



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



SÍNTESE POR ENERGIA DE MICROONDAS DE FERRITAS Ni-Zn

Débora Albuquerque Vieira

Campina Grande – PB

Março/2009

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

SÍNTESE POR ENERGIA DE MICROONDAS DE FERRITAS Ni-Zn

Débora Albuquerque Vieira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami.

Campina Grande – PB

Março/2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

V657s

2009 Vieira, Débora Albuquerque.

Síntese por energia de microondas de ferritas Ni-Zn / Débora Albuquerque Vieira. — Campina Grande, 2009.

109 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. Referências.

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Prof^a. Dr^a. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami.

1. Reação de Combustão. 2. Ferrita Ni-Zn. 3. Microondas. I. Título.

CDU – 666.3(043)

“(...) não basta à natureza criar indivíduos altamente inteligentes, isto ela o faz com freqüência, mas é necessário que coloque ao alcance desses indivíduos o material que o permita exercer a sua criatividade de uma maneira revolucionária.”

Aurélio Buarque de Holanda Ferreira.

*A minha mãe e meu irmão, razões do meu
viver e que tanto amo, **dedico.***

VITAE DA CANDITADA

- Bacharel em Química industrial pela UEPB (2005)

SÍNTESE POR ENERGIA DE MICROONDAS DE FERRITAS Ni-Zn

Débora Albuquerque Vieira

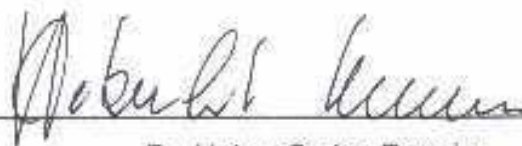
Dissertação Aprovada em 02/03/2009 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr.^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Orientadora
UAEMa – UFCG



Dr. José Marcos Sasaki
Examinador Externo
DF – UFC



Dr. Heber Carlos Ferreira
Examinador Interno
UAEMa/UFCG

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo.

A minha mãe, Maria José e meu irmão, André, pelo incentivo, paciência, por me apoiarem incondicionalmente, pela compreensão e amizade.

A professora Dr^a. Ana Cristina F. M. Costa, pela orientação, instrução, apoio e incentivo.

A professora Dr^a. Ruth Herta G. A. Kiminami, pela co-orientação, pelas análises granulométrica e de microscopia eletrônica de varredura.

Ao professor Dr. Daniel Reynaldo Cornejo pelas análises magnéticas.

Ao professor Dr. José Marcos Sasaki, pela identificação das fases e outros parâmetros dos difratogramas.

Ao professor que compõe a banca examinadora, Dr Heber Carlos Ferreira.

Aos demais professores do departamento de Ciências e Engenharia de Materiais da UFCG, que contribuíram de forma direta ou indireta na etapa de disciplinas.

A Verônica, pela força, companheirismo e amizade diante desse trabalho.

Aos colegas de laboratório, Aparecida, Divanira, Normanda, Elvia, Tatiana e Rafaela.

A meus amigos Eddy, Valmir e Patrícia, pelas palavras de incentivo, nos momentos mais difíceis, e compartilharei comigo os momentos de alegria.

À Romualdo e Heber Jr. pela ajuda nas análises de EDX e difração de raios X.

Aos funcionários do departamento de Engenharia de Materiais, em especial a Márcia, pela constante atenção.

Ao CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e ao PROCAD/CAPES, pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para conclusão deste trabalho.

RESUMO

SÍNTESE POR ENERGIA DE MICROONDAS DE FERRITAS Ni-Zn

Este trabalho tem como objetivo obter pós de ferritas Ni-Zn por reação de combustão utilizando a energia de microondas como fonte de aquecimento, e sua caracterização estrutural, morfológica e magnética visando à preparação de materiais nanométricos, cristalinos e monofásicos. Os pós foram preparados de acordo com o conceito da química dos propelentes e explosivos usando um cadinho de sílica vítrea e, uréia, glicina e a mistura uréia:glicina (1:1), como combustível para a síntese, e caracterizados por: DRX, EDX, adsorção de N₂, distribuição granulométrica, MEV e AGM. Os resultados de DRX mostram a formação da fase do espinélio inverso da ferrita Ni-Zn para os pós obtidos com uréia. Os pós usando glicina como combustível, além da fase majoritária do espinélio ferrita Ni-Zn, foi observada a presença marcante da segunda fase Fe₂O₃ (hematita) e Ni (níquel metálico) e os pós obtidos com a mistura uréia:glicina (1:1), a presença da segunda fase Ni (níquel metálico). Os parâmetros tempo de exposição e potência do forno microondas alteraram as características finais dos pós obtidos. O aumento do tempo de exposição foi mais preponderante que o aumento da potência do forno microondas tanto nos parâmetros estruturais, morfológicos e magnéticos, para os pós obtidos, através das três rotas de síntese. De uma forma geral, os pós sintetizados em forno microondas mostraram serem promissores em diversas aplicações. Os pós sintetizados com uréia são promissores para aplicações em catálise, ferrofluidos, sensores magnéticos e para serem submetidos a sinterização para fabricação de dispositivos, visto a grande probabilidade de se obterem materiais com elevada densidade e boas propriedades em baixas temperaturas de sinterização. Os pós sintetizados com glicina e mistura dos combustíveis são promissores para aplicação como absorvedores de radiação eletromagnéticos, devido o tamanho de partícula elevado e as boas características magnéticas observadas. Entre todas as amostras sintetizadas o pós obtidos com a mistura de combustível, na potência de

900 W e tempo de 10 min foi o que resultou nas melhores características magnéticas.

ABSTRACT

Ni-Zn FERRITES SYNTHESIS BY MICROWAVES ENERGY

The aim of this work is to obtain Ni-Zn ferrites powders by combustion reaction using the microwaves energy as heating source and to make the structural, morphologic and magnetic characterization the goal of this preparation is to obtain, crystalline, nanosize and monophasic materials. The powders were prepared according to the concept of the propellants and explosive chemistry using a vitreous silica crucible and urea, glycine and the urea:glycine (1:1) mixture, as fuel for synthesis. The characterization has been done by XRD, EDX, N₂ adsorption, particle size distribution, SEM and AGM. The XRD results show the formation of the inverse spinel phase of Ni-Zn ferrite for the urea powders obtained. The use of glycine and urea:glycine (1:1) powders mixture as fuel, besides the majority phase of spinel Ni-Zn ferrite, the outstanding presence of the Fe₂O₃ (hematite) and Ni (metallic nickel) and the powders obtained with the mixture urea:glycine (1:1), the presence of the second phase Ni (metallic nickel). The microwaves oven exposure time and power changed slightly the final powders characteristics. The exposure time increase was more preponderant than the increase of the power of the microwaves oven in the structural, morphologic and magnetic characteristics, for the powders obtained. In general, the powders synthesized by microwaves energy present a potential to be used in several applications. The urea powders synthesized are promising for applications in catalysis, ferrofluids, and magnetic sensors, and to be submitted for sintering for devices production, seen the great probability of it obtains materials with elevated density and good properties in low sintering temperatures. The powders synthesized by glycine and mixture of the fuels are promising for application as electromagnetic radiation absorbers, due the elevated particle size and the good magnetic characteristics observed. Among the synthesized samples the powders obtained with the fuel mixture, in the power of 900 W and exposure time at 10 min resulted in best magnetic characteristics.

PUBLICAÇÕES

VIEIRA, D. A.; SILVA V. J.; DINIZ, A. P. A.; DINIZ, V. C. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L.; *Synthesis of the Ni-Zn-Sm Ferrites Using Microwaves Energy. Journal of Alloys and Compounds (2008).*
[doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.096](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.096)

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; SANTOS, R. L. P.; BARROS, T. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. *Ferritas Ni-Zn sintetizadas por reação de combustão em microondas: avaliação da potência e tempo de exposição. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais - CBECiMat, 2008, Porto de Galinhas - PE. Anais do 18º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2008. CDROM*

BARROS, T. S.; **VIEIRA, D. A.;** DINIZ, V. C. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M. *Avaliação das condições de aquecimento na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais - CBECiMat, 2008, Porto de Galinhas - PE. Anais do 18º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2008. CDROM.*

SILVA, V. J.; XIN, C. C.; COSTA, A. C. F. M.; **VIEIRA D. V.;** KIMINAMI, R. H. G. A. *Morfologia e propriedades magnéticas de ferritas Mn-Zn sintetizadas por reação de combustão: Influência da quantidade de uréia. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais - CBECiMat, 2008, Porto de Galinhas - PE. Anais do 18º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2008. CDROM.*

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; SANTOS, R. L. P.; BARROS, T. S.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M. *Avaliação da potência do forno microondas na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2008. v. CDROM. p. 1-10.*

BARROS, T. S.; **VIEIRA, D. A.;** DINIZ, V. C. S.; SANTOS, R. L. P.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M. *O efeito de combustíveis na síntese por reação de combustão*

de ferritas Ni-Zn. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2008. v. CDROM. p. 1-12.

COSTA, A. C. F. M.; SARUBO-JUNIOR, P.; **VIEIRA, D. A.**; SILVA, V. J.; BARROS, T. S.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. A. G. Avaliação de diferentes rotas de síntese para preparação de nanopós de ferritas de níquel dopadas com cromo. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos – REMAP* (ISSN 1809-8797) Vol. 3, p. 25-30, (2008).

PAIVA, A. C. L. A.; SILVA, V. J.; **VIEIRA, D. A.**; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Síntese e caracterização de pós de ferrita Mn-Zn: efeito da substituição do Mn^{2+} pelo Fe^{2+} e da quantidade de H_2O . *Revista Eletrônica de Materiais e Processos – REMAP* (ISSN 1809-8797) Vol. 3, p. 25-30, (2008).

COSTA, A. C. F. M.; SARUBO-JUNIOR, P.; **VIEIRA, D. A.**; SILVA, V. J.; BARROS, T. S.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. A. G. Síntese por reação de combustão em forno microondas de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. *Cerâmica*, 2008. **Aceito**

COSTA, A. C. F. M.; SILVA, V. J.; XIN, C. C.; **VIEIRA D. V.**; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Effect of the urea and glycine fuel in the synthesis by combustion reaction for obtainment Mn-Zn ferrites: evaluation of the morphologic and magnetic proprieties. In: 15th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2008). Vol. 1, p. 170.

COSTA, A. C. F. M.; **VIEIRA, D. A.**; DINIZ, V. C. S.; SANTOS, R. L. P.; GAMA, L.; KIMINAMI, R. H. G. A. Preparation Ni-Zn-Sm ferrite using microwaves energy: influence of the power. In: 15th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2008). Vol. 1, p. 171.

PAIVA, A. C. L. A.; SILVA, V. J.; **VIEIRA, D. A.**; DINIZ, V. C. S.; SANTOS, R. L. P.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L.; KIMINAMI, R. H. G. A. Fe^{2+} Ions concentration effects in the microstructure of Mn-Zn ferrite powders obtained by combustion reaction. 2ND International Congress on Ceramics – ICC2. Editores: Alida Bellosi

and Gian Nicola Babini. Editora: ISTECC – CNR Institute of Science and Technology for Ceramics – National Research Council – Italy. 2008. CD-ROM.

VIEIRA, D. A.; DINIZ, A. P. A.; DINIZ, V. C. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L.; Synthesis of the Ni-Zn-Sm ferrites using microwaves energy. 14th International Symposium on Metastable and Nano-Materials (ISMANAM 2007). Vol. 1, p .49.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
PUBLICAÇÕES	xi
SUMARIO	xiv
LISTA DE FIGURAS	xvi
LISTA DE TABELAS	xix
SIMBOLOGIAS E ABREVIATURAS	xxi
Capítulo 1 – Abordagem do problema	23
1.1. INTRODUÇÃO	23
1.2. JUSTIFICATIVA	24
1.3. OBJETIVOS	25
1.3.1. Objetivos específicos	25
Capítulo 2 – Revisão da Literatura	27
2.1. Propriedades Magnéticas	27
2.1.1. Propriedades magnéticas intrínsecas	27
2.1.2. Propriedades magnéticas extrínsecas	30
2.1.3. Momentos Magnéticos	31
2.1.4. Domínios Magnéticos e Curvas de Magnetização	33
2.2. Ferritas Ni-Zn	36
2.3. Métodos de Obtenção de Ferritas Ni-Zn	39
2.4. Reação de Combustão	45
2.5. Microondas	46
2.5.1. Interação das Microondas com o material.	47

Capítulo 3 - Materiais e Métodos.	50
3.1. Materiais	50
3.2. Métodos	50
3.2.1. Obtenção dos Pós	51
3.3. Caracterizações	53
3.3.1. Difração de Raios X (DRX)	53
3.3.1.1. Método Rietveld	53
3.3.1.2. Tamanho de Cristalito	55
3.3.2. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	55
3.3.3. Distribuição Granulométrica	56
3.3.4. Análise por Adsorção de Nitrogênio	56
3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
3.3.6. Caracterização Magnética dos Pós	57
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	58
4.1. Difração de raios-X	58
4.2. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	67
4.3. Distribuição Granulométrica	71
4.4. Análise por Adsorção de Nitrogênio	76
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	79
4.6. Caracterização Magnética dos Pós	90
Capítulo 5 – Conclusões	98
Capítulo 6 – Sugestões para Pesquisas Futuras	100
Capítulo 7 – Referências	101
Capítulo 8 – Anexos I	108

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Momentos magnéticos associados a: (a) um elétron em órbita; (b) um elétron que está girando ao redor do seu eixo. 32
- Figura 2.** Representação esquemática de domínio em um material ferromagnético ou ferrimagnético. 34
- Figura 3.** Curva de histerese com seus principais parâmetros: M_s , M_r , H_c , e H . 34
- Figura 4.** Estrutura da ferrita do espinélio onde (a) e (b) são os dois octantes adjacentes da célula unitária observados de dois modos diferentes e (c) é a composição da célula unitária. 38
- Figura 5.** Interação das microondas com os materiais. 49
- Figura 6.** Fluxograma da metodologia utilizada na obtenção de ferritas Ni-Zn. 51
- Figura 7 –** Difratoograma de raios X dos pós obtidos por reação de combustão em microondas usando uréia como combustível em diversas condições de síntese. (a) NU1, (b) NU2, (c) NU3, (d) NU4, (e) NU5 e (f) NU6. 58
- Figura 8 –** Difratoograma de raios X dos pós obtidos por reação de combustão em microondas usando glicina como combustível em diversas condições de síntese. (a) NG1, (b) NG2, (c) NG3, (d) NG4, (e) NG5 e (f) NG6. 60
- Figura 9 –** Difratoograma de raios X dos pós obtidos por reação de combustão em microondas usando a mistura uréia:glicina (1:1) como combustível em diversas condições de síntese. (a) NUG1, (b) NUG2, (c) NUG3, (d) NUG4, (e) NUG5 e (f) NUG6. 62
- Figura 10 –** Distribuição granulométrica para os pós de ferrita Ni-Zn obtidos por reação de combustão em microondas usando uréia como combustível (a) NU1; (b) NU2; (c) NU3; (d) NU4; (e) NU5; (f) NU6. 72
- Figura 11 –** Distribuição granulométrica para os pós de ferrita Ni-Zn obtidos por reação de combustão em microondas usando glicina como combustível (a) NG1; (b) NG2; (c) NG3; (d) NG4; (e) NG5; (f) NG6. 74
- Figura 12 -** Distribuição granulométrica para os aglomerados dos pós obtidos para os pós de ferrita Ni-Zn (a) NUG1; (b) NUG2; (c) NUG3; (d) NUG4; (e) NUG5; (f) NUG6. 75
- Figura 13 –** Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com uréia nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 5$ min (NU1), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 80
- Figura 14 –** Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com uréia nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 10$ min (NU2), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 80

- Figura 15** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com uréia nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 5$ min (NU3), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 81
- Figura 16** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com uréia nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 10$ min (NU4), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 81
- Figura 17** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com uréia nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 5$ min (NU5), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 82
- Figura 18** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com uréia nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 10$ min (NU6), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 82
- Figura 19** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 5$ min (NG1), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 83
- Figura 20** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 10$ min (NG2), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 84
- Figura 21** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 5$ min (NG3), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 84
- Figura 22** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 10$ min (NG4), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 85
- Figura 23** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 5$ min (NG5), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 85
- Figura 24** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 10$ min (NG6), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 86
- Figura 25** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 5$ min (NUG1), com aumentos de (a) 5K. 87
- Figura 26** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 10$ min (NUG2), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 87

- Figura 27** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 5$ min (NUG3), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 88
- Figura 28** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 10$ min (NUG4), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 88
- Figura 29** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 5$ min (NUG5), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 89
- Figura 30** – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 10$ min (NUG6), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K. 89
- Figura 31** - Curvas de histerese M-H referentes aos pós de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtido usando uréia como combustível. 90
- Figura 32** - Curvas de histerese M-H referentes aos pós de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtido usando glicina como combustível. 91
- Figura 33** - Curvas de histerese M-H referentes aos pós de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtido usando uréia:glicina (1:1) como combustível. 91

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Reagentes utilizados para a obtenção dos pós de ferritas Ni-Zn.	50
Tabela II. Nomenclatura e condições de potência e tempo de exposição utilizado no forno microondas, para os pós obtidos com a utilização de uréia como combustível.	52
Tabela III. Nomenclatura e condições de potência e tempo de exposição utilizado no forno microondas, para os pós obtidos com a utilização de glicina como combustível.	53
Tabela IV. Nomenclatura e condições de potência e tempo de exposição utilizado no forno microondas, para os pós obtidos com a utilização de uréia:glicina (1:1) como combustível.	53
Tabela V - Tamanho de cristalito e parâmetros de rede dos pós ferrita Ni-Zn preparados em forno de microondas utilizando uréia como combustível.	64
Tabela VI - Tamanho de cristalito e parâmetros de rede dos pós ferrita Ni-Zn preparados em forno de microondas utilizando glicina como combustível.	65
Tabela VII - Tamanho de cristalito e parâmetros de rede, dos pós ferrita Ni-Zn preparados em forno de microondas utilizando uréia:glicina (1:1) como combustível.	66
Tabela VIII - Área superficial, tamanho de partícula, tamanho de cristalito e razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}) dos pós obtidos utilizando uréia como combustível.	68
Tabela IX - Área superficial, tamanho de partícula, tamanho de cristalito e razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}) dos pós obtidos, utilizando glicina como combustível.	69
Tabela X - Área superficial, tamanho de partícula, tamanho de cristalito e razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}) dos pós obtidos utilizando uréia:glicina (1:1) como combustível.	70
Tabela XI - Composição química dos pós obtidos utilizando uréia como combustível.	77
Tabela XII - Composição química dos pós obtidos utilizando glicina como combustível. .	78
Tabela XIII - Composição química dos pós obtidos utilizando uréia:glicina (1:1) como combustível.	79
Tabela XIV - Parâmetros de histerese dos pós de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ obtidos utilizando uréia como combustível.	93

Tabela XV - Parâmetros de histerese dos pós de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtidos utilizando glicina como combustível. 94

Tabela XVI - Parâmetros de histerese dos pós de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtidos utilizando uréia:glicina (1:1) como combustível. 95

SÍMBOLOS E ABREVIações

\bar{A} - sítio tetraédrico.

\bar{B} - sítio octaédrico.

B_s - indução de saturação

M_s - magnetização de saturação

K_1 - anisotropia cristalina

T_c - temperatura de Curie

μ_0 - permeabilidade magnética no vácuo

r - resistividade

μ - permeabilidade

B - densidade de fluxo magnético.

H_c - campo coercivo

M_r - magnetização remanente ou remanência

H_{cr} - campo coercivo remanente

μ_B - magnéton de Bohr

χ - Susceptibilidade magnética

RAMs - Materiais Absorvedores de Radar

α - parâmetro do "fitting"

AGM - magnetômetro de gradiente alternado

BET - Brunauer, Emmett e Teller

D_{BET} - diâmetro esférico equivalente (nm);

D_{DRX} - tamanho de cristalito calculado a partir dos dados de DRX

D_t - densidade teórica (g/cm^3);

DRX - difração de raios-X

FTIR - espectroscopia de infravermelho

JCPDF - Joint Committee on Powder Diffraction Files

MAV - magnetometria de amostra vibrante

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MET - microscopia eletrônica de transmissão

MHz - megahertz

μm - micrometro

S_{BET} = área superficial

n - quantidade do combustível em moles

NU – código da composição da ferrita usando uréia como combustível

NG – código da composição da ferrita usando glicina como combustível

NUG – código da composição da ferrita usando a mistura uréia:glicina em proporção mássica como combustível

nm – nanômetro

BO – balanço de oxigênio

XO - composto óxido

M_x - massa do composto óxido

M_t - massa total da composição

NU1 - pós obtidos com uréia nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 5$ min.

NU2 – pós obtidos com uréia nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 10$ min.

NU3 - pós obtidos com uréia nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 5$ min.

NU4 - pós obtidos com uréia nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 10$ min.

NU5 - pós obtidos com uréia nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 5$ min.

NU6 - pós obtidos com uréia as condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 10$ min.

NG1 - pós obtidos com glicina nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 5$ min.

NG2 – pós obtidos com glicina nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 10$ min.

NG3 – pós obtidos com glicina nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 5$ min.

NG4 – pós obtidos com glicina nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 10$ min.

NG5 – pós obtidos com glicina nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 5$ min.

NG6 – pós obtidos com glicina nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 10$ min.

NUG1 - pós obtidos com uréia:glicina nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 5$ min.

NUG2 – pós obtidos com uréia:glicina nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 10$ min.

NUG3 – pós obtidos com uréia:glicina nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 5$ min.

NUG4 – pós obtidos com uréia:glicina nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 10$ min.

NUG5 – pós obtidos com uréia:glicina nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 5$ min.

NUG6 – pós obtidos com uréia:glicina nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 10$ min.

m_i – número quântico magnético.

W – Watts.

Capítulo 1 - Abordagem do Problema

1.1. INTRODUÇÃO

A origem e estudo do magnetismo, assim como o desenvolvimento e aplicação dos materiais magnéticos são sem dúvida uma das áreas mais importantes e atraentes da física do estado sólido, e vem desempenhando papel de grande importância no campo científico e tecnológico, fato este, que tem despertado o interesse de pesquisadores de diversas áreas da ciência, tais como: químicos, engenheiros, físicos, médicos, entre outros. As propriedades magnéticas e elétricas destes materiais permitem um amplo campo de aplicações, que abrange desde núcleos de transformadores, isoladores, circuladores, absorvedores de radiação eletromagnética, e outros dispositivos que operam em alta frequência, até aplicações como em catálise, biomedicina, bioquímica e biossensores (marcadores ou sensores magnéticos)

Com o desenvolvimento tecnológico acelerado, novos materiais com características inovadoras estão sendo constantemente obtidos, por meio das mais variadas técnicas de processamento, e os materiais magnéticos tem sido alvo de inúmeros estudos, principalmente com relação ao entendimento de suas características intrínsecas e extrínsecas vislumbrando a melhoria das propriedades destes materiais de forma a conferir melhor desempenho no produto final. Entre estes materiais, podemos citar uma classe importante que são os materiais cerâmicos ferrimagnéticos, também conhecidos como “ferritas”.

As ferritas Ni-Zn, assim como a maioria das cerâmicas comerciais são industrialmente produzidas pelo método cerâmico de mistura de óxidos, que, apesar de ser o método mais comum de preparação, devido ao baixo custo e à possibilidade de produção de pós em larga escala, leva a preparação de pós com pequenas contaminações e excessivo dispêndio de energia para sinterização do produto final. Assim, nas últimas décadas vários métodos químicos a úmido vem sendo estudados visando oferecer uma alternativa em relação ao método cerâmico de mistura de óxido convencional. Os processos químicos a úmidos, em geral, são capazes de produzir pós de alta pureza, homogêneos, ultrafinos em baixas temperaturas e economicamente viáveis. Sendo, portanto, uma excelente

opção para preparar pós de ferritas com elevada reatividade (elevada área superficial), o que contribui efetivamente para a redução da temperatura de sinterização destes materiais (MAHATA et. al., 2005; COSTA, et. al., 2003c).

Dos vários métodos químicos a úmido existentes, a síntese por reação de combustão tem se destacado como um método alternativo e bastante promissor para a preparação de pós de ferritas Ni-Zn nanométricos, com boa cristalinidade, e principalmente por possibilitar a produção de pós com reprodutibilidade em grande escala (escala industrial).

Dependendo das condições em que a síntese é realizada, ou seja, teor e tipo de combustível (uréia, glicina, ácido cítrico, anilina, carbohidrazina, etc.), tipo de recipiente (becker, cadinho de sílica vítrea, cadinho de porcelana, cadinho de aço inox, etc.) e fonte externa de aquecimento (forno tipo mufla, placa de aquecimento, manta aquecedora, forno microondas, etc.), ocorrem alterações nos parâmetros de tempo e temperatura de combustão, os quais definem as características estruturais e morfológicas finais do pó. Desta forma, garante-se a obtenção de pós de elevada pureza, cristalinos e de fácil desaglomeração, adequados para obtenção de produtos de elevada sinterabilidade, microestruturas uniformes e excelentes propriedades (COSTA et al., 2007b; COSTA et al., 2003c; BARROS et al., 2006).

Entre as várias formas de aquecimento que podem ser usadas para a síntese por reação de combustão, a energia por frequência de microondas tem sido utilizada como uma alternativa de processamento de materiais e para processar produtos cerâmicos desde a década de 60. O processamento por microondas tem diversas vantagens sobre os métodos convencionais, tais como, aquecimento rápido e uniforme, temperaturas mais baixas de sinterização e redução de custos em termos de energia e tempo de processamento (VASCONCELOS, et. al., 2004).

1.2. JUSTIFICATIVA

Com base no exposto, verifica-se que o crescimento das pesquisas em nanociências e nanotecnologia e a decorrente necessidade de miniaturização de componentes elétricos e eletrônicos, têm impulsionado a busca de novos materiais magnéticos e estudos que conduzam ao aperfeiçoamento dos materiais

já existentes. No caso das ferritas, especificamente as de Ni-Zn o uso de técnicas inovadoras de processamento ou a modificação de técnicas já existentes buscando o desenvolvimento de nanopós e/ou nanoestruturas de forma a se obter produtos com propriedades magnéticas e elétricas otimizadas e que possam ser viáveis economicamente à sua utilização.

Neste contexto, a presente proposta foi atraída pelas vantagens que a energia de microondas oferece para síntese de diversos produtos e que em relação às ferritas de Ni-Zn poucos trabalhos reportam o uso das microondas para obtenção destes materiais; as vantagens que a técnica de síntese por reação de combustão tem mostrado para desenvolver diversos sistemas de ferritas em escala nanométrica e monofásicos, agregado a possibilidade de produção em escala industrial e além do mais, entender como o uso de combustíveis diferentes na síntese contribui para as mudanças estruturais, morfológicas e magnéticas nas ferritas Ni-Zn. Associado a tudo isto, está a possibilidade de desenvolver produtos de alto desempenho com redução de tempo e/ou temperaturas de processo visando a produção de novos dispositivos de alta potência.

1.3. OBJETIVO

Sintetizar ferritas de composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por reação de combustão, utilizando como fonte de aquecimento final a energia de microondas e avaliar o efeito de combustíveis como uréia, glicina e sua mistura sobre a estrutura, morfologia e características magnéticas dos pós obtidos.

1.3.1. Objetivos específicos

1. Obtenção de pós nanométricos de ferritas Ni-Zn com baixo grau de aglomeração.
2. Investigar a influência do tempo de exposição, potência de microondas e tipo de combustível (uréia, glicina e mistura de ambos na proporção mássica 1:1) na síntese, estrutura, morfologia e propriedades magnéticas dos pós de ferrita Ni-Zn.
3. Caracterizar estruturalmente os pós por análise por energia dispersiva semi-quantitativa dos elementos presentes, e por difração de raios X.

4. Caracterizar morfológicamente os pós por microscopia eletrônica de varredura (MEV); por meio de adsorção de nitrogênio (BET); e por distribuição granulométrica.
5. Caracterizar magneticamente os pós por meio de curvas de histerese, onde serão obtidos os valores de campo coercivo, perda por histerese e magnetização de saturação ou densidade de fluxo magnético.

Capítulo 2 - Revisão da Literatura

2.1. Propriedades Magnéticas

Para a obtenção de ótimas propriedades cerâmicas ferrimagnéticas necessita-se de um claro entendimento da distinção entre as propriedades intrínsecas e extrínsecas dos materiais magnéticos (BEZERRA, 2006). As propriedades magnéticas das ferritas dependem da distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos (\bar{A}) e octaédricos (\bar{B}) na rede cristalina do espinélio aleatório e principalmente do seu estado de oxidação e da quantidade de íons ferrosos (Fe^{2+}) presentes (GAMA et al, 2002). Além disso, estas propriedades elétricas e magnéticas específicas desejáveis nestes materiais dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados (forma, tamanho médio e distribuição do tamanho das partículas, grau de aglomeração, etc.), as quais influenciam a densificação (densidade final) e microestrutura do produto final (ZHIYUAN et al, 2000). Por outro lado, essas propriedades podem ser afetadas por fatores extrínsecos tais como condições de síntese, métodos de processamento, atmosfera, temperatura e tempo de sinterização (GAMA, 2005).

2.1.1. Propriedades magnéticas intrínsecas

As propriedades magnéticas dependentes da composição e da temperatura são denominadas propriedades magnéticas *intrínsecas*, entre elas, indução de saturação (B_s) ou magnetização de saturação (M_s), anisotropia cristalina (K_1) e temperatura de Curie (T_c), que corresponde à temperatura em que a energia de agitação térmica consegue sobrelevar os efeitos de trocas de energia entre átomos vizinhos, impedindo que haja o alinhamento dos spins (LUBORSKY, 1996).

A intensidade do campo magnético no interior do material é chamada de indução magnética (B_s), pois esse magnetismo foi "induzido" pelo campo externamente aplicado. Essa propriedade, a indução magnética, é medida em gauss (no sistema cgs) ou em tesla (no sistema MKS) (WOLF, 1971).

A magnetização máxima que um material ferro ou ferrimagnético pode alcançar por unidade de volume é chamada de magnetização de saturação (M_s), a qual corresponde ao nível de alinhamento máximo dos “spins” para uma força externa aplicada (campo magnético), e depende do número de “spins” não emparelhados por átomo, ou seja, depende do alinhamento total dos “spins” em uma dada direção.

Materiais ferrimagnéticos moles são caracterizados por ser facilmente magnetizados e desmagnetizados. Isto é, baixo valor de campo externo favorece ao alinhamento total dos spins, ou seja, alta magnetização de saturação, de forma que a força necessária para desmagnetizar é baixa. O ciclo de histerese é muito estreito, o que conduz a uma área muito pequena, quando a energia dissipada é pequena. Nestes materiais a magnetização de saturação decai suavemente com a temperatura até T_c . Após esta temperatura o material perde o alinhamento dos “spins”, que decai abruptamente e desaparece (LUBORSKY, 1996) tornando o material paramagnético.

Para a obtenção de M_s , mede-se o valor da indução de saturação (B_s) e relacionam-se as duas grandezas através da seguinte expressão:

$$B_s = \mu_o M_s \quad (2.1)$$

onde, μ_o é a permeabilidade magnética no vácuo ($\mu_o = 4 \cdot 10^{-7}$ H/m).

A anisotropia magnética é um dos parâmetros mais importantes na engenharia magnética utilizada para melhorar o desempenho de seus materiais. As curvas de magnetização podem mudar drasticamente segundo a direção do campo magnético aplicado. Esta anisotropia decorre de diversos fatores: estrutura cristalina, forma da amostra, “stress” interno e temperatura. Existem diferentes tipos de anisotropia que afetam a quantidade de energia necessária para magnetizar o material (CAMILO, 2006). Um fator que pode afetar a forma da curva M vs H (B vs H), ou a forma do “loop” de histerese, é a anisotropia magnética. Existem várias espécies de anisotropia (CULLITY, 1972; JILES, 1991; JAKUBOVICS, 1994; CAMILO, 2006).

1. Anisotropia cristalina, (ou magnetocristalina).
2. Anisotropia de forma.

3. Anisotropia de tensão (magneto-elástica).
4. Anisotropia induzida por:
 - a. “annealing” (tratamento térmico) magnético;
 - b. Deformação plástica;
 - c. Irradiação.
5. Anisotropia de troca.

Destas somente a anisotropia magnetocristalina é intrínseca do material (CAMILO, 2006). Todas as outras são extrínsecas ou induzidas. Todas as anisotropias de 1 a 4b são importantes e qualquer uma pode se tornar predominante em condições especiais.

A anisotropia de forma afeta a energia necessária para vencer a retulância geométrica da amostra ou das partículas que a compõem. O eixo de menor retulância, (normalmente o mais longo) necessita de menos energia para magnetizar. O formato esférico, por exemplo, não possui anisotropia de forma (CAMILO, 2006).

A anisotropia magnetocristalina é resultado do efeito das direções cristalográficas do material sobre a energia de magnetização. Nas estruturas cristalinas, os átomos podem se solidificar em 14 arranjos bem definidos. A estrutura típica para o ferro é cúbica. Por simetria, as direções menores do que $\langle 100 \rangle$ necessitam de um mínimo de energia de magnetização (CAMILO, 2006).

A anisotropia magnetoelástica é decorrente das deformações da estrutura cristalina provocadas pelas tensões mecânicas. Podem-se reduzir as tensões mecânicas (CAMILO, 2006).

Apesar dos diferentes mecanismos formadores de anisotropia, seus efeitos são equivalentes sobre a energia necessária para magnetização. Pode-se expressá-las numa somatória definindo uma anisotropia total. Este termo simplesmente significa que a anisotropia magnética é importante em grãos monodomínios, já que a maior ou menor dificuldade em reverter a direção de magnetização depende diretamente da medida desta propriedade (CULLITY, 1972; GUIMARÃES, 2000; CAMILO, 2006)

Devido ao fato das funções de onda atômicas dos íons magnéticos muitas vezes não serem esféricas (tipo d nos metais de transição e principalmente f nas terras raras), estas procuram se acomodar segundo o campo elétrico cristalino no

sítio em que se encontra. Como decorrência disto existe eixos preferências ao longo dos quais os momentos magnéticos se alinham, chamados de eixos de fácil magnetização. Outras direções em que os momentos magnéticos atômicos não tendem a direcionar, pois requer muita energia, são chamados de eixos de difícil magnetização. Os “spins” eletrônicos são afetados pela anisotropia através da interação spin-órbita. Essa energia é chamada de energia de magnetocristalina. Dependendo da simetria cristalina pode-se ter um ou mais eixos de anisotropia (ou fácil magnetização) (KITTEL, 1986).

2.1.2. Propriedades magnéticas extrínsecas

As propriedades extrínsecas das ferritas, além de dependerem da estequiometria, são afetadas por aspectos microestruturais como o tamanho de grão, porosidade, densidade e contorno de grão. São elas: permeabilidade, perdas, remanência e coercividade (PAULO, 2006).

Estas propriedades magnéticas são de fundamental importância para classificar os materiais magnéticos, como: moles, intermediários ou duros, e para isso se faz necessário o entendimento de alguns conceitos básicos.

A permeabilidade magnética é a relação entre o valor da indução magnética e a intensidade do campo magnético que a criou, e não tem unidade: é o fator de amplificação. A permeabilidade magnética é calculada pela expressão:

$$\mu = B / \mu_0 \cdot H \quad (2.2)$$

onde, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Henry/m

A força magnetizante deve produzir uma densidade de fluxo de 1 mT (SI) ou 10 Gauss (cgs). Os valores de permeabilidade magnética são devidos às contribuições do processo rotacional dos spins e do movimento das paredes de domínio magnético. A permeabilidade pode ser vista como algo análogo à condutividade elétrica da lei de Ohm para circuitos elétricos, exceto que a resistividade (r) é constante dentro de um grande intervalo de corrente elétrica, enquanto a permeabilidade (μ) é uma função complexa da densidade de fluxo magnético (B).

A magnetização remanente ou remanência (M_r) é a magnetização quando o campo aplicado é nulo, depois de ter passado pela saturação. Possui uma dependência com o tamanho da partícula e das interações na amostra. O campo coercivo, H_c , é o campo reverso necessário para reduzir a magnetização de uma amostra a zero. Este parâmetro é fortemente dependente da condição da amostra, sendo afetado por tratamento térmico ou deformações. H_{cr} é o campo coercivo remanente, campo necessário para anular M_r , sendo sempre maior ou igual ao campo coercivo (KUMAR et al, 2001).

2.1.3. Momentos Magnéticos

As propriedades macroscópicas dos materiais resultam dos momentos magnéticos que estão associados aos elétrons individuais. Cada elétron em um átomo possui momentos magnéticos originados a partir de duas fontes. Uma está relacionada ao movimento orbital ao redor do núcleo; sendo uma carga em movimento, um elétron pode ser considerado um pequeno circuito de corrente, que gera um campo magnético muito pequeno e o segundo associado ao momento magnético em torno do seu próprio eixo.

Cada elétron também pode ser considerado como se estivesse girando ao redor de um eixo; o outro momento magnético tem sua origem nessa rotação do elétron e está direcionado ao longo do eixo de rotação. Os momentos magnéticos de spin podem estar apenas em uma direção “para cima” ou em direção antiparalela, “para baixo”. Dessa maneira, cada elétron em um átomo pode ser considerado como se fosse um pequeno ímã que possui momentos magnéticos permanentes do orbital e de “spin” (REZENDE, 1996).

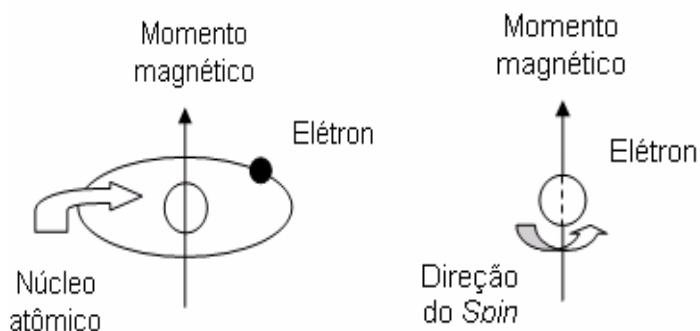


Figura 1. Momentos magnéticos associados a: (a) um elétron em órbita; (b) um elétron que está girando ao redor do seu próprio eixo.

O momento magnético fundamental, é o menor produto (corrente elétrica x área) que um elétron pode ter orbitando um núcleo, é denominado magnéton de Bohr, μ_B , e possui uma magnitude de $9,27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$. O momento magnético de “spin”, para cada elétron em um átomo, é de $\pm \mu_B$ (sinal positivo – “spin” para cima e negativo – “spin” para baixo). Sendo a contribuição do momento magnético orbital igual à $m_l \mu_B$, onde m_l representa o número quântico magnético do elétron (CALLISTER, 2002).

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

Os momentos magnéticos dos átomos se originam do momento angular orbital e de spin dos elétrons, que somados resultam na magnetização do material. Os materiais podem ser classificados em três grupos principais: diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos, além destes, o antiferromagnético e o ferrimagnético são considerados subclasses do ferromagnético. Dependendo do comportamento da magnetização resultante em resposta à ação de um campo magnético. As propriedades magnéticas que descrevem esse comportamento são: a suscetibilidade, χ (razão entre a magnetização e o campo aplicado) e a permeabilidade magnética ($\mu = \chi + 1$).

No caso dos materiais ferromagnéticos os momentos dipolares magnéticos se alinham em certa direção, e conseqüentemente há uma magnetização espontânea nesta direção. No ferrimagnetismo existe uma ordem, mas com magnetizações de módulos e sentidos distintos, dando como resultado uma magnetização total diferente de zero. Este ordenamento vem da interação entre os momentos. A agitação térmica se opõe a esta interação, e acima de uma determinada temperatura (T_C) a magnetização espontânea desaparece.

O ferromagnetismo se manifesta em alguns elementos do grupo de transição, como o ferro, níquel e cobalto puros ou em ligas com outros elementos. A curva de magnetização não depende somente do material, mas do tratamento térmico/magnético a que este foi submetido. Os materiais ferromagnéticos possuem a suscetibilidade como uma função do campo e da temperatura $\chi(H, T)$ (NÉEL, 1948).

Os materiais ferrimagnéticos, como os ferromagnetos, possuem magnetização espontânea abaixo da temperatura de transição e sua magnetização também varia com a temperatura segundo a lei de Curie-Weiss (NÉEL, 1948). Os materiais ferrimagnéticos mais importantes são os que possuem na sua composição química óxidos de ferro, conhecido por ferrites ou ferritas.

2.1.4. Domínios Magnéticos e Curvas de Magnetização

Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos que se encontram abaixo da temperatura de Curie (T_C) apresentam pequenos espaços onde existe um alinhamento mútuo de todos os momentos de dipolos magnéticos na mesma direção, como ilustra a Figura 2. Essa região é chamada de domínio magnético, e cada um deles está magnetizado até a sua magnetização de saturação. Os domínios circunvizinhos estão separados por contornos de domínios magnéticos ou paredes, através dos qual a direção da magnetização varia gradualmente (REITZ, 1982).

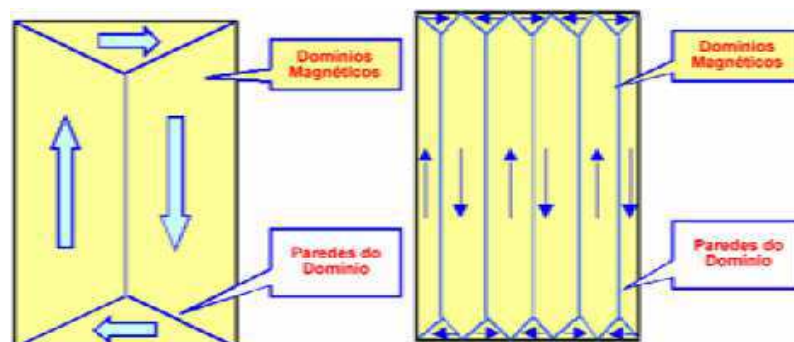


Figura 2. Representação esquemática de domínio em um material ferromagnético ou ferrimagnético.

FONTE: BEZERRA, 2007.

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

A Figura 3 ilustra o comportamento de materiais ferro e ferrimagnéticos quando expostos a um campo magnético. Esta representação recebe o nome de histerese.

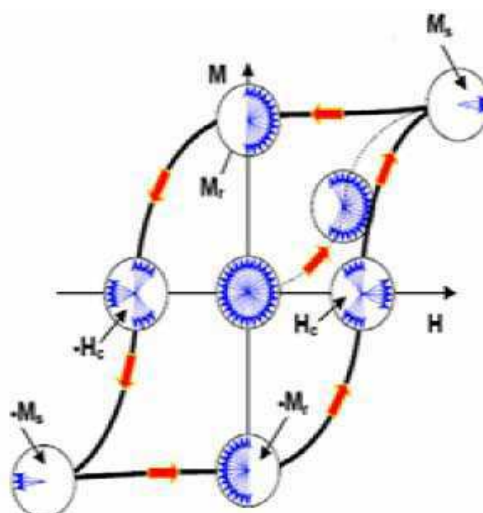


Figura 3. Curva de Histerese com seus principais parâmetros: M_s , M_r , H_c , e H .
FONTE BEZERRA, 2007.

Na obtenção do ciclo de histerese, o campo (H) aplicado é inicialmente nulo e aumenta gradativamente até o material não mudar mais sua magnetização

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

O estudo do tamanho e da forma da curva de histerese para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, mostra-se de grande importância. A área no interior de um ciclo representa uma perda de energia magnética por unidade de volume do material por ciclo de magnetização-desmagnetização; essa perda de energia é manifestada na forma de calor, que é gerado no interior da amostra magnética e é capaz de aumentar sua temperatura.

Tendo em vista as características apresentadas pela curva de histerese, tanto os materiais ferromagnéticos quanto os ferrimagnéticos podem ser classificados como moles ou como duros. Os materiais de alta permeabilidade, também chamados de materiais magnéticos moles ou macios (soft), que é o caso das ferritas Ni-Zn, são geralmente utilizados para criar um alto fluxo magnético a partir de uma corrente elétrica, ou então para produzir uma grande indução magnética devido a um campo externo variável. Dessa maneira, esses materiais são usados em dispositivos que são submetidos a campos magnéticos alternados, onde ocorra uma mínima dissipação de energia; um exemplo de aplicação desses materiais consiste no núcleo de transformadores.

A área relativa no interior do ciclo de histerese deve ser pequena; dessa maneira, os materiais magnéticos moles devem então ter um ciclo de histerese estreito e uma grande inclinação na parte inicial da curva $M - H$. Conseqüentemente, um material magnético mole deve possuir uma elevada permeabilidade inicial, além de uma baixa coercitividade. Um material que possui essas propriedades pode ser facilmente magnetizado e desmagnetizado, e ainda possui baixas perdas de energia por histerese (CALLISTER, 2002).

2.2. Ferritas Ni-Zn.

Ferritas são materiais cerâmicos compostos por uma mistura de óxidos metálicos, que apresentam propriedades magnéticas muito úteis para a indústria de materiais eletrônicos de alta tecnologia (RANE, 1999). Estes materiais vêm sendo estudados desde a década de 30 do século passado, quando pesquisadores japoneses Kato e Takey (1932) mostraram as vantagens das ferritas na substituição do ferro puro em núcleos de transformadores.

As ferritas são óxidos pertencentes à classe de novos materiais que exibem uma indução magnética espontânea na ausência de um campo magnético externo e formam uma classe predominante entre as cerâmicas magnéticas. Estes materiais podem apresentar diferentes estruturas cristalinas, composição e aplicação (SOTTOMAIOR, 1997).

As ferritas cristalograficamente são divididas em quatro subgrupos: espinélio, magnetoplumbita, granadas e perovskita com sistema cristalino diferentes: cúbico e hexagonal. Dos dois grupos, as ferritas cúbicas com estrutura cristalina do tipo espinélio é a de maior interesse tecnológico em razão das suas propriedades magnéticas, elétricas e ópticas. As ferritas espinélio são divididas em três categorias dependendo da distribuição dos cátions metálicos na rede cristalina, que são: normal, inversa e aleatória (randômica). Dos vários tipos de ferritas espinélio existente, a ferrita Ni-Zn é uma ferrita mista do tipo inversa, tem sido uma das mais estudadas nas últimas décadas e talvez a que abranja o mais vasto campo de aplicações tecnológicas.

As ferritas podem ser classificadas em: (1) estrutura tipo granada, com fórmula geral $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Me}_2\text{O}_3$, onde Me_2O_3 = óxido metálico de terras raras; (2) estrutura tipo espinélio, com fórmula geral $1\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{MeO}$, onde MeO = óxido de metal de transição; (3) estrutura tipo hexagonal, com fórmula geral $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{MeO}$, onde MeO = óxido de metal divalente, grupo II A da Tabela Periódica (BUCHANAN, 1991).

As ferritas com estrutura espinélio apresentam como componentes secundários metais de transição bivalentes ou trivalentes e fórmula geral $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_4$, onde M pode ser íons bivalentes como Mn, Ni, Co, Zn, Fe, Mg, e Cu. Essas ferritas cristalizam com 8 átomos por célula unitária, sendo ferrimagnéticas

(BUCHANAN, 1991; HALLIDAY, 1984). A estrutura oferece muitas possíveis combinações de cátions que poderão balancear as cargas -8 dos íons de oxigênio. As mais importantes são as (+2, +3) ferros spinélio, em que o Fe_2O_3 é o maior componente. Dentre os diferentes tipos de ferritas, as do tipo spinélio são as mais utilizadas como materiais magnéticos moles.

As propriedades magnéticas das ferritas estão relacionadas com os elétrons da camada incompleta dos íons de metal de transição. Nessas camadas, os números quânticos orbitais e de spin dos elétrons desemparelhados se combinam com os momentos magnéticos dos demais elétrons. A soma desses momentos dará o momento magnético do átomo (VERVEY et al, 1947; HALLIDAY, 1984).

As ferritas Ni-Zn são materiais cerâmicos que apresentam estrutura cristalina do tipo spinélio inverso, pertencente ao grupo espacial $Fd3m$, sendo materiais ferrimagnéticos, cuja composição química é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO, ZnO e Fe_2O_3 . O óxido de ferro na forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) constitui em torno de 70% em peso de sua composição (RANE, 1994). As ferritas Ni-Zn com estrutura cúbica são formadas por oito unidades do tipo AB_2O_4 . **A**, corresponde a um cátion divalente nos interstícios tetraédricos e **B** a um cátion trivalente nos interstícios octaédricos da estrutura cúbica de face centrada formada pelos átomos de oxigênio. Dependendo da posição dos cátions na rede cristalina, a estrutura spinélio é definida (REYNOLDS III, 1991) como normal (no caso de $(\text{Me}^{2+})[\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$, sendo **Me** um metal) e inversa (no caso de $(\text{Fe}^{3+})_2[\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$).

A Figura 4 mostra a estrutura da ferrita spinélio, com as posições octaédrica e tetraédricas.

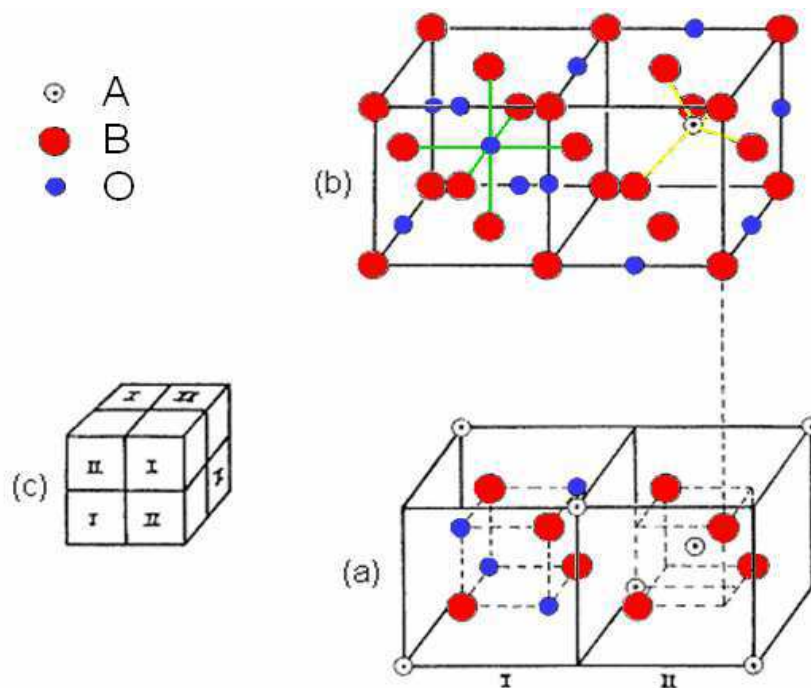


Figura 4. Estrutura da ferrita do espinélio onde (a) e (b) são os dois octantes adjacentes da célula unitária observados de dois modos diferentes e (c) é a composição da célula unitária.
 FONTE: FIGUEIREDO, 2007.

As ferritas Ni-Zn destacam-se por apresentarem excelentes propriedades, tais como alta resistividade elétrica, baixa coercitividade magnética, baixas perdas por histerese e corrente parasita para níveis de operações em altas frequências (10-500 MHz), dureza mecânica, estabilidade química, alta resistência à corrosão (TSAY et al., 2000) e custo relativamente baixo (ANIL KUMAR, 1996; ISHINO, 1987; SUGIMOTO, 1999).

O consumo mundial das ferritas Ni-Zn envolve um investimento de milhões de dólares / ano com a sua comercialização. Esses materiais são frequentemente aplicados em transformadores e indutores de alta frequência utilizados em equipamentos eletrônicos, dispositivos de microondas usados em telecomunicações e em radar, em cabeça de gravação magnética em circuitos de computadores, barras para antenas, bem como dispositivos utilizados em aparelhos de microondas (REZENDE, 1996; TSAY et al., 2000) e como absorvedores de radiação eletromagnética (HELBERG et al., 1965; NAITO, 1997; SHIN et al., 1993).

2.3. Métodos de Obtenção de Ferritas Ni-Zn

A obtenção de ferritas Ni-Zn policristalinas, monofásicas, com característica nanométrica e boas propriedades magnéticas é considerada complexa e difícil, visto que o principal problema encontrado está no fato de que as propriedades destas ferritas necessárias para determinadas aplicações não são intrínsecas, mas sim extrínsecas, ou seja, são afetadas pelas condições de processamento, tais como, método de síntese utilizado, temperatura e tempo de sinterização, atmosfera e taxa de aquecimento. Sendo assim, a ferrita não é completamente definida pela sua composição química e estrutura cristalina, requer conhecimento e controle dos parâmetros de processamento que possibilitam o controle de sua morfologia e microestrutura. Logo a seleção de um processo químico apropriado é, conseqüentemente, a chave para obter ferritas de boa qualidade e alto desempenho.

A busca pela melhoria nas propriedades das ferritas, assim como, a utilização das ferritas em aplicações tecnológicas sofisticadas, tem atraído cada vez mais o interesse de pesquisadores na área da física, química, medicina e ciência dos materiais, seja no sentido de entender melhor suas propriedades, seja no desenvolvimento de novas técnicas de preparação e caracterização destes materiais ou mesmo no sentido de desenvolver novas composições e estabelecer ou definir novas aplicações para as ferritas. Desta forma, a seguir será apresentado um breve relato sobre pesquisas que mostram os métodos de sínteses mais comuns utilizados para preparação das ferritas.

O método convencional de mistura de óxido por meio de reação no estado sólido entre óxidos e carbonatos, é ainda o mais utilizado por vários pesquisadores, por ser o mais economicamente viável industrialmente para preparação de pós de ferritas Ni-Zn. Os reagentes são misturados estequiometricamente, calcinados em atmosfera ambiente ou de oxigênio a temperaturas elevadas (maiores que 1200°C) e por longo tempo. Para obtenção de partículas pequenas é necessária moagem intermediária. Embora simples, o método consome muito tempo e energia, além de possibilitar introdução de impurezas e alteração na estequiometria devido à moagem excessiva em moinhos de bolas.

Em busca de melhorar as propriedades das ferritas e diminuir as dificuldades encontradas na sua obtenção pelo método de síntese convencional, observou-se na literatura um aumento crescente nas pesquisas que buscam alternativas de sínteses para melhorar as propriedades, com métodos mais práticos, simples e de baixo custo. Entre os métodos químicos mais utilizados para síntese de pós de ferritas podemos destacar: o método Pechini, a síntese por co-precipitação, a síntese sol-gel, precipitação hidrotérmica, reação de combustão entre outras.

Na última década muitos pesquisadores relatam a obtenção de ferritas Ni-Zn, por vários métodos de síntese, com o objetivo central, quase sempre focado na investigação das propriedades elétricas e magnéticas destes materiais após sinterização. Porém, com relação à avaliação das propriedades magnéticas e/ou elétricas destes pós como preparados, ou seja, sem sinterização, as publicações são poucas. Desta forma, a seguir será apresentada uma breve revisão sobre alguns métodos de sínteses utilizados para preparação de ferritas Ni-Zn e que enfocam o interesse na avaliação das propriedades destes pós da forma como foram obtidos.

Em 2000, Yue et al, obtiveram ferritas do tipo $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método de síntese sol-gel e caracterizaram os pós obtidos e as amostras após sinterização a 900°C , por 2h, avaliando suas propriedades estruturais e morfológicas. Os autores observaram que os pós após a síntese apresentaram apenas a fase ferrita NiCuZn, com tamanho de cristalito do pó estimado através da equação de Scherrer, para o pico principal (311), igual a 42 nm. A morfologia dos pós avaliados por microscopia eletrônica de transmissão mostraram partículas bem dispersas uniformes e com tamanhos variando entre 40-50 nm. Após a sinterização as amostras avaliadas mostraram também formação da fase única da ferrita NiCuZn, bem densificadas mostrando que foi possível a densificação da amostra a 900°C sem o uso de aditivos. O tamanho das partículas após sinterização variou entre 1-2 μm .

Kim et al. (2001), estudaram pós ultrafinos de ferrita $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ para aplicação como catalisadores para decomposição do CO_2 , preparados por síntese hidrotérmica e pelo método de co-precipitação. Os resultados de difração de raios-X identificaram a estrutura cristalina das ferritas do tipo espinélio. A área

superficial obtida por BET da ferrita preparada por síntese hidrotérmica foi acima de $110 \text{ m}^2/\text{g}$ e foi maior do que para a amostra obtida pelo método da coprecipitação ($77,6 \text{ m}^2/\text{g}$). O tamanho de partícula obtido por MET foi na faixa de 5-10 nm para ambos os métodos. A eficiência da decomposição do CO_2 da ferrita preparada pela síntese hidrotérmica foi melhor do que a da amostra obtida por coprecipitação.

Fu et al (2002), avaliaram pós de ferrita Ni-Zn, com composição $\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por reação de combustão induzida em microondas. A mistura dos nitratos com o combustível uréia foram dissolvidos em uma quantidade mínima de água em um cadinho. O cadinho contendo a solução foi induzido no forno microondas, cuja potência de saída foi de 650 W, com tempo de exposição de 15 minutos. Os pós resultantes da reação foram avaliados antes e após a queima em temperaturas entre 650 e 1150°C . Os pós mostraram a formação da fase desejada e foram comparados com outros pós de ferritas Ni-Zn obtidas pelo método de síntese convencional apresentou impurezas adquiridas durante o processo. Um estudo feito da morfologia mostrou que os pós apresentaram-se na forma de aglomerados com tamanhos de 3-6 μm . O pó de ferrita Ni-Zn apresentou área superficial antes da queima de $135 \text{ m}^2/\text{g}$, e após a queima a área superficial reduz drasticamente para $20 \text{ m}^2/\text{g}$ com o aumento da temperatura para 950°C . A magnetização de saturação das amostras queimadas a $950^\circ\text{C}/4\text{h}$ foi de 59 emu/g, e para as amostras queimadas a 1050 e 1150°C , foram de 58 e 52 emu/g, respectivamente.

Costa et al (2003b), utilizaram o método de síntese por reação de combustão, e investigaram o efeito do samário na microestrutura, propriedades magnéticas e cinética de sinterização das ferritas Ni-Zn com composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,05; 0,075$ e $0,1$ mol de samário). As amostras dopadas com samário, sinterizadas a $1200^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ revelaram por difratometria de raios X a fase cúbica espinélio ferrita Ni-Zn como fase majoritária, e pequenas quantidades de óxido de ferro samário como fase secundária. A adição de samário no sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ inibiu o crescimento de grão e aumentou a densidade final das amostras, resultando em ferritas Ni-Zn-Sm com densidade relativa em torno de 100% da densidade teórica. A redução do tamanho de grão médio de 73%, 76% e 78% das amostras dopadas com samário, comparada com

o tamanho de grão das amostras sem samário, levou a uma alteração das propriedades magnéticas em nível de frequência de trabalho de 1 kHz. Os valores de densidade de fluxo máxima, campo coercivo, permeabilidade máxima e perdas por histerese para as ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ com $x = 0,05; 0,075$ e $0,1$ foram $0,33-0,28$ T, $94,31-480,06$ A/m, $403,21-308,28$ e $45,62-87,54$ W/kg, respectivamente. Todos os sistemas dopados com samário apresentaram parâmetros magnéticos adequados para serem utilizados como dispositivos intermediários para meios de gravação e como absorvedores de radiação eletromagnética.

Paulo *et al* (2004), obtiveram ferrita de Ni-Zn: $\text{Ni}_{0,32}\text{Zn}_{0,64}\text{Mn}_{0,04}\text{Fe}_{2,00}\text{O}_{4,00}$ pelo processo de mistura/moagem, para posterior obtenção de compósitos com o policloropreno. As ferritas foram misturadas com o policloropreno, com adição dos agentes de vulcanização, resultando na composição percentual em peso 80:20 da ferrita de Ni-Zn:CR, em que CR - policloropreno (% em peso) para serem avaliadas como materiais absorvedores de radar (RAMs) para a faixa de frequência de 2,6 a 4,0 GHz (banda S). O compósito, com espessura de 6 mm, apresentou um bom desempenho como RAM para toda a faixa de frequência analisada com absorção de microondas superior a 96,9% (-15 dB) e com absorção máxima de 99,5% (-25 dB) em 3,2 GHz, viabilizando sua aplicação como revestimento externo em plataformas militares, segundo o ensaio de névoa salina, que é um teste realizado para a avaliação da resistência a intempéries, o qual consisti do ensaio de exposição à câmara de névoa salina Druckwal, modelo CA-680. Este ensaio foi realizado segundo a norma ASTM B-117-90, com o intuito de avaliar a resistência de materiais à atmosfera salina de cloreto de sódio (NaCl). Pela análise estrutural do compósito, foi observada uma heterogeneidade de tamanhos de partículas, comum em processos físicos de mistura/moagem, largamente empregados pela indústria de cerâmicas magnéticas. A morfologia cúbica observada para as partículas da ferrita apresentou grande tendência à aglomeração, o que justificou o elevado valor do diâmetro mediano de 83,46 μm .

Hwang *et al* (2005), estudaram $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizado via reação exotérmica entre nitratos e glicina em placa aquecedora, ajustando a relação glicina:nitratos, os valores de balanço de oxigênio (BO) foram variados de acordo com a mistura, em que foram alterados os fenômenos de combustão e assim

obtidos produtos da síntese com características diferentes. Na experiência os valores de BO estimados foram de -8%, 0 e +5%, o que representou rico em combustível, na estequiometria e com deficiência de combustível, respectivamente. Os padrões de DRX dos pós sintetizados mostraram em três BO diferentes estimados os picos característicos da fase espinélio para todos os pós obtidos. Quando BO = -8% foi usado, o padrão de DRX do produto sintetizado foi diferente dos outros dois casos, devido a sua baixa relação sinal/ruído (background), o que resultou na presença de picos da fase Fe_2O_3 e alguns picos desconhecidos que não foram identificados. O tamanho de cristalito, área superficial e quantidade de carbono (wt%) para os pós com BO (%) de -8, 0 e 5 foram 27,8; 34,5 e 25,3 nm, 39,1; 30,2 e 44,5 m^2/g e 9,25; 1,53 e 2,15%, respectivamente. Com relação as características magnéticas dos pós com valores de BO de -8%, 0 e +5%, todos apresentaram características paramagnéticas. Após sinterização a $950^\circ\text{C}/2\text{h}$ a amostra apresentou valor de M_s de ≈ 72 emu/g a 2,5 KOe.

Bezerra et al (2006), obtiveram ferritas de MnZn, NiZn e MgNi pelo método dos citratos precursores. As ferritas NiZn e MnZn obtidas foram calcinadas a $900^\circ\text{C}/2\text{h}$ e a ferrita MgNi foi sinterizada a $900^\circ\text{C}/3\text{h}$ com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ em diferentes atmosferas: inerte (argônio) e vácuo durante todo o processo da calcinação. As partículas obtidas por este método foram homogêneas, finas e de boa reprodutibilidade. O material foi caracterizado por FTIR a $350^\circ\text{C}/3,5\text{h}$, observando a formação do modo de estiramentos no intervalo entre $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ correspondendo a vibrações intrínsecas do metal. Por DRX no material calcinado em $350^\circ\text{C}/2\text{h}$ e $900^\circ\text{C}/2\text{h}$, foi observado na análise da primeira temperatura picos referentes à formação da fase única do tipo espinélio cúbica, na segunda temperatura para as ferritas de NiZn e MnZn além dos picos referentes a formação da fase do tipo espinélio cúbica, observaram também picos característicos da fase hematita (Fe_2O_3). A fase ferrita a 350°C foi intensificada com o aumento da temperatura de calcinação, sendo observado a fase ferrita espinélio cúbica sem controle de atmosfera para ferrita MgNi. Para amostra com controle de atmosfera de argônio observaram a fase ferrita NiZn e no vácuo a fase MnZn.

Rao et al (2007), obtiveram três sistemas de ferritas diferentes, $Mn_{0.75}Zn_{0.18}Fe_{2.07}O_4$ (Mn–Zn), $Ni_{0.65}Zn_{0.375}In_{0.25}Ti_{0.025}Fe_{1.70}O_4$ (Ni–Zn–In–Ti), e $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ (Ni–Zn) buscando entender os parâmetros estruturais e magnéticos dos pós preparados por diferentes métodos de síntese. A ferrita Ni–Zn–In–Ti foi preparada por moagem em moinho de bolas, enquanto que as ferritas Mn–Zn e Ni–Zn, foram sintetizadas por co-precipitação. Todas foram caracterizadas por difração de raios X e magnetometria de amostra vibrante (MAV). Foi observado que todos os três sistemas apresentaram os padrões da estrutura cristalina espinélio, porém o sistema Mn–Zn apresentou-se mais amorfo com traços que indicaram a presença de óxido de ferro. O tamanho de partícula para as ferritas de Mn–Zn, Ni–Zn–In–Ti, e Ni–Zn calculados a partir da equação de Scherrer foram iguais a 2,4; 6,9 e 9,9 nm, respectivamente. Os valores de magnetização para os três sistemas foram de 7,9; 21 e 9,1 emu/g, respectivamente. Embora o tamanho de partícula tenha sido pequeno as amostras indicaram claramente através das histereses serem, superparamagnéticas. Neste estudo, os sistemas de ferrita Ni–Zn e Mn–Zn foram preparados em condições de síntese semelhante, porém o valor de magnetização para ferrita Ni–Zn foi mais alto quando comparado a ferrita Mn–Zn, o que foi atribuído ao maior tamanho de partícula da ferrita Ni–Zn comparado ao tamanho de a da ferrita Mn–Zn.

O método de sol-gel foi utilizado por Azadmanjiri (2008), quando investigou a preparação e propriedades eletromagnéticas de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (onde $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$). Observou que o gel “in natura”, antes da auto-combustão é totalmente amorfo, e que após a queima os pós se apresentam totalmente cristalinos com a fase única do espinélio Ni–Zn. O tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer variou entre 73–80 nm para todas as composições. Verificou que as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram bem menores em comparação a partículas obtidas através do método convencional de síntese. A ferrita Ni–Zn resultou em boas propriedades eletromagnéticas, como também microestrutura granular. A quantidade de Zn teve influência significativa nas propriedades eletromagnéticas, como constante dielétrica, perda dielétrica tangente e propriedades magnéticas para ferritas de Ni–Zn, mas nenhuma influência notável da quantidade de zinco no tamanho de

partícula foi observada. A magnetização de saturação da amostra de ferrita Ni-Zn após sinterização a temperaturas de 800 e 950° C foram de 62 e 73 emu/g, respectivamente.

Diante do exposto acima, verifica-se que a maioria dos trabalhos relatam resultados preliminares oriundos das sínteses utilizadas, sendo desta forma, verificado a necessidade de um estudo mais profundo e sistemáticos que aborde o entendimento das características morfológicas e estruturais dos pós obtidos por estes métodos sobre as características eletromagnéticas dos mesmos, visando o uso em diferentes áreas de aplicação tecnológica.

2.4. Reação de Combustão.

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, é uma técnica de processamento por meio da qual, reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo de combustão é baseado no princípio de que, uma vez iniciada a combustão por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo (KIMINAMI, 2001).

A base da técnica de síntese por reação de combustão 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, em um combustível como reagente redutor. Os nitratos metálicos são dentre as fontes de íons, os sais mais usados por serem solúveis em água, e baixas temperaturas são suficientes para fundi-los, garantindo uma excelente homogeneização da solução (JAIN, et al, 1981).

A técnica é uma maneira fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, e suas principais vantagens são: requer menos energia que os processos de síntese de materiais cerâmicos convencionais e que o tempo de processamento é reduzido à minutos (JAIN, et al, 1981).

Podemos também destacar como grandes vantagens do método de combustão, características interessantes como a sua simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e normalmente leva a formação de produtos com estrutura e composição desejadas, devido a

elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água (KIMINAMI et al, 2000).

Na síntese por reação de combustão, independente do tipo de material a ser obtido, ou seja, se são materiais óxidos ou não óxidos e do tipo de aquecimento externo utilizados para ativação da reação, se faz necessário a utilização de um combustível, para que haja a auto-ignição e combustão. A escolha do combustível ideal para a preparação de pós de um determinado sistema cerâmico, depende principalmente do custo, mas outros fatores são importantes tais como a valência, tamanho da cadeia orgânica (massa molecular), facilidade de utilização e comercialização (COSTA et al, 2006).

Além disso, o tipo de combustível influenciar diretamente na temperatura e tempo de combustão, que são parâmetros importantes na reação de combustão e que determinam na maioria das vezes as características finais dos pós produzidos. Entre os combustíveis, a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) pode ser considerada a mais utilizada na síntese por reação de combustão, por apresentar vantagens tais como: baixa capacidade redutora devido a sua valência total 6^+ , menor tamanho da cadeia orgânica, produz um pequeno volume de gases, disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar baixas temperaturas de combustão, porém suficiente para a formação das fases desejadas nos produtos finais (SEGADÃES et al, 1998).

Por outro lado, a glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), tem nos últimos anos despertado o interesse de pesquisadores na sua utilização como combustível para síntese por reação de combustão de alguns sistemas cerâmicos. Este combustível é um aminoácido de cadeia orgânica e custo maior quando comparado à uréia, e é um agente complexante capaz de ligar-se a íons metálicos facilmente, possui valência 9^+ (elevada capacidade redutora), gera maior produção de gases de combustão e conseqüentemente maior temperaturas de combustão (PUROHIT et al, 2001; WU et al, 2006; LENKA et al, 2006; SATHI et al, 2008).

2.5. Microondas.

Nas últimas décadas, fornos de microondas tornaram-se um acessório comum na maioria das cozinhas. Rápidas taxas de aquecimento e economia de energia sobre os métodos convencionais de cozimento são os principais

benefícios que trouxeram às cozinhas modernas. No entanto, apesar da utilização das microondas para o cozimento de alimentos ter se disseminado por toda a sociedade, a aplicação dessa tecnologia no processamento eficiente de materiais é um desenvolvimento relativamente novo. O uso de energia de microondas para o processamento de materiais tem o potencial de oferecer vantagens similares à sua utilização para cozimento de alimentos, como a redução no tempo de processamento e economia de energia (MENEZES, 2007).

Nos processos térmicos convencionais, a energia é transferida ao material por meio dos processos de convecção, condução e radiação do calor a partir da superfície do material. Em contraste, a energia de microondas é entregue diretamente ao material por meio da interação molecular com o campo eletromagnético. Enquanto no aquecimento convencional a troca de calor se dá pela transferência de energia devido a gradientes térmicos, no aquecimento por microonda, a energia térmica é resultado da conversão de energia eletromagnética (OLIVEIRA, 2007).

Como as microondas podem penetrar os materiais dielétricos, o calor é gerado através do volume do material. Conseqüentemente, por não depender da difusão de calor a partir da superfície, é possível conseguir aquecimento mais rápido e uniforme. Além do caráter volumétrico, a transferência a nível molecular proporciona outras vantagens. Por exemplo, as microondas podem ser utilizadas para aquecimento seletivo de materiais. Como a estrutura molecular afeta a capacidade da microonda transferir energia, quando materiais em contato possuírem diferentes propriedades dielétricas, as microondas irão seletivamente acoplar com o material de acordo com o fator de perdas (propriedade dielétrica) (OLIVEIRA, 2007)

2.5.1. Interação das Microondas com o Material.

A energia eletromagnética é transferida ao material por interação energética em nível molecular e as propriedades dielétricas determinarão o tipo de interação que as ondas terão com o material. A interação das microondas com dipolos moleculares resulta na rotação destes. Esta rotação gera dissipação de energia em forma de calor, devido às resistências internas à rotação (Efeito Joule) (FAGURY NETO, 2001).

Existem basicamente três tipos de materiais, com relação à forma de interação com as microondas. Os materiais transparentes às microondas permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia. Um exemplo dessa categoria de materiais é a alumina, em temperatura ambiente. As cerâmicas são em geral transparentes às microondas; no entanto, quando aquecidas acima de uma determinada temperatura (temperatura crítica), passam a absorver mais eficientemente a radiação de microondas (MENEZES, 2007).

Os materiais opacos refletem as ondas eletromagnéticas, sendo os metais os principais representantes dessa categoria. A última categoria de materiais pode ser dividida em duas. A primeira subdivisão abrange os materiais com elevadas perdas dielétricas, que contêm uma ou mais fases. Nessa categoria estão, por exemplo, o Co_2O_3 , MnO_2 , NiO , CuO , BC , SiC , etc. Esses materiais interagem com as microondas absorvendo-as eficientemente, o que provoca o seu rápido aquecimento. A segunda subdivisão é a categoria de materiais de absorção mista, em que a matriz é um isolante com baixas perdas, e a fase dispersa (ou fases) é constituída por materiais com elevadas perdas dielétricas. A adição de fases condutoras ou magnéticas possibilita aumentar a absorção de energia de microondas dos materiais “transparentes” à radiação de microondas (MENEZES, 2007).

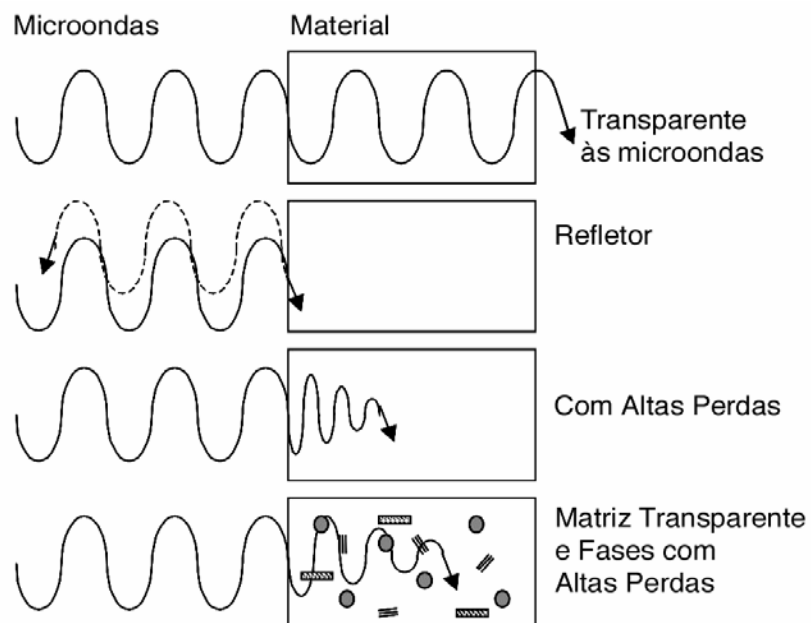


Figura 5. Interação das microondas com os materiais.

FONTE: MENEZES, 2007

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

A metodologia proposta para desenvolvimento desta pesquisa, a qual refere-se a síntese, caracterização estrutural, morfológica e magnética dos pós de ferritas Ni-Zn obtidos por reação de combustão usando como fonte de aquecimento a energia de microondas, e uréia, glicina e mistura 1:1 (uréia:glicina) percentual mássico como combustível e agente redutor.

3.1. Materiais

Para a síntese dos pós de ferrita Ni-Zn foram utilizados os reagentes descritos na Tabela I.

Tabela I – Reagentes utilizados para a obtenção dos pós de ferritas Ni-Zn.

Reagentes	Fórmula Molecular	Fornecedor	Massa Molecular (g/mol)	Pureza (%)
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	145,40	99
Nitrato de zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VETEC	148,73	98
Nitrato de ferro nonohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	808,00	99
Uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	VETEC	60,06	98
Glicina	$\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2$	Aldrich	75,05	99

3.2. Métodos.

A Figura 6 ilustra o fluxograma da metodologia utilizada na síntese e caracterização dos pós.

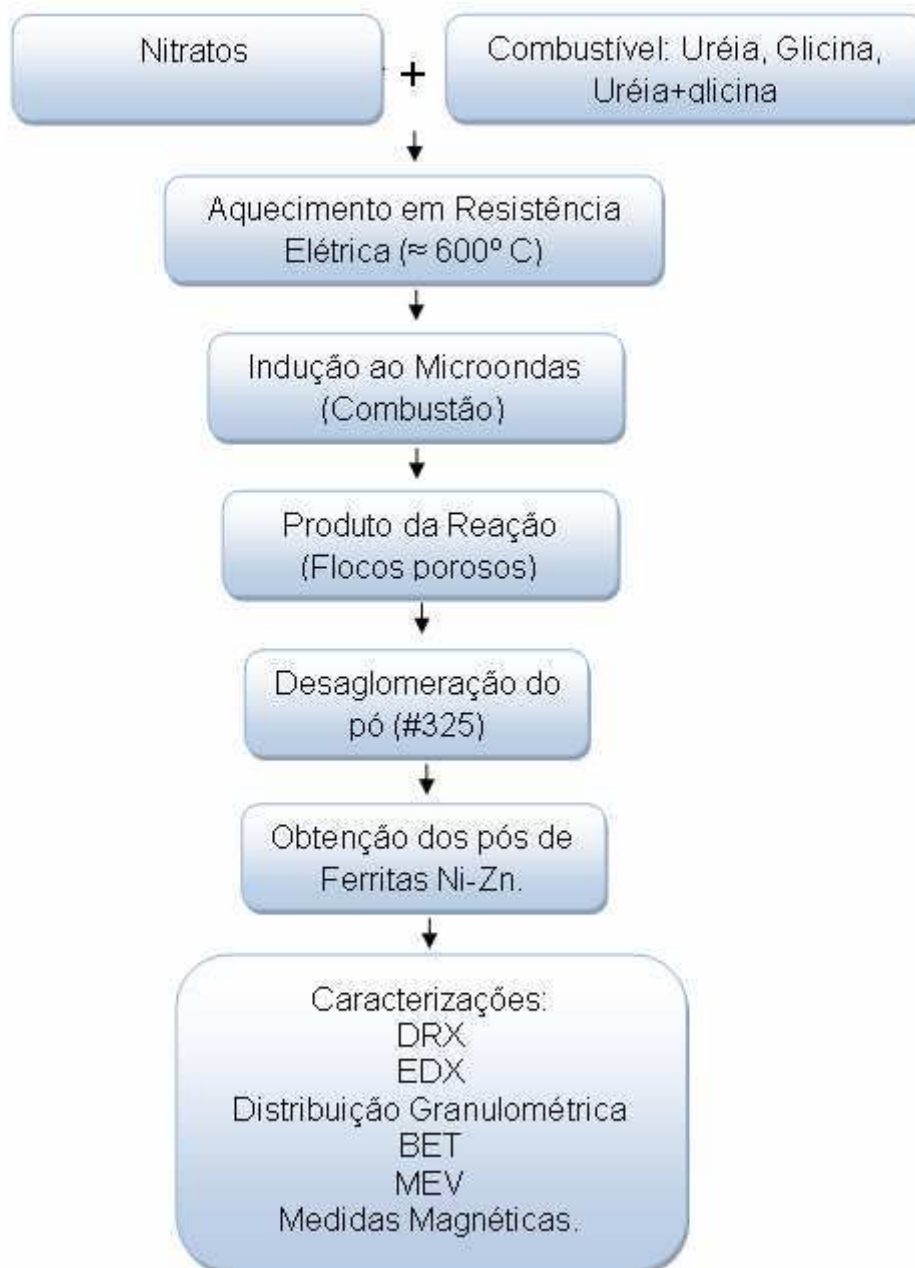


Figura 6. Fluxograma da metodologia utilizada na obtenção de ferritas Ni-Zn.

3.2.1. Obtenção dos Pós

A solução redox de nitratos metálicos e do combustível uréia, glicina ou mistura uréia:glicina (1:1) em percentual mássico foram preparadas na estequiometria estabelecida de acordo com os conceitos da química dos propelentes (JAIN et al, 1981), conforme cálculos que se encontram no anexo I. Em seguida a mistura foi colocada em cadinho de sílica vítrea e submetida à pré-

aquecimento em uma resistência em forma de espiral exposta à atmosfera (temperatura máxima de 600°C), e posteriormente transferida para um forno microondas modelo ME27S, marca Eletrolux adaptado com exaustor para a evasão dos gases, pré-programado, onde a ignição e posterior combustão ocorreu. As potências máximas de saída e o tempo de exposição utilizado foram 450 W (50%), 630 W (70%) e 900 W (100%); e 5 e 10 minutos, respectivamente.

De acordo com o tipo de combustível se estabeleceu três rotas de síntese diferentes. A Rota 1 foi definida para o uso do combustível uréia, a Rota 2 para o combustível glicina e por fim a Rota 3 para o uso da mistura uréia:glicina na proporção mássica 1:1 obtendo-se, então, diferentes amostras de pós de ferrita Ni-Zn. Para os pós ou amostras sintetizadas foram definidas nomenclaturas de acordo com as rotas de síntese descritas, os quais estão detalhados nas Tabelas II, III e IV para as condições de potência e tempo de exposição utilizada. Após a obtenção dos pós, o produto da reação, na forma de flocos porosos, foram desaglomerados em peneira ABNT n^o 325 (44 µm) e submetidos à caracterização.

Tabela II. Nomenclatura e condições de potência e tempo de exposição utilizado no forno microondas, para os pós obtidos com a utilização de uréia como combustível.

Amostra	Potência (W)	Tempo (minutos)
NU1	450	5
NU2	450	10
NU3	630	5
NU4	630	10
NU5	900	5
NU6	900	10

Tabela III. Nomenclatura e condições de potência e tempo de exposição utilizado no forno microondas, para os pós obtidos com a utilização de glicina como combustível.

Amostra	Potência (W)	Tempo (minutos)
NG1	450	5
NG2	450	10
NG3	630	5
NG4	630	10
NG5	900	5
NG6	900	10

Tabela IV. Nomenclatura e condições de potência e tempo de exposição utilizado no forno microondas, para os pós obtidos com a utilização da mistura 1:1 (uréia:glicina) como combustível, Rota 3.

Amostra	Potência (W)	Tempo (minutos)
NUG1	450	5
NUG2	450	10
NUG3	630	5
NUG4	630	10
NUG5	900	5
NUG6	900	10

3.3. Caracterizações

3.3.1. Difração de Raios X (DRX)

Os dados de difração de raios X dos pós foram obtidos em um difratômetro marca SHIMADZU modelo 6000, com radiação monocromática de cobre do Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade de Campina Grande.

Por meio dos dados obtidos da difração de raios X foram determinados às fases presentes, o tamanho de cristalito e os parâmetros de rede dos pós preparados por reação de combustão.

3.3.1.1. Método Rietveld

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 a intensidade de Bragg I_k , onde K corresponde ao índice de Miller da reflexão h,k,l. I_k é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $|F_K|^2$. 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 F_K a partir de um modelo de estrutura pela soma das contribuições calculadas das reflexões vizinhas Bragg mais o “background”:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A S_r E + y_{bi}, \quad (3.1)$$

onde:

s é o fator de escala;

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

L_K contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade,

Φ é a função perfil da reflexão,

P_K é a função orientação preferencial,

A é o fator de absorção,

S_r é o fator de rugosidade da superfície,

E é o fator de extinção,

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

y_{bi} é 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:

$$S_y = \sum_i w_i (I_{Obs} - I_{Calc})^2, \quad (3.2)$$

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

3.3.1.2. Tamanho de Cristalito

A análise do tamanho de cristalito D_{hkl} para cada direção cristalográfica [hkl] será realizada pelo uso da equação de Scherrer (AZÁROFF, 1968).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.3)$$

onde k é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0), λ é o comprimento de onda da radiação a ser utilizada (1,54Å), β é a largura a meia altura do pico (FWHM) e θ o ângulo de difração. O parâmetro β deve ser corrigido de utilizando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2}, \quad (3.4)$$

onde β_{inst} é a largura instrumental extraída de um pó padrão que tenha um tamanho de partícula muito grande ($\sim 6\mu m$), para o nosso propósito usaremos o LaB₆ (NIST), e β_{exp} é a largura experimental da amostras a ser analisada.

3.3.2. 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. Os espectros de fluorescência e a análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas

amostras de ferritas Ni-Zn obtidos foram determinados por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

3.3.3. Distribuição Granulométrica

Para a realização deste tipo de caracterização, os pós foram desaglomerados em peneira ABNT nº 325 (44 µm), dispersos em água destilada usando PVAL como dispersante com ultra-som durante 5 minutos, em seguida analisado pelo método de sedimentação de partículas em uma fase líquida, associado com um processo de medida óptica por meio de transmissão de luz. Esse método foi utilizado para determinar a distribuição e o tamanho médio dos aglomerados do pó de ferrita Ni-Zn obtido por reação de combustão. Para a realização deste tipo de caracterização foi utilizado um equipamento da marca HORIBA (Particle Size Distribution Analyzer, CAPA/700 U. S. version) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar).

3.3.4. Análise por Adsorção de Nitrogênio

A determinação da área superficial dos pós foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Foi utilizado um equipamento modelo GEMINI – 2730 (Micromerictis) do DEMa/UFSCar. Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho de partículas por meio da seguinte equação (REED, 1999).

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{D_t \times S_{\text{BET}}} \quad (3.1)$$

em que:

D_{BET} = diâmetro esférico equivalente (nm);

D_t = densidade teórica (g/cm³);

S_{BET} = área superficial (m²/g).

A densidade teórica (D_t) utilizada foi 5,361 g/cm³ obtida a partir da ficha JCPDF 52-0278 do pacote de dados do programa da SHIMADSU.

3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos dos pós, a microestrutura e nanoestrutura das amostras de ferritas resultantes da reação de combustão foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG do laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do DEMA/UFSCar.

3.3.6. Caracterização Magnética dos Pós

Os parâmetros magnéticos (coercividade, magnetização de saturação, campo remanente e área da curva de histerese, a qual dá um indicativo da energia dissipada pelo material ou simplesmente perdas por histerese) das amostras de ferritas compactadas na forma de pastilhas por prensagem uniaxial em molde de aço com diâmetro interno de 9,8mm, foram obtidos a partir das curvas ou laço de histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano. As perdas por histerese são determinadas pela área da curva $M-H$. O ciclo de histerese magnética dos pós de ferrita Ni-Zn foram obtidos por meio de um magnetômetro de gradiente alternado (AGM), do Departamento de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP. A magnetização de saturação foi determinada fazendo um ajuste dos dados do campo aplicado para a função $M = M_s (1 - \alpha / H)$, onde M é a magnetização, M_s é a magnetização de saturação, α é o parâmetro do ajuste e H é o campo aplicado.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

4.1. Difração de Raios X

A Figura 7 ilustra os difratogramas de raios X obtidos por reação de combustão em microondas com potências e tempos pré-determinados, utilizando uréia como combustível (Rota 1).

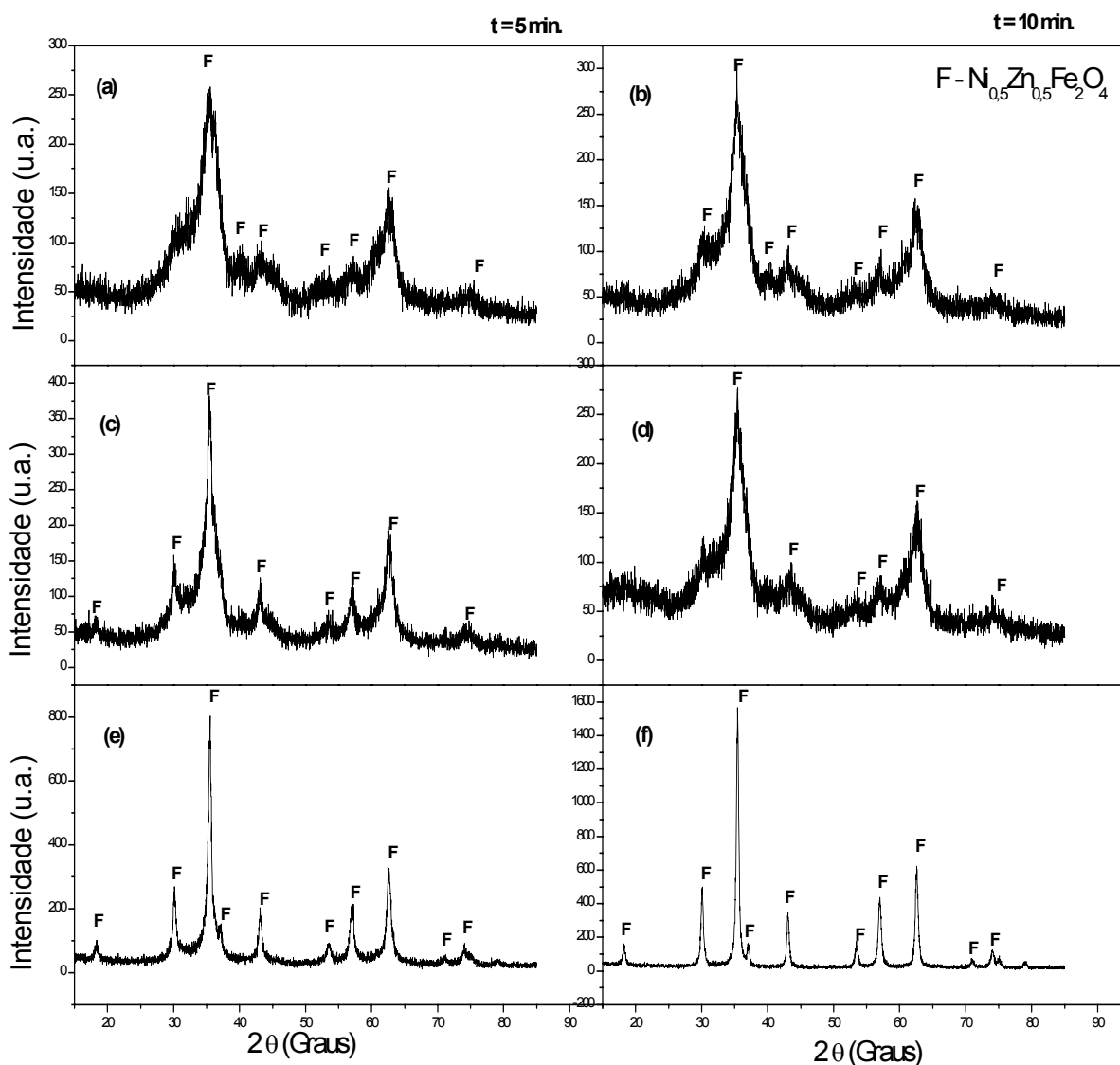


Figura 7 – Difratograma de raios X dos pós obtidos por reação de combustão em microondas usando uréia como combustível em diversas condições de síntese. (a) NU1, (b) NU2, (c) NU3, (d) NU4, (e) NU5 e (f) NU6.

De acordo com os difratogramas de raios X acima, pode-se observar que para todas as condições de síntese com diferentes potências e tempo de exposição utilizados ocorreu a formação da fase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_3\text{O}_4$. Para as potências de 450 e 630 W, com tempos de 5 e 10 minutos, designados NU1, NU2, NU3 e NU4, os pós apresentaram grande parte amorfa, observando-se a formação discreta dos picos do espinélio $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_3\text{O}_4$, bastante alargados, o que é um forte indicativo da natureza nanométrica das partículas desses pós.

Pode-se evidenciar nos difratogramas e raios X da Figura 7 que o aumento da potência do forno microondas de 630 para 900 W, bem como a elevação do tempo de permanência no forno microondas de 5 para 10 minutos influenciou na formação da fase espinélio, com uma maior intensidade dos picos.

A Figura 8 mostra os difratogramas de raios X dos pós de ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{4,0}\text{O}_4$ obtidos por reação de combustão em forno microondas usando glicina como combustível.

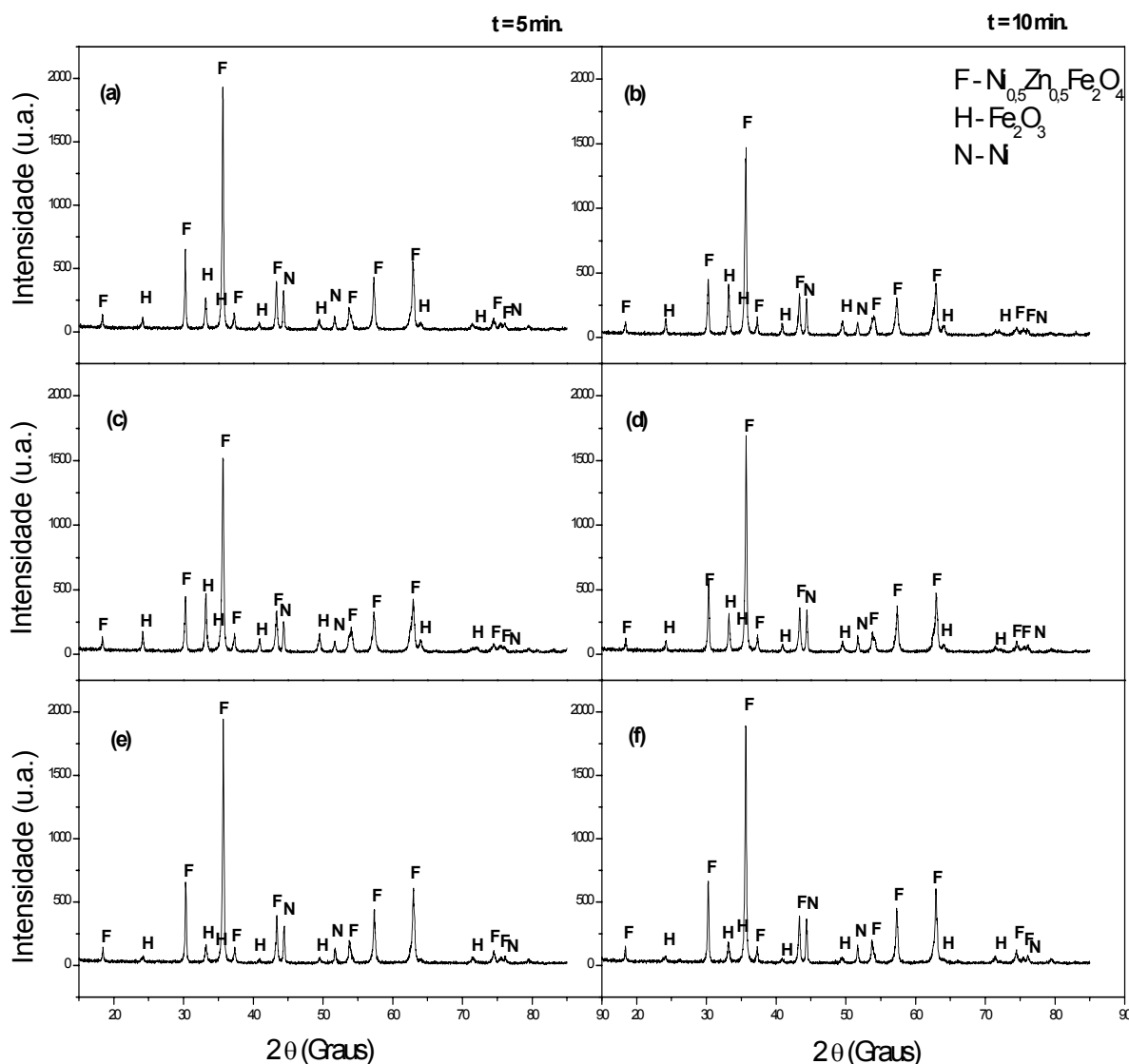


Figura 8 – Difratoograma de raios X dos pós obtidos por reação de combustão em microondas usando glicina como combustível em diversas condições de síntese. (a) NG1, (b) NG2, (c) NG3, (d) NG4, (e) NG5 e (f) NG6.

Pode-se observar que todos os pós obtidos apresentaram formação majoritária da fase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_3\text{O}_4$ e das fases hematita (Fe_2O_3) e níquel (Ni). A presença das fases Fe_2O_3 e Ni ocorrem devido ao uso da glicina proporcionar a redução do óxido em níquel metálico, pois a glicina é conhecida por favorecer altas temperaturas de combustão, e também pela sua forte característica redutora. O aparecimento das fases secundárias pode ser justificado pelas características do próprio combustível, pois, a glicina por possuir elevada valência (+9), tamanho da cadeia orgânica grande e elevada característica redutora, tende a gerar grande liberação de gases e isto contribui fortemente para altas

temperaturas de chama de combustão, com maior cristalinidade dos pós e sua redução. Entre os íons catiônicos presentes na composição da ferrita de Ni-Zn, que são Fe^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , o níquel é o que possui a maior capacidade de redução, por isso produz níquel metálico.

Este comportamento da glicina, também foi reportado por Jung et al. (2005), quando estudaram o efeito do combustível na síntese por reação de combustão visando obter compósito de Ni/NiO. Os autores afirmaram que com o aumento da concentração de glicina na síntese os traços de Ni se tornam mais marcantes devido a alta temperatura gerada pelo combustível mais principalmente pela sua forte característica redutora. Barros et al (2008) também observaram este comportamento quando avaliaram o efeito do combustível uréia e glicina na reação de combustão de pós de ferrita Ni-Zn usando uma resistência como fonte de aquecimento externo.

De maneira geral, é importante observar que todos os pós mostraram aparentemente maior cristalinidade em comparação com os pós produzidos com a uréia, então, isto leva a uma suposição que a temperatura de combustão alcançada na síntese usando a glicina como combustível foi provavelmente superior à produzida usando a uréia como combustível. Verificamos também qualitativamente, que a elevação da potência para 900 W favoreceu a formação de menos quantidade de hematita e que a mudança no tempo de exposição de 5 para 10 minutos não causou mudanças significativas nos pós.

A Figura 9 mostra os difratogramas de raios X dos pós de ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{4,0}\text{O}_4$ obtidos por reação de combustão em forno microondas usando a mistura uréia:glicina (1:1) como combustível.

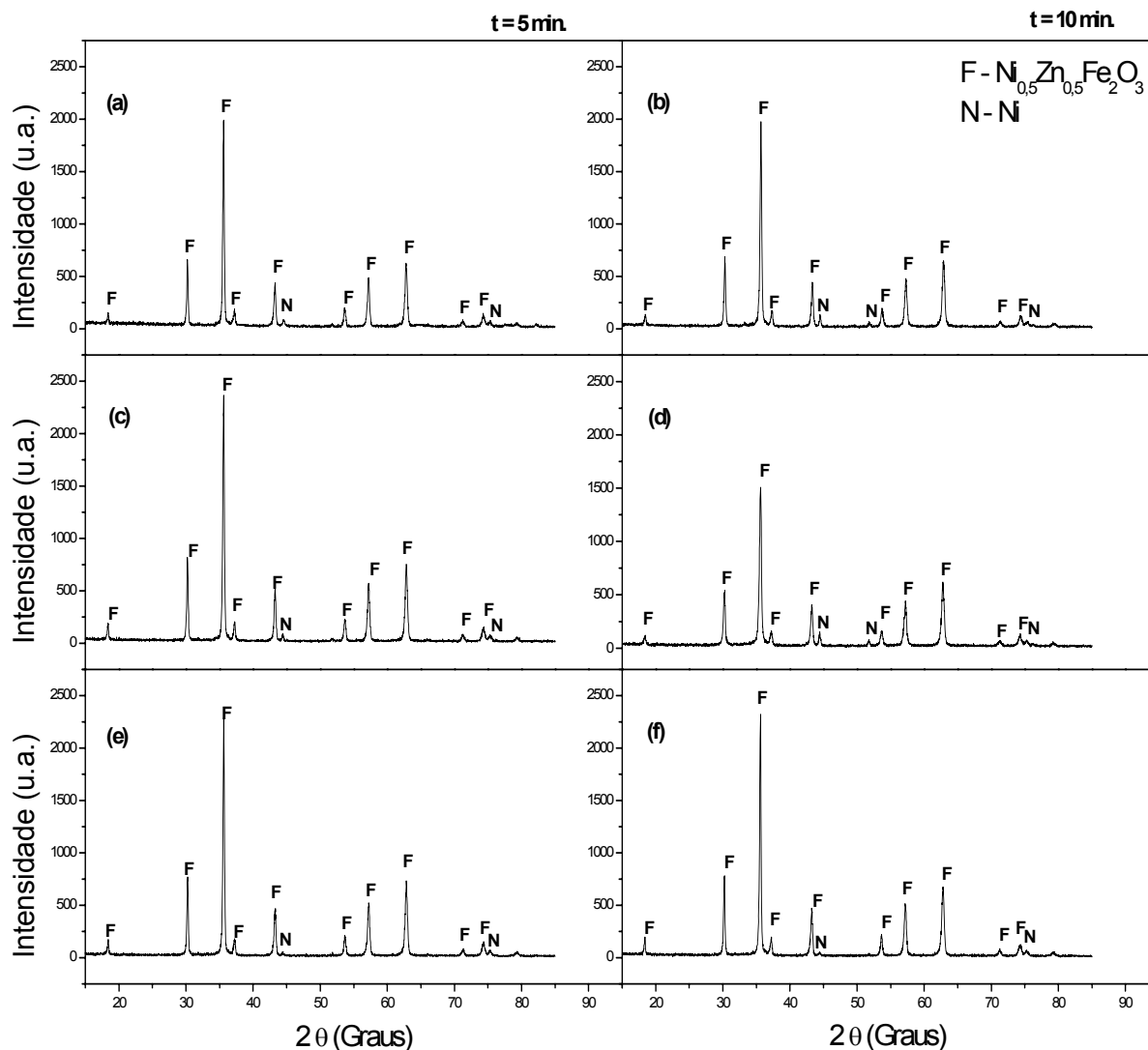


Figura 9 – Difratoograma de raios X dos pós obtidos por reação de combustão em microondas usando a mistura uréia:glicina (1:1) como combustível em diversas condições de síntese. (a) NUG1, (b) NUG2, (c) NUG3, (d) NUG4, (e) NUG5 e (f) NUG6.

Por meio dos difratogramas de raios X podemos observar a formação das fases: ferrita Ni-Zn, como fase majoritária e a fase Ni, como fase secundária. A presença da fase Ni ocorreu devido ao uso da glicina na mistura dos combustíveis, a qual favoreceu a redução do óxido em níquel metálico. Observa-se que devido à presença da uréia a característica redutora da glicina foi mascarada, favorecendo apenas a formação do níquel metálico, mais não foi observado a presença da hematita como verificado nos difratogramas de raios X de todos os pós sintetizados com a glicina pura. Todos os pós apresentaram boa

cristalinidade e o aumento da potência e a mudança no tempo de exposição não levou a mudança na característica estrutural dos pós.

Pode-se avaliar ainda, que os pós obtidos com a mistura dos combustíveis em proporção mássica igual levaram a um comportamento e características estruturais mais próximas dos pós obtidos com glicina pura, ou seja, não apresentaram características intermediárias, que seriam esperadas devido a fração dos combustíveis mássica serem as mesmas. Isto levou a concluir que a glicina possui características mais fortes em comparação com a uréia. Outra observação importante retirada com base na intensidade dos picos de difração é que a temperatura de combustão gerada durante a síntese com a mistura foi alta e possivelmente próxima à alcançada com a glicina pura. Esta suposição do efeito do combustível na temperatura de combustão pode ser comprovada pelos estudos reportados por (BARROS et al 2008; HWANG et. al. 2004) quando verificaram o efeito dos combustíveis na síntese de ferritas Ni-Zn em placa aquecedora e resistência elétrica e mostraram que as temperaturas de chama usando glicina ou a mistura uréia:glicina (1:1), foram 40,6% e 34,5% maiores que as temperaturas de chama atingidas quando usaram a uréia como combustível.

Durante a síntese realizada no forno microondas não foi possível verificar experimentalmente para cada reação a temperatura da chama de combustão, devido à placa de Farady protetora do forno microondas, não possibilitar a transposição do infravermelho do pirômetro, equipamento utilizado para verificar temperaturas, atingisse a chama.

A Tabela V mostra os resultados de tamanho de cristalito e parâmetro de rede dos pós de ferrita Ni-Zn preparados em forno de microondas utilizando uréia como combustível.

Tabela V - Tamanho de cristalito e parâmetros de rede dos pós ferrita Ni-Zn preparados em forno de microondas utilizando uréia como combustível.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)**	Parâmetros de Rede (Å)
NU1	n.d.	n.d.
NU2	n.d.	n.d.
NU3	n.d.	n.d.
NU4	n.d.	n.d.
NU5	15	8,392
NU6	25	8,389

*calculado por meio da equação de Scherrer (KUNGLER et al, 1962)
n.d. → não determinado

Para as amostras NU1, NU2, NU3, e NU4 não foi possível determinação dos parâmetros de rede, e tamanho de cristalito, devido a pronunciada presença da fase amorfa o que indica a natureza nanométrica das partículas dos pós.

Analisando a potência de 900 W, o aumento do tempo de exposição durante a síntese, de 5 para 10 minutos provocou um aumento de 35% no tamanho de cristalito, quanto ao parâmetro de rede observou-se uma leve e discreta redução de 0,03%, o que podemos considerar constante visto este valor estar dentro do percentual de erro estabelecido para a análise de DRX que é de 5%. Isto mostra que o tempo de exposição foi um parâmetro significativo na síntese realizada com potência de 900 W.

Na Tabela VI se encontram os dados de tamanho de cristalito e parâmetros de rede, calculados com base nos difratogramas de raios X, dos pós obtidos utilizando glicina como combustível.

Tabela VI - Tamanho de cristalito e parâmetros de rede dos pós ferrita Ni-Zn preparados em forno de microondas utilizando glicina como combustível.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)*	Parâmetros de Rede (Å)
NG1	60	8,349
NG2	42	8,355
NG3	41	8,354
NG4	52	8,353
NG5	62	8,352
NG6	60	8,351

*calculado por meio da equação de Scherrer (KUNGLER et al, 1962)

Para o tamanho de cristalito, pode-se observar que na potência de 450 W, o tempo causou alterações relevantes, com o aumento do tempo ocorreu uma redução do tamanho de cristalito. Na potência de 630 W, o comportamento foi inverso ao da potência de 450 W, pois ocorreu um aumento no tamanho de cristalito, com o aumento do tempo de exposição, e para a potência de 900 W, ocorreu uma pequena alteração, praticamente constante. Isto pode ser atribuído à presença das fases secundárias. Em potências menores a quantidade é aparentemente aleatória.

Avaliando os dados de parâmetros de rede, pode-se observar que fixando as potências de síntese e avaliando o tempo de exposição, não se observou alterações relevantes com a variação do tempo de exposição, quando comparamos os dados de parâmetros de rede dos pós entre si. Porém, a amostra NG1, pode-se observar uma significativa variação em comparação a todas as amostras. Esta leve redução é estabelecida devido a presença das fases secundárias.

A Tabela VII mostra os dados de tamanho de cristalito e parâmetros de rede, dos pós obtidos por reação de combustão em microondas, utilizando a mistura de combustíveis uréia:glicina (1:1).

Tabela VII - Tamanho de cristalito e parâmetros de rede, dos pós ferrita Ni-Zn preparados em forno de microondas utilizando uréia:glicina (1:1) como combustível. .

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)*	Parâmetros de Rede (Å)
NUG1	37	8,368
NUG2	46	8,368
NUG3	49	8,363
NUG4	34	8,373
NUG5	51	8,364
NUG6	55	8,365

Em relação ao tamanho de cristalito foi observado que, considerando o tempo de exposição fixo em 5 minutos, ocorreu um aumento de 24% no tamanho de cristalito com o aumento da potência de 450 para 630 W, em seguida, aumento de 4%, comparando a potência de 630 e 900 W. Se fixar o tempo em 10 minutos de exposição verifica-se um comportamento não linear, diminuindo na proporção de 26% quando comparado à potência de 450 e 630 W, e em seguida aumentando 38%. Se fixar a potência para avaliar a influência do tempo de exposição, verifica-se que o comportamento é divergente nas três situações estudadas, ou seja, para potência de 450 W ocorreu um aumento de 19%, depois se observou uma redução de 30% na potência de 630 W, seguido de um aumento pequeno em comparação as outras potências de síntese, de 7% para a potência de 900 W.

Avaliando o efeito do combustível na síntese dos pós por reação de combustão em microondas, pode-se observar que para a síntese com uréia e a provável inexistência fases secundárias, porém Para a síntese na qual se utilizou glicina como combustível os pós obtidos apresentaram fases majoritárias do espinélio $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, com fases secundárias de hematita (Fe_2O_3) e níquel metálico (Ni), enquanto que para a síntese com a mistura uréia:glicina (1:1), podemos perceber o desaparecimento da fase hematita (Fe_2O_3), permanecendo a fases secundária níquel metálico (Ni).

Murugan et al. (2008), quando avaliaram o efeito dos combustíveis glicina, polietileno glicol e uréia na estequiometria durante a síntese por reação de combustão para obtenção de pós de céria pura e dopada com Mn, verificaram este mesmo comportamento observado com a glicina e uréia para preparação de ferritas de Ni-Zn neste trabalho. Isto é, a glicina levou a formação de pós de céria pura e dopada com Mn com tamanho de cristalito 34% superior quando comparado a glicina com a uréia na composição estequiométrica. Neste trabalho, foi observado um aumento de 29,7% quando comparado à uréia com a glicina e de 2,7% quando comparado a glicina com a mistura de uréia:glicina. Então, fica evidente que o tipo de combustível utilizado ou a mistura de ambos tem uma influência marcante nas características finais dos pós.

4.2. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Para avaliar os dados de EDX, se fez necessário o conhecimento dos valores nominais em percentagem dos óxidos individuais que constitui a composição estequiométrica em mol (RUSSELL, 1994) do espinélio $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, da seguinte forma:

1º - Com base nos dados das massas molares de cada componente, calculou-se a massa molecular total da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, como exposto abaixo:

- $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4 \Rightarrow 0,5NiO.0,5ZnO.Fe_2O_3$
- $0,5NiO = 0,5 \text{ mol} \times (58,71 + 16,00) \text{ g/mol} = 37,355 \text{ g}$
- $0,5ZnO = 0,5 \text{ mol} \times (65,37 + 16,00) \text{ g/mol} = 40,685 \text{ g}$
- $Fe_2O_3 = 1 \text{ mol} \times (2 \times 55,85) + (3 \times 16,00) \text{ g/mol} = \underline{159,700 \text{ g}}$
- Massa total 237,74 g

2º - Calculou-se o valor porcentual de cada óxido que compõem a composição da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ pela equação (4):

$$\% XO = \frac{Mx}{Mt} \times 100 \quad (4.1)$$

em que:

XO → composto óxido;

Mx → massa do composto óxido;

Mt → massa total da composição.

Obtendo-se os seguintes resultados:

- NiO = 15,7%
- ZnO = 17,1%
- Fe₂O₃ = 67,2%

As Tabela VIII, IX e X expressam os dados de fluorescência de raios X por energia dispersiva, dos pós obtidos utilizando uréia, glicina e uréia:glicina (1:1) respectivamente.

Tabela VIII - Composição química dos pós obtidos utilizando uréia como combustível.

Amostra	Composição (wt%)			
	NiO	ZnO	Fe ₂ O ₃	Impurezas*
NU1	18,0	15,2	65,2	1,6
NU2	18,3	15,9	64,7	1,1
NU3	18,8	10,2	69,9	1,1
NU4	18,3	16,0	64,5	1,2
NU5	18,0	16,0	64,4	1,6
NU6	18,3	15,8	64,7	1,2
Valores Calculados	15,7	17,1	67,2	0,0

* Impurezas

É possível observar através dos dados da Tabela VIII que os valores encontrados por meio da análise de EDX para os pós sintetizados usando uréia como combustível foram próximos aos valores teóricos calculados para a ferrita. Para todas os pós analisados, não se observou variação significativa da quantidade de NiO, em média houve um aumento de aproximadamente 14,2% em relação aos valores teóricos. Para o ZnO foi observado uma redução de aproximadamente 7,6%, enquanto para a Fe₂O₃ observou-se uma redução de

aproximadamente 3,5% em média para todas as amostras analisadas. A única divergência foi observada para o pó NU3, cujos valores de ZnO foi 39,7% menor e o valor do Fe₂O₃ foi 3,8% maior que os valores nominais calculados.

Os pós obtidos usando uréia como combustível na síntese mostraram de acordo com os espectros de difração apenas a formação da fase desejada da ferrita Ni-Zn (de acordo com o limite de detecção dos raios X que é de 5%), sem formação de fase secundárias. Porém foi observado um elevado alargamento dos picos e sobreposição dos mesmos, o que acarretou na baixa cristalinidade dos pós, o que é um forte indicativo de uma considerável quantidade de fase amorfa existente. Desta forma, os resultados de EDX obtidos se encontram dentro das margens dos valores esperados, e as diferenças observadas entre os dados teóricos e os dados experimentais obtidos, podem ser atribuídas à presença da fase amorfa.

A Tabela IX expressa os dados de fluorescência de raios X por energia dispersiva dos pós obtidos utilizando glicina como combustível.

Tabela IX - Composição química dos pós obtidos utilizando glicina como combustível.

Amostra	Composição (wt%)			
	NiO	ZnO	Fe ₂ O ₃	Impurezas*
NG1	19,6	4,2	74,6	1,6
NG2	20,7	3,6	74,3	1,4
NG3	20,6	3,4	75,3	0,7
NG4	20,7	3,8	74,2	1,3
NG5	19,5	3,4	75,2	1,9
NG6	20,2	3,1	75,3	1,4
Valores Calculados	15,7	17,1	67,2	0,0

* Impurezas

Nos dados da Tabela IX, podemos observar que as concentrações de NiO e Fe₂O₃, foi em média de aproximadamente 22,7 e 10,2% maiores, comparado aos valores teórico. Este percentual elevado pode ser atribuído a presença das fases hematita (Fe₂O₃) e níquel metálico (Ni) presente nestes pós. Para o ZnO

observou-se uma redução de 79%. Esta redução drástica do teor do óxido de zinco possivelmente pode ser atribuída a parcial volatilização do Zn, por consequência das elevadas temperaturas de combustão alcançadas. Este efeito foi observado também por Azadmanjiri (2008), quando estudou a composição elementar de ferrita $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ variando a concentração de Zn, e observou que devido a temperatura de sinterização ser de 950° C, ocasionou na volatilização do Zn. Para uma melhor confirmação dos resultados obtidos neste trabalho, seria necessário uma análise quantitativa por difração de raios X, para quantificar as fases formadas dos pós obtidos.

A Tabela X expressa os dados de fluorescência de raios X por energia dispersiva dos pós obtidos utilizando uréia:glicina (1:1) como combustível.

Tabela X - Composição química dos pós obtidos utilizando uréia:glicina (1:1) como combustível.

Amostra	Composição (wt%)			
	NiO	ZnO	Fe ₂ O ₃	Impurezas*
NUG1	19,5	10,2	68,5	1,8
NUG2	19,7	10,0	68,9	1,5
NUG3	19,5	8,8	70,0	1,7
NUG4	18,2	15,5	65,1	1,2
NUG5	18,8	9,7	70,0	1,5
NUG6	19,2	10,5	69,1	1,2
Valores Calculados	15,7	17,1	67,2	0,0

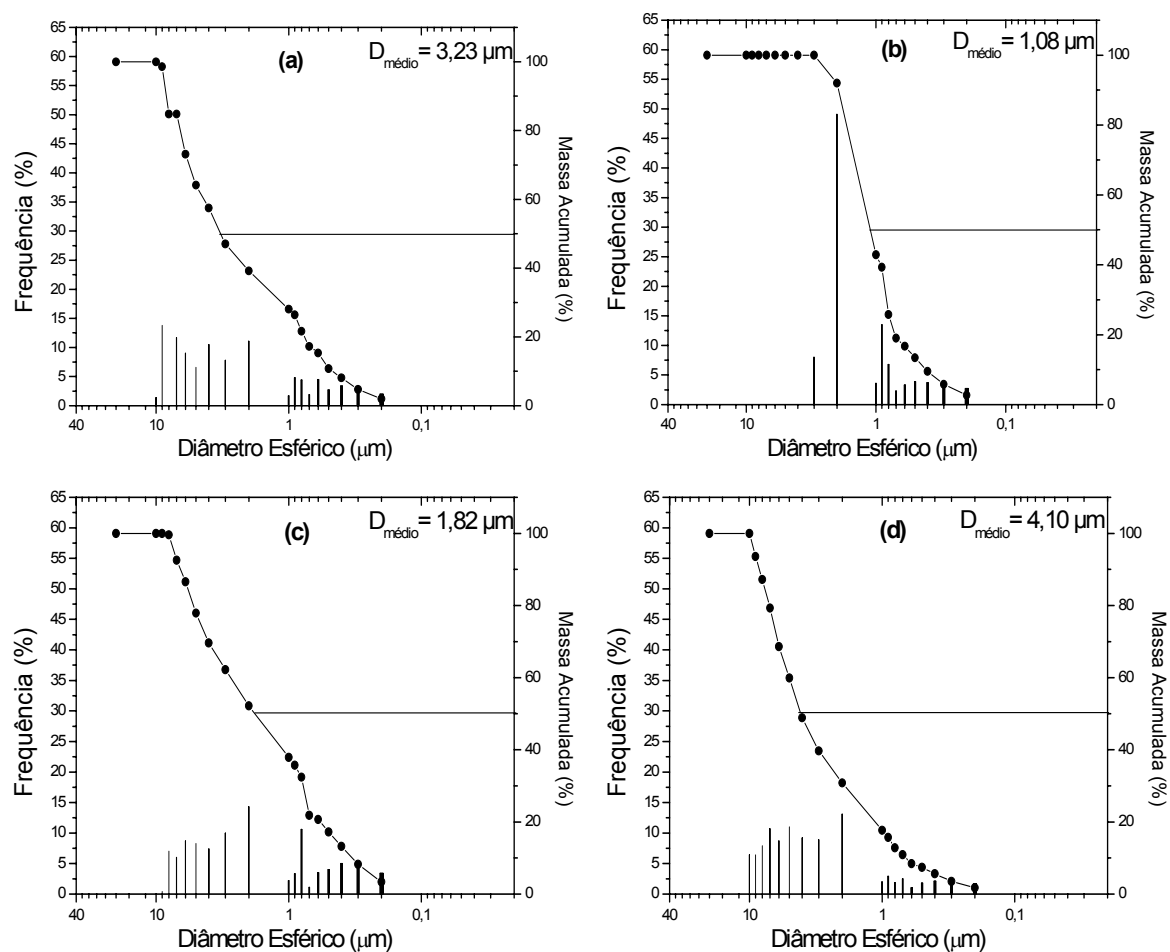
* Impurezas.

Por meio dos dados da Tabela X, podemos observar que as concentrações das amostras obtidas utilizando uréia:glicina (1:1) como combustível, mostram significativa discrepância em comparação aos valores teóricos encontrados, porém com maior predominância na concentração de ZnO. Devido a presença da fase níquel metálico (Ni), nota-se o aumento da concentração de NiO. Em relação aos valores teóricos, nota-se uma coerência na concentração de Fe₂O₃, pois o percentual médio calculado foi 2,0% maior que o teórico, A concentração de NiO foi 18,2% maior, atribuído provavelmente a presença da fase Ni . Devido os pós

obtidos por esta rota de síntese não conter a presença da fase hematita (Fe_2O_3), notou-se uma redução na concentração do óxido Fe_2O_3 e um aumento na concentração de ZnO , comparados as concentrações dos óxidos, dos pós obtidos pela Rota 2. Isto é forte indicativo da presença de menos fases secundárias e da menor temperatura de combustão.

4.3. Distribuição Granulométrica.

A Figura 10 mostra os valores de diâmetro esférico equivalente em função da massa acumulada para os pós obtidos, utilizando uréia como combustível.



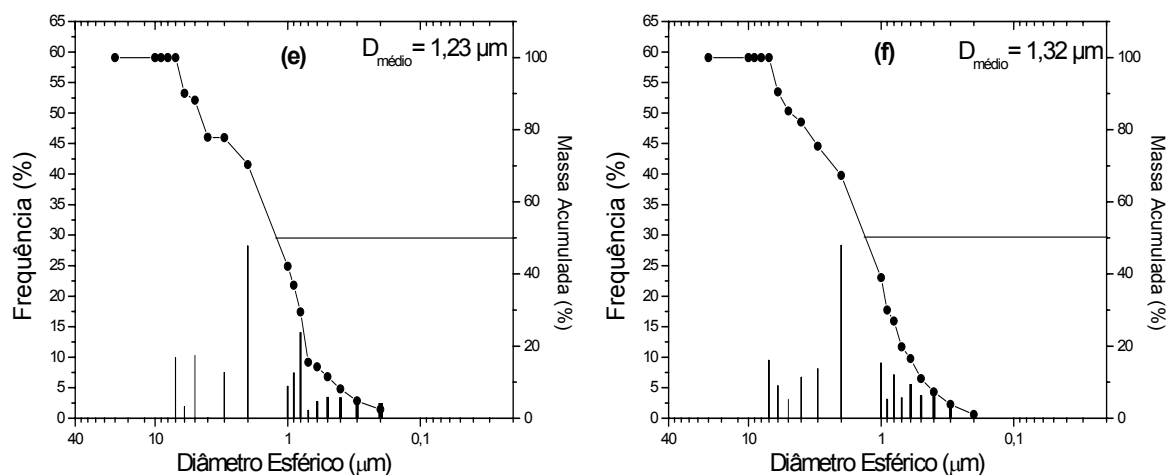
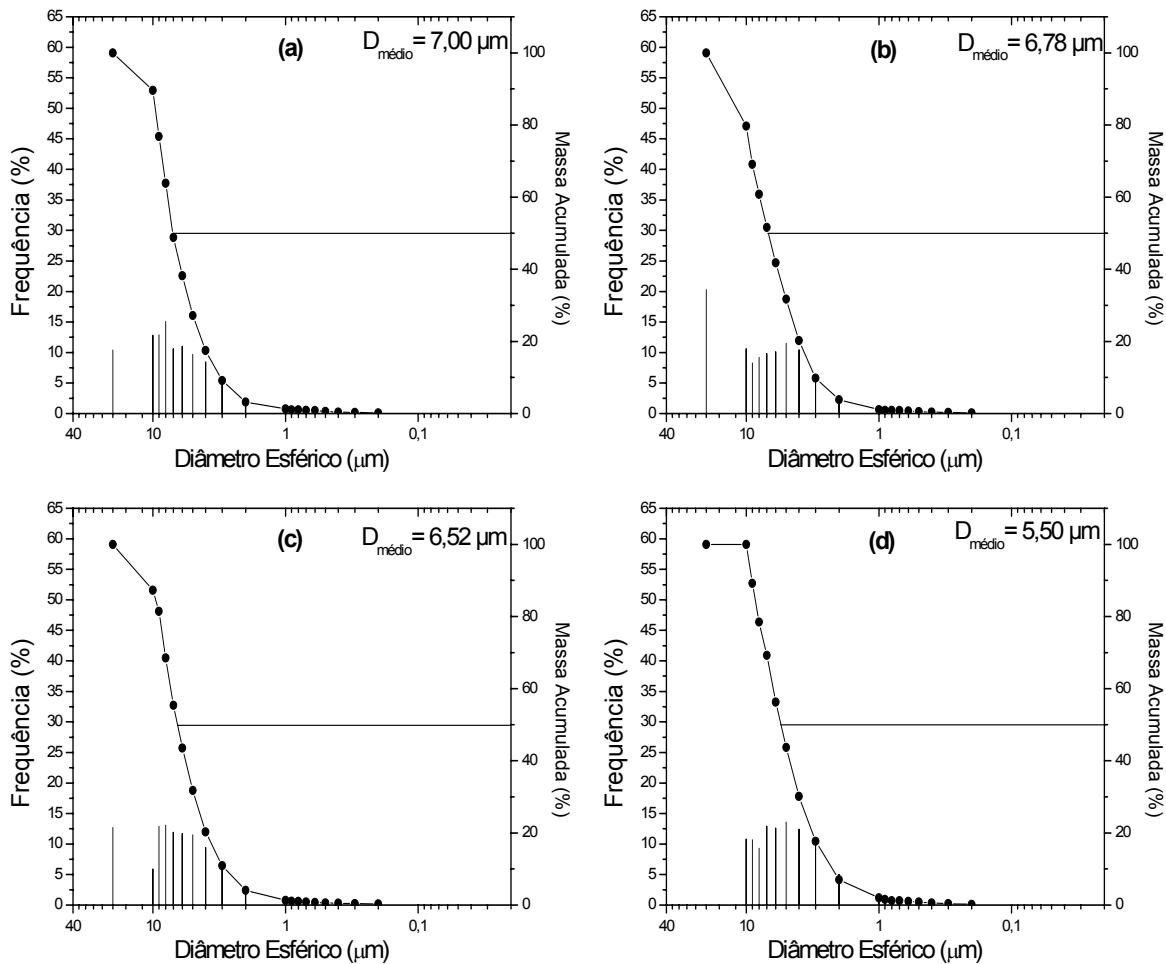


Figura 10 – Distribuição granulométrica para os pós de ferrita Ni-Zn obtidos por reação de combustão em microondas usando uréia como combustível (a) NU1; (b) NU2; (c) NU3; (d) NU4; (e) NU5; (f) NU6.

Por meio da Figura 10, pode-se observar que todos os pós obtidos apresentaram distribuição relativamente larga, porém com tamanho mediano de aglomerados inferior a $5 \mu\text{m}$, o que caracteriza os aglomerados como sendo “soft” ou “moles”, isto é constituído por forças de Van der Waals entre partículas (LANGE, 1989). De acordo com esses resultados, pode-se observar que o diâmetro mediano sofreu uma redução com o aumento do tempo de exposição de 5 para 10 minutos de 66,5% quando sintetizados na potência de 450 Watts. Porém, para os pós obtidos na potência de 630 Watts, observou-se um aumento bastante pronunciado de 56%.

No caso, da potência de 900 W observou-se novamente uma redução de 6,8%. Este comportamento divergente é o mesmo observado para a área superficial. Analisando o efeito da potência com tempo fixo de 5 minutos, verificamos que o diâmetro médio diminui linearmente. Enquanto que para o tempo de 10 minutos, o comportamento foi divergente, inicialmente o diâmetro aumentou significativamente com o aumento da potência de 450 e 630 W, e diminuindo drasticamente ao elevar a potência de 630 e 900 W. De uma forma geral, a distribuição melhor dos aglomerados, ou seja, a mais estreita foi observada para os pós preparados na potência de 900 W, onde não houve uma grande variação no tamanho mediano dos aglomerados com o aumento do tempo de exposição de 5 para 10 minutos.

A Figura 11 mostra os valores de diâmetro esférico equivalente em função da massa cumulativa para os pós obtidos, utilizando glicina como combustível.



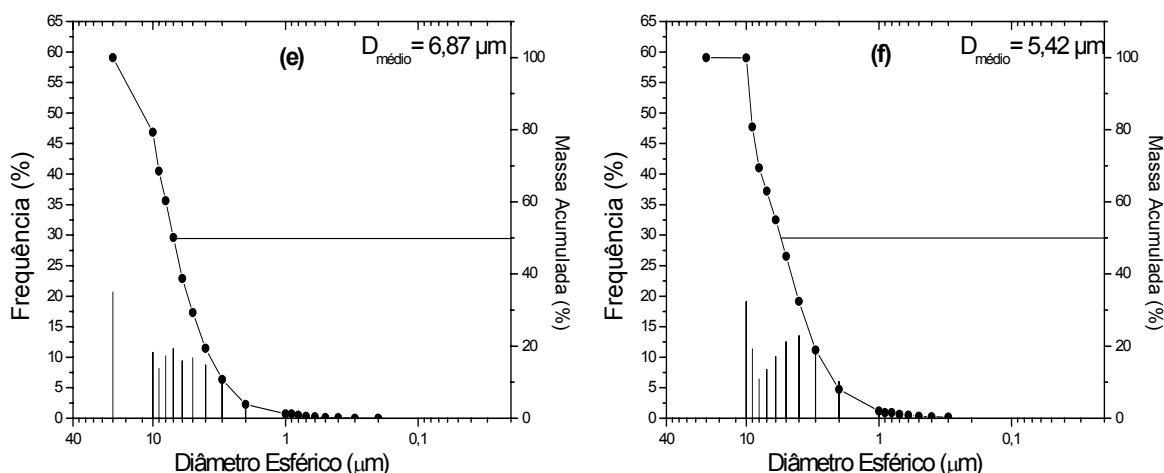


Figura 11 – Distribuição granulométrica para os pós de ferrita Ni-Zn obtidos por reação de combustão em microondas usando glicina como combustível (a) NG1; (b) NG2; (c) NG3; (d) NG4; (e) NG5; (f) NG6.

Comparando as curvas entre si, pode-se observar que todos os pós apresentaram uma distribuição relativamente larga dos aglomerados, com o mesmo comportamento, sem grandes variações na distribuição e nos diâmetros médios dos aglomerados. De acordo com as curvas obtidas, os diâmetros medianos dos aglomerados foram de 7,00; 6,78; 6,52; 5,50; 6,87 e 5,42 μm para os sistemas NG1, NG2, NG3, NG4, NG5 e NG6, respectivamente.

De acordo com esses resultados, pode-se observar que o diâmetro mediano sofreu uma diminuição mais pronunciada com o aumento do tempo de exposição de 5 para 10 minutos em todas as potências estudadas no forno microondas. A redução maior foi de 21% na potência de 900 W. Analisando o efeito da potência verificamos que a redução foi maior (19%) e linear para o tempo de exposição fixo de 10 minutos.

A Figura 12 mostra os valores de diâmetro esférico equivalente em função da massa cumulativa para os pós obtidos, utilizando mistura de uréia:glicina como combustível.

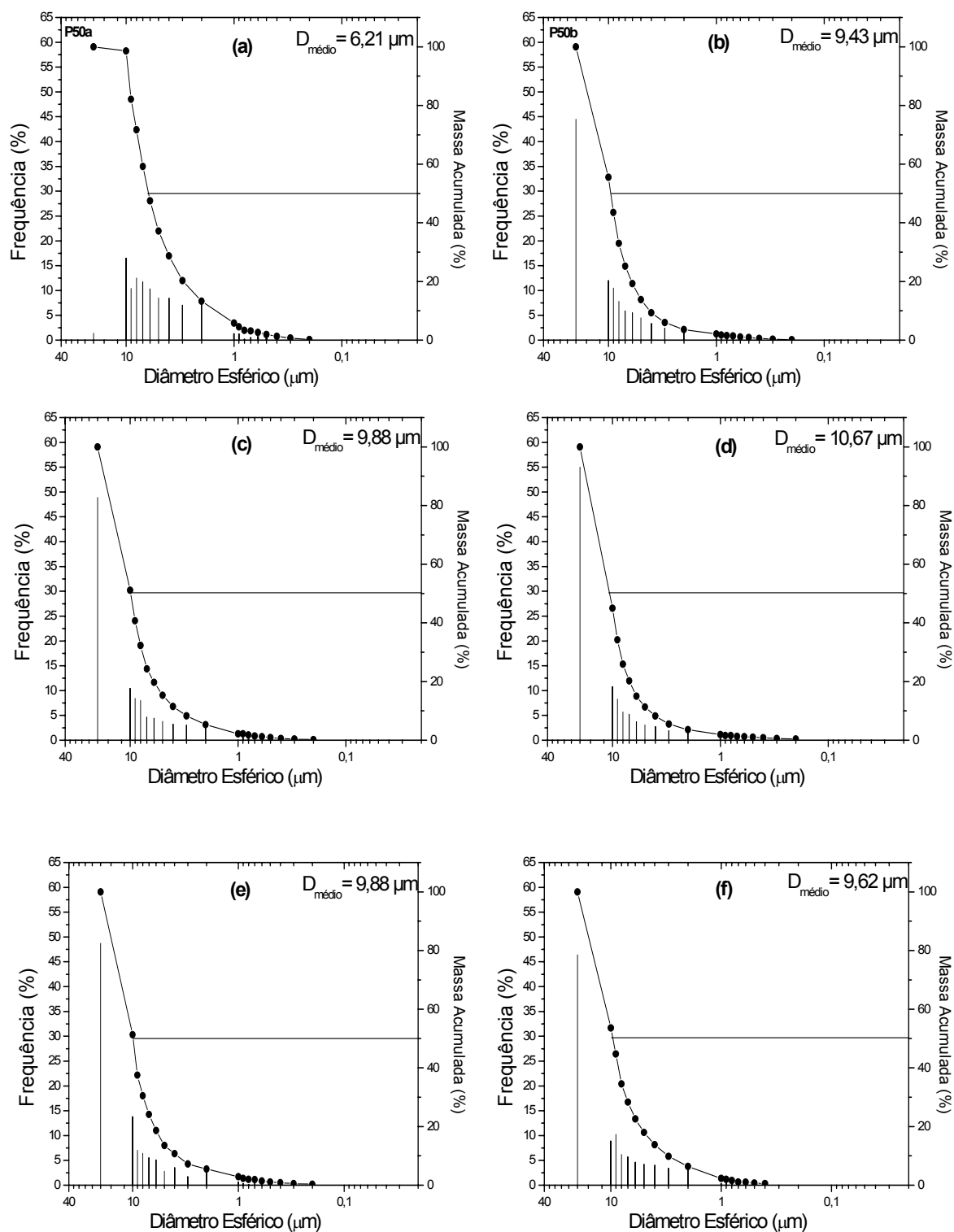


Figura 12 - Distribuição granulométrica para os aglomerados dos pós obtidos para os pós de ferrita Ni-Zn (a) NUG1; (b) NUG2; (c) NUG3; (d) NUG4; (e) NUG5; (f) NUG6.

Observando a Figura 12 e comparando todas as curvas, pode-se observar que todos os pós apresentaram uma distribuição estreita dos aglomerados, com comportamentos semelhantes, sem grandes variações na distribuição e nos diâmetros médios dos aglomerados. Apenas a amostra NUG1 apresentou um diâmetro esférico menor ($6,21\mu\text{m}$) em comparação as outras amostras. De acordo com as curvas obtidas, os diâmetros medianos dos aglomerados foram de 6,21; 9,43; 9,88; 10,67; 9,88 e $9,62\mu\text{m}$ para os sistemas NUG1, NUG2, NUG3, NUG4, NUG5 e NUG6, respectivamente. Por meio desses resultados, pode-se observar que o diâmetro mediano não sofreu alterações significativas.

Comparando os resultados morfológicos verificou-se que foi semelhante aos resultados estruturais dos pós produzidos com glicina, levando a formação de pós com pobres nanocaracterísticas (área superficial, tamanho de cristalito, tamanho de partícula e tamanho de aglomerados) quando comparado com os pós preparados usando a uréia. Observou-se também que quando usamos a mistura, as características morfológicas dos pós foram mais próximas dos pós preparados com a glicina, indicando o efeito mais forte deste combustível.

4.4. Análise por Adsorção de Nitrogênio

Utilizando a equação proposta por Reed (1999), com os dados de densidade teórica = $5,361\text{ g/cm}^3$, foi possível a determinação do tamanho de partícula.

A Tabela XI mostra os dados de área superficial, tamanho de partícula e a razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito dos pós obtidos, utilizando uréia como combustível.

Tabela XI - Área superficial, tamanho de partícula, tamanho de cristalito e razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}) dos pós obtidos utilizando uréia como combustível.

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Tamanho de partícula (nm)	Tamanho de Cristalito (nm)	D_{BET}/D_{DRX}
NU1	66	17	n.d	n.d
NU2	75	15	n.d	n.d
NU3	80	14	n.d	n.d
NU4	77	14	n.d	n.d
NU5	66	17	15	1,1
NU6	38	29	23	1,2

Para os dados obtidos pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio, pode-se observar que os pós obtidos por reação de combustão, utilizando uréia como combustível apresentaram elevada área superficial. Os pós obtidos com potências de exposição de 450 W tiveram um aumento preponderante de 12% com o aumento do tempo de exposição. Para potência de 630 W, pode-se observar uma redução em torno de 4% na área superficial e conseqüentemente um aumento no tamanho da partícula com a elevação do tempo de exposição de 5 para 10 minutos. E os pós obtidos com potência de 900 W houve uma redução, comportamento semelhante aos pós obtidos com potência de 630 W, porém a redução foi mais drástica, de 42 %.

Considerando a elevação da potência de 450 para 630 W com tempo de exposição fixado em 5 minutos, observa-se um aumento na área superficial, voltando a 66 m²/g com o aumento da potência para 900 W, já com tempo fixo de 10 minutos de exposição, pode-se verificar que ocorreu uma pequena variação, aumento de 2,5% e em seguida uma redução drástica em torno de 51% na área superficial, o que acarretou um aumento preponderante no tamanho da partícula, aumentando a potência de 450 para 630 e em seguida para 900 W.

De acordo com a relação D_{BET}/D_{DRX} verificou-se que os pós preparados em potência de 900 W apresentaram relação próxima a unidade, mostrando que as partículas são aproximadamente monocristalinas, ou seja, o tamanho da partícula é equivalente ao tamanho do cristalito.

A Tabela XII mostra os dados de área superficial, tamanho de partícula, tamanho de cristalito e a razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito dos pós obtidos por meio da Rota 2.

Tabela XII - Área superficial, tamanho de partícula, tamanho de cristalito e razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}) dos pós obtidos utilizando glicina como combustível.

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Tamanho de partícula (nm)	Tamanho de Cristalito (nm)	D_{BET}/D_{DRX}
NG1	1,65	646	60	11
NG2	1,35	829	42	20
NG3	1,87	599	41	15
NG4	1,88	595	52	11
NG5	1,00	1119	62	18
NG6	1,18	949	60	15

Os pós obtidos com a glicina, para ambos os tempos de exposição avaliados e em todas as potências analisadas apresentam um comportamento não definido para a área superficial, ou seja, inicialmente observou-se uma redução de 18% para potência de 450 W, seguido de um discreto aumento de 0,5%, o que se pode considerar constante na potência de 630 W.

Para potência de 900 W observou-se um aumento de 15%. De uma forma geral, os pós resultaram em baixos valores de área superficial variando entre 1,00 e 1,88 m²/g, o que é uma consequência da alta energia gerada durante a síntese com o combustível glicina levando a formação de pós muito aglomerado e constituídos por partículas policristalinas, onde apresentam em torno de 11 a 20 cristalitos por partícula.

A Tabela XIII mostra os dados de área superficial, tamanho de partícula e a razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito dos pós obtidos, utilizando uréia:glicina (1:1) como combustível.

Tabela XIII - Área superficial, tamanho de partícula, tamanho médio de cristalito e razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}) dos pós obtidos, utilizando uréia:glicina (1:1) como combustível.

Amostra	Área Superficial (m²/g)	Tamanho de Partícula (nm)	Tamanho de Cristalito (nm)	D_{BET}/D_{DRX}
NUG1	2,98	387	37	10
NUG2	4,87	230	46	5
NUG3	5,86	191	49	4
NUG4	3,76	298	34	9
NUG5	5,93	189	51	4
NUG6	4,08	274	55	5

Para os pós obtidos com a utilização da mistura uréia:glicina (1:1) percentual mássico como combustível verificou-se um comportamento oposto ao dos pós preparados com a glicina pura, ou seja, inicialmente observou-se um aumento na área superficial de 39% na potência de 450 W, seguido de uma redução de 36 e 31% para as potências de 630 e 900 W, respectivamente em ambos os tempos de exposição avaliados.

Os pós apresentaram também baixos valores de área superficial, porém maiores que os pós obtidos com a glicina pura. Pela razão D_{BET}/D_{DRX} , pode-se observar que todos os pós estão aglomerados, porém estão menos aglomerados do que no caso dos pós obtidos com a glicina e que são constituídos por partículas policristalinas (apresentado em torno de 4 a 10 cristalitos por partícula).

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 13, 14, 15, 16, 17 e 18 exibem a morfologia, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos pós resultantes da reação em que o combustível utilizado foi a uréia, os quais foram nomeados NU1, NU2, NU3, NU4, NU5 e NU6 respectivamente.

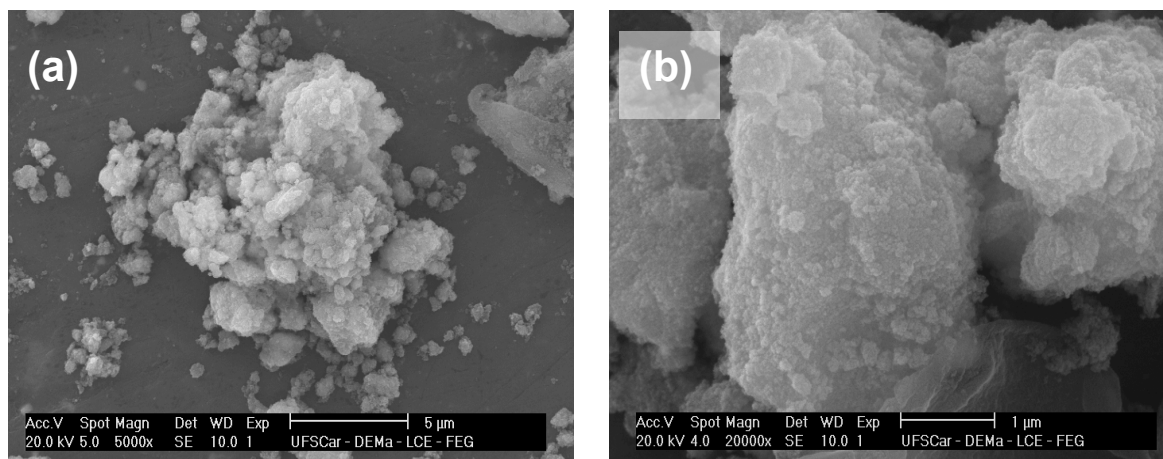


Figura 13 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com uréia nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 5$ min. (NU1), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

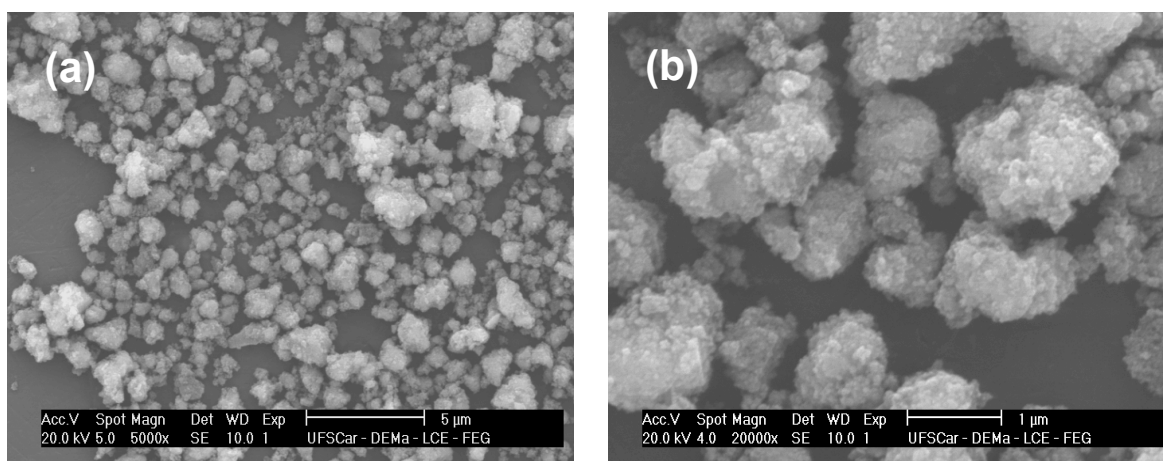


Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com uréia nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 10$ min. (NU2), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

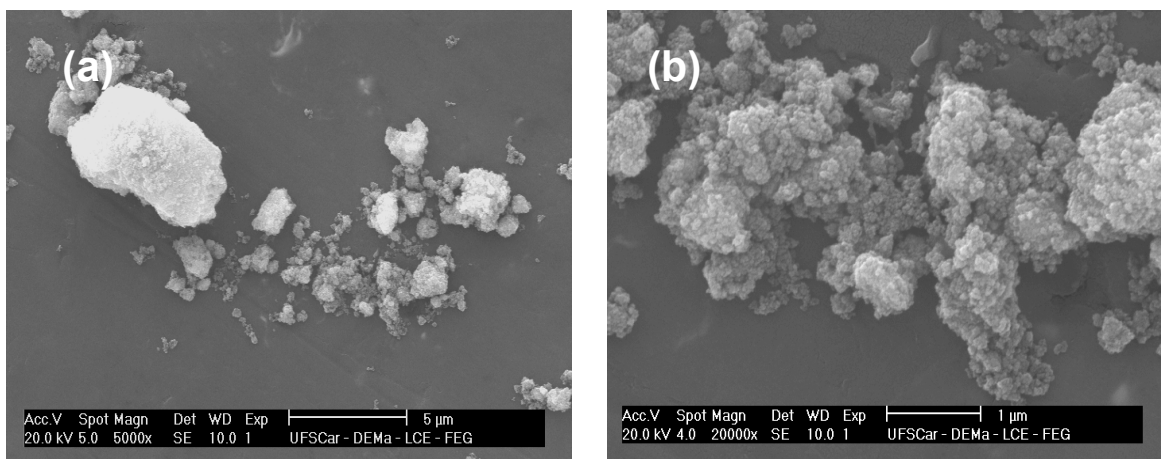


Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com uréia nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 5$ min (NU3), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

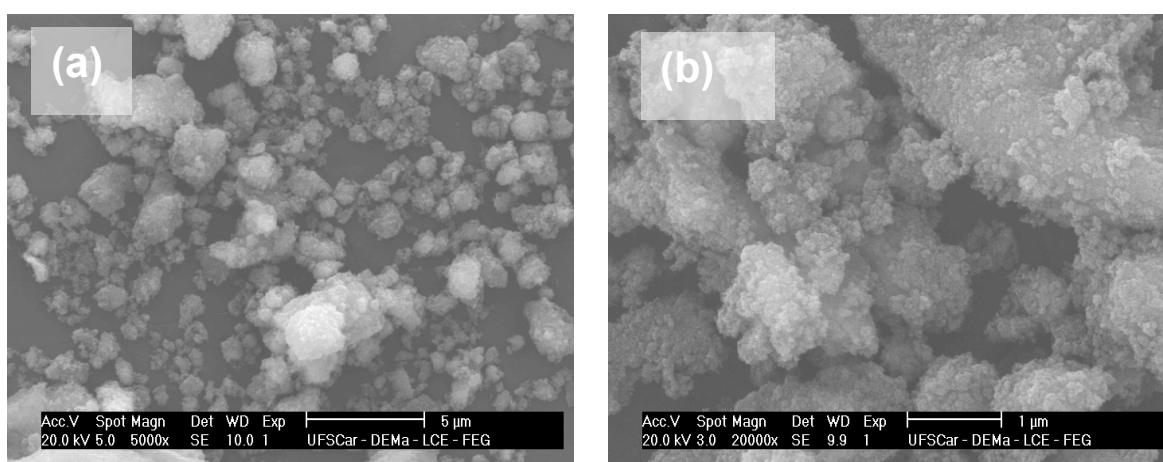


Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com uréia nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 10$ min. (NU4), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

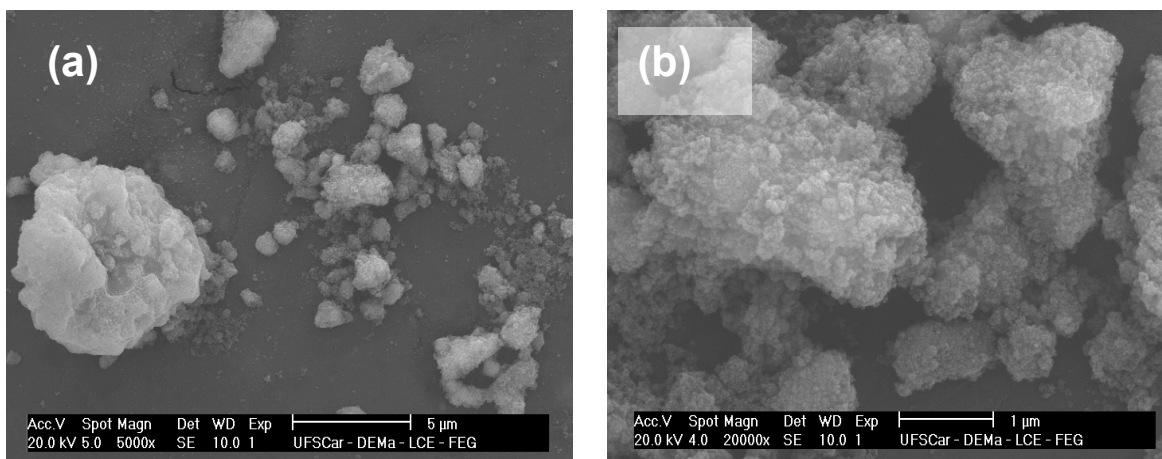


Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com uréia nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 5$ min (NU5), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

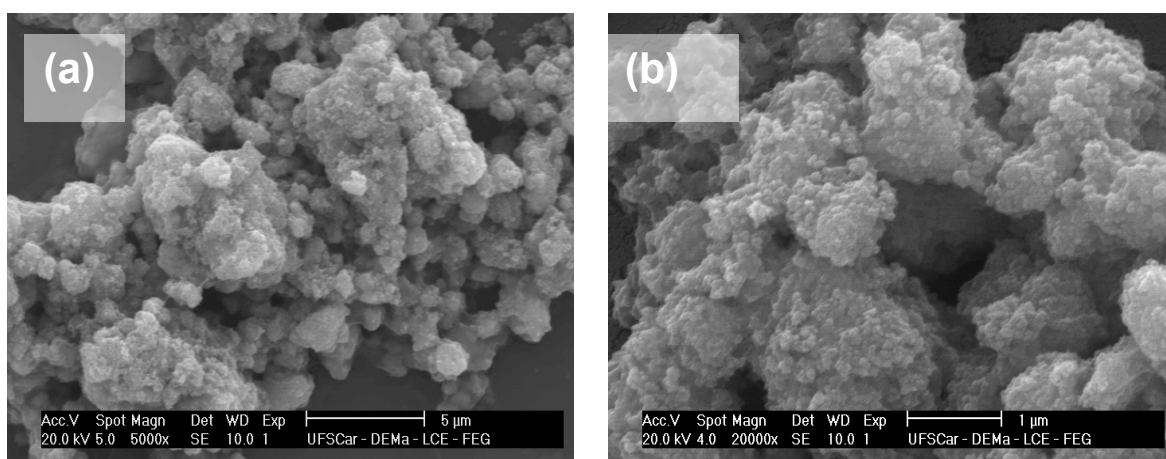


Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com uréia nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 10$ min. (NU6), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

Por meio das micrografias, verifica-se de maneira geral, que todos os pós obtidos, usando a uréia como combustível, apresentam características semelhantes, ou seja, formação de aglomerados de formato aproximadamente esférico, com aspecto de novelos (flocos porosos), não densos e com uma distribuição larga de tamanho, ou seja, observa-se a formação de aglomerados menores que $0,1 \mu\text{m}$ e com tamanho máximo em torno de $2 \mu\text{m}$, constituídos de

nanopartículas ligadas fracamente, o que os caracteriza como aglomerados como moles, ou seja, de fácil desaglomeração. Um leve aumento no tamanho de aglomerados foi observado na morfologia dos pós com a variação da potência ou do tempo de exposição.

As Figuras 19, 20, 21, 22, 23 e 24 exibem a morfologia, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos pós obtidos, em que o combustível utilizado foi a glicina, os quais foram nomeados NG1, NG2, NG3, NG4, NG5 e NG6 respectivamente.

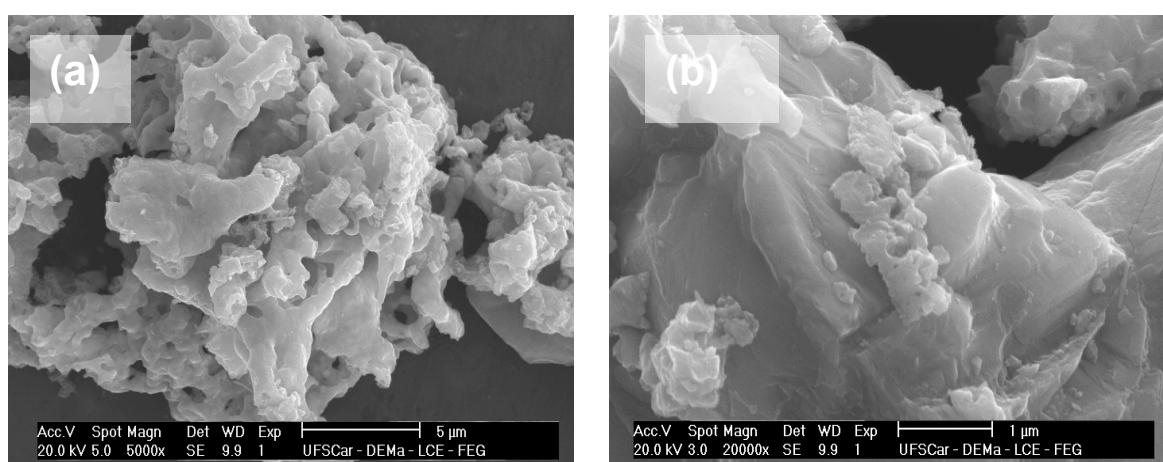


Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 5$ min. (NG1), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

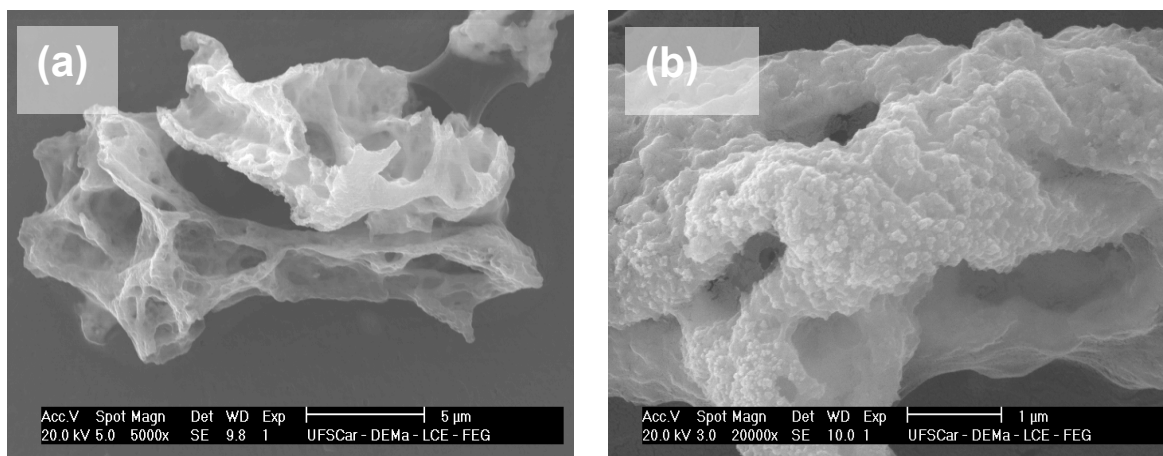


Figura 20 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 10$ min. (NG2), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

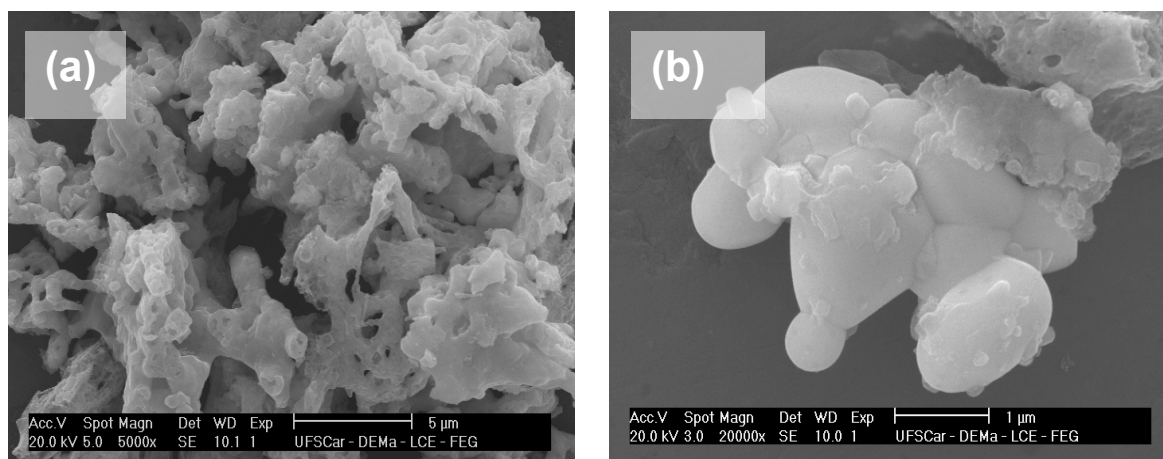


Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 5$ min. (NG3), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

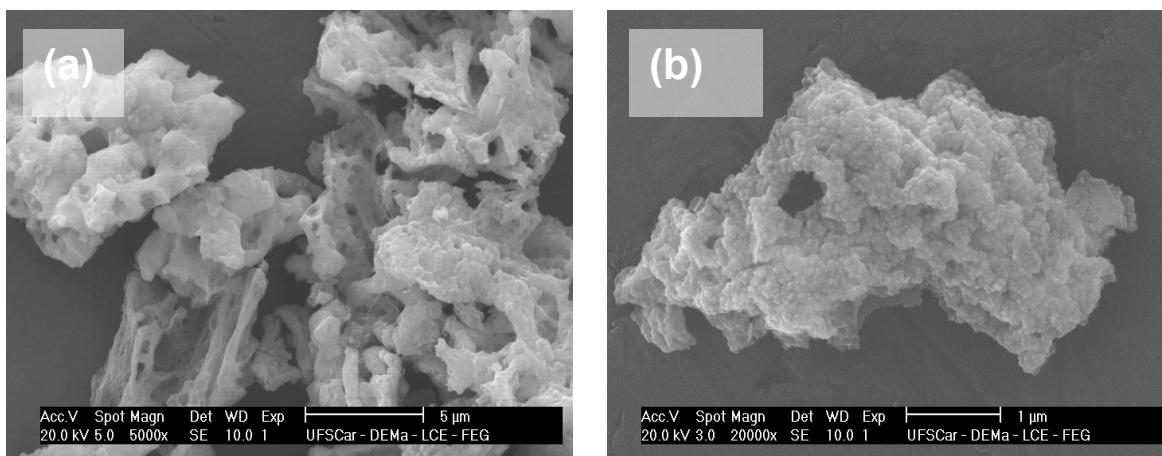


Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 10$ min. (NG4), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

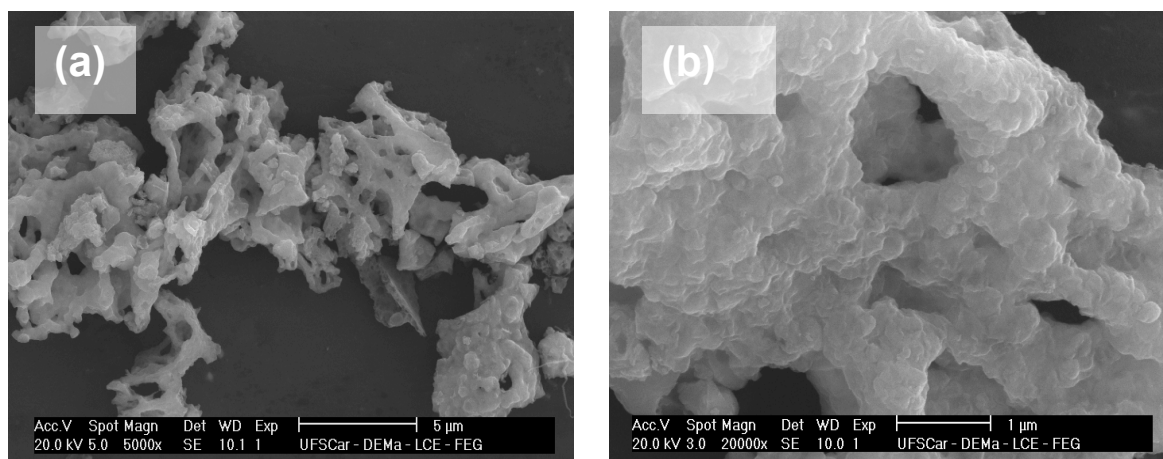


Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 5$ min. (NG5), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

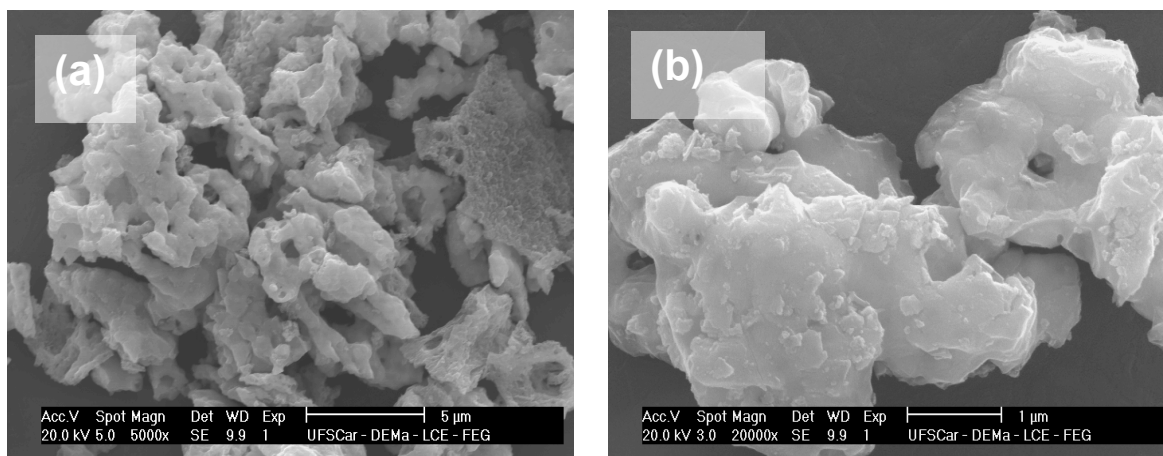


Figura 24 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 100\%$ (900 W) e $t = 10$ min. (NG6), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

Pode-se observar, através das micrografias que para todas as condições de potência e tempo de exposição avaliada, os pós apresentaram morfologia com aspecto de esponja porosa e no formato de placas irregulares. Foi observada uma alta porosidade, o que possivelmente pode ser atribuída a maior liberação dos gases durante a combustão. Para todos os pós observou-se aglomerados com formação de partículas pré-sinterizadas, as quais foram identificadas com melhor visualização nos pós NG3 (Figura 21 (b)), onde observa-se a formação de pescoço entre partículas. Também foi observado um considerável aumento no tamanho dos aglomerados. Isto é um forte indicativo que a característica do combustível glicina é mais preponderante que a uréia. Estes resultados obtidos pela rota 2, estão em concordância com os trabalhos reportados por Hwang et al (2005), quando avaliaram as micrografias dos pós obtidos por reação de combustão correlacionando o balanço de oxigênio (BO) usando glicina como combustível e percebeu que a quantidade de gases emitidos durante a reação produz um aumento na porosidade e no tamanho dos aglomerados.

As Figuras 25, 26, 27, 28, 29 e 30 exibem a morfologia, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos pós obtidos no qual o combustível utilizado foi a mistura 1:1 de uréia:glicina, os quais foram nomeados NUG1, NUG2, NUG3, NUG4, NUG5 e NUG6 respectivamente.

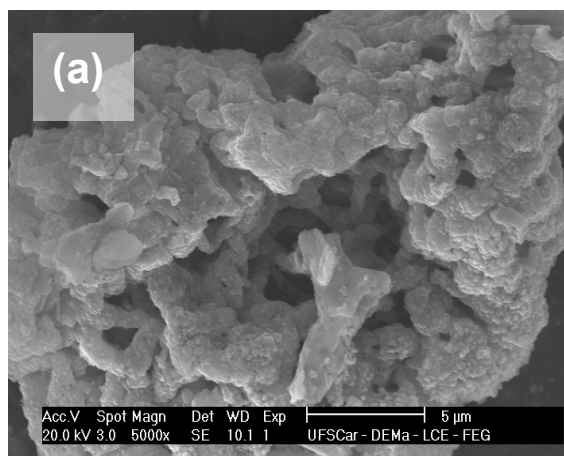


Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 5$ min. (NUG1), com aumentos de (a) 5K.

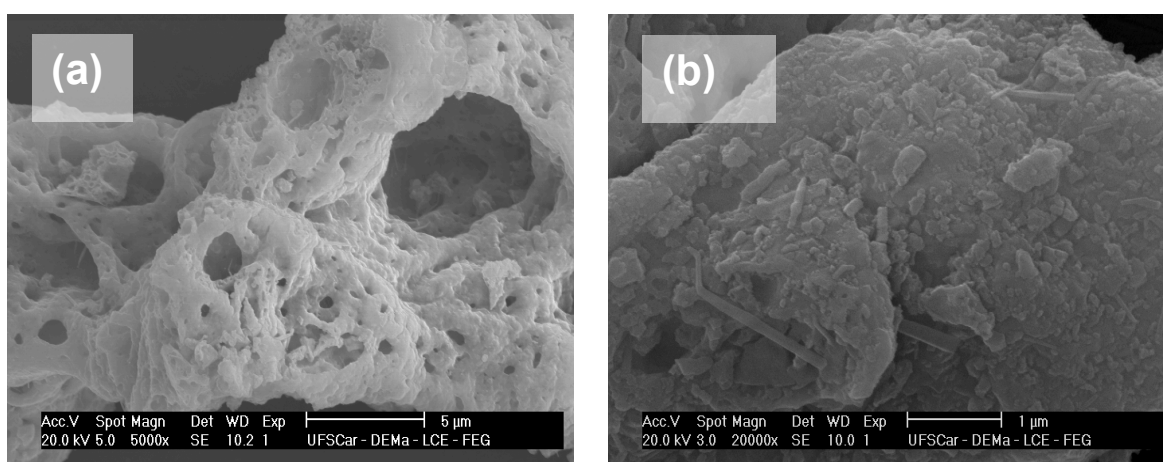


Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 50\%$ (450 W) e $t = 10$ min. (NUG2), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

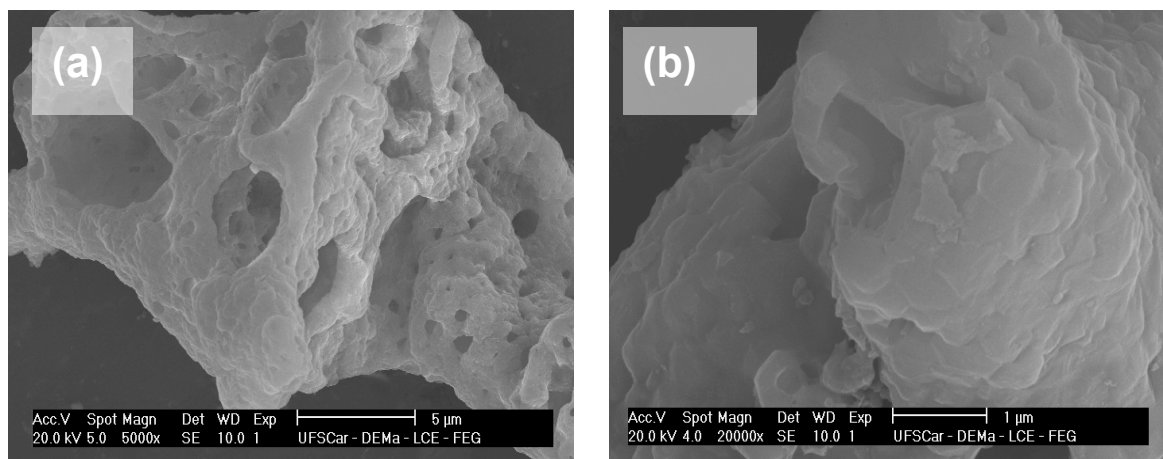


Figura 27 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 5$ min. (NUG3), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

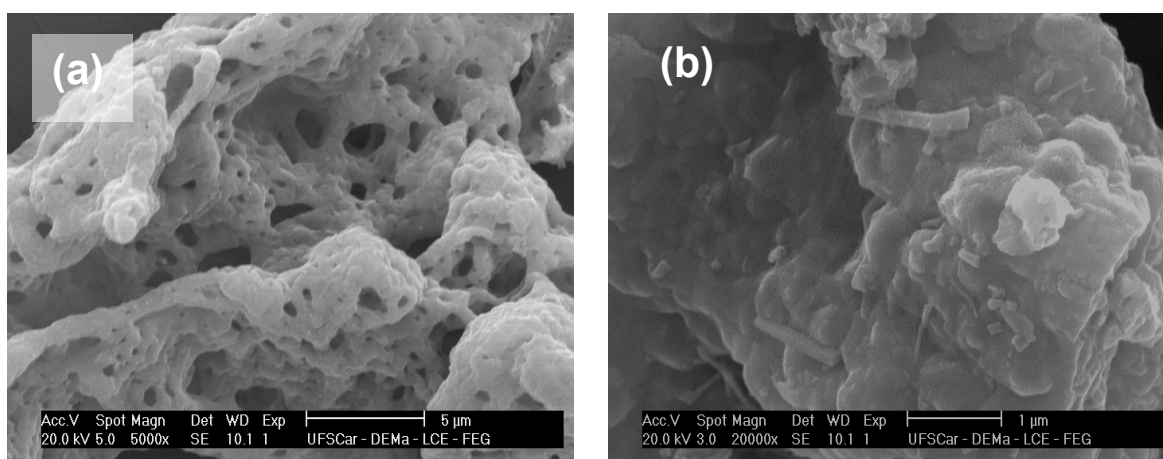


Figura 28 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições $P = 70\%$ (630 W) e $t = 10$ min. (NUG4), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

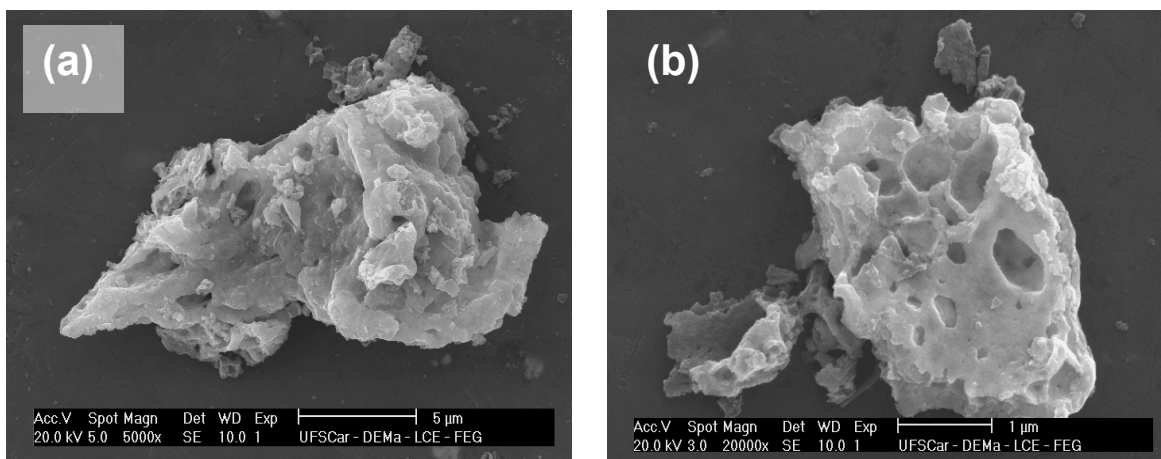


Figura 29 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições P = 100% (900 W) e t = 5 min. (NUG5), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

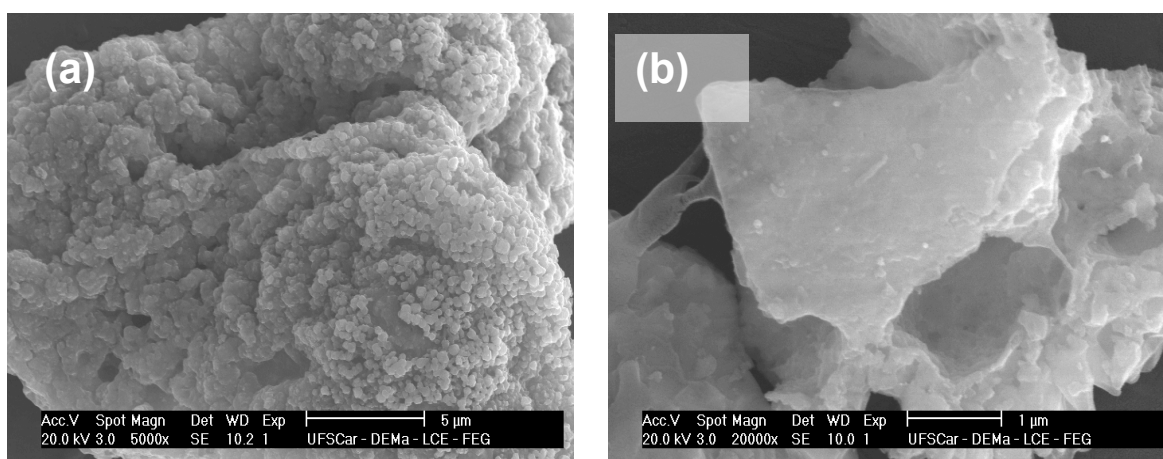


Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos com glicina nas condições P = 100% (900 W) e t = 10 min. (NUG6), com aumentos de (a) 5K e (b) 20K.

Por meio das micrografias dos pós obtidos com a mistura 1:1 de uréia:glicina, para todas as condições de potência e tempo de exposição avaliada, observa-se que os pós apresentaram morfologia com aspecto de esponja porosa, no formato de placas irregulares, com formação de partículas menores que 1μm. É observada uma alta porosidade, o que possivelmente pode ser atribuída a maior liberação dos gases durante a combustão. Estes aglomerados apresentaram também um aspecto poroso, pouco denso se comparado aos pós

obtidos, usando uréia, e possui formato irregular. Alguns apresentam partículas aparentemente filamentosas. Observa-se que os aglomerados comparados com os pós sintetizados com uréia ou glicina possui morfologia aparentemente, mais próxima a dos pós onde se utilizou glicina como combustível, mostrando a preponderância das características da glicina.

4.6. Caracterização Magnética dos Pós

As Figuras 31, 32 e 33 ilustram a dependência da magnetização de saturação (M_s) em função do campo magnético aplicado (H) para os pós obtidos, usando uréia, glicina e a mistura uréia:glicina (1:1) como combustível, respectivamente. Por meio das curvas $M \times H$, foi possível determinar os valores de alguns parâmetros magnéticos, tais como: campo coercitivo (H_c), magnetização remanente (M_r), e magnetização de saturação (M_s). A magnetização de saturação foi determinada fazendo um “fitting” dos dados do campo aplicado para a função $M = M_s(1 - \alpha / H)$, onde M é a magnetização, M_s é a magnetização de saturação, α é o parâmetro do “fitting” e H é o campo aplicado. As perdas magnéticas foram estimadas a partir da medição da área (W_B) da curva de histerese $M \times H$.

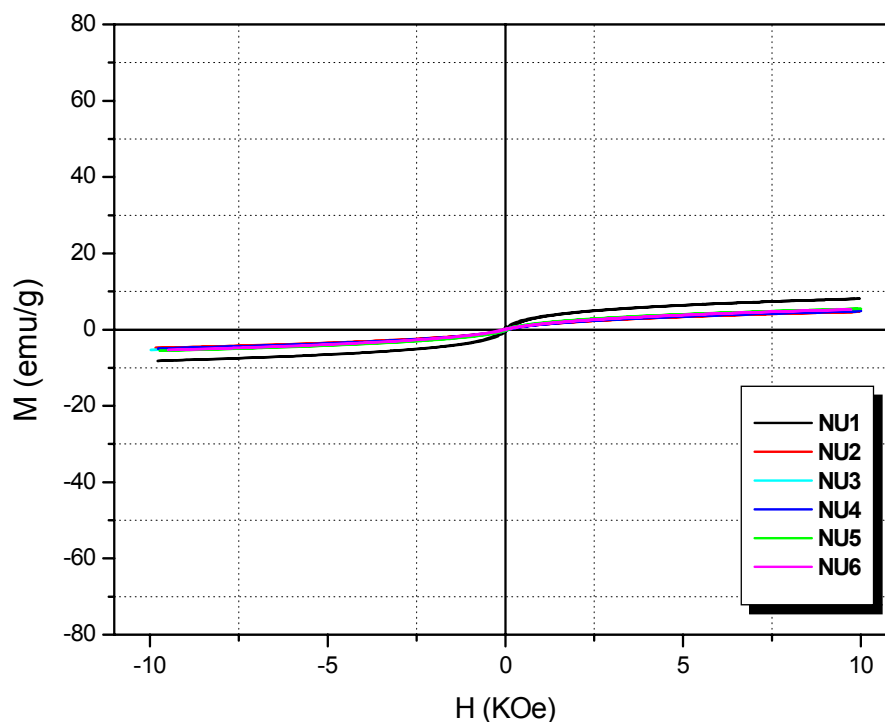


Figura 31 - Curvas de histerese M-H referentes aos pós de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ obtidos, utilizando uréia como combustível.

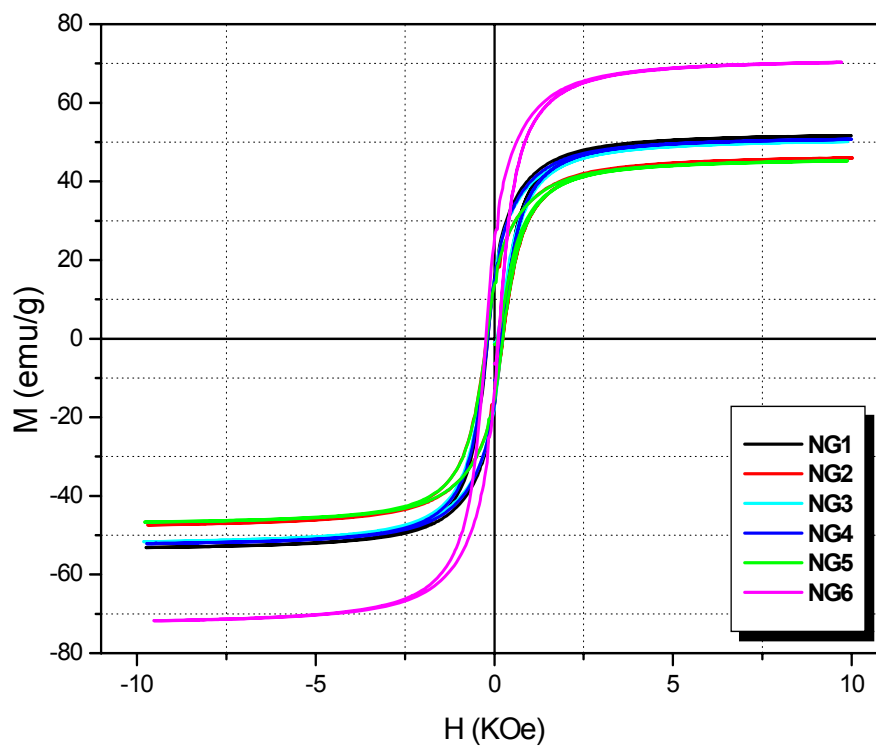


Figura 32 - (a) Curvas de histerese M-H referentes aos pós de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtidos, utilizando glicina como combustível.

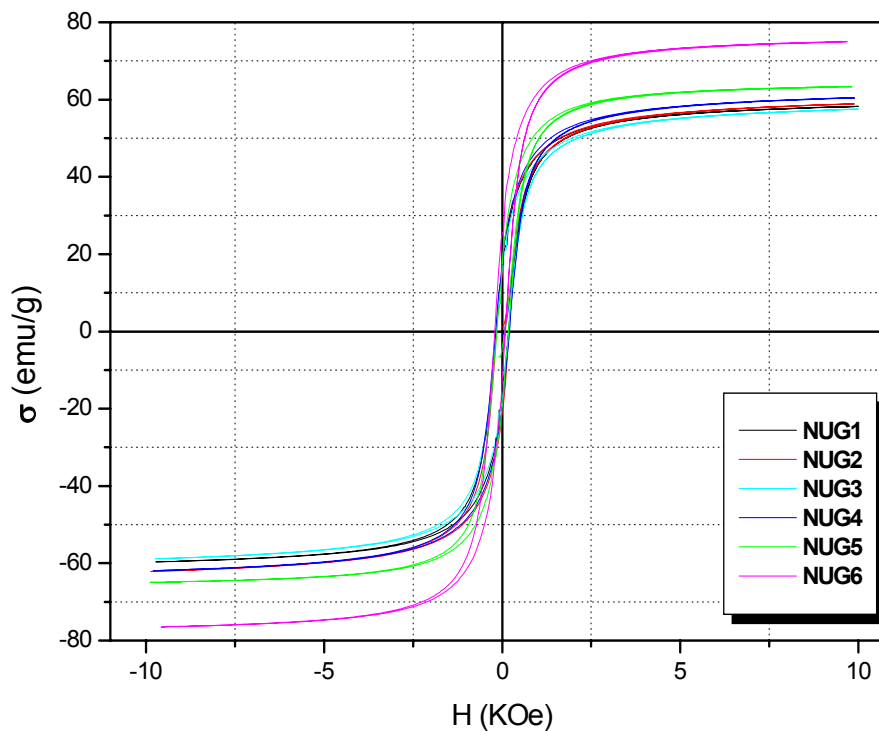


Figura 33 - (a) Curvas de histerese M-H referentes aos pós de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtidos, utilizando uréia:glicina (1:1) como combustível.

Por meio das curvas de histereses das Figuras 31, 32 e 33 observou-se que os pós produzidos com diferentes combustíveis apresentam curvas de histerese com características magnéticas diferentes. Isto é, os pós produzidos com a uréia apresentaram comportamento superparamagnético, devido apresentarem magnetização remanente (M_r) e coercividade (campo desmagnetizante) desprezível, ou seja, praticamente zero. Isto, porque as nanopartículas saturadas são espontaneamente desmagnetizadas, ou seja, não existe formação de nenhuma histerese. Por outro lado, os pós produzidos com glicina e mistura 1:1 de uréia:glicina apresentaram características de materiais magnéticos moles, 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.

O comportamento superparamagnético observado nos pós obtidos com uréia, foi consequência da formação de nanopartículas com tamanho cristalito próximo a um monodomínio. Para esta rota, o tamanho de cristalito variou entre 9 e 23 nm e o tamanho de partícula por BET variou de 14 a 29 nm. Os grãos podem ser considerados monodomínios, usualmente quando têm dimensões na faixa de 10-100 nm. Este valor crítico do tamanho da nanopartícula (D_c), onde o efeito superparamagnético é observado, ainda não é bem definido, dependendo do sistema que está sendo avaliado (GUIMARÃES, 2000). Segundo Cullity et al (1972) os momentos magnéticos atômicos das partículas superparamagnéticas, estão alinhados paralelamente numa só direção, não existe nenhuma histerese, ambas a magnetização residual (M_r) e o campo coercivo (H_c) são nulos. A susceptibilidade magnética destes materiais situa-se entre a dos ferromagnéticos e dos paramagnéticos. Santos (2007) afirma que a diferença do material superparamagnético dos materiais ferromagnéticos, é que nos materiais ferromagnéticos cada partícula possui inúmeros domínios, e estes giram ao longo do processo de magnetização e desmagnetização, enquanto nos materiais superparamagnéticos, cada partícula é um domínio, que também gira ao longo do processo magnetização-desmagnetização.

Os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação, magnetização remanente, campo coercivo e perdas por histerese) calculados a partir da curva

de histerese encontram-se dispostos nas Tabelas XIV, XV e XVI, para os pós obtidos por meio das Rotas de síntese 1, 2 e 3 respectivamente.

Tabela XIV - Parâmetros de histerese dos pós de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtidos, utilizando uréia como combustível.

Amostra	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (KOe)	Mr/Ms	Wb (emu/g x KOe)
NU1	8,09	0,55	0,06	0,06	55,57
NU2	4,70	0,06	0,05	0,01	28,72
NU3	5,16	0,18	0,05	0,03	32,26
NU4	4,86	0,12	0,04	0,02	30,24
NU5	5,45	0,23	0,05	0,04	35,25
NU6	5,27	0,23	0,11	0,04	32,13

Avaliando as condições de síntese para os pós obtidos, utilizando uréia como combustível, a uma variação descoordenada independente das variáveis (potência e tempo de exposição) estudada durante a síntese. Avaliando os dados ao fixar o tempo de exposição em 5 minutos e variando a potência, é possível observar uma significativa redução na magnetização de saturação de 36,2% e depois um leve aumento de 5,3% nas condições em que se eleva a potência do forno de 450 para 630 e depois 630 para 900 W, respectivamente. Em tempo de exposição de 10 minutos observa-se apenas um leve aumento na magnetização de saturação de 3,2 e 7,8%, nas potências de 450 para 630 W e de 630 para 900 W, respectivamente.

Fixando a potência de síntese e avaliando a magnetização de saturação em relação ao tempo de exposição, nota-se uma grande redução de 42%, em 450 W, uma redução menos atenuada de 5,8% em 630 W e 3,3% em 900 W. A magnetização remanente reduziu drasticamente, 89%, avaliando em potência fixa de 450 W e variando o tempo de 5 para 10 minutos de exposição, em 630 W a redução foi de 33,4% e em 900 W permaneceu constante.

Estes baixos valores de magnetização de saturação, aliados aos valores desprezíveis de Mr e Hc, atribui aos mesmos comportamento superparamagnéticos.

Tabela XV - Parâmetros de histerese dos pós de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtidos, utilizando glicina como combustível.

Amostra	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (KOe)	Mr/Ms	Wb (emu/g x KOe)
NG1	51,65	15,05	0,18	0,30	431,74
NG2	45,98	14,86	0,21	0,32	367,98
NG3	50,16	14,72	0,19	0,30	405,95
NG4	50,71	15,11	0,18	0,30	415,10
NG5	45,24	13,64	0,21	0,30	363,44
NG6	70,32	25,22	0,23	0,36	569,02

Ao analisar as condições de síntese para os pós obtidos pela Rota 2, observa-se uma pequena variação nas amostras NG1, NG2, NG3, NG4 e NG5, e uma variação acentuada para a amostra NG6. Avaliando os dados ao fixar o tempo de exposição em 5 minutos e variando a potência, é possível observar uma pequena redução na magnetização de saturação de 2,8% e depois de 9,8% nas condições em que se eleva a potência do forno de 450 para 630 e depois 630 para 900 W, respectivamente. Em tempo de exposição de 10 minutos observa-se apenas um aumento pronunciado na magnetização de saturação de 9,2%, nas potências de 450 para 630 W sendo maior 27,8% com o aumento da potência de 630 para 900 W, respectivamente.

Fixando as potências de síntese e avaliando a magnetização de saturação em relação ao tempo de exposição, nota-se uma grande redução de 10,9%, em 450 W, considerado praticamente constante em 630 W, visto o aumento ser de 1% e um elevado aumento de 35,6% em 900 W. A magnetização remanente reduziu 1,2%, avaliando em potência fixa de 450 W e variando o tempo de 5 para 10 minutos de exposição, em 630 W ocorreu um aumento de 2,5% e em 900 W um aumento pronunciado de 45,9%.

Tabela XVI - Parâmetros de histerese dos pós de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtidos, utilizando uréia:glicina (1:1) como combustível.

Amostra	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (KOe)	Mr/Ms	Wb (emu/g x KOe)
NUG1	58,23	17,80	0,17	0,30	480,5407
NUG2	58,89	17,27	0,17	0,29	479,2900
NUG3	57,52	16,23	0,17	0,28	471,5673
NUG4	60,50	16,57	0,18	0,27	494,1116
NUG5	63,40	18,10	0,15	0,28	526,3070
NUG6	75,02	25,51	0,20	0,34	614,7543

Os pós obtidos utilizando uréia:glicina (1:1) como combustível, mostram pequenas variações nas amostras NUG1, NUG2, NUG3, NUG4 e NUG5, e uma variação acentuada para a amostra NUG6. Fixando o tempo de exposição em 5 minutos e variando a potência, observa-se uma pequena redução na magnetização de saturação de 1,2% e depois aumentando 9,3% nas condições em que se eleva a potência do forno de 450 para 630 e depois 630 para 900 W respectivamente. Em tempo de exposição de 10 minutos observa-se apenas um aumento na magnetização de saturação de 2,6%, nas potências de 450 para 630 W sendo maior 19,35% aumentando a potência de 630 para 900 W, respectivamente.

Ao fixar as potências de síntese e avaliando a magnetização de saturação em relação ao tempo de exposição, nota-se uma redução mínima de 1,1%, em 450 W, considerado praticamente constante, em 630 W o aumento foi de 4,9% e um elevado aumento de 15,5% em 900 W. A magnetização remanente é considerada praticamente constante avaliando em potência fixa de 450 e 630 W e variando o tempo de 5 para 10 minutos de exposição, em 900W ocorreu um aumento pronunciado de 29%.

Com relação às perdas por histerese calculada pela área do laço de histerese observa-se que os pós obtidos, utilizando uréia como combustível apresentaram baixos valores de perda e que os pós obtidos usando a mistura uréia:glicina como combustível, foram as que apresentaram maiores valores de Wb (emu/g x kOe), sendo a amostra NUG6 com maior valor de perda quando

comparado com a área do laço de histerese das outras amostras. De maneira geral, observou-se que os resultados magnéticos dos pós obtidos utilizando glicina como combustível foram muito próximos aos resultados magnéticos dos pós obtidos utilizando uréia como combustível, o que confirma a característica mais forte da glicina em comparação com a uréia.

Devido as altas temperatura atingidas durante a síntese dos pós obtidos utilizando glicina e uréia:glicina (1:1) como combustível em comparação a temperatura atingida durante a síntese dos pós obtidos utilizando uréia como combustível, como já fora relatado anteriormente, observa-se que os pós obtidos apresentaram um maior tamanho de partícula e isto contribuiu para que partículas maiores resultassem em uma maior área de domínio, o que favoreceu a um aumento da magnetização.

Caizer e Stefanescu (2003), estudaram o efeito do tamanho de cristalito sobre a magnetização de saturação e o campo coercitivo de ferritas Ni-Zn com composição $Ni_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$, obtidas após tratamento térmico nas temperaturas de 500, 700 e 900°C de uma mistura de óxidos quase-amorfa resultante de uma decomposição térmica a temperatura aproximada de 350°C da combinação complexa $Fe_2^{3+}(Zn_x^{2+}, Ni_{1-x}^{2+})(OH)_4(C_2H_2O_4^{2-})_2 \cdot nH_2O$ ($n = 1$; $x = 0,65$). O pesquisador observou que o aumento da temperatura de tratamento térmico favoreceu a obtenção de partículas com maior tamanho de cristalito. Além disso, foi verificado o aumento da magnetização de saturação e a diminuição do campo coercitivo em função do aumento do tamanho de cristalito, decorrente do aumento da temperatura de tratamento térmico. Os valores de tamanho de cristalito obtidos por variam de 20,3 - 37,9 nm. O máximo valor de coercividade e de M_s detectado por esses pesquisadores foi para o tamanho médio de cristalito de 29 nm.

O aumento da magnetização de saturação como consequência do aumento do tamanho de cristalito também foi observado por Caizer (2003), quando avaliou as propriedades estruturais e magnéticas de pós de $Zn_{0,65}Ni_{0,35}Fe_2O_4$, em que a magnetização de saturação e o campo coercivo para os pós sinterizados a 900, 1100 e 1300°C foram de 47,9; 63,0 e 68,6 meu/g e 34,0; 4,5 e 1,6 Oe. Comparando os resultados obtidos por estes pesquisadores com os resultados obtidos neste trabalho, verificou que os pós sintetizados por energia de microondas com glicina e mistura de uréia:glicina (1:1) apresentaram resultados

de Ms 2,4 e 8,5% respectivamente superiores aos pós avaliados por Caizer, após sinterização a 1300° C. Deve-se salientar que estes valores foram obtidos para os pós como sintetizados, não sendo imposta nenhuma condição de sinterização posterior.

De uma forma geral, os pós sintetizados por energia de microondas apresentaram promissores para diferentes aplicações. No caso dos pós sintetizados utilizando uréia como combustível são promissores para aplicações em catálise, ferrofluidos, sensores magnéticos e para serem submetidos a sinterização na fabricação de dispositivos, visto a grande probabilidade de se obterem materiais com elevada densidade e boas propriedades em baixa temperaturas de sinterização, por consequência da elevada reatividade das partículas (alta área de superfície).

Os pós sintetizados utilizando glicina e uréia:glicina (1:1) como combustível são promissores para aplicação como absorvedores de radiação eletromagnéticas, devido ao tamanho de partícula elevado e as boas características magnéticas observadas. Entre todas as amostras sintetizadas o pós obtidos utilizando uréia:glicina (1:1) como combustível, em condições de síntese de P=100% (900 Watts) e tempo de 10 minutos (Amostra NUG6) foi o que resultou as melhores características magnéticas.

Capítulo 5 - Conclusões

Por meio dos resultados obtidos podemos concluir que:

- O método de síntese por reação de combustão em microondas pode ser recomendado como um método promissor visto que a ferrita Ni-Zn foi obtida com sucesso, na forma de pós nanométricos e cristalinos, significativamente mais rápido e possibilitando a obtenção de partículas com estreita distribuição no tamanho.
- Os principais parâmetros avaliados, potência do forno microondas e tempo de exposição, tiveram grande influência na síntese, acarretando modificações significativas nas características finais dos pós obtidos. O efeito do aumento da potência teve grande influência na cristalinidade e formação da fase ferrita, bem como nos tamanhos de cristalito e parâmetros de rede. A influência do tempo foi mais pronunciada quando foram usados potências de 450 e 630 W, enquanto que na potência de 900 W o tempo não teve influência, obtendo-se pós com características semelhantes para ambos os tempos de exposição, de 5 e 10 minutos.
- Os pós produzidos por reação de combustão induzida no forno microondas, utilizando uréia como combustíveis foram monofásicos com a presença de fase ferrita Ni-Zn, enquanto os pós produzidos por reação de combustão utilizando glicina como combustível mostrou a formação da fase ferrita Ni-Zn, como fase majoritária e traços de hematita e níquel metálico como fases secundárias. Para a síntese com a mistura uréia:glicina (1:1), houve o desaparecimento da fase hematita (Fe_2O_3) e permanecendo a fase secundária níquel metálico (Ni), isto indicou que o combustível teve influência preponderante na síntese dos pós.
- Os sistemas de ferrita Ni-Zn estudados pela Rota 2 e 3 resultaram em características magnéticas que permitem o uso desses materiais como magnéticos moles (permeável), sendo a amostra NUG6, a que mostrou a melhor característica em comparação as demais.

- Os pós obtidos através da Rota 1 de síntese a qual a uréia foi usada como combustível, mostrou –se de natureza superparamagnética, sendo um material atrativo para uso em catálise, ferrofluidos, sensores magnéticos e após a sinterização, serem utilizados na fabricação de dispositivos magnéticos.

Capítulo 6 - Sugestões para Pesquisas Futuras

Avaliar o uso de outros combustíveis para a reação, além da uréia e glicina, tais como o ácido cítrico, anilina, β -alanina, hexametiltetramina e carbohidrazina como a misturas em outras proporções.

Avaliar a sinterização destas amostras em diferentes condições de processamento.

Avaliar outras formas e condição de aquecimento na síntese de ferritas Ni-Zn (forno mufla, resistência elétrica, manta aquecedora, entre outras).

Avaliar outras misturas de combustíveis, em comparação com a uréia-glicina, tais como uréia e β -alanina, uréia e hexametiltetramina, glicina e carbohidrazina;

Capítulo 7 - Referências

AZADMANJIRI J. Structural and electromagnetic properties of Ni–Zn ferrites prepared by sol–gel combustion method. *Materials Chemistry and Physics*. v. 109 , p. 109–112, 2008.

AZÁROFF, L. V, “**Elements of X-ray crystallography**”, McGraw-Hill Book Company, 1968.

BARROS T. S.; BARROS, B. S.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Preparação de ZnO Via Reação de Combustão Utilizando Diferentes Condições de Aquecimento. 17º CBECIMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. p. 2241-2250.

BARROS, T. S.; VIEIRA, D. A.; DINIZ V. C. S.; SANTOS R. L. P.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M. O efeito de combustíveis na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn. In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, 2008, Florianópolis. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica: Associação Brasileira de Cerâmica, 2008. v. CDROM. p. 1-12

BEZERRA M. J. O. S; LIMA U. R.; SILVA J. E. M.; NASAR R. S.; NASAR M. C; REZENDE M. C., Síntese de Ferritas via Método dos Citratos Precursores em Diferentes Atmosferas, 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

BEZERRA, M. J. O. S. **Síntese e Caracterização de Ferritas Mn-Zn obtidas pelo método dos citratos precursores**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 112p. 2007.

BUCHANAN, R. C. Ceramic Materials for Electronics- **Processing, Properties and Applications**, 2.^a ed., 1991

CAIZER, C. E STEFANESCU M., Nanocrystallite size effect on σ_s and H_c in nanoparticle assemblies. *Physica B*, v. 327, p. 129-134, 2003.

CAIZER, C. Structural and magnetic properties of nanocrystalline $Zn_{0.65}Ni_{0.35}Fe_2O_4$ powder obtained from heteropolynuclear complex combination. *Materials Science and Engineering B100*. p. 63-68, 2003.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciências e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. Rio de Janeiro/RJ: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2002.

CAMILO, R. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas pó 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia**. Tese (Doutorado em Ciências). 209f. 2006. Autarquia associada à Universidade de São Paulo, SP.

COSTA A. C. F. M., MORELLI M. R.; KIMINAMI R. H. G. A. Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm. **Cerâmica**, vol. 49, p. 168-173, 2003b.

COSTA, A. C. F. M., LULA, R. T., KIMINAMI, R. H.G. A., GAMA, L. F. V., DE JESUS, A. A., ANDRADE, H. M. C. **Journal of Materials Science**. (2006).

COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L.; PORTELA, F. A.; SILVA, V. J.; TORQUATO R. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; OLIVEIRA, J. B. L. Ferritas Ni-Cu-Zn Preparadas pós Reação de Combustão: Síntese e Caracterização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos - REMAP**, v.2 p. 10-17, 2007a.

COSTA, A. C. F. M.; SILVA, V. J.; DINIZ, A. P.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; GAMA, A. M.; REZENDE, M. C.; GAMA, L. Ferritas Ni-Zn para uso em materiais absorvedores de radiação eletromagnética: influência do tratamento térmico. In: 9º Simpósio de Guerra Eletrônica (SIGE), 2007, São José dos Campos. **Anais do 9º Simpósio de Guerra Eletrônica (SIGE)**. São José dos Campos: Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial, 2007b. v. CDROM. P.1-5.

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 256, p. 174–182, 2003c.

COSTA, A. C. F. M.;, MORELLI M. R.; KIMINAMI R. H. G. A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. **Cerâmica**, vol. 49, p. 133-140, 2003a.

CULLITY, B. D. Introduction to magnetic materials. Addison Wesley publishing Company, 1972.

FAGURY-NETO, E. **Estudo da reação de redução carbotérmica via precursores naturais em forno de microondas**. 2001. 114p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Paulo.

FIGUEIREDO, A. B-H. S. **Estudo Comparativo dos Métodos de Combustão e Sol-Gel para Obtenção de Nanopartículas de CoFe_2O_4** . Tese (Doutorado), 156p, Instituto Militar de Engenharia, 2007.

FU, Y.-P.; LIN, C.-H. Microwave-induced combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder and its characterization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 251, p. 74–79, 2002.

GAMA, A. M. **Efeito das proporções de Mn/Zn e Fe/Mn + Zn na temperatura de curie de ferrites do tipo $(\text{Mn}+\text{Zn})_{1-x}\text{Fe}_2 + \text{XO}_{4+\delta}$** . Dissertação (Mestrado em Engenharia) Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

GAMA, A. M.; LANDGRAF, F. J. G.; RODRIGUES, D.; JANASI, S. R.; GOUVÊA, D. Efeito das condições de sinterização na microestrutura e nas propriedades magnéticas das ferritas de Mn-Zn. 2002. Trabalho apresentado ao 57º Congresso Anual da ABM, São Paulo, 2002.

GUIMARÃES A.P. Propriedades Magnéticas de Sistemas Granulares. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol. 22, no. 3, Setembro, 2000

HALLIDAY, D., RESNICK, R., **Física 4**, Livros Técnicos e Científicos, Editora, RJ, 1984.

HELBERG, H. W.; KOSE, V.; ANGEW, Z. **Physica.**, v. 19, p. 509, 1965.

HWANG C.-C., WU T.-Y., WAN J., TSAI J.-S. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. **Materials Science and Engineering B** v. 111, p. 49-56, 2004.

HWANG C-C, TSAI J-S., HUANG T-H. Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite by using glycine and metal nitrates—investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism. **Materials Chemistry and Physics**. V. 93, p. 330-336, 2005.

HWANG, C-C, TSAI, J-S., HUANG, T-H, PENG, C-H., CHEN, S-Y. Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder—influence of oxygen balance value. **Journal of Solid State Chemistry** V. 178 p. 382–389, 2005.

ISHINO, K.; NARUMIYA, Y. Development of magnetic ferrites: control and application of losses. **Ceramic Bulletin**, v. 66, n. 10, p. 1469-1474, 1987

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

JAKUBOVICS, J. P. Magnetism and magnetic materials. 2nd ed. Institute of Materials, 165p. London, 1994.

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

JUNG, C.-H.; JALOTA, S.; BHADURI, S. B.. Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni/NiO particles using a microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere. **Materials Letters** v. 59, p. 2426-2432, 2005.

KATO, Y.; TAKEI, T. Japan Patent, 98844, 1932, In: T, OHIAI, *Current Status os Soft Ferrite in Japan*. Journal Physical IV, France, 1997, CI-27.

KIM, J. S.; AHN, J. R.; LEE, C. W.; MURAKAMIB, Y. and SHINDO, D. Morphological properties of ultra-fine (Ni,Zn) - ferrites and their ability to decompose CO₂. **Journal of Materials Chemistry** 11, p.3373–3376, 2001.

KIMINAMI, R. H. A. G. Combustion synthesis of nanopowder ceramic powder, **KONA Powder and Particle**, v. 19, p.156- 165, 2001.

KIMINAMI, R. H. G. A.; FOLZ, D. C. AND CLARCK, D. E.; Microwave synthesis of alumina powders. **Ceramic Bulletin**, 70, N^o 3, 63-67, 2000.

KITTEL, C., **Introduction to Solid State Physics**, 6^a edição, New York, J. Willey & Sons, 1986, 646p.

KUMAR, D.,; NARAYAN, J.,; KMIT, A.V.,; SHARMA, A. K.; AND SANKAR, J. High coercivity and superparamagnetic behavior of nanocrystalline iron particles in alumina matrix. **JMMM** 232, 161 (2001)

KUMAR, P. S. A. Low temperature synthesis of Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe₂O₄ powder and its characterization. **Materials Letters**, v. 27, p. 293-296, 1996.

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

LANGE, F. F. Rockwell International Science Center, **American Ceramic Society**, v.67, p.83-89, 1989.

LENKA, R. K., MAHATA, T., SINHA, P. K., TYAGI, A. K.. **Combustion Synthesis, Powder Characteristics, and Shrinkage Behavior of a Gadolinia-Ceria System**. *Journal- American Ceramic Society*. V. 89; n. 12, p. 3871-3873, 2006.

LUBORSKY, F. E.; LIVINGSTON, J. D. Magnetic properties of metals and alloys. **P. Physical Metallurgy**, v. 3, 1996.

MAHATA, T.; DAS, G.; MISHRA, R. K.; SHARMA, B. P. Combustion synthesis of gadolinia doped ceria powder. **Journal of Alloys and Compounds** v. 391, p. 129–135, 2005.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. ET AL. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica** 53 (2007) 1-10.

MURUGAN, B., RAMASWAMY, A. V., SRINIVAS, D., GOPINATH, C. S., RAMASWAMY, V. Effect of fuel and its concentration on the nature of Mn in Mn/CeO₂ solid solutions prepared by solution combustion synthesis. **Acta Materialia** v. 56 p. 1461–1472, 2008.

NAITO, Y., **Journal Physical** IV, Colloq. 7 C1, p. 405, 1997.

NÉEL, L., Propriétés Magnétique des Ferrites; Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme, **Annales de Physique**, vol. 3, p.137-198 (1948).

OLIVEIRA, D. B. **Análise do Aquecimento por Microondas em uma Cavidade Monomodo Utilizando uma Técnica Semi-Analítica**. 90p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais – M. G. – Brasil, 2007.

PAULO, E. G. Síntese e Caracterização de Ferrita de Níquel e Zinco Nanocristalina por Combustão, para Aplicação em Compósito Elastomérico Absorvedor de Microondas, 92 p. (Dissertação - Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

PAULO, E. G., PINHO, M. S., LIMA, R. DA C., GREGORI, M. L., OGASAWARA, T. Compósitos de ferrita de Ni-Zn com policloropreno para utilização como materiais absorvedores de radar para a banda S. **Cerâmica**, v. 50, p. 161-165, 2004.

PUROHIT, R. D., SHARMA, B. P., PILLAI, K.T., TYAGI, A. K. **Materials Research Bulletin**, v. 36 p.2711, 2001.

RANE, K. S.; VERENKAR, V. M. S.; SAWANT, P. Y., Hidrazine method of synthesis of Fe₂O₃ useful in ferrites preparation; **Journal of Materials Science Materials Eletronics**, v. 10, p. 133-140; 1999.

RANE, K. S.; VERENKAR, V. S. M.; SWANT, P. Y. Hidrazine method of synthesis of γ -Fe₂O₃ useful in ferrites preparation. Part IV – preparation abd charaterization of magnesium ferrite, MgFe₂O₄ from γ -Fe₂O₃ obtained from hidrazinated iron oxyhydroxides and iron (II) carboxylato-hidrazinates. **Journal of Materials Science Materials Eletronics**, v. 10, p. 133-140, 1994.

RAO, P. B., CALTUN, O., CHO, W. S., KIM, C.-O., KIM, C. G. Synthesis and characterization of mixed ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 310, p. e812–e814, 2007.

REED, M.; JOHANSEN, O.; BRANDVIK, P. J.; DALING, P.; LEWIS, A.; FIOCCO, R.; MACKAY, D.; PRENTKI, R.; Oil Spill Modeling Towards the Close 20th Century: Overview of the State of the Art; **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 5, n. 1, p. 3-16, 1999.

REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da teoria eletromagnética**. 3^a ed. Campus, Rio de Janeiro, 1982.

REYNOLDS III, T. G., BUCHANAN, R. C., IN: BUCHANAN, R. C. (Ed.): Ceramic Materials for Electronics - Processing, Properties, and Applications, Marcel Dekker Inc., New York (1991) 207.

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

RIETVELD, H. M, **Acta Crystallographica**, 22, 151-152, 1967,

RUSSELL, J. B. Química Geral. Vol. 1. 2ª Ed. São Paulo, 1994.

SANTOS, C. A. – Histerese magnética: perdas e ganhos. **Ciência Hoje On-line**, Núcleo de Educação à distância, 2007.

SATHI, R. N., PUROHIT, R.D., TYAGI, A.K., SINHA, P.K., SHARMA, B. P. Role of glycine-to-nitrate ratio in influencing the powder characteristics of La(Ca)CrO₃. **Materials Research Bulletin** 43 (2008) 1573–1582.

SEGADÃES, A. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesis of aluminum titanate. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 8, p. 771-781, 1998.

SHIN, Y.; OHS, J. H., **IEEE Transaction Magnetism**, v. 29, p. 3437, 1993.

SOTTOMAIOR, J. C. S.; SANTOS L. F. Cerâmica Magnética Ferrites e Ferrimagnetismo. Departamento de Engenharia Elétrica – UFPR, 1997.

SOUSA, V. C. et al. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. **Internation Journal of Inorganic Materials**, vol.1, p. 235-241, 1999.

SUGIMOTO, M. The Past, Present, and Future of Ferrites. **Journal American Ceramic Society**, v. 82, p; 269-280, 1999.

TSAY, C. Y. et al. Microwave sintering of NiCuZi ferrites and multilayer chip inductors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 209, p. 189-192, 2000.

VASCONCELOS, N. S. L. S.; VASCONCELOS, J. S.; BOUQUET, V.; ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; BERNARDI, M. I.; PERRIN, A.; GUILLOUX-VIRY, M.; VARELA, J. A.. Sinterização de filmes finos de LiNbO₃ em forno microondas -estudo da influência da direção do fluxo de calor. **Cerâmica**, vol.50, p. 128-133, 2004.

VERVEY, E. J.W.; HELMANN, E. L., Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures.I.Cation arrangement in spinels. **Journal of Chem. Phys**: 15(4), 1947, p.174-187.

WOLF, G. In. Encyclopaedia Cinematographica, Gottingen (1971) citado por: LANDGRAF, F. J. G. **Propriedades Magnéticas de Aços para fins Elétricos**. Disponível em: www.pmt.usp.br

WU, K.H., TING, T.H., LI, M.C., HO, W.D. Sol-gel auto-combustion synthesis of SiO₂-doped NiZn ferrite by using various fuels. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 298 (2006) 25–32.

YUE, Z.; ZHOU, J.; LI, L.; ZHANG, H.; GUI, Z. Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel auto-combustion method. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 208, p. 55-60, 2000.

ZHIYUAN, L.; MAOREN, X.; QINGQIU, Z. Effects of iron deficiency on magnetic properties of $(\text{Ni}_{0.76}\text{Zn}_{0.24})\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.575}$ ferrite. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 219, p. 219, p. 9-14, 2000.

Capítulo 8 – Anexos I

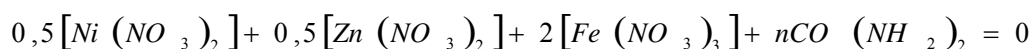
Os dados do anexo conferem ao cálculo equivalente a reação de combustão. A proporção dos reagentes foi calculada de acordo com a estequiometria estabelecida seguindo os conceitos da química dos propelentes e explosivos (JAIN, 1981).

Os valores obtidos para cada composição foram divididos por 100, isto foi necessário para não ocorrer desperdício de reagentes durante as reações, devido à capacidade do cadinho de sílica vítrea utilizado ser de 200 ml e o total de reagentes obtidos nos cálculos para ambos os combustíveis ser bem superior a esta capacidade.

- **Cálculos**

Ferrita Ni-Zn - $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$

Reação de Combustão com Uréia:



$$0,5 [(-10)] + 0,5 [(-10)] + 2 [(-15)] + n (+6) = 0$$

$$-40 = -n (+6)$$

$$n = \frac{40}{6}$$

$$n = 6,666 \text{ moles de Uréia}$$

Onde n é a quantidade de uréia em mols que desejamos encontrar e 6+ corresponde a valência total da uréia de acordo com sua fórmula química $[CO(NH_2)_2]$.

Quantidades dos reagentes:

$$\text{Nitrato de Níquel} \Rightarrow 0,5 \times 290,81 = 145,405 \text{ g} \quad \div 100 = 1,454 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de Zinco} \Rightarrow 0,5 \times 297,47 = 148,735 \text{ g} \quad \div 100 = 1,487 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de Ferro} \Rightarrow 2 \times 404,00 = 808,00 \text{ g} \quad \div 100 = 8,080 \text{ g}$$

$$\text{Uréia} \Rightarrow 6,666 \times 60,06 = 400,360 \text{ g} \quad \div 100 = 4,003 \text{ g}$$

Reação de Combustão com Glicina.

$$0,5 [Ni (NO_3)_2] + 0,5 [Zn (NO_3)_2] + 2 [Fe (NO_3)_3] + n (C_2 H_2 NO_2) = 0$$

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

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

$$n = \frac{40}{9}$$

$$n = 4,444 \text{ moles de Glicina}$$

Onde n é a quantidade de glicina em mols que desejamos encontrar e 9+ corresponde a valência total da glicina de acordo com sua fórmula química $[C_2 H_2 NO_2]$.

Quantidades dos reagentes:

$$\text{Nitrato de Níquel} \Rightarrow 0,5 \times 290,81 = 145,405 \text{ g} \quad \div 100 = 1,454 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de Zinco} \Rightarrow 0,5 \times 297,47 = 148,735 \text{ g} \quad \div 100 = 1,487 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de Ferro} \Rightarrow 2 \times 404,00 = 808,00 \text{ g} \quad \div 100 = 8,080 \text{ g}$$

$$\text{Glicina} \Rightarrow 4,444 \times 75,05 = 333,522 \text{ g} \quad \div 100 = 3,335 \text{ g}$$

Reação de Combustão com uréia:glicina (1:1).

Para a mistura 1:1 de ambos foram usados 50% da quantidade de uréia e de glicina, equivalente a proporção mássica 1:1 de uréia:glicina. Então, neste caso usou-se, um total de 2,001 g de uréia e 1,667 g de glicina.