



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



TESE DE DOUTORADO

Processamento e caracterização de nanoferritas Ni-Zn para
desenvolvimento de dispositivos magnéticos moles

Débora Albuquerque Vieira

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ana Cristina F. M. Costa

Co-Orientador: Prof^a. Dr^a. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami

Colaborador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Campina Grande – PB
2013

Débora Albuquerque Vieira

Processamento e caracterização de nanoferritas Ni-Zn para
desenvolvimento de dispositivos magnéticos moles

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, como exigência para obtenção do Título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ana Cristina F. M. Costa

Co-Orientador: Prof^a. Dr^a. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami

Colaborador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Campina Grande – PB
2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

V657p Vieira, Débora Albuquerque.
Processamento e caracterização de nanoferritas Ni-Zn para desenvolvimento de dispositivos magnéticos moles / Débora Albuquerque Vieira. -- 2013.
84 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Profa. Dra. Ana Cristina F. de M. Costa, Profa. Dra. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami. "

Referências.

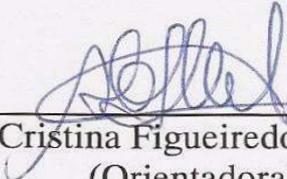
1. Ferritas Ni-Zn. 2. Reação de Combustão. 3. Reprodutibilidade.
I. Costa, Ana Cristina F. de M. II. Kiminami, Ruth Herta G. Aliaga.
III. Título.

CDU 669.112.228(043)

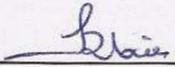
**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFERRITAS NI-ZN PARA
DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS MAGNÉTICOS MOLES.**

Débora Albuquerque Vieira

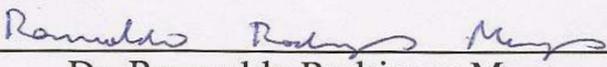
Tese Aprovada em 27/02/2013 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



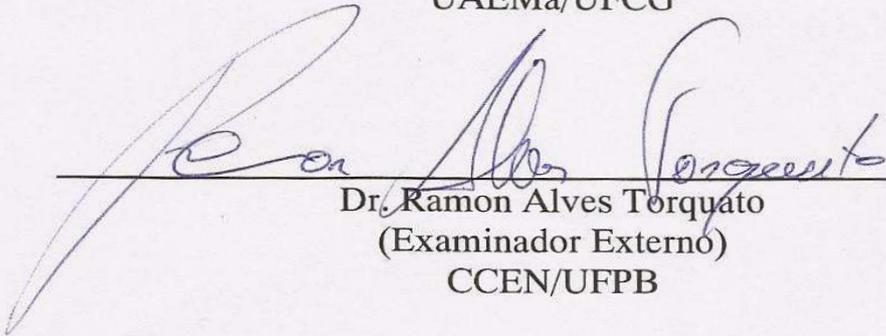
Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
(Orientadora)
UAEMa – UFCG



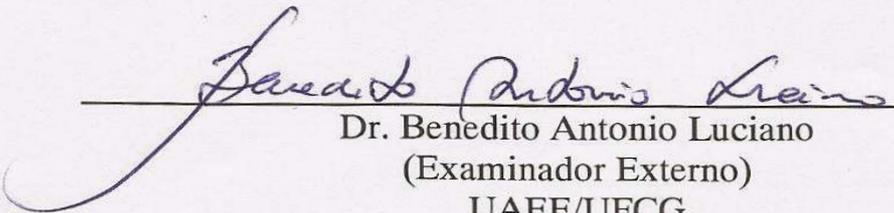
Dr^a. Lígia Maria Ribeiro Lima
(Examinadora Externa)
DESA/CCT/UEPB



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
(Examinador Interno)
UAEMa/UFCG



Dr. Ramon Alves Torquato
(Examinador Externo)
CCEN/UFPB



Dr. Benedito Antonio Luciano
(Examinador Externo)
UAEE/UFCG

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Maria José e ao meu
irmão, André Luiz, minha família.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

A Deus por todos os momentos da minha vida.

A minha mãe Maria José e meu irmão André Luiz, pelo apoio incondicional, paciência e compreensão, quando possível.

A professora Dra. Ana Cristina F. M. Costa pela orientação e paciência na realização deste trabalho.

A professora Dra. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami pela co-orientação e pelas análises textural e de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ao professor Dr. Daniel Reynaldo Cornejo pelas análises magnéticas e esclarecimentos na discussão dos resultados.

Ao professor Dr. José Marcos Sasaki.

Ao senhor Cláudio B. Gaspar, representando a Indústria e Comércio de Componentes Eletrônicos Ltda – IMAG, pela colaboração e concessão das amostras para análise comparativa.

Ao meu noivo Mardson, pelo companheirismo nos momentos bons e compreensão nos momentos mais difíceis.

A Verônica Cristhina, “filha”, que me acompanha desde o início deste trabalho, com dedicação e cumplicidade.

Aos colegas do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) pela colaboração em diversas formas e pelos momentos de descontração.

Aos que compõem a banca examinadora, Prof. Dr. Ramon A. Torquato, Prof. Dr. Benedito Antônio Luciano, Prof^a. Dr^a. Lígia Maria Ribeiro Lima e Prof. Dr. Romualdo R. Menezes.

Aos funcionários da UAEMa/UFCG, em especial a Márcia, por sua atenção e presteza.

A CAPES pela bolsa concedida.

A CAPES/PROCAD/NF e à Inct-INAMI, pelo apoio financeiro, para a realização de algumas caracterizações.

E aos demais que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

RESUMO

As ferritas Ni-Zn são materiais que apresentam propriedades magnéticas e elétricas muito úteis para aplicações na indústria de materiais eletrônicos, na medicina, telecomunicações e catálise. Suas propriedades são dependentes do tipo de estrutura cristalina, da composição química e do método de processamento utilizado para sua obtenção. Este trabalho propôs preparar o sistema de ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ por reação de combustão em larga escala (200 gramas/bateladas), e posterior sinterização em forno resistivo. A caracterização estrutural, morfológica e magnética das ferritas visando a obtenção de material com características apropriadas para aplicação como dispositivos magnéticos moles foi investigada. As amostras foram obtidas inicialmente em recipientes com capacidades volumétricas diferentes. A partir da análise estrutural por difração de raios X, destas amostras foi selecionada a que apresentou-se cristalina e com maior rendimento. Baseado nesses dados selecionou-se o recipiente mais adequado e reproduziram-se em bateladas as ferritas Ni-Zn, a fim de garantir a reprodutibilidade da síntese. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio (BET), fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e caracterização magnética (VSM). Os resultados de difração de raios X mostraram que as amostras reproduzidas exibiram características estruturais semelhantes. Para efeito comparativo uma amostra de ferrita Ni-Zn comercial, obtida pelo método convencional de mistura de óxidos, fornecida pela Indústria e Comércio de Componentes Eletrônicos Ltda – IMAG foi utilizada como referência. As duas amostras da ferrita, tanto a reproduzida por reação de combustão quanto a amostra comercial foram submetidas a compactação, sinterização e subseqüentes caracterizações. Os resultados de difração de raios X da amostra reproduzida e da amostra comercial apresentaram-se cristalinas, com tamanhos de cristalito de 34 e 45 nm e 65 e 78 nm antes e após a sinterização, respectivamente. As micrografias de ambas as amostras, revelaram uma morfologia homogênea, constituída de aglomerados porosos, e após a sinterização a amostra reproduzida apresentou partículas de formato hexagonal, e a amostra comercial partículas de formato irregular. Quanto a caracterização magnética, apresentaram comportamento de materiais magnéticos moles com baixo campo coercitivo (0,016 kOe), baixa perda por histerese ($1293 \text{ emu.g}^{-1} \times \text{kOe}$) e valores de magnetização elevados (68 emu.g^{-1}), viabilizando a utilização da ferrita Ni-Zn reproduzida em dispositivos magnéticos moles, por apresentar características semelhantes a ferrita comercial fornecida. Estes resultados mostraram que a ferrita obtida por reação de combustão em larga escala laboratorial é promissora para aplicações da ferrita comercial.

Palavras-chave: Ferrita Ni-Zn, reação de combustão, reprodutibilidade, larga escala.

ABSTRACT

The Ni-Zn ferrite are materials that exhibit magnetic and electrical properties very useful to applications in electronic materials industry, medicine, telecommunications and catalysis. Their properties are dependent on the type of crystalline structure, of the chemical composition and processing method for obtaining it. This work proposes prepare the system of ferrite $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ by combustion reaction in large scale (200 grams / batches), and posterior sintering in oven resistive type. The structural morphological and magnetic characterization ferrites of aimed at obtaining material with characteristics suitable for application such as soft magnetic devices was investigated. The samples were initially obtained in receptacles with different volumetric capacities. As from the structural analysis by X-ray diffraction, of these samples was selected which was presented crystal clear and with higher yield. Based on these data was selected the most suitable container and reproduced in the batches Ni-Zn ferrite in order to ensure reproducibility of the synthesis. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption (BET), X-ray fluorescence by energy dispersive (EDX), scanning electronic microscopy (SEM) and magnetic characterization (VSM). The results of X-ray diffraction showed that the samples reproduced exhibited similar structural characteristics. For comparative effects a sample of Ni-Zn ferrite commercial, obtained by the conventional method of mixing oxides, provided by the Industry and Commerce of Electronic Components Ltd - IMAG was used as reference. The two samples of the ferrite, both the reproduced by combustion reaction how much the commercial sample were submitted to compaction sintering and subsequent characterizations. The results of X-ray diffraction of the reproduced sample and commercial sample were presented crystalline, with crystallite sizes of 34 and 45 nm and 65 and 78 nm before and after sintering, respectively. The micrographs of both samples revealed a homogeneous morphology, consisting of porous agglomerates, and after sintering the reproduced sample showed hexagonal format particles, and the commercial sample of irregular shape particles. As for magnetic characterization behavior of presented soft magnetic materials with low coercive field (0.016 kOe), low hysteresis loss ($1293 \text{ emu.g}^{-1} \times \text{kOe}$) and elevated magnetization values of (68 emu.g^{-1}), enabling the use of Ni-Zn ferrite reproduced in soft magnetic devices, for presenting characteristics similar to commercial ferrite provided. These results showed that the ferrite obtained by combustion reaction in large scale laboratory is promising for the applications commercial ferrite.

Keywords: Ni-Zn ferrite, combustion reaction, reproducibility, large scale.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina da ferrita tipo espinélio.....	17
Figura 2. Comportamento magnético dos materiais.....	25
Figura 3. Ciclo de histerese com seus principais parâmetros: M_s , M_r , H_c , e $H...$	26
Figura 4. Ciclos de histereses de materiais magnéticos: (a) Materiais duros; (b) Materiais moles.....	28
Figura 5. Etapas do processo de sinterização envolvendo: crescimento do pescoço, a densificação e o crescimento de grão.....	34
Figura 6. Representação esquemática dos estágios de sinterização: inicial, intermediário e final.....	36
Figura 7. Recipientes utilizados para a obtenção de ferritas Ni-Zn por reação de combustão: (a) P1, (b) P2, (c) P3, (d) P4, (e) P5.....	39
Figura 8. Fluxograma da metodologia utilizada.....	45
Figura 9. Difratogramas de raios X das amostras obtidas por reação de combustão P1, P2, P3 P4 e P5.....	47
Figura 10. Ficha cristalográfica da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (JCPDS 52-0278) do banco de dados JCPDS.....	48
Figura 11. Difratograma de raios X das amostras reproduzidas por reação de combustão P5b, P5c, P5d, P5e, P5f e P5m.....	50
Figura 12. Difratogramas de raios X da amostra reproduzida e da amostra comercial.....	53
Figura 13. Difratogramas de raios X da amostra reproduzida e da amostra comercial após a sinterização.....	54
Figura 14. Micrografia eletrônica de varredura das amostras reproduzidas da síntese por reação de combustão: (a) P5b, (b) P5c, (c) P5d, (d) P5e, (e) P5f e (f) P5m.....	61
Figura 15. Micrografia eletrônica de varredura: (a) da amostra reproduzida e (b) da amostra comercial.....	62
Figura 16. Micrografia eletrônica de varredura da amostra reproduzida (a) 5.000x (b) 10.000x e da amostra comercial (c) 5.000x (d) 10.000x após a sinterização.....	63
Figura 17. Curvas de histerese ($M \times H$) das amostras reproduzidas por reação de combustão.....	67

Figura 18. Curvas de histerese ($M \times H$) das amostras de ferrita Ni-Zn reproduzida e da amostra comercial.....	68
Figura 19. Curvas de histerese ($M \times H$) das amostras de ferrita Ni-Zn reproduzida por reação de combustão e da amostra comercial após a sinterização.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição eletrônica e respectivo momento magnético teórico de importantes íons.....	21
Tabela 2 – Reagentes utilizados para a obtenção das ferritas Ni-Zn.....	37
Tabela 3 – Capacidade dos recipientes, quantidade total de reagentes (TR) e percentagens utilizadas na síntese por reação de combustão.....	39
Tabela 4 – Capacidade volumétrica, quantidades total de reagentes (TR) e rendimento das amostras produzidas por reação de combustão em diferentes recipientes.....	46
Tabela 5 – Tamanho de cristalito, cristalinidade, parâmetro de rede e volume da célula das amostras reproduzidas.....	51
Tabela 6 – Tamanho de cristalito, cristalinidade, parâmetro de rede e volume da célula da amostra reproduzida e da amostra comercial.....	53
Tabela 7 – Tamanho de cristalito, cristalinidade, parâmetro de rede e volume da célula da amostra reproduzida e da amostra comercial após a sinterização.....	55
Tabela 8 – Área superficial, tamanho de partícula e razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}), das amostras reproduzidas.....	56
Tabela 9 – Área superficial, tamanho de partícula e a razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}), da amostra reproduzida e da amostra comercial.....	57
Tabela 10 – Composição química das amostras reproduzidas de ferrita Ni-Zn.	58
Tabela 11 – Composição química da amostra reproduzida e da amostra comercial.....	59
Tabela 12 – Composição química da amostra reproduzida e da amostra comercial após a sinterização (P5mS e IMAGS).....	60
Tabela 13 – Características físicas da amostra reproduzida por reação de combustão e a amostra comercial após sinterização (P5mS e IMAGS).....	64
Tabela 14 – Parâmetros de histerese das amostras de ferrita Ni-Zn sintetizadas.....	67
Tabela 15 – Parâmetros de histerese das amostras reproduzida por reação de combustão e a amostra comercial (P5m e IMAG).....	69
Tabela 16 – Características físicas da amostra reproduzida por reação de combustão e a amostra comercial após sinterização (P5mS e IMAGS).....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

γ - energia superficial da partícula

χ - Susceptibilidade magnética

μ - Permeabilidade magnética

A - área da secção reta perpendicular à direção da corrente

A - Sítio tetraédrico

A/m – Ampère por metro

ABNT – Associação Brasileira de Normas e Técnicas

B - Indução magnética

B - Sítio octaédrico

CA - Corrente alternada

CC - Corrente contínua

CFC - Cúbico de face centrada

D - Diâmetro médio das partículas

D_a - Densidade aparente

D_{BET} - Diâmetro esférico equivalente

D_{BET}/D_{DRX} - Razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito

D_g - Densidade geométrica

D_{sup}/D_{inf} - Razão do diâmetro superior e diâmetro inferior

D_t - Densidade teórica

D_v - Densidade a verde

D_v/D_t - Densidades relativas

g - Grama

H – Campo magnético

H_c - Campo coercivo

IMAG – Amostras da Indústria e Comercio de Componentes Eletrônicos Ltda

IMAG – Indústria e Comercio de Componentes Eletrônicos Ltda

IMAGS – Amostras da Indústria e Comercio de Componentes Eletrônicos Ltda após a sinterização

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

K - Constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)

l - Distância entre dois pontos em que a tensão é medida

LTCC - *Low temperature co-fired ceramics*

M – Magnetização

MA - Massa molecular

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MHz – Mega hertz

m_i - Massa da amostra imersa em água

M_r - Magnetização remanente

M_S - Magnetização de saturação

m_s - Massa seca da amostra

m_u - Massa úmida da amostra

n – número de mol

P1 – Amostra de ferrita Ni-Zn produzida em recipiente com capacidade de 0,4L

P2 – Amostra de ferrita Ni-Zn produzida em recipiente com capacidade de 1,8L

P3 – Amostra de ferrita Ni-Zn produzida em recipiente com capacidade de 15L

P4 – Amostra de ferrita Ni-Zn produzida em recipiente com capacidade de 21L

P5 – Amostra de ferrita Ni-Zn produzida em recipiente com capacidade de 35L

P5m – Amostra de ferrita Ni-Zn reproduzida

P5mS - Amostra de ferrita Ni-Zn reproduzida após a sinterização

P_a - porosidade aparente

r - raio da partícula

R – Resistência elétrica

S_{BET} - área superficial

T_C - Temperatura de Curie

T_n - Temperatura de Néel

TR - Quantidade total dos reagentes

VSM - Magnetômetro de amostra vibrante

β (2θ) - largura na metade da altura do pico de difração

θ - ângulo de difração

λ - Comprimento de onda da radiação eletromagnética (Cu K = 1,5406)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivo.....	17
1.2 Objetivos Específicos.....	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 Ferritas Ni-Zn.....	18
2.2 Materiais Magnéticos.....	20
2.3 Propriedades Magnéticas das Ferritas.....	24
2.4 Aplicações das Ferritas.....	27
2.5 Métodos de Obtenção de Ferritas.....	31
2.6 Sinterização.....	34
3 METODOLOGIA	38
3.1 Materiais.....	38
3.2 Métodos.....	39
3.2.1 ETAPA I – Síntese e análise por difração de raios X das amostras de ferrita Ni-Zn obtidas por reação de combustão em recipientes diferentes.....	39
3.2.2 ETAPA II – Processamento.....	41
3.2.2.1 Compactação.....	41
3.2.2.2 Sinterização.....	41
3.2.3 ETAPA III – Caracterização.....	42
3.2.3.1 Difração de raios X.....	42
3.2.3.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	42
3.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
3.2.3.4 Análise por Adsorção de Nitrogênio.....	43
3.2.3.5 Determinação de Densidade.....	43
3.2.3.6 Caracterização Magnética.....	44
3.2.3.7 Resistividade elétrica.....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Difração de Raios X (DRX).....	47
4.2 Adsorção de Nitrogênio (BET).....	56
4.3 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	57
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
4.5 Determinação de Densidade.....	64
4.6 Histereses Magnéticas.....	66
4.7 Resistividade Elétrica.....	72
5 CONCLUSÕES	74
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
7 REFERÊNCIAS	77

PUBLICAÇÕES

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GASPAR, C. B.; COSTA, A. C. F. M. ESTUDO COMPARATIVO DE NANOFERRITAS Ni-Zn. VII Encontro Técnico de Materiais e Química, CDROM, 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Síntese e caracterização de nanoferritas Ni-Zn obtidas por reação de combustão. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais, CDROM, 2012, Joinville, SC, Brasil.

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; DANTAS, J.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Ferritas NiZn sintetizadas por reação de combustão em condições diferentes. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, CDROM, 2012, Curitiba, PR, Brasil

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Caracterização estrutural e magnética de ferrita Ni-Zn sintetizadas por reação de combustão e sinterizadas em forno convencional. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, CDROM, 2011, Porto de Galinhas, PE, Brasil

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; FREITAS N. L.; SILVA, M. C.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação das formas de aquecimento para obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão. 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, CDROM, 2010, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; BARROS, T. S.; SASAKI, J. M.; COSTA, A. C. F. M. Influência da forma de aquecimento externo utilizada na síntese por reação de combustão de ferrita Ni-Zn. VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, CDROM, 2010, Campina Grande, PB, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As ferritas constituem uma classe de materiais cerâmicos cristalinos magnéticos (ferrimagnéticos) de alta relevância no desenvolvimento de tecnologias mais avançadas nas áreas de eletro-eletrônicos em geral, no desenvolvimento de absorvedores de micro-ondas (KIM e KIM, 2011), hipertermia para tratamento de câncer (SHARIFI et al., 2012), microindutor para LTCC (*low temperature co-fired ceramics*) (GUZDEK et al., 2010) mídias e armazenamentos magnéticos de dados (SLATINAEANU et al., 2011), dispositivos para televisores, geradores e antenas (RAGHAVENDER et al., 2011) ferrofluidos (LOPÉZ et al., 2012; GOMES et al., 2011).

A aplicação na eletrônica de potência de materiais cristalinos magneticamente moles como ferritas de Ni-Zn e Mn-Zn, vem se incrementando constantemente. Em particular, o aumento do mercado comercial para fontes de potência exige a produção de núcleos de ferritas de alta performance para operar em frequências cada vez maiores (superiores a 1 MHz) e com menos perdas. Com o crescimento das pesquisas em Nanociências e Nanotecnologia e a decorrente necessidade de componentes elétricos e eletrônicos cada vez menores, tem se verificado um renovado impulso na busca de novos materiais magnéticos e nos estudos tendentes a aperfeiçoar as propriedades dos materiais já conhecidos (ZHU e CHEN, 2011; HUA et al., 2011).

Existe uma forte relação entre o modo de preparação das ferritas, suas propriedades e aplicações. As propriedades magnéticas de um material são determinadas intrinsecamente pela estrutura eletrônica dos átomos constituintes e por sua estrutura cristalina. Extrinsecamente, são determinadas pela microestrutura, a qual depende do processamento utilizado (condições de temperatura, tempo e atmosfera de sinterização, métodos de síntese utilizados para obtenção do pó) (BARROS, 2008). Deste modo inúmeras pesquisas são voltadas para a inovação de métodos de síntese e/ou estudos de sinterização destes materiais, de forma a possibilitar uma otimização nas suas propriedades, buscando atender a demanda do mercado de materiais eletro-eletrônicos em diferenciados setores de aplicação.

Assim, o estudo de obtenção dos materiais magnéticos cerâmicos é bem difundido e relatado na literatura a bastante tempo, por outro lado ainda

observa-se vários estudos recentes que demonstram uma grande variedade de procedimentos de preparação desses materiais. Entre os mais citados nos últimos anos tem-se, o método sol-gel (SUTKA et al., 2012; VADER e HANKARE, 2012; ATIF et al., 2011), co-precipitação (OLHERO et al., 2012; HAN et al., 2012) síntese hidrotérmica (FU et al., 2010; SUE et al., 2011; CHEN et al., 2011) e reação de combustão (VIEIRA et al., 2011; MOHIT et al., 2012).

Estes métodos de síntese vêm sendo testados para produção de ferritas visando não apenas a melhoria das suas propriedades, mais também a possibilidade de seu uso industrialmente. Entre esses métodos, a síntese por reação de combustão tem se destacado como um método alternativo e viável economicamente por possibilitar a produção de materiais quimicamente homogêneos, com reprodutibilidade em grande escala de laboratório usando precursores de alta pureza e com custo final economicamente viável para uso industrial (COSTA et al., 2009).

A tecnologia do processo de síntese por reação de combustão para produção de ferritas Ni-Zn e com propriedades eletromagnéticas adequadas, que as tornem atrativas nas mais diversas áreas e aplicação, já está consolidado. Porém, a obtenção e reprodução desse sistema em grande quantidade, ou seja, perspectiva de 1 kg/dia, com características morfológicas e estruturais que atendam as indústrias de dispositivos magnéticos moles e outros setores de aplicação ainda requer estudos e desenvolvimento.

Neste contexto, este trabalho propôs estudar a síntese e as caracterizações estruturais, morfológicas e magnéticas da ferrita Ni-Zn obtida em grande escala de laboratório (200g/batelada). Objetiva, investiga a sinterização em forno resistivo do produto, visando a obtenção de materiais com propriedades eletromagnéticas adequadas para a aplicação em dispositivos magnéticos moles

2 OBJETIVO GERAL

Sintetizar ferrita Ni-Zn por reação de combustão em grande escala laboratorial (200g/batelada), e posterior sinterização em forno resistivo, visando obter um produto final adequado para ser utilizado como dispositivo magnético mole.

2.1 Objetivos Específicos

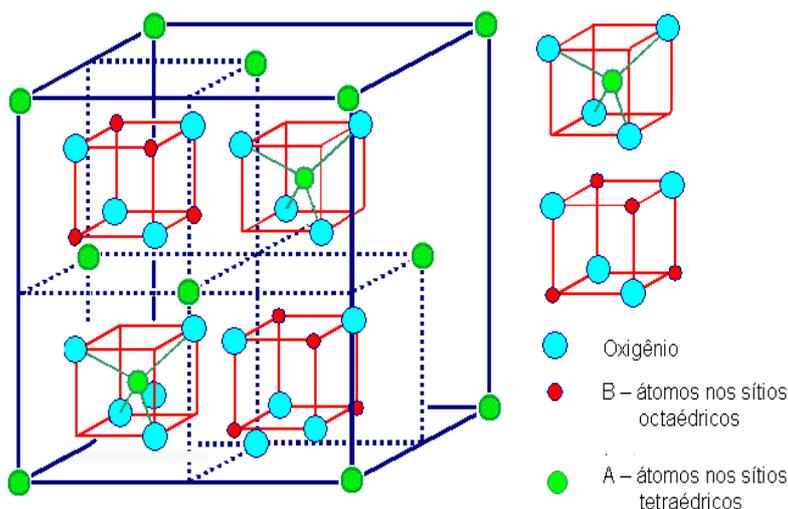
1. Produção de ferritas de composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por reação de combustão, em grande escala laboratorial (200g/batelada), em diversas sínteses para garantir a homogeneidade das amostras e reprodutibilidade do processamento.
2. Sinterização das amostras compactadas em forno resistivo, visando o desenvolvimento de materiais nanoestruturados.
3. Caracterização estrutural e morfológica das amostras resultantes da síntese e após a sinterização.
4. Caracterização magnética das amostras sintetizadas e após sinterização por meio de curvas de histerese ($M \times H$).
5. Realizar estudo comparativo da ferrita Ni-Zn obtida por reação de combustão em grande escala laboratorial (200g/batelada), com uma ferrita Ni-Zn comercial.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Ferritas Ni-Zn

Ferritas são compostos magnéticos que contém ferro, com estruturas cristalinas e composições variadas e podem ser considerados produtos da reação entre o óxido de ferro (Fe_2O_3) e outros óxidos metálicos, como exemplo, óxido de cobre (CuO), óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO), óxido de manganês (MnO). O sistema cristalino deste material é cúbico com arranjo compacto de íons de oxigênio em uma rede cúbica de face centrada (CFC), composto de oito sub-fórmulas gerando uma estrutura cristalina ternária do tipo AB_2O_4 (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Figura 1. Estrutura cristalina da ferrita tipo espinélio.



Fonte: ANTONIO(2006).

Esse tipo de estrutura possibilita uma distribuição dos cátions no retículo cristalino, em sítios tetraédricos e octaédricos, cujos vértices são ocupados por átomos de oxigênio. Os íons metálicos ocupam os interstícios entre os átomos de oxigênio (VERWEY e HELMANN, 1947). Nesta estrutura AB_2O_4 , *A*, representa os íons metálicos divalente, e *B* representa os íons metálicos trivalentes. De modo que os átomos são dispostos nos seguintes sítios cristalográficos: sítios tetraédricos com 8 íons metálicos *A* e/ou *B*; sítios octaédricos com 16 íons metálicos *A* e/ou *B*; e 32 íons de oxigênio que constituem os vértices dos tetraedros e octaedros.

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 inverso, tem sido uma das mais estudadas nas últimas décadas e talvez a que abranja o mais vasto campo de aplicações tecnológicas.

As ferritas com estrutura espinélio apresentam como componentes secundários metais de transição bivalentes ou trivalentes e fórmula geral $MeO.Fe_2O_4$, 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 e RESNICK, 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) ferroespinélios, em que o Fe_2O_3 é o maior componente. Dentre os diferentes tipos de ferritas, as do tipo espinélio são as mais utilizadas como materiais magnéticos moles.

As ferritas Ni-Zn são materiais cerâmicos que apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio 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 ($\alpha-Fe_2O_3$) constitui em torno de 70% em peso de sua composição (RANE et al, 1994).

As ferritas são frequentemente classificadas de acordo com a natureza de sua resposta a um campo magnético (SILVA et al., 2008). As propriedades magnéticas de ferritas nanoestruturadas com estrutura espinélio são determinadas principalmente pela distribuição dos cátions na estrutura cristalina, os estados de oxidação e as temperaturas de síntese. Estes fatores

são responsáveis pelas mudanças das propriedades magnéticas na estrutura do material (ZHANG et al., 1998).

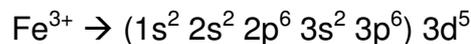
As propriedades macroscópicas dos materiais são uma consequência dos momentos magnéticos que estão associados aos elétrons individuais. Cada elétron em um átomo possui momentos magnéticos originados a partir de duas fontes. A primeira está relacionada ao movimento dos elétrons em torno do núcleo atômico, que dá origem ao momento magnético orbital. Esse movimento faz com que o elétron sofra a ação de um campo magnético, resultante da transformação do campo eletrostático do referencial do núcleo para o seu referencial. A interação do momento magnético do spin com este campo dá origem à chamada interação spin-órbita. O momento magnético resultante da associação de dois elétrons emparelhados no mesmo orbital será nulo, pois de acordo com a regra de Hund, estes elétrons terão spins invertidos. Desta forma para conhecer o momento magnético resultante em um átomo deve-se considerar apenas os elétrons desemparelhados. A segunda fonte, diz respeito ao momento magnético gerado pela rotação dos elétrons sobre seu próprio eixo, denominado de momento de spin e é de fundamental importância nas propriedades magnéticas dos materiais (REZENDE, 2004).

Quando um átomo ou um íon apresenta vários elétrons fora da última camada completa, seu comportamento magnético é determinado pelas propriedades desses elétrons. Isto se explica pelo fato de que numa camada cheia, os elétrons ocupam orbitais com todos os valores de m_l (número quântico magnético) possíveis, positivos e negativos, bem como todos os valores de m_s (número quântico de spin) possíveis. Desta forma, o momentum angular total da camada fechada é nulo, acarretando, portanto, num momento magnético nulo. A maneira pela qual os elétrons externos ocupam os orbitais para formar o estado fundamental é determinada pelas condições de mínima energia. Tais condições são determinadas pelas regras de Hund, enunciadas da seguinte maneira (REZENDE, 2004).

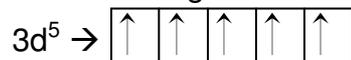
- Os elétrons ocupam os estados de modo a maximizar a componente z do spin total, $S = \sum m_s$, sem violar o princípio de Pauli.

- Os elétrons ocupam orbitais que resultam no máximo valor de $L = \sum m_\ell$, consistente com a regra 1 e com o princípio de Pauli.
- O valor do número quântico de magnitude do momentum angular total é $J = |L - S|$ quando a camada tem menos da metade do número de elétrons que ela comporta, e $J = |L + S|$ quando tem mais da metade do número de elétrons.

Para calcular o momento magnético de átomos ou íons isolados, é necessário aplicar a regra de Hund para determinar a configuração do estado fundamental. No entanto, deve-se em primeiro lugar verificar na distribuição eletrônica destes, a quantidade de elétrons desemparelhados. Como exemplo analise as distribuições do Fe^{3+} e Ni^{2+} , respectivamente:

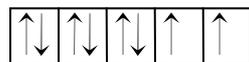
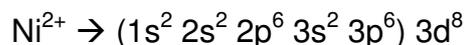


Os orbitais entre parênteses possuem resultante magnética nula, uma vez que, os elétrons contidos nestes orbitais estão todos emparelhados. Portanto, o momento magnético será originado pelo orbital $3d^5$. Logo, os elétrons neste orbital serão distribuídos da seguinte forma (HUHEEY, 1981):



De acordo com esta distribuição observamos cinco elétrons desemparelhados, cuja magnetização de saturação intrínseca desse íon será de $5\mu_B$, onde μ_B é a unidade magnética de Bohr denominada de magnéton de Bohr (μ_B).

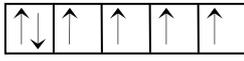
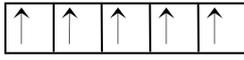
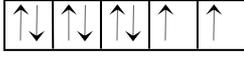
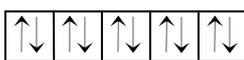
Por analogia, vejamos a distribuição do Ni^{2+} :



A partir da distribuição observa-se que apenas dois elétrons estão desemparelhados. Logo a resultante magnética será $2\mu_B$ (LEE, 1997).

A Tabela 1 abaixo apresenta a distribuição eletrônica de alguns íons importantes, bem como seu respectivo momento magnético.

Tabela 1 – Distribuição eletrônica e respectivo momento magnético teórico de importantes íons.

Íon	Configuração	Distribuição Eletrônica	Momento Magnético Teórico (μ_B)
Fe^{2+}	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^6$		$4\mu_B$
Fe^{3+}	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^5 4s^2$		$5\mu_B$
Ni^{2+}	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^8 4s^2$		$2\mu_B$
Zn^{2+}	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^{10} 4s^2$		$0\mu_B$

Na estrutura cristalina do espinélio, os íons magnéticos localizados em sítios octaédricos se orientam na direção oposta aos íons situados em sítios tetraédricos. Da mesma forma que os momentos magnéticos dos elétrons emparelhados nos orbitais atômicos são cancelados, os momentos magnéticos de íons que ocupam sítios tetraédricos também sofrem uma influência inversa dos íons magnéticos situados em sítios octaédricos. Desta forma, para conhecer o momento magnético resultante de uma célula unitária do espinélio, deve-se verificar a diferença entre o somatório dos momentos magnéticos de íons que ocupam sítios octaédricos e o somatório dos momentos magnéticos de íons que se situam em sítios tetraédricos (HUHEEY,1981).

2.2 Materiais Magnéticos

Os materiais magnéticos desempenham um importante papel na tecnologia moderna, pois encontram um grande número de aplicações em produtos e processos industriais dos mais variados setores.

As propriedades magnéticas dos materiais são influenciadas pela estrutura eletrônica, estrutura cristalina e a microestrutura (domínios magnéticos) dos átomos (BEZERRA, 2007).

Os materiais podem responder a diferentes modos quando submetidos à presença de um campo magnético. Este comportamento está relacionado com

a configuração eletrônica dos átomos presentes no material. Na maioria dos materiais os momentos magnéticos de todos os elétrons em um átomo são nulos, isto ocorre nos materiais em que a camada eletrônica é completa. Mas existem casos, em que o momento magnético resultante dos elétrons em um átomo não são nulos, isto acontece em átomos com camadas eletrônicas parcialmente preenchidas. Estes momentos magnéticos podem ou não interagirem entre si, caso isto ocorra, eles podem produzir diferentes estados ordenados, dependendo da natureza de interação magnética entre os momentos magnéticos.

Nos materiais magnéticos existem dipolos magnéticos, nos quais podem ser considerados como pequenos ímãs formados por pólos norte e sul, em lugar de cargas elétricas positivas e negativas. Estes dipolos magnéticos estão caracterizados pelo seu momento magnético. Os dipolos magnéticos são influenciados pelos campos magnéticos. Um dipolo magnético submetido à ação de um campo magnético tende a se orientar na direção deste campo (BUZINARO, 2009).

Se um material é colocado em campo magnético de intensidade H , os momentos atômicos individuais no material contribuem para sua resposta ao campo magnético, a indução magnética B é descrita como mostra a expressão (1) (CULLITY e GRAHAM, 2009):

$$B = H + 4\pi M \quad (1)$$

Em que M é a magnetização do material definida como a densidade da rede de momentos de dipolo magnéticos, de acordo com a expressão (2).

$$M = \frac{\mu_{total}}{V} \quad (2)$$

Outras propriedades magnéticas importantes são a susceptibilidade e a permeabilidade magnética. A susceptibilidade magnética (χ), é a medida da efetividade com que um campo magnético externo induz o dipolo magnético no material. A permeabilidade magnética (μ) é a razão entre a indução magnética e a intensidade do campo magnético, conforme a expressão (3) e (4).

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3)$$

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (4)$$

Os materiais podem ser classificados em termos da susceptibilidade magnética, (χ) que expressa a magnetização de saturação em termos do campo H , definido na expressão (3). A susceptibilidade magnética é a grandeza que caracteriza um material magnético segundo sua resposta a um campo magnético aplicado.

Os materiais podem ser classificados quanto ao comportamento magnético em diamagnético, paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético.

O diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo, que só persiste enquanto um campo magnético externo estiver aplicado. Na ausência de campo externo, os átomos de um material diamagnético têm momento nulo. A magnitude do momento magnético induzido pelo campo externo é extremamente pequena e sua direção é oposta à direção do campo aplicado (PADILHA, 2000).

Vale lembrar que todos os materiais possuem uma componente diamagnética, uma vez que, apresentam uma magnetização contrária ao campo aplicado, isto é, uma susceptibilidade magnética negativa, sendo que, de uma forma geral, essa susceptibilidade é independente da temperatura. Eles apresentam pequenos valores negativos de susceptibilidade magnética (χ) na faixa de -10^{-6} a -10^{-5} , e esta não varia com a temperatura (IWAMOTO, 2007).

O tipo mais simples de comportamento magnético observado é o paramagnetismo. Os materiais paramagnéticos são aqueles que, embora não apresentam magnetização espontânea, quando são submetidos a um campo magnético, magnetizam-se no mesmo sentido desse campo, ou seja, possuem uma susceptibilidade magnética de intensidade comparável a dos diamagnéticos, mas positiva e dependente da temperatura (GONTIJO, 2007).

Os materiais paramagnéticos são constituídos de átomos que possuem momentos magnéticos intrínsecos que não interagem entre si. Os momentos magnéticos encontram-se orientados aleatoriamente não havendo uma magnetização macroscópica líquida ou global, porém a aplicação de um campo magnético externo provoca o alinhamento dos dipolos na direção do campo. Como consequência, o campo de indução é somado ao campo aplicado fazendo com que esses materiais apresentem valores de susceptibilidade magnética positivos, pequenos e dependentes da temperatura (EARNSHAW, 1968). Os materiais paramagnéticos possuem susceptibilidade magnética positiva e de pequeno valor, na faixa de $+10^{-5}$ a $+10^{-3}$, a qual diminui com o aumento da temperatura (YAMAMURA, 2009).

No ferromagnetismo, os dipolos magnéticos atômicos estão alinhados ocorrendo assim uma magnetização espontânea na ausência de campo magnético, podendo se manter orientados ao ser retirado o campo. Acima de uma determinada temperatura, a temperatura de Curie (T_C) que é a temperatura na qual a magnetização espontânea desaparece (CULLITY e GRAHAM, 2009), esse alinhamento é destruído e o material se comporta como paramagnético. Os materiais ferromagnéticos apresentam susceptibilidade grande e positiva. Um material ferromagnético encontra-se na máxima magnetização, chamada de magnetização de saturação (M_S), quando todos os dipolos magnéticos estão alinhados com o campo externo. Sua susceptibilidade magnética pode chegar a 10^6 (OTHMER, 1983).

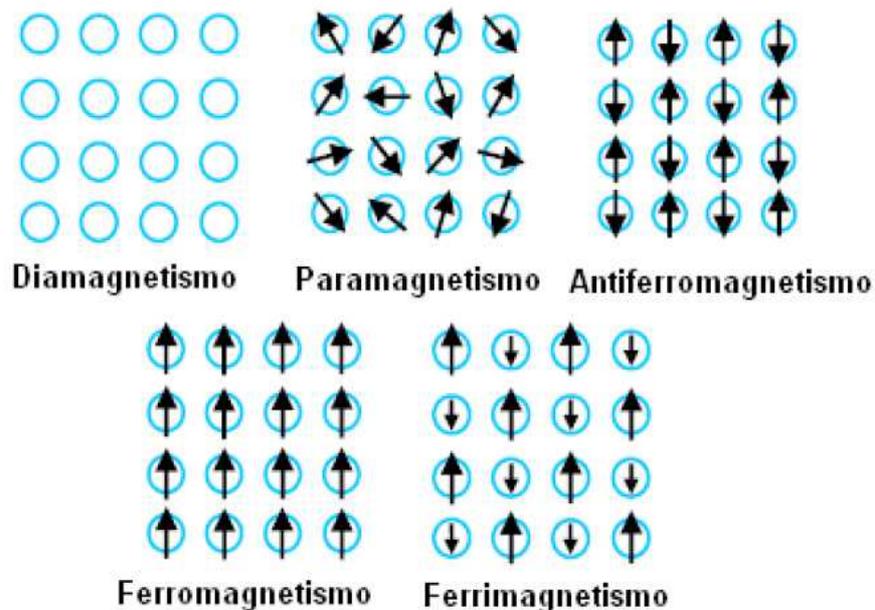
Alguns materiais cerâmicos também apresentam forte magnetização permanente, denominada ferrimagnetismo. As características macroscópicas do ferromagnetismo e do ferrimagnetismo são similares. As diferenças encontram-se na origem do momento magnético (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Os materiais ferrimagnéticos apresentam temperatura crítica, também denominada temperatura de Curie (T_C). A susceptibilidade dos materiais ferrimagnéticos é da mesma ordem de grandeza da dos materiais ferromagnéticos e diminui com o aumento da temperatura (T) (PADILHA, 2000).

Nos materiais antiferrimagnéticos os átomos possuem momentos de dipolo permanentes, isto é, os momentos de dipolo adjacentes integram entre si causando alinhamento antiparalelo, o que só desaparece na temperatura de Néel, porém, na presença de um campo magnético externo alinha-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética. Para o antiferrimagnetismo a temperatura crítica designa-se por temperatura de Néel (T_n) (PESSOA, 2009). Acima de uma determinada temperatura crítica um material antiferromagnético passa a se comportar como paramagnético, essa temperatura é a temperatura de Néel (T_n) (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Na Figura 2 é apresentado, de forma ilustrativa, um resumo do comportamento magnético dos materiais.

Figura 2. Comportamento magnético dos materiais



Fonte: RIBEIRO (2008).

2.3 Propriedades Magnéticas das Ferritas

As ferritas são frequentemente classificadas de acordo com a natureza de sua resposta a um campo magnético (SILVA et al., 2008). Nas ferritas Ni-Zn, assim como nas demais ferritas de uma forma geral, as propriedades magnéticas dependem da distribuição dos cátions na rede cristalina e da sua microestrutura (FILHO, 2009).

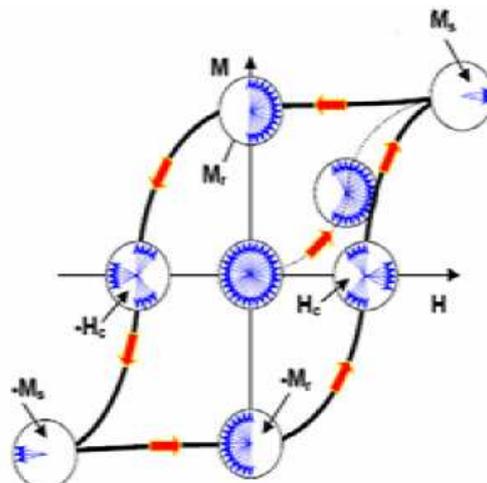
A estrutura espinélio é um exemplo de cerâmica ternária que permite um ordenamento tipo ferrimagnético, constituindo um grupo com características semelhantes aos materiais ferromagnéticos, ambos possuindo uma magnetização espontânea (CRANGLE, 1977). São espontaneamente magnetizados a temperaturas abaixo da temperatura de Curie (T_C) e tornam-se paramagnéticos acima desta temperatura. A magnetização dos materiais ferrimagnéticos é resultante de duas sub-redes magnetizadas em sentidos opostos, sendo cada sub-rede ferromagneticamente ordenada (CHIKAZUMI, 1964).

Duas propriedades importantes de algumas ferritas fornecem a estes materiais sua importância tecnológica. São elas a rapidez da resposta da magnetização e a alta resistividade. Esta última permite que eles sejam usados em aplicações de altas frequências, inclusive na faixa de micro-ondas, por que não desenvolvem correntes parasitas, ou de Foucault, que são responsáveis pelo aquecimento e perda de energia nos metais ferromagnéticos (REZENDE, 2004).

O Ciclo de histerese resume as propriedades magnéticas de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

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

Figura 3. Ciclo de Histerese com seus principais parâmetros: M_s , M_r , H_c , e H .



Fonte: BEZERRA (2007).

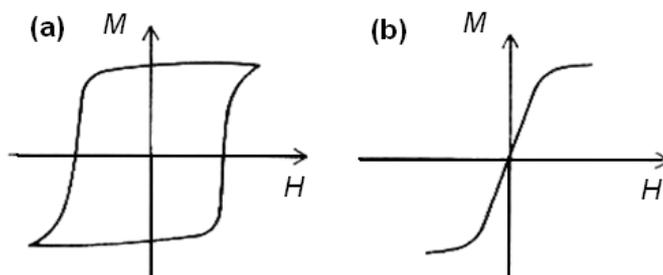
Na obtenção do ciclo de histerese, o campo (H) aplicado, é inicialmente nulo e aumenta gradativamente até o material não mudar mais sua magnetização de saturação (M_s) com a aplicação do campo. Em seguida, o campo é reduzido até atingir o valor nulo novamente. Entretanto, após a aplicação do campo, geralmente 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 (BEZERRA, 2007).

Em termos das propriedades magnéticas, as ferritas são classificadas frequentemente como “moles” e “duras” correspondendo à baixa ou a alta coercividade do magnetismo, respectivamente (REZENDE, 2004). As ferritas que são facilmente magnetizadas e desmagnetizadas são chamadas de ferritas do tipo mole, e as ferritas que têm magnetização permanente e não são facilmente desmagnetizadas são chamadas ferritas do tipo dura (imã permanente).

Uma das propriedades que é utilizada para separar esses dois tipos de ferritas é a coercividade, ou seja, o campo necessário para levar a magnetização do material à zero. Embora não exista uma linha divisória definida de maneira clara, assume-se que materiais ferromagnéticos que possuem uma coercividade alta sejam duros, e aqueles que possuem coercividade baixa sejam classificados de moles. Em geral, um material com uma coercividade maior que 10^4 A/m (1256,64 Oe) é duro, e um outro que tenha coercividade menor que 500 A/m (6,28 Oe) é mole (SINNECKER, 2000).

Na Figura 4 estão apresentadas as curvas de magnetização e ciclos de histerese típica de materiais magnéticos moles e duros.

Figura 4. Ciclos de histereses de materiais magnéticos: (a) Materiais duros; (b) Materiais moles.



Fonte: REZENDE (2004).

O tamanho e forma da curva de histerese para materiais ferrimagnéticos e ferromagnéticos são considerados uma característica importante. A área dentro da curva representa a perda de energia magnética por unidade de volume do material, pelo ciclo de magnetização e desmagnetização. Esta perda de energia é manifestada como calor gerado dentro da espécie magnética e é capaz de elevar sua temperatura (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

O estudo do comportamento magnético de materiais é importante devido a grande variedade de aplicações. Os materiais magnéticos moles são usados em dispositivos submetidos a campos magnéticos alternados, e nos quais as perdas de energia devem ser baixas como, por exemplo, em núcleos de indutores e transformadores. Por esta razão a área relativa dentro da curva de histerese deve ser pequena, como está representado na Figura 4 (b). Consequentemente, um material magnético mole deve ter alta permeabilidade inicial e uma coercividade baixa (SINNECKER, 2000; CALLISTER e RETHWISCH, 2012). Um material que possui essas propriedades pode atingir magnetização de saturação com aplicação de um campo magnético relativamente baixo (isto é, magnetiza-se e desmagnetiza-se facilmente) e ainda terá baixa perda de energia de histerese (energia dissipada que corresponde a área da curva de histerese).

Entre as várias categorias, as ferritas Ni-Zn com estrutura do tipo espinélio inverso, em função de suas propriedades e baixo custo de produção compõem uma das categorias dos materiais cerâmicos mais utilizados em aplicações magnéticas na indústria eletroeletrônica, como dispositivos magnéticos moles de alta resistividade em frequências acima de 1 MHz.

2.4 Aplicações das Ferritas

Os materiais magnéticos desempenham um papel importante na tecnologia moderna. Isto faz com que o magnetismo exerça uma grande atração em pesquisa sobre: a compreensão das origens microscópicas das propriedades magnéticas dos materiais; a descoberta de novos materiais e fenômenos; o estudo das propriedades termodinâmicas e das excitações dinâmicas dos sistemas magnéticos e o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas.

A importância econômica que o magnetismo mantém pode ser observada em diversas áreas, e com uma infinidade de aplicações tecnológicas e industriais, que não pararam de se desenvolver nas últimas décadas de tal modo que hoje estamos circundados por todos os lados por fenômenos e aplicações do magnetismo. Quase todas as aplicações envolvem materiais ferromagnéticos (ou ferrimangéticos):

- Sistemas de geração e distribuição de energia.
- Conversão eletromecânica (eletrodomésticos, automóveis e aviões)
- Eletrônica e telecomunicações.
- Transdutores, sensoramento, prospecção geológica.
- Medicina e engenharia biomédica.
- Eletrônica, informática e automação industrial.

Toda esta evolução levou a um melhor entendimento, fundamental, dos fenômenos magnéticos e por outro lado, a descoberta e desenvolvimento de novos materiais (NOVAK, 2004).

As ferritas são uma grande classe de óxidos com notáveis propriedades magnéticas, que têm sido investigadas e aplicadas durante os últimos 50 anos. As aplicações das ferritas cerâmicas foram crescendo nos últimos anos, contribuindo para o desenvolvimento da indústria e das tecnologias eletrônicas.

As ferritas, em geral, têm sido amplamente utilizados em vários componentes para aplicação em alta frequência devido à sua elevada resistividade elétrica ($10^5 - 10^7 \Omega.m$), dureza mecânica e estabilidade química (ZHU e CHEN, 2011). São principalmente utilizados como componentes indutores em uma grande variedade de circuitos eletrônicos, tais como

amplificadores de baixo ruído, filtros, osciladores de tensão controlada (VALENZUELA, 2012).

As aplicações iniciais deste material se restringiam em substituir os núcleos de ferro laminado ou de ferro doce, em locais onde a frequência do sinal é superior a 1 MHz. Os núcleos laminados e de ferro apresentavam correntes parasitas ou correntes de Foucault muito intensas com estes sinais, apresentando perdas e gerando calor em uma quantidade não admitida pelos projetos de engenharia. Atualmente, os núcleos de ferrita encontram aplicações em fontes chaveadas e em transformadores de pulsos, além de outras tais como para a supressão de EMI (Interferência Eletromagnética) (BRAGA, 2012). As ferritas apresentam a solução tecnológica mais difundida para a redução de interferência eletromagnética (EMI), filtrando diretamente o ruído induzido (PAULO, 2006).

Os núcleos de ferritas moles são usados onde se deseja um acoplamento eficaz entre a corrente elétrica e o fluxo magnético. Os núcleos dão origem a uma parte essencial de indutores e transformadores usados atualmente, em áreas de aplicação como: telecomunicações, conversores de potência e supressores de interferência (sinais de alta frequência não desejados são bloqueados e sinais procurados podem passar) (FERROXCUBE, 2008).

A maior expansão na aplicação desses materiais nas últimas décadas foi na área de gravação magnética. Por exemplo, as memórias dos primeiros computadores eram feitas de tambores magnéticos girantes. Posteriormente eles deram lugar aos núcleos de ferrita (PINHO, 2009). Quando estes começaram a ser ultrapassados pelos dispositivos semicondutores, houve grande desenvolvimento nas memórias de bolhas magnéticas (MBM). Finalmente, os discos magnéticos rígidos ou flexíveis, passaram a dominar a tecnologia de armazenamento. As principais características dos meios magnéticos para gravação são: a não volatilidade, o rápido acesso e a grande capacidade de armazenamento (REZENDE, 2004).

Embora a gravação magnética seja uma tecnologia utilizada há mais de 40 anos, o avanço da indústria de informática está exigindo dos pesquisadores um contínuo avanço na direção de se obter dispositivos com grande densidade de gravação e tempos de acesso cada vez menores. Como resultado dos

avanços nesta área, a gravação magnética domina atualmente o mercado de gravação de imagens e de armazenamento de dados regraváveis, principalmente em informática. O sucesso desta tecnologia decorre de vários fatores: a variedade de formatos (fitas, cartões, folhas, discos rígidos ou flexíveis); baixo custo; não-volatilidade e capacidade quase ilimitada de gravar e regravar informações (REZENDE, 2004).

As ferritas têm um grande e crescente número de aplicações como, componentes de circuitos elétricos. Em alguns casos, as ferritas possibilitam maior eficiência, menores volumes do dispositivo, baixo custo e são mais fáceis de serem processadas (OWENS, 2007).

2.5 Métodos de obtenção de ferritas

Visando obter melhores propriedades tanto elétricas quanto magnéticas de materiais cerâmicos vários métodos de síntese vêm sendo testados, e alguns dos processos usados na síntese de ferritas Ni-Zn e outras ferritas, muitas vezes resultam em produtos finais não estequiométricos e heterogêneos em escala microscópica, sendo assim as propriedades obtidas, não são reproduzíveis, além de várias etapas em alguns processos, e do alto custo na obtenção do produto final.

Embora os métodos químicos produzam materiais de alta qualidade, com o método cerâmico convencional pode-se processar com maior facilidade a matéria prima em grande escala, razão pela qual este tem sido o método mais aplicado nas indústrias. Neste método na etapa de preparação, as matérias primas (na maioria das vezes, óxidos) são pesadas na proporção adequada. Para ferritas Ni-Zn normalmente se parte dos óxidos NiO, ZnO e Fe₂O₃. As matérias primas, pesadas nas proporções adequadas, são misturadas e moídas com o objetivo de eliminar aglomerados de partículas e/ou reduzir o tamanho de partícula. Este processo facilita a pré-sinterização e a sinterização. Em escala industrial, esta moagem pode ser feita de forma contínua.

A moagem a úmido é mais rápida do que a moagem a seco e facilita a separação entre a carga e o meio de moagem. O líquido deve ser adicionado em volume suficiente para formar uma carga com boa fluidez. Os moinhos mais utilizados são os do tipo atrito, por jato, vibratório e de bolas (BRITO, 2007).

Muitos métodos de sínteses químicas têm sido desenvolvidos e empregados na obtenção de materiais cerâmicos, especificamente na obtenção de ferritas, visando reduzir as dificuldades apresentadas pelo método convencional de mistura de óxidos (pobre controle da composição, tamanho de partícula grosseiro, não homogeneidade química, introdução de impurezas durante a moagem em moinhos de bolas) (KIMINAMI, 2001; BRITO, 2007). Esses fatores desfavoráveis provocados por esses métodos são inexistentes no método de síntese por combustão.

Dos métodos químicos existentes para obtenção de ferritas, a reação de combustão vem sendo bastante difundida. A base da técnica de síntese de 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, e um combustível, geralmente a uréia [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] ou glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), como agente redutor (LIU e FU, 2010; VERMA et al., 2011).

A síntese por reação de combustão é uma técnica de processamento, através da qual reações exotérmicas são utilizados para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo baseia-se no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica ocorre, tornando-se auto-sustentado e resultando no produto final dentro de um curto período de tempo. Em um processo de combustão convencional, por exemplo, forçado a combustão, a ignição ocorre devido à adição de energia local a partir de uma fonte externa, como um fio elétrico, faísca, ou chama (COSTA et al., 2009).

Fácil, segura e rápida para produção de pós cerâmicos, a técnica possui como vantagens requerer menos energia que os métodos de síntese convencionais e tempo de processamento reduzido para poucos minutos. A alta temperatura da chama de combustão também favorece a eliminação de substâncias voláteis, promovendo pureza aos produtos.

O método de combustão apresenta ainda características interessantes como simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e normalmente leva a produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela

solubilidade dos sais em água ou solventes orgânicos (PAULO, 2006; KIMINAMI, 2001).

Aliado, a todas estas vantagens, ainda tem-se que devido a alta reatividade intrínseca das nanopartículas e aos aglomerados formados serem altamente dispersos e friáveis, é necessário durante a compactação utilizar baixas pressões e os processo de calcinação e/ou sinterização baixas temperaturas, possibilitando um produto denso (baixa porosidade) e com uma microestrutura uniforme (COSTA et al., 2002).

As características magnéticas das ferritas são determinadas não somente pela natureza de seus constituintes, mas também, e principalmente, pela sua microestrutura, que é oriunda do processamento utilizado na sua obtenção (MARINS, 2005). Pelo controle da microestrutura, controla-se também o tamanho e a forma dos grãos e a presença de poros inter e intragranulares. Dessa forma, os processos de síntese e as variáveis de processamento (tempo, temperatura de sinterização e taxa de aquecimento) afetam decisivamente às propriedades magnéticas, tais como: coercividade, magnetização remanescente, perdas por histerese, magnetização de saturação e permeabilidade magnética (MOURA, 2008).

Durante o processamento usual de materiais cerâmicos, materiais cristalinos ou não cristalinos, estes são compactados e então sinterizados a uma temperatura, taxa de aquecimento e tempo de permanência suficiente para desenvolver propriedades adequadas a uma determinada aplicação tecnológica. Dentre as etapas de processamento, a sinterização é uma das mais importantes etapas no processamento de materiais por metalurgia do pó e cerâmica, visto que ela é determinante nas propriedades e na estrutura do material (ALVES e SILVA, 1998).

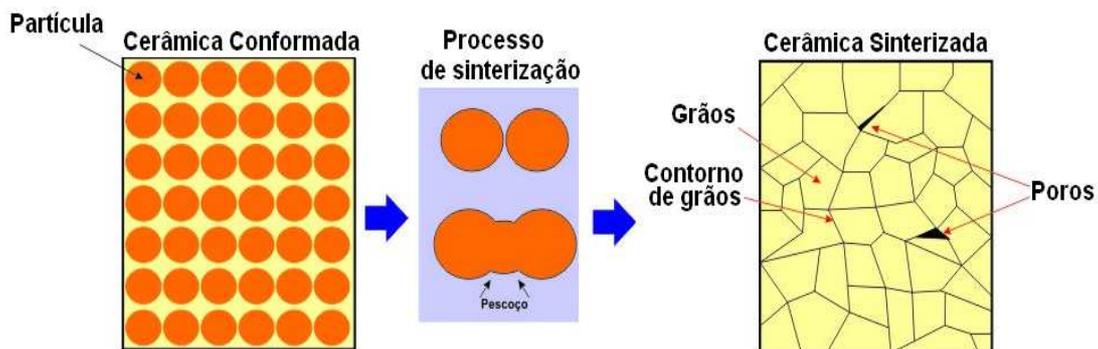
2.6 Sinterização

A sinterização é a etapa mais importante ou, pelo menos, uma das mais importantes no processamento de materiais por metalurgia do pó e cerâmica. É nessa etapa que a massa de partículas após compactação, ganha resistência mecânica e adquire quase todas suas propriedades finais.

A sinterização pode ser definida como um processo físico, no qual pós com preparação cristalina ou não, uma vez compactados, recebem tratamento térmico, no qual a temperatura de sinterização é sempre menor que a sua temperatura de fusão, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica, de modo a resultar em um corpo rígido.

Esse processo consiste em aquecer o compactado verde a temperatura inferior às do ponto de fusão do material, em condições controladas de temperatura, tempo e para determinados materiais, podem necessitar de atmosfera controlada (GONTIJO, 2007). O processo está destacado esquematicamente na Figura 5.

Figura 5. Etapas do processo de sinterização envolvendo: crescimento do pescoço, a densificação e o crescimento de grão.



Fonte: Adaptado de FERROELETRICOS (2012)

Na sinterização as partículas do corpo compactado se ligam formando uma sólida estrutura. Nessa etapa, a formação de contornos de grãos e o crescimento de pescoços de união interpartículas ocorrem por mecanismos de transporte de matéria, normalmente processos difusionais atômicos ativados termicamente, em temperaturas abaixo do ponto de fusão. Esse transporte de matéria leva o sistema à densificação e contração volumétrica, preenchendo a região de contato interpartículas (poros). A força motriz é conseguida pela diminuição da energia superficial total, devido ao contato e crescimento dos grãos. Os átomos dos grãos pequenos são transferidos para os maiores, preenchendo os vazios existentes (SCHWARTZ, 1998).

A força motriz do processo é o decréscimo da energia livre superficial do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema. Em muitas ocasiões isto traz como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido e completa ou parcialmente denso. A força motriz pode aproximadamente ser considerada como sendo a razão entre a energia superficial e o volume da partícula conforme mostra a equação 5 (BARSOUM, 1997).

$$\frac{E_{\text{superficial}}}{\text{Volume}} = \gamma^* (4\pi r^2) / (4\pi r^3 / 3) = 3\gamma / r \quad (5)$$

Em que:

r : raio da partícula

γ : energia superficial da partícula

O estudo da sinterização é simplificado, assumindo que o processo ocorre em estágios. Dessa forma a sinterização é, geralmente, dividida em três estágios: inicial, intermediário e final.

No estágio inicial de sinterização ocorre o arredondamento das partículas, a formação de pescoço, ou seja, há um aumento na área de contato entre as partículas. Durante este estágio as partículas iniciais de pó ainda são distinguíveis. Há pouco crescimento de grão, significativa redução na área específica de superfície e na porosidade.

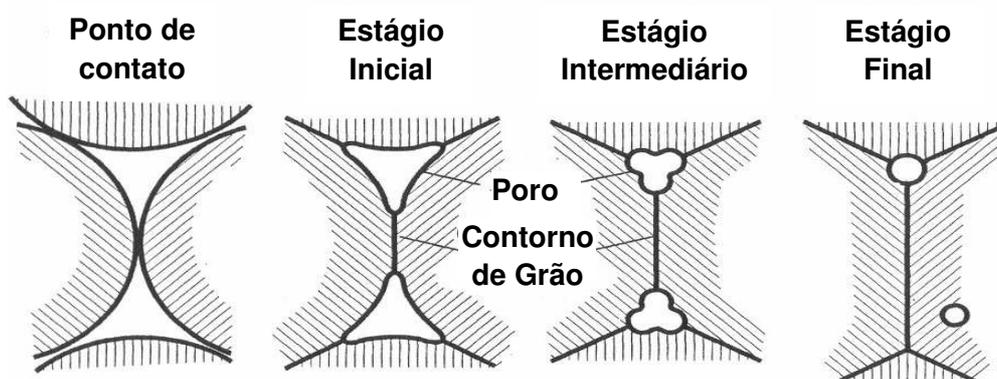
No estágio intermediário, a inibição à movimentação do contorno de grão desaparece, depois de um crescimento considerável do pescoço, sendo possível o crescimento de grão. Durante este estágio as partículas individuais perdem suas identidades, há fechamento de poros acompanhado de densificação devido à ação das respectivas energias de tensões superficiais. Ainda neste estágio ocorre a maior parte da densificação.

No estágio final pode ocorrer a remoção completa dos poros remanescentes, conduzindo à densificação completa do material. Porém, pode ocorrer um crescimento descontínuo dos grãos maiores às custas dos menores (KOPFSTAD, 1972), e é possível que os poros fechados, como consequência, fiquem isolados nos contornos de grãos, localizando-se no interior dos

mesmos. Se isto acontecer, a densificação completa torna-se extremamente difícil (GODOY, 2005).

O esquema ilustrado na Figura 6 representa os três estágios de sinterização.

Figura 6. Representação esquemática dos estágios de sinterização: inicial, intermediário e final.



Fonte: CONSENTINO (2006).

A temperatura e o tempo de sinterização são dois parâmetros cujos valores normalmente são estabelecidos de forma inversamente proporcional, sendo recomendado favorecer o parâmetro tempo em detrimento da temperatura (BRITO, 2007).

O tempo deverá ser determinado de forma que, na temperatura definida para a sinterização, possam ocorrer todas as reações no estado sólido para a formação da estrutura sem, no entanto, ocasionar crescimento descontínuo de grão (BRITO, 2007).

Pode-se concluir que a sinterização é a etapa mais importante no processamento de materiais cerâmicos, em que nessa etapa o material adquire quase todas suas propriedades finais. O estudo dessa etapa consiste em relacionar o aspecto estrutural da peça sinterizada (porosidade residual, fases presentes, tamanho médio de grão e distribuição de tamanho de grão, homogeneidade estrutural) às características dos pós usados (tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas), considerando também as condições de sinterização, tais como temperatura, tempo e atmosfera de sinterização. Em que ao final apresentam resultados aparentemente promissores, além de características próprias, como melhor aproveitamento energético em tempo reduzido.

3 METODOLOGIA

Para a realização dessa pesquisa, a metodologia foi desenvolvida em três etapas.

ETAPA I: realização da síntese de ferrita Ni-Zn em cinco recipientes com capacidade diferentes, e a caracterização estrutural por difração de raios X do produto resultante. A partir da escolha do recipiente adequado para síntese foi realizada a reprodução da ferrita de Ni-Zn, a fim de garantir a reprodutibilidade das amostras sintetizadas.

ETAPA II: processamento das amostras de ferrita Ni-Zn, que incluiu compactação e sinterização em forno resistivo.

ETAPA III: caracterização estrutural, morfológica e magnética das amostras de ferrita Ni-Zn sintetizadas e após sinterização juntamente com amostras de ferrita comercial de mesma composição estequiométrica, fornecida pela Indústria e Comércio de Componentes Eletrônicos Ltda – IMAG, que é obtida pelo método de síntese convencional (mistura de óxido).

3.1 Materiais

Para a síntese por reação de combustão da ferrita Ni-Zn foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes utilizados para a obtenção das ferritas Ni-Zn.

Reagentes	Fórmula Molecular	Fabricante	Peso Molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Nitrato de zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VE TEC	148,73
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VE TEC	145,40
Nitrato de ferro nonohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	VE TEC	808,00
Uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	VE TEC	60,06

3.2 Métodos

3.2.1 ETAPA I – Síntese e análise por difração de raios X das amostras de ferrita Ni-Zn obtidas por reação de combustão em recipientes diferentes.

A síntese da ferrita Ni-Zn com composição nominal $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi realizada com a mistura dos nitratos metálicos (agentes oxidantes) e combustível (agente redutor) de modo a formar uma solução redox. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando a teoria dos propelentes e explosivos (JAIN et al., 1981). Para determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) da uréia e dos reagentes, multiplicou-se a quantidade (em mol), dos reagentes, por suas respectivas massas moleculares.

- Para a uréia:

$$m = n \times MA = 6,666 \text{ mol} \times 60,06 \text{ g/mol} = 400,360 \text{ g}$$

- Para os nitratos:

$$m_{\text{Nitrato de níquel}} = 0,5 \text{ mol} \times MA = 0,5 \text{ mol} \times 290,81 \text{ g/mol} = 145,405 \text{ g}$$

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

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

$$\text{Total de reagentes (nitratos + uréia)} = 1.502,50 \text{ g}$$

A partir dos cálculos estequiométricos foram utilizadas percentagens da quantidade total dos reagentes (TR) de acordo com a capacidade de cada recipiente utilizado para a reação de combustão. De acordo com os recipientes utilizados as amostras foram designadas pelas nomenclaturas P1, P2, P3, P4 e P5.

Na Tabela 3 estão descritas, a capacidade dos recipientes, a quantidade total de reagentes (TR) e a percentagem utilizada para a síntese em cada recipiente.

Tabela 3 – Capacidade dos recipientes, quantidade total de reagentes (TR) e percentagens utilizadas na síntese por reação de combustão.

Amostra	Capacidade volumétrica (L)	Quantidade total de reagentes (g)	Quantidade total de reagentes (%)
P1	0,40	15	1
P2	1,8	100	6,67
P3	15	1.000	66,7
P4	21	1.500	100
P5	35	1.500	100

Os recipientes utilizados na síntese possuem uma resistência elétrica espiral acoplada em torno do próprio recipiente, com exceção do recipiente P1, devido as suas dimensões e formato, em que foi utilizado para aquecimento uma resistência elétrica em forma espiral acoplada a uma placa cerâmica.

Figura 7. Recipientes utilizados para a obtenção de ferritas Ni-Zn por reação de combustão: (a) P1, (b) P2, (c) P3, (d) P4, (e) P5.



Os reagentes foram pesados em balança semi-analítica e a quantidade total de reagentes colocada em seus respectivos recipientes e submetida ao aquecimento diretamente no próprio recipiente até ocorrer a combustão (ignição).

Após a obtenção das amostras, na forma de flocos porosos, estas foram desaglomeradas em peneira ABNT malha 325 (abertura 45 μm) e submetidas à caracterização por difratometria de raios X. Após avaliação dos difratogramas, o tamanho de recipiente que possibilitou a obtenção do produto com maior rendimento, ou seja, a maior quantidade de produto obtida em uma reação (batelada) foi a amostra designada P5, a qual foi escolhida para avaliar a

reprodutibilidade da síntese por reação de combustão em larga escala de laboratório.

Para garantir a reprodutibilidade, foram realizadas outras cinco sínteses. Os produtos resultantes foram denominados P5b, P5c, P5d, P5e, P5f. E por fim foi feito a mistura de todos os produtos resultantes das sínteses realizadas, obtendo-se a amostra denominada P5m.

Para obtenção da qualidade do produto sintetizado de acordo com as caracterizações realizadas, utilizou-se como referência e para efeito de comparação uma amostra de ferrita Ni-Zn comercial, fornecida pela Indústria e Comércio de Componentes Eletrônicos Ltda – IMAG, que é obtida pelo método de síntese convencional (mistura de óxido) e essa amostra foi denominada IMAG.

3.2.2 ETAPA II – Processamento

3.2.2.1 Compactação

As amostras P5m e IMAG foram compactadas na forma de pastilha por prensagem uniaxial, em molde de aço, com diâmetro de 9,8 mm, e em forma de toróides com diâmetro externo de 20 mm e diâmetro interno de 15 mm, ambos com pressão de 260 MPa. Este valor foi determinado por meio da curva de densidade em função da pressão aplicada e encontra-se descrito em DINIZ et al., (2009).

3.2.2.2 Sinterização

As amostras P5m e IMAG em forma de pastilhas e toróides, foram sinterizadas utilizando o método convencional em um forno resistivo Jung 1400 a temperatura de 1250°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C·min⁻¹. A temperatura foi definida com base nas condições de sinterização utilizadas para ferrita de Ni-Zn comercial, fornecida pela empresa IMAG. Além da sinterização em forno resistivo, a amostra P5m foi sinterizada em forno industrial na Indústria e Comércio de Componentes Eletrônicos Ltda – IMAG, para efeito comparativo da sinterização. As amostras após sinterização foram designadas P5mS e IMAGS, respectivamente.

3.2.3 ETAPA III - Caracterização

3.2.3.1 Difração de raios X

O produto resultante de todas as sínteses, a amostra comercial da IMAG e as amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto à estrutura, por difração de raios X (difratômetro de raios X SHIMADZU modelo XRD 6000, radiação Cu K operando com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 40 kV e 40 mA de corrente). Para a determinação das fases presentes foi utilizado o programa (Pmgr) da SHIMADZU com o banco de dados JCPDS.

O tamanho de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios-X (d_{311}) mediante a deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer (KUNGLER et al., 1962) utilizando o “software” Cristalito.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (8)$$

em que:

D - diâmetro médio das partículas

K - constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)

λ - comprimento de onda da radiação eletromagnética (Cu K = 1,5406)

θ - ângulo de difração

β (2θ) - largura na metade da altura do pico de difração

Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff (LOUER e ROISEL, 1993).

3.2.3.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Os espectros de fluorescência e a análise semi-quantitativa dos óxidos de elementos presentes nas amostras foram determinados em um espectroscópio de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

3.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura e nanoestrutura das amostras foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise do produto foi feita com a dispersão das amostras na forma de pó em acetona e posteriormente depositada na superfície de um porta-amostra polido, após a deposição foi recoberta com uma película de ouro. Para a análise das amostras sinterizadas foi feito polimento, seguido de ataque térmico na temperatura 1000°C abaixo da temperatura de sinterização, para revelar os contornos dos grãos. Os porta-amostras contendo as amostras na forma de pastilhas foram recobertos com uma película de ouro, e feito o contato metálico com prata que atuará como meio condutor. Esta análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Philips, modelo XL30 FEG.

3.2.3.4 Análise por Adsorção de Nitrogênio

A determinação da área superficial das amostras na forma de pó foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). O equipamento usado para a análise foi Micrometrics, GEMINI-2370.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho de partículas por meio da seguinte expressão (REED, 1996).

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t \times S_{BET}} \quad (9)$$

na qual:

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

D_t : densidade teórica (gcm^{-3});

S_{BET} : área superficial (m^2g^{-1}).

Sendo D_t a densidade teórica igual a $5,361 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ficha cristalográfica JCPDS 52-0278 - $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_3\text{O}_4$).

3.2.3.5 Determinação de Densidade

A densidade das amostras após sinterização foi determinada por meio de medidas da densidade geométrica e medidas de densidade aparente.

- Densidade Geométrica

A densidade geométrica (D_g) foi determinada por meio das medidas das dimensões (cm) e massa (g) das amostras sinterizadas. Foram obtidos resultados médios de cinco amostras.

- Densidade Aparente

As medidas de densidade aparente (D_a) das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de imersão, valendo-se do princípio de Arquimedes, segundo a norma ABNT NBR 6620. Utilizando-se uma balança de precisão de quatro dígitos, na qual foi acoplado um sistema de medida de massa imersa. Foi utilizada a equação (10):

$$D_a = \frac{ms}{(mu - mi)} \cdot D \quad (10)$$

Sendo, ms a massa seca da amostra (g), mu a massa úmida da amostra (g) após permanecer imersa em água durante 24 horas, mi a massa da amostra (g) imersa em água e D a densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) da água na temperatura em que será realizada a medida (temperatura ambiente). Por meio desse método, foi possível calcular a porosidade aparente (p_a).

$$p_a = \frac{(mu - ms)}{(mu - mi)} \times 100 \quad (11)$$

Para estas medidas foram utilizados resultados médios de cinco amostras.

3.2.3.6 Caracterização Magnética

Os parâmetros magnéticos (coercividade, magnetização de saturação, campo remanente e permeabilidade inicial) dos produtos resultantes de todas as sínteses, da amostra comercial e as amostras sinterizadas foram a partir do

gráfico das histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano. As perdas por histerese são determinadas pela área da curva $M \times H$.

O ciclo de histerese magnética (curva de magnetização) da ferrita Ni-Zn foi obtido mediante o emprego de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) modelo EG&G PAR 4300. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com campo máximo aplicado de 20 kOe. A taxa de varredura do campo foi de 33 Oe.s⁻¹.

3.2.3.7 Resistividade elétrica

A medida de resistividade elétrica das amostras reproduzida e da amostra comercial (na forma de toróides) ambas após a sinterização foi realizada em um Megômetro Meguro Modelo Q Meter MQ1601, com fio (10 voltas) AWG26 – R, e frequência de 7,96 MHz, na Indústria e Comércio de Componentes Eletrônicos Ltda (IMAG).

A resistividade elétrica (ρ) é uma propriedade do material e está relacionada com a resistência elétrica da seguinte maneira:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (12)$$

em que:

A – Área da secção reta perpendicular à direção da corrente

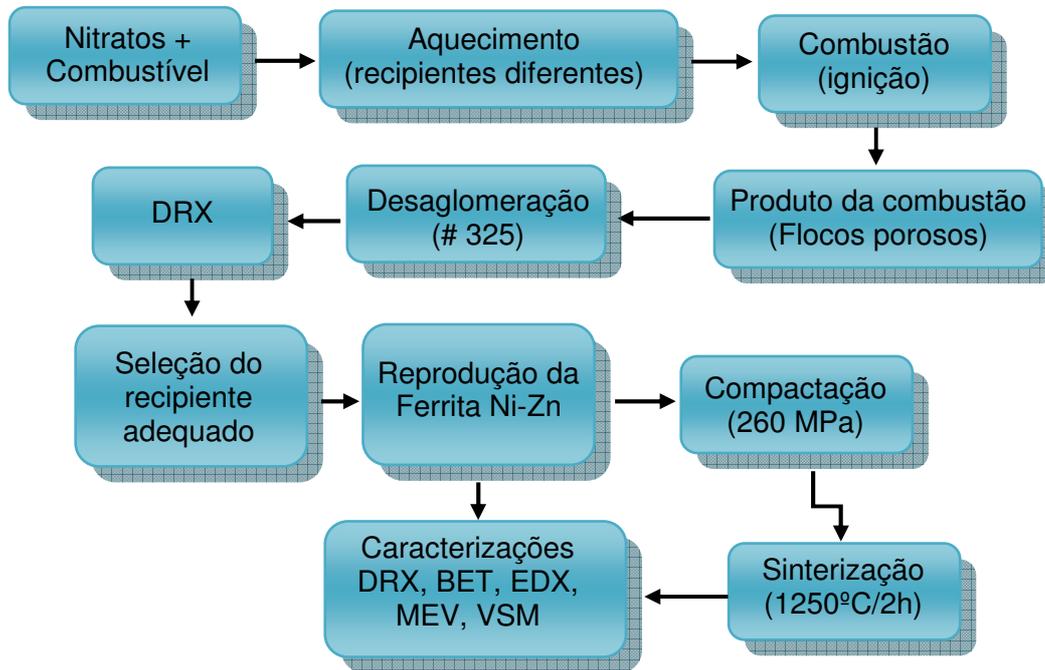
l - Distância entre dois pontos em que a tensão é medida

R – Resistência do material.

A unidade oficial de ρ é $\Omega.m$, mas ela é frequentemente expressa em $\Omega.cm$ (PADILHA, 2000).

O fluxograma apresentado na Figura 8 corresponde a metodologia aplicada na Etapa I (síntese da ferrita Ni-Zn em cinco recipientes de aço inox com tamanho e capacidade diferentes), Etapa II (compactação e sinterização em forno resistivo) e a Etapa III (caracterização das amostras como sintetizadas e após a sinterização).

Figura 8. Fluxograma da metodologia utilizada.



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram sintetizadas ferritas Ni-Zn, nos cinco recipientes diferentes e avaliadas as amostras sintetizadas quanto à estrutura e o rendimento.

Na Tabela 4 são apresentadas as quantidades de reagentes totais utilizados para a reação de combustão em cada recipiente, e suas respectivas capacidades volumétricas e rendimento do produto final.

Tabela 4 – Capacidade volumétrica, quantidades total de reagentes (TR) e rendimento das amostras produzidas por reação de combustão em diferentes recipientes.

Amostra	Capacidade volumétrica (l)	Quantidade total de reagentes (g)	Quantidade total de reagentes (%)	Rendimento (g)	Rendimento (%)
P1	0,40	15	1	2	13
P2	1,8	100	6,67	18	18
P3	15	1.000	66,7	150	15
P4	21	1.500	100	209	14
P5	35	1.500	100	178	12

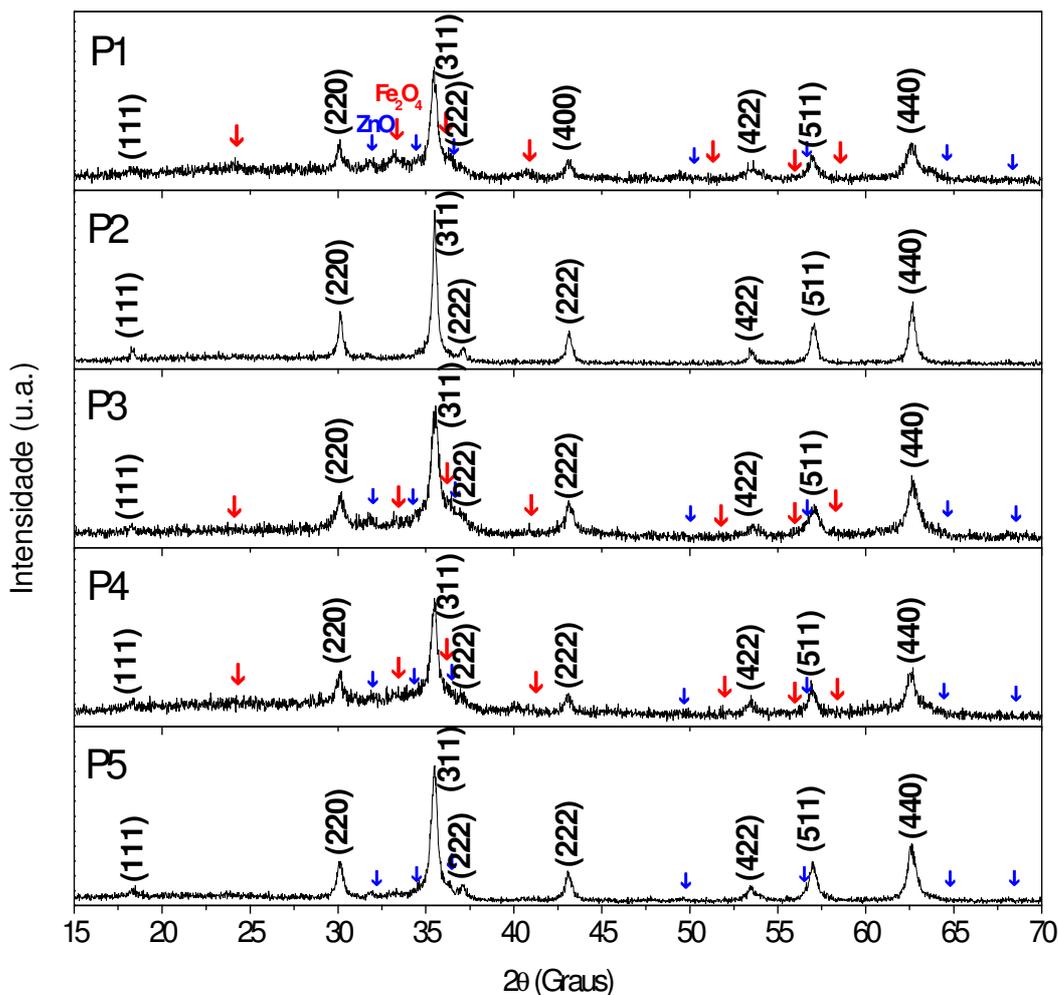
De acordo com a Tabela 4, observa-se que todos os recipientes utilizados para a síntese da ferrita Ni-Zn por reação de combustão mostraram rendimentos em percentual mássico próximos. O maior rendimento, 18% do total de reagentes (TR) convertido em produto, foi observado na amostra P2, p isso ocorre devido à menor quantidade de material que fica retido nas paredes do recipiente, indicando que independente do tipo de recipiente a quantidade de produto produzida é equivalente para todas as quantidades totais de reagentes (TR) utilizadas.

Com base nestes dados foi possível verificar que a quantidade de produto final produzido pelo método de reação de combustão pode ser controlada de acordo com o tamanho do recipiente para viabilizar uma produção em escala industrial. As amostras após a obtenção foram desaglomerados em peneira malha 325 (abertura 45 μm) e submetidas à caracterização por difratometria de raios X.

4.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 9 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras obtidas por reação de combustão nos cinco diferentes recipientes utilizados para a síntese.

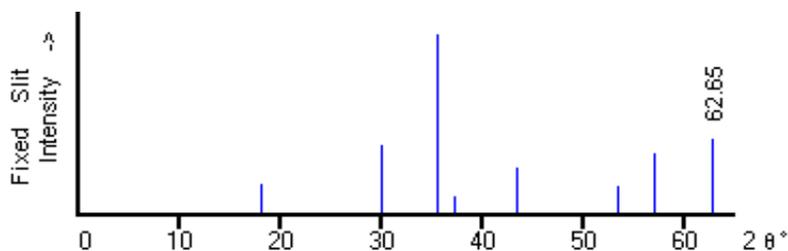
Figura 9. Difratogramas de raios X das amostras obtidas por reação de combustão P1, P2, P3, P4 e P5.



De acordo com os difratogramas de raios X ilustrados na Figura 9, observou-se que todas as amostras obtidas, apresentaram a fase majoritária do espinélio da ferrita Ni-Zn, identificado mediante a ficha cristalográfica JCPDS 52-0278 (Figura 12), sendo monofásica apenas a amostra P2. Para as amostras P1, P3, e P4 além de traços da segunda fase identificada como hematita (Fe_2O_4) pela ficha cristalográfica JCPDS 89-8104, foram observados traços de óxido de zinco (ZnO), identificados pela ficha cristalográfica JCPDS 36-1451. A amostra P5, apresentou apenas traços de óxido de zinco, (ZnO)

identificados por um discreto pico em $2\theta = 31.7^\circ$, que revelou a presença da segunda fase, sendo incluído os demais picos que não são totalmente observados no difratograma.

Figura 10. Ficha cristalográfica da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (JCPDS 52-0278) do banco de dados JCPDS.



Estes resultados indicam a influência da forma geométrica, da capacidade volumétrica dos recipientes e da quantidade de reagentes usado para a síntese da ferrita Ni-Zn. Foi averiguado que os recipientes P1, P3 e P4, possuem uma forma aproximadamente cônica com uma razão entre o diâmetro superior e o diâmetro inferior ($D_{\text{sup}}/D_{\text{inf}}$), de 2; 1,5 e 2,2 e com altura 6,2, 28,5 e 45 cm, respectivamente, o que leva a capacidade volumétrica distintas. Possivelmente para estes recipientes, a geometria não favoreceu a um aquecimento interno uniforme durante a síntese, liberando mais gases de combustão proporcionando um menor contato com o ar do meio, o que leva a uma reação muito rápida, porém sem a combustão completa entre os reagentes, propiciando a formação de fases secundárias.

Para as amostras P2 e P5, que foram produzidas usando recipientes de capacidade volumétrica diferentes, porém com a razão do diâmetro superior e diâmetro inferior ($D_{\text{sup}}/D_{\text{inf}}$) iguais, ou seja, 1,5 e 1,5 e com altura 16 e 58 cm, respectivamente, possibilitou um aquecimento dos reagentes de forma mais uniforme levando à formação de amostra monofásica ou com presença de apenas uma fase secundária e com cristalinidade maior em comparação as demais amostras. Mesmo o recipiente com capacidade volumétrica de 35 L (amostra P5) apresentando um menor rendimento da quantidade total de reagentes (TR) convertidos em produto, o recipiente apresenta uma maior capacidade, sendo a quantidade de produto obtida de aproximadamente 178g

de amostra de ferrita Ni-Zn, ou seja, 9,88 vezes mais produto final que o recipiente com capacidade volumétrica de 1,8 L (amostra P2).

Deste modo, a amostra P5 foi a amostra selecionada para avaliar a reprodutibilidade, sinterização e posterior comparação com as características da amostra fornecida pela Indústria e Comércio de Componentes Eletrônicos Ltda – IMAG.

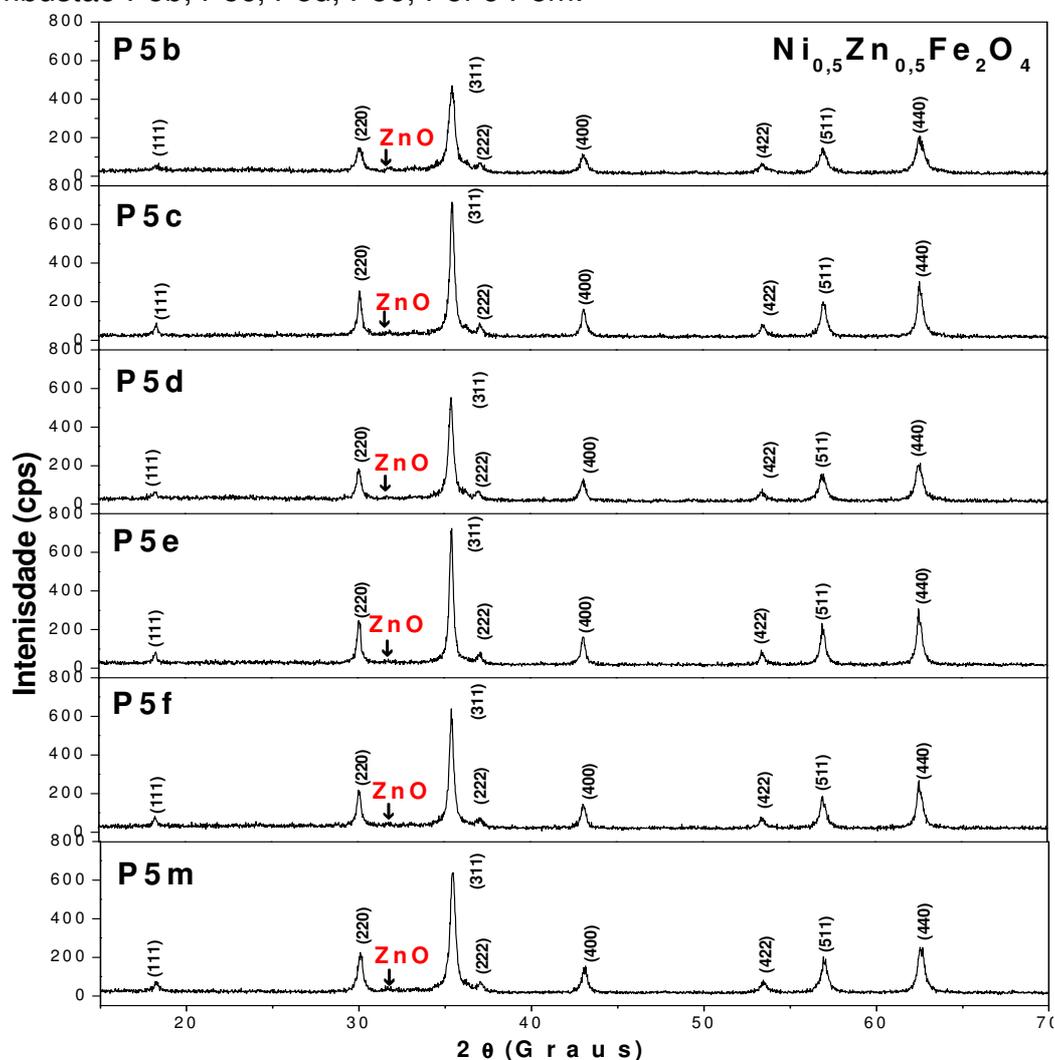
Na Figura 11 são apresentados os difratogramas de raios X da amostra P5, reproduzidas, e da mistura dos produtos destas reações. Observando os difratogramas de raios X das amostras de ferrita Ni-Zn (P5b, P5c, P5d, P5e e P5f) e a mistura destas amostras reproduzidas (P5m) fica evidente a reprodutibilidade da síntese, visto que os difratogramas apresentados mostram a presença da fase majoritária do espinélio da ferrita Ni-Zn, porém com discretos traços de óxido de zinco (ZnO) e intensidade e largura basal dos picos de difração semelhantes, indicando uma mesma cristalinidade e tamanho de cristalito muito próximo.

Comparando os resultados obtidos nesta pesquisa com os resultados de outros pesquisadores pode-se verificar a viabilidade e qualidade deste método em relação a outros métodos de síntese química. Jalaly et al., (2009), sintetizou amostras de ferrita Ni-Zn, por moagem de alta energia, após 60 horas de tempo de moagem foi possível obter a fase de ferrita, porém, não monofásica, pois foram relatados traços da fase secundária de Fe_2O_3 sugerindo que o óxido não foi completamente consumido na síntese. Moeen et al., (2010), obteve ferrita Ni-Zn pelo método Pechini com 4 tratamentos térmicos (400, 600, 800 e 1000° C, por 1 hora), para aplicações em pigmentos, obteve a ferrita cristalina e monofásica só a partir de 600° C.

Wang et al., (2008) obtiveram nanopartículas de ferrita Ni-Zn preparadas pela rota de co-precipitação, o produto obtido foi monofásico, porém para que o produto obtido se apresenta cristalino foi necessário o aumento da temperatura de calcinação de 500 para 700° C, e a partir desta temperatura foi observado que o alargamento dos picos diminuiu, o que indica o crescimento do tamanho de cristalito, e aumento da cristalinidade. Thakur et al., (2009), sintetizaram ferritas Ni-Zn ($\text{Ni}_{0,58}\text{Zn}_{0,42}\text{Fe}_2\text{O}_4$) pela técnica de micela reversa com diferentes valores de pH ($\geq 9,6$; 9,6; 10,96 e 11,40) para a reação álcali-precipitante. A

difração de raios X revelou a fase ferrita Ni-Zn bem definida, porém o aumento do valor de pH, $\leq 9,6$, impede a formação da fase pura resultando na formação parcial de Fe_2O_3 .

Figura 11. Difratoograma de raios X das amostras reproduzidas por reação de combustão P5b, P5c, P5d, P5e, P5f e P5m.



Estes resultados relativos ao uso de métodos mais comuns para obtenção de ferritas Ni-Zn, mostrados por outros pesquisadores indicam a facilidade da síntese por reação de combustão e sua viabilidade técnica e científica.

Na Tabela 5 são apresentados o tamanho de cristalito referente ao pico principal (d_{311}), a cristalinidade, parâmetro de rede e volume da célula das amostras reproduzidas.

Tabela 5 – Tamanho de cristalito, cristalinidade, parâmetro de rede e volume da célula das amostras reproduzidas.

Amostra	Tamanho de Cristalito (nm)	Cristalinidade (%)	Parâmetros de rede (Å)	Volume da célula (Å ³)
P5b	21	59,5	8.4009	592.90
P5c	25	76,3	8.3943	591.50
P5d	33	70,7	8.3934	591.31
P5e	38	72,2	8.3951	591.66
P5f	28	61,3	8.3944	591.52
P5m	34	72,0	8.3944	591.51

Volume de célula teórico (Å³): 589.05, Parâmetros de rede (Å): 8.3827.

De acordo com os dados da Tabela 5 observam-se valores bem próximos de tamanho de cristalito calculado para as cinco amostras reproduzidas, variando de 21 a 38 nm, sendo a amostra resultante da mistura das amostras reproduzidas (P5m), com tamanho de cristalito de 34 nm. Isso indica a homogeneidade das amostras resultantes da reação de combustão, pois o valor do tamanho de cristalito calculado para a mistura foi próximo ao valor da média do tamanho de cristalito das demais amostras obtidas, ou seja, o valor da média do tamanho de cristalito das amostras foi de 29 nm. Este resultados foram próximos aos resultados obtidos por Jiang et al. (2011), que sintetizou Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄, pelo método citrato-gel, e calcinou os pós resultantes em 4 temperaturas (400, 500, 600 e 700° C), com valores de tamanho de cristalito variando de 14 a 45 nm. Isto mostra que foi possível a obtenção de resultados com valores próximos aos apresentados pelo autor citado, sem calcinação.

Os dados de cristalinidade das amostras resultantes da combustão, também foram bem próximos uns dos outros, bem como a cristalinidade da amostra P5m que foi 72,0% próxima a média da cristalinidade obtida para as cinco amostras sintetizadas que foi 68,0%.

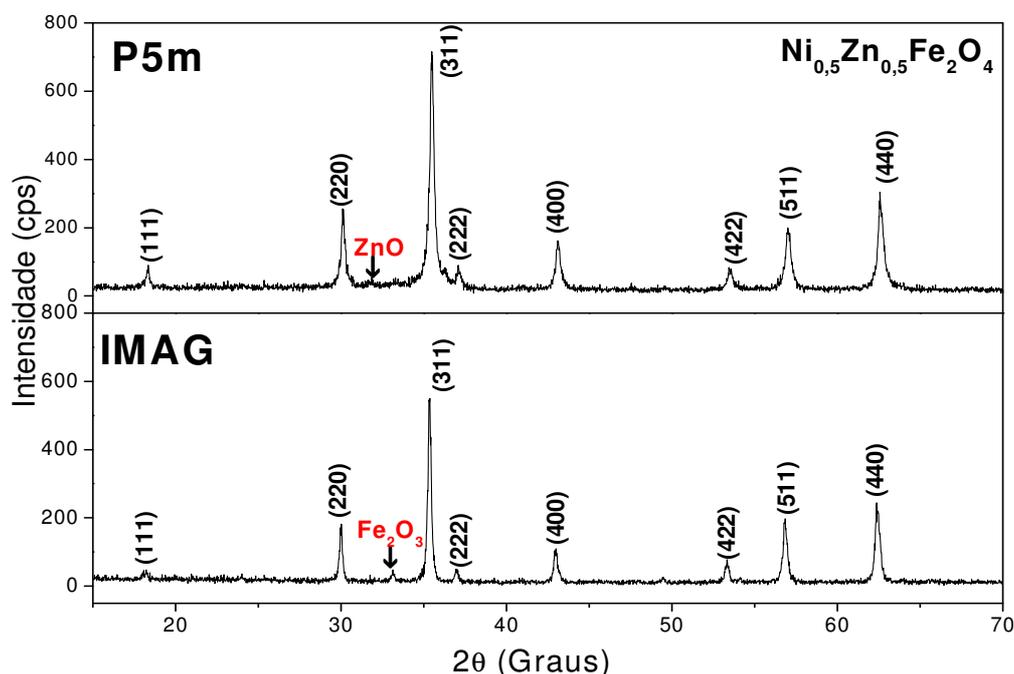
Analisando-se os parâmetros de rede apresentados na Tabela 5, verifica-se que ocorreu uma pequena variação aumentando entre 0,12 a 0,21% em comparação ao valor de parâmetro de rede teórico, e resultando num valor

médio de 8.3956 Å, o que equivale a aproximadamente 0,15% maior que o valor de parâmetro de rede teórico. Foi possível constatar que a célula unitária permaneceu com simetria cúbica e que ocorreu um leve aumento no parâmetro de rede causando conseqüentemente um aumento no volume da célula. Isto é, o valor médio do volume da célula, foi de aproximadamente $591,77\text{\AA}^3$, o que teve um aumento de 0,46% em relação ao volume de célula teórico.

Para avaliar melhor a reprodutibilidade e qualidade do produto sintetizado por reação de combustão foi realizado um estudo comparativo da amostra obtida por reação de combustão (P5m) e a amostra comercial que foi obtida pelo método de síntese convencional e fornecida pela Indústria e Comércio de Componentes Eletrônicos Ltda – IMAG.

Na Figura 12 encontram-se os difratogramas de raios X da amostra reproduzida e da amostra comercial (P5m e IMAG).

Figura 12. Difratogramas de raios X da amostra reproduzida e da amostra comercial.



A amostra reproduzida apresentou traços de fase secundária do óxido de zinco (ZnO), como mencionado nos difratogramas anteriores, enquanto a amostra comercial (IMAG) apresenta traços de segunda fase de hematita (Fe_3O_2), como pode ser observado por meio do pico em $2\theta = 33,10^\circ$, provavelmente proveniente da contaminação do recipiente em que é realizado

a moagem dos óxidos (BRITO, 2007). Ambas as amostras apresentam todos os picos correspondentes à formação da fase espinélio da ferrita Ni-Zn, cujos difratogramas apresentaram características semelhantes, tanto para a amostra obtida pela síntese por reação de combustão como pelo método de síntese convencional, amostra IMAG. Foi observado que ocorreu uma discreta variação na intensidade dos picos e no grau de cristalinidade das amostras, observado pelo alargamento basal dos picos de difração.

Na Tabela 6 estão expressos os dados de tamanho de cristalito, referente ao pico principal (d_{311}), cristalinidade, parâmetros de rede e volume de célula da amostra reproduzida por reação de combustão (P5m) e da amostra comercial obtida pelo método de síntese convencional (IMAG).

Tabela 6 – Tamanho de cristalito, cristalinidade, parâmetro de rede e volume da célula da amostra reproduzida e da amostra comercial.

Amostra	Tamanho de Cristalito (nm)	Cristalinidade (%)	Parâmetros de rede (Å)	Volume da célula (Å ³)
P5m	34	72,0	8.3944	591.51
IMAG	45	89,0	8.4037	593.48

Volume de célula teórico (Å³): 589.05; Parâmetros de rede (Å): 8.3827

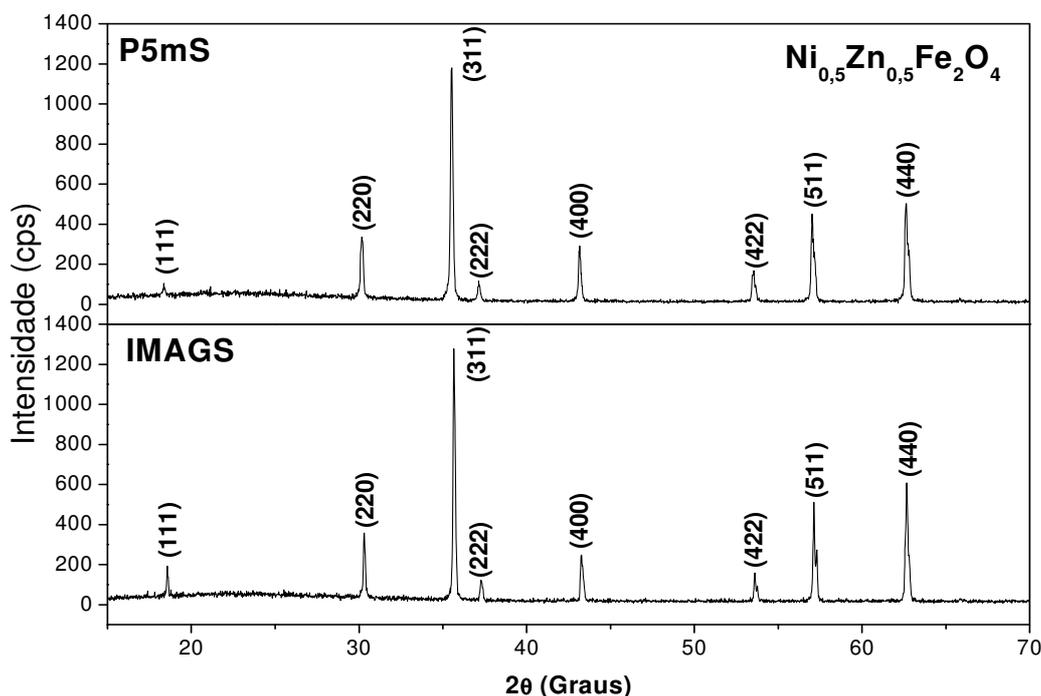
Nota-se que apesar da amostra comercial (IMAG) apresentar uma maior cristalinidade, os valores do tamanho de cristalito calculado são próximos, variando de 34 a 45 nm.

Os valores de parâmetro de rede e volume da célula também são próximos, porém a amostra comercial apresentou valor mais elevado, e divergente aos valores teóricos, ou seja, o valor de parâmetro de rede e volume da célula foram 0,25 e 0,75% maior, enquanto que esses valores para a amostra reproduzida foi 0,14 e 0,42% respectivamente. Isso mostra que a ferrita reproduzida por reação de combustão apresentou parâmetros próximos aos valores teóricos, bem como outros valores encontrados por diversos pesquisadores. Verma et al., (2011), sintetizou ferritas de Ni-Zn, por reação de combustão, mudando a proporção do combustível utilizado na síntese, a glicina, e obteve na proporção 1:1, tamanho de cristalito de 24nm e parâmetro de rede de 8.388Å. Rebrov et al., (2011), também obteve ferrita com

composição $\text{Co}_{2x}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, pelo método sol-gel, e em sua pesquisa obteve a ferrita com $X=0$, que corresponde a composição $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com tamanho de cristalito de 33,4nm e parâmetro de rede de 8.383 Å.

Na Figura 13 encontram-se os difratogramas de raios X das amostras reproduzidas por reação de combustão e amostra comercial, após a sinterização (P5mS e IMAGS) em forno resistivo a 1250°C por 2 horas.

Figura 13. Difratogramas de raios X da amostra reproduzida e da amostra comercial após a sinterização.



Observou-se a presença única da fase cristalina da ferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (JCPDS 52-0278) em ambas as amostras após sinterização. Não é observada a presença de fases secundárias nas amostras, o que mostra que a temperatura de sinterização faz com que as fases secundárias sejam eliminadas.

Na Tabela 7 são apresentados o tamanho de cristalito referente ao pico principal (d_{311}), a cristalinidade, o parâmetro de rede e o volume da célula das amostras reproduzidas por reação de combustão e a amostra comercial após a sinterização (P5mS e IMAGS).

Tabela 7 – Tamanho de cristalito, cristalinidade, parâmetro de rede e volume da célula da amostra reproduzida e da amostra comercial após a sinterização.

Amostra	Tamanho de Cristalito (nm)	Cristalinidade (%)	Parâmetros de rede (Å)	Volume da célula (Å ³)
P5mS	65	89,0	8.3960	591.860
IMAGS	78	95,0	n.d	n.d.

Volume de célula teórico: 589.05(Å³), Parâmetros de rede (Å): 8.3827
n.d. – não determinado.

Observando-se os resultados verifica-se um aumento na cristalinidade da amostra reproduzida por reação de combustão de 72,0 para 89,0%, ou seja, um aumento de 12,2%, enquanto que na amostra comercial ocorreu um aumento de 6,3% sua cristalinidade em comparação a amostra antes da sinterização, passando de 89 para 95%. O tamanho de cristalito de ambas as amostras aumentaram após a sinterização, passando de 45 para 78nm e 34 para 65nm, um aumento de 42 e 48% para as amostra reproduzidas por reação de combustão e a amostra comercial (P5mS e IMAGS), respectivamente. O parâmetro de rede, da amostra comercial após a sinterização (IMAGS) não foi determinado, devido ao software não realizar a análise. O parâmetro de rede da amostra reproduzida por reação de combustão após a sinterização (P5mS) teve um aumento de 0,01%, e o volume de célula de 0,05%, comparando estes valores com os dados teóricos da ficha cristalográfica, observa-se uma variação, isto é, um aumento de 0,15% e de 0,47%, para o parâmetro de rede e volume da célula, respectivamente. Estes valores de parâmetro de rede e volume de célula são idênticos aos valores calculados por Gul et al., (2008) que obteve ferrita Ni-Zn, sintetizadas por co-precipitação e realizou sinterização com temperatura de 600°C por 2 horas.

4.2 Adsorção de Nitrogênio (BET)

Os dados de área superficial, tamanho de partícula e a razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}) das amostras reproduzidas por reação de combustão, estão disponíveis na Tabela 8.

Tabela 8 – Área superficial, tamanho de partícula e razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}), das amostras reproduzidas.

Amostra	Área superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Tamanho de partícula (nm)	(D_{BET}/D_{DRX})
P5b	27,08	41	1,5
P5c	21,21	53	2,5
P5d	20,85	54	2,6
P5e	23,64	47	2,0
P5f	24,67	45	1,8
P5m	23,44	48	2,0

Densidade teórica: $5,361 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Ficha JCPDS 52-0278).

Com base nos resultados, observa-se que todas as amostras obtidas apresentaram valores próximos de área superficial, variando de 20,85 a 27,08 $m^2 \cdot g^{-1}$, cujo valor médio das amostras foi de 23,49 $m^2 \cdot g^{-1}$. Comparando o valor médio com o valor da área superficial da mistura que foi de 23,44 $m^2 \cdot g^{-1}$, verifica-se uma diferença pouco significativa de 0,2%. O valor para o tamanho de partícula calculado a partir dos dados de BET também foram próximos para todas as amostras, variando de 41 a 54 nm com média do tamanho de partícula calculado para as amostras produzidas das cinco reações de 48 nm. Comparando este valor com o valor da mistura (amostra P5m), são iguais a 48 nm. Estes valores são condizentes com os valores encontrado por Hossain e Rahman (2011), que sintetizaram ferritas $Ni_{0,50-x}Cu_xZn_{0,50}Fe_2O_4$ ($x=0,0$; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25), por auto-combustão e a amostra com $x=0,0$ resultou em tamanho de partícula de 46 nm.

A relação D_{BET}/D_{DRX} mostra que todas as amostras da ferrita Ni-Zn reproduzidas possuem valor superior à unidade (1,0) o que indica que as partículas são policristalina (mais de um cristal por partícula), com aproximadamente 2,0 cristais por partícula, na maioria das amostras.

Os dados de área superficial, tamanho de partícula e a razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}) da amostra (P5m) e da amostra comercial obtida pelo método de síntese convencional fornecida pela Indústria

e Comércio de Componentes Eletrônicos Ltda – IMAG, encontram-se descritos na Tabela 9.

Tabela 9 – Área superficial, tamanho de partícula e a razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}), da amostra reproduzida e da amostra comercial.

Amostra	Área superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Tamanho de partícula (nm)	(D_{BET}/D_{DRX})
P5m	23,44	48	2,0
IMAG	1,64	682	15

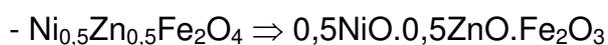
Densidade teórica: $5,361 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Ficha JCPDS 52-0278).

Com base nos resultados expressos na Tabela 7, observa-se que o valor de área superficial e tamanho de partícula são bem distintos comparando os dados da amostra resultante da mistura das amostras reproduzidas por reação de combustão (P5m) e a amostra comercial (IMAG). Este resultado ressalta a característica nanométrica das amostras obtidas por reação de combustão. Por outro lado o valor baixo de área superficial para a amostra comercial (IMAG) se deve a granulometria grosseira de amostras produzidas por método convencional de mistura de óxidos. Isso justifica o alto valor de tamanho de partícula e a baixa área superficial obtida para esta amostra.

4.3 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Na Tabela 10 são expressos os dados de fluorescência de raios X por energia dispersiva das amostras reproduzidas por reação de combustão. Com base nos dados das massas molares de cada componente e o conhecimento dos valores nominais em percentagem dos óxidos individuais da composição da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ calculou-se o valor percentual de cada óxido constituinte da composição.

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



- $0,5NiO = 0,5 \text{ mol} \times (58,71 + 16,00) \text{ g/mol} = 37,355 \text{ g}$
- $0,5ZnO = 0,5 \text{ mol} \times (65,37 + 16,00) \text{ g/mol} = 40,685 \text{ g}$

- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 \text{ mol} \times (2 \times 55,85) + (3 \times 16,00) \text{ g/mol} = \underline{159,700 \text{ g}}$
- Massa total 237,74 g

2º - Calculou-se o valor percentual de cada óxido da composição da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pela expressão (A.1):

$$\% XO = \frac{Mx}{Mt} \times 100 \quad (13)$$

em que:

$XO \rightarrow$ composto óxido;

$Mx \rightarrow$ massa do composto óxido;

$Mt \rightarrow$ massa total da composição.

Obtendo-se os seguintes resultados:

- $\text{NiO} = 15,7\%$
- $\text{ZnO} = 17,1\%$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 67,2\%$

Tabela 10 – Composição química das amostras reproduzidas de ferrita Ni-Zn.

Amostra	Composição (wt%)		
	NiO	ZnO	Fe ₂ O ₃
P5b	16,56	14,84	68,60
P5c	16,38	14,92	68,70
P5d	16,10	14,60	69,30
P5e	16,34	15,20	68,46
P5f	16,18	14,38	69,44
P5m	16,57	15,03	68,40
Valores Teóricos	15,7	17,1	67,2

Observou-se um pequeno aumento na quantidade composicional dos óxidos de níquel e de ferro, e conseqüentemente a redução do óxido de zinco. Este resultado se deve a análise semi-quantitativa que realiza um balanço estequiométrico dos óxidos durante as análises, sendo assim a medida que um

aumenta o outro automaticamente reduz conduzindo ao total de óxidos de 100%.

Comparando os dados de todas as amostras resultantes da síntese, não foi verificada variação significativa nos valores de cada óxido da composição. Este mesmo comportamento foi observado para amostra resultante da mistura das cinco amostras produzidas por combustão.

Na Tabela 11 são expressos os dados de fluorescência de raios X por energia dispersiva, da amostra reproduzida por reação de combustão (P5m) e da amostra comercial (IMAG).

Tabela 11 – Composição química da amostra reproduzida e da amostra comercial.

Amostra	Composição (wt%)		
	NiO	ZnO	Fe ₂ O ₃
P5m	16,57	15,03	68,40
IMAG*	9,06	15,25	70,25
Valores Teóricos	15,7	17,1	67,2

* Impurezas: CuO, MnO, Al₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃ (5,44).

A partir dos dados expressos é possível verificar que a amostra comercial, possui uma quantidade expressiva de impurezas, isso é motivado pelo método de síntese convencional, que favorece a contaminação do produto final, causado pelo moinho de bolas causando a contaminação por outros materiais indesejados que se encontram impregnados nas bolas dos moinhos.

Além das impurezas apresentada pela amostra comercial (IMAG), também nota-se que a quantidade de óxido de níquel (NiO) e o óxido de zinco (ZnO) estão 42,3 e 11% abaixo do valor teórico calculado, porém a quantidade de óxido de ferro (Fe₂O₃), é 4,3% mais elevada que o valor teórico calculado, isso é um provável indicio de presença das impurezas que possivelmente podem ser originadas das matérias-primas utilizadas para obtenção do produto ou pela moagem durante o processamento, além da presença da fase secundária da hematita (Fe₂O₃).

Como a análise é comparativa entre os óxidos presentes na amostra é esperado que um considerável teor de impurezas altere o balanço

estequiométrico dos demais óxidos presentes na amostra. Comparando os dados da amostra da mistura resultantes da síntese por combustão (P5m) com os dados teóricos calculados, verifica-se que não ocorreu variação expressiva nos valores dos óxidos da composição, mostrando que estes resultados estão coerentes com os cálculos estimados para a composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Isto é um indicativo que a síntese possibilita um maior controle da pureza e da estequiometria do material produzido, visto que os precursores utilizados apresentam pureza acima de 98% PA.

Na Tabela 12 são expressos os dados de fluorescência de raios X por energia dispersiva, das amostras após a sinterização (P5mS e IMAGS).

Tabela 12 – Composição química da amostra reproduzida e da amostra comercial após a sinterização (P5mS e IMAGS).

Amostra	Composição (wt%)		
	NiO	ZnO	Fe ₂ O ₃
P5mS	18,04	12,48	69,46
IMAGS*	9,22	13,83	70,87
Valores Teóricos	15,7	17,1	67,2

* Impurezas: CuO, MnO, Al₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃.(6,06)

Após sinterização, a amostra comercial (IMAGS) apresentou praticamente o mesmo teor de óxidos, indicando que a sinterização não alterou as características da amostra comercial (IMAGS) enquanto que para a amostra produzida por reação de combustão não foi observado variação do óxido de ferro (Fe₂O₃), porém ocorreu um aumento na quantidade de óxido de níquel e uma redução do óxido de zinco após a sinterização da amostra.

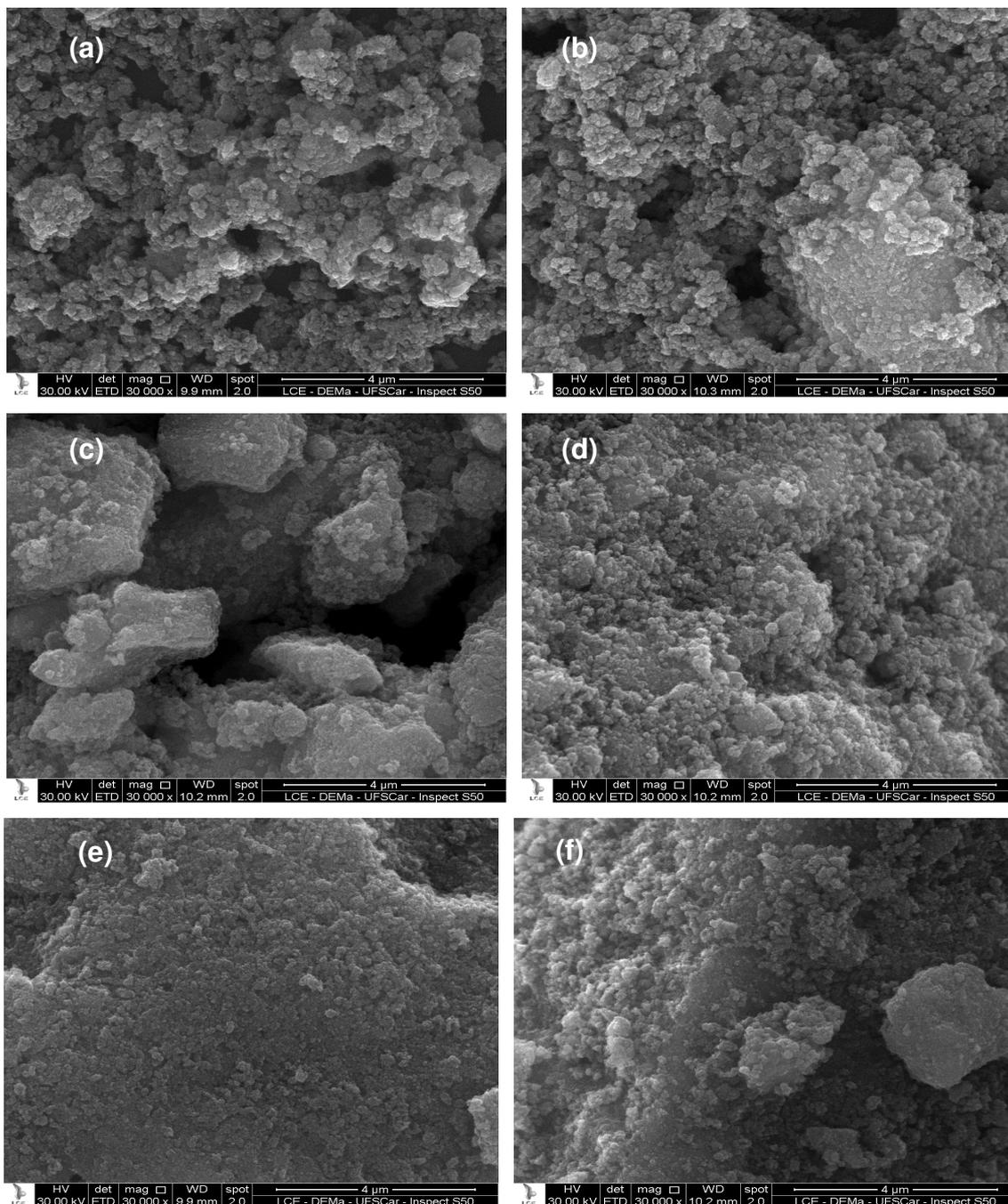
4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 14 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das amostras da ferrita Ni-Zn, resultantes da síntese por reação de combustão.

Observa-se por meio das micrografias que todas as amostras resultantes da síntese por reação de combustão, possuem uma morfologia homogênea, constituída de aglomerados porosos, não densos, o que os

caracteriza como aglomerados moles, ou seja, de fácil desaglomeração. Estes aglomerados são formados por partícula de formatos aproximadamente esféricos.

Figura 14. Micrografia eletrônica de varredura das amostras reproduzidas da síntese por reação de combustão: (a) P5b, (b) P5c, (c) P5d, (d) P5e, (e) P5f e (f) P5m.

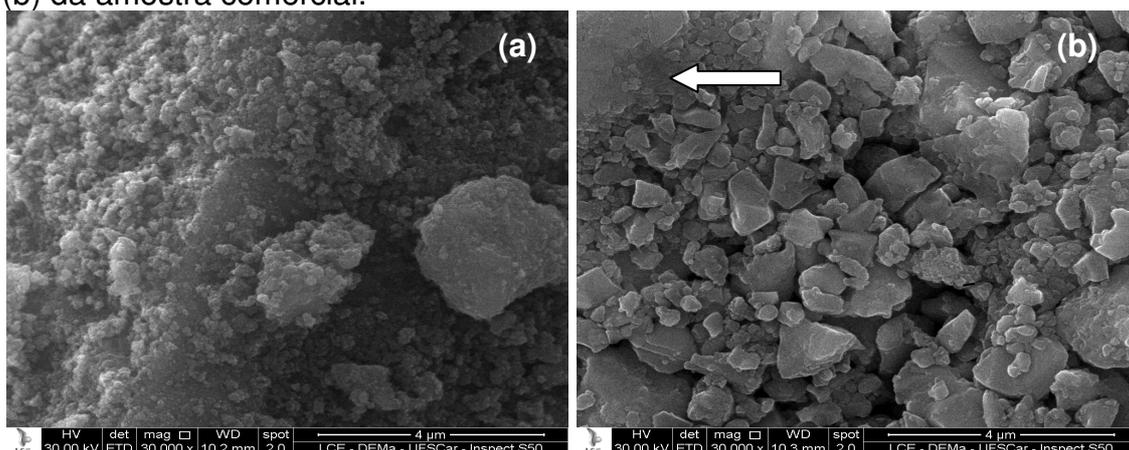


As amostras apresentam porosidade entre os aglomerados, o que indica que a quantidade de gases exalada durante a síntese foi relativamente baixa e

que mesmo sendo diferente para o tipo de recipiente utilizado (em função da geometria), não interferiu na morfologia dos produtos, levando a formação de partículas ligadas fracamente. A amostra resultante da mistura das demais amostras reproduzidas (P5m) apresentam o mesmo comportamento das demais amostras. Kooti e Sedeh (2012), que obtiveram MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 e $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por reação de combustão em forno de micro-ondas, as amostras apresentaram morfologia semelhante, mostrando a presença de espaços vazios e poros nas amostras, o que pode ser atribuído à libertação de grandes quantidades de gás durante o processo de combustão.

Na Figura 15 encontra-se apresentada a morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), da amostra reproduzida por reação de combustão (P5m) e da amostra comercial (IMAG).

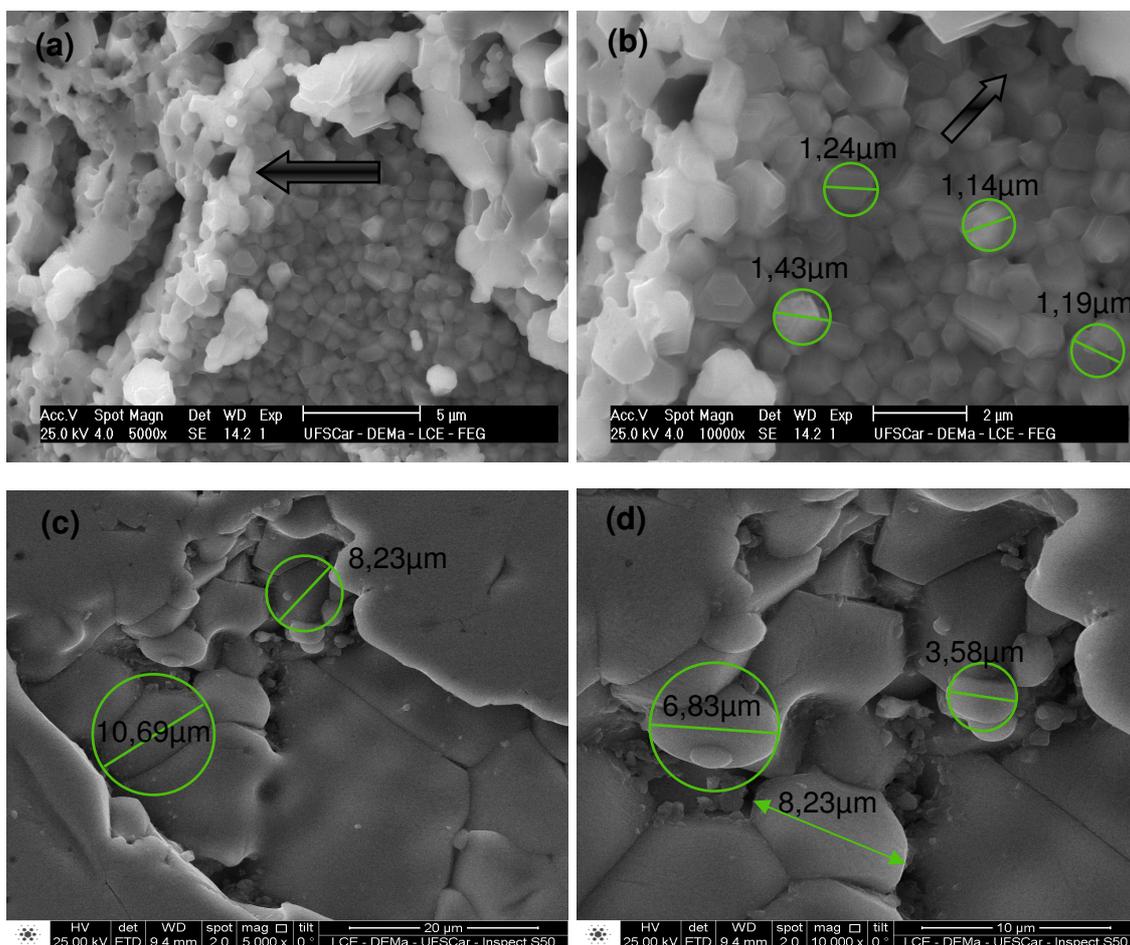
Figura 15. Micrografia eletrônica de varredura: (a) da amostra reproduzida e (b) da amostra comercial.



As micrografias da amostra reproduzida (P5m) e da amostra comercial (IMAG) possuem características distintas, ou seja, diferentes formatos e tamanhos. A amostra comercial (IMAG) apresentou morfologia com partículas no formato de placas irregulares e outras de formato esférico, apresentando partículas com tamanhos variados, com uma larga distribuição no tamanho das partículas quando comparado com a amostra reproduzida por reação de combustão. A amostra comercial é aparentemente densa e com indício de pré-sinterização (indicada pela seta na micrografia), com partículas de grandeza superior a 100nm.

Na Figura 16 estão apresentadas as micrografias da amostra reproduzida por reação de combustão e da amostra comercial após a sinterização, com aumento de 5.000 e 10.000x.

Figura 16. Micrografia eletrônica de varredura da amostra reproduzida (a) 5.000x (b) 10.000x e da amostra comercial (c) 5.000x (d) 10.000x após a sinterização.



A microestrutura da amostra reproduzida por reação de combustão após a sinterização (P5mS) apresenta forma hexagonal bem definida, com tamanho médio de grão de $1,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$ (Figura 18b). Observa-se uma microestrutura homogênea com uma estreita distribuição de tamanho de grãos e porosidade intergranular. A amostra comercial após a sinterização (IMAGS) possui microestrutura heterogênea com formato de grãos irregulares, com tamanho variando entre aproximadamente 3,5 e 10 μm , observado na micrografia que dispõem de grãos definidos. Observou-se também uma larga distribuição de

grãos, com tamanhos indeterminados devido não ser possível definir os contornos dos grãos. A discrepância do tamanho médio das partículas ocorre em função da análise, por ser uma análise pontual de uma determinada região da amostra revelando por esse motivo uma pequena parte de todos os tamanhos de partículas. Não foi observada porosidade intergranular na amostra IMAGS. Qinghui et al., (2012) reportaram em sua pesquisa, em que avaliaram a sinterização de ferritas NiCuZn em micro-ondas em diferentes temperaturas (820°C, 870°C, 920°C e 970°C) por 30 minutos. Os autores observaram que a amostra sinterizada a 970°C, os grãos obtidos necessitam de mais energia para crescer e o tamanho de grão atingiu cerca de 5-10 µm, valores semelhantes a amostra comercial da ferrita de Ni-Zn após a sinterização (IMAGS).

4.5 Determinação de Densidade

Na Tabela 13 são apresentados os resultados de densidade a verde (D_V), densidade geométrica (D_g), densidade aparente (D_a), porosidade aparente (P_a) e suas respectivas densidades relativas (D_V/D_t) para as amostras reproduzida por reação de combustão (P5mS) e a amostra comercial (IMAGS) referentes ao sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sinterizada em forno convencional.

Tabela 13 – Características físicas da amostra reproduzida por reação de combustão e a amostra comercial após sinterização (P5mS e IMAGS).

Amostra	D_V (g·cm ⁻³)	D_V/D_t (%)	D_g (g·cm ⁻³)	D_g/D_t (%)	D_a (g·cm ⁻³)	D_a/D_t (%)	P_a (%)
P5mS	2,72	51	3,51	65	4,08	76	21,38
IMAGS	3,27	61	4,47	83	5,03	94	1,08

Densidade Teórica (D_t) = 5,361 g/cm³ (JCPDS 52-0278)

De acordo com os resultados da Tabela 13, verificou-se que os valores de densidade a verde variaram expressivamente, a densidade a verde da amostra comercial (IMAG) foi 16,8% maior que a densidade a verde da amostra reproduzida por reação de combustão (P5m). Este valor se deve a morfologia da amostra reproduzida por reação de combustão, que possui partículas menores e mais finas além da maior porosidade entre as partículas que

contribuiu na compactação da amostra. Os valores de densidade a verde relativa para ambas as amostras foram superiores a 50%, o que indicou uma boa compactação das mesmas. Este resultado é justificado devido a ambas as amostras serem formadas por aglomerados moles e partículas nanométricas e submicrométricas (< 100 nm), isso propicia ao arranjo das partículas de forma adequada favorecendo uma boa densidade a verde.

A densidade geométrica da amostra de ferrita comercial verificada após a sinterização (IMAGS) foi 21,5% superior a amostra resultante da combustão (P5mS), este fato é consequência da ausência de falhas na fase de compactação, pois, durante a compactação a amostra IMAG que possui aglomerados que são quebrados facilitando o rearranjo das partículas, eliminando a porosidade e aumentando a densidade de compactação. Este fato também influencia durante a sinterização, quando ocorre a difusão das partículas que contribuem no crescimento mais acentuado de grão. A densidade aparente da amostra de ferrita Ni-Zn comercial (IMAGS) após sinterização foi a mais próxima da densidade teórica da ferrita Ni-Zn (ficha cristalográfica JCPDS 52-0278 – $D_t = 5,361$ g/cm³). Ismail et al. (2012) obtiveram ferrita Ni-Zn por moagem de óxidos sinterizada a 800°C, em tempos de 1, 5, 10, 20, 30, 40 e 96 horas, apresentaram densidade geométricas variando de 4,51 a 4,92 g·cm⁻³, pode ser possível que a densificação seja associada com o arranjo das partículas primárias, que foi, seguido por difusão de rede.

Os baixos valores de densidade encontrados para a amostra reproduzida por combustão podem ser justificados por fatores macroscópicos que influenciam na densidade da amostra, tais como: porosidade, trincas e outras falhas advindas na sinterização em que o processo de retração volumétrica não seja uniforme. Porém, estes resultados da amostra comercial e da amostra resultante da síntese são superiores ao de outros pesquisadores. Slatineanu et al. (2011) obtiveram ferritas $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) sintetizados através do método sol-gel de auto-combustão usando ácido tartárico como agente de complexação de combustão, as amostras apresentaram densidade geométrica entre 2.393 a 3.818 g·cm⁻³, em que pode atribuir estes resultados ao tamanho de partícula da amostra. O processo de densificação é influenciado pelo

tamanho das partículas do material de partida, tendo baixos valores de porosidade e partículas de tamanho pequenas.

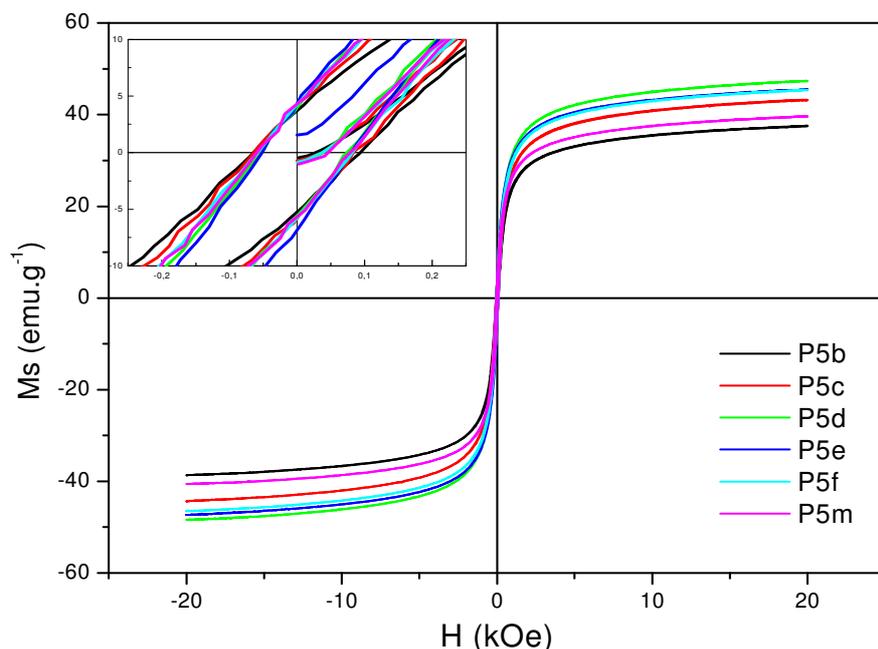
O resultado de porosidade aparente da amostra de ferrita comercial (IMAGS) indica que o material após a sinterização é praticamente isento de trincas, falhas e porosidade. A porosidade aparente da amostra resultante da combustão foi de 21,38%, indicativo de que não ocorreu a eliminação dos poros interpartícula, e a presença de trincas pode ocasionar estes valores.

4.6 Histereses Magnéticas

Na Figura 19 encontra-se apresentado a dependência da magnetização M em função do campo magnético aplicado H para as amostras resultantes da síntese por reação de combustão, e a misturas destas amostras. Por meio das curvas foi possível determinar os valores de parâmetros magnéticos, como: campo coercitivo (H_c), magnetização remanente (M_r) e magnetização de saturação (M_s). As perdas magnéticas foram estimadas a partir da medição da área (WB) da curva de histerese ($M \times H$).

Observando as curvas de histereses da Figuras 17 pode-se verificar que as amostras de ferrita Ni-Zn reproduzidas apresentam curvas de histerese com características magnéticas de materiais magnéticos moles, devido aos valores de magnetização remanente (M_r) e coercividade (H_c) pequenos, porém diferentes de zero, mostrando assim, a formação completa do ciclo histerese magnética estreito. Em geral, um material com uma coercividade maior que 10^4 A/m é duro, e um outro que tenha coercividade menor que 500 A/m é mole (SINNECKER, 2000). Analisando o comportamento de todas as sínteses, verifica-se a reprodutibilidade do material, visto que todas as reações levaram a amostras com características muito semelhantes. Além do mais, observa-se que a mistura das amostras reproduzidas por reação de combustão (P5m), apresentou uma curva de histerese intercalada entre as demais amostras, indicando mais uma vez a reprodutibilidade nas propriedades do material sintetizado por reação de combustão em larga escala.

Figura 17. Curvas de histerese ($M \times H$) das amostras reproduzidas por reação de combustão.



Na Tabela 14 estão os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação, magnetização remanescente, campo coercivo e perdas por histerese) calculados a partir da curva de histerese das amostras da ferrita Ni-Zn, resultantes da síntese por reação de combustão.

Tabela 14 – Parâmetros de histerese das amostras de ferrita Ni-Zn sintetizadas.

Amostra	M_s ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$)	M_r ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$)	H_c (kOe)	W_b ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1} \times \text{kOe}$)
P5b	37	4	0,093	666
P5c	43	4	0,082	768
P5d	47	4	0,074	847
P5e	45	4	0,081	816
P5f	45	4	0,082	809
P5m	40	4	0,080	709

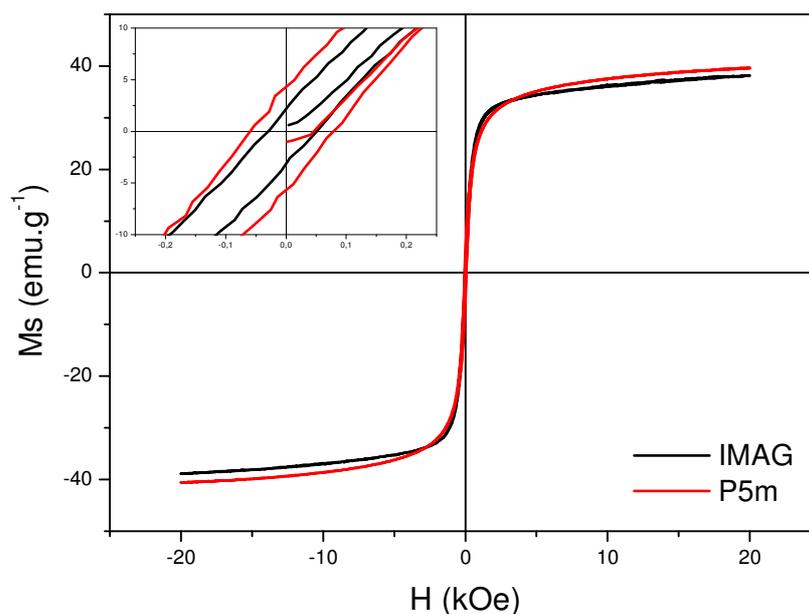
Com base nos parâmetros de histerese descritos na Tabela 14, foi possível observar-se que a magnetização de saturação de todas as amostras

reproduzidas não teve alterações expressivas, variando de 37 a 47 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$. Isso mostra que as características magnéticas permaneceram próximas em todas as amostras sintetizadas apresentando boa reprodutibilidade, e a amostra resultante da mistura das demais (P5m) apresentou valor de magnetização de saturação bem próximo a média das demais, que foi de 44 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$. Os valores de magnetização remanente foram semelhantes, quanto os valores de campo coercivo também foram próximos não ocorrendo divergência, com uma média de 0,082 kOe, próximo ao valor da amostra resultante da mistura e dentro da margens das demais amostras.

Observando os resultados obtidos, esses foram semelhantes aos valores reportados em outras pesquisas, como por exemplo, no trabalho reportado por Li et al (2010) que estudaram a composição $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparada pelo método de coprecipitação, e calcinado a 700°C durante 2h, os autores observaram que o material apresentou magnetização de saturação máxima de $45.3 \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, coercividade de 70.2 Oe (0,070 kOe) e magnetização remanente de $8.0 \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Na Figura 18 encontra-se apresentada a dependência da magnetização M em função do campo magnético aplicado H , da amostra reproduzida por reação de combustão (P5m) e da amostra comercial (IMAG).

Figura 18. Curvas de histerese ($M \times H$) das amostras de ferrita Ni-Zn reproduzida e da amostra comercial.



Por meio das curvas de histerese ($M \times H$), foi possível verificar que tanto da amostra reproduzida por reação de combustão (P5m) quanto da amostra comercial (IMAG), apresentam comportamento de materiais magnéticos moles (baixo campo coercitivo, baixa perda por histerese e valores de magnetização elevados). Comparando as amostras entre si, verifica-se que a amostra reproduzida por reação de combustão (P5m) apresenta uma saturação um pouco superior a amostra comercial (IMAG), porém o laço da curva de histerese é mais definido na amostra comercial (IMAG).

Na Tabela 15 são expressos os parâmetros magnéticos (campo coercivo, magnetização de saturação, magnetização remanente e perda por histerese) obtidos a partir das curvas $M \times H$ para a amostra reproduzida por reação de combustão (P5m) e a amostra comercial (IMAG).

Tabela 15 – Parâmetros de histerese das amostras reproduzida por reação de combustão e a amostra comercial (P5m e IMAG).

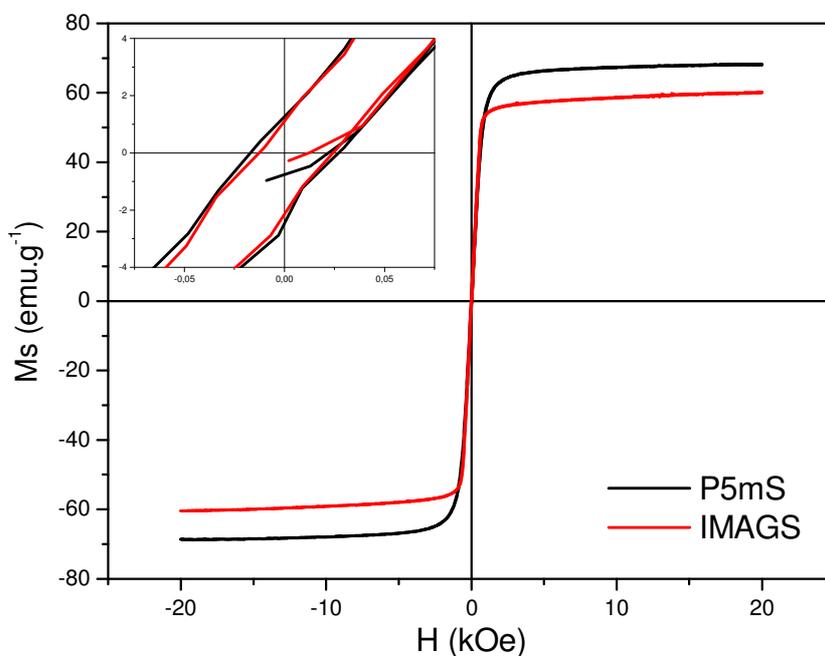
Amostra	M_s ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$)	M_r ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$)	H_c (KOe)	W_b ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1} \times \text{KOe}$)
P5m	40	4	0,080	709
IMAG	38	2	0,029	693

Observou-se que para ambas as amostras avaliadas, a amostra reproduzida por reação de combustão (P5m) e a amostra comercial (IMAG), a magnetização de saturação (M_s) foi praticamente igual. A amostra P5m apresentou uma diferença de 5% a mais no seu valor quando comparado a amostra IMAG. Para a magnetização remanente M_r , e o campo coercivo H_c , observou-se que os valores tiveram uma variação de 49,5 e 63,7%, respectivamente. Em relação a perda por histerese, foi possível verificar uma diferença de 2,17% a mais da amostra comercial em relação a amostra resultante da mistura das amostras reproduzidas por reação de combustão. De modo geral, percebe-se que a amostra sintetizada apresenta características adequadas para uso como dispositivos magnéticos moles.

Na Figura 19 encontra-se apresentada a dependência da magnetização M em função do campo magnético aplicado H da amostra reproduzida por

reação de combustão e da amostra comercial após a sinterização (P5mS e IMAGS).

Figura 19. Curvas de histerese ($M \times H$) das amostras de ferrita Ni-Zn reproduzida por reação de combustão e da amostra comercial após a sinterização.



Analisando a Figura 19, é possível verificar que tanto a amostra reproduzida por reação de combustão e a amostra comercial ambas após a sinterização, continuam apresentando um comportamento de materiais magnéticos moles, com ressalva para amostra P5mS que apresentou um aumento maior na magnetização de saturação quando comparado a amostra comercial (IMAGS).

Por meio dessas curvas 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).

Na Tabela 14 são expressos os parâmetros magnéticos obtidos a partir das curvas $M \times H$ para a amostra reproduzida por reação de combustão e a amostra comercial após a sinterização (P5mS e IMAGS).

Tabela 14 – Parâmetros de histerese da amostra reproduzida por reação de combustão e a amostra comercial após sinterização (P5mS e IMAGS).

Amostra	Ms (emu·g⁻¹)	Mr (emu·g⁻¹)	Hc (KOe)	Wb (emu·g⁻¹ x KOe)
P5mS	68	1,3	0,016	1293
IMAGS	60	1,3	0,012	1139

Por meio dos dados expressos na Tabela 14, foi possível observar que a magnetização de saturação para ambas as amostras sofreu alteração significativa, um considerável aumento na magnetização de saturação de 40 para 68 emu·g⁻¹ (41,2%) para a amostra P5mS e de 38 para 60 emu·g⁻¹ (36,7%) para a amostra IMAGS. Nas duas amostras ocorreu uma redução na magnetização remanente (67,5% e 35,0%, respectivamente), porém, a amostra P5mS apresentou uma redução maior comparado com a amostra IMAGS, o mesmo comportamento foi observado para o valor de campo coercivo que sofreram uma redução de 80,0% e 58,6% para a P5mS e IMAGS, respectivamente, com isso ocorreu um aumento do laço da histerese que culminou no aumento das perdas em 45,6% e 39,1%. O aumento das perdas se deve a microestrutura irregular apresentada que colaboram para as perdas relativamente altas, pois sabe-se que os melhores valores são obtidos em ferritas com microestrutura homogênea, bem densificada (baixa porosidade) e que apresentem grãos grandes e bem formados (BEJI et al., 2010).

Os resultados magnéticos estão em concordância com a morfologia, pois é através do controle da espessura e tamanho de contornos de grão que é possível controlar os mecanismos de perdas e a alta permeabilidade. O tamanho, a porosidade e a fase da fronteira do grão (contorno de grão) influenciam também a estrutura de domínio, largura e mobilidade dessas paredes. A magnetização e a permeabilidade aumentam pela facilidade do deslocamento reversível da parede de domínios, e para que ocorra esse deslocamento, é necessário que a energia do campo externo aplicado seja maior que a energia de fixação da parede. Assim quanto maior for o tamanho de grão, menor será a área de contorno de grão e mais fácil será o deslocamento da parede de domínios; conseqüentemente, maior será a

magnetização. Além do mais, a porosidade intergranular (no contorno de grão) também é indesejável, uma vez que impede o movimento da parede de domínios, comprometendo, portanto, essas propriedades. As perdas por histerese, por sua vez, são menores em ferritas de grãos maiores, devido a dependência da coercividade com o tamanho de grão (COSTA et al., 2005).

Neste caso, mesmo a amostra P5mS apresentando tamanho de grãos 86% inferior e com presença de porosidade intergranular foi observada uma resposta magnética um pouco superior a amostra IMAGS, o que indica que a amostra é promissora necessitando apenas de temperatura e/ou tempo de sinterização maiores para crescimento dos grãos e eliminação da porosidade.

4.7 Resistividade elétrica

Na Tabela 15 são expressos os dados de resistividade elétrica da amostra reproduzida e da amostra comercial após a sinterização.

Tabela 15 – Dados de medidas elétricas da amostra reproduzida e da amostra comercial, após a sinterização.

Amostra	Resistividade ρ ($\Omega.m$)	Permeabilidade inicial μ_i	D(g/cm^3)
P5mS	2,5 $k\Omega.m$	98	3,4
IMAGS	1,0 $M\Omega.m$	600	4,3
Referência*	$\sim 1,0 M\Omega.m$	800 \pm 30%	$\sim 4,3$

* Características de ferritas moles, classe I.

A existência de considerável resistividade não desprezível é indicativo de que o material seja composto por uma estrutura de grãos de caráter metálico e contorno de grão semicondutor ou isolante. O contorno de grão deve evitar a condutividade do material, formando uma barreira potencial, entretanto, a ocorrência de uma condutividade não desprezível indica que esta barreira não é alta em potencial ou que o contorno de grão não seja isolante. Como a amostra P5mS tem elevado número de contornos de grãos deveria ser altamente resistiva, porém, a presença da porosidade intergranular contribuiu para a queda da resistividade comparada com a IMAGS. Vader e Hankare (2012) que obtiveram ferricromita $Zn_{1-x}Ni_xFeCrO_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e

1.0) por método sol-gel, observaram que todas as amostras exibem comportamento semicondutor, não mencionando valores, porém este comportamento pode ser atribuído a alterações na distribuição do cátions, a formação de excesso de íons Fe^{2+} e Ni^{2+} . O aumento da temperatura irá ajudar as cargas presas a serem libertadas e participarem no processo de condução, com o objetivo de diminuir a resistividade. Observou-se, também, que a resistividade diminuiu com a diminuição do teor de zinco. Tem sido relatado que a resistividade de um material policristalino, em geral, aumenta quando o tamanho do grão diminui. Grãos menores implicam em maior número de limites de isolamento de grãos que atuam como barreiras para fluxo de elétrons. Grãos menores também implicam em menor área de contato da superfície grão-a-grão e, portanto, o fluxo de elétrons diminui.

Na temperatura ambiente, os semicondutores possuem resistividade elétrica no intervalo entre $10^2 \Omega\cdot\text{cm}$ a $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$, e os valores intermediários entre bons condutores $10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ e bons isolantes entre $10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$ até $10^{27} \Omega\cdot\text{cm}$.

A resistividade elétrica de um semicondutor pode ser fortemente dependente da temperatura. Dispositivos baseados nas propriedades de semicondutores incluem transistores, retificadores, moduladores, detectores, termistores e foto célula (GONTIJO, 2007).

5 CONCLUSÕES

- A síntese é viável para produção de ferrita Ni-Zn em larga escala laboratorial, visto que a ferrita produzida apresentou-se cristalina e com boa reprodutibilidade
- Após a reprodução de ferrita Ni-Zn ficou evidente a reprodutibilidade da síntese, visto que todas as amostras apresentaram características estruturais e morfológicas semelhantes e a mistura das amostras reproduzidas garantiu a homogeneidade das mesmas.
- As características morfológicas da amostra reproduzida por reação de combustão e da amostra comercial, antes e após a sinterização, foram bem distintas, apresentando tamanhos diferenciados de partículas e de grãos, além da amostra reproduzida apresentar porosidade intergranular antes e após sinterizada.
- As características magnéticas da amostra reproduzida por reação de combustão (P5m) foram semelhantes a amostra de ferrita Ni-Zn comercial (IMAG), apresentando característica de material magnético mole e magnetização de saturação de 40 e 38 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Após a sinterização observou-se aumento na magnetização de saturação com ressalva para amostra P5mS, que apresentou um aumento maior (41.2%) comparado a amostra comercial IMAGS (36,7%).
- A amostra P5mS mesmo apresentando porosidade superior a amostra IMAGS, apresentou densidade relativa acima de 50%, teve resposta magnética um pouco superior a amostra IMAGS, o que indica ser promissora necessitando apenas de mais temperatura para crescimento dos grãos e eliminação da porosidade.
- Os resultados da medida de resistividade estão em concordância com a morfologia, pois a porosidade e o tamanho dos grãos influenciaram nas respostas elétricas da amostra reproduzida por reação de combustão.
- Após a sinterização a amostra reproduzida por reação de combustão (P5mS) apresentou melhorias em suas características, viabilizando a

utilização da ferrita Ni-Zn, reproduzida na aplicação como dispositivos magnéticos moles, por apresentar características semelhantes a ferrita comercial fornecida pela Indústria e Comércio de Componentes Eletrônicos Ltda – IMAG.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar um estudo eletromagnético da ferrita Ni-Zn obtida por reação de combustão, para avaliar a viabilidade na aplicação de diversos dispositivos eletro-eletrônicos.
- ✓ Estudo da síntese de outros sistemas para garantir a viabilidade da técnica de reação de combustão no recipiente com capacidade de 30L.
- ✓ Estudo detalhado do processamento com diferentes métodos de compactação e sinterização de ferritas Ni-Zn, obtidas por reação de combustão em larga escala laboratorial.
- ✓ Estudo a aplicabilidade da ferrita obtida em um determinado dispositivo eletro-eletrônico, a fim de garantir a viabilidade industrial do método e do produto obtido.

7 REFERÊNCIAS

ALVES Jr., C; SILVA, A. G. P. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, v.44, n. 289, 1998.

ANTONIO, S. G. Aplicação do Método de Rietveld na caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ preparado por Reação de Combustão. 2006. 102p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho. Araraquara, SP.

ATIF, M.; NADEEM, M.; GROSSINGER, R.; TURTELLI, R. S. Studies on the magnetic, magnetostrictive and electrical properties of sol–gel synthesized Zn doped nickel ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 509, p. 5720–5724, 2011.

BARROS, T. S. Influência do combustível na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn. 2008, 89p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia, UFCG, Campina Grande, PB.

BARSOUM, M., **Fundamentals of Ceramics**, McGraw Hill, 1997.

BEJI, Z.; SMIRI, L.S.; VAULAY, M.-J.; HERBST, F.; AMMAR, S.; FIÉVET, F. Nanocrystalline $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ films prepared by spray deposition from polyol-mediated sol: Microstructural and magnetic characterization. **Thin Solid Films**. v. 518, p. 2592–2598, 2010.

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

BRAGA, N. C. Uso de ferrite na supressão de EMI saiba como eliminar definitivamente as interferências eletromagnéticas. Disponível em: < <http://www.sabereletronica.com.br/secoes/leitura/1887> > Acesso em: 05 de Maio de 2012.

BRITO, V. L. O. Seleção, Elaboração e Caracterização de Ferritas Ni-Zn para aplicação em Motores de corrente pulsada. 2007. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

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

BUZINARO, M. A. P. Caracterização magnética das cromitas $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$. 2009. 104f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Sergipe, SE.

CALLISTER Jr., W. D. e RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 8ª Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CHEN, D.; MEI, C.-Y.; YAO, L.-H.; JIN, H.-M.; G.-R.; XU, Z.-P. Flash fixation of heavy metals from two industrial wastes into ferrite by microwave hydrothermal co-treatment. **Journal of Hazardous Materials**. v. 192, p.1675– 1682, 2011.

CHIKAZUMI, S. **Physics of Magnetism**, J. Wiley, USA, 1964.

COSENTINO, P. A. S. L. **Efeito de carbetos metálicos na sinterização docarbeto de boro por prensagem a quente**. 2006. 150f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

COSTA, A. C. F. M.; DINIZ, A. P. A.; GAMA, L. F. V.; MENEZES, R. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Propriedades magnéticas e microestruturais de amostras sinterizadas de pós de ferritas Ni-Zn preparadas por diferentes rotas de síntese de combustão. In 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005, São Pedro, SP.

COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics. In: Journal of Nanoscience and Nanotechnology. (Org.). 'Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices'. Estados Unidos: American Scientific Publishers, 2009, v. 5, p. 80-98.

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Nanosize $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders prepared by combustion synthesis, sintering and characterization. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**. v. 14, p. 57-64, 2002.

CRANGLE, J. **The Magnetic Properties of Solids: The Structures and Properties of Solids 6**. London: Edward Arnold, 1977.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Second Edition. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

DINIZ, V. C. S.; VIEIRA, D. A.; SOUZA, J. P. L. P.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Sinterização via energia de microondas de nanoferritas Ni-Zn para desenvolvimento de dispositivos magnéticos moles. IV Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande (CDROM), PB, 2009.

EARNSHAW, A. Introduction to magnetochemistry. Academic Press Inc., 1968.

FERROELETRICOS – Disponível em <http://www.ferroeletricos.com> > Acesso em: 08 de Maio de 2012

FERROXCUBE – Ferrite cores, bobbins & accessories. **Soft Ferrites Applications**. Disponível em: <www.ferroxcube.com/prod/assets/sfappl.pdf>. Acesso em: 05 de Maio de 2012.

FILHO, A. C. G. **Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de ferritas de níquel-zinco obtidas por reação de combustão**. 2009, 107fl. Dissertação (Mestre em Química) Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.

FU, Y.; CHANG, W.; WANG, H.; LIU, C.; LIN, C. Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanolayer coating on Ni–Cu–Zn ferrite powders for magnetic photocatalyst. **Journal Materials Research**. v. 25, p. 134–140, 2010.

GODOY, A. L. E. **Estudo da influência da adição de polímeros precursores cerâmicos na sinterização de SiC e Al₂O₃**. 2005. 138f. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. SP.

GOMES, J. A.; AZEVEDO, G. M.; DEPEYROT, J.; MESTNIK-FILHO, J.; SILVA, G. J.; TOURINHO, F. A.; PERZYNSKI R. ZnFe₂O₄ nanoparticles for ferrofluids: A combined XANES and XRD study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 323, p. 1203–1206, 2011.

GONTIJO M. R. F. **Investigação das propriedades elétricas e magnéticas no composto BaNb_xFe_{2-x}O₄**. 2007, 127p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais para Engenharia) Universidade Federal de Itajubá, Itajubá – MG

GUL, I. H.; AHMED, W.; MAQSOOD, A.; Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesis by co-precipitation route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 320, p. 270–275, 2008.

GUZDEK, P.; KULAWIK, J.; ZARASKA, K.; BIENKOWSKI, A. NiZnCu ferrite applied for LTCC microinductor. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 322, p. 2897–2901, 2010.

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

HAN, Q. J.; JI, D. H.; TANG, G. D.; LI, Z. Z.; HOU, X.; QI, W. H.; LIU, S. R.; BIAN, R. R. Estimating the cation distributions in the spinel ferrites Cu_{0.5-x}Ni_{0.5}Zn_xFe₂O₄ (0.0≥x≥0.5). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 324, p. 1975–1981, 2012.

HOSSAIN, A. K. M. A.; RAHMAN, M. L.. Enhancement of microstructure and initial permeability due to Cu substitution in Ni_{0.50-x}Cu_xZn_{0.50}Fe₂O₄ ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 323, p. 1954–1962, 2011.

HUA, S.; HUAI-WU, Z.; XIAO-LI, T.; YU-LAN, J. Microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites doped with MnO₂. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. v. 21, p. 109-113, 2011.

HUHEEY, J. E. **Química Inorgânica Princípios de Estrutura y Reactividad**. Editora Harla S.A., 1981.

ISMAIL, I.; HASHIM, M.; MATORI, K. A.; ALIAS, R.; HASSAN, J. Dependence of magnetic properties and microstructure of mechanically alloyed Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ on soaking time. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 324, p. 2463–2470, 2012.

IWAMOTO, W. A. **Estudos das propriedades magnéticas dos filmes finos de GaAs dopado com Mn e Zn_{1-x}Co_xO**. 2007. 98f. Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

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

JALALY, M.; ENAYATI, M. H.; KARIMZADEH, F.; KAMELI, P. Mechanochemical synthesis of nanostructured magnetic Ni–Zn ferrite. **Powder Technology** v. 193, p. 150–153, 2009.

JIANG, C.; LIU, R.; SHEN, X.; ZHU, L.; SONG, Z. Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles and their magnetic properties and adsorption of bovine serum albumin. **Powder Technology** v. 211, p. 90–94, 2011.

KIM, J.-H.; KIM, S.-S. Microwave absorbing properties of Ag-coated Ni–Zn ferrite microspheres prepared by electroless plating. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 509, p. 4399–4403, 2011.

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

KLUNG, H.; ALEXANDER, L.; **X-ray diffraction procedures**. New York: Wiley. p.491.1962.

KOOTI, M. e SEDEH, A. N. Glycine-assisted fabrication of zinc and manganese ferrite nanoparticles. **Scientia Iranica**. v. 19, n. 3, p. 930–933, 2012.

KOPFSTAD, P. Electrochemical transport defect - Dependent processes. In: Kopfetad, P.; **Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductive in binary metal oxides**, Wiley, USA, chapter 6, 1972.

LEE, J. D. **Química Inorgânica**, Quarta Edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA., 1997.

LI, Q.; WANG, Y.; CHANG, C. Study of Cu, Co, Mn and La doped NiZn ferrite nanorods synthesized by the coprecipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 505, p. 523–526, 2010.

LIU, Y.-C.; FU, Y.-P. Magnetic and catalytic properties of copper ferrite nanopowders prepared by a microwave-induced combustion process. **Ceramics International** v. 36, p. 1597–1601, 2010.

LOPÉZ, J.; GONZÁLEZ-BAHAMÓN, L. F.; PRADO, J.; CAICEDO, J. C.; ZAMBRANO, G.; GÓMEZ, M. E.; ESTEVE, J.; PRIETO, P. Study of magnetic and structural properties of ferrofluids based on cobalt–zinc ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.324, p. 394–402, 2012.

LOUER, D.; ROISNEL, T.; **DICVOL91 for Windows**. Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.

MARINS, S. S. **Síntese de Ferrita de Manganês e Zinco por Moagem Quimicamente Assistida**. 2005, 154 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

MOEEN, S. J.; VAEZI, M. R.; YOUSEFI, A. A. Chemical Synthesis of Nano-Crystalline Nickel-Zinc Ferrite as a Magnetic Pigment. **Progress in Color, Colorants and Coatings** v. 3, p. 9-17, 2010.

MOHIT, K.; ROUT, S. K.; PARIDA, S.; SINGH, G. P.; SHARMA, S. K.; PRADHAN, S. K.; KIM, ILL W. Structural, optical and dielectric studies of $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ prepared by auto combustion route. **Physica B**. v. 407, p. 935–942, 2012.

MOURA, A. E. G. **Síntese, sinterização e caracterização de ferritas a base de Ni-Zn**. 2008, 105f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN.

NOVAK, M. A. **Introdução ao magnetismo**. Palestra da II Escola Brasileira de Magnetismo, IF-UFRJ, 2004.

OLHERO, S. M.; SOMAD, D.; AMARAL, V. S.; BUTTON, T. W.; ALVES, F. J.; FERREIRA, J. M. F. Co-precipitation of a Ni–Zn ferrite precursor powder: Effects of heat treatment conditions and deagglomeration on the structure and magnetic properties. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 32, p. 2469–2476, 2012.

OTHMER, K.; “Magnetic Materials”, **Enciclopedia of Chemical Technology**, John Wiley & Sons, Inc., Interscience, v 12, p. 737-771, 1983.

OWENS, C.D. A Survey of the Properties and Applications of Ferrites below Microwave Frequencies. **Proceedings of the IRE**. vol. 44, p.1234-1248, 2007

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades**. Hemus Editora Limitada, São Paulo, 343 pg., 2000.

PAULO, E. G. **Síntese e caracterização de ferrita de níquel e zinco nanocristalina por combustão, para aplicação em compósito elastomérico absorvedor de microondas**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

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

PINHO L. C. A. B. **Materiais Magnéticos e suas Aplicações**. 2009. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Electrotécnica e de Computadores Major Energia) Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.

QINGHUI, Y.; HUAIWU, Z.; YINGLI, L.; QIYE, W.; LIJUN, J. Microstructure and magnetic properties of microwave sintered NiCuZn ferrite for application in LTCC devices. **Materials Letters** v. 79, p. 103–105, 2012.

RAGHAVENDER, A. T.; SHIRSATH, S. E.; KUMAR, K. V. Synthesis and study of nanocrystalline Ni–Cu–Zn ferrites prepared by oxalate based precursor method. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 509, p.7004–7008, 2011.

RANE, K. S., VRENKAR, V. M. S., SAWANT, P. Y. Hydrazine method of synthesis of γ -Fe₂O₃ useful in ferrites preparation. Part IV – preparation and characterization of magnesium ferrite, MgFe₂O₄ from γ -Fe₂O₃ obtained from hydrazinated iron oxyhydroxides and iron (II) carboxylato-hydrazinates. **Journal of Materials Science Materials Electronics**, vol. 10, pp. 133-140, 1999.

REBROV, E. V.; GAO, P.; VERHOEVEN, T. M. W. G. M.; SCHOUTEN, J. C.; KLEISMIT, R.; TURGUT, Z.; KOZLOWSKI, G. Structural and magnetic properties of sol–gel Co_{2x}Ni_{0.5-x}Zn_{0.5-x}Fe₂O₄ thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 323, p. 723–729, 2011.

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

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

RIBEIRO, T. G. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe₂O₄ recobertas com quitosana. Estudos da influência da dopagem com Gd³⁺ nas propriedades estruturais e magnéticas**. 2008. 92f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares, SP.

SCHETTINO Jr, M. A. **Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro.** 2009. 162f. Tese (Doutorado em Física) Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, ES.

SCHWARTZ, M. **Handbook of structural ceramics.** New York, USA: 1998. Academic Press Inc.

SHARIFI, I.; SHOKROLLAHI, H.; AMIRI, S. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** n° 324, p. 903–915, 2012.

SILVA, D. O.; SCHOLTER, J. D.; GELESKY, M. A., TEIXEIRA, S. R.; DOS SANTOS, A. C. B.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; DUPOND, J. Catalytic Gas to Liquid Processing via Cobalt Nanoparticles Dispersed in Imidazolium Ionic Liquids. *Chemosuschem.* v.1, n. 4, p. 291-294, 2008.

SINNECKER J. P. Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol. 22, no. 3, Pg. 396 – 405, 2000.

SLATINEANU, T.; IORDAN, A. R.; PALAMARU, M. N.; CALTUN, O. F.; GAFTON, V.; LEONTIE, L. Synthesis and characterization of nanocrystalline Zn ferrites substituted with Ni. **Materials Research Bulletin.** v. 46, p. 1455–1460, 2011.

SUE, K.; AOKI, M.; SATO, T.; NISHIO-HAMANE, D.; KAWASAKI, S.; HAKUTA, Y.; TAKEBAYASHI, Y.; YODA, S.; FURUYA, T.; SATO, T.; HIAKI, T. Continuous hydrothermal synthesis of nickel ferrite nanoparticles using a central collision-type micromixer: effects of temperature, residence time, metal salt molality, and NaOH addition on conversion, particle size, and crystal phase, **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 50, p. 9625–9631, 2011.

SUTKA, A.; MEZINSKIS, G.; LUSIS, A.; STINGACIU, M. Gas sensing properties of Zn-doped p-type nickel ferrite. **Sensors and Actuators B: Chemical** (2012), doi:10.1016/j.snb.2012.04.059.

THAKUR, S.; KATYAL, S. C.; SINGH, M.. Structural and magnetic properties of nano nickel–zinc ferrite synthesized by reverse micelle technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 321, p. 1–7, 2009.

TSUTAOKA, T. Frequency dispersion of complex permeability in Mn-Zn and Ni-Zn spinel ferrites and their composites. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 5, p. 2789-2796, 2003.

VADER, V. T.; HANKARE, P. P. Combustion synthesis of fine particle Zn-Ni ferrichromite by sol-gel method and their electrical properties, **Solid State Sciences**, v. 14, n. 7, p. 885-889, 2012.

VALENZUELA, R. *Review Article* Novel Applications of Ferrites. Hindawi Publishing Corporation Physics Research International. v. 2012, p.1-9, 2012.

VERMA, S.; JOY, P. A.; KURIAN, S. Structural, magnetic and Mossbauer spectral studies of nanocrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite powders. **Journal of Alloys and Compounds** v. 509, p. 8999– 9004, 2011.

VERWEY, E. J. W.; HEILMANN, E. L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures i. cation arrangement in spinels. **Journal of Chemical Physics**, v. 15, n. 4, p. 174-180, 1947.

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Ferrite $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by combustion reaction in a microwave oven using urea and glycine as fuel: Influence of power. Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, CDROM, 2011, p. 1704-1709. Florianópolis, SC, Brazil.

WANG, H.-B.; LIU, J.-H.; LI, W.-F.; WANG, J.-B.; WANG, L.; SONG, L.-J.; YUAN, S.-J.; LI, F.-S. Structural, dynamic magnetic and dielectric properties of $\text{Ni}_{0.15}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite produced by NaOH co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 461, p. 373–377, 2008.

YAMAMURA A. P. G. **Aplicação de nanotecnologia no meio ambiente: biossorvente magnético na remoção de urânio**. (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). 104 fl. 2009. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Autarquia associada à Universidade de São Paulo.

ZHANG, Z. J.; WANG Z. L. CHAKOUMAKOS, B. C.; YIN, J. S. Temperature dependence of cation distribution and oxidation state in magnetic Mn-Fe ferrite nanocrystals. **Journal of American Chemistry Society**, v. 120, n. 8, p. 1800-1804, 1998.

ZHU, X.F.; CHEN, L. F. First-principles study of the electronic and magnetic properties of a Nickel–Zinc ferrite: $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 323, p. 3138–3142, 2011.

ZIALASKO, K. **Obtenção e caracterização do sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$** . 2007. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) Universidade Estadual de Ponta Grossa, PR.

