



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



***Avaliação dos combustíveis uréia e glicina na síntese  
por reação de combustão de ferrita  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$***

**Rafaela Luiz Pereira Santos**

**Orientadora:** Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

**Co-Orientador:** Dr. Clodomiro Alves Júnior

CAMPINA GRANDE – PB

2011

***Avaliação dos combustíveis uréia e glicina na síntese  
por reação de combustão de ferrita  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$***

**Rafaela Luiz Pereira Santos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em cumprimento às exigências necessárias para a obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Co-orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior

CAMPINA GRANDE – PB

2011



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

S237a Santos, Rafaela Luiz Pereira

Avaliação dos Combustíveis Uréia e Glicina na Síntese por Reação de Combustão de Ferrita  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  / Rafaela Luiz Pereira Santos. — Campina Grande, 2011.

127 f.: il. col.

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

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa e Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior

Referências.


1. Combustíveis. 2. Proporção de Diluição. 3. Ferritas Mn-Zn.  
4. Reação de Combustão. I. Título.

CDU 621.43.019(043)

**"AVALIAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS URÉIA E GLICINA NA SÍNTESE POR  
REAÇÃO DE COMBUSTÃO DE FERRITA  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ ".**

**Rafaela Luiz Pereira Santos**

Dissertação Aprovada em 16/05/2011 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



---

Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Orientadora

UAEMa – UFCG

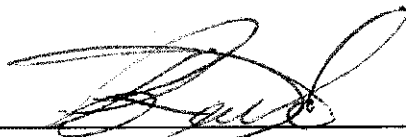


---

Dr<sup>a</sup>. Kaline Melo de Souto Viana

Examinadora Externa

EC&T – UFRN



---

Dr. Luis Reyes Rosales Montero

Examinador Externo

UAEE – UFCG

## AGRADECIMENTOS

À Deus, que em todos os momentos de minha vida esteve presente, mesmo quando tudo parecia distante e impossível.

Aos meus pais, Roberto e Socorro por estarem comigo compartilhando de todos os momentos, e me dando apoio nas horas difíceis. Minhas irmãs, Raquel e Rayane, pelo carinho a mim concedido, ao meu cunhado Hermano, e ao amor de titia, luz da minha casa, Ruthinha.

As amigas, Indianara, Mayane, Alana, Valéria e Jacilene, que me incentivam mesmo a distância, me provando que amizade não é medida pelo tempo em que ela se constitui, mas sim pela intensidade do sentimento.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC), em especial aos mais próximos (Alline, Verônica, Débora, Polyana Tarciana, Pollyana Caetano, Cristiana e Matheus) que trabalharam no laboratório durante o decorrer da pesquisa.

À Professora Dra. Ana Cristina F. de Melo Costa, pela orientação e confiança em mim depositada.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, pela a oportunidade de realizar o curso de mestrado nesta instituição, e em especial aos professores da pós-graduação que muito contribuíram para a minha formação profissional.

Ao professor Sagar Eknathrao Shersath – Department of Physics, Vivekanand College, Aurengabad 431 001 (MS) - Índia, pela colaboração nos ensaios de temperatura de Curie, Medidas Magnéticas e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao professor Daniel Reinaldo Cornejo – Instituto de Física da Universidade de São Paulo – SP, pela colaboração nos ensaios magnéticos.

À professora Ruth H. G. A. Kiminami – Universidade de São Carlos – SP, pela colaboração nos ensaios de Distribuição Granulométrica.

À professora Beatriz de Souza Chagas – IMA/UFRJ pelos ensaios de BET.

Ao CNPq, CAPES, e RENAMI-CNPq, NF-PROCAD/CAPES pelo apoio financeiro. Tenho certeza que sem apoio direto e indireto de vocês a realização desta conquista não seria possível, portanto simplesmente OBRIGADA!

## RESUMO

O ramo das cerâmicas magnéticas, em especial as ferritas de Mn-Zn, vêm crescendo comercialmente por apresentarem propriedades como alta saturação magnética e possibilidade de aplicação em altas frequências com baixas perdas magnéticas. Porém, estas cerâmicas apresentam propriedades magnéticas que são sensíveis à sua estrutura e morfologia, e que dependem fundamentalmente das condições de processamento. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência dos combustíveis glicina e uréia, e da diluição na síntese de ferritas  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  nas proporções 1:0 (sem diluição), 1:3,5, 1:7, 1:10 e 1:14 de reagentes total (RT):100 mL de água destilada. Os resultados mostram que as amostras sintetizadas com glicina, o aumento da diluição favoreceu a obtenção de amostras monofásicas e com maior tamanho de partícula e/ou aglomerados e isso contribuiu para o aumento das propriedades magnéticas. Para as amostras sintetizadas com uréia, em todas as diluições avaliadas houve a formação da fase ferrita Mn-Zn com traços de hematita. O aumento da diluição não alterou de forma significativa a estrutura, morfologia e comportamento magnético das amostras. Para as amostras sintetizadas com glicina o melhor resultado magnético foi observado para a amostra diluída na proporção 1:14 que apresentou magnetização de saturação 64 emu/g e campo coercitivo 0,183 KOe. Para a amostra uréia o melhor resultado magnético foi obtido pela amostra sem diluição proporção 1:0 que apresentou magnetização de saturação 51 emu/g e campo coercitivo 0,134 KOe. De uma forma geral, analisando o tipo de combustível, os melhores resultados foram obtidos para as amostras sintetizadas com glicina.

**Palavras-chave:** Combustíveis, proporção de diluição, Ferritas Mn-Zn, reação de combustão.

## ABSTRACT

In the field of magnetic ceramics, in particular the Mn-Zn ferrites have grown commercially due to their properties such as high magnetic saturation and the possibility of application at high frequencies with low magnetic losses. However, these ceramics exhibit magnetic properties that are sensitive to their structure and morphology, and depend mainly on the processing conditions. Thus, the aim was to study the influence of glycine and urea fuels, and the dilution in the synthesis of ferrites  $Mn_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$  in the proportions 1:0 (undiluted), 1:3, 5, 1:7, 1: 1:14 and 10 total reagent (RT): 100 mL of distilled water. The results show that the samples synthesized with glycine, the increase in dilution favored the production of single-phase samples and greater particle size and / or clusters, and this contributed to the increase of the magnetic properties. For samples synthesized with urea, for all dilutions was evaluated the formation of Mn-Zn ferrite phase with traces of hematite. Increasing the dilution did not significantly alter the structure, morphology and magnetic behavior of the samples. For samples synthesized with glycine the best result was observed for the magnetic sample diluted in the ratio 1:14 showed that saturation magnetization 64 emu/g and coercive field 0.183 KOe. For the urea sample the best result was obtained by magnetic sample without dilution ratio 1:0 showed that saturation magnetization coercive field 51emu/g e 0.134 KOe. In general, analyzing the type of fuel, the best results were obtained for samples synthesized with glycine.

**Keywords:** Fuel, dilution ratio, Mn-Zn Ferrites, combustion reaction.

## VITAE DA CANDIDATA

- Licenciada em Física pela Universidade Estadual da Paraíba – UEPB (2007).
- Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG (2010).



## LISTA DE PUBLICAÇÕES

- VIEIRA, D. A.; SANTOS, R. L. P.; COSTA A. C. F. M. "Ferritas Ni-Zn sintetizadas por reação de combustão em microondas: avaliação da potência e tempo de exposição". In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas - PE. 18º CBECimat Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008. p. 01-11
- BARROS T. S.; VIEIRA, D. A.; SANTOS, R. L. P.; DINIZ V. C. S.; COSTA A. C. F. M. "O efeito de combustíveis na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn". In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica - 2008, p. 01-10.
- VIEIRA D. A.; BARROS T. S.; SANTOS, R. L. P.; DINIZ V. C. S.; COSTA A. C. F. M. "Avaliação da Potência do Forno Microondas na Síntese por Reação de Combustão de Ferritas Ni-Zn." In: Congresso Brasileiro de Cerâmica - 2008, 2008, Florianópolis. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica - 2008, p. 01-10.
- SANTOS, R. L. P.; SILVA, A. T. C.; VIEIRA, D. A.; COSTA, A. C. F. M.; SASAKI, J. M.; KIMINAMI, R. H.; ALVES JUNIOR, C. "Efeito do combustível nas características morfológica e estrutural de ferritas Mn-Zn sintetizadas por reação de combustão". In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM 2010, CAMPINA GRANDE. CONEM 2010 - ENGENHARIA PARA TODOS, 2010. v. VI.
- SANTOS, R. L. P.; COSTA, A. C. F. M. "Avaliação estrutural e magnética de ferritas  $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  sintetizadas por reação de combustão utilizando glicina como combustível." In: 54 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu - PR. 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica Anais, 2010. v. 54.

- **SANTOS, R. L. P.; RIBEIRO, P. C.; VIEIRA, D. A.; SANTOS P. T. A.; COSTA, A. C. F. M.; SASAKI, J. M.** "Difração de Raios X e Refinamento por Rietveld de Ferritas  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  sintetizada por reação de combustão". Revista Eletrônica de Materiais e Processos - REMAP. Artigo submetido em 2011.
  
- **SANTOS R. L. P.; TAVARES, M. M.; MENEZES, R. R.; CORNEJO, D. R.; COSTA A. C. F. DE M.; KIMINAMI, R. H. G. A.** "Avaliação do tempo de sinterização em ferritas  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  sinterizadas por energia de microondas". 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, CBC 2011, Porto de Galinhas, PE. Resumo submetido.
  
- **SANTOS, R. L. P.; DINIZ, V. C. S.; VIEIRA, D. A.; R. H. G. A. KIMINAMI, COSTA, A. C. F. M.** "Avaliação das condições de aquecimento de ferritas de Ni-Zn obtidas por reação de combustão em forno microondas". 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, CBC 2011, Porto de Galinhas, PE. Artigo Completo submetido.
  
- **SANTOS, R. L. P.; ALVES, C. J.; VIANA, K. M. S.; BRITO, R. A.; COSTA, A. C. F. M. C.** "Avaliação do tipo de cátodo utilizado na sinterização de ferritas Ni-Zn e Mn-Zn por plasma". 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, CBC 2011, Porto de Galinhas, PE. Artigo Completo submetido.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Célula unitária do espinélio inverso; (a) posição atômica dos íons na rede, (b) rede de poliedros formados pelos íons de coordenação 4 (poliedro azul) e de coordenação 6 (poliedro verde).....	27
Figura 2. (a) Cátion ocupante da posição A, cercado por 4 íons de $O^{2-}$ e (b) Cátion na posição B, rodeado por 6 íons de $O^{2-}$ .....	28
Figura 3. Energia preferencial dos cátions, para vários íons metálicos de transição nas posições A ou B. CEF para o campo elétrico cristalino.....	29
Figura 4. Estrutura molecular da uréia.....	41
Figura 5. Estrutura molecular da glicina.....	42
Figura 6. Possíveis estruturas de domínio. (a) uniformemente magnetizado (domínio simples); (b) dois domínios; (c) quatro domínios em um modelo lamelar; (d) essencialmente dois domínios com dois domínios de fechamento.....	48
Figura 7. Esquema mostrando a rotação dos momentos magnéticos atômicos através de uma parede de Bloch de $180^\circ$ .....	49
Figura 8. (a) Domínios magnéticos desalinhados, (b) e (c) se alinhando com o campo externo, (d) saturação do material.....	49
Figura 9. Curva de magnetização de um material magnético.....	51
Figura 10. Curva de materiais ferromagnéticos B. vs Campo aplicado e J vs. O campo aplicado (a) Mole e (b) Duro.....	52
Figura 11. Fluxograma do processo de obtenção das ferritas de Mn-Zn.....	54
Figura 12. Temperatura e tempo de reação de combustão para ferrita $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ utilizando glicina como combustível, com diluição em água destilada de (a) 1:0 (amostra G0), (b)1:3,5 (amostra G1), (c) 1:7 (amostra G2), (d)1:10 (amostra G3), (e)1:14 (amostra G4).....	64
Figura 13. Temperatura e tempo de reação de combustão para ferrita $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ utilizando uréia como combustível, com diluição em água destilada de (a) 1:0 (amostra U0), (b)1:3,5 (amostra U1), (c) 1:7 (amostra U2), (d)1:10 (amostra U3) e (e)1:14 (amostra U4).....	66

Figura 24. Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra U0 utilizando a relação RT:H <sub>2</sub> O de 1:10, com aumentos de: a) (5.000 x) e b) (20.000 x).....	87
Figura 25. Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra U1 utilizando a relação RT:H <sub>2</sub> O de 1:10, com aumentos de: a) (5.000 x) e b) (10.000 x).....	87
Figura 26. Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra U2 utilizando a relação RT:H <sub>2</sub> O de 1:10, com aumentos de: a) (5.000 x) e b) (20.000 x).....	88
Figura 27. Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra U3 utilizando a relação RT:H <sub>2</sub> O de 1:10, com aumentos de: a) (5.000 x) e b) (20.000x).....	88
Figura 28. Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra U4 utilizando a relação RT:H <sub>2</sub> O de 1:10, com aumentos de: a) (5.000 x) e b) (20.000 x).....	89
Figura 29. Micrografia obtida por MET para Mn <sub>0,65</sub> Zn <sub>0,35</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> obtida por reação de combustão utilizando glicina como combustível nas proporções: (a) 1:0 (amostra G0), (b) 1:3,5 (amostra G1), (c) 1:7 (amostra G2), (d) 1:10 (amostra G3), (e) 1:14 (amostra G4), respectivamente.....	91
Figura 30. Micrografia obtida por MET para Mn <sub>0,65</sub> Zn <sub>0,35</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> obtida por reação de combustão utilizando glicina como combustível nas proporções: (a) 1:0 (amostra U0), (b) 1:3,5 (amostra U1), (c) 1:7 (amostra U2), (d) 1:10 (amostra U3), (e) 1:14 (amostra U4), respectivamente.....	93
Figura 31. Histograma apresentando tamanho de partículas calculadas a partir da escolha de 10 partículas para cada amostra utilizando glicina como combustível nas proporções: (a) 1:0 (amostra G0), (b) 1:3,5 (amostra G1), (c) 1:7 (amostra G2), (d) 1:10 (amostra G3), (e) 1:14 (amostra G4), respectivamente.....	95
Figura 32. Histograma apresentando tamanho de partículas calculadas a partir da escolha de 10 partículas para cada amostra utilizando uréia como combustível nas proporções: (a) 1:0 (amostra U0), (b) 1:3,5 (amostra U1), (c) 1:7 (amostra U2), (d) 1:10 (amostra U3), (e) 1:14 (amostra U4), respectivamente.....	96

Figura 33. Variação da temperatura de Curie em função da proporção de diluição para a glicina.....	98
Figura 34. Variação da temperatura de Curie em função da proporção de diluição para a uréia.....	98
Figura 35. Histerese magnética para as amostras obtidas por reação de combustão utilizando glicina como combustível cujas proporções são: (a) 1:0 (amostra G0), (b) 1:3,5 (amostra G1), (c) 1:7 (amostra G2), (d) 1:10 (amostra G3), (e) 1:14 (amostra G4), respectivamente.....	101
Figura 36. Histerese magnética para as amostras obtidas por reação de combustão utilizando uréia como combustível cujas proporções são: (a) 1:0 (amostra U0), (b) 1:3,5 (amostra U1), (c) 1:7 (amostra U2), (d) 1:10 (amostra U3), (e) 1:14 (amostra U4), respectivamente.....	102

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores das propriedades magnéticas de ferritas de Mn-Zn extraídos de catálogos comerciais.....	26
Tabela 2. Propriedades das ferritas Mn-Zn e Ni-Zn.....	26
Tabela 3. Tipos de chama.....	37
Tabela 4. Características físico-químicas dos combustíveis uréia e glicina.....	43
Tabela 5. Reagentes utilizados para a obtenção das amostras de ferritas Mn-Zn sintetizadas com glicina e uréia diluída com água destilada em diferentes proporções.....	54
Tabela 6. Valores utilizados para os cálculos das proporções de diluições para o sistema $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ , utilizando glicina como combustível.....	57
Tabela 7. Valores utilizados para os cálculos das proporções de diluições para o sistema $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ , utilizando uréia como combustível.....	58
Tabela 8. Tempo de chama das amostras de $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ obtidas por reação de combustão com glicina e uréia.....	70
Tabela 9. Quantidades de fases e o tamanho de cristalito (D) para o pico de maior intensidade (311) das amostras de ferrita Mn-Zn sintetizadas com glicina como combustível.....	75
Tabela 10. Quantidades de fases e o tamanho de cristalito (D) para o pico de maior intensidade (311) das amostras de ferrita Mn-Zn sintetizadas com uréia como combustível.....	75
Tabela 11. Dados correspondentes aos percentuais de óxidos para as amostras utilizando glicina como combustível, avaliação segundo o valor teórico calculado.....	76
Tabela 12. Dados correspondentes aos percentuais de óxidos para as amostras utilizando uréia como combustível, avaliação segundo o valor teórico calculado.....	77
Tabela 13. Área superficial, tamanho de cristalito, diâmetro médio de partículas, tamanho de partícula para o sistema Mn-Zn utilizando glicina como combustível.....	82

Tabela 14. Área superficial, tamanho de cristalito, diâmetro médio de partículas, tamanho de partícula para o sistema Mn-Zn utilizando uréia como combustível.....	83
Tabela 15. Parâmetros de histerese para as amostras sinterizadas utilizando glicina como combustível.....	103
Tabela 16. Parâmetros de histerese para as amostras sinterizadas utilizando uréia como combustível.....	104

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

G0 – Ferrita preparada por reação de combustão com glicina resistência em espiral sem diluição proporção 1:0

G1 – Ferrita preparada por reação de combustão com glicina resistência em espiral com diluição proporção 1:3,5

G2 – Ferrita preparada por reação de combustão com glicina resistência em espiral com diluição proporção 1:7

G3 – Ferrita preparada por reação de combustão com glicina resistência em espiral com diluição proporção 1:10

G4 – Ferrita preparada por reação de combustão com glicina resistência em espiral com diluição proporção 1:14

U0 – Ferrita preparada por reação de combustão com uréia resistência em espiral sem diluição proporção 1:0

U1 – Ferrita preparada por reação de combustão com uréia resistência em espiral com diluição proporção 1:3,5

U2 – Ferrita preparada por reação de combustão com uréia resistência em espiral com diluição proporção 1:7

U3 – Ferrita preparada por reação de combustão com uréia resistência em espiral com diluição proporção 1:10

U4 – Ferrita preparada por reação de combustão com uréia resistência em espiral com diluição proporção 1:14

H<sub>c</sub> – Coercividade

μ<sub>i</sub> – Permeabilidade inicial

H – Campo magnético

B – Densidade de fluxo magnético

T<sub>c</sub> – Temperatura de Curie

J<sub>s</sub> - Polarização magnética de saturação

ρ - Resistividade

(d) - Densidade

φ<sub>m</sub> – Razão de mistura

φ – Razão equivalente

φ<sub>e</sub> – Coeficiente estequiométrico dos elementos

φ<sub>s</sub> – Razão estequiométrica



Ms – magnetização de saturação

$K_1$  - anisotropia magnetocristalina

$D_{BET}$  – Diâmetro esférico equivalente (Tamanho de partícula)

$S_A$  – Área superficial

$D_{DRX}$  – Tamanho de cristalito

$D_{50}$  – Diâmetro médio de partículas

RT – Reagentes total

DRX – Difração de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

BET – Braunauer, Emmet e Teller, técnica de caracterização de parâmetros como área superficial e tamanho de partícula.

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

CNPq - Conselho Nacional de Pesquisa Científica

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

RENAMI - Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces

NF-PROCAD - Programa Nacional de Cooperação Acadêmica

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	20
1.1 OBJETIVOS .....	23
1.1.1 Objetivo Geral .....	23
1.1.2 Objetivos Específicos .....	23
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1 Ferritas Mn-Zn.....	25
2.2 Estrutura Cristalina.....	27
2.3 Métodos de Obtenção.....	30
2.3.1 Reação de Combustão.....	34
2.3.2 Combustíveis.....	39
2.4 Magnetismo.....	45
2.4.1 Paredes de Domínio Magnético .....	48
2.4.2 Materiais magnéticos Moles (Soft) .....	52
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	54
3.1 Materiais.....	54
3.2 Métodos .....	54
3.2.1 Síntese das amostras de ferrita $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ .....	55
3.2.2 Temperatura e tempo da chama de combustão.....	58
3.3 Caracterização das amostras.....	59
3.3.1 Difração de raios X.....	59
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	59
3.3.3 Análise química por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).....	60
3.3.4 Análise por adsorção de nitrogênio (BET).....	60
3.3.5 Distribuição granulométrica.....	61
3.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	61
3.3.7 Temperatura de Curie.....	61
3.3.8 Caracterização magnética.....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1 Temperatura e tempo de combustão.....	63
4.2 Difração de raios-X.....	70
4.3 Fluorescência de raios-X.....	76

4.4 Distribuição granulométrica.....	78
4.5 Area superficial.....	82
4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	84
4.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	90
4.8 Temperatura de Curie.....	97
4.9 Medidas magnéticas.....	100
5. CONCLUSÕES.....	106
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
REFERÊNCIAS.....	109
Anexo 1.....	120
Apêndice I.....	121
Apêndice II.....	125
Apêndice III.....	126
Apêndice IV.....	127

## 1. INTRODUÇÃO

Ferritas Mn-Zn consiste numa importante categoria de materiais cerâmicos magnéticos, que possuem uma grande faixa de aplicações tecnológicas. No campo da ciência básica as ferritas vêm sendo estudadas com resultados promissores para aplicações como catalisadores heterogêneos em diversos processos químicos, absorvedores de radiação eletromagnética para diferentes faixas de frequência, pigmentos (COSTA et al, 2008; SILVA et al 2007) e dispositivos para rede de alta potência (GLEAN, 1996). Devido, a esta diversidade de aplicações tecnológicas, muitos autores tem estudado métodos novos ou modificado os métodos de síntese já existentes, visando obter estas ferritas com características controladas para determinadas aplicações específicas.

Estas aplicações são dependentes das propriedades intrínsecas e extrínsecas destes materiais. As propriedades extrínsecas são controladas e dependentes da morfologia dos pós, das condições de processamento e da microestrutura final do produto sinterizado. Por outro lado, as propriedades intrínsecas são definidas pela composição química, tipo e quantidade de dopante utilizado e da distribuição dos cátions na rede cristalina. Assim, existe uma grande variedade de estudos relacionados à síntese e produção de ferritas de Mn-Zn com propriedades eletromagnéticas adequadas para fabricação de dispositivos magnéticos de baixas perdas em elevadas frequências de operação.

As ferritas cúbicas do tipo Mn-Zn são materiais cerâmicos de estrutura cristalina pertencente à classe do mineral espinélio ( $MgFe_2O_4$ ). Quimicamente são compostos representados pela fórmula geral  $MFe_2O_4$ , onde M representa um íon metálico divalente ou a combinação de mais de um destes íons (devido a formação de defeitos de solução sólida substitucional), dando origem as ferritas mistas, como exemplo, temos, as ferritas Mn-Zn, Ni-Zn, Cu-Zn, etc. Na ferrita Mn-Zn os íons de  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , estão distribuídos aleatoriamente entre os sítios tetraédricos e octaédricos da rede, sendo assim conhecidos, como estrutura cristalina do espinélio aleatório (random) (GOLDMAN, 2006).

Dentre este grupo dos espinélios aleatórios, a ferrita Mn-Zn é a mais estudada cientificamente, e mais utilizada comercialmente nos últimos anos. Isto, por decorrência, de suas inúmeras aplicações que apresentam em função das suas propriedades magnéticas extrínsecas e intrínsecas, tais como: permeabilidade, coercividade, perdas magnéticas (perdas por histerese e corrente parasita), magnetização de saturação, anisotropia cristalina, etc. As propriedades extrínsecas são amplamente influenciadas pela microestrutura, ou seja, o contorno de grão, tamanho médio do grão e de sua porosidade. A microestrutura, por sua vez, pode ser controlada pela variação no processamento, isto é, método de preparação do pó, calcinação, moagem e condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) (COSTA et al, 2003).

O processamento das ferritas de Mn-Zn em caráter industrial, assim como de outras ferritas, é feito pelo método cerâmico de mistura de óxidos convencional, e que, apesar de ser um método econômico, não possibilita o controle da homogeneidade e pureza principalmente por utilizar processos de mistura e moagem. Dessa forma, em escala de laboratório, vários processos de síntese química de ferritas Mn-Zn vêm sendo desenvolvidos, visando, principalmente, a obtenção de materiais monofásicos, com controle da microestrutura e das propriedades eletromagnéticas, o que pode ser obtido por meio do controle das características dos pós (pureza, homogeneidade química, morfologia e tamanho médio de partículas).

Entre os vários métodos químicos utilizados para obtenção de ferritas Mn-Zn, tem-se, o método sol-gel (LI et al, 2010), citrato precursor (ANGERMANN et al, 2010), vitrocerâmica (PARHI & MANIVANNAN, 2008), síntese hidrotérmica (YING et al, 2009) e o método de síntese por reação de combustão (COSTA et al, 2003).

Dos vários métodos químicos utilizados para obtenção de ferritas Mn-Zn, a síntese por reação de combustão tem se destacado como uma técnica promissora, segura, rápida, de custo relativamente baixo, eficiente na obtenção de nanopartículas e que possibilita avaliar a produção de nanomateriais em bateladas em uma escala de maior rendimento do produto final (COSTA et al, 2010).

As condições em que a síntese por reação de combustão pode ser realizada, ou seja, teor e tipo de combustível, tipo de precursores, pureza, tipo de recipiente e fonte externa de aquecimento, afetam diretamente os parâmetros de tempo e temperatura da chama de combustão, os quais são parâmetros que definem as características finais do pó obtido. Desta forma, é possível se obter pós puros (monofásicos), cristalinos, nanométricos e com baixo grau de aglomeração, adequados para obtenção de produtos de elevada sinterabilidade, microestruturas uniformes e excelentes propriedades (COSTA et al, 2008a).

Na síntese por reação de combustão das ferritas Mn-Zn, dependendo da temperatura de calcinação utilizada ou da temperatura gerada durante a síntese pode resultar na evaporação de alguns constituintes e, por isso, modificar a estequiometria desejada, levando à formação de segunda fase. No caso das ferritas Mn-Zn, a volatilização do zinco a altas temperaturas contribui fortemente para formação da fase hematita, o que resulta num aumento da concentração dos íons  $Fe^{2+}$ , e aumenta os saltos dos elétrons ("electron hopping"), reduzindo a resistividade (VERMA, 1999).

Por outro lado, o estado mais estável para manganês e ferro é o  $Mn^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  na forma dos óxidos de  $Mn_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ . Assim, a presença do oxigênio atmosférico, tende a facilmente mudar do estado de oxidação 2+ para 3+, tanto do íon  $Mn^{2+}$  quanto do  $Fe^{2+}$ , mudando também o raio iônico e a coordenação. Assim, o oxigênio atmosférico provoca a mudança do íon  $Mn^{2+}$  para  $Mn^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  para  $Fe^{3+}$ , causando excesso de íons  $Fe^{3+}$  nos sítios tetraédricos ou octaédricos, os quais migram para fora da rede espinélio, e segregam formando segunda fase hematita ( $\alpha Fe_2O_3$ ). Desta forma, em reações de combustão para se controlar a formação de segunda fase é necessário modificar as condições de síntese, variando o tipo de combustível de modo a inibir a oxidação destes íons (COSTA et al, 2010).

Os combustíveis utilizados na reação de combustão são de suma importância, pois propiciam a obtenção de sistemas cerâmicos com diferentes características estruturais e morfológicas. O sucesso do processo ocorre, devido à mistura adequada entre os reagentes utilizados, ou seja, o combustível adequado ou agente complexante (por exemplo, ácido cítrico,

uréia, glicina, etc.) em um meio aquoso, através de uma reação exotérmica redox e um oxidante (por exemplo, nitratos metálicos) (ZHIYUAN e MAOREN, 2000; SELVAN et al, 2004). As características do pó como tamanho do cristalito, área superficial, e natureza da aglomeração das partículas são primordialmente regidos pela entalpia e temperatura da chama gerada durante a combustão, que por sua vez é dependente da natureza do combustível e da relação agente oxidante/agente redutor (COSTA et al, 2008a; SELVAN, 2004).

Com base nos aspectos acima abordados fica evidente a importância científica e tecnológica que motivaram a realização deste trabalho, no qual se tem como metas avaliar a influência dos combustíveis glicina e uréia, e da diluição em meio aquoso, do sistema de ferrita Mn-Zn sintetizado por reação de combustão sobre a característica estrutural e morfológica, assim como, seu comportamento magnético.

## **1.1. OBJETIVOS**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Sintetizar ferritas  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  por reação de combustão, usando os combustíveis uréia e glicina, e avaliar o efeito da diluição com água destilada dos reagentes sobre as características estruturais, morfológicas e magnéticas das amostras.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- Obter amostras de ferritas  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ , utilizando como fonte de aquecimento externa uma base cerâmica com resistência elétrica, e os combustíveis glicina e uréia;
- Investigar a influência do combustível sobre a estrutura e morfologia das amostras;
- Investigar a influência da diluição sobre a estrutura e morfologia das amostras, utilizando diferentes proporções de reagente total: água destilada (RT:H<sub>2</sub>O);

- Caracterizar as amostras por: difração de raios X, espectrometria dispersiva por fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de nitrogênio (BET), e distribuição granulométrica;
- Avaliar os parâmetros magnéticos das amostras de ferritas  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  por meio de curvas de histerese  $M \times H$ , e determinar propriedades tais como: coercividade, perda por histerese e magnetização ou densidade de fluxo magnético.



## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Ferritas Mn-Zn

As ferritas de Mn-Zn são materiais tecnologicamente importantes por apresentarem ótimas propriedades magnéticas. Comercialmente, estão em uso diário em transformadores e indutores para telefonia, garfos de deflexão, bobinas de bloqueador do transformador, dispositivos de supressão de ruído, para ajuste da indutância dentro de aparelhos de televisão, absorvedores de radiação eletromagnética para regiões de alta frequência, nas antenas e transformadores de rádio.

Então, desta maneira, o desenvolvimento de dispositivos à base de ferritas para campos de circuitos de computador e de componentes de microondas prometem um efeito ainda maior em nosso dia-a-dia, em um futuro próximo (OWENS, 2007). Isso acontece devido suas propriedades peculiares existentes, como alta permeabilidade inicial, alta magnetização de saturação, alta resistividade e baixas perdas (BOTTA et al, 2004).

A Tabela 1 apresenta algumas das propriedades magnéticas das ferritas de Mn-Zn, produzidas comercialmente (GAMA, 2003), e a Tabela 2 apresenta uma comparação entre as propriedades físicas das ferritas de Mn-Zn e Ni-Zn. Verifica-se, então que as ferritas de Mn-Zn apresentam propriedades como permeabilidade magnética, polarização magnética de saturação e campo coercitivo superiores as ferritas de Ni-Zn. Isto torna estes materiais atrativos para várias aplicações tecnológicas e despertam cada vez mais o interesse de pesquisadores em estudos relacionados a métodos de obtenção e avaliação de suas propriedades para novas aplicações.

**Tabela 1.** Valores das propriedades magnéticas de feritas de Mn-Zn extraídos de catálogos comerciais.

Propriedades Magnéticas	Unidade	Empresas					
		THORNTON (Nacional)		TDK (Importada)		PHILIPS (Nacional descontinuada)	
		IP12R	IP12E	PE22	PC40	3C81	3C90
Permeabilidade inicial ( $\mu_i$ )	H/m	2100	2300	1800	2300	2700	2300
Coercividade (Hc)	A/m	18	18	16	15	-	-
Temperatura de Curie (Tc)	°C	$\geq 210$	$\geq 210$	$> 200$	$> 200$	$\geq 210$	$\geq 220$
Densidade (d)	g/cm <sup>3</sup>	4,80	4,80	4,80	4,80	4,8	4,8
Resistividade ( $\rho$ )	$\Omega\text{m}$	-	-	3,0	6,5	$\approx 1$	$\approx 5$
Densidade de fluxo de saturação (H = 1194 A/m) (H = 250 A/m)	MT	510	510	510	500	420	$\geq 430$

Fonte: GAMA, 2003.

**Tabela 2.** Propriedades das feritas Mn-Zn e Ni-Zn.

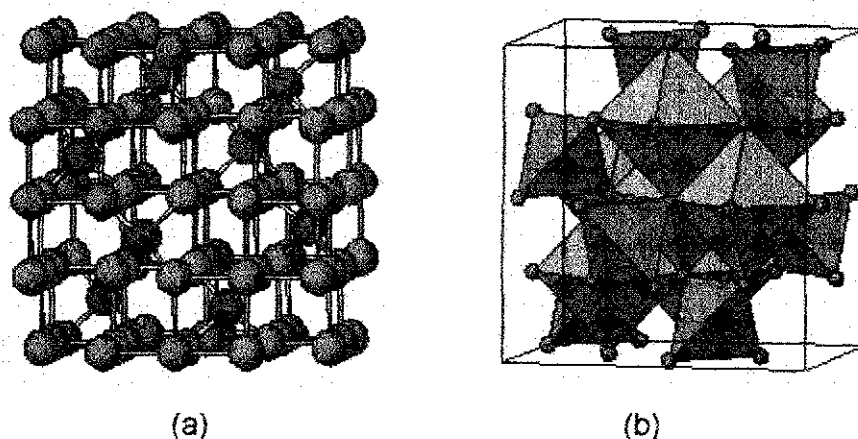
Propriedades	Unidade	Mn-Zn	Ni-Zn
Permeabilidade inicial ( $\mu_i$ )	H/m	500–20000	10 – 2000
Polarização magnética de saturação ( $J_s$ )	T	0.3 – 0.5	0.1 – 0.36
Temperatura de Curie (Tc)	°C	100 – 250	100 – 500
Coercividade (Hc)	Am <sup>-1</sup>	4 – 100	16 – 1600
Resistividade ( $\rho$ )	$\Omega\text{m}$	0.02 – 20	10 - 10 <sup>7</sup>
Densidade (d)	g/cm <sup>3</sup>	4.6 – 4.8	4.8 – 4.9
Perdas totais	Wm <sup>-3</sup>	50 - 200	Muito baixa

Fonte: GAMA, 2003.

## 2.2 Estrutura Cristalina

As ferritas de Mn-Zn possuem estrutura do tipo espinélio. Com uma fórmula estrutural geral ideal sendo  $(A)[B]_2O_4$ , onde A e B são íons di e trivalentes, respectivamente. Nessa estrutura cada cela unitária contém 8 sub-redes  $(A)[B]_2O_4$ . Cada sub-rede é formada de um empacotamento fechado de íons de oxigênio, contendo 8 posições tetraédricas e 4 posições octaédricas. Assim a célula unitária, é composta por 64 posições tetraédricas e 32 posições octaédricas, onde na estrutura espinélio, apenas 8 posições tetraédricas e 16 posições octaédricas estão ocupadas pelos cátions di e trivalentes, podendo ser representada pela fórmula  $A_8B_{16}O_{32}$  (NOHARA, 2003; CÂMARA, 2004; CAMILO, 2006).

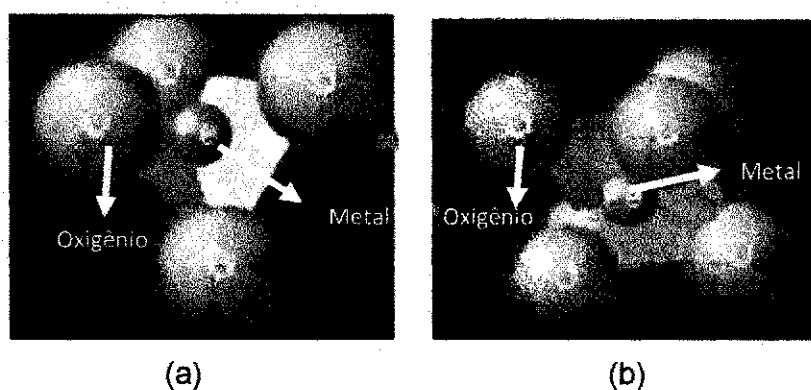
A Figura 1a mostra uma representação da estrutura cúbica do espinélio, onde, os átomos vermelhos representam os íons de oxigênio, os átomos azuis e verdes representam os íons nas posições intersticiais tetraédricas (T) e octaédricas (O) da rede do espinélio. A Figura 1b, mostra a representação da configuração para a coordenação 4, indicada pelo poliedro azul e a coordenação 6, indicada pelo poliedro verde (GARCIA, 2002).



**Figura 1.** Célula unitária do espinélio inverso; (a) posições atômicas dos íons na rede, e (b) rede de poliedros formados pelos íons de coordenação 4 (poliedro azul) e de coordenação 6 (poliedro verde).

Fonte: GARCIA, 2002.

A denominação das posições tetraédricas e octaédricas são descritas da seguinte maneira: sítios tetraédricos ou sítios A, são assim chamados em função de o cátion estar localizado no centro de um tetraedro, formado por quatro faces de triângulos equiláteros, e onde o íon metálico está coordenado com quatro íons de oxigênio. Os sítios octaédricos ou sítios B são aqueles onde seis íons de oxigênio circundam o cátion ocupando os vértices do octaedro, composto de oito faces, onde o íon metálico possui coordenação 6. Estas denominações estão apresentadas na Figura 2 (ROCHA, 2006).



**Figura 2.** (a) Cátion ocupante da posição A, cercado por 4 íons de  $O^{2-}$  e (b) Cátion na posição B, rodeado por 6 íons de  $O^{2-}$ .

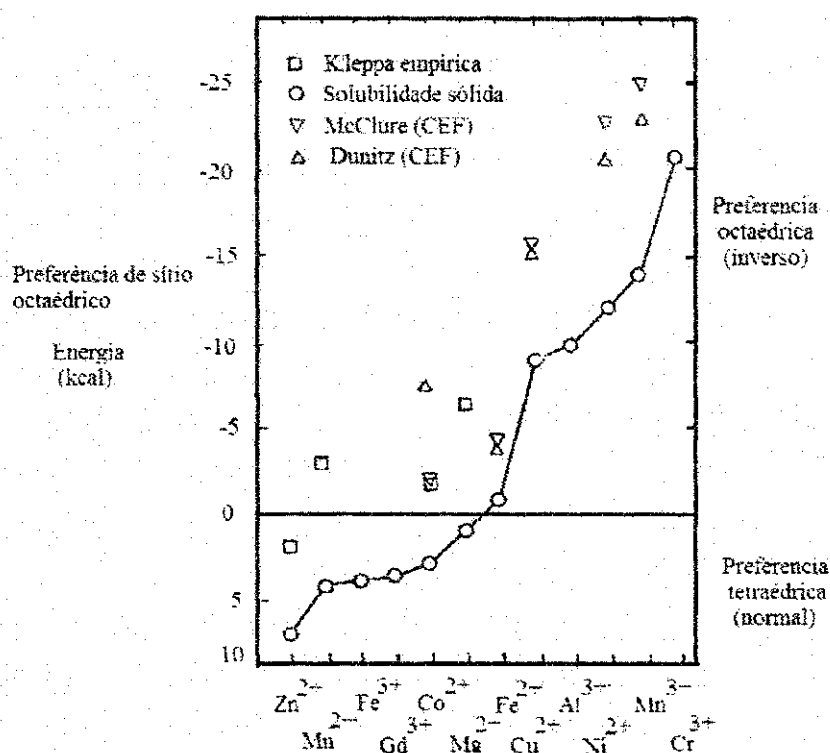
Fonte: ROCHA, 2006.

As ferritas do tipo espinélio podem apresentar algum grau de inversão ( $\delta$ ), devido a alta eletronegatividade do oxigênio, que promove ligações de caráter fortemente iônico com os cátions divalentes e trivalentes. Conseqüentemente, o grau de inversão vai depender da distribuição iônica dos cátions na rede do espinélio, sendo classificada como estrutura espinélio normal -  $(A^{2+})[B^{3+}B^{3+}]O_4$ ; espinélio inverso -  $(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$ ; e o aleatório  $(A^{2+}B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$ , com parênteses designando sítios tetraédricos e colchetes os sítios octaédricos (CÂMARA, 2004 e CAMILO, 2006).

Na ferrita Mn-Zn os íons  $Zn^{2+}$  ocupam preferencialmente os sítios A, onde cerca de 80% dos íons  $Mn^{2+}$  ocupam sítios A e 20% podem ocupar os sítios B (espinélio inverso), (GAMA, 2003; FUKUDA e NAGATA, 2004). A forma como os íons são distribuídos nos dois tipos de sítios (octaédricos e

tetraédricos) é designada pelo balanço de energia na rede cristalina, sendo que em temperaturas elevadas, a distribuição não pode ser controlada.

De acordo com Robert (1942), as posições preferenciais tetraédricas e octaédricas dos íons dentro da rede espinélio são determinadas com base na valência, tamanho do cátion e o campo cristalino. A Figura 3 mostra de forma resumida as energias preferências para vários cátions na estrutura do espinélio. Esta seqüência de cátions na abscissa (eixo x) é simplesmente escolhida em termos da posição preferencial do sitio octaedral observado ou calculado.



**Figura 3.** Energia preferencial dos cátions, para vários íons metálicos de transição nas posições A ou B. CEF para o campo elétrico cristalino.

Fonte: Navrotsky e Kleppa, 1968.

Por meio da Figura 3, pode-se observar que o cátion  $Zn^{2+}$  possui a maior preferência pelo sítio A (tetraédrico), seguido dos cátions  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . Por outro lado o cátion  $Cr^{3+}$  é o que possui a maior preferência pela posição B (octaédrica), seguido do  $Mn^{3+}$  e do  $Ni^{2+}$ .

Assim, na estrutura da ferrita  $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , por exemplo, onde os cátions presentes teoricamente são  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , a estrutura do espinélio é normal, visto que os cátions bivalentes ocupam a posição A e os cátions trivalentes ocupam a posição B. Porém, como os íons de  $Mn^{2+}$  na presença de ar atmosférico são facilmente ionizados mudando para o estado de valência  $Mn^{3+}$  (DINIZ et al, 2005). Então, a estrutura do espinélio dependerá da condição de síntese realizada e da mudança do estado de ionização dos íons de Mn. Pois, se durante a síntese, os íons de  $Mn^{2+}$  previstos na estequiometria mudam parcialmente para  $Mn^{3+}$ , a estrutura do espinélio torna-se aleatório, pois os íons  $Mn^{3+}$  têm uma maior preferência pela posição octaedral de que os íons  $Fe^{3+}$ .

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

### 2.3 Métodos de Obtenção

Materiais magnéticos, em específico as cerâmicas magnéticas, são de uma forma geral produzidas pelo método convencional de mistura de óxidos e carbonatos, processo este que envolve reações no estado sólido, submetidas à altas temperaturas. Sendo estes compostos misturados de forma estequiométrica, calcinados em atmosferas ambiente ou de oxigênio, a temperaturas elevadas e por longo período de tempo. Para obtenção de partículas pequenas, é necessária moagem intermediária. Embora simples, o método consome muito tempo e energia, além de possibilitar introdução de impurezas e alteração na estequiometria. Entretanto alguns desses processos resultam muitas vezes em produtos não estequiométricos e heterogêneos o que compromete a estrutura final do material, fazendo com que estes não apresentem reprodutibilidade (RAYH et al, 1999; THAKUR et al, 2003; BOTTA, 2004; MANGALARAJA et al, 2004).

A fim de sanar algumas das dificuldades de processamento, referentes ao método de reação no estado sólido, os métodos químicos por via úmida parecem ser uma boa alternativa para a resolução desses problemas,

permitindo obter ferritas com partículas homogêneas, puras e finas (MANGALARAJA et al, 2004). Dentre os vários métodos utilizados na síntese de materiais cerâmicos, os principais são: método sol-gel (LI et al, 2010), co-precipitação (MUKADAM & YUSUF, 2008), método cerâmico tradicional (LINHARES, 2004), hidrotérmico (YING et al, 2009), citratos precursores (ANGERMANN et al, 2010), ativação mecanoquímica (BOTTA et al, 2003), reação de combustão (COSTA, 2002), entre outros.

Botta et al (2003), utilizaram o método de ativação mecanoquímica para preparar ferritas Mn-Zn com composição  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  onde  $x = 0,5; 0,65$  e  $0,85$  mol de Mn em três condições de processamento: na primeira, a ferrita  $MnFe_2O_4$  foi preparada a partir da mistura de  $Fe_2O_3$  e MnO em uma relação de 1:1 e sinterizada  $1200^\circ C/1h$  em atmosfera de  $N_2$ , com velocidade de aquecimento de  $10^\circ C/min$ . Na segunda, a ferrita  $ZnFe_2O_4$  foi preparada por ativação mecanoquímica e posteriormente calcinada ao ar a  $700^\circ C$  de uma mistura de  $Zn:Fe_2O_3$  em uma relação molar de 3:2. Na terceira condição, mistura das ferrita  $MnFe_2O_4:ZnFe_2O_4$  nas proporções de 50:50, 65:35 e 85:15% em mol, respectivamente, utilizando um moinho planetário e calcinadas por 1 e 4h, a  $1100^\circ C$  foram preparadas. Os resultados de DRX mostraram que as ferritas iniciais de Mn e Zn foram monofásicas. Para todas as composições de ferrita Mn-Zn estudadas foi observada boa cristalinidade indicando que o tratamento mecânico utilizado durante a mistura das ferritas iniciais não produziu mudanças significativas na sua estrutura cristalina, e não houve a formação de segunda fase. Mediante os ciclos de histerese observou-se um aumento da magnetização de saturação em função do aumento do teor de Mn, e que o tempo de calcinação não alterou os valores da magnetização de saturação, que ficou entre 53,5 a 53,3 emu/g para a amostra 50:50, 74,4 a 73,7 emu/g para a amostra 65:35 e 84,6 e 83,1 emu/g para a amostra 85:15, para os tempos de calcinação 1 e 4h, respectivamente.

Linhares et al (2004), avaliaram as perdas magnéticas nas ferritas Mn-Zn preparadas pelo método cerâmico convencional. As composições estudadas foram  $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ ,  $Mn_{0,6}Zn_{0,5}Fe_{1,9}O_4$ ,  $Mn_{0,45}Zn_{0,5}Fe_{2,05}O_4$ ,  $Mn_{0,55}Zn_{0,35}Fe_{2,1}O_4$ ,  $Mn_{0,45}Zn_{0,35}Fe_{2,2}O_4$ . Para todas as composições foi observado que o aumento da frequência de 100 kHz para 1000 kHz causou um

aumento na permeabilidade inicial imaginária e complexa. Segundo os autores isto foi consequência do aumento da quantidade de ZnO presente nas amostras. Também foi reportado que o aumento do tamanho de grão, de 52 para 64  $\mu\text{m}$ , acarretou uma elevação na permeabilidade. Com relação às perdas por histerese, observou-se um aumento direto (de  $6,62 \times 10^{-3}$  para  $1,28 \times 10^{-3} \text{ J.m}^{-3}$ ) com o aumento do campo magnético (de 0,37 para  $0,67 \text{ A.m}^{-1}$ ) e uma redução das perdas com relação ao aumento do teor de Zn presente nas amostras. Relacionando com o tamanho de grão, observou-se que para tamanho de grãos menores, obtiveram-se maiores valores de perdas por histerese, pelo fato do aumento da resistividade da fronteira de grão, quer pelo uso de dopantes adequados quer pelo controle da atmosfera de sinterização.

Giri et al (2005), sintetizaram ferritas Mn-Zn substituídas [ $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,8$  mols de Zn)] pelo método de refluxo de microondas para aplicações biomédicas. As ferritas Mn-Zn foram sintetizadas utilizando um forno microondas padrão de 2,45 GHz. Utilizaram-se quantidades estequiométricas dos sais precursores e dissolveu-se em um volume fixo de etileno glicol. O pH da solução foi entre 9 e 13, enquanto o tempo de refluxo foi de 30 min a 3 h. A concentração do PEG (polietileno glicol) na mistura da reação variou de 0,1 para 0,001 mol. Os resultados mostraram que foi possível a obtenção de ferritas ultrafinas por este método e que a morfologia e o tamanho das partículas foram influenciados pelos parâmetros da síntese como pH, tempo de refluxo e o volume de polietileno glicol (PEG).

As moléculas de PEG melhoram a dispersão das partículas preparadas, pois age como solvente e como agente complexante. O aumento do pH de 9 para 13, diminuiu o tamanho de cristalito de 8 para 6 nm, diminuiu a magnetização de saturação de aproximadamente 57 para 46 emu/g e aumentou a perda de massa de 12 para 14%. Esta perda de massa com o aumento do pH foi devido à porcentagem de componentes não magnéticos presentes no sistema. A extensão do envolvimento das partículas magnéticas pelas PEG aumenta com o tempo de refluxo e com o pH, contribuindo para a diminuição do tamanho de partícula e para a perda de massa (GIRI et al, 2005).



Arulmurugan et al (2006), fizeram um estudo das propriedades termomagnéticas de nanopartículas de ferrita Mn-Zn para aplicação em ferrofluidos. O sistema estudado foi o  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  (com x variando de 0,1 a 0,5 mols de Zn) preparadas pelo método químico de co-precipitação. Os resultados mostraram que houve a formação do espinélio cúbico para todas as amostras com tamanho nanométrico e que a temperatura de Curie, o tamanho de partícula e a magnetização de saturação diminuíram com o aumento do grau de substituição de zinco. No caso das amostras com alta concentração de zinco tanto as partículas como as nanopartículas ferrimagnéticas apresentaram comportamento superparamagnético. O diâmetro médio das partículas diminuiu de 11,3 até 8,5 nm com a substituição parcial do manganês pelo zinco e isto levou a uma maior aglomeração das partículas magnéticas.

Por causa do menor tamanho de domínio as partículas experimentaram um momento magnético permanente proporcional ao seu volume. Conseqüentemente, cada partícula está permanentemente magnetizada e aglomerada. Para  $x = 0,2$  foi observada uma magnetização de 48 emu/g e para  $x = 0,5$  uma magnetização de 34 emu/g, ou seja, o menor tamanho de partícula causou uma diminuição na magnetização de saturação. Isto foi devido à estequiometria catiônica e sua ocupação nos sítios específicos. Além disso, a redução das propriedades magnéticas das nanopartículas pode ser atribuída a outros fatores tais como: a existência de spins com orientações diversas na superfície das nanopartículas, o efeito de não saturação devido a uma distribuição larga de tamanho das nanopartículas, o desvio da distribuição normal dos cátions, e a presença de água absorvida (ARULMURUGAN et al, 2006).

Keluskar et al (2006), fizeram um estudo da permeabilidade de ferritas obtidas pela sinterização de nanopartículas de ferrita Mn-Zn obtidas pelo método precursor nitrilotriacetato. O sistema estudado foi o  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  com  $x = 0,35; 0,40; 0,45; 0,55; 0,60$  e  $0,65$  mols de Mn. Os resultados mostraram que houve a formação de uma estrutura de espinélio cúbico e que houve uma diminuição do parâmetro de rede à medida que houve a substituição do Zn pelo Fe que possui raio iônico menor. Os resultados mostraram também que houve a formação de partículas com tamanho de grão médio na faixa de 10-80 nm,

dependendo da concentração de Zn na amostra. Com relação à permeabilidade inicial, foi observada uma dependência com a temperatura de sinterização e a composição, isto é, quanto maior a temperatura de sinterização (950°C para 1050°C), maior a permeabilidade. Por exemplo, para  $x = 0,45$  a 950°C a maior permeabilidade foi de 14000, já para 1050°C a maior permeabilidade foi de 26000. Este aumento na permeabilidade com a temperatura é devido ao fato de que a anisotropia diminui mais rápido com a temperatura de que a magnetização de saturação.

Assim, o método escolhido para obter a ferrita de Mn-Zn foi o de reação de combustão. A seguir tem-se uma sucinta descrição do método de processamento cerâmico utilizado nesta dissertação.

### **2.3.1 Reação de Combustão**

Nos anos recentes, a síntese por combustão como processo de preparação para a produção de pós cerâmicos multicomponentes, cristalino, muito fino e homogêneo sem decomposição e/ou etapas de calcinação intermediárias tem se destacado como um processo bastante promissor.

Este método, também conhecido como síntese autopropagante, é uma técnica de processamento por meio das quais reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. A reação exotérmica tem seu início na temperatura de ignição e gera determinada quantidade de calor que é manifestada na temperatura máxima, ou temperatura de combustão. O processo é baseado no princípio de que uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e gerando um produto final (óxido) dentro de um curto período de tempo (KIMINAMI, 2001 e COSTA et al., 2007).

Pode ser considerada como uma técnica fácil, segura e rápida na produção de pós cerâmicos, entre outras vantagens como 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 (COSTA, 2002).

O método de combustão apresenta ainda características interessantes como simplicidade, (não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e geralmente leva a produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água ou solventes orgânicos. Os conceitos termodinâmicos, usados na química dos propelentes e explosivos, dão o suporte técnico à síntese por meio de combustão. Da mesma forma que ocorre na propulsão, a reação advém de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, e um combustível, geralmente a uréia ou glicina como agente redutor (COSTA, 2002).

Os nitratos metálicos, fonte de cátions para a formação do óxido metálico, reagem com o combustível redutor, geralmente uréia, de maneira rápida, exotérmica e auto-sustentável. A reação exotérmica entra geralmente em ignição a uma temperatura inferior à temperatura de formação de fase alcançada pelo método de calcinação convencional. O resultado é usualmente um produto seco, cristalino, e geralmente com aspecto aglomerado poroso altamente friável (flocos porosos) (JAIN et al, 1981 e KIMINAMI, 2001).

A temperatura (temperatura de ignição e temperatura máxima da chama) e o tempo de chama da combustão são dois importantes fatores que controlam a transformação de fase durante o processo de síntese por combustão. A temperatura/tempo de chama de combustão varia de material para material e é determinada primariamente pela transição de fase intrínseca, que é característica de cada sistema (FUMO et al., 1996). Porém, podemos alterar estes parâmetros pelo controle das condições em que a síntese é realizada, ou seja, pelo tipo de recipiente, tipo de combustível, tipo de precursores e fonte de aquecimento externa. Os processos de combustão podem ser caracterizados de diversas maneiras e uma delas está relacionada ao comportamento termodinâmico e à temperatura atingida pela reação.

Com o método de síntese à combustão tem-se como a principal variável, controlável no sistema, a razão nitratos/combustível. Essa razão afeta a temperatura da chama e a velocidade da combustão interferindo, assim, na composição e morfologia do produto. Os produtos gasosos liberados durante a reação de combustão são  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ . Para o cálculo da massa do

precursor de cada elemento, para a síntese de combustão tem-se que levar em conta a valência dos elementos envolvidos na reação (JAIN et al, 1981).

Os elementos C e H são considerados como elementos redutores com valências correspondentes +4 e +1. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência -2 (JAIN et al, 1981). A valência do nitrogênio não é considerada na reação, pois todo o nitrogênio presente nos reagentes ser liberado na forma de gás, não participando diretamente da formação do produto de combustão (COSTA, 2002).

No campo dos propelentes e explosivos, existem alguns métodos simples de cálculos de parâmetros termodinâmicos. A mistura de combustão é composta por um combustível (reductor) e um oxidante, e costuma ser caracterizada por certos parâmetros, tais como: razão da mistura  $\Phi_m$  (relação combustível/oxidante na mistura), razão equivalente  $\Phi$ , coeficiente estequiométrico dos elementos  $\Phi_e$ , entre outros. A deficiência ou excesso de combustível na mistura é determinado pela razão equivalente, definida pela expressão  $\Phi = \Phi_s/\Phi_m$ , onde  $\Phi_s$  é a razão estequiométrica (relação estequiométrica combustível/oxidante). Para valores de  $\Phi < 1$  a mistura é rica (excesso) em combustível;  $\Phi=1$  para sistemas misturados estequiometricamente e  $\Phi > 1$  a mistura é deficiente em combustível (JAIN et al., 1981).

Para Backman, citado por Jain et al (1981), a expressão que define  $\Phi$  não considera a energia elementar contida simultaneamente nos elementos oxidantes e redutores, particularmente nos casos em que o combustível contém elementos oxidantes e elementos combustíveis, isto em elementos redutores. Assim, para incluir o efeito da energia dos elementos que constituem a mistura de combustão, Backman propôs outro parâmetro,  $\Phi_e$ , denotado por coeficiente estequiométrico dos elementos e definido por:

$$\phi_e = \frac{\text{composição total dos elementos oxidantes}}{\text{composição total dos elementos redutores}} \quad (1)$$

Como a composição total dos elementos é dada pelo somatório dos produtos dos coeficientes dos elementos e sua valência a partir da fórmula química específica, tem-se:

$$\phi_e = \frac{\sum \text{coeficiente e do precursor oxidante} \times \text{valência}}{\sum \text{coeficiente e do combustível redutor} \times \text{valência}} \quad (2)$$

Jain et al. (1981), demonstraram que, na mistura estequiométrica existe uma relação entre a força oxidante e redutora total e o calor da reação, calculada a partir dos calores de formação dos reagentes e produtos de reação. A exploração desses conceitos para a síntese de óxidos cerâmicos se verifica quando se consideram os cátions metálicos com as valências que apresentarão nos óxidos finais.

Os principais parâmetros de combustão, difundidos pela literatura, que têm sido investigados são: tipo de chama, temperatura, gases gerados, atmosfera, razão combustível-oxidante, composição química e pureza dos reagentes precursores (TONIOLO, 2009).

A formação da chama na combustão origina-se através da liberação de calor proveniente da transformação química da queima das substâncias. A combustão gera diversos tipos de chama características como ilustrado na Tabela 3. A síntese por combustão em solução, em geral, sob condições controladas, gera dois tipos de chama, a incandescente relativamente quente, e uma chama do tipo *smoldering* (chama lenta e branda ou sem chama), dependendo do combustível e da razão combustível-oxidante empregados.

A chama incandescente pode demorar segundos, ou inclusive, minutos, enquanto que no *smoldering* a chama não surge ou se extingue em poucos segundos. O tipo de chama na combustão exerce um papel importante no controle do tamanho da partícula dos pós, como sinterizados (LI et al., 2010).

**Tabela 3.** Tipos de chama.

Tipos de chamas gerados	Temperatura	Taxa de queima
Chama incandescente (fase gasosa)	Temperatura > 1000°C	-
<i>Smoldering</i> (fase sólido-gasosa)	Temperatura < 1000°C	0,01 – 1 m/s
Explosiva	Elevada temperatura e pressão	4000 – 8000 m/s

Fonte: MIMANI, 2000.

Há uma dependência clara do tipo de chama, vinculado ao combustível empregado. A reatividade na reação de combustão é dependente dos grupos ligantes da molécula de combustível e a razão composicional dos combustíveis e oxidantes (JUNG et al., 1998).

A temperatura da chama produzida pela combustão depende da força redutora do combustível e da quantidade de gases que se forma. Estas condições influenciam as características do pó produzido. Temperaturas elevadas favorecem a cristalização e sintetização das partículas do pó e quanto maior a quantidade de gases gerados maior será a dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sintetização e cristalização e formação da fase desejada o que requer mais oxigênio da atmosfera para combustão (FUMO, 1997).

Durante a reação de síntese por combustão, há quatro temperaturas importantes que podem afetar o processo de reação e propriedades finais do produto, (FUMO, 1997):

- Temperatura inicial ( $T_0$ ) é a temperatura média da solução reagente medida antes da reação sofrer ignição no modo de propagação;
- Temperatura de ignição ( $T_{ig}$ ) representa o ponto em que a reação de combustão é dinamicamente ativada sem um fornecimento adicional de calor externo;
- Temperatura de chama adiabática ( $T_{ad}$ ) é a máxima temperatura de combustão alcançada sob condições adiabáticas;
- Temperatura de chama máxima ( $T_{máx}$ ) é a temperatura máxima alcançada sob configuração real, isto é, sob condições que não sejam adiabáticas.

Na síntese por combustão, a morfologia do pó, o tamanho da partícula e a área superficial são diretamente relacionados à quantidade de gases que escapam durante a combustão (GANESH et al., 2002). Os gases quebram grandes aglomerados e criam poros entre as partículas. De fato, os aglomerados são desintegrados à medida que aumenta a geração de gases e mais calor é liberado do sistema, dificultando o crescimento das partículas (McCRITTRICK et al., 1999).

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

### 2.3.2 Combustíveis

Os combustíveis são substâncias que em contato com um agente oxidante, normalmente oxigênio, sofre uma reação química que libera energia térmica. Embora muitas substâncias possam apresentar esta característica, apenas algumas delas podem ser consideradas na prática como combustíveis com importância comercial e industrial.

A queima ou combustão é uma reação química na qual os constituintes do combustível se combinam com o oxigênio do ar, com a produção de calor e luz (GARCIA, 2002). Para iniciar a queima de um combustível é necessário que ele atinja uma temperatura definida, chamada de temperatura de ignição.

Os compostos orgânicos são formados a partir de forças intermoleculares, que são forças externas que existem para conectar as moléculas orgânicas, não são tão fortes como as ligações iônicas e covalentes, porém são importantes por direcionar as propriedades físicas das substâncias. As moléculas conectadas através de forças intermoleculares formam as substâncias que existem em três estados físicos: sólido, líquido e gasoso. No estado gasoso as forças intermoleculares são praticamente inexistentes. As forças intermoleculares podem ocorrer através das formas denominadas de íon-íon, ligação hidrogênio e forças de Van der Waals (SILVEIRA, 2009).

A escolha do tipo de combustível para a preparação de um pó cerâmico depende principalmente do custo, mas outros pontos são também importantes tais como a valência, quantidade de agente oxidante e/ou redutor, facilidade de utilização e comercialização (SILVEIRA, 2009). Assim, na reação de combustão, podem-se utilizar diferentes combustíveis com poder calorífico

diferenciados. Os mais usados nos últimos anos tem sido: uréia, glicina, anilina, ácido cítrico, carbohidrazina, e dihidrazina oxálica.

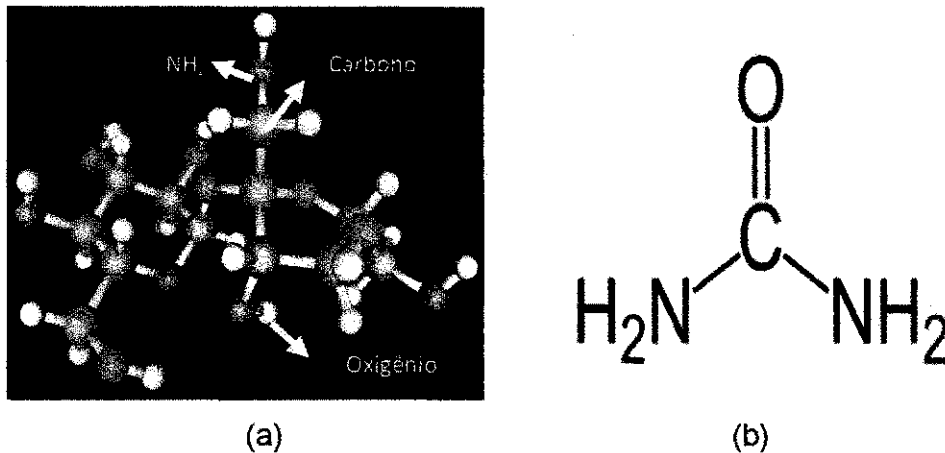
Entre os combustíveis citados anteriormente, a uréia e a glicina tem se destacado na síntese de ferritas, por apresentar as seguintes vantagens: promove menores temperaturas de chama de combustão por apresentar menor valência total  $6^+$  e  $9^+$ , respectivamente, menor tamanho de cadeia orgânica, produz baixo volume de gases, disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar temperatura alta o suficiente para a formação das fases desejadas nos produtos finais (COSTA et al., 2007).

A uréia por ser um ácido amino de fórmula  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , possui na sua estrutura os mesmos grupos funcionais da glicina. A partir dessa conclusão, (Chick et al, 1990), a reação de combustão de nitrato de glicina produz  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ . Carbono, hidrogênio e ferro são considerados elementos redutores com valências correspondentes  $+4$ ,  $+1$  e  $+3$ , respectivamente. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência  $-2$ , a valência do nitrogênio foi considerada zero, por não participar nos cálculos, visto que todo nitrogênio sair na forma de gases de combustão. Segundo os autores, o total das valências calculadas do nitrato-metal pela soma aritmética de valências redutoras e oxidantes é  $-15$ . O cálculo da valência de glicina é  $+9$ . Os autores afirmam que, na estequiometria a auto-ignição acontece à temperaturas elevadas numa faixa de temperatura de  $1100$  a  $1450^\circ\text{C}$ . Os pós obtidos apresentaram valores de área superficial  $32 \text{ m}^2/\text{g}$  e após a calcinação a área superficial diminui ( $23 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Com a uréia  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , inicialmente o mecanismo envolve fusão e desidratação ocorrendo nos primeiros minutos do processamento, então a mistura se decompõe, formando espumas que pode ser causado devido a formação do metal  $(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$  gel junto com outros produtos tais como  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (nitrato de uréia)  $\text{HNCO}$  ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ) e  $\text{NH}_3$ . Em seguida, devido à decomposição dos produtos gasosos intermediários, ocorre um enorme inchaço do produto da reação. Os produtos gasosos da decomposição são uma mistura de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{HNCO}$ , que são combustíveis. Finalmente, a acumulação da mistura de combustíveis e gases faz com que a espuma venha



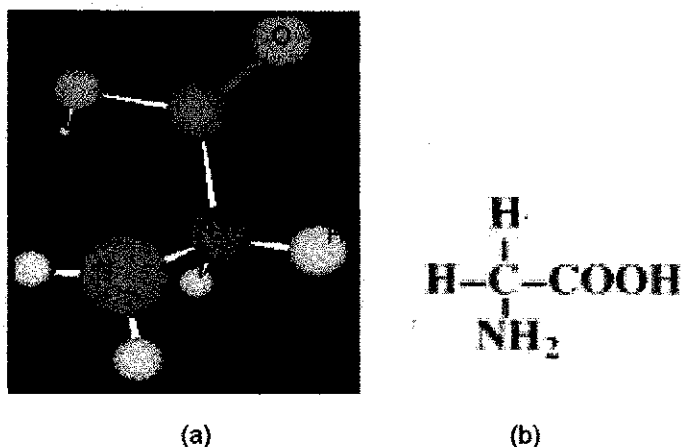
a explodir em chamas incandescentes, com mais inchaço, produzindo um óxido (KEAR & MCCANDISH, 1993; PARK et al, 1998). A Figura 4 exibe a estrutura molecular da uréia.



**Figura 4.** Estrutura molecular da uréia, (a) 3D e (b) 2D por elementos.

Fonte: MOURA, 2009.

A glicina (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), é um ácido amino de baixo custo, é um agente complexante, capaz de ligar-se a íons metálicos, sua estrutura é composta de um grupo de ácido carboxílico e um grupo amino. Os ácidos amino apresentam um caráter anfótero, ou seja, reagem tanto com ácidos como com bases formando sais orgânicos. Quando dissolvidos em água dissocia-se ficando em forma de íons. O caráter da molécula da glicina pode efetivamente formar complexos de íons metálicos de diferentes tamanhos. É preciso manter a homogeneidade de seus constituintes para não haver precipitação seletiva. A glicina também serve como combustível durante a reação de combustão, oxidada por íons nitratos (PUROHIT et al., 2001). A Figura 5 exibe a estrutura molecular da glicina.



**Figura 5.** Estrutura molecular da glicina. (a) 3D e (b) 2D por elementos.

Fonte: ARAÚJO, 2009.

A glicina também chamada de “glykos” o que no grego significa “doce” (NELSON et al, 2004). É um dos aminoácidos codificados pelo código genético, sendo portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. Devido à sua simplicidade estrutural, este aminoácido tende a ser conservado evolucionariamente em proteínas como o citocromo c, a mioglobina e a hemoglobina. A glicina é o único aminoácido que não apresenta atividade óptica. A maioria das proteínas possui pequenas quantidades de glicina; o colágeno é uma exceção, constituindo a glicina cerca de um terço da sua estrutura primária. A presença de glicina inibe a formação de hélices alfa mas facilita a formação de voltas beta na estrutura secundária de proteínas, por ser um aminoácido que apresenta um alto grau de flexibilidade quando integrado numa cadeia polipeptídica (NELSON et al, 2004). Este aminoácido possui cadeia curta demais para participar de interações hidrofóbicas. No entanto, em algumas enzimas pode ser convertida em radical, tornando-se importante para a catálise enzimática (WAGNER et al, 1992). Abaixo tem-se a Tabela 4, que apresenta as características físico-químicas dos combustíveis uréia e glicina.

**Tabela 4.** Características físico-químicas dos combustíveis uréia e glicina.

<b>Características</b>	<b>Uréia</b>	<b>Glicina</b>
Fórmula química	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
Massa molar	60.07 g/mol	75.06 g mol <sup>-1</sup>
Aparência	sólido branco inodoro	sólido branco
Densidade	1.33·10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup> , sólido	1.1607 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de fusão	132.7 °C (406 K)	233 °C (decomposição)
Solubilidade em água	n.a.	25 g/100 mL
Solubilidade	108 g/100 ml (20 °C)	solúvel em etanol, piridina insolúvel em éter
	167 g/100 ml (40 °C)	
	251 g/100 ml (60 °C)	
	400 g/100 ml (80 °C)	
	733 g/100 ml (100 °C)	
Acidez (pK <sub>a</sub> )	26,9	4
Basicidade	n. a.	13,82

Fonte: WELLS, 1984.

A variação das condições em que a síntese por reação de combustão é realizada para obtenção de sistemas de ferritas Mn-Zn, tais como: diluição, tipo de combustíveis, forma de aquecimento, atmosfera de síntese, tipo de precursor, vem sendo estudado por diversos autores, objetivando a influência destes fatores nas características estruturais, morfológicas e magnéticas das ferritas. Assim, devido à importância destes fatores, a seguir encontram-se reportados alguns resultados mais relevantes.

Xin (2006) realizou estudo para a obtenção de ferritas Mn-Zn por reação de combustão utilizando a uréia e a glicina como combustíveis, objetivando avaliar o efeito da adição de água, na reação de combustão para a otimização

segunda fase hematita, em função da maior energia de ativação e, conseqüente, oxidação do  $Mn^{2+}$  para  $Mn^{3+}$ .

A diluição da mistura redox de nitratos metálicos e uréia com água destilada possibilitou a produção de pós com fase majoritária ferrita Mn-Zn e traços da fase hematita. Para a síntese utilizando a glicina como combustível e com a maior diluição, os pós produzidos resultaram apenas na formação da fase ferrita Mn-Zn. Os autores atribuíram este resultado a maior homogeneidade da mistura, tempos maiores de reação para decomposição dos precursores, menor tempo para combustão, maiores temperaturas de combustão, o que favoreceu a maior difusão, evitando assim a não oxidação do  $Mn^{2+}$  para  $Mn^{3+}$ , o que impedi a formação de segunda fase, obtendo-se assim a fase desejada, porém com baixos valores de área superficial (DINIZ et al, 2005).

Costa et al (2010), avaliou a influência dos combustíveis uréia e glicina na síntese das ferritas Mn-Zn por reação de combustão. Como resultado os padrões de difração de raios-X indicaram que as amostras contendo uréia resultou na formação de pós cristalinos e da presença da hematita como fase secundária. Nas amostras contendo glicina apresentou apenas a formação do cristalino e monofásico  $(Mn, Zn) Fe_2O_4$ . Os tamanhos de partícula e de cristalito observados para amostras contendo ureia foram de 18 e 35 nm enquanto que para as amostras produzidas com glicina esses valores foram 18 e 193 nm, respectivamente. A magnetização de saturação foi de 3,6 e 75 emu/g, respectivamente, para as amostras contendo uréia e glicina. Estes valores devem-se ao diferente tamanho de partículas observados para cada tipo de combustível, fazendo com que a magnetização de saturação fosse aumentada bruscamente. As amostras sintetizadas com combustível glicina apresentaram melhores propriedade magnéticas para aplicação como dispositivos magnéticos moles.

## 2.4 Magnetismo

O magnetismo pode ser definido como o fenômeno pelo qual, certos materiais induzem ou mantêm uma força atrativa ou repulsiva sobre outros materiais. O elétron, cuja dinâmica é tratada especialmente pela mecânica

quântica, gera o campo magnético mais simples por meio do movimento giratório em torno do seu próprio eixo em dois sentidos. Uma concepção importante no magnetismo é considerar um átomo como sendo um anel de arame infinitesimal, que transporta corrente. Esse movimento gera um campo magnético, que é denominado de dipolo magnético. Os dipolos magnéticos consistem de dois pólos magnéticos antagônicos e conjugados, que geram perturbações magnéticas acentuadas a seu redor, em incessante transmissão entre os referidos dipolos caracterizando o momento magnético (BASSALO, 1994; MUSAL & BUSH, 1998).

O momento magnético gerado pelo núcleo do átomo, por ser de uma ordem de grandeza de  $10^{-3}$  do momento magnético do elétron, é desprezado e, portanto, o momento magnético de um átomo corresponde à soma dos momentos magnéticos de cada um dos elétrons, incluindo as contribuições tanto ao nível de orbital quanto de spin, considerando-se o cancelamento dos momentos. Uma boa aproximação para descrever o momento magnético de um sólido pode ser feita em termos de sua estrutura eletrônica (OTHMER, 1983; CAHN & HAASEN, 1983). A interação dos momentos magnéticos induzidos com um campo magnético externo aplicado resulta nas propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais (CAHN & HAASEN, 1983).

Tem-se que a permeabilidade relativa é definida como uma quantidade de fluxo magnético produzido, dividido pela intensidade do campo magnético aplicado sobre o material. Esta propriedade que caracteriza o comportamento magnético conduz a uma diferenciação dos materiais em cinco grupos. Conforme o comportamento magnético, os materiais podem ser classificados em: diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos (OTHMER, 1983).

Os ferromagnéticos e ferrimagnéticos são materiais que exibem naturalmente magnetização espontânea na ausência de um campo magnético, e são tecnologicamente importantes em aplicações eletro-eletrônico de alta potência. Estes materiais são diferenciados pela sua constituição química.

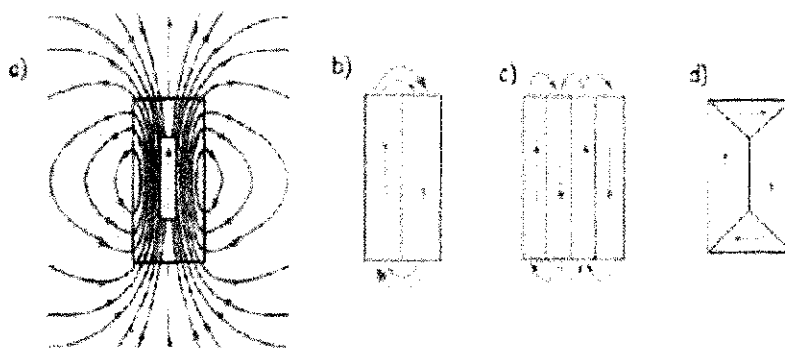
Os ferromagnéticos são formados por elementos metálicos e/ou suas ligas, são materiais que possuem seus dipolos magnéticos alinhados paralelamente. Este fato cria um momento magnético resultante que facilita

muito a magnetização. Materiais desta natureza costumam apresentar permeabilidade relativa consideravelmente maior que a unidade. Isto ocorre com o ferro, cobalto e níquel. Acima de uma temperatura crítica denominada de temperatura de Curie, estes materiais tornam-se paramagnéticos (OTHMER, 1983).

Os ferrimagnéticos são formados por cerâmicas cristalinas ternárias do grupo  $ABO_3$  ou  $AB_2O_4$ , que possuem seus dipolos alinhados em paralelo e antiparalelo ao campo aplicado. O alinhamento em paralelo é mais intenso que o seu oposto resultando em um momento magnético substancial promovendo uma interação positiva com o campo externo aplicado. Com permeabilidade relativa maior que a unidade estes materiais são facilmente magnetizados e têm algumas características dos materiais ferromagnéticos. Nesta categoria encontramos a magnetita e as ferritas cúbicas e hexagonais (MCCAIG, 1977).

As propriedades intrínsecas e extrínsecas dos materiais ferrimagnéticos são dependentes diretamente da composição química, da estrutura eletrônica dos íons constituintes do cristal e da simetria cristalina da rede. Por outro lado, as propriedades extrínsecas, não dependem apenas da composição química, mas são sensíveis também as condições de processamento. São afetadas por aspectos microestruturais como o tamanho de grão, porosidade, densidade e contorno de grão. São elas: permeabilidade, perdas magnéticas, resistividade, coercividade, magnetização de saturação ( $M_s$ ), anisotropia magnetocristalina ( $K_1$ ) (ROBERT, 1942).

A temperatura onde ocorre a transição do ordenamento ferrimagnético para o paramagnético é denominada Temperatura de Curie ( $T_c$ ). Abaixo da Temperatura de Curie ( $T_c$ ) existe um alinhamento mútuo de todos os momentos de dipolos magnéticos na mesma direção. Essa região é chamada domínio magnético, e cada uma delas estão magnetizadas até a sua saturação. Os domínios circunvizinhos estão separados por contornos de domínios magnéticos ou paredes, através das quais a direção de magnetização varia gradualmente (ROBERT, 1942). A Figura 6 apresenta os tipos de estrutura de domínios magnéticos.



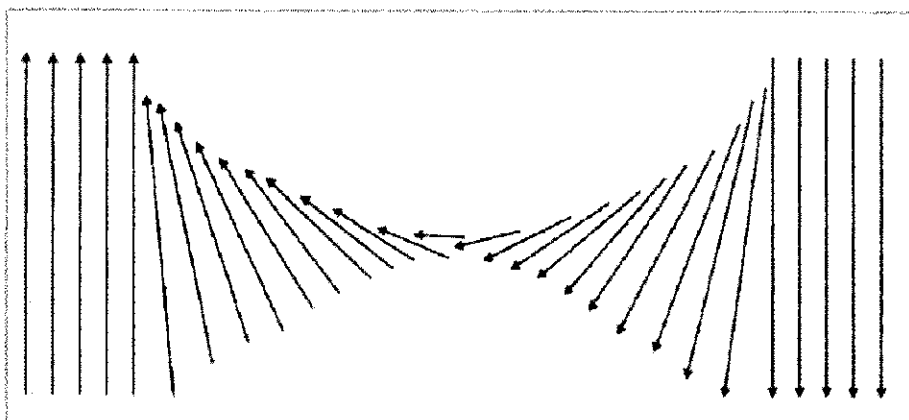
**Figura 6.** Possíveis estruturas de domínio. (a) uniformemente magnetizado (domínio simples); (b) dois domínios; (c) quatro domínios em um modelo lamelar; (d) essencialmente dois domínios com dois domínios de fechamento.

Fonte: TAUXE, 2005.

### 2.4.1 Paredes de Domínio Magnético

Os domínios magnéticos são regiões onde ocorre o alinhamento dos dipolos magnéticos em uma mesma direção, limitadas por um volume finito do material. Estes domínios são separados dos domínios adjacentes por uma camada de transição chamada de parede de domínio magnético ou parede de Bloch (CHICKAZUMI, 1964).

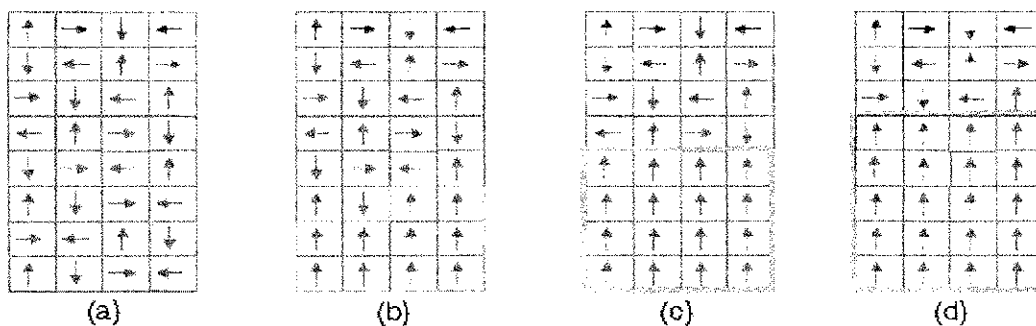
Os domínios são microscópicos em tamanho, podendo cada grão de uma amostra policristalina conter mais de um domínio. Na ausência de um campo externo, a direção do alinhamento varia de domínio, resultando numa rede de magnetização nula. As regiões de domínios magnéticos se formam naturalmente abaixo da temperatura de Curie,  $T_C$ . As representações gráficas de rotação dos domínios magnéticos e das paredes de Bloch são apresentadas na Figura 7.



**Figura 7.** Esquema mostrando a rotação dos momentos magnéticos atômicos através de uma parede de Bloch de  $180^\circ$ .

Fonte: (DUNLOP & ÖZDEN, 1997).

Os domínios magnéticos podem se alinhar de formas distintas, esse alinhamento é a resposta ao campo magnético aplicado sobre o material. A Figura 8(a) mostra uma representação de domínios magnéticos direcionados aleatoriamente, de forma que o magnetismo resultante é nulo. Nas figuras 8(b) e 8(c), um campo magnético externo é aplicado sobre o material, e seus momentos magnéticos começam a se alinhar com ele. A princípio, esse alinhamento é obtido de maneira fácil, isto é, muitos domínios se alinham rapidamente para um campo magnético relativamente pequeno. À medida que o campo magnético vai aumentando, há uma maior dificuldade em se obter novos alinhamentos. Em outras palavras, dá-se origem a um processo de saturação do material magnético, fato observado na figura 8(d).



**Figura 8.** (a) Domínios magnéticos desalinhados, (b) e (c) se alinhando com o campo externo, (d) saturação do material.

Fonte: (Apostila professores da Universidade de Santana, 2010).



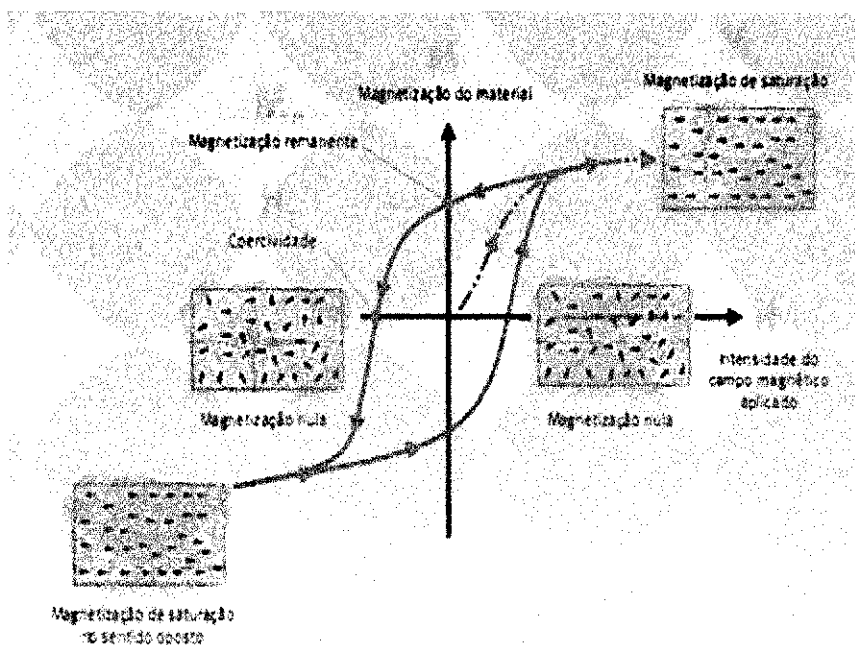
Se traçarmos uma curva representando a densidade de fluxo resultante, em função da intensidade de campo magnético aplicado, teremos uma curva de magnetização, mostrada na Figura 9. Os retângulos com as pequenas setas sugerem a existência de domínios magnéticos no material. Na verdade, as setas representam os momentos magnéticos, algo como ímãs microscópicos responsáveis pela magnetização do material.

No estado desmagnetizado, os momentos magnéticos dos domínios apontam aleatoriamente em todas as direções. É por isso que nesse estado a magnetização total é nula. A situação muda se o material for colocado em uma região na qual existe um campo magnético (SANTOS, 2007).

À medida que a intensidade do campo magnético  $H$  aumenta, os momentos magnéticos tendem a seguir a orientação do campo externo, da mesma maneira como a agulha de uma bússola segue a orientação do campo magnético terrestre. Os momentos magnéticos que apontam no sentido do campo externo produzem a magnetização do material, que cresce até certo limite, conhecido como magnetização de saturação.

Este é um processo que exige energia: gastamos energia ao usar o campo externo  $H$  para orientar os momentos magnéticos dos domínios. A curva tracejada representa a evolução do material quando ele parte do estado desmagnetizado, ou seja, na primeira vez em que foi submetido ao campo magnético externo. Se o campo for retirado, o material não retorna imediatamente à condição inicial, na qual a magnetização é nula. Quando o campo externo é nulo, o material ainda exibe uma magnetização, denominada magnetização remanente.

Para levar o material ao estado de magnetização nula, é necessário inverter o campo externo e aumentar sua intensidade até um valor conhecido como campo coercivo ou coercividade. Note que a magnetização atinge o valor nulo depois que o campo externo passa por esse valor. Foi motivado por esse atraso da magnetização em relação ao campo externo que o fenômeno recebeu a denominação de *histerese*, que em grego significa atraso (SANTOS, 2007).



**Figura 9.** Curva de magnetização de um material magnético.

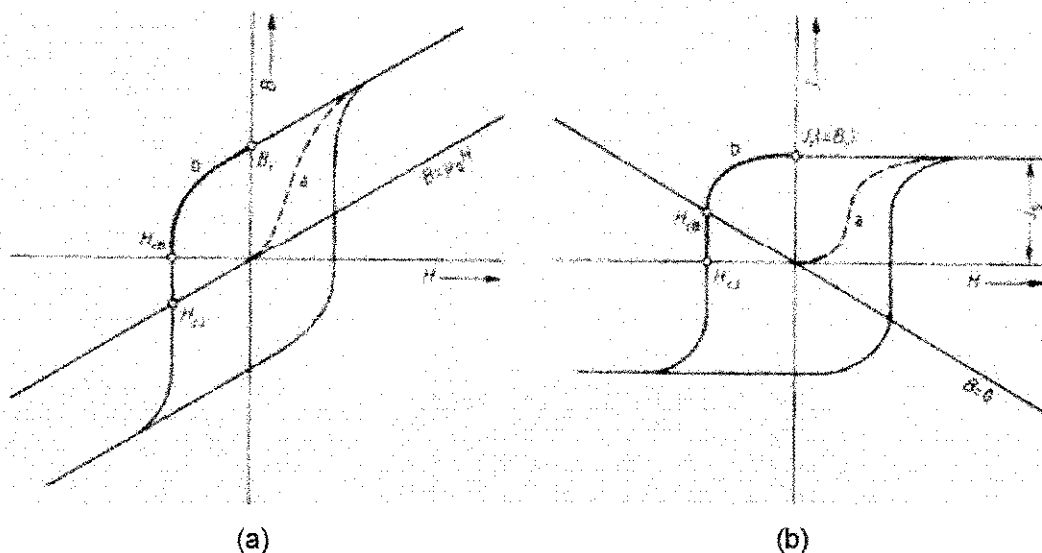
Fonte: SANTOS, 2007.

Os materiais ferro ou ferrimagnéticos possuem uma característica marcante que é conhecida como magnetização espontânea, ou seja, eles apresentam uma magnetização não nula, mesmo na ausência de campo externo aplicado. Em geral podem ser classificados em dois grupos: materiais duros (ímãs) e materiais moles ou doces. Geralmente esta classificação está associada à resposta magnética do material a um campo aplicado. Uma das propriedades que é utilizada para indicar os dois tipos de magnetismo é a coercividade, ou seja, o campo necessário para levar à magnetização do material a zero. Os materiais magnéticos que possuem uma coercividade alta maior que 10.000 A/m são chamados de duro, e aqueles que possuem coercividade baixa menor que 500 A/m são chamados de moles ou doces. (SINNECKER, 2000).

O requisito principal para os materiais magnéticos *moles* é que uma alta magnetização de saturação ( $M_s$ ) seja produzida por um pequeno campo aplicado. O campo necessário para provocar a desmagnetização também é pequeno. Em outras palavras, a área do ciclo de histerese e a perda de energia por ciclo são pequenas. Um material magnético mole opera na presença de um campo magnético. Este comportamento é de fundamental importância em

aplicações que envolvem mudanças contínuas na direção de magnetização (PADILHA, 1997).

A Figura 10 ilustra a curva de histerese de um material magnético duro e magnético mole.



**Figura 10.** Curvas de materiais ferromagnéticos B vs. o campo aplicado e J vs. O campo aplicado, (a) Mole e (b) Duro, respectivamente.

Fonte: ROCHA, 2006.

#### 2.4.2 Materiais magnéticos Moles (Soft)

Materiais magnéticos moles são aqueles capazes de se magnetizar e desmagnetizar facilmente apresentando curvas de histerese de aparência estreita com baixos campos coercivos e alta saturação, tendo, portanto altas permeabilidades magnéticas  $\mu$ . Este fato é devido à presença de poucas imperfeições e defeitos que constituem obstáculos ao movimento das paredes dos domínios magnéticos ou ao giro da magnetização dentro de um domínio. Igualmente, e para favorecer estes movimentos, se faz necessário baixa constante de anisotropia e de magnetização. As aplicações para este tipo de materiais podem ser vistas em transformadores, motores, geradores, equipamentos de comunicação de alta sensibilidade, etc. (PADILHA, 1997).

No processo de magnetização-desmagnetização do material magnético acontecem umas perdas energéticas basicamente devidas a dois fenômenos:

Perdas por histerese que ocorre devido a dissipação de energia requerida para deslocar as paredes dos domínios magnéticos durante a magnetização e desmagnetização do material. Estas perdas aumentam por causa da presença de impurezas, imperfeições, precipitados, deslocações que, atuam como barreiras impedindo o deslocamento das paredes de domínios durante o ciclo de magnetização, incrementando as perdas de energia por histerese (PADILHA, 1997).

A área delimitada pela curva de histerese é uma medida da energia perdida devida à histerese magnética. E perdas por correntes parasitas que são correntes induzidas por variações no fluxo magnético, e se podem reduzir com um aumento da resistividade do material. Isto pode ser conseguido, por exemplo, quando se adiciona impurezas substitucionais. Outro modo de reduzir as correntes parasitas a nível macroscópico nos núcleos dos transformadores consiste em utilizar uma estrutura laminar ou de folhas, aplicando uma capa isolante entre uma folha e outra (PADILHA, 1997).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

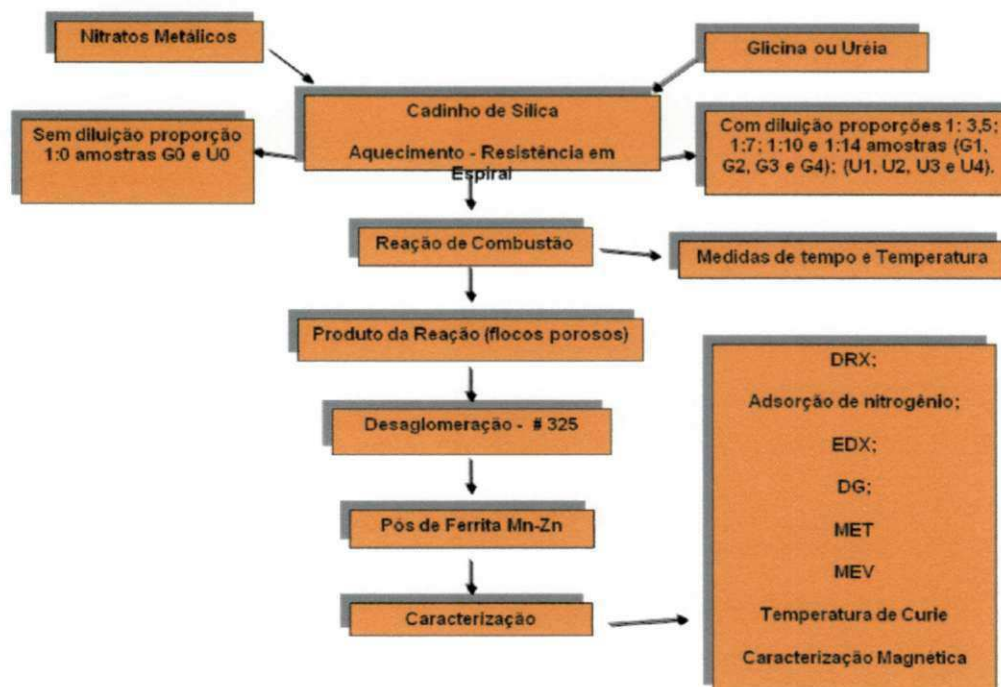
#### 3.1 Materiais

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

**Tabela 5.** Reagentes utilizados para a obtenção das amostras de ferritas Mn-Zn sintetizadas com glicina e uréia diluída com água destilada em diferentes proporções.

Reagentes	Fórmula molecular	Fornecedor	Pureza
Nitrato de manganês tetrahidratado	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Aldrich	98
Nitrato de zinco hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Vetec	98
Nitrato de ferro nonohidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Aldrich	99
Uréia	$CO(NH_2)_2$	Vetec	98
Glicina	$C_2H_5NO_2$	Aldrich	99

#### 3.2 Métodos



**Figura 11.** Fluxograma do processo de obtenção das ferritas de Mn-Zn.

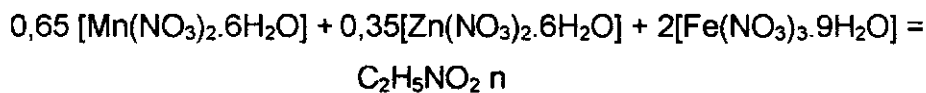
### 3.2.1 Síntese das amostras de ferrita $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$

Inicialmente os nitratos metálicos de zinco, manganês e ferro (agentes oxidantes) foram pesados e misturados ao combustível glicina ou uréia (agentes redutores), em proporções estequiométricas de modo a formar uma solução redox. A quantidade dos reagentes utilizados se baseou na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando a teoria dos propelentes e explosivos (JAIN et al., 1981).

De acordo com a teoria dos propelentes e explosivos, o carbono, hidrogênio, manganês, zinco e ferro são considerados como elementos redutores com as seguintes valências de  $4^+$ ,  $1^+$ ,  $2^+$ ,  $2^+$  e  $3^+$ , respectivamente. O oxigênio é considerado como elemento oxidante com valência de  $2^-$  e a valência do nitrogênio não é considerada na reação, devido o mesmo ser eliminado como gases de combustão e não como produto. A valência da glicina e da uréia é  $9^+$  e  $6^+$ , respectivamente. Os cálculos estequiométricos para as reações com glicina e uréia estão descritos a seguir:

Para glicina:

$$0,65[\text{nitrato de manganês}] + 0,35[\text{nitrato de zinco}] + 2[\text{nitrato de ferro}] + \text{glicina} = 0$$



$$0,65 [(+2) + (6 \times (-2))] + 0,35[(+2) + (6 \times (-2))] + 2 [(+3) + 9 (-2)] = -n9$$

$$0,65[-10] + 0,35[-10] + 2[-15] = -n9$$

$$-40 = -n9; \iff n = 4,44 \text{ mols de glicina}$$

Onde  $n$  é a quantidade de glicina em mol que se deseja encontrar e  $9^+$  corresponde à valência total da glicina de acordo com sua fórmula química  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2]$ . Podendo assim, determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes, multiplicando-se a quantidade (em mol), de cada elemento pela massa molar do seu respectivo reagente, como é apresentando a seguir:

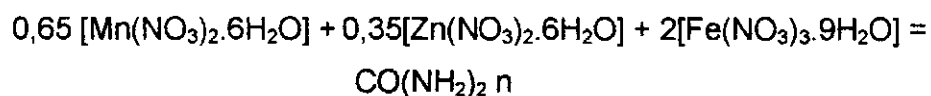
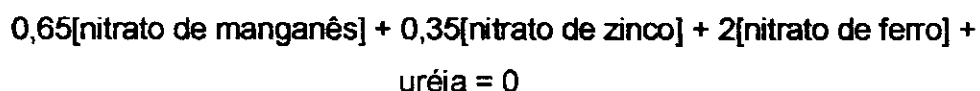
- Nitrato de manganês:  $0,65 \times 287,04 = 186,576 \text{ g}$
- Nitrato de zinco:  $0,35 \times 297,47 = 104,114 \text{ g}$
- Nitrato de ferro:  $2 \times 404,00 = 808,00 \text{ g}$

- Glicina:  $4,44 \times 75,07 = 333,311\text{g}$

A quantidade de reagente total (RT) calculado com base na estequiométrica correspondeu a 1432,28 g. O recipiente utilizado para síntese foi um cadinho de sílica vítrea com capacidade de 200 mL. Para evitar o desperdício de reagentes durante as reações, os valores obtidos para cada reagente foram divididos por valor numérico de 50, tendo uma quantidade de reagente total utilizado de 28,64 g, o que corresponde a 2% da quantidade de reagentes total (RT) de 1432,28 g estabelecido na estequiometria.

Os cálculos acima também foram realizados de forma equivalente para o sistema Mn-Zn, utilizando a uréia como combustível (valência 6+), resultando assim nos seguintes valores:

Para uréia:



$$0,65 [(+2) + (6 \times (-2))] + 0,35[(+2) + (6 \times (-2))] + 2 [(+3) + 9 (-2)] = -n6$$

$$0,65[-10] + 0,35[-10] + 2[-15] = -n6$$

$$-40 = -n6; \implies n = 6,66 \text{ mols de uréia}$$

Onde  $n$  é a quantidade de glicina em mol que se deseja encontrar e  $6^+$  corresponde à valência total da uréia de acordo com sua fórmula química  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Podendo assim, determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes, multiplicando-se a quantidade (em mol), de cada elemento pela massa molar do seu respectivo reagente, como é apresentando a seguir:

- Nitrate de manganês:  $0,65 \times 287,04 = 186,57 \text{ g}$
- Nitrate de zinco:  $0,35 \times 297,47 = 104,11 \text{ g}$
- Nitrate de ferro:  $2 \times 404,00 = 808,00 \text{ g}$
- Ureia:  $6,667 \times 60,06 = 400,42 \text{ g}$

A quantidade de reagente total (RT) calculado com base na estequiométrica correspondeu a 1499,09 g. O recipiente utilizado para síntese foi um cadinho de sílica vítrea com capacidade de 200 mL.

Para evitar o desperdício de reagentes durante as reações, os valores obtidos para cada reagente foram divididos por valor numérico de 50, tendo uma quantidade de reagente total utilizado de 29,98 g, o que corresponde a 2% da quantidade de reagentes total (RT) de 1499,09 g, estabelecida na estequiometria.

Com base nos estudos realizados anteriormente para as ferritas de Mn-Zn, o sistema  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  foi sintetizado utilizando uma quantidade fixa de água destilada (100 mL), tendo como combustíveis glicina e uréia (DINIZ et al, 2005 e PAIVA, 2008). A mistura de reagentes e combustíveis foi pesada e a quantidade de reagente total para cada diluição apresentou os valores de 2, 1, 0,66 e 0,5%, respectivamente.

Esses valores foram calculados de acordo com o valor da quantidade de reagentes total dividindo-se pelo valor numérico de 50, 100, 150, 200, respectivamente.

As Tabelas 6 e 7 respectivamente, exibem os valores utilizados para os cálculos das proporções utilizadas RT:H<sub>2</sub>O na síntese da ferrita  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  sintetizada com glicina e uréia.

**Tabela 6.** Valores utilizados para os cálculos das proporções de diluições para o sistema  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ , utilizando glicina como combustível.

Sistema	RT(g)	H <sub>2</sub> O (mL)	Valor numérico	RT/Vn (g)	RT:H <sub>2</sub> O	RT/Vn (%)
G0	1432,2850	Sem	50	28,6457	1:0	2
G1	1432,2850	100	50	28,6457	1:3,5	2
G2	1432,2850	100	100	14,3172	1:7	1
G3	1432,2850	100	150	9,5487	1:10	0,66
G4	1432,2850	100	200	7,1616	1:14	0,5



**Tabela 7.** Valores utilizados para os cálculos das proporções de diluições para o sistema  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  utilizando uréia como combustível.

Sistema	RT(g)	H <sub>2</sub> O (mL)	Valor numérico	RT/Vn (g)	(RT:H <sub>2</sub> O)	RT/Vn (%)
U0	1499,0940	Sem	50	29,9819	1:0	2
U1	1499,0940	100	50	29,9819	1:3,5	2
U2	1499,0940	100	100	14,9909	1:7	1
U3	1499,0940	100	150	9,9940	1:10	0,66
U4	1499,0940	100	200	7,4955	1:14	0,5

A mistura dos reagentes com e sem diluição foram submetidas ao aquecimento externo em resistência espiral a uma temperatura (na resistência) de aproximadamente 600°C, até atingir a auto-ignição e conseqüentemente a combustão. Após a obtenção das amostras utilizando glicina e uréia como combustíveis (produto da reação), na forma de flocos porosos, foram desaglomerados em peneira malha 325 (abertura 44 µm) e caracterizadas.

### 3.2.2 Temperatura e tempo da chama de combustão

A temperatura da reação de combustão foi obtida por um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR31 ± 2°C) de forma *online*. O tempo de combustão foi determinado por um cronômetro digital, marca Technos.

A temperatura de reação foi medida em um intervalo de tempo de 5 em 5 segundos entre cada medida de forma *online*, usando uma média de três reações para cada sistema. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 250°C a 1700°C e o mesmo registra automaticamente a temperatura máxima alcançada durante a combustão.

### 3.3 Caracterização das amostras

#### 3.3.1 Difração de raios X

A determinação das fases presentes, o grau de cristalização, parâmetro de rede e o tamanho de cristalito das amostras sintetizadas por reação de combustão utilizando uma fonte de aquecimento foi determinado utilizando um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação Cu K).

O cálculo de tamanho de cristalito  $D_{hkl}$  foi determinado para as reflexões basais principais do espinélio (220, 311, 511, 440) usando a equação de Scherrer (AZÁROFF, 1968).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Onde  $k$  é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0),  $\lambda$  é o comprimento de onda do Cu K $\alpha$  (1,54 Å) e  $\theta$  é o ângulo de difração. O parâmetro  $\beta$  foi corrigido utilizando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (4)$$

Onde  $\beta_{inst}$  é a largura instrumental extraída de uma amostra padrão que tenha um tamanho de partícula muito grande (~6  $\mu$ m), e  $\beta_{exp}$  é a largura experimental da amostras a ser analisada. O padrão utilizado foi o boreto de lantânio (LaB<sub>6</sub>-NIST).

#### 3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O aspecto morfológico dos pós das amostras de ferritas resultantes da reação de combustão foi analisado por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG do laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do DEMA/UFSCar. Os pós foram dispersos em acetona e desaglomerados por ultra-som. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta-amostra, previamente polido com alumina, o qual foi recoberto com uma fina película de ouro, que atua como meio condutor para realização da análise.

### 3.3.3 Análise química por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

O espectrômetro de fluorescência de raios X é um instrumento que determina semi-quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível mediante a aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos. Os espectros de fluorescência e a análise semi-quantitativa dos elementos presentes nos sistemas obtidos foram determinados por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva num equipamento, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

### 3.3.4 Análise por adsorção de nitrogênio (BET)

A determinação da área superficial das amostras foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Braunauer, Emmet e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica das amostras obtidas da reação de combustão. Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho de partículas por meio da equação (5) considerando as partículas como esferas (REED, 1995).

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (5)$$

Onde,  $D_{BET}$  é o diâmetro médio equivalente (nm),  $S_{BET}$  é área superficial determinada pelo método BET ( $m^2/g$ ) e  $\rho$  é densidade teórica ( $5,13 g/cm^3$ ) da ferrita  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  obtida a partir da ficha JCPDF (89-7554) do pacote de dados do programa da SHIMADZU. Foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200, fabricante Quantachrome. As variáveis determinadas a partir dos dados de BET são: área superficial, tamanho de cristalito e tamanho de partículas.

### **3.3.5 Distribuição granulométrica**

Para a realização deste tipo de caracterização, as amostras foram desaglomeradas em peneira ABNT n° 325 (44  $\mu\text{m}$ ), dispersos em água destilada usando PVAL como dispersante com ultra-som durante 5 minutos, em seguida analisado pelo método de sedimentação de partículas em uma fase líquida, associado com um processo de medida óptica por meio de transmissão de luz. Para a realização deste tipo de caracterização foi utilizado um equipamento da marca HORIBA (Particle Size Distribution Analyzer, CAPA/700 U. S. version).

### **3.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

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

### **3.3.7 Temperatura de Curie**

A temperatura de Curie pode ser medida pela Técnica de Laoria, uma técnica simples e versátil para medir a temperatura de Curie para materiais magnéticos. Nesta técnica, o eletroímã e a peça de ferro maciço são isolados usando uma folha de porcelana. A peça de ferro maciço, que foi mantido no centro do forno, ficando magnetizado devido ao eletroímã. A temperatura da amostra foi medida usando uma chromel calibrado - termopar Alumel. Uma amostra de ferrita em forma de pelotas foi fixada à peça de ferro maciço e

introduzido no forno. A posição da pelota foi confirmada com a ajuda do espelho. A temperatura da amostra foi aumentada lentamente, aumentando gradualmente a corrente na bobina de aquecimento com a ajuda de um *stat dimmer*. A temperatura em que a amostra de ferrita perde sua magnetização foi aferida com o auxílio de termopares. O procedimento foi repetido em outros sedimentos da mesma amostra e um valor médio de temperatura de Curie foi determinado.

### **3.3.8 Caracterização magnética**

As caracterizações magnéticas das amostras de ferrita Mn-Zn, tais como: coercividade, magnetização de saturação e magnetização remanente, serão obtidos a partir do gráfico das histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano. As perdas por histerese serão determinadas pela área da curva  $M_s \times H$ . Os ciclos de histerese magnética das amostras serão obtidos utilizando um magnetômetro de gradiente alternado (AGM).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Temperatura e tempo de combustão

A Figura 12 apresenta o comportamento da temperatura em função do tempo de reação, medido durante as reações de combustão das amostras de  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ , obtidas utilizando glicina como combustível. De acordo com a Figura 12(a) (amostra G0) sem diluição, na proporção 1:0, observou-se um comportamento de pequenas oscilações no intervalo de 5 a 60 s, depois a temperatura sobe levemente entre 60 a 80 s, atingindo a máxima temperatura de 897°C. Para a reação Figura 12(b) com diluição na proporção de 1:3,5 (amostra G1), observa-se que a temperatura se mantém estável até 1100 s, depois sobe lentamente entre 1100 a 1400 s, atingindo a máxima temperatura de 1184°C, e caindo bruscamente no intervalo de 1400 a 1500 s.

Para proporção de 1:7 (amostra G2), verificou-se que a temperatura se mantém estável com pouca oscilação até 1100 s, depois sobiu lentamente até os 1400 s e em seguida cresceu bruscamente atingindo a temperatura máxima de 1136°C em 1800 s de reação Figura 12(c). Na proporção de 1:10 (amostra G3), Figura 12(d), a reação se manteve com pequenas oscilações de temperatura até 900 s, depois cresceu exponencialmente até os 1450 s, atingindo a temperatura máxima de 1028°C, e caindo bruscamente até os 1600 s de reação. Na diluição de 1:14, amostra G4, a reação mantém a temperatura com variações pequenas até 600 s, depois a temperatura aumentou lentamente até os 900 s, onde rapidamente cresceu atingindo a máxima temperatura de 1072°C em 1200 s e caiu bruscamente, Figura 12(e).

Comparando as reações entre si, observou-se que sem a diluição a reação foi mais rápida e atingiu temperatura inferior às reações com diluição, e, que o aumento da diluição dos reagentes levou a um aumento na temperatura e no tempo de reação com maiores oscilações nas temperaturas durante todo intervalo de reação. O maior valor de temperatura foi observado para a amostra G1 diluído na proporção de 1:3,5 de RT:H<sub>2</sub>O.

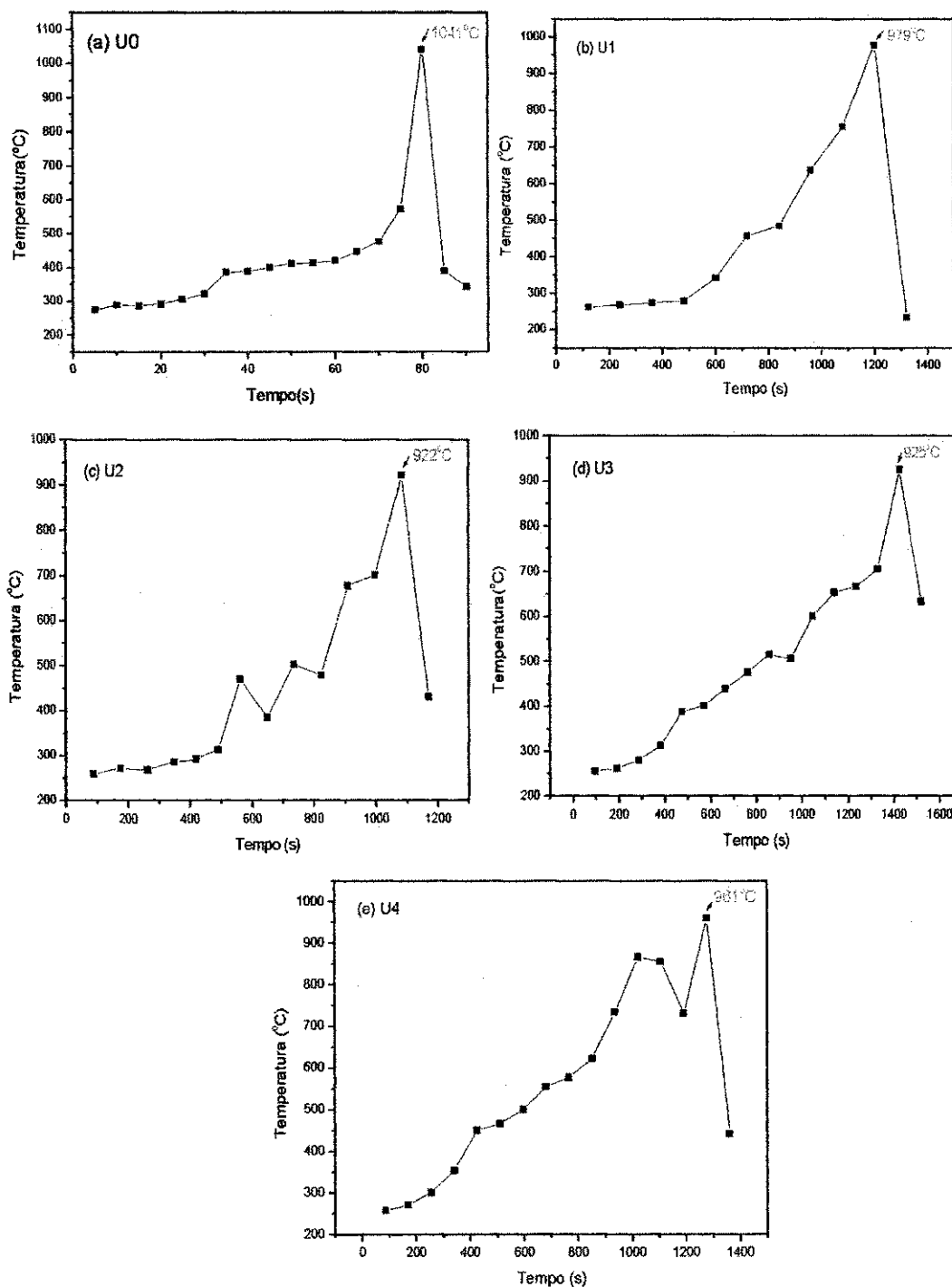
A Figura 13 apresenta o comportamento da temperatura em função do tempo de reação, medido durante as reações de combustão das amostras de  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ , obtidas com uréia. De acordo com a Figura 13(a), (amostra U0) sem diluição, na proporção 1:0, observou-se um comportamento de pequenas oscilações no intervalo de 5 a 30 s, depois a temperatura subiu levemente entre 30 a 70 s. A partir de 70 s há um aumento exponencial até atingir a temperatura máxima de 1041°C, com queda brusca no intervalo de 80 a 90s. Para a reação Figura 13(b) com diluição, na proporção de 1:3,5 (amostra U1), observou-se que a temperatura se manteve estável até 500 s, depois ocorreu um crescimento exponencial da temperatura até atingir a temperatura máxima de 979°C, caindo bruscamente no intervalo de 1200 a 1300 s.

Para proporção de 1:7 (amostra U2), verificou-se que a temperatura se manteve estável com poucas oscilações até 550 s, depois subiu de forma abrupta no intervalo de 500 a 580, com oscilações um pouco maiores do que as vistas no início da reação com crescimento exponencial no intervalo 580 a 1080 s. A temperatura máxima de 922°C foi alcançada em 1800 s, seguindo de um decréscimo na temperatura de forma brusca entre 1080 e 1180 s de reação Figura 13(c).

Na proporção de 1:10 (amostra U3), Figura 13(d), a reação se manteve com crescimento exponencial durante toda a reação até 1320 s. A partir de 1320 s a temperatura cresceu de forma brusca, atingindo a temperatura máxima de 925°C, no intervalo de 1440 a 1580 s, seguida de uma queda brusca na temperatura. Na Figura 13(e) diluição de 1:14 (amostra U4), a reação possui um crescimento exponencial até aproximadamente 1000 s. No intervalo de 1000 a 1200 s ocorreu uma diminuição na temperatura, porém logo em seguida a temperatura voltou a aumentar, chegando a temperatura máxima de 961°C em 1280 s, e depois a temperatura decresceu bruscamente no intervalo de 1280 a 1360 s.

Comparando as reações entre si preparadas com uréia, observou-se que sem a diluição a reação foi mais rápida com valor maior de temperatura do que as reações com diluição. Neste caso o uso das diluições fez com que as reações tivessem temperaturas inferiores a reação sem diluição, apresentando em sua grande maioria crescimento exponencial durante praticamente toda a

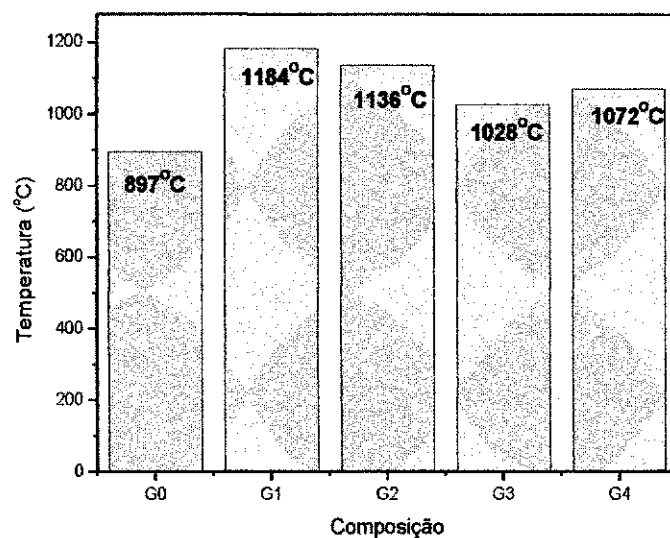
reação. O maior valor de temperatura foi observado para a amostra U0 diluído na proporção de 1:0 de RT:H<sub>2</sub>O.



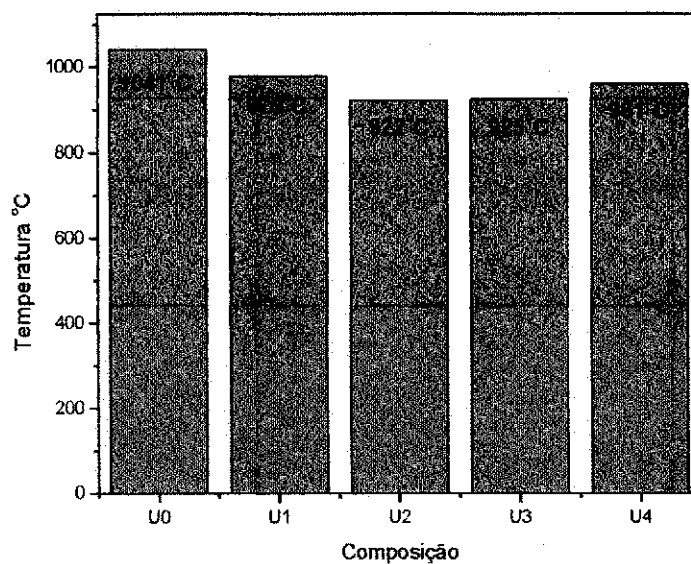
**Figura 13.** Temperatura e tempo da reação de combustão para amostra  $Mn_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$  utilizando uréia como combustível, com diluição em água destilada de (a) 1:0 (amostra U0); (b) 1:3,5 (amostra U1); (c) 1:7 (amostra U2); (d) 1:10 (amostra U3); e (e) 1:14 (amostra U4).



A Figura 14 apresenta a representação gráfica das temperaturas máximas alcançadas durante as sínteses de combustão das amostras de  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  usando os combustíveis glicina e uréia, respectivamente.



(a)



(b)

**Figura 14.** Composição em função da temperatura máxima alcançada durante as sínteses das amostras de  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  (a) para glicina (G0, G1, G2, G3 e G4) e (b) uréia (U0, U1, U2, U3 e U4).

Mediante a Figura 14, observou-se que as maiores temperaturas foram alcançadas pelas sínteses utilizando glicina como combustível para as reações

com diluição. Para as primeiras reações cujos tempos de reação foram inferiores a 100 s, foi possível observar que a amostra G0, obteve temperatura máxima de 897°C, enquanto que a reação obtida com uréia como combustível chegou aos 1041°C, comportamento este que não foi observado nas demais reações que foram diluídas.

Ao compararmos o comportamento da temperatura durante as reações usando a glicina e uréia, pode-se verificar que: para as reações utilizando glicina como combustível foi possível verificar que a diluição favoreceu a uma diferença no aumento da temperatura de 287°C (considerando a amostra G0 e a amostra G1). O aumento da diluição causou um aumento de temperatura, porém com uma variação em torno de 67°C. Observou-se também que o tempo de reação aumentou com o aumento da diluição. Nas reações utilizando uréia como combustível aconteceu o contrário, se comparar com a glicina (G0), ou seja, na reação (U0) sem diluição a temperatura foi superior ao observado para as outras reações com diluição usando uréia e para as demais reações apresentaram temperaturas bem parecidas em torno de 900°C, com variações de 30°C aproximadamente. Semelhantemente ao que pode ser constatado utilizando a glicina como combustível, para a uréia o tempo das reações aumentou progressivamente com a diluição e as temperaturas das reações para glicina foram superiores as da uréia.

As alterações existentes durante a síntese de reação de combustão, utilizando uréia e glicina como combustíveis, podem ser atribuídas a sua estrutura química e a solubilidade destes combustíveis em água que as tornam combustíveis especiais para a obtenção de ferritas Mn-Zn.

A glicina apesar de ser um aminoácido apolar, onde sua cadeia lateral possui um átomo de hidrogênio, é pouco participativa em interações hidrofóbicas (NELSON et al, 2004). Possui um ponto de fusão de 233°C, solubilidade em água 25 g/100 mL, acidez  $pK_a = 4$ . Então, quando a reação ocorre sem a presença d'água a reação ocorre mais rápida, mais nem todo combustível participa efetivamente da reação (não possui elevada interação hidrofóbica), fazendo com que o oxigênio do meio atmosférico seja capturado para a reação ocorrer efetivamente, isso dissipa mais energia e favorece menor temperatura de combustão.

Com o aumento da diluição as cadeias curtas da glicina, diminuem a sua interação hidrofóbica, favorecendo ao aumento na solubilidade, e isso, aumenta a homogeneidade química da reação, fazendo com que o combustível participe mais efetivamente da reação. Isto leva a um aumento no tempo de reação, porém, não necessita captura oxigênio atmosférico e dissipa menos energia, favorecendo a aumento da temperatura de combustão. O caráter hidrofílico da glicina torna-se predominante aumentando dessa forma as interações com a diluição. Outro aspecto importante a ser observado é que o ponto de fusão da glicina é alto (233°C), e para as reações com diluição o tempo de reação foi maior favorecendo ao aumento da temperatura já que as interações existentes permanecem por mais tempo até que haja a ignição do sistema.

A uréia, por sua vez, é um composto orgânico cristalino, incolor. Possui um alto teor de nitrogênio, o que lhe confere propriedades específica, sendo utilizada em várias aplicações industriais. Esse aminoácido possui ponto de fusão de 132,7°C, solubilidade em água 108 g/100 mL (20°C), acidez  $pK_a$  – 26,9 (NELSON et al, 2004). Essas características da uréia justificam seu comportamento diferenciado quando comparadas com a glicina, durante a síntese por reação de combustão utilizando diluição em água da ferrita Mn-Zn. Como a uréia tem baixo ponto de fusão e elevada solubilidade, isto favorece a rápida homogeneidade dos precursores, fazendo com que o combustível participe completamente da reação. Por outro lado, isto ocasiona menor dissipação de energia e menor captura de oxigênio atmosférico, o que favorece a maior temperatura de combustão e em menor tempo de reação. O aumento da diluição, não altera significativamente seu Caráter hidrofílico, apenas a distância entre os íons presentes, aumentando o caminho para difusão. Isso de certa forma favoreceu a um aumento no tempo de reação e a uma maior dissipação de energia, e maior captura de oxigênio atmosférico, levando a uma redução da temperatura de combustão.

A Tabela 8 apresenta os valores de tempo de chama de combustão para as amostras de  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  sintetizadas com uréia e glicina. O tempo de chama representa o intervalo de tempo que vai desde o momento em que ocorreu a ignição até o momento em que ocorreu a extinção da chama.

**Tabela 8.** Tempo de chama das amostras de  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  obtidas por reação de combustão com glicina e uréia.

Amostra	Tempo de Chama (s)	Amostra	Tempo de Chama (s)
G0	4	U0	10
G1	6	U1	11
G2	7	U2	12
G3	7	U3	13
G4	6	U4	10

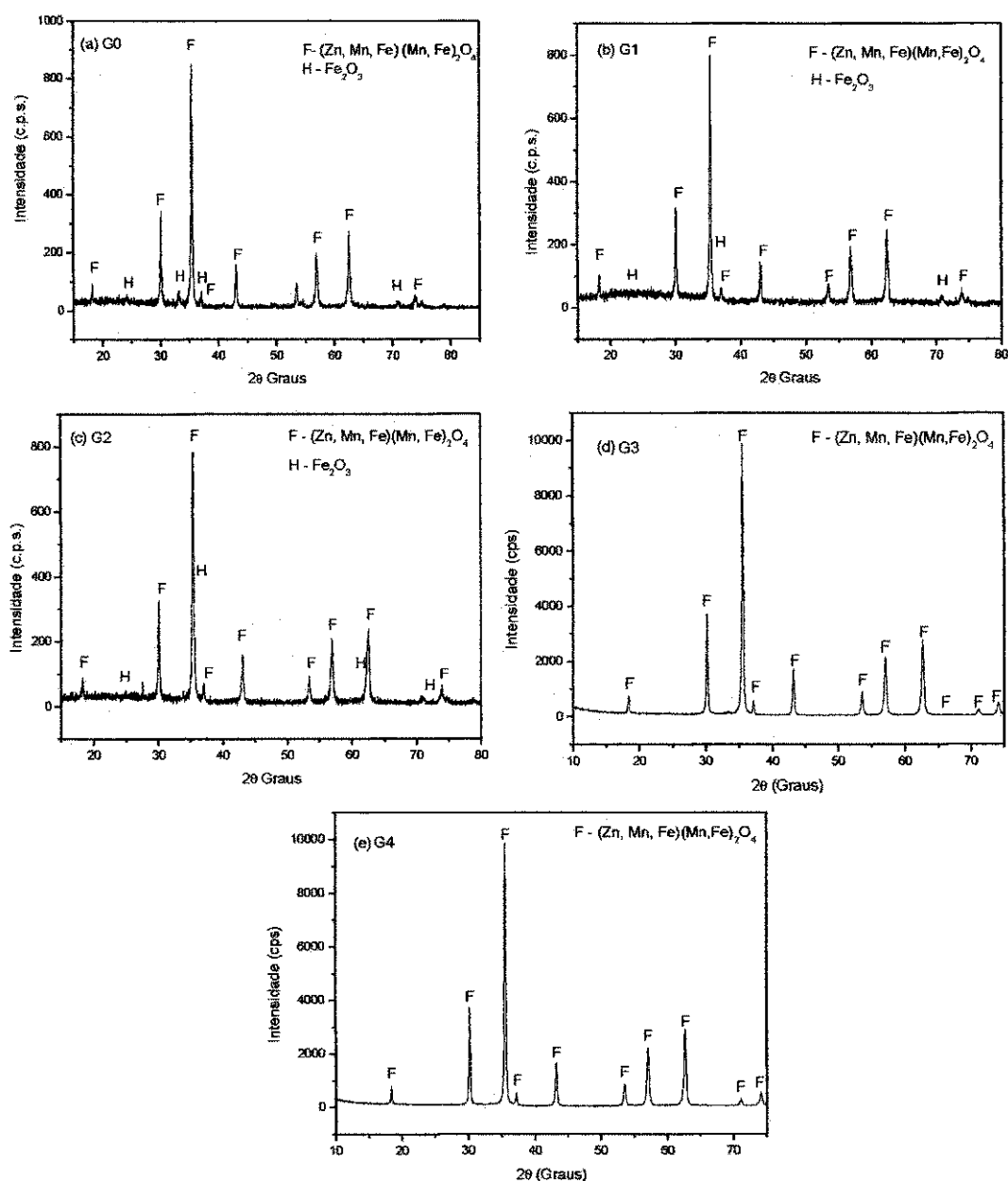
De um modo geral, a Tabela 8 mostra que as sínteses conduzidas utilizando glicina apresentaram menor tempo de chama, quando comparadas com as sínteses utilizando a uréia como combustível. Isso quando comparado com os valores de temperatura apresentado na Figura 12, observou-se um comportamento inverso entre temperatura e tempo de chama de combustão, ou seja, à medida que aumentou a temperatura de combustão, mais rapidamente ocorreu a mudança de fase, fazendo com que as chamas tenham tempo de duração mais curto.

A diluição tendeu a aumentar levemente o tempo da chama nas sínteses com a glicina, porém, não foi significativo. Para a uréia, observou-se que estes tempos foram muitos próximos seja nas amostras diluídas ou não.

#### 4.2 Difração de raios X

As Figuras 15 e 16 apresentam os difratogramas de raios X das amostras de  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  obtidas com glicina e uréia. Para as amostras sintetizadas com glicina sem diluição na proporção 1:0 (amostras G0), e com diluição de 1:3,5 e 1:7 (amostras G1 e G2), Figuras 15(a), 15(b), 15(c), respectivamente, observou-se que além da presença da fase majoritária cúbica do espinélio  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  (ficha padrão JCPDF 89-7554), ocorreu a formação de traços de hematita ( $Fe_2O_3$ ) como fase segregada (JCPDF 89-8103). Para as amostras com diluição 1:10 e 1:14 (amostras G3 e G4), Figuras 15(d) e 15(e), respectivamente, observou-se que houve apenas a formação da fase majoritária cúbica do espinélio (ficha padrão JCPDF 89-7554). Ambas as

fichas e padrões utilizadas para identificação das fases encontram-se no anexo 1. Isso indica que a diluição foi favorável para a formação de fase única do espinélio pois, a medida que a diluição foi aumentando a quantidade de traços de segunda fase tendeu a diminuir.



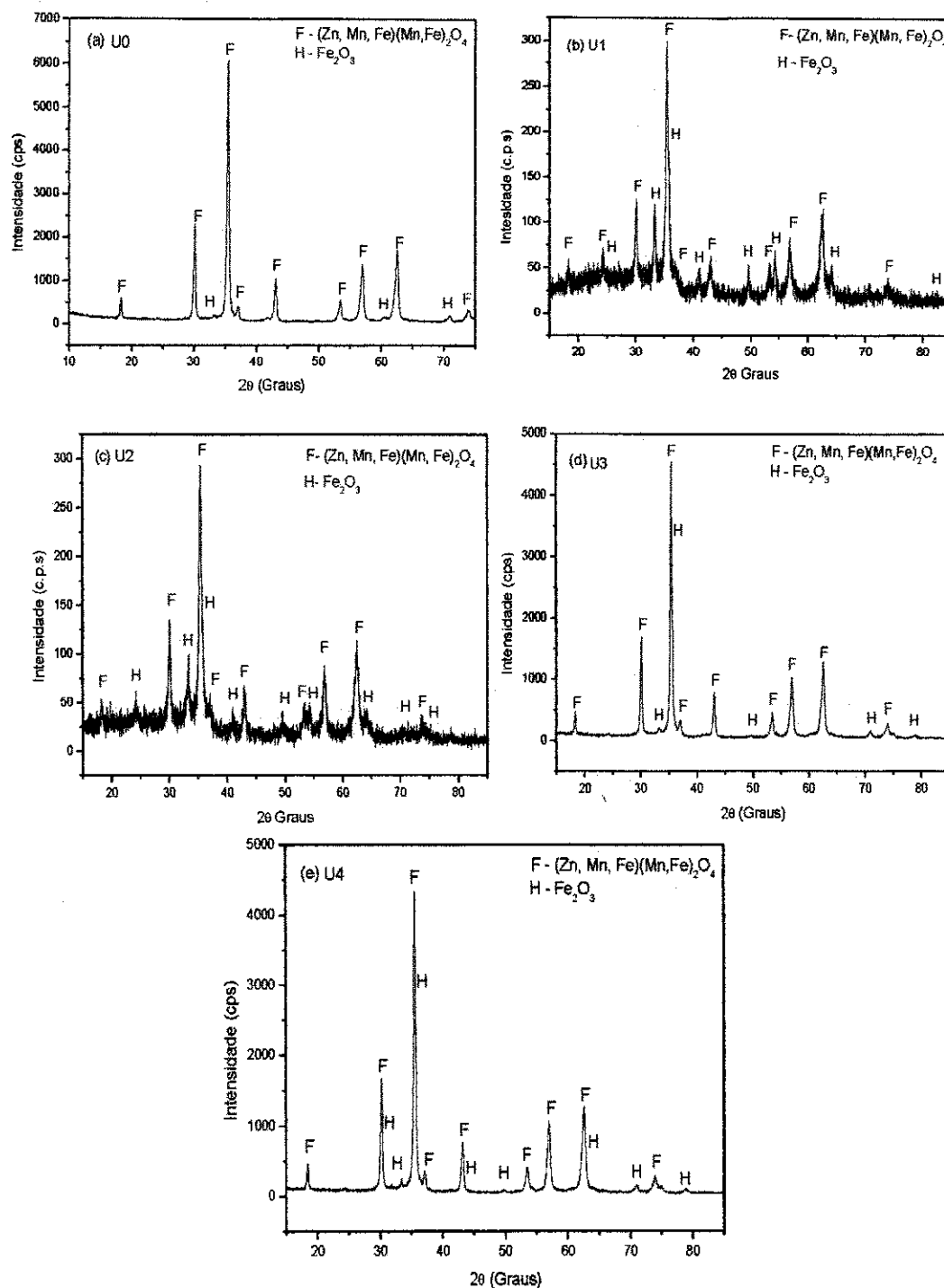
**Figura 15.** Difratomogramas de raios X das amostras de ferrita Mn-Zn preparados por reação de combustão utilizando glicina como combustível nas proporções (a)1:0 (amostra G0), (b)1:3,5 (amostra G1), (c)1:7 (amostra G2), (d)1:10 (amostra G3) e (e)1:14 (amostra G4).

As amostras G0, G1 e G2 mesmo tendo a presença de segunda fase apresentaram picos bem definidos, indicando boa cristalinidade das amostras. As amostras (G3 e G4) também apresentaram picos bem definidos, o que indicou também boa cristalinidade.

O comportamento observado para as amostras preparadas com glicina com diluição foi semelhante ao reportado por Diniz et al (2005), quando estudou o mesmo sistema com glicina usando como aquecimento uma placa quente a 480°C, com diluição 50, 100, 150 mL e sem diluição. Os autores reportaram que as reações realizadas utilizando glicina como combustível sem diluição resultavam em fase secundária hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e que apenas com elevada diluição foi possível obter um sistema monofásico.

Este comportamento do favorecimento de amostras monofásicas com o aumento da diluição pode ser explicado, pelo fato de que, quando temos um sistema com alta diluição na presença da glicina, aumenta a sua solubilidade, e isto, distancia os íons presentes, aumentando o caminho para difusão. Além do mais, o sistema não necessita de captura de oxigênio atmosférico e dissipa menos energia, favorecendo a aumento da temperatura de combustão. Por outro lado, isso impede a mudança de estado de ionização do  $\text{Mn}^{2+}$  para  $\text{Mn}^{3+}$  favorecendo assim, a um sistema monofásico.

Este mesmo efeito foi observado por Paiva (2008), quando avaliou a influência da substituição do  $\text{Mn}^{2+}$  por  $\text{Fe}^{2+}$  nas propriedades eletromagnéticas do sistema de ferrita  $(\text{Mn}_{0,5-x}^{2+}\text{Zn}_{0,5}^{2+})\text{Fe}_2^3\text{Fe}_x^{2+}\text{O}_4$  para  $x = 0,05; 0,1$  e  $0,2$  mols de  $\text{Fe}^{2+}$ . A obtenção de um sistema monofásico foi atribuída ao aumento da diluição e ao fato de que possivelmente não houve a completa mudança do estado de ionização dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  para  $\text{Mn}^{3+}$  de raios iônicos diferentes (0,83 e 0,645 Å, respectivamente). Pois, se tivesse ocorrido a mudança completa de estado de ionização de 2+ para 3+, o raio iônico diminuiria, a coordenação seria 6, e isto contribuiria para formação de defeitos eletrônicos na rede, tipo n, levando possivelmente a formação de segunda fase.



**Figura 16.** Difratogramas de raios X das amostras de ferrita Mn-Zn preparadas por reação de combustão utilizando uréia como combustível para as proporções; a) 1:0 (amostra U0), b) 1:3,5 (amostra U1), c) 1:7 (amostra U2), d) 1:10 (amostra U3) e e) 1:14 (amostra U4), respectivamente.

De acordo com os difratogramas de raios X, todas as amostras sintetizadas com uréia tanto sem diluição na proporção 1:0 (amostra U0) e com diluição de 1:3,5, 1:7, 1:10 e 1:14 (amostras U1, U2, U3 e U4), Figuras 16(a), 16(b), 16(c), 16(d) e 16(e), respectivamente, observou-se que houve a formação da fase do espinélio (ficha padrão JCPDF 89-7554) e com formação de traços de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como fase segregada (JCPDF 89-8103).

Todas as amostras apresentaram picos bem definidos indicando a boa cristalinidade. Pode-se concluir a partir dos dados de DRX que independente das amostras serem diluídas ou não, há a existência de segunda fase, este fato se deve as características inerentes do combustível utilizado, uréia. Portanto, a diluição não causou alterações significativas nas fases identificadas. O tamanho de cristalito para todas as reflexões basais do espinélio das amostras encontram-se no apêndice I (Tabela A1 a A10).

A Tabela 9 e 10 apresentam os resultados da quantidade de fase e do tamanho de cristalito calculado a partir dos dados de difração de raios-X para as amostras (G0, G1, G2, G3 e G4) preparados por reação de combustão utilizando glicina e as amostras (U0, U1, U2, U3 e U4) utilizando uréia como combustível, respectivamente.

Pode-se observar mediante a Tabela 9, que as amostras G0, G1 e G2, cujas proporções de diluição foram 1:0, 1:3,5 e 1:7, respectivamente, utilizando glicina como combustível apresentaram as fases ferrita e hematita, apenas para amostra G0 (sem diluição), com concentração da fase hematita de 7,28%. O aumento da diluição favoreceu-se a formação da fase ferrita monofásica, de modo que, para as amostras com baixa diluição (G1 e G2) apresentaram traços de hematita. Quanto ao tamanho de cristalito observou-se que estes variaram de 32 a 42 nm.

Para as amostras utilizando uréia como combustível observou-se que todas as amostras apresentam a fase hematita. Porém, em quantidades relevantes foram observado apenas para as amostras U1 e U2, as demais apresentaram apenas traços. Com relação ao tamanho de cristalito foi observado que 16 a 26 nm. Levando-se em conta o tipo de combustível, observou-se uma visível alteração no tamanho de cristalito para as amostras utilizando glicina e uréia, em média as amostras de glicina apresentaram



tamanho de cristalito 58% maior do que para as amostras utilizando uréia, isso se deve as características intrínsecas de cada combustível, ou seja, a glicina favoreceu a maiores temperaturas de combustão quando comparado com a uréia, com menos dissipação de energia, o que proporciona um sistema com tamanho maior, quando comparado ao tamanho de cristais do sistema produzido com uréia

**Tabela 9.** Quantidades de fases, e o tamanho de cristalito (D) para o pico de maior intensidade (311) das amostras de ferrita Mn-Zn sintetizadas com glicina.

Amostras	G0		G1		G2		G3	G4
	F	H	F	H	F	H	F	F
Quantidade de fases (%)	92,72	7,28	99,9	Traços	99,9	Traços	100	100
D (nm)	36	-	42	-	32	-	37	38

F – Ferrita Mn-Zn; H - Hematita.

**Tabela 10.** Quantidades de fases, e o tamanho de cristalito (D) para o pico de maior intensidade (311) das amostras de ferrita Mn-Zn sintetizadas com uréia com diferentes diluições.

Amostras	U0		U1		U2		U3		U4	
	F	H	F	H	F	H	F	H	F	H
Quantidade de fases (%)	99,9	Traços	68,32	31,68	77,4	22,6	99,9	Traços	99,9	Traços
D (nm)	26	-	16	-	17	-	26	-	24	-

F - Ferrita; H - Hematita.

Pode-se observar mediante a Tabela 10, que todas as amostras sintetizadas com uréia como combustível apresentaram traços de hematita como fase secundária, porém a concentração da mesma foi baixa para todas

as amostras, de forma que não foi possível realizar a quantificação da fase mediante o software utilizado fornecido pela SHIMADZU.

### 4.3 Fluorescência de raios X

A ferrita sintetizada foi a  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ , então, teoricamente é composta por 0,65 mol de MnO e 0,35 mol de ZnO e 1 mol de  $Fe_2O_3$ . Usando a massa molecular de cada elemento temos que 1 mol de ferrita de  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  possui 20% de MnO, 12% de ZnO e 68% de  $Fe_2O_3$ , respectivamente. A partir destes cálculos, verifica-se que o ferro se encontra em maior quantidade devido maior número de moles, em relação ao manganês e zinco na composição estudada. Os cálculos encontram-se detalhadamente dispostos no apêndice II.

A Tabela 11 e 12 apresenta as composições químicas obtidas por fluorescência de raios-X para a amostra de ferrita Mn-Zn sintetizadas utilizando glicina e uréia em diferentes proporções de diluição. Observou-se que os percentuais experimentais dos óxidos de MnO e  $Fe_2O_3$ , apresentaram valores maiores, porém próximos aos obtidos teoricamente, indicando que a reação manteve-se próxima a estequiometria prevista teoricamente para estes íons. Porém, o percentual de ZnO apresentou valores bem diferentes do teórico, o que pode ser explicado pela volatilização de Zn durante ao processo de síntese, vista as elevadas temperaturas de combustão alcançadas.

**Tabela 11.** Dados correspondentes aos percentuais de óxidos para as amostras utilizando glicina como combustível.

Oxidos	MnO (%)	ZnO (%)	$Fe_2O_3$ (%)	$Cr_2O_3$ (%)
Valor teórico	20,0	12,0	68,0	-
G0	23,7	6,3	69,9	0,1
G1	23,0	5,0	71,9	0,1
G2	24,0	5,4	70,5	0,1
G3	20,4	4,8	74,7	0,1
G4	24,0	7,2	68,5	0,3

As concentrações de MnO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram em média 15,7 e 5,3% maiores, comparado aos valores teórico. Para o ZnO observou-se uma redução média de 44,3%. Esta redução drástica do teor do óxido de zinco possivelmente pode ser atribuída à parcial volatilização do Zn, por consequência das elevadas temperaturas de combustão alcançadas.

Este efeito foi observado também por Azadmanjiri (2008), quando estudou a composição elementar de ferrita Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> variando a concentração de Zn, e observou que devido a temperatura de sinterização ser de 950°C, ocasionou na volatilização do Zn. Vieira (2008), também observou este mesmo comportamento quando estudou amostras de ferrita Ni-Zn sintetizadas por reação de combustão com uréia e glicina, usando energia de microondas como fonte de aquecimento. Foi atribuído também que a elevada temperatura de combustão gerada durante a síntese levou a volatilização do zinco, obtendo-se uma redução de 7,6% e 79% comparado ao valor teórico para o ZnO. Barros (2008), também observou este mesmo comportamento, obtendo redução de 17,1% em valores do zinco, para amostras sintetizadas por reação de combustão com uréia e glicina, usando como fonte de aquecimento uma base cerâmica com resistência elétrica, atingindo temperaturas de combustão de 719 e 1194 °C, respectivamente.

**Tabela 12.** Dados correspondentes aos percentuais de óxidos para as amostras utilizando uréia como combustível, avaliação segundo o valor teórico calculado.

Óxidos	MnO (%)	ZnO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
Teórico	20,0	12,0	68,0	-	-	-	-
U0	20,9	9,0	69,6	0,3	0,1	0,1	-
U1	21,6	9,3	68,9	-	0,1	0,1	-
U2	23,3	9,5	66,8	-	0,2	0,1	0,1
U3	26,0	14,0	59,4	0,4	0,1	0,1	-
U4	22,3	10,7	67,0	-	-	-	-

Os valores encontrados por meio da análise de EDX para as amostras sintetizadas utilizando uréia como combustível foram próximos aos valores teóricos calculados para a ferrita. Para todas as amostras analisadas, não se

observou variação significativa da quantidade de MnO, em média houve um aumento de aproximadamente 11,9% em relação aos valores teóricos. Para o ZnO foi observado uma redução de aproximadamente 16,6%, enquanto para a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observou-se uma redução de aproximadamente 1,1% em média para todas as amostras analisadas. As divergências foram observadas para o pó U0, cujos valores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram de 2,0% maiores que os valores nominais calculados. Para a amostra U3 houve um acréscimo no valor nominal de 11,6% em relação ao teor de ZnO teórico, e para a amostra U4 houve um decréscimo de 11,7% de ZnO.

As amostras obtidas usando uréia como combustível na síntese mostraram de acordo com os espectros de difração formação da fase desejada da ferrita Mn-Zn e traços de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita). Os picos indicam pouco alargamento que os caracterizou como sendo um material de boa cristalinidade. Desta forma, os resultados de EDX obtidos se encontram dentro das margens dos valores esperados, e as diferenças observadas entre os dados teóricos e os dados experimentais obtidos, podem ser atribuídas à presença de traços de fase secundária. A maior discrepância observada para o ZnO, pode ser atribuída também a possível volatilização do Zn em temperaturas próxima a 900°C. Como reportado por Vieira (2008), Azadmanjiri (2008) e Barros (2008).

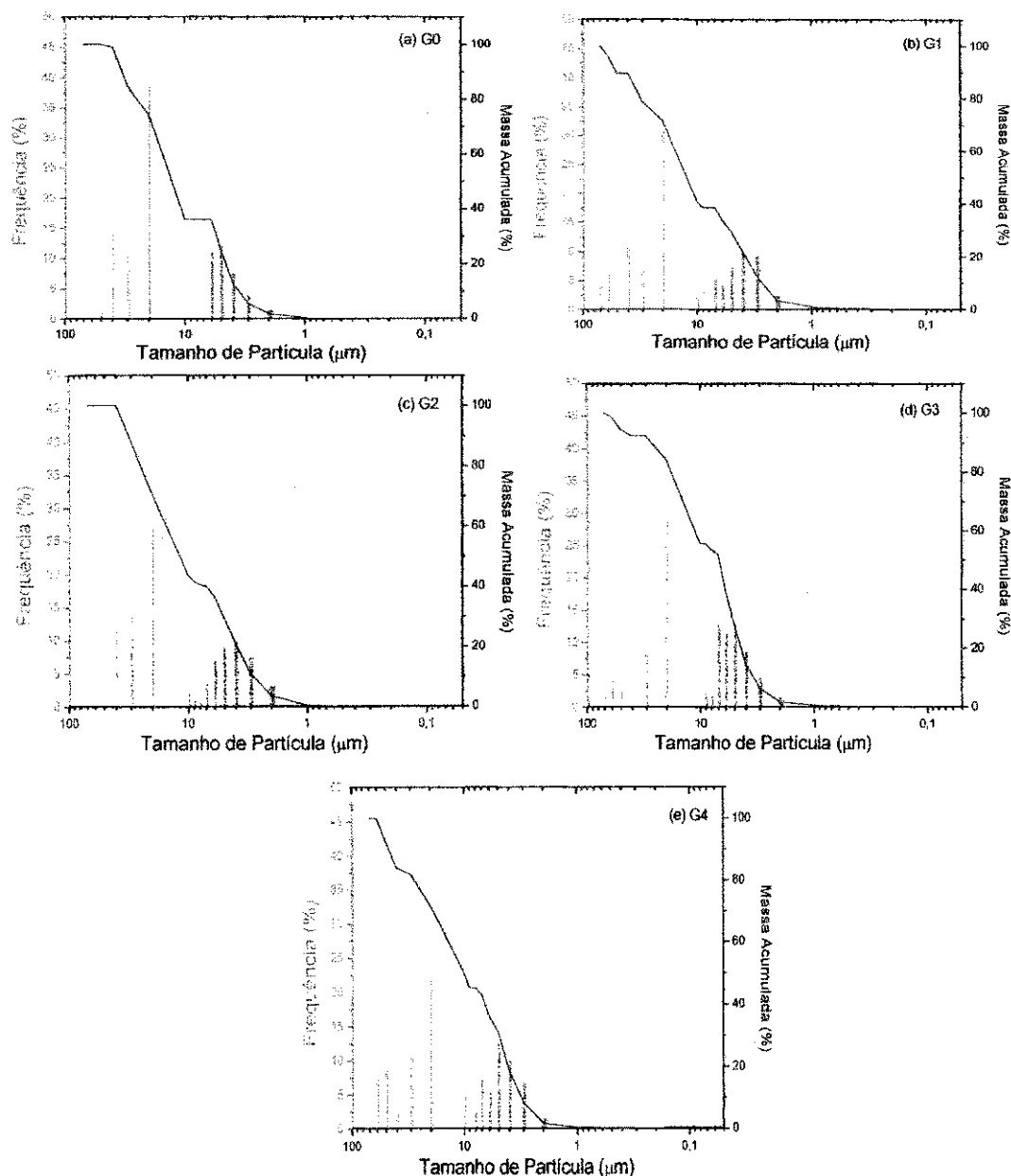
Comparando os dados semi-quantitativos obtidos para as amostras sintetizadas com glicina e com a uréia, observou-se que a maior temperatura de combustão foi gerada nas amostras produzidas utilizando a glicina o que conseqüentemente, favoreceu a maior volatilização do Zn, mostrado pelo menor percentual do ZnO presente nestas amostras.

#### **4.4 Distribuição granulométrica**

As partículas primárias dos pós cerâmicos com tamanho inferior a 1 µm tendem facilmente a se aglomerar. Estes aglomerados, ou partículas secundárias, podem ser classificadas com duros (pré-sinterizados formados por ligações fortes) ou moles (ligados fracamente por forças de Van der Waals), facilmente desaglomerados (LANGE, 1989). Entretanto, a obtenção de

partículas nanométricas é essencial para o controle de microestruturas mais finas e com menor porosidade (ZHANG & STANGLE, 1994).

As Figuras 17 e 18 apresentam a distribuição granulométrica das amostras de  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  nas proporções 1:0, 1:3,5, 1:7, 1:10 e 1:14 para a glicina e uréia.

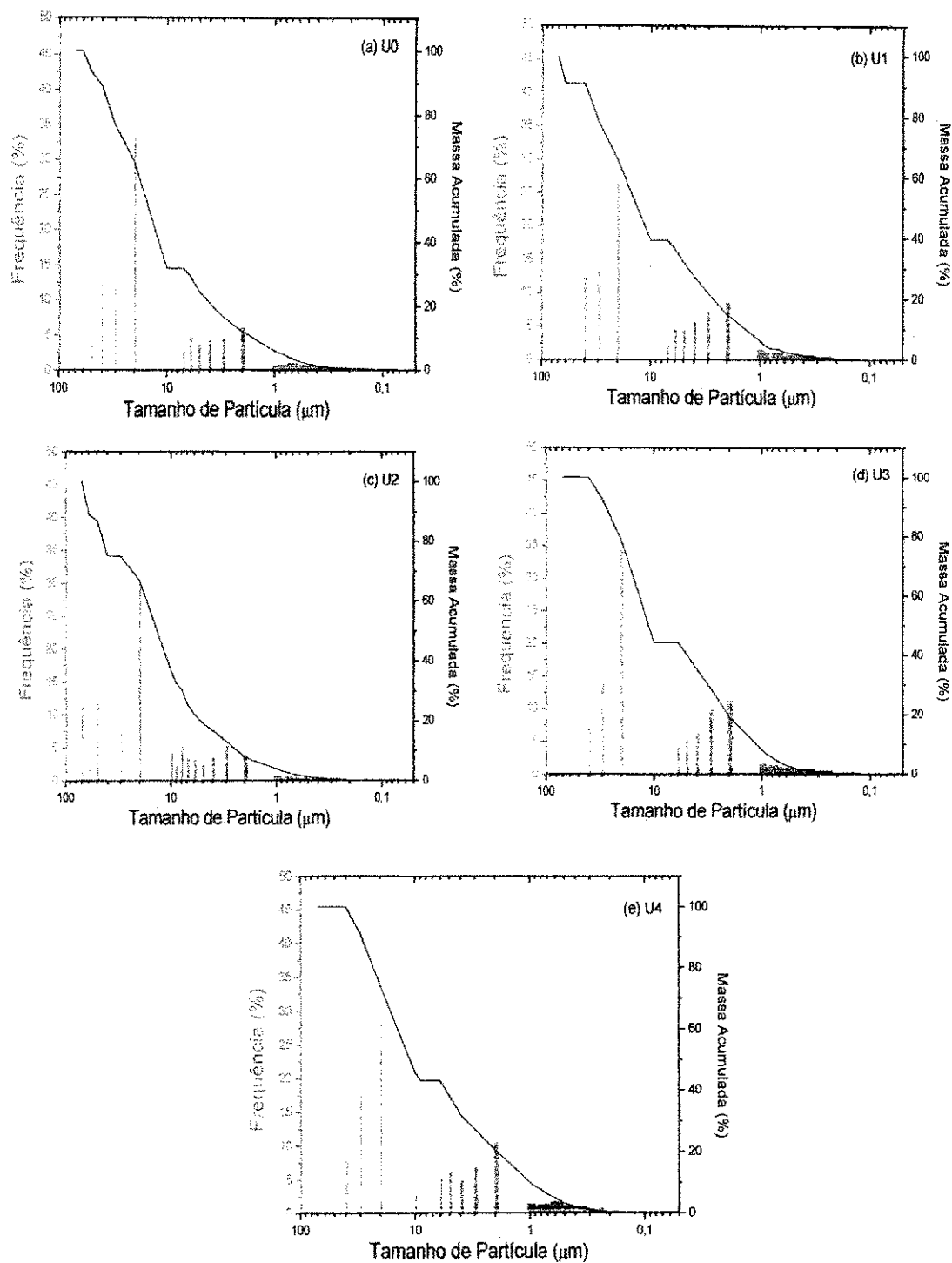


**Figura 17.** Distribuição granulométrica das amostras de  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  utilizando glicina como combustível para diferentes proporções (a)1:0 (amostra G0), (b)1:3,5 (amostra G1), (c)1:7 (amostra G2), (d)1:10 (amostra G3) e e)1:14 (amostra G4).

A Figura 17(a) (amostra G0) apresentou curva com distribuição larga, bimodal e assimétrica com tamanho de aglomerado ( $D_{50}$ ) de 12,7  $\mu\text{m}$ . Para amostra G1 (Figura 17b), verificou-se uma distribuição larga, bimodal, sendo a primeira faixa de aglomerados assimétrica e a segunda faixa simétrica, com tamanho de aglomerado ( $D_{50}$ ) de 12,2  $\mu\text{m}$ . A Figura 17(c) amostra G2 apresentou uma distribuição larga, bimodal, a primeira assimétrica e a segunda simétrica, com tamanho de aglomerado ( $D_{50}$ ) de 11,8  $\mu\text{m}$ . Para a amostra G3 Figura 17(d), verificou-se uma distribuição larga (porém menos larga que as apresentadas pelas demais amostras), bimodais e ambas assimétricas, com tamanho de aglomerado ( $D_{50}$ ) de 6,9  $\mu\text{m}$ . A Figura 17(e), amostra G4 apresentou uma distribuição larga, bimodal e a primeira assimétrica e a segunda faixa de aglomerados simétrica com tamanho de aglomerado ( $D_{50}$ ) de 10,0  $\mu\text{m}$ .

Comparando as curvas entre si, pode-se observar que a amostra G3 Figura 17(d), obteve a distribuição de aglomerados mais estreita 6,9  $\mu\text{m}$  e a amostra G0 Figura 17(a), obteve a distribuição de aglomerados mais larga com aglomerados de 12,7  $\mu\text{m}$ . De acordo com esses resultados, pode-se afirmar que o diâmetro sofreu uma leve diminuição com o aumento da diluição, possivelmente pelas maiores temperaturas de combustão alcançadas nas amostras diluídas.

A Figura 18 apresenta a distribuição granulométrica das ferritas de  $\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para as amostras (U0, U1, U2, U3 e U4) nas proporções 1:0, 1:3,5, 1:7, 1:10 e 1:14, respectivamente, utilizando uréia como combustível. Todas as amostras apresentaram distribuição larga, bimodal e assimétrica em ambas as faixas de distribuição de aglomerados observados. O tamanho ( $D_{50}$ ) de aglomerados foi 14,7; 13,3; 13,6; 11,2 e 11,1  $\mu\text{m}$  para as amostras U0, U1; U2; U3 e U4, respectivamente.



**Figura 18.** Distribuição granulométrica das amostras de  $Mn_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$  utilizando uréia como combustível nas proporções entre (a)1:0 (amostra U0), (b)1:3,5 (amostra U1), (c)1:7 (amostra U2), (d)1:10 (amostra U3) e e)1:14 (amostra U4).

Comparando as curvas entre si, pode-se observar que a amostra U3 Figura 18(d), obteve a distribuição de aglomerados mais estreita e a amostra

U0 Figura 18(a), obteve a distribuição de aglomerados mais larga. De acordo com esses resultados, pode-se afirmar que o diâmetro sofreu uma leve diminuição com o aumento da diluição. Estes resultados estão em concordância com os resultados de temperatura máxima de chama de combustão. Comparando a Figura 17 e 18, observou-se que em ambos os casos a diluição contribuiu para a diminuição no tamanho de aglomerados.

#### 4.5 Área superficial

As Tabelas 13 e 14 apresentam os dados de área superficial obtidos a partir do método de absorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET) e o tamanho médio de partículas obtidos por meio da equação proposta por Reed et al (1999).

**Tabela 13.** Área superficial ( $S_A$ ), tamanho de cristalito ( $T_{DRX}$ ), diâmetro médio de partículas ( $D_{50}$ ), tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ) para o sistema Mn-Zn utilizando glicina como combustível.

Amostra	$S_A$ (m <sup>2</sup> /g)	$D_{BET}$ (nm)	$D_{50}$ ( $\mu$ m)	$T_{DRX(311)}$	$D_{BET}/D_{DRX}$
G0	3,82	306	13	36	8,4
G1	3,36	348	12	42	8,4
G2	3,94	297	12	32	9,2
G3	4,01	291	7,0	37	7,9
G4	4,68	230	10,0	38	6,0

Por meio dos resultados de área superficial observou-se uma tendência a um aumento da área superficial a partir da amostra G1, com um aumento em média de 11,8% e conseqüente redução no tamanho de partículas com o aumento da diluição. Porém, Para a amostra G0 observou-se uma diminuição no valor da área superficial de cerca 12,1% com relação às demais amostras com diluição. A amostra G0 obteve valores de tamanho de partículas na casa dos 300 (nm). Mediante valores de  $D_{50}$ , observou-se que o diâmetro médio das partículas foi decrescendo à medida que se aumentou a diluição, com valores variando de 13 a 7,0  $\mu$ m, com exceção da amostra G4 que obteve um aumento chegando a casa dos 10,0  $\mu$ m.



A relação  $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$  mostra que para os sistemas analisados (G0, G1, G2, G3 e G4) esta relação foi superior a unidade (1,0) e elevada, o que indica que as partículas são policristalinas (ou seja, mais de um cristal por partícula), e que estão bastante aglomeradas. Também, observou-se uma forte tendência a redução do estado de aglomeração com o aumento da diluição. Estes resultados apresentam boa concordância com os resultados de temperatura máxima da chama de combustão para os sistemas que foram de 897, 1184, 1136, 1028 e 1072°C, respectivamente. Sabe-se, que maior temperatura fornece maior força motriz para o processo de crescimento de partículas e conseqüentemente pode promover uma pré-sinterização e/ou aglomeração. Isto favorece a formação de aglomerados, na maioria das vezes, menores, porém mais denso, ou seja, com menor porosidade interpartícula, devido às mesmas estarem pré-sinterizadas.

**Tabela 14.** Área superficial ( $S_A$ ), tamanho de cristalito ( $T_{\text{DRX}}$ ), diâmetro médio de partículas ( $D_{50}$ ), tamanho de partícula ( $D_{\text{BET}}$ ) para o sistema Mn-Zn utilizando uréia como combustível.

Amostra	$S_A$ (m <sup>2</sup> /g)	$D_{\text{BET}}$ (nm)	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$T_{\text{DRX}(311)}$	$D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$
U0	10,19	115	15	26	4,4
U1	9,95	124	13	16	7,9
U2	14,12	67	14	17	4,0
U3	12,46	94	11	26	3,7
U4	13,62	86	11	24	3,6

Por meio dos resultados de área superficial observou-se uma tendência ao aumento da área superficial a partir da amostra U1, com aumento de aproximadamente 17,5% e conseqüente redução no tamanho de partículas com o aumento da diluição. Porém, para a amostra U0 observou-se uma diminuição no valor da área superficial de cerca 2,3% com relação às demais amostras com diluição.

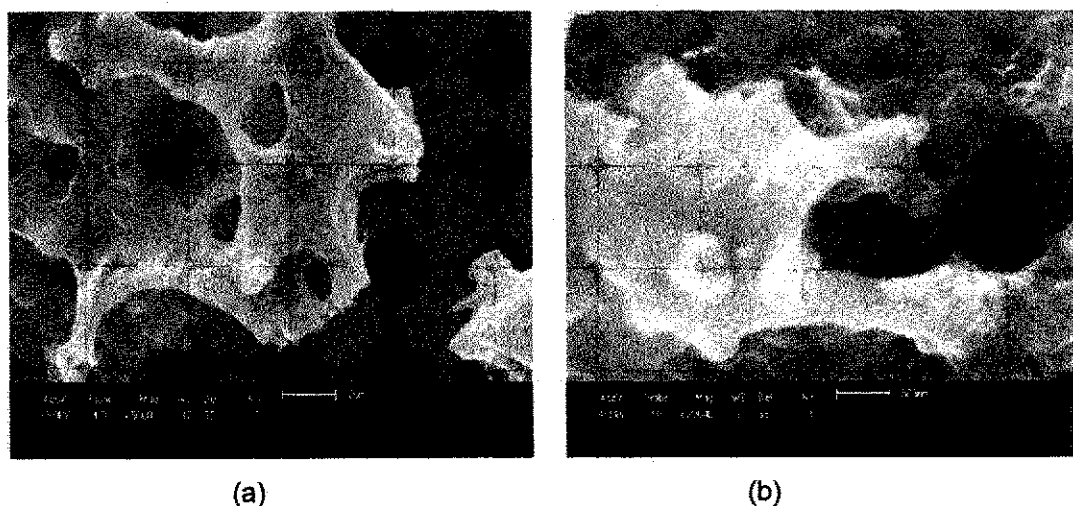
Mediante os valores do  $D_{50}$ , observou-se que o diâmetro médio das partículas utilizando a uréia como combustível foi decrescendo à medida que se aumentou a diluição, com valores variando de 15 a 11  $\mu\text{m}$ . A relação  $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$

mostrou que para todas as amostras esta relação foi superior a unidade (1,0) o que indicou que as partículas são policristalinas (ou seja, mais de um cristal por partícula) e que há uma forte tendência a redução do estado de aglomeração com o aumento da diluição.

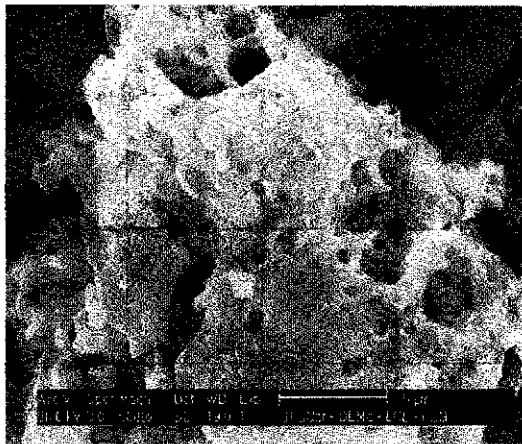
Observou-se que o tamanho de cristalito para as amostras U1 e U2 foi inferior ao observado para as demais amostras, isto se deve possivelmente a presença da segunda fase em quantidade mais relevante. O aumento da diluição favoreceu a um aumento da quantidade de segunda fase até a proporção de 1:7, a partir da diluição de 1:10 não foram observadas alterações significativas.

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

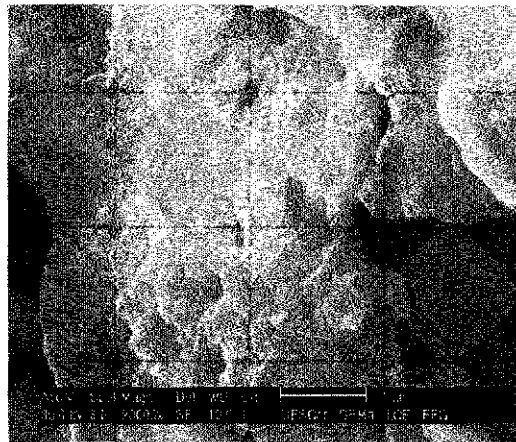
As Figuras 19 a 23 ilustram a morfologia das amostras G0, G1, G2, G3 e G4 de ferrita Mn-Zn obtidos por meio do método de síntese por combustão para a relação RT:H<sub>2</sub>O de 1:0 (sem diluição), 1:3,5, 1:7, 1:10 e 1:14 de reagentes total (RT):100 mL de água destilada para diferentes aumentos.



**Figura 19.** Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra G0 utilizando a relação RT:H<sub>2</sub>O de 1:0 com aumentos de: a) (5.000 x) e b) (20.000 x).

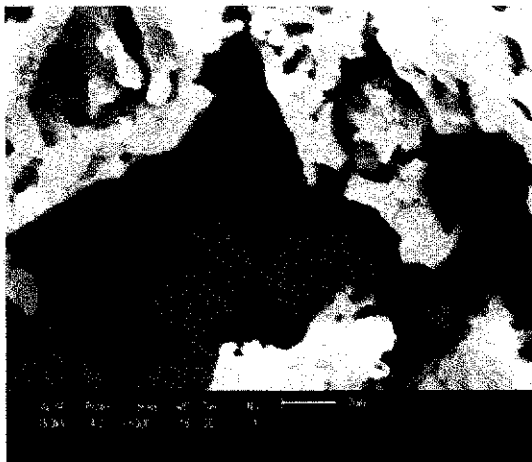


(a)



(b)

**Figura 20.** Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra G1 utilizando a relação RT:H<sub>2</sub>O de 1:3,5, com aumentos de: a) (5.000 x) e b) (20.000 x).

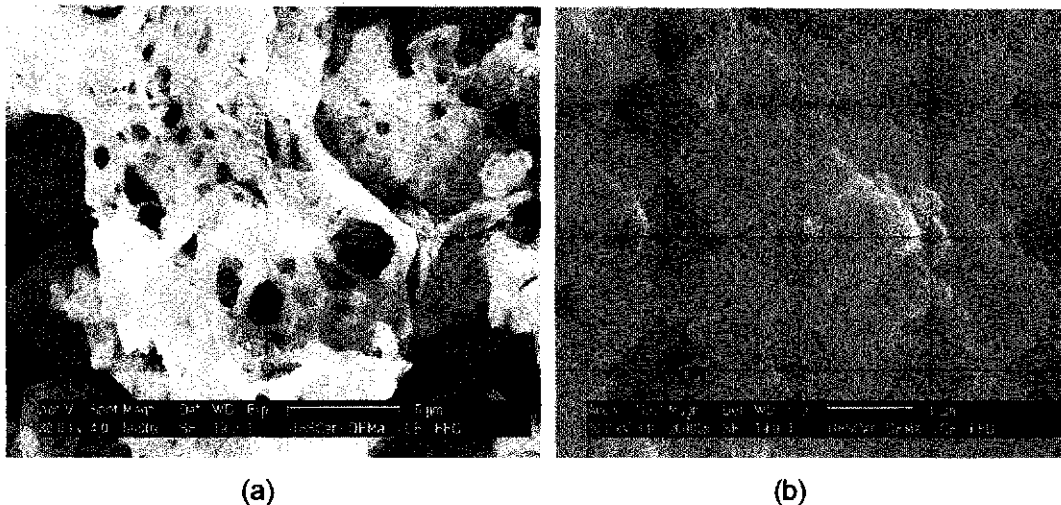


(a)

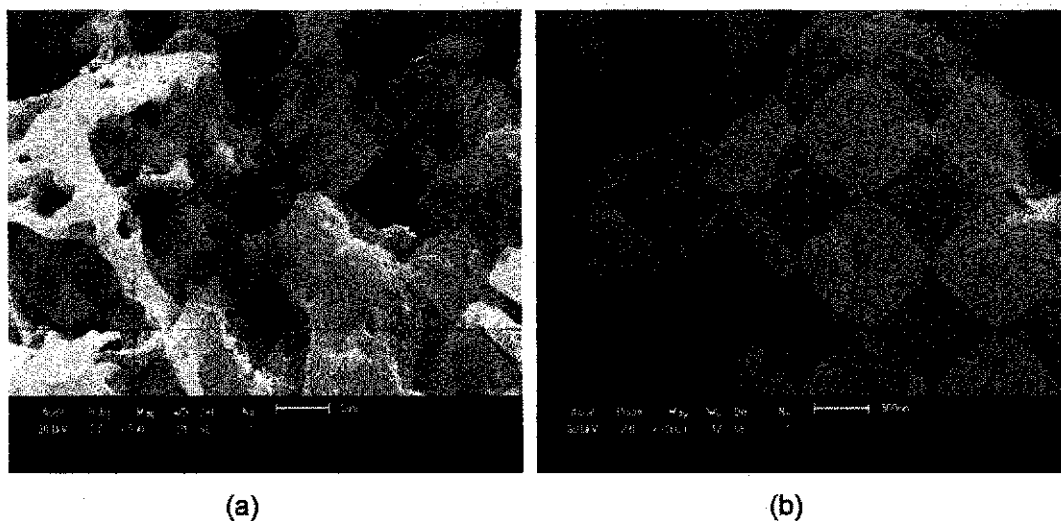


(b)

**Figura 21.** Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra G2 utilizando a relação RT:H<sub>2</sub>O de 1:7, com aumentos de: a) (5.000 x) e b) (20.000 x).



**Figura 22.** Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra G3 utilizando a relação RT:H<sub>2</sub>O de 1:10, com aumentos de: a) (5.000 x) e b) (20.000 x).

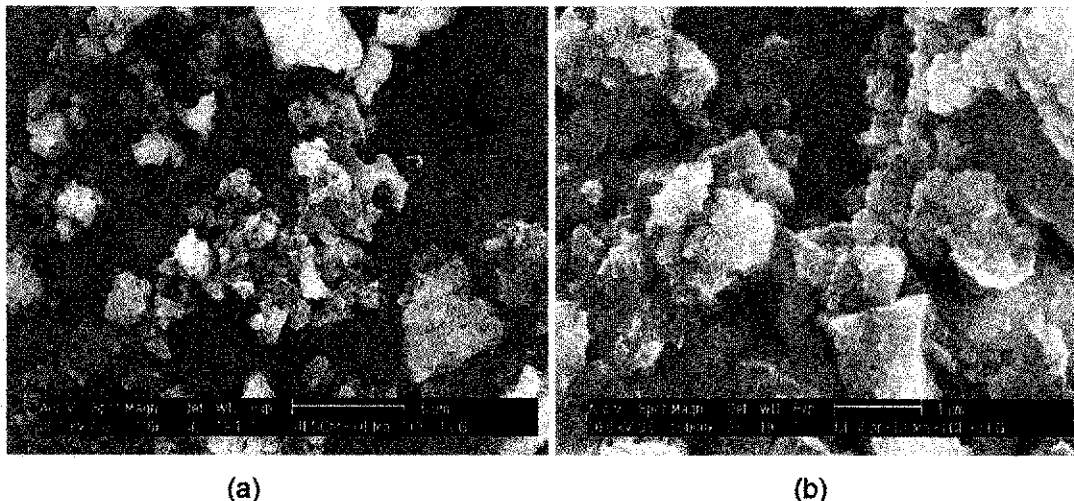


**Figura 23.** Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra G4 utilizando a relação RT:H<sub>2</sub>O de 1:14, com aumentos de: a) (5.000 x) e b) (20.000 x).

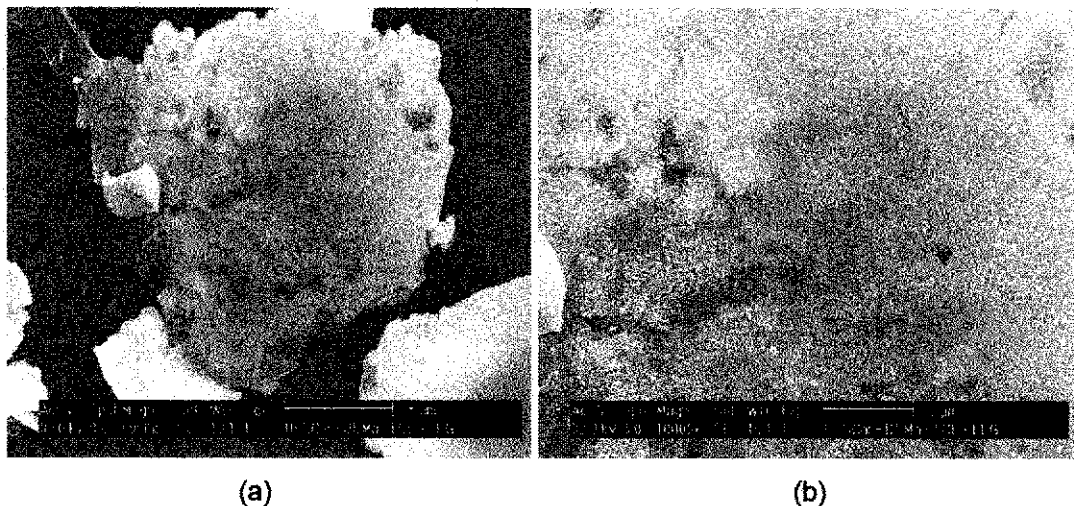
A partir das micrografias pode-se observar que as amostras obtidas utilizando glicina como combustível, apresentaram aspecto poroso, constituídos por aglomerados densos, na forma de espumas irregulares. O aumento da proporção de diluição, não causou grandes mudanças perceptíveis na morfologia das amostras em estudo. Nas micrografias com aumento de 5.000 x, observou-se que as amostras apresentam aspecto poroso na forma de

espumas, enquanto que para o aumento de 20.000 x foi possível observar que estes aglomerados são formados de partículas pequenas, pré-sinterizadas e sem porosidade interpartícula.

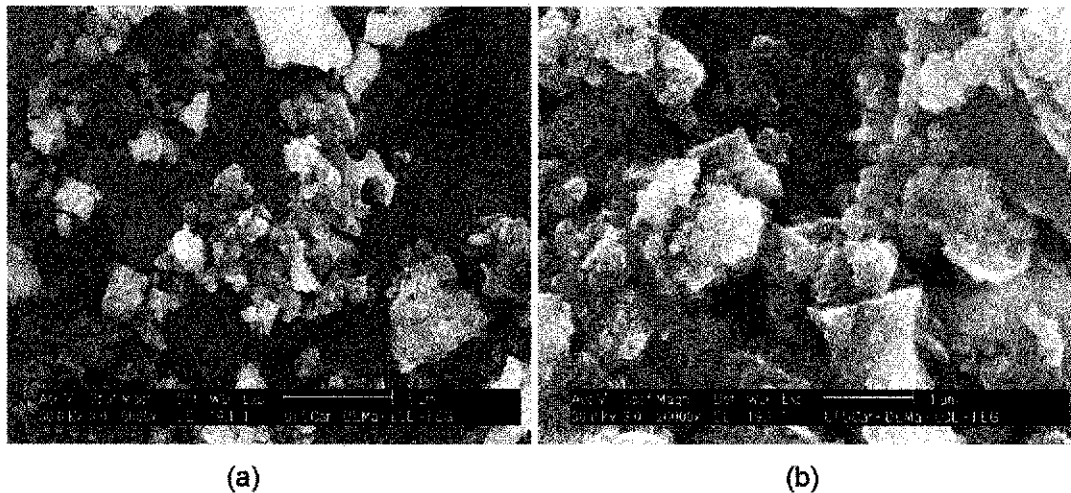
As Figuras 24 a 28 ilustram a morfologia das amostras U0, U1, U2, U3 e U4 de ferrita Mn-Zn obtidos por meio do método de síntese por combustão para a relação RT:H<sub>2</sub>O de 1:0 (sem diluição), 1:3,5, 1:7, 1:10 e 1:14 de reagentes total (RT):100 mL de água destilada para diferentes aumentos.



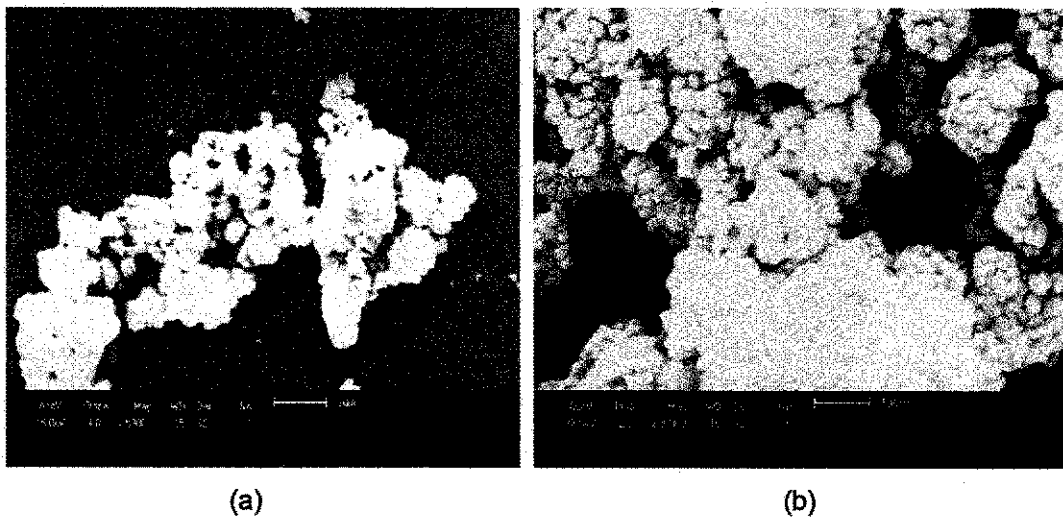
**Figura 24.** Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra U0 utilizando a relação RT:H<sub>2</sub>O de 1:0, com aumentos de; a) (5.000 x) e b) (20.000 x).



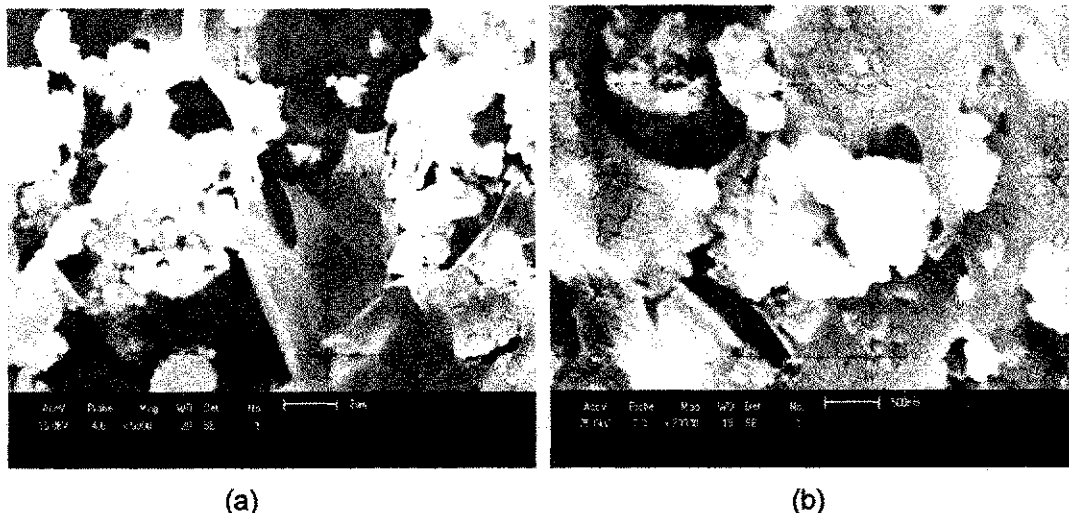
**Figura 25.** Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra U1 utilizando a relação RT:H<sub>2</sub>O de 1:3,5, com aumentos de: a) (5.000 X) e b) (10.000 X).



**Figura 26.** Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra U2 utilizando a relação RT:H<sub>2</sub>O de 1:7, com aumentos de; a) (5.000 x) e b) (20.000 x).



**Figura 27.** Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra U3 utilizando a relação RT:H<sub>2</sub>O de 1:10, com aumentos de; a) (5.000 x) e b) (20.000 x).



**Figura 28.** Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra U4 utilizando a relação RT:H<sub>2</sub>O de 1:14, com aumentos de: a) (5.000 x) e b) (20.000 x).

A partir das micrografias foi possível observar que as amostras obtidas utilizando uréia como combustível, apresentaram aspecto poroso, constituídos por aglomerados não densos, na forma blocos ou novelos de formato irregulares. O aumento da diluição alterou a morfologia das amostras, proporcionando um sistema com maior tamanho de aglomerado, ou seja, formado por partículas menores e com maior porosidade interpartícula. Para todas as amostras com aumento de 5.000 x observou-se aspecto poroso na forma de espumas, enquanto que para o aumento de 20.000 x, estes aglomerados são formados de partículas pequenas e que se encontram aglomeradas.

Comparando as micrografias para as amostras obtidas com uréia e glicina observou-se algumas diferenças quanto ao comportamento dos aglomerados. As amostras sintetizadas com glicina houve perceptivelmente uma maior pré-sinterização das partículas, enquanto que para as amostras sintetizadas com uréia houve uma menor pré-sinterização, mostrando partículas com maior porosidade interpartícula. Também, observa-se claramente que as amostras sintetizadas com glicina liberam mais gases de combustão, mostradas nas micrografias pela alta porosidade presente nos aglomerados na forma de esponjas porosas. No geral, pode-se concluir que a

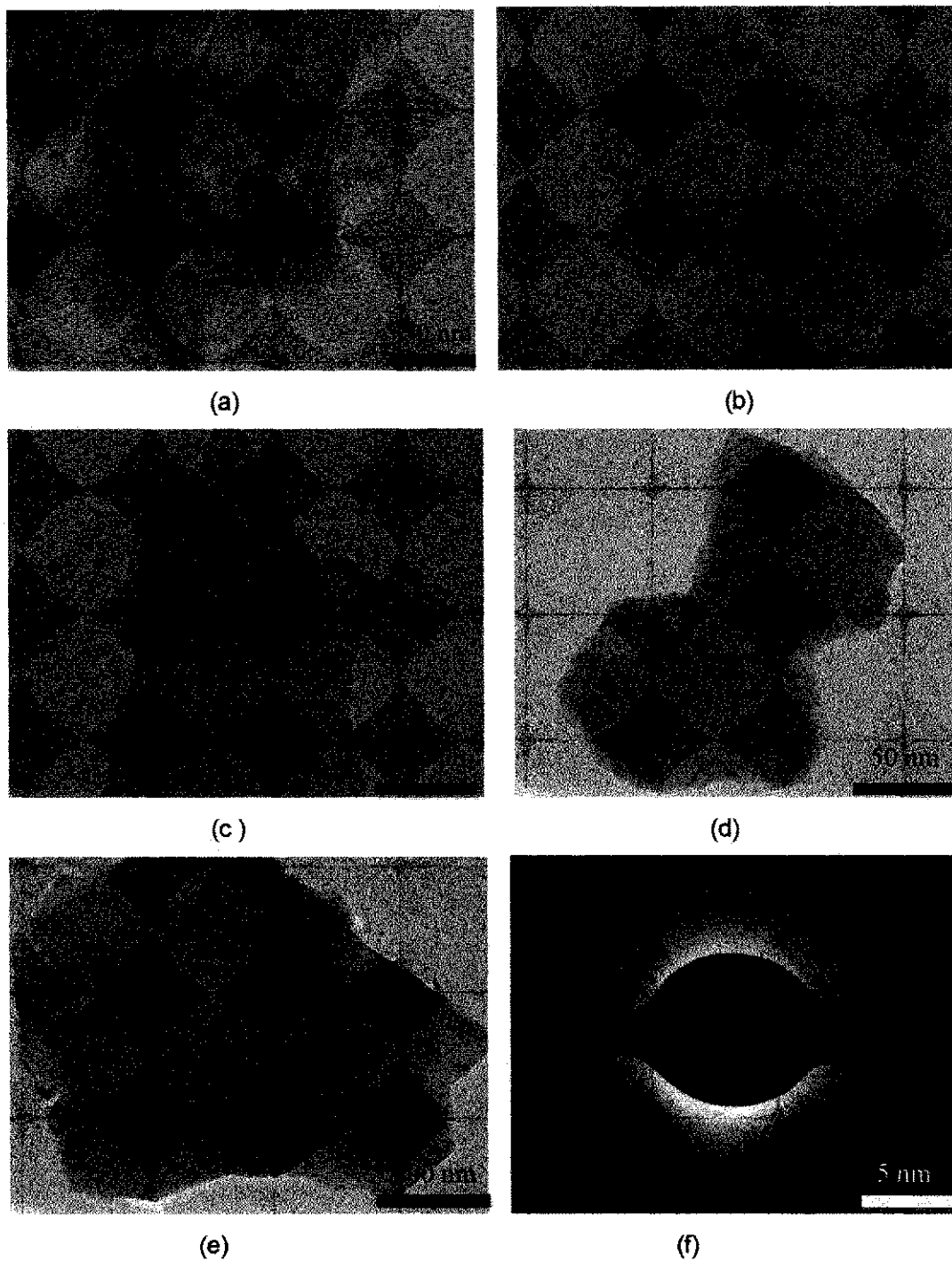
diluição não foi um fator preponderante para a alteração da morfologia das amostras estudadas e sim o tipo de combustível utilizado que possuem características inerentes a sua estrutura modificando conseqüentemente o aspecto final da morfologia do material. Estes resultados se encontram em concordância com as análises realizadas utilizando o DRX, distribuição granulométrica e área superficial.

#### **4.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

As Figuras 29 e 30 ilustram as micrografias obtidas por MET em campo claro, para a ferrita  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  obtida por reação de combustão utilizando glicina e uréia como combustíveis para a relação RT:H<sub>2</sub>O, cujas proporções foram de 1:0, 1:3,5, 1:7, 1:10 e 1:14, respectivamente. Pode-se observar de maneira geral, a formação de aglomerados constituídos de pequenas partículas esféricas, de tamanho variado (distribuição não estreita). O tamanho de partícula foi calculado a partir da contagem de 10 partículas obtidas por meio das micrografias de MET.

Na Figura 29(a), observou-se que há a formação de aglomerados constituídos por partículas que variam de 11,0 a 52,0 nm, ou seja, uma variação de tamanho de aproximadamente 79%. Na Figura 29(b), observou-se a formação de grandes aglomerados compostos por partículas que possuem tamanho entre 20,5 a 55,2 nm, com variação de 63% no tamanho de partícula. A Figura 29(c) apresenta um grande aglomerado constituído de pequenas partículas que se encontram sobrepostas com tamanhos que variam de 7,0 a 55,5 nm, com variação de 87,3% no tamanho de partícula. A Figura 29(d) mostra a formação de dois grandes aglomerados constituídos por partículas com tamanhos de 9,0 a 63,5 nm, com variação de 85,8% no tamanho de partícula. Na Figura 29(e), observou-se a presença de um grande aglomerado formado por partículas que variam entre 4,5 a 159 nm, com variação de 97,1% no tamanho da partícula.



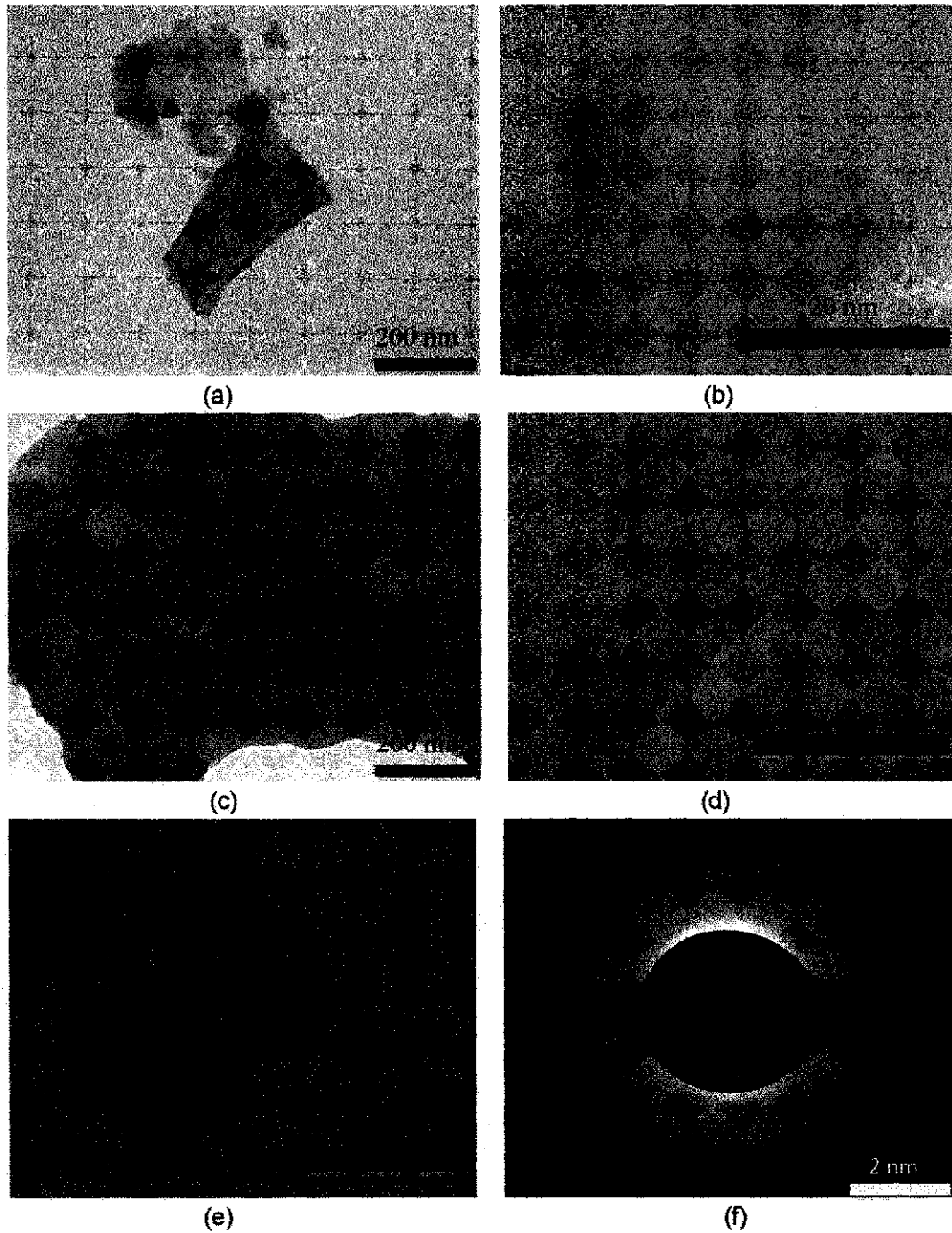


**Figura 29.** Micrografia obtida por MET para ferrita  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  obtida por reação de combustão utilizando glicina como combustível nas proporções: (a) 1:0 (amostra G0), (b) 1:3,5 (amostra G1), (c) 1:7 (amostra G2), (d) 1:10 (amostra G3), (e) 1:14 (amostra G4) e (f) padrão de difração da amostra G3.

Comparando todas as amostras que utilizam glicina como combustível, pode-se observar que o tamanho de partícula médio foi de 46 nm, o menor tamanho de partícula foi observado para a proporção de diluição 1:7, correspondente a (amostra G2) sendo de 55,2 nm. O maior valor de tamanho de partícula foi observado para a proporção 1:14, correspondente a (amostra G4) que apresentou valor de 159 nm. De uma forma geral, foi possível observar que, o aumento da diluição influenciou no aumento do tamanho de partículas.

O padrão de difração apresentado para a amostra G3 mostra que o material sintetizado utilizando glicina como combustível apresentou uma boa cristalinidade, pois o padrão de difração apresentou anéis concêntricos e bem definidos.

Para as amostras utilizando uréia Figura 30(a), foi possível observar a presença de um grande aglomerado, e outros pequenos aglomerados constituídos de partículas com tamanhos que variam de 0,7 a 39,5 nm, ou seja, uma variação de tamanho de partícula de aproximadamente 98,2%. A Figura 30(b) mostra a formação de três aglomerados compostos de partículas que variam de 13,5 a 39,5 nm, com variação de 65,8% no tamanho de partícula. Na Figura 30(c) observou-se a formação de um grande aglomerado constituído por aglomerados de tamanhos menores compostos por partículas que variam de 9,0 a 39 nm, com variação de tamanho de partícula de 76,9%. A Figura 30(d) observa-se a presença de um grande aglomerados, sendo sobrepostos por outros aglomerados de tamanhos menores que são constituídos por partículas que variam de 6,5 a 88 nm, com variação de 92,6% no tamanho de partícula. Na Figura 30(e), observou-se a presença de quatro aglomerados constituídos de partículas com tamanhos que variam de 14 a 44,5 nm, com variação de 68,5% no tamanho da partícula.



**Figura 30.** Micrografia obtida por MET para ferrita  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  obtido por reação de combustão utilizando uréia como combustível nas proporções (a)1:0 (amostra U0), (b) 1:3,5 (amostra U1), (c) 1:7 (amostra U2), (d) 1:10 (amostra U3), (e) 1:14 (amostra U4) e (f) padrão de difração para amostra U3.

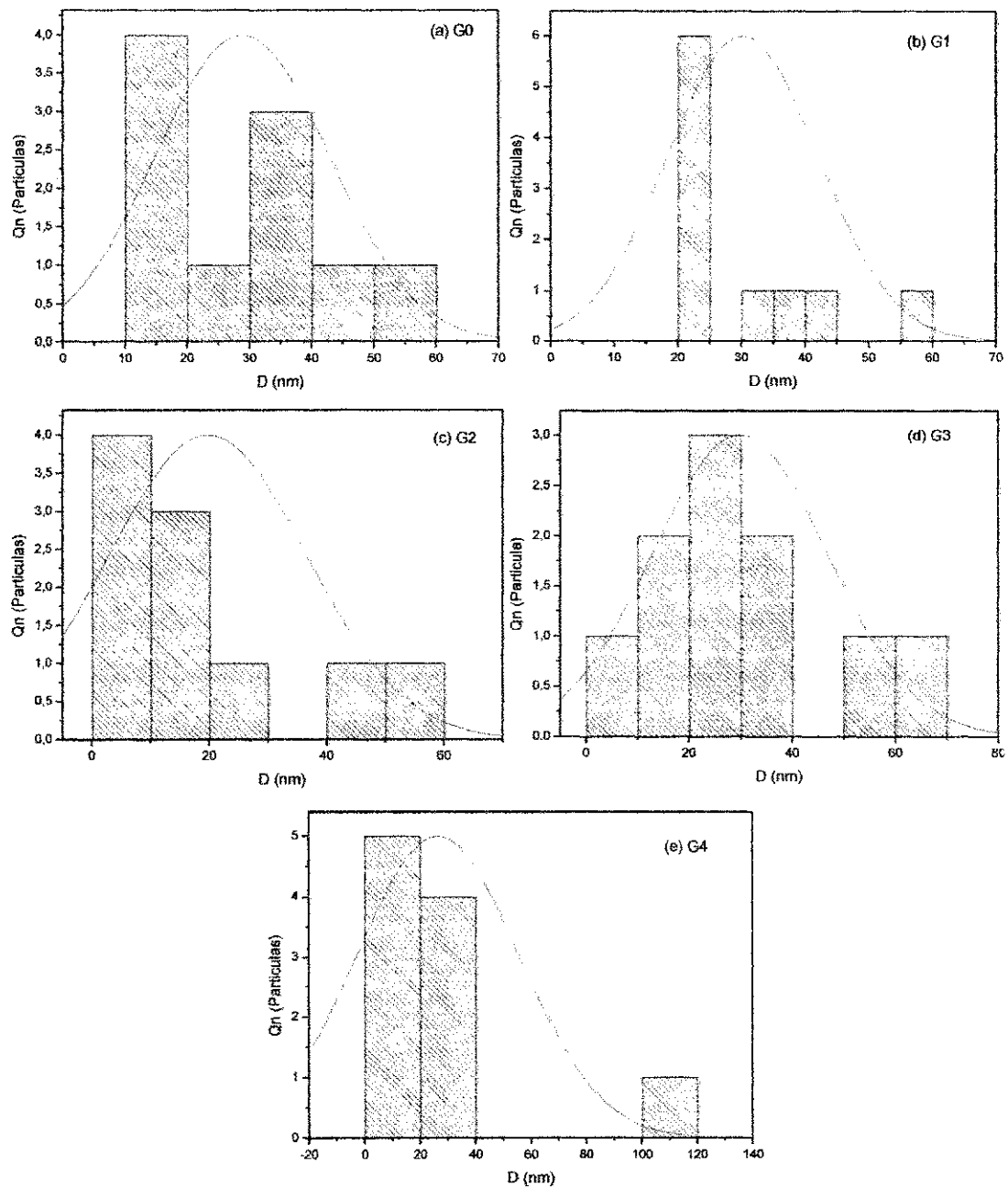
Comparando todas as amostras que utilizam uréia como combustível, pode-se observar que o tamanho de partícula médio foi de 34 nm, o menor tamanho de partícula foi observado para a proporção de diluição 1:10, correspondente a (amostra U3) sendo de 7,24 nm. O maior valor de tamanho de partícula foi observado para a proporção 1:0, correspondente a (amostra U0) que apresentou valor de 142,2 nm. De uma forma geral que, diferentemente do ocorrido com as amostras utilizando glicina como combustível não houve uma tendência ao aumento do tamanho de partículas com o aumento da diluição.

O padrão de difração apresentado para a amostra U3 mostra que o material sintetizado utilizando uréia como combustível, também apresenta boa cristalinidade, pois o padrão de difração apresentou anéis concêntricos e bem definidos.

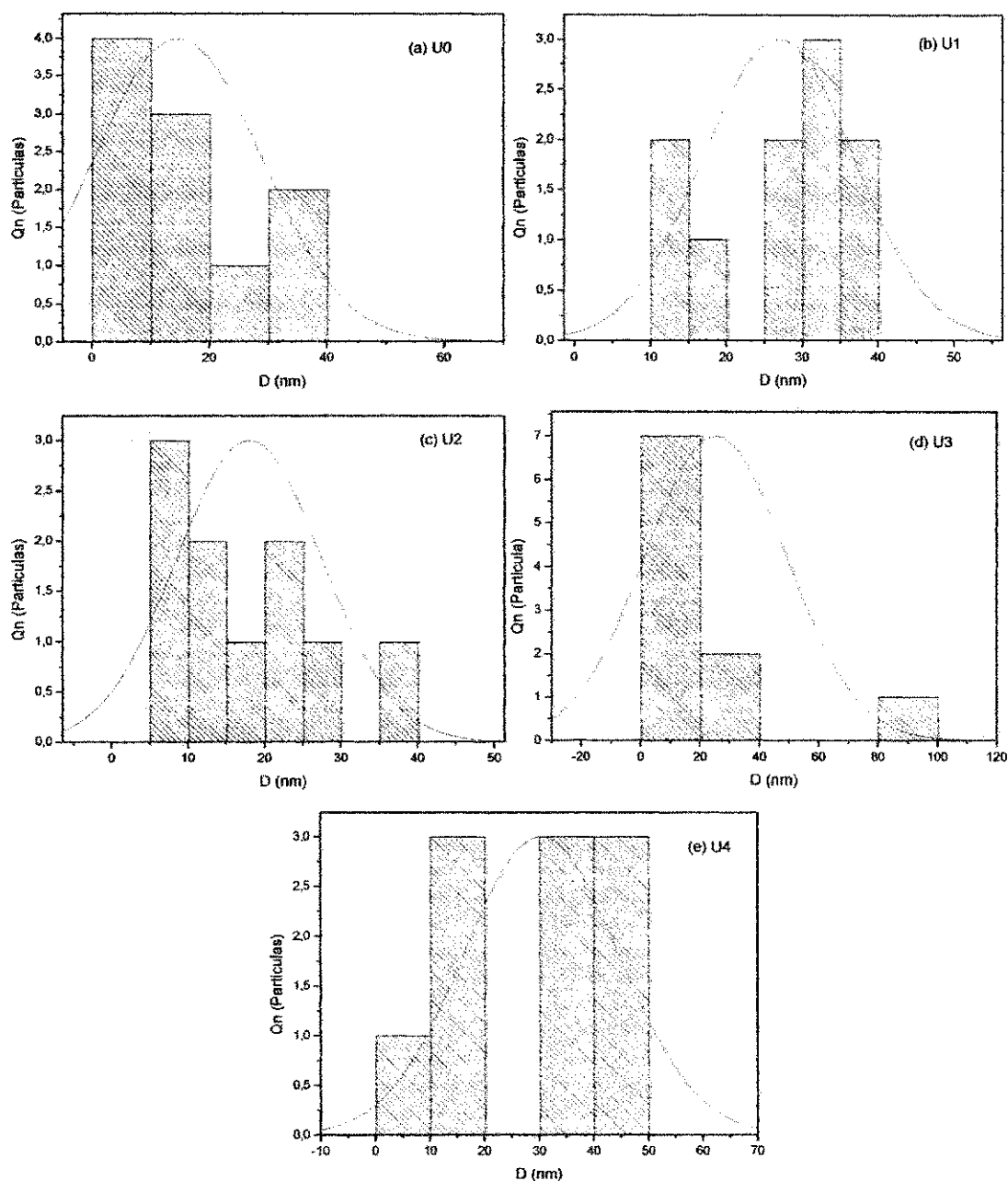
Nas amostras utilizando uréia as micrografias também apresentam aspectos de tamanho de partículas variáveis que compõem a formação de grandes aglomerados. Porém, esses aglomerados são visivelmente menores do que os observados para a glicina.

Comparando as amostras quanto ao tipo de combustível utilizado observa-se que o padrão de difração mais intenso foi obtido para a amostra sintetizada com glicina. Isso foi perceptivelmente quando se colocam os padrões lado a lado, o círculo em volta do padrão de difração para a amostra com glicina é mais intenso do que quando observado para a uréia, portanto, as amostras produzidas com glicina são mais cristalinas.

Os histogramas das Figuras 31 e 32 mostram a variação do tamanho de partículas calculados a partir da escolha aleatória de um número de 10 partículas presentes na micrografia para as amostras utilizando glicina e uréia, respectivamente.



**Figura 31.** Histograma apresentando tamanho de partículas calculadas a partir da escolha de 10 partículas para cada amostra utilizando glicina como combustível nas proporções (a) 1:0, (b) 1:3,5, (c) 1:7, (d) 1:10 e (e) 1:14.



**Figura 32.** Histograma apresentando tamanho de partículas calculadas a partir da escolha de 10 partículas para cada amostra utilizando uréia como combustível nas proporções (a) 1:0, (b)1:3,5, (c)1:7, (d)1:10 e (e) 1:14.

Por meio dos histogramas observou-se que as amostras que apresentam tamanhos de partículas maiores, ou seja, distribuição mais larga, são as amostras que foram sintetizadas utilizando glicina como combustível. Entre as amostras sintetizadas com glicina a que apresentou a distribuição

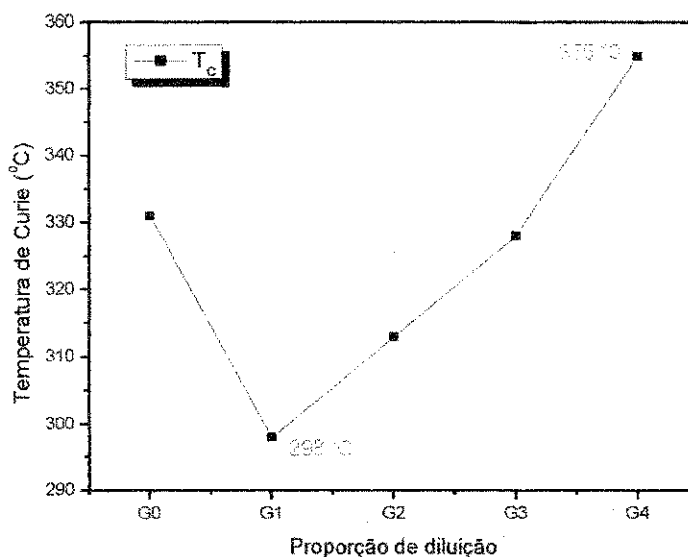
mais estreita foi a amostra G3 e para uréia foi a amostra U1. Os dados detalhados encontram-se no Apêndice III. Para as amostras utilizando glicina como combustível a diluição foi um fator preponderante para o aumento no tamanho de partículas como constatado nas micrografias obtidas por MET. Em contrapartida, as amostras utilizando uréia como combustível não obtiveram o padrão de aumento ou diminuição no tamanho das partículas, e sim uma aleatoriedade quanto aos tamanhos de partículas que não foram vinculadas a diluição. Portanto, por meio dos dados avaliados a diluição foi um fator importante apenas para o aumento das partículas das amostras sintetizadas utilizando glicina como combustível e não com uréia.

#### **4.8. Temperatura de Curie**

A temperatura de Curie é a temperatura acima da qual desaparece a magnetização espontânea de um material ferri ou ferromagnético para paramagnético (CHIKAZUMI, 1964), pois acima desta temperatura a ativação térmica aumenta a agitação interna causando o desalinhamento dos spins. Em outras palavras, a partir da temperatura de Curie o material perde a característica de alinhamento espontâneo dos spins.

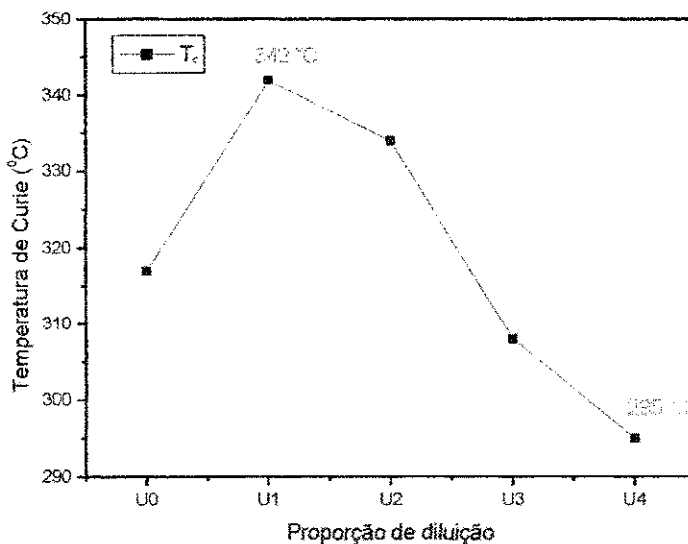
As Figuras 33 e 34 mostram a tendência da variação da temperatura de Curie em função da proporção de diluição das amostras utilizando glicina e uréia como combustíveis, respectivamente.

A Figura 33 mostra que a temperatura de Curie teve uma redução de 30°C, quando compara-se a amostra G0 (sem diluição) com a amostra G1 (com diluição 1:3,5). A partir da amostra G1, cuja proporção de diluição é de 1:3,5 observou-se um aumento exponencial da Temperatura de Curie com o aumento da diluição. Portanto, a diluição foi um fator preponderante para o aumento da temperatura de Curie devido o aumento no tamanho dos cristais e tamanho de aglomerado, observados por DRX, MEV e MET. Quanto maior o tamanho de aglomerado e/ou partícula, favorecerá a uma elevação da área de domínio magnético, e possivelmente maior temperatura de Curie e maior magnetização.



**Figura 33.** Variação da temperatura de Curie em função da proporção de diluição para a glicina.

As amostras com glicina, apesar de ter apresentado uma diminuição no tamanho de partícula com a diluição, estas partículas se encontram pré-sinterizadas e isto aumenta o estado e tamanho dos aglomerados formados. Isto favoreceu ao aumento da temperatura de Curie com a diluição.



**Figura 34.** Variação da temperatura de Curie em função da proporção de diluição para a uréia.

De forma geral as amostras sintetizadas com glicina tiveram temperatura de Curie entre 298 e 355 °C. Estes valores são próximos aos valores reportados por Gama 2003, quando observou a influência da substituição de



cátions de  $Zn^{2+}$  por  $Fe^{2+}$  na ferrita de Mn-Zn, que foram na faixa de 442 e 467 °C.

Por meio da Figura 34 foi possível observar que para as amostras utilizando uréia como combustível, que a temperatura de Curie aumentou em aproximadamente 25°C, quando comparado a amostra sem diluição U0 e com diluição de 1:3,5 (U1). A partir da amostra U1, com o aumento da diluição, observou-se uma queda exponencial na temperatura de Curie. Isso provavelmente foi consequência do menor tamanho de partícula e da maior porosidade interpartícula observada para as amostras com diluição.

Comparando os dois gráficos pode-se observar que o comportamento da temperatura de Curie foi diretamente dependente de dois fatores: a diluição do sistema Mn-Zn e o tipo de combustível utilizado, o que afetou diretamente os fatores estruturais e morfológicos. Para as amostras utilizando glicina, o comportamento quando do aumento da diluição foi o aumento proporcional da temperatura de Curie, possivelmente pelo sistema ter sido monofásico (sem presença de hematita) e pelo maior tamanho de aglomerado. Enquanto que, para as amostras com uréia observou-se que o aumento da diluição proporcionou mudanças mais significativas na morfologia resultando na redução do tamanho de partículas e aglomerados, associado a isto, todas as amostras apresentaram traços de segunda fase hematita, o que de uma forma geral, propiciou uma tendência de diminuição da temperatura de Curie.

Gama, (2003) quando estudaram o sistema  $(Mn + Zn)_{1-x}Fe_{2+x}O_{4+\delta}$ , observaram que a temperatura de Curie aumentou com a elevação do teor de óxido de ferro de 442 para 511 °C, e diminuiu quando houve o aumento do teor de óxido de zinco de 459 para 410 °C. Segundo os autores o aumento na temperatura de Curie das amostras foi atribuído à diferença de raio iônico entre o íon  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ , pois a substituição dos íons de  $Mn^{2+}$  por  $Fe^{2+}$  diminui a distância interatômica na interação AB, tornando-a mais forte, portanto, uma maior temperatura de Curie. Quando o teor de óxido de zinco foi aumentado, visto que o íon  $Zn^{2+}$  não é magnético e apresenta preferência pela ocupação do sítio A (tetraédrico), na temperatura ambiente, com o aumento ocorreu um deslocamento dos íons magnéticos para o sítio B (octaédricos) e a interação AB diminui, fazendo com que a temperatura de Curie também diminuísse.

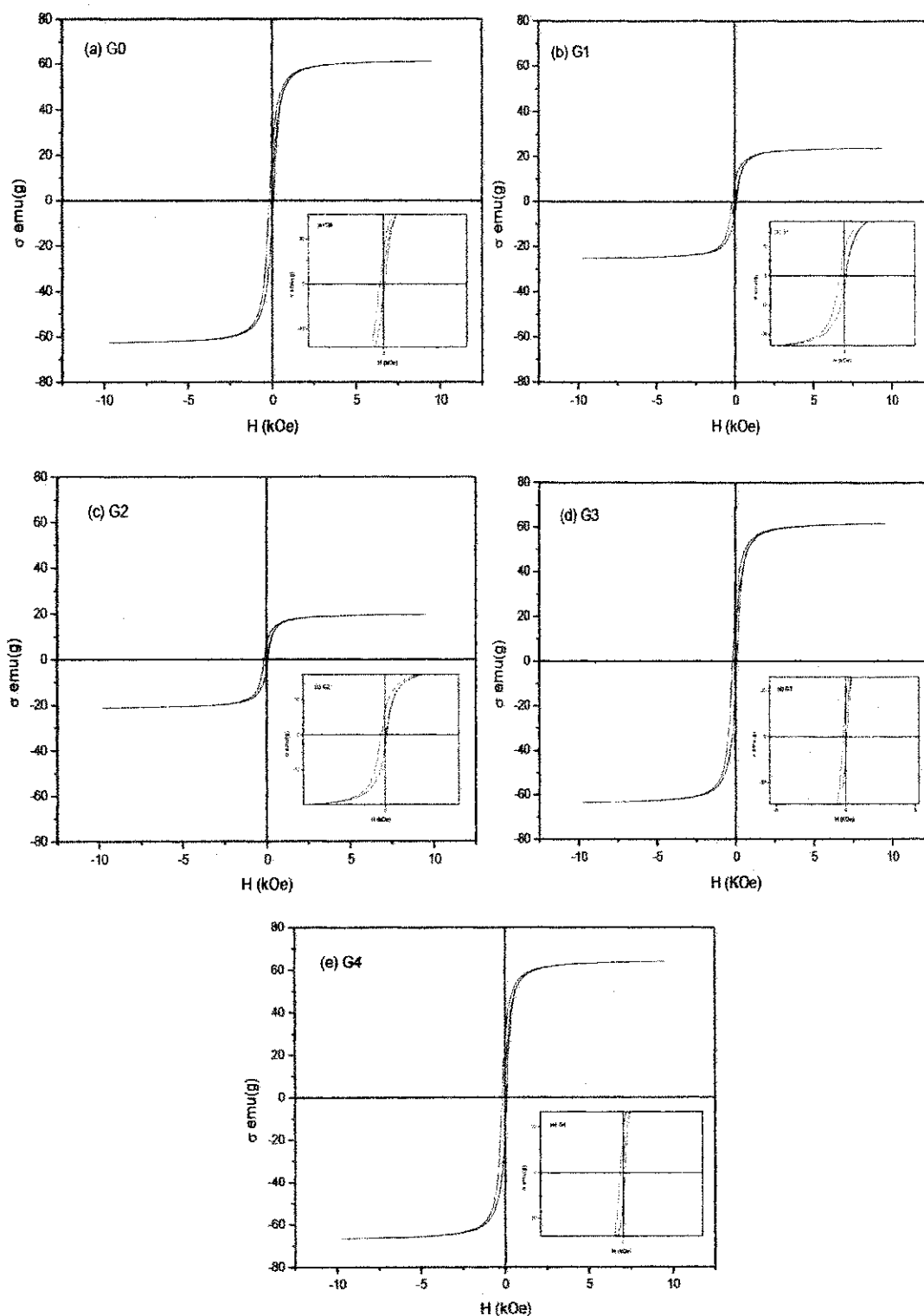
Comparando os valores reportados por Gama, (2003), com os obtidos com uréia e glicina neste trabalho verifica-se que estes são menores que os observado por Gama, (2003), tem-se também que o tipo de combustível influencia diretamente nos valores de temperaturas de Curie, obtendo padrões distintos quando da comparação dos gráficos como já explicitado acima.

#### 4.9 Medidas Magnéticas

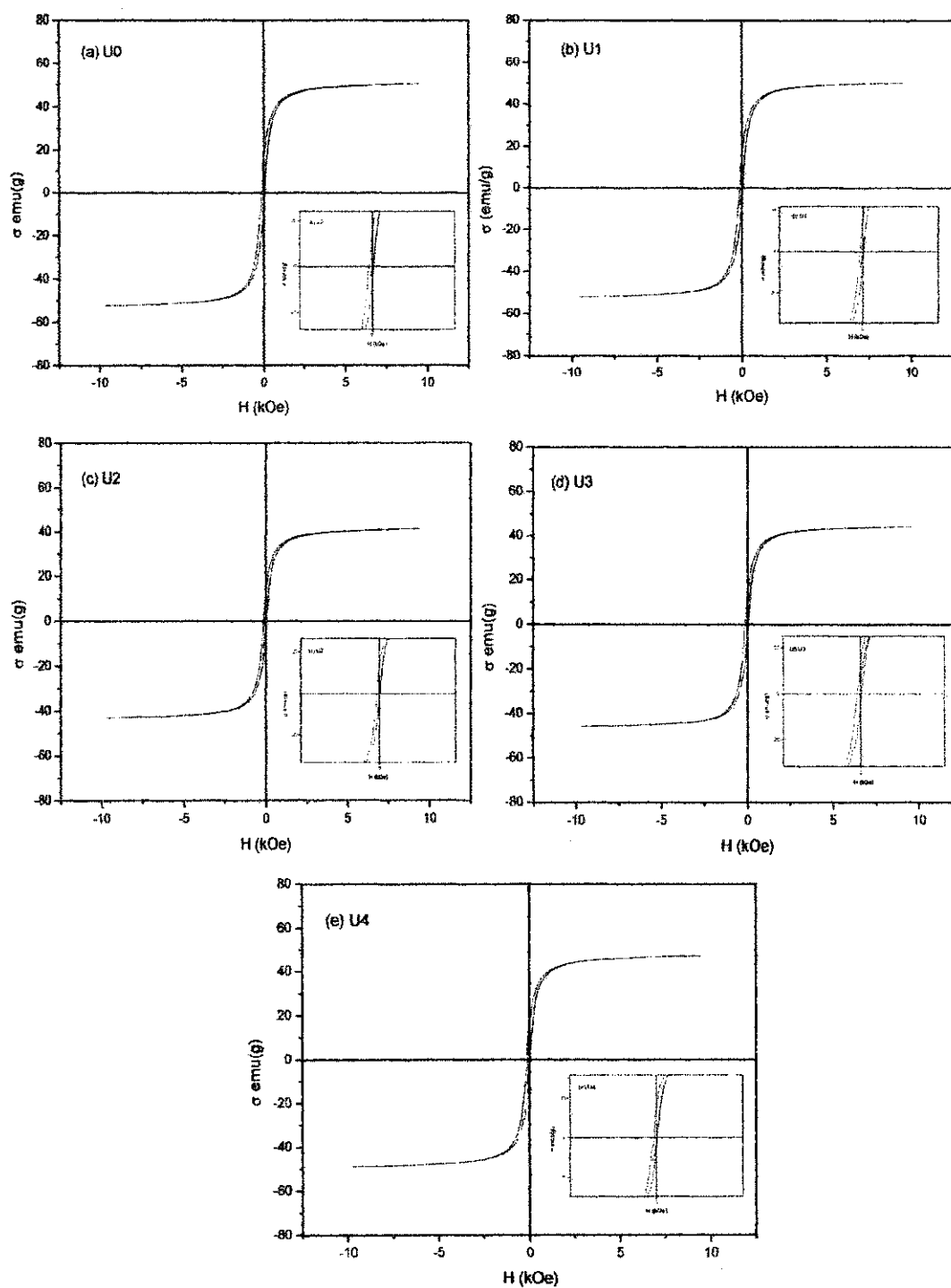
A Figura 35 e 36 apresenta a dependência da magnetização  $M$  em função do campo magnético aplicado  $H$  para as amostras sintetizadas utilizando glicina como combustível (G0, G1, G2, G3 e G4) e uréia (U0, U1, U2, U3 e U4), respectivamente. Por meio dessas curvas foi possível determinar os valores de alguns parâmetros magnéticos, tais como: campo coercitivo ( $H_c$ ), magnetização remanente ( $M_r$  ou  $\sigma_r$ ) e magnetização de saturação ( $M_s$  ou  $\sigma_s$ ).

Por meio da Figura 35 observou-se que todos os ciclos de histerese para as amostras produzidas com glicina apresentaram laço estreito característico de materiais magnéticos moles "soft". As amostras com menor laço de histerese e com área mais larga, foram G1 e G2. Comparando as amostras G0, G3 e G4, se observa que o aumento da diluição favoreceu a um aumento da magnetização, melhorando a característica magnética da amostra. Isto possivelmente pode ser atribuído ao sistema ser monofásico e ao maior tamanho de partícula observado para amostra com maior diluição (G4).

A Figura 36, para as amostras sintetizadas com uréia observou-se que todos os ciclos de histerese foram estreito, com característica de materiais magnéticos moles "soft". De forma geral, a diluição favoreceu a uma redução no tamanho e na área do laço de histerese, assim como nos valores de magnetização de saturação. A amostra que apresentou o melhor comportamento foi a U0 (sem diluição).



**Figura 35.** Histerese magnética para as amostras obtidas por reação de combustão utilizando glicina como combustível cujas proporções são: a) 1:0 (amostra G0), b) 1:3,5 (amostra G1), c) 1:7 (amostra G2), d) 1:10 (amostra G3) e e) 1:14 (amostra G4), respectivamente.



**Figura 36.** Histerese magnética para as amostras obtidas por reação de combustão utilizando uréia como combustível, cujas proporções são: a) 1:0 (amostra U0), b) 1:3,5 (amostra U1), c) 1:7 (amostra U2), d) 1:10 (amostra U3) e e) 1:14 (amostra U4), respectivamente.

As Tabelas 15 e 16 apresentam os parâmetros de histerese das amostras de ferritas Mn-Zn obtidas por reação de combustão utilizando os combustíveis glicina e uréia, cujas proporções RT:H<sub>2</sub>O mL são 1:0, 1:3,5, 1:7, 1:10 e 1:14, amostras (G0, G1, G2, G3, G4) e (U0, U1, U2, U3 e U4), respectivamente.

**Tabela 15.** Parâmetros de histerese para as amostras sintetizadas utilizando glicina como combustível.

Amostras	M <sub>s</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> (emu/g)	H <sub>c</sub> (kOe)	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>	Área (emug <sup>-1</sup> kOe)
G0	61	9,0	0,176	0,1	521
G1	24	9,3	0,168	0,4	193
G2	20	9,3	0,163	0,5	161
G3	62	9,0	0,211	0,1	512
G4	64	9,4	0,183	0,1	542

Com base nos dados apresentados na Tabela 15, verificou-se que a diluição de uma forma geral favoreceu a um aumento na magnetização de saturação. Quanto ao campo coercitivo e a área do ciclo de histerese ocorreu um aumento, com o aumento da diluição. A magnetização remanente se manteve praticamente constante. De forma geral a amostra G4, monofásica e com maior tamanho de aglomerado foi a que apresentou o melhor resultado. Este comportamento está associado ao fato, de que, com o aumento da diluição a amostra não apresentou segunda fase e além do mais, ocasionou um aumento no tamanho de aglomerados e/ou partículas constatadas pelo MET, pois isto contribuir para o aumento dos domínios magnéticos e uma melhor resposta magnética.

**Tabela 16.** Parâmetros de histerese para as amostras sintetizadas utilizando uréia como combustível.

Amostras	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (kOe)	$M_r/M_s$	Área ( $\text{emu g}^{-1}$ kOe)
U0	51	9,5	0,134	0,2	420
U1	50	9,5	0,118	0,2	418
U2	41	9,4	0,122	0,2	342
U3	44	9,5	0,144	0,26	370
U4	47	9,3	0,127	0,2	389

Para as amostras sintetizadas com uréia, observou-se uma redução na magnetização de saturação, no campo coercitivo e na área do ciclo de histerese com o aumento da diluição. Quanto à magnetização remanente manteve-se praticamente constante. O melhor resultado foi observado para a amostra U0 (sem diluição). Possivelmente, a redução nestes parâmetros está associada à característica extrínseca das amostras, ou seja, a morfologia, pois o aumento da diluição tendeu a reduzir o tamanho de partícula, o que possivelmente levou a uma redução da área de domínio magnético.

Verifica-se que as amostras preparadas usando glicina como combustível resultaram em uma magnetização de saturação e campo coercitivo em média de 24,2 e 28,4% superior quando comparado com a uréia, respectivamente. Estes dados encontram-se expostos no Apêndice IV. Os baixos valores dos parâmetros magnéticos observados para as amostras produzidas com uréia são atribuídos ao pequeno valor de tamanho de cristalito e tamanho de partícula obtido que foram em média 22 e 34 nm, respectivamente. Pois, sabe-se que partículas nanométricas comportam-se como um único domínio o que contribui para baixos valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ) e coercividade ( $H_c$ ).

Hu et al. (2010) estudaram pós de ferritas Mn-Zn ( $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) que foram preparados pelo método de combustão e auto citrato-nitrato, posteriormente, foram calcinadas em ar e argônio. O efeito da temperatura de tratamento térmico na formação de fases cristalinas, microestrutura e propriedades magnéticas da ferrita Mn-Zn foram investigadas. Os autores

reportaram os melhores resultados para as amostras calcinada 600°C ao ar ( $M_s = 56,37$  emu/g e  $H_c = 32$  Oe) atribuído ao espinélio monofásico. Para as amostras calcinadas em argônio, o melhor resultado foi a 1200°C ( $M_s = 48,15$  emu/g e  $H_c = 51$  Oe). Em 2011, Hu et al. proporam o uso de pilhas alcalinas de Mn-Zn como matéria-prima para obtenção de ferritas magnéticas Moles "softs". Como resultados, os autores obtiveram ferritas Mn-Zn ( $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ ) monofásicas, com valores de magnetização de saturação de ( $M_s = 60,62$  emu/g) e coercividade ( $H_c = 30$  Oe).

Comparando os resultados dos trabalhos relatados por Hu et al. Em 2010 e 2011 para obtenção de ferritas Mn-Zn, com os resultados obtidos nesta pesquisa com glicina e uréia por reação de combustão verificou-se que, para a glicina para as amostras G0, G3 e G4 os resultados foram superior ao reportados por Hu et al, (2010 e 2011). Porém, para as amostras sintetizadas com uréia os valores de parâmetros magnéticos foram na faixa dos valores reportados por Hu et al, (2010 e 2011).

## 5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados pode-se concluir que:

- A síntese por reação de combustão foi uma técnica favorável para obtenção da ferrita  $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ , seja produzido com uréia e com glicina e independente da diluição. A obtenção da ferrita monofásica só foi possível para amostras com glicina com elevada diluição;
- O tipo de combustível utilizado na reação de combustão alterou tanto a estrutura como a morfologia das amostras sintetizadas. Porém, o efeito da glicina foi mais significativo do que a uréia;
- O efeito do aumento da diluição foi mais favorável para as amostras obtidas com glicina nas características estrutural, morfológica e magnética, quando comparado às amostras produzidas com uréia;
- A temperatura de Curie aumentou com o aumento da diluição para as amostras utilizando glicina como combustível, enquanto que para a uréia estes valores decresceram com o aumento da diluição. A maior temperatura de Curie foi 355°C e 342°C para a glicina e uréia, respectivamente;
- As melhores propriedades magnéticas foram obtidas nas amostras G4, utilizando glicina e U0, utilizando uréia como combustível. Nas amostras utilizando glicina a diluição foi um fator preponderante para o aumento da resposta magnética. Por outro lado, para as amostras utilizando uréia a diluição não exerceu influência nas características magnéticas das ferritas. A maior magnetização de saturação foi 64 e 51 emu/g para as amostras sintetizadas com glicina e uréia, respectivamente.



- A ferrita Mn-Zn produzida com ambos os combustíveis, independente da presença de segunda fase ou não, apresentou resposta magnética compatível com valores utilizados comercialmente. Entre os combustíveis utilizados, a uréia, é a mais viável para produção destes materiais por apresentar praticidade e rapidez de obtenção.

## 6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Sinterizar em atmosfera controlada e em forno microondas as amostras obtidas com glicina monofásica para avaliar se o sistema se mantém monofásico após sinterização.
2. Obter amostras deste sistema por reação de combustão com deficiência de combustível uréia e glicina.
3. Sintetizar este sistema em recipiente de aço inox aquecido por uma resistência elétrica de forma a produzir 10g de material/bateladas.
4. Testar estas amostras como materiais absorvedores de radiação eletromagnética e como catalisadores para reação de obtenção de biodiesel.
5. Comparar os custos de produção das ferritas Mn-Zn comerciais, com os custos para se obter esses materiais em laboratório.

## REFERÊNCIAS

ANGERMANN, A.; HARTMANN, E. TÖPFER J. "Mixed-metal carbonates as precursors for the synthesis of nanocrystalline Mn-Zn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. p 1-5, 2010.

Apostila professores da Universidade de Santana. "O ferromagnetismo e relações de fronteira no campo magnético. Cap. 18, p. 119-126, 2010. Disponível em: [http://professores.unisanta.br/santana/downloads%5CTelematica%5CMicroondas\\_1%5CEletromagnetismo%5Ccap18.pdf](http://professores.unisanta.br/santana/downloads%5CTelematica%5CMicroondas_1%5CEletromagnetismo%5Ccap18.pdf). Pesquisado em: 18/04/2010.

ARAÚJO, J. "Prótidos/Proteínas". Departamento de Biologia. Universidade de Évora - Portugal, 2009. Disponível em: <http://www.dbio.uevora.pt/jaraujo/biocel/proteinas.htm>. Pesquisado em: 23/04/2011.

ARULMURUGAN, R.; VAIDYANATHAN, G.; SENDHILNATHAN, S.; JEYADEVAN, B., Mn-Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: Study on thermal-magnetic properties, *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 298, p. 83-94, 2006.

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

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

BASSALO. J. M. F. - "Crônica da física do estado sólido: magnetismo". *Revista Brasileira do Ensino de Física*, 16, p. 25-30, 1994.

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

BOTTA, P. M.; BERCOFF, P. G.; AGLIETTI, E. F.; BERTORELLO, H. R.; LÓPEZ, J. M. P. Preparación y caracterización de ferritas MnZn a partir de mezclas de  $ZnFe_2O_4$  y  $MnFe_2O_4$ . Jornadas Sam/ Conamet/ Simpósio Matéria, p. 1042-1045, 2003.

BOTTA, P. M., et al. "Preparación e caracterización de Ferritas MnZn a partir de Mezclas de  $ZnFe_2O_4$ ". Revista Matéria, v. 9, p.144-150, 2004.

CAHN, R. W.; HAASEN, P. Physical Metallurgy. Ed. North-Holland; Physics Publishing, 1983.

CÂMARA M. S. "Síntese e Caracterização a nível nanométrico da fase  $Li_2(M)Ti_3O_8$ . M = Zn, Co e Ni pelo método Pechini". Tese – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos. 2004.

CAMILO R. L. "Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de ferrita de Cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia". Tese – Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares. 2006.

CHICK, L. A.; PEDERSON, L. R.; MAUPIN, G. D.; BATES, J. L.; THOMAS, L. E.; EXARHOS, G. J. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. Materials Letters, v. 10, n. 1-2, p. 6-12, 1990.

CHICKAZUMI, S., "Properties of Magnetic Domain Wall", Physics of Magnetism, cap 9, p. 186-204, New York, London, Sydney, John Wiley & Sons, 1964.

COSTA, A. C. M. Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn – Tese D.Sc., Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, São Carlos, SP, Brasil – 2002.

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

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

COSTA, A. C. F. M.; LEITE, A. M. D.; FERREIRA, H. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CAVA, S.; GAMA, L. "Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction". *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, p. 2033-2037, 2008.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R.; "Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics In: 'Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices" Ed. California : Americam Scientific Publishers, v.5, p. 80-98, 2008a.

COSTA A.C.F.M., SILVA V.J., XIN C.C., VIEIRA D.A., CORNEJO D.R., KIMINAMI R.H.G.A.. "Effect of urea and glycine fuels on the combustion reaction synthesis of Mn-Zn". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 495, p.503-505, 2010.

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

DINIZ, A. P. A.; GAMA, L.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Comparison of Ni-Zn ferrite powder preparation by combustion reaction using different synthetization routes. *Journal of metastable and nanocrystalline materials*. v.20-21, p.582 - 587, 2005.

DUNLOP D. J., ÖZDEN Ö. – *Rock Magnetism, Fundamentals and Frontiers*, Cambridge University Press, 1997.

FUMO, D. A., “Cimentos em betões refratários LCC e ULCC: Síntese mecanismos de hidratação e interação com os microenchedores”. Aveiro, Portugal, 157p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Cerâmica) – Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro, 1997.

FUMO D. A., MORELLI M. R., SEGADÃES A. M. “Combustion Synthesis of Calcium Aluminates. *Mater. Res. Bull.*, v.31, p. 1243-1255, 1996.

FUKUDA, Y. e NAGATA, S. “Electrical Conductivity of MnZn ferrite single Crystals with a small number of  $Fe^{2+}$  ions”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 279, 325-330, 2004.

GAMA, A. M., “Efeito das proporções de Mn/Zn e Fe/Mn + Zn na Temperatura de Curie de ferritas do tipo  $(Mn+Zn)_{1-x}Fe^{2+}_xO^{4+}$ ”. Dissertação apresentada à escola politécnica de São Paulo, 2003.

GANESH, I.; SIRINIVAS, B.; JOHNSON, R.; SAHA, B.P.; MAHAJAN, Y.R. “Effect of fuel type on morphology and reactivity of combustion synthesized  $MgAl_2O_4$  powders”, *British Ceramic Transactions*,v. 101, p. 247-254, 2002.

GARCIA, R. *Combustíveis e Combustão Industrial*. Rio de Janeiro. Ed. Interciência, 2002.

GIRI, J.; SRIHARSHA, T.; ASTHANA, S.; RAO, T. K. G.; NIGAM, A. K.; BAHADUR, D., Synthesis of capped nanosized  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ) by

microwave refluxing for bio-medical applications, *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 293, p. 55-61, 2005.

GLEANN, R. S. "High-Frequency Dimensional Effects in Ferrite-Core Magnetic Devices". Dissertação (Doutorado de Filosofia e Engenharia Elétrica) – Faculdade do Instituto Politécnico e Universidade do Estado de Virgínia, Blacksburg. 191f. 1996.

GOLDMAN, A. *Modern Ferrite Technology*. Pittsburgh: Springer, 445p. 2006.

HU, P.; YANG, H.; PAN, D.; WANG, H.; TIAN, J.; ZHANG, S.; WANG, X.; VOLINSKY, A. A. "Heat treatment effects on microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrite powders." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 322, p. 173-177. 2010.

HU, P.; PAN, D.; ZHANG, S.; TIAN, J.; VOLINSKY, A. A. " Mn-Zn soft magnetic ferrite nanoparticles synthesized from spent alkaline Zn-Mn batteries." *Journal of Alloys and Compounds* 509, p. 3991- 3994, 2011.

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

JUNG, C.H.; PARK, J.Y.; OH, S.J.; PARK, H.K.; KYM, Y.S.; KIM, D.K.; KIM, J.H. "Synthesis of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  ceramic breeder powders by the combustion process". *Journal of Nuclear Materials*, v. 253, p.230 - 212, 1998.

KEAR B. H. and MCCANDISH L. E., *J. Adv. Mater.* v.25, p.11, 1993.

KELUSKAR, S. H.; TANGSALI, R. B.; NAIK, G. K.; BUDKULEY. J. S., High permeability of low loss Mn-Zn ferrite obtained by sintering nanoparticle Mn-Zn ferrite, *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 305, p.296-303, 2006.

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

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

LI, J.; YUAN H.; LI G.; LIU Y.; LENG J. "Cation distribution dependence of magnetic properties of sol-gel prepared  $MnFe_2O_4$  spinel ferrite nanoparticles". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. p 1-5, 2010.

LINHARES, D. M. S.; LANDGRAF, F. J. G.; JANASI, S. R.; GAMA, A. M.; TEIXEIRA, J. C. Medida de perdas magnéticas em ferritas de manganês zinco. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Porto Alegre, 2004.

MANGALARAJA, R. V. et al. Characterization of  $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$  synthesized by flash combustion technique. *Materials Science and Engineering A*, v. 367, p. 301-305, 2004.

MCCAIG, M. *Permanent Magnets in Theory and Practice*, John Wiley & Sons, Inc., Toronto, 1977.

MCCRITTRICK, J.; SHEA, L.E.; BACALSKI, C.F.; BOSZE, E.J. "The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis". *Displays*, v. 19, p. 169-172, 1999.

MIMANI, T. "Fire Synthesis: Preparation of Alumina Related Products", *Resonance* v. 5, p 50-57, 2000.

MOURA, H. "A Química no Cotidiano Social", 2009. Disponível em: <http://quimicauneal2009.blogspot.com/>. Acessado em: 10/03/2011.



MUKADAM, S. M.; YUSUF S. M. "Absence of ferromagnetism in nanocrystalline  $Zn_{0,95}Mn_{0,5}O$ . Science Direct – Physica B. v. 403, p. 2602-2608, 2008.

MUSAL H. M. and BUSH, G. G., "Validation of Mixture Equations for Dielectric Composites", Journal Applied Physics, v. 63, 8, p. 3768-3770, 1998.

NAVROTSKY, A.; KLEPA, O. J.; Journal Inorganic Nuclear Chemistry, 30, 479, 1968.

NELSON, D. L.; COX, M.M.; Lehninger Principles of Biochemistry, 4 th ed. W. H. Freeman, 2004.

NOHARA, E. L. "Materiais absorvedores de Radiação eletromagnética (8-12 GHz) Obtidos pela combinação de Compósitos Avançados Dielétricos e Revestimento Magnético". Tese - Instituto Tecnológico da Aeronáutica – ITA. 2003.

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. v. 44, p.1234-1248, 2007.

PADILHA, A. F. Materiais de Engenharia – microestrutura e propriedades, São Paulo: Hemus Editora Limitada, p. 327-329, 1997.

PAIVA, A. C. L. A. "Influência da Substituição do  $Mn^{2+}$  pelo  $Fe^{2+}$  na Morfologia de Ferritas Mn-Zn e sua Caracterização Eletromagnética". Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2008.

PARHI, P.; MANIVANNAN V. "Novel microwave assisted solid state metathesis synthesis of  $KMF_3$  (M=Zn, Mn, Mg and Co)". Materials Letters, p. 3468-3470, 2008.

PARK, H. K.; HAN, Y. S.; KIM, D. K. and KIM, C. H.; J. Mater. Sci. Lett. v. 17, p.785, 1998.

PUROHIT, R. D. ; SHARMA, B. P. ; PILLAI, K. T. ; TYAGI, A. K. "Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion", Materials Research Bulletin, v. 36, p. 2711-2721, 2001.

RAYH, C., et al. "Preparation and Characterization of nanosize Mn-Zn ferrite". Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 202, p. 77-84, 1999.

REED, J. S. Principles of Ceramics Processing. Ed. USA: Jonh Wiley e Sons, Inc. v.2, 1995.

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

ROCHA, R. A. Dissertação apresentada ao corpo docente da Universidade Estadual do Paraná: "Síntese e caracterização de Nano-pós de Hexaferrita de Estrôncio produzidos por Moagem de Alta energia." Maringá – PR, 2006.

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

SANTOS, C. A. Núcleo de Educação a Distância. Universidade Estadual do Rio Grande do Sul. 2007. Disponível em: <http://cienciahoje.uol.com.br/colunas/do->

laboratorio-para-a-fabrica/histerese-magnetica-perdas-e-ganhos. Acessado em: 23 de abril de 2011.

SELVAN, R. K; BERHMANS L.J., KUMAR P.N.S.; AUGUSTIN C.O. "Structural and electrical properties of  $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$  synthesized by citrato gel process". *Journal of Magnetismo and Magnetic Materials* v. 279, p.103-110, 2004.

SILVA, V. J.; DINIZ, A. P. A.; GAMA, A. M. ; REZENDE, M. C. ; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. "Nanocompósito de resina epóxi/ferritas Ni-Zn-Sm para materiais absorvedores de radiação eletromagnética". In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007, Campina Grande. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo - SP: Associação Brasileira de Polímeros, v. 9. p. 1-9, 2007.

SILVEIRA, A. J. A. Estrutura e reatividade dos compostos orgânicos. Disponível em <http://www.ebah.com.br/quamica-organica-efeito-da-estrutura-nas-propriedades-fasicas-pdf-a14694.html>. Acesso em 14/12/ 2009.

SINNECKER, J. P. Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, p. 396-405, 2000.

TAUXE, L. Lectures in Paleomagnetism, 2005. Disponível em: <http://earthref.org/MAGIC/books/Tauxe/2005/>. Acessado em: 20/01/2010.

THAKUR, A.; SINGH, M. Preparation and characterization of nanosize  $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$  ferrite by citrate precursor method, *Ceramics International*, v. 29, p. 505-511, 2003.

TONIOLO, J. C. "Influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução". Tese de Doutorado Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2009.

VERMA, A. "Dielectric properties of NiZn ferrites prepared by the citrate precursor method". *Materials Science and Engineering*, v. B60, p. 156-162, 1999.

VIEIRA D. A.; DINIZ, V. C. S., SANTOS R. L. P. , GAMA L., KIMINAMI, R. H. G. A., COSTA, A. C. F. M. "Fe<sup>2+</sup> ions concentration effects in the microstructure of mn-zn ferrite powders obtained by combustion reaction" In: 2nd International Conference on Ceramics, 2008, Verona. *Proceedings of the 2nd International Conference on Ceramics. Verona - Italia: Italian Ceramic Society*, v.CDROM. p.1 – 6, 2008.

WAGNER, A. F.; FREY, M.; NEUGEBAUER, F. A.; SCHÄFER, W.; KNAPPE, J.; "The free radical in pryvate formate-lyases is located on glycine-734". *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 89(3), p. 996-1000, 1992.

WELLS, A. F. "Structural Inorganic Chemistry, 5 th ed., Oxford University Press, Oxford, UK, 1984.

XIN, C. C. Síntese e Caracterização de Ferritas Mn-Zn via Reação de Combustão. *Dissertação de Mestrado*, 2006.

YING, L.; DREW M.G.B.; WANG J.; ZHANG M.; YUE, L. " Efficiency and purity control in the preparation of pure and/or aluminium-doped barium ferrites by hydrothermal methods using ferrous ions as reactants". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p. 366-374, 2009.

ZHANG, Y.; STANGLE, G. C. "Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process". *Journal Materials Research*, v. 9, n.8, p. 1997-2004, 1994.

ZHIYUAN Q.; MAOREN, X. "Effects of iron deficiency on magnetic properties of  $\text{Ni}_{0,76}\text{Zn}_{0,24}\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,575}$  ferrite". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 219, p. 9-14, 2000.

## Anexo 1

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

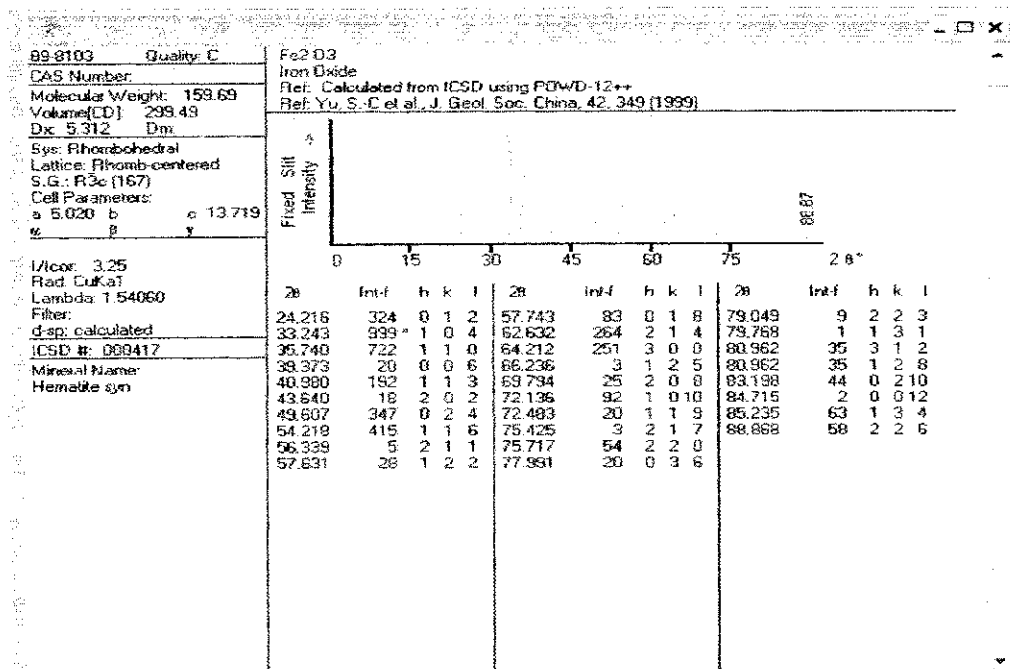
Figura A1 - Ficha cristalográfica da ferrita (89-7554)

2 $\theta$	h	k	l	I
16.195	90	1	1	1
33.919	362	2	2	0
55.336	999	3	1	1
56.043	00	2	2	2
42.839	104	4	0	0
46.865	2	0	4	1
53.089	101	2	2	2
58.598	310	5	1	1
63.145	354	2	4	0
65.336	6	5	0	1
66.591	1	2	4	0
70.495	31	6	2	0
73.495	70	5	2	3
74.487	29	6	2	2
75.412	16	2	4	4
81.319	5	5	0	1
92.118	56	6	4	2
95.991	95	7	0	1

Peak height intensity. Specimen from Sterling, New Jersey, USA.  
 (Zn0.879 Mn0.265 Mg0.006 Al0.019 Fe0.051 Ti Zn0.059 Mn0.061  
 Mn0.031 Al0.122 Fe1.731 Ti0.039 ; 04. R factor: 0.022. 72C.  
 cP56. Volume[CC]: 621.01.

© 2003 JCPDS International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.  
 JCPDFWIN v. 2.1

Figura A2 - Ficha cristalográfica da hematita (JCPDF 89-8103).



## Apêndice I

Tabelas referentes aos valores do tamanho de cristalito com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades correspondentes para as amostras G0, G1, G2, G3 e G4, respectivamente.

**Tabela A1.** Valores do tamanho de cristalito com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades correspondentes a amostra G0.

Intensidade	hkl	2 $\theta$	Tamanho de cristalito (nm)	Microdeformação
90	111	18.2283	47.56	0.004806
362	220	30.0236	40.75	0.003430
999	311	33.1716	36.58	0.003468
68	222	35.3727	38.50	0.003095
164	400	36.9816	72.65	0.001625
101	422	42.9950	34.08	0.003349
310	511	53.3516	36.64	0.002696
354	440	62.4390	32.99	0.002117

**Tabela A2.** Valores do tamanho de cristalito com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades correspondentes a amostra G1.

Intensidade	hkl	2 $\theta$	Tamanho de cristalito (nm)	Microdeformação
90	111	18.2075	43.09	0.005310
362	220	35.3295	38.41	0.003106
999	311	36.9450	41.66	0.002743
164	400	42.9470	35.67	0.002773
101	422	53.2900	30.94	0.002609
310	511	62.3875	32.01	0.002184

**Tabela A3.** Valores do tamanho de cristalito com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades correspondentes a amostra G2.

Intensidade	hkl	$2\theta$	Tamanho de cristalito (nm)	Microdeformação
90	111	18.2613	36.65	0.006225
362	220	30.0308	35.81	0.003902
999	311	35.3792	32.18	0.003702
68	222	42.9996	32.61	0.003030
164	400	53.1400	57.98	0.001396
101	422	62.0800	40.35	0.001740

**Tabela A4.** Valores do tamanho de cristalito com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades correspondentes a amostra G3.

Intensidade	hkl	$2\theta$	Tamanho de cristalito (nm)	Microdeformação
90	111	18.3204	38.22	0.005950
362	220	30.1357	39.13	0.003559
999	311	35.4876	36.82	0.003226
68	222	37.1138	39.02	0.002915
164	400	43.1219	36.06	0.002732
101	422	53.4820	34.48	0.002334
310	511	57.0056	31.76	0.002389
354	440	62.2000	29.74	0.002357

**Tabela A5.** Valores do tamanho de cristalito com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades correspondentes a amostra G4.

Intensidade	hkl	$2\theta$	Tamanho de cristalito (nm)	Microdeformação
90	111	18.3402	41.57	0.005465
362	220	30.1418	39.73	0.003505
999	311	35.4930	38.04	0.003122



68	222	37.1175	40.43	0.002814
164	400	43.1210	37.52	0.002626
101	422	53.4710	35.68	0.002256
354	440	62.2000	44.53	0.001574

Tabelas referentes aos Valores do tamanho de cristalito com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades correspondentes para as amostras U0, U1, U2, U3 e U4, respectivamente.

**Tabela A6.** Valores do tamanho de cristalito com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades correspondentes a amostra U0.

Intensidade	hkl	$2\theta$	Tamanho de cristalito (nm)	Microdeformação
90	111	18.2674	29.78	0.007659
362	220	30.0649	27.68	0.005043
999	311	35.4105	25.98	0.004582
164	400	35.9200	20.01	0.005867
101	422	36.9821	20.11	0.005677
310	511	42.7200	30.29	0.003281
354	440	43.0292	24.90	0.003965
101	422	53.3589	21.15	0.003812
310	511	56.4200	29.66	0.002582
310	511	56.8675	19.42	0.003916
354	440	62.4423	20.10	0.003475
70	533	73.8962	19.48	0.003093

**Tabela A7.** Valores do tamanho de cristalito com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades correspondentes a amostra U1.

Intensidade	hkl	$2\theta$	Tamanho de cristalito (nm)	Microdeformação
90	111	18.2633	25.72	0.008868
362	220	30.0100	20.45	0.006837
999	311	35.4220	15.67	0.007597
164	400	53.2500	21.09	0.003830
101	422	62.3600	13.47	0.005191

**Tabela A8.** Valores do tamanho de cristalito com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades correspondentes a amostra U2.

Intensidade	hkl	2 $\theta$	Tamanho de cristalito (nm)	Microdeformação
90	111	18.1900	26.26	0.008722
362	220	30.4800	61.43	0.002242
999	311	35.3236	16.77	0.007116
164	400	53.2900	13.26	0.006087
101	422	62.2750	13.65	0.005128

**Tabela A9.** Valores do tamanho de cristalito com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades correspondentes a amostra U3.

Intensidade	hkl	2 $\theta$	Tamanho de cristalito (nm)	Microdeformação
90	111	18.2614	28.21	0.008087
362	220	30.0515	26.33	0.005304
999	311	35.3975	25.62	0.004649
164	400	43.0130	24.18	0.004085
101	422	53.3273	20.42	0.003951
310	511	56.8606	21.25	0.003579
354	440	62.4215	20.09	0.003478

**Tabela A10.** Valores do tamanho de cristalito com os seus respectivos planos cristalográficos e intensidades correspondentes a amostra U4.

Intensidade	hkl	2 $\theta$	Tamanho de cristalito (nm)	Microdeformação
90	111	18.3781	27.76	0.008167
362	220	30.1554	25.06	0.005554
999	311	35.4949	23.84	0.004983
164	400	37.0666	20.96	0.005435
101	422	43.1094	23.03	0.004278
310	511	53.4163	23.03	0.004226
354	440	62.4797	17.19	0.004062

## Apêndice II

Cálculos teóricos referentes aos percentuais de óxidos existentes no sistema



Peso atômico

$$\text{O} = 15,999 \text{ u.m.a}$$

$$\text{Zn} = 65,39 \text{ u.m.a}$$

$$\text{Fe} = 55,845 \text{ u.m.a}$$

$$\text{Mn} = 54,938 \text{ u.m.a}$$

Massa atômica total:

$$\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4 \quad 54,938 \times 0,65 + 65,39 \times 0,35 + 55,845 \times 2 + 15,999 \times 4 = \mathbf{234,2822}$$

Percentual de cada elemento presente no sistema:

<b>Mn</b>	<b>Zn</b>
234,2822 ----- 100%	234,2822 ----- 100%
35,7097 ----- X	22,8865 ----- X
X = 15,242%	X = 9,7687%
<b>Fe</b>	<b>O</b>
234,2822 ----- 100%	234,2822 ----- 100%
111,69 ----- X	63,996 ----- X
X = 47,6732	X = 27,315%

Somando os percentuais

$$\text{Mn} + \text{Zn} + \text{Fe} + \text{O} = (15,242 + 9,7687 + 47,6732 + 27,315)\% = \sim 100\%$$

Dividindo por óxidos temos:

$$\begin{aligned} \text{MnO} + \text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0,65 \text{ MnO} + 0,35 \text{ ZnO} + 1 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 0,65 \times (54,938 + 15,999) + \\ &0,35 \times (65,39 + 15,999) + (55,845 \times 2 + 15,999 \times 3) = 46,109 + 28,4861 + 159,687 = \\ &\mathbf{234,2821} \end{aligned}$$

Quantidade em massa dos óxidos dentro da equação:

$$\text{MnO} = 46,109 \quad \text{ZnO} = 28,4861 \quad \text{Fe}_2\text{O}_3 = 159,687$$

Quantidade percentual dos óxidos:

<b>MnO</b>	<b>ZnO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
234,2821 ----- 100%	234,2821 ----- 100%	234,2821 ----- 100%
46,109 ----- X	28,4861 ----- X	159,687 ----- X
X = 19,6809%	X = 12,1588%	X = 68,1601%

### Apêndice III

O cálculo do tamanho de partícula foi realizado escolhendo 10 partículas e fazendo uma medição de cada partícula, em seguida foi tirada a média dos tamanhos.

**Tabela A1.** Detalhamento dos cálculos realizados para aferir o tamanho médio de partículas em MET para as amostras utilizando glicina como combustível.

Qn (Partículas)	G0	G1	G2	G3	G4
1	18,5	37,5	19	31	22
2	32,5	24	23	27,5	9,5
3	28	42	11,5	50,5	21,5
4	38	24	9	22	8,5
5	52	21,3	10	19,5	9
6	11	20,5	7	9	30,5
7	45	33	9,5	25,5	105
8	17,5	56	7	63,5	19
9	11,5	22,5	55,5	27,5	4,5
10	33,5	20,5	44	34	33

**Tabela A2.** Detalhamento dos cálculos realizados para aferir o tamanho médio de partículas em MET para as amostras utilizando uréia como combustível.

Qn (Partículas)	U0	U1	U2	U3	U4
1	3	30	26	26,5	38,5
2	4,5	34	12	16	44,5
3	0,7	13,5	9	38,5	7,5
4	37	25,5	19	19,5	41,6
5	24	39	9,5	9	16,5
6	11	13,5	22	15	44
7	11,5	16	20	19	37
8	12	39,5	39	88	14
9	2	26	8,5	6,5	29
10	39,5	34,5	14	13	16