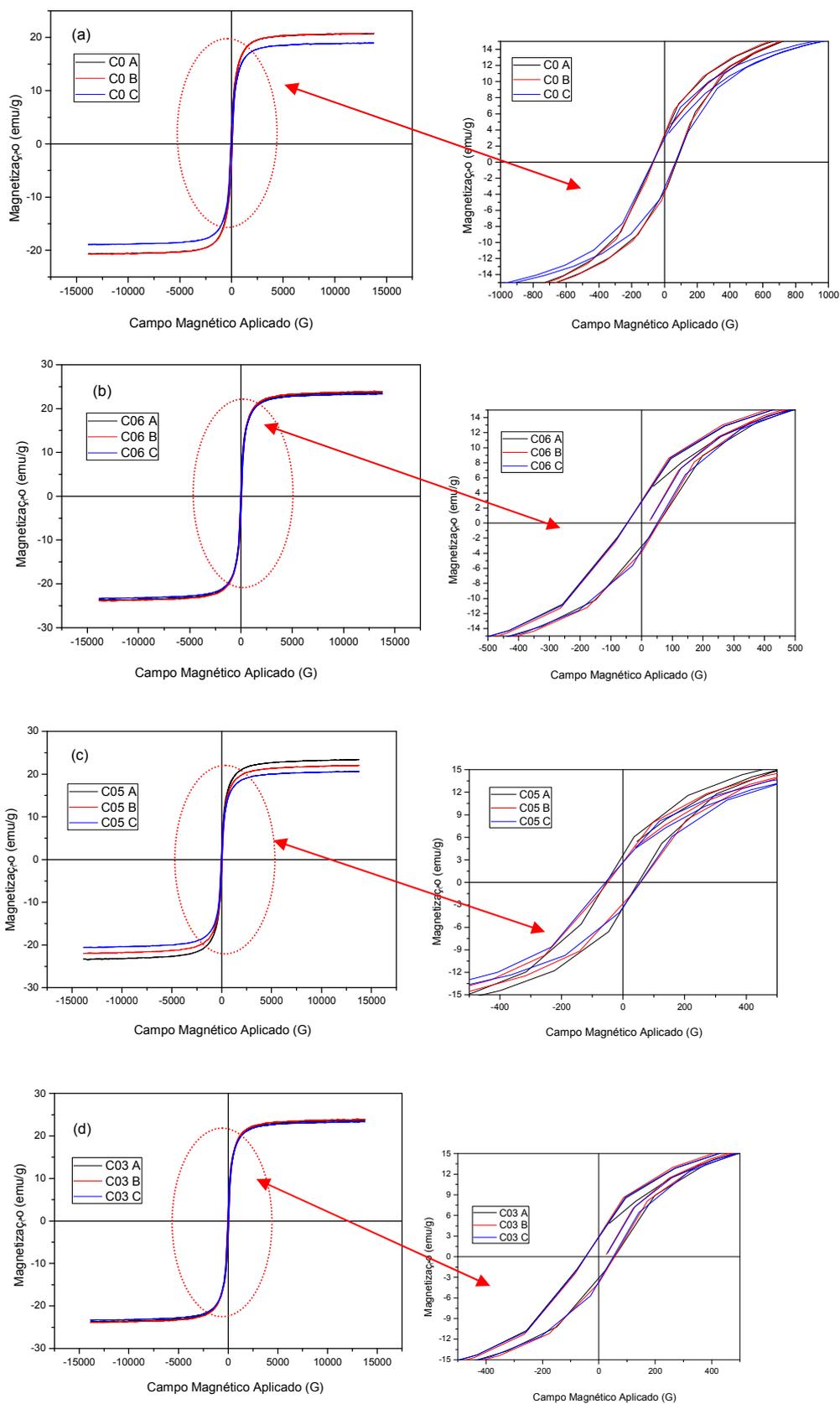


Figura 39 - Histerese magnética para as amostras das amostras C0 (a), C06 (b), C05 (c) e C03(d).

A Tabelas 17 apresentam os parâmetros de histerese das amostras com composições  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x= 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) incorporadas em matriz de silicone.

Tabela 17 – Parâmetros extraídos das histereses das amostras C0, C06, C05 e C03.

<b>Amostras</b>	<b>Ms (emu/g)</b>	<b>Mr (emu/g)</b>	<b>Hc (G)</b>	<b>Mr/Ms</b>
C0	20 ± 1,4	3,3 ± 0,4	69 ± 1,6	0,16
C06	23 ± 0,38	3,2 ± 0,32	50 ± 1,3	0,13
C05	24 ± 1,96	3,08 ± 0,56	54 ± 1,6	0,14
C03	21 ± 2,89	3,2 ± 0,32	52 ± 1,2	0,15

Observou-se através da Tabela 17 que os valores de magnetização de saturação com o aumento do teor de zinco mantiveram-se praticamente constante, com uma redução discreta de 1% para a amostra C06 em relação a C03, porém, observou-se que esse comportamento não foi linear uma vez que a amostra C05 obteve o maior valor de magnetização seguido de uma diminuição na amostra C03, esse comportamento foi coerente com resultados reportados antes da incorporação.

O compósito não favoreceu melhores resultados de magnetização possivelmente por atuar como uma barreira, porém sua ação na dispersão dos aglomerados influenciou no maior resultado de magnetização da amostra C05. Apesar dos valores de magnetização das ferritas sofrerem essa redução quando incorporados no silicone, comparando com as amostras de ferrita Ni-Zn incorporadas em silicone reportado por Menezes (2015) que obteve um valor de magnetização máxima de 16emu/g, observa-se o poder de magnetização de ferritas MnZn corroborando com os dados reportados em literatura.

Em relação aos valores de magnetização remanente e campo coercivo, de forma geral, mantiveram-se praticamente constante, não havendo mudanças significativas com a variação das composições.

#### **4.17 Medidas Eletromagnéticas**

A dependência da permeabilidade real ( $\mu'$ ) e imaginária ( $\mu''$ ) das amostras com composições  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x= 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) incorporadas em matriz de silicone estão ilustradas na Figura 40.

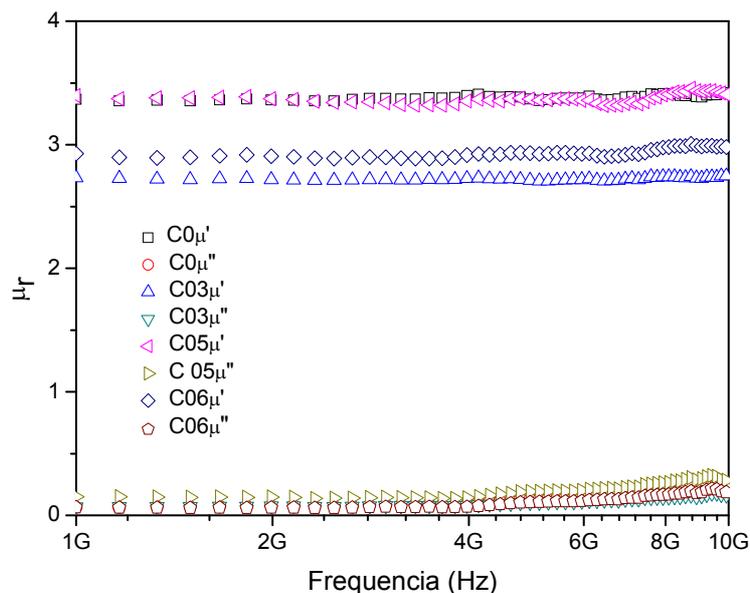


Figura 40- Permeabilidade versus Frequência para as amostras C0, C06, C05 e C03.

Os espectros de permeabilidade ilustrados na Figura 40 apresentam-se constantes e com valores aproximados. Para os materiais com nanoferritas de composição  $x = 0,0$  e  $0,35$  (menor concentração de Zn) os valores de  $\mu_r'$  são de 2,7 e 2,9, e para as composições  $x = 0,5$  e  $0,65$  os valores de  $\mu_r'$  são de 3,4 e 3,3, na faixa de frequência de 1 a 10 GHz, respectivamente. Isto revela que o material apresenta uma boa uniformidade na propriedade magnética para uma larga faixa de frequência. A parte imaginária da permeabilidade ( $\mu_r''$ ) apresenta um comportamento uniforme e constante, tendendo a zero.

Essas respostas da permeabilidade em função do aumento da frequência são atribuídas aos relaxamentos magnéticos combinatórias de movimentos das paredes dos domínios e rotações de spin nas nanoferritas incorporadas no silicone. Essa constatação está de acordo com diversos dados reportados na literatura (YAO et al., 2013; HUANG et al., 2010; XU et al., 2014).

A dependência da permissividade real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) para as nanoferritas com composições de  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) incorporadas no silicone estão ilustradas na Figura 41. Observa-se que a parte real da permissividade ( $\epsilon'$ ) para todos os materiais diminuiu gradualmente com o aumento da frequência, variando de 1,25 a 1,0 em frequências mais altas. A parte imaginária da permissividade ( $\epsilon''$ ) apresenta um comportamento compatível com  $\epsilon'$  apresentando um decaimento na curva, tendendo a zero em altas frequências.

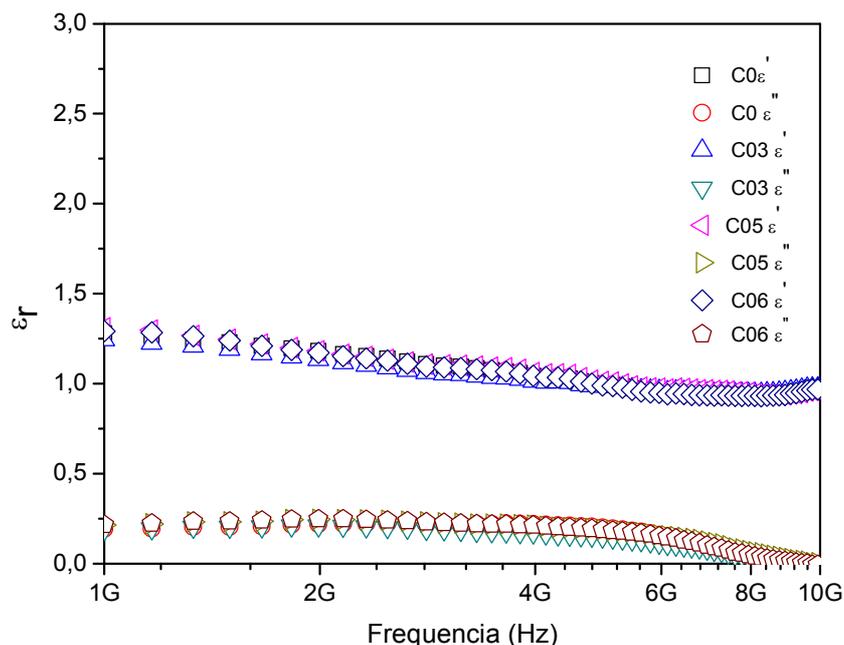


Figura 41- Permissividade versus Frequência para as amostras C0, C06, C05 e C03.

A redução do valor da permissividade para os materiais em altas frequências pode ser justificada principalmente por causa da polarização atômica e eletrônica dentro das nanopartículas de ferrita. O mecanismo de polarização elétrica é considerado a causa do salto de elétrons entre  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  nos locais octaédricos. Segundo Nasir et al., (2013) é conhecido que a polarização pode ser mantida devido ao maior tempo de relaxamento em baixas frequências, e não manter-se com o aumento da frequência, uma vez que o tempo de relaxamento diminui em maior frequência. Este comportamento foi relatado por diversos autores (ZHENG et al., 2015; AHMAD et al., 2013).

Com base nas respostas de refletividade das amostras em pó, a Figura 42 ilustra a refletância (dB) para as nanoferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) incorporadas no silicone na espessura de 20mm, numa faixa de frequência de 4 a 8G.

Verifica-se que a perda de reflexão máxima e mínima apresentaram valores de -24dB na frequência de 6GHz e -7dB na frequência de 7GHz para as amostras C50 e C35, respectivamente. Este comportamento da curva de refletividade, a qual mostra uma ressonância máxima de -24dB em 6 GHz, ou seja, aproximadamente 99% de atenuação da onda eletromagnética incidente (Lee, 1991), pode ser justificado por se tratar da amostra que apresentou uma melhor dispersão das partículas na matriz.

Além disso, observa-se o formato de “V” das curvas de refletividade, sugerindo comportamento de atenuação por cancelamento de fases da onda.

Esse mecanismo de atenuação é baseado na obtenção de uma espessura elétrica do MARE, ou seja, a onda eletromagnética refletida na parte frontal se cancela com a onda emergente do material, por estarem em fases invertidas de  $0^\circ$  e  $180^\circ$ , este comportamento está coerente com dados relatados na literatura (SHEN, Et al., 2015; SILVA et al., 2009).

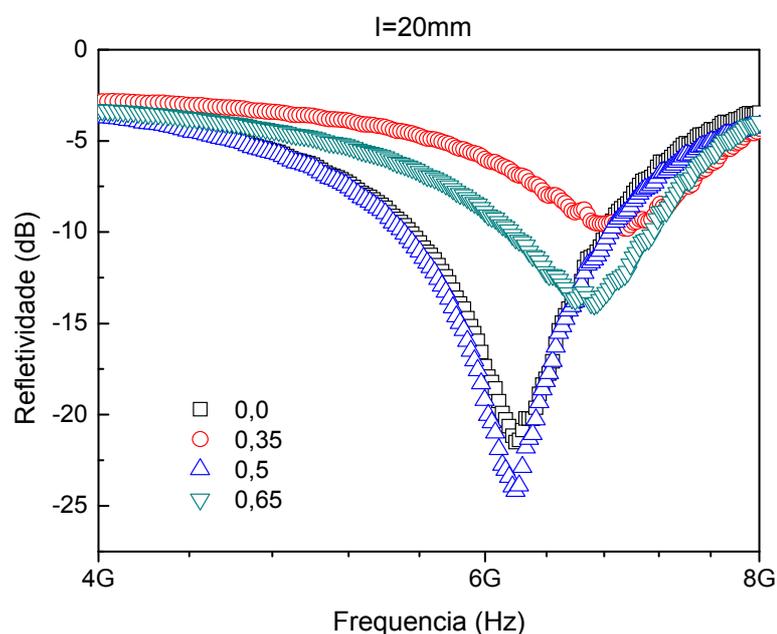


Figura 42 - Refletividade das para as amostras C0, C06, C05 e C03

Os resultados obtidos neste trabalho mostram uma metodologia promissora para apoiar estudos envolvendo o processamento de MARE com diferentes níveis de atenuação, e que uma melhor dispersão da carga nos compósitos resulta em melhores valores de refletividade.

Os dados obtidos exibem dados promissores para serem utilizados na faixa de frequência entre 6 a 8GHz, os compósitos obtidos exibem dados promissores para serem utilizados na camuflagem de estruturas, afim de não ocorrer a detecção por radares, em banda estreita.

## 5 CONCLUSÕES

- ✓ A síntese por reação de combustão foi uma técnica favorável para obtenção da  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$ ) em grande escala, monofásica, nanoescala e com alta cristalinidade.
- ✓ O efeito do aumento do teor de zinco na composição favoreceu a diminuição do tamanho de cristalito e tamanho de partícula.
- ✓ Os valores experimentais das composições foram coerentes aos valores teóricos calculados para todas as amostras, indicando que a estequiometria foi estabelecida.
- ✓ Morfologicamente a adição de Zn ao sistema  $MnFe_2O_4$  causou uma leve redução no tamanho dos aglomerados e redução no tamanho das partículas, mais esse comportamento não foi linear.
- ✓ As amostras apresentaram um comportamento magnético característico de materiais magnéticos moles, com magnetização de saturação máxima de 62 emu/g para a amostra com menor teor de zinco em sua composição (Mn06).
- ✓ A presença da borracha de silicone por se tratar de um material amorfo, não interferiu na formação da estrutura do espinélio como confirmado pela presença apenas dos picos característicos da fase do espinélio cúbico.
- ✓ As nanoferritas, independente da composição utilizada, foram incorporadas com boa uniformidade dentro da matriz de silicone.
- ✓ A amostra C05 apresentou uma melhor dispersão das nanopartículas da ferrita na matriz silicone e uma melhor resposta em absorção.
- ✓ As amostras após incorporação no silicone apresentaram a magnetização de saturação máxima de 24 emu/g para a amostra C05, indicando que o grau de dispersão na matriz tende a aumentar a magnetização de saturação no compósito.
- ✓ A carga de ferrita, apresentou valores de absorção máxima de -30 dB na faixa de 8 GHz, e quando incorporadas no silicone valores de absorção máxima de -24 dB na faixa de 6 GHz.
- ✓ Os dados obtidos exibem dados promissores para serem utilizados na faixa de frequência entre 6 a 8 GHz.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sinterizar em atmosfera controlada os pós das ferritas Mn-Zn, afim de aumentar a área superficial das mesmas e otimizar as respostas eletromagnéticas;
- Variar o tipo da matriz polimérica para obtenção de um material com diminuição dos efeitos geométricos;
- Avaliar a refletividade em compósitos com variadas espessuras e em várias faixas de frequências;
- Avaliar as respostas eletromagnéticas de outras composições de ferritas do tipo espinélio.

## REFERÊNCIAS

AHMAD, MUKHTAR, IHSAN ALI, R. GRÖSSINGER, M. KRIEGISCH, F. KUBEL, M.U. RANA. Effects of divalent ions substitution on the microstructure, magnetic and electromagnetic parameters of Co<sub>2</sub>W hexagonal ferrites synthesized by sol–gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 57–645, 2013.

ANATEL, Agência Nacional de Telecomunicações, Plano de destinação das faixas de frequências. 2015. < Disponível em <http://sistemas.anatel.gov.br/pdf/consulta/consulta.Asp?intpagina=1&intlivro=0>>.

ANGADIA, V. J., RUDRASWAMY, B., SADHANAB, K., RAMANA MURTHY, S., PRAVEENA, K. Effect of Sm<sup>3+</sup>–Gd<sup>3+</sup> on structural, electrical and magnetic properties of Mn–Zn ferrites synthesized via combustion route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 656, p. 5–12, 2016.

BERA, J.; ROY, P.K. **Effect of grain size on electromagnetic properties of Ni<sub>0,7</sub>Zn<sub>0,3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite**. Physica B, 363, p 128-132, 2005.

BERCOFF, P. G.; BERTORELLO, H. R. Localized canting effect in Zn-substituted Ni ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 213, p. 56-62, 2000.

CHAND, M., KUMAR, S., SHANKAR, A., Porwal, R. The size induced effect on rheological properties of Co-ferrite based ferrofluid. **Journal of NonCrystalline Solids**, v. 361, p. 38-42, 2013.

CHEN, L. F.; ONG, C. K.; NEO, C. P.; VARADAN, V. V.; VARADAN, V. K.; **Microwave eletrocnic: measurement and materials characterization**, New York: John Wiley & Sons, 2004.

COLLIN, R. E. **Foundations for microwave engineering**. New York: John Wiley & Sons, 2001. 924p.

COSER, E., **Caracterização da borracha de silicone utilizadas em isoladores para rede elétrica**, 2009, 111f., Dissertação (Mestrado em engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

COSTA(a), A.C.F.M.; DINIZ, A. P.; SILVA, V. J.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; GAMA, A. M.; REZENDE, M. C.; GAMA, L. Influence of calcination temperature on the morphology and magnetic properties of Ni–Zn ferrite applied as an electromagnetic energy absorber. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 483, p. 563–565, 2009.

COSTA, A. C. F. M. e KIMINAMI, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Depósito de patente. Revista de Propriedade Industrial – RPI, depositada em 25/01/2012, recebendo o nº BR 10 2012 002181-3.

DANTAS, J.; SANTOS, J. R. D.; CUNHA, R. B. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Use of Ni-Zn Ferrites Doped with Cu as Catalyst in the Transesterification of Soybean Oil to Methyl Esters. **Materials Research**, v. 16, p.625-627, 2013.

DANTAS, J.; SANTOS, J.R.D.; SILVA, F.N.; SILVA, A.S.; COSTA, A.C.F.M. Study of Nanoferrites  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . **Materials Science Forum** (Online), v. 775-776, p. 705-711, 2014.

DE LIMA, R. G. A. **Redução das incertezas em medidas de permeabilidade e permissividade complexas na faixa de 0,2 a 4 GHz em linhas coaxiais**. 2013. 82f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias Espaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

DELIGÖZ, H; BAYKAL, A; TOPRAK, M.S; TANRIVERDI, E.E; DURMUS, Z; SÖZERI, H. Synthesis, structural, magnetic and electrical properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0.0, 0.2$ ) nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, v. 48, p. 646–654, 2013.

DESHPANDE, K.T. **Nanoscale advanced materials using aqueous combustion synthesis**, Ph. Dissertation, University of Notre Dame, Indiana, USA, 2005.

DING, C., YIN, W., CAO, L., ZENG, Y. Synthesis of manganese–zinc ferrite nanopowders prepared by a microwave-assisted auto-combustion method: Influence of sol–gel chemistry on microstructure. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 23, p. 50-57, 2014.

DINIZ, V. C. S.; FIGUEIREDO, A. R.; COSTA, A. C. F. M.; COSTA-JR A. D. S.; MARACAJÁ H. D. Análise Estrutural de ferritas  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sinterizadas em forno convencional. In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves - RS. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo - SP: Associação Brasileira de Cerâmica, 2014.

DUMONT, E., ANDRÈS, Y., LE CLOIREC, P. Mass transfer coefficients of styrene into water/silicone oil mixtures: New interpretation using the “equivalent absorption capacity” concept. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 236-2411, 2014.

EBRAHIMI, S.A., MASOUDPANAH, S.M. Effects of pH and citric acid content on the structure and magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles synthesized by a sol-gel autocombustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 357, p. 77-81, 2014.

FAZIO, E, DE., BERCOFF, P. G., JACOBO, S. E. Electromagnetic properties of manganese–zinc ferrite with lithium substitution. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, V. 323, p. 2813–2817, 2011.

FORSTHUBER, B., MÜLLER, U., TEISCHINGER, A., GRÜLL, G. Chemical and mechanical changes during photooxidation of an acrylic clear wood coat and its prevention using UV absorber and micronized  $\text{TiO}_2$ . **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1329-1338, 2013.

FUMO D. A., MORELLI M. R., SEGADÃES A. M. "Combustion Synthesis of Calcium Aluminates. **Materials Research Bulletin**, v.31, p. 1243-1255, 1996.

GABAL, M. A., AL-LUHAIBI, R. S., AL ANGARI, Y. M. Mn–Zn nano-crystalline ferrites synthesized from spent Zn–C batteries using novel gelatin method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 246-247, p.227-233, 2013.

GAMA, A. M, REZENDE, M. C., DANTAS, C. C. Dependence of microwave absorption properties on ferrite volume fraction in MnZn ferrite/rubber radar absorbing materials **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323,p. 2782–2785, 2011.

GAMA, A. M., REZENDE, M. C. Complex Permeability and Permittivity Variation of Radar Absorbing Materials Based on MnZn Ferrite in Microwave Frequencies. **Materials Research**. V. 16, p. 997-1001, 2013.

GAMA, A. M.; REZENDE, M. C. Desenvolvimento de Materiais Absorvedores de radiação eletromagnética baseados em nanoferritas. Relatório Técnico-Científico, 2006.

GOMIDE, G. S. **Propriedades magnéticas intrínsecas e coletivas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília. Brasília, 2013.

GONÇALVES, J. M. R. P. **Síntese da polianilina em escala piloto para o processamento de absorvedores de micro-ondas com matriz de silicone**. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2011.

GUO, P., ZHANG, G., YU, J., LI, H., ZHAO, X. S. Controlled synthesis, magnetic and photocatalytic properties of hollow spheres and colloidal nanocrystal clusters of manganese ferrite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**,v. 395, p.168-174,2012.

HAJARPOUR, S., RAOUF, A. H., GHEISARI, KH. Structural evolution and magnetic properties of nanocrystalline magnesium–zinc soft ferrites synthesized by glycine–nitrate combustion process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 363, p. 21-25, 2014.

HAN, Y., POWERS, J. M., KIAT-AMNUAY, S. Effect of opacifiers and UV absorbers on pigmented maxillofacial silicone elastomer, part 1: Color stability after artificial aging. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 109, p. 397-401, 2013.

HEMEDA, O.M., MOSTAFA, N.Y., ABD ELKADER, O.H., AHMED, M.A. Solubility limits in Mn–Mg ferrites system under hydrothermal conditions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 364, p. 39-46, 2014.

HODLUR, R.M., RABINAL, M.K. Self assembled graphene layers on polyurethane foam as a highly pressure sensitive conducting composite. **Composites Science and Technology**, V. 90, P. 160-165, 2014.

HONG, R.Y.; LI, J.H.; CHEN, L.L.; LIU, D.Q.; LI, H.Z.; ZHENG, Y.; DING, J. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. **Powder Technology**, v.189, p.426–432, 2009.

HUANG, XIAOGU, JIAO CHEN, JING ZHANG, LIXI WANG, QITU ZHANG. A new microwave absorber based on antimony-doped tin oxide and ferrite composite with excellent electromagnetic match. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 506, p. 347–350, 2010.

JAIN, S. R.; ADIGA, K.C.; VERNEKER, V.P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71–79, 1981.

JIANG, NAN-NAN, YANG Y., ZHANG, YU-XIANG, JIAN-PING ZHOU, PENG LIU, CHAO-YONG DENG. Influence of zinc concentration on structure, complex permittivity and permeability of Ni–Zn ferrites at high frequency. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 401, p. 370–377, 2016.

JIE, S., WANG, L., XU N., ZHANG Q., Microwave electromagnetic and absorbing properties of Dy<sup>3+</sup> doped MnZn ferrites. **Journal of rare earths**, v. 28, p. 451, 2010.

JIE, W. W., ZANG C. G., JIAO Q. J. Fabrication and performance optimization of Mn–Zn ferrite/EP composites as microwave absorbing materials. **Chinese Physics**, Volume 22, 2013.

JOHNSON, R.N.; .Radar Absorbing Material; A passive role in an Active Scenario., *International Countermeasures Handbook*, 11th ed., E.W. Communications, Palo Alto, CA., 1992.

KARIMI, Z., MOHAMMADIFAR, Y., SHOKROLLAHI, H., YOUSEFI, GH., KARIMI, L. Magnetic and structural properties of nano sized Dy-doped cobalt ferrite synthesized by co-precipitation . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 361, p. 150–156, 2014.

KHAN, K., REHMAN, S. Microwave absorbance properties of zirconium–manganese substituted cobalt nanoferrite as electromagnetic (EM) wave absorbers. **Materials Research Bulletin**, v. 50, p. 454–461, 2014.

KNOTT, E. F.; SCHAEFFER, J. F.; TULEY, M. T.; .Radar Cross Section., 2<sup>a</sup> Ed., Artech House, Inc., 1993.

KOEKOEK, A.J.J; VEEN, J.A.B.V; GERRTISEN, P.B; GILTAY, P; MAGUSIN, P.C.M.M; HENSEN, E.J.M. Brønsted acidity of Al/SBA-15. **Microporus and Mesoporus Materials**, v.151, p.34–43, 2012.

KUNGLER, H.; ALEXANDER, L. In “X-ray diffraction procedures”, Wiley, New York, EUA, p. 495, 1962.

KURASHIMA, Y., MIMURA, K., HAGIWARA, S., ITOGA, E., KATAURA, H., SAKAKIBARA, Y. Embedding carbon nanotube–epoxy resin complex into porous

alumina for efficiently heat-sinked saturable absorbers. **Microelectronic Engineering**, v. 88, p. 2304-2307, 2011.

LEE, S. M. International Encyclopedia of composites. v.6, VHC Publishers, New York, 1991.

LI YANG, GUOXI XI, JINJIN LIU. MnZn ferrite synthesized by sol-gel auto-combustion and microwave digestion routes using spent alkaline batteries. **Ceramics International**, v. 41, p. 3555-3560, 2015.

LI, L., WANG, R., XIAOQIANG, T., LONG P. Structure and static magnetic properties of Ti-substituted NiZnCo ferrite thin films synthesized by the sol-gel process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 355, p. 306-308, 2014.

LIU, P., HUANG, Y., ZHANG, X. Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on graphene-polyaniline: Synthesis, characterization and their excellent electromagnetic absorption properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 596, p. 25-31, 2014a.

LIU, Y., LIU, X., WANG, X. Double-layer microwave absorber based on CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite and carbonyl iron composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 584, p. 249-253, 2014b.

MAHMOUD, M.H., ELSHAHAWY, A.M., MAKHLOUF, S. A., HAMDEH, H.H. Mössbauer and magnetization studies of nickel ferrite nanoparticles synthesized by the microwave-combustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, V. 343, P. 21-26, 2013.

MARINHO, C. S. Caracterização de Materiais Absorvedores de Ondas Eletromagnéticas. Tutorial.2015. < Disponível em [www.teleco.com.br/pdfs/tutorialcaracmat.pdf](http://www.teleco.com.br/pdfs/tutorialcaracmat.pdf)>.

MASINGA, S. P., NXUMALO, E. N., MAMBA, B. B., MHLANGA, S. D. Microwave-induced synthesis of  $\beta$ -cyclodextrin/N-doped carbon nanotube polyurethane nanocomposites for water purification. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 67-69, p. 105-110, 2014.

MATTEI, J.L., GUEN, E. LE, A. CHEVALIER. Dense and half-dense NiZnCo ferrite ceramics: Their respective relevance for antenna downsizing, according to their dielectric and magnetic properties at microwave frequencies. **Applied Physics Letters**, v.117 p. 084904, 2015.

MCCURRIE, R. A. Ferromagnetic material: structure and properties. San Diego: Academic Press, p. 297, 1994.

MELO, R.S; SILVA, F.C; MOURA, K.R.M; MENEZES, A.S; SINFRÔNIO, F.S.M. Magnetic ferrites synthesized using the microwave-hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, p. 109-115, 2015.

MENEZES, P. C. F. **Desenvolvimento e Caracterização de compósitos Absorvedores de Radiação Eletromagnética**. Tese (Doutorado em Ciência e

Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - Paraíba, 2015.

MOLAZEMI, M., SHOKROLLAHI, H., HASHEMI, B. The investigation of the compression and tension behavior of the cobalt ferrite magneto rheological fluids synthesized by co-precipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 346, p. 107-112, 2013.

MOZAFFARI, M., AMIGHIAN, J., DARSHESHDAR, E. Magnetic and structural studies of nickel-substituted cobalt ferrite nanoparticles, synthesized by the sol-gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 350, p. 19 – 22, 2014.

NASIR, A.S. SALEEMI, FATIMA-TUZ-ZAHRA, M. ANIS-UR-REHMAN. Enhancement in dielectric and magnetic properties of Ni–Zn ferrites prepared by sol–gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 572, p. 170–17425, 2013.

NAVROTSKY, A.; KLEPA, O. J. Thermodynamics of formation of simple spinels. **Journal Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 30, p. 479, 1968.

NGUYEN, C. T., CHAMBERS, M. S., POWERS, J. M., KIAT-AMNUAY, S. Effect of opacifiers and UV absorbers on pigmented maxillofacial silicone elastomer, part 2: Mechanical properties after artificial aging. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v.109, p. 402-410, 2013.

OTHAMAN, Z., SAMAVATI, A., DOUST, F. Y. Structural and magnetic properties of Co–Al substituted Ni ferrites synthesized by co-precipitation method. **Journal of Molecular Structure**, v. 1058, p. 136-141, 2014.

PAIVA A. C. L., A. **Influência da substituição do  $Mn^{2+}$  pelo  $Fe^{2+}$  na morfologia e comportamento eletromagnético de ferritas Mn-Zn**, Dissertação de Mestrado, Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, 2008

PEREIRA, J. J. **Caracterização Eletromagnética de Materiais Absorvedores de Microondas Via Medidas de Permissividade e Permeabilidade Complexas na Banda X**. Universidade de Taubaté, Taubaté, SP., Brazil. 2007.

PESSOA, M. **Estudo das características magnéticas e absorvedoras das ferritas de NiZn, NiZnMn, MnZn, MnZn, NiCuZn e NiCuZnMg obtidas via método do citrato precursor**. Tese de doutorado. UFRN, 2009

PINO, P., PELAZ, B. Chapter 13 - Hyperthermia Using Inorganic Nanoparticles. **Frontiers of Nanoscience**, v. 4, p. 309-335, 2012.

QING, X., YUE, X., WANG, B. Facile synthesis of size-tunable, multilevel nanoporous  $Fe_3O_4$  microspheres for application in electromagnetic wave absorption. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 595, p. 131-137, 2014.

REED, J. S. Principles of ceramics processing. New York: John Wiley & Sons, 1996.

REZENDE, M. C., SILVA, F. S., MARTIN, I. M. *Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética*. 2009.

REZENDE, S. M. *Materiais e Dispositivos Magnéticos*, São Paulo: Editora Livraria da Física, 2ª Edição, 2004.

RIETVELD, H. M., Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement, **Acta Crystallographica**, v. 22, p.151, 1967.

ROBERT, C. O. *Modern Magnetic Materials - Principles and Applications*. Ed. A Wiley - Interscience Publication, John Wiley & Sons, INC., New York, p. 129-130, 1942.

ROUQUEROL, F; ROUQUEROL, J and K. SING. *Adsorption by powders & porous solids. Principles, methodology and applications*, Livro, Editora Academic Press, San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto, 1999.

SANTOS, R. L. P. “**Avaliação dos combustíveis ureia e glicina na síntese por reação de combustão de ferrita  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$** .” Dissertação de Mestrado apresentada a Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 2011.

SANTOS, R. L. P. S.; TAVARES M. M.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Comparative Analysis of Sintering  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  Ferrite by Microwave Energy and  $N_2$  Atmosphere. **Materials Science Forum** (Online), v. 727-728, p. 1272-1277, 2012.

SANTOS, R. L. P., VIEIRA, D. A., SILVA, A. T. C., KIMINAMI, R. H. G. A., COSTA, A. C. F. M., JÚNIOR, C. A., SASAKI, J. M. Efeito do combustível nas características morfológicas e estrutural de ferritas Mn-Zn sintetizadas por reação de combustão. VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Campina Grande – Paraíba – Brasil, (2010).

SHEN, JUNHAI, JIANTAO FENG, LIANGCHAO LI, GUOXIU TONG, YABING HE. Synthesis and excellent electromagnetic absorbing properties of copolymer (N-methylpyrrole-co-pyrrole) and Ba–Nd–Cr ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 632, p. 490–499, 2015.

SILVA, A. S.; DANTAS, J.; SANTOS, J. R. D.; CUNHA, R. B. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis, characterization and catalytic performance of nanoferrites in the esterification reaction. 20° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), 2012.

SILVA, V. A.; PEREIRA, J. J.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons CoTi e dopada com La. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v.1, n. 2, p. 255-263, 2009.

SILVA, V. A.; PEREIRA, J. J.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita

de Ca modificada com íons CoTi e dopada com La. *Journal of Aerospace Technology and Management*, v.1, n. 2, p. 255-263, 2009

SUKANTA,D., NAYAK, G. C.; SAHU, S. K.; ROUTRAY, P. C.; ROY, A. K.; BASKEY, H. Microwave absorption properties of double-layer composites using CoZn/ NiZn/ MnZn-ferrite and titanium dioxide. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Volume 377, p. 111-116, 2015.

TONG, SHI-YUA, WU, JENN-MING , TUNG, MEAN-JUE. Effect of Ni concentration on electromagnetic wave absorption of (Ni,Mn,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/resin particulate composites. **Journal of Alloys and Compounds**, V. 525, p. 143–1485, 2012.

TONIOLO, J. C. “**Síntese de Alumina Nanocristalina por combustão em solução**”. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, p. 5-10, 2005.

TSAY, C. Y.; LIU, K. S.; LIN, T. F.; LIN, I. N. Microwave sintering of NiCuZn ferrites and multiplayer chip inductors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 209, p. 189-192, 2000.

TSIPOGIANNIS, C. **Microwave materials characterization using waveguides and coaxial probe**. 60f. Dissertação (Master in Science) – Universidade de Lund, Lund.

VIEIRA, D.A. **Processamento e caracterização de nanoferritas Ni-Zn para desenvolvimento de dispositivos magnéticos moles**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Universidade federal de Campina Grande, PB, 2013.

WANG, W., ZANG, C. G., QING, J. J. Synthesis, structure and electromagnetic properties of Mn–Zn ferrite by sol–gel combustion technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 349, p. 116–120, 2014.

WANG, Z.; XIE, Y.; WANG P.; MA Y.; JIN, S.; LIU X. Microwave anneal effect on magnetic properties of Ni<sub>0,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-particles prepared by conventional hydrothermal method, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2011.

XIA, A., ZUO, C., CHEN, L., JIN, C. Hexagonal SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ferrite: Hydrothermal synthesis and their sintering properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 332, p. 186-191, 2013.

XU,R; L.S. WANG, X.L. LIU, M. LEI, H.Z. GUO, Y. CHEN, J.B. WANG, D.L. PENG. Influence of substrate temperature on high-frequency soft magnetic properties of [Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>–O/NiZn–ferrite]<sub>n</sub> multilayer thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 604, p. 43–44, 2014.

YANG, X., JIN, Q., CHEN, Z., LI, Q. Fabrication and microwave absorbent properties of Cobalt zinc substituted W- type BaCoZnFe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, V. 367, P. 64-68, 2014.

YAO,CH, Y. SHIMADA, S. MUROGA, G.W. QIN, S. OKAMOTO, O. KITAKAMI, Y. ENDO, M. YAMAGUCHI. High permeability and electromagnetic noise suppression

characteristics of Fe–B–P sub-micron particle chains and their composites with NiZn–ferrite nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 554, p. 414–41825, 2013.

YOU, C., XIAODONG FAN, NA TIAN, JUN HE. Improved electromagnetic microwave absorption of the annealed pre-sintered precursor of Mn–Zn ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, p. 377–3811, 2015.

YOUNG, R. A. The Rietveld Method. International Union of Crystallography Oxford University Press, 1993.

ZHANG, H. , LIU, Z., YAO X., ZHANG L., WU M. Dielectric and magnetic properties of ZnCo-substituted X hexaferrites prepared by citrate sol–gel process. **Materials Research Bulletin**, V. 38, 363–372, 2010.

ZHENG, ZONGLIANGHUAIWU ZHANG, QINGHUI YANG, LIJUN JIA. Structure and electromagnetic properties of NiZn spinel ferrite with nano-sized ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> additions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 160–167, 2015.

## ANEXO I

Fichas utilizadas para identificação de fases das ferritas de Mn-Zn.

74-2403		Wavelength= 1.54060				C
MnFe2O4	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Manganese Iron Oxide	18.038	166	1	1	1	
	29.665	309	2	2	0	
	34.936	999*	3	1	1	
Jacobsite, syn	36.543	84	2	2	2	
	42.449	211	4	0	0	
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	46.471	2	3	3	1	
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 4.71	52.641	80	4	2	2	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)	56.106	294	3	3	3	
Ref: Koenig, U., Chol, G., J. Appl. Crystallogr., 1, 124 (1968)	61.592	348	4	4	0	
	64.748	12	5	3	1	
	65.781	1	4	4	2	
Sys.: Cubic S.G.: Fd $\bar{3}m$ (227)	69.837	23	6	2	0	
a: 8.511 b: c: A: C:	72.810	64	5	3	3	
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 8 mp:	73.790	31	6	2	2	
Ref: Ibid.	77.665	19	4	4	4	
	80.533	7	5	5	1	
	85.264	26	6	4	2	
	88.085	82	7	3	1	
Dx: 4.969 Dm:						

Peak height intensity. R-factor: 0.040. PSC: cf56. See PDF 10-319 and PDF 73-1964. At least one TF missing. Calc. density unusual but tolerable. Mwt: 230.63. Volume[CD]: 616.51.

89-7556		Wavelength= 1.54060			
(Zn,Mn,Fe)(Mn,Fe)O4	2 $\theta$	Int	h	k	l
Zinc Manganese Iron Oxide	18.177	97	1	1	1
	29.896	358	2	2	0
	35.211	999*	3	1	1
Franklinite	36.832	69	2	2	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	42.789	168	4	0	0
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 5.02	46.846	2	3	3	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++	53.073	97	4	2	2
Ref: Lucchesi, S., Russo, U., della-Giusta, A., Eur. J. Mineral., 11, 501 (1999)	56.572	303	5	1	1
	62.113	348	4	4	0
	65.303	7	5	3	1
	66.347	1	4	4	2
Sys.: Cubic S.G.: Fd $\bar{3}m$ (227)	70.449	29	6	2	0
a: 8.4466(3) b: c: A: C:	73.456	67	5	3	3
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 8 mp:	74.448	28	6	2	2
Ref: Ibid.	78.370	16	4	4	4
	81.275	5	5	5	1
	86.072	33	6	4	2
	88.934	89	7	3	1
Dx: 5.125 Dm:					

Peak height intensity. Specimen from Franklin, New Jersey, USA. ( Zn0.639 Mn0.287 Mg0.004 Al0.032 Fe0.038 ) ( Zn0.019 Mn0.041 Mg0.034 Al0.097 Fe1.794 Ti0.016 ) O4. R-factor: 0.026. PSC:

## APÊNDICE I

- ✓ Quantidade em moles da glicina para composição com a fórmula química **MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**, considerando as seguintes valências: carbono, C=+4, hidrogênio, H =+1, níquel, Mn =+2, zinco, Zn =+2, oxigênio, O = - 2, ferro, Fe=+3 e nitrogênio N = 0.

$$\begin{aligned}
 & [\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 2 [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] + n (\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) \\
 & [(-10)] + 0,5 [(-10)] + 2 [(-15)] + n (+9) = 0 \\
 & -40 = -n (+9) \\
 & n = 40/9 \\
 & n = 4,4444 \text{ moles de glicina}
 \end{aligned}$$

Para determinação da quantidade estequiométrica (em gramas) da glicina e dos reagentes, multiplicou-se a quantidade (em mol), dos reagentes, por suas respectivas massas moleculares.

- Para a glicina:

$$m = n \times MA = 4,444 \text{ mol} \times 75,07 \text{ g/mol} = 333,611 \text{ g}$$

- Para os nitratos:

$$m \text{ Nitrato de manganês} = 1 \text{ mol} \times MA = 287,04 \text{ g}$$

$$m \text{ Nitrato de ferro} = 2,0 \text{ mol} \times MA = 2,0 \text{ mol} \times 404,00 \text{ g/mol} = 808,000 \text{ g}$$

$$\text{Total de reagentes (nitratos + glicina)} = 1.428,651 \text{ g}$$

- ✓ Quantidade em moles da glicina para composição com a fórmula química **Mn<sub>0,35</sub>Zn<sub>0,65</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**, considerando as seguintes valências: carbono, C=+4, hidrogênio, H =+1, níquel, Mn =+2, zinco, Zn =+2, oxigênio, O = - 2, ferro, Fe=+3 e nitrogênio N = 0.

$$\begin{aligned}
 & 0,35 [\text{Mn}(\text{NO}_3)_2] + 0,65 [\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] + 2 [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] + n (\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) \\
 & 0,35 [(-10)] + 0,65 [(-10)] + 2 [(-15)] + n (+9) = 0 \\
 & -40 = -n (+9) \\
 & n = 40/9 \\
 & n = 4,4444 \text{ moles de glicina}
 \end{aligned}$$

Para determinação da quantidade estequiométrica (em gramas) da glicina e dos reagentes, multiplicou-se a quantidade (em mol), dos reagentes, por suas respectivas massas moleculares.

- Para a glicina:

$$m = n \times MA = 4,444 \text{ mol} \times 75,07 \text{ g/mol} = 333,611 \text{ g}$$

- Para os nitratos:

$$m \text{ Nitrato de manganês} = 0,35 \text{ mol} \times MA = 0,5 \text{ mol} \times 287,04 \text{ g/mol} = 100,464 \text{ g}$$

$$m \text{ Nitrato de zinco} = 0,65 \text{ mol} \times MA = 0,65 \text{ mol} \times 297,47 \text{ g/mol} = 193,355 \text{ g}$$

$$m \text{ Nitrato de ferro} = 2,0 \text{ mol} \times MA = 2,0 \text{ mol} \times 404,00 \text{ g/mol} = 808,000 \text{ g}$$

$$\text{Total de reagentes (nitratos + glicina)} = 1.435,43 \text{ g}$$

- ✓ Quantidade em moles da glicina para composição com a fórmula química **Mn<sub>0,65</sub>Zn<sub>0,35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**, considerando as seguintes valências: carbono, C=+4, hidrogênio, H =+1, níquel, Mn =+2, zinco, Zn =+2, oxigênio, O = - 2, ferro, Fe=+3 e nitrogênio N = 0.

$$0,65 [\text{Mn}(\text{NO}_3)_2] + 0,35 [\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] + 2 [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] + n (\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$$

$$0,35 [(-10)] + 0,65 [(-10)] + 2 [(-15)] + n (+9) = 0$$

$$-40 = -n (+9)$$

$$n = 40/9$$

$$n = 4,4444 \text{ moles de glicina}$$

Para determinação da quantidade estequiométrica (em gramas) da glicina e dos reagentes, multiplicou-se a quantidade (em mol), dos reagentes, por suas respectivas massas moleculares.

- Para a glicina:

$$m = n \times MA = 4,444 \text{ mol} \times 75,07 \text{ g/mol} = 333,611 \text{ g}$$

- Para os nitratos:

$$m \text{ Nitrato de manganês} = 0,65 \text{ mol} \times MA = 0,65 \text{ mol} \times 287,04 \text{ g/mol} = 186,576 \text{ g}$$

$$m \text{ Nitrato de zinco} = 0,35 \text{ mol} \times MA = 0,35 \text{ mol} \times 297,47 \text{ g/mol} = 104,114 \text{ g}$$

$$m \text{ Nitrato de ferro} = 2,0 \text{ mol} \times MA = 2,0 \text{ mol} \times 404,00 \text{ g/mol} = 808,000 \text{ g}$$

$$\text{Total de reagentes (nitratos + glicina)} = 1.432,301 \text{ g}$$

## APÊNDICE II

✓ Cálculo da Densidade Teórica das amostras de Ferritas  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ 

- Para  $MnFe_2O_4$

---

74-2403
MnFe2O4
Manganese Iron Oxide
Jacobsite, syn
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060   Filter:   d-sp: Calculated
Cut off: 17.7   Int.: Calculated   I/Icor.: 4.71
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)
Ref: Koenig, U., Chol, G., J. Appl. Crystallogr., 1, 124 (1968)
Sys.: Cubic   S.G.: Fd $\bar{3}m$ (227)
a: 8.511   b:   c:   A:   C:
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ :   Z: 8   mp:
Ref: Ibid.
Dx: 4.969   Dm:

---

### APÊNDICE III

- Para  $\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Tendo como base o valor da densidade teórica da  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

82-1042					
ZnFe2O4					
Zinc Iron Oxide					
<hr/>					
Rad.:	CuKα1	λ:	1.54060	Filter:	d-sp: Calculated
Cut off:	17.7	Int.:	Calculated	I/Icor.:	5.54
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)					
Ref: Waerenborgh, J.C et al., J. Solid State Chem., 111, 300 (1994)					
<hr/>					
Sys.:	Cubic			S.G.: $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (227)	
a:	8.4432(3)	b:		c:	A: C:
α:		β:		γ:	Z: 8 mp:
Ref: Ibid.					
Dx:	5.321	Dm:			

Pela estequiometria:  $(0,65 \times 4,696) + (0,35 \times 5,321) = 5,092$

- Para  $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Pela estequiometria:  $(0,5 \times 4,696) + (0,5 \times 5,321) = 5,145$

- Para  $\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Pela estequiometria:  $(0,35 \times 4,696) + (0,65 \times 5,321) = 5,197$