



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE FORMAÇÃO DE PROFESSORES**

**UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
LICENCIATURA EM QUÍMICA**

OTONIEL ANACLETO ESTRELA FILHO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO:

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS DE FERRITA DE NÍQUEL OBTIDAS
POR MÉTODO DE COMBUSTÃO**

CAJAZEIRAS – PB

2016

OTONIEL ANACLETO ESTRELA FILHO

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS DE FERRITA DE NÍQUEL OBTIDAS
POR MÉTODO DE COMBUSTÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Licenciatura em Química, da Unidade Acadêmica de Ciências Exatas e da Natureza do Centro de Formação de Professores da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito obrigatório para a disciplina Trabalho de Conclusão de Curso.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Leal de Moraes Sales.

CAJAZEIRAS – PB

2016

RESUMO

Os espinélios de ferrita de níquel são importantes compostos cerâmicos utilizados em materiais eletromagnéticos, na catálise e em dispositivos eletrônicos. Com isto, estudar as propriedades e características estruturais e microestruturais destes materiais é um trabalho que pode trazer importantes contribuições para o avanço tecnológico. Neste artigo, ferritas de níquel foram sintetizadas por reação de combustão. Os pós nanométricos foram submetidos a tratamento térmico de 600, 800 e 1000°C em atmosfera ambiente, utilizando, além do método convencional, o resfriamento rápido (quenched), com o objetivo de estudar a mobilidade dos cátions na rede cristalina. Os materiais foram analisados por difração de raios-X usando método Rietveld de refinamento. Os resultados mostraram que os pós cerâmicos obtidos apresentaram-se em sua maioria monofásicos. A análise da microestrutura mostrou a preferência dos íons de Ni^{2+} por sítios octaédricos e o menor tamanho de cristalito das amostras resfriadas bruscamente (quenched) em relação ao resfriamento convencional.

Palavras chaves: Combustão, Ferrita de Níquel, Microestrutura, Espinélio.

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

O Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Licenciatura em Química da Unidade Acadêmica de Ciências Exatas e da Natureza do Centro de Formação de Professores da Universidade Federal de Campina Grande, é composto da entrega do Projeto de Pesquisa que relata o trabalho a ser desenvolvido pelo aluno e seu orientador, seguido da submissão e aprovação pelo colegiado do Curso de Licenciatura em Química – UACEN/ CFP/ UFCG. A segunda parte, consiste em um Artigo Científico escrito na configuração do evento ou revista científica a ser submetido, acompanhado pela declaração de submissão ou aceite do artigo.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE FORMAÇÃO DE PROFESSORES
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
LICENCIATURA EM QUÍMICA

OTONIEL ANACLETO ESTRELA FILHO

PROJETO DE PESQUISA:

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS DE
PÓS NANOMÉTRICOS DE FERRITA DE NÍQUEL OBTIDOS ATRAVÉS DO
MÉTODO DE COMBUSTÃO

CAJAZEIRAS – PB

2016

OTONIEL ANACLETO ESTRELA FILHO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS DE
PÓS NANOMÉTRICOS DE FERRITA DE NÍQUEL OBTIDOS ATRAVÉS DO
MÉTODO DE COMBUSTÃO**

Projeto de Pesquisa apresentado no Curso de Licenciatura em Química, da Unidade Acadêmica de Ciências Exatas e da Natureza do Centro de Formação de Professores da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito obrigatório para a disciplina Trabalho de Conclusão de Curso.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Leal de Moraes Sales.

CAJAZEIRAS – PB

2016

RESUMO

Os espinélios de ferritas de níquel são compostos cerâmicos de importante aplicação em dispositivos eletrônicos, materiais eletromagnéticos e na catálise, diante disso, elucidar as propriedades estruturais e microestruturais dos pós obtidos pela rota normal da reação de combustão. A proposta desenvolvida pelos autores é calcinar a 600°C, 800°C e 1000°C, duas amostras por batelada e após o término da queima retirar bruscamente uma das amostras e caracterizar ambas por difração de raios-X (DRX), logo após realizar o refinamento das amostras através do método Rietveld para obter algumas propriedades microestruturais. Os resultados de difração de raios-X mostrarão que a fase proposta foi formada e qual será a referida fase. Posteriormente, o estudo de refinamento permitirá saber a quantificação das fases presentes, parâmetro de rede, o tamanho do cristalito e a micro-deformação. A presente pesquisa vem contribuir com o desenvolvimento científico do aluno e dar a chance de aprender sobre a técnica de análise difração de raios-X e suas aplicações em ferritas de níquel.

Palavras-chave: Combustão, Ferrita de Níquel, Microestrutura e Espinélio.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	OBJETIVOS.....	13
	2.1. Objetivo Geral.....	13
	2.2. Objetivo Específico.....	13
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
4	RESULTADOS ESPERADOS.....	18
5	INFRAESTRUTURA.....	19
6	CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO.....	20
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	21

1 INTRODUÇÃO

As ferritas podem ser classificadas em grupos de acordo com a sua estrutura cristalina como espinélio, granadas, hexagonal e perovskita (SILVA, 2010). As ferritas do tipo espinélio possuem composição química MeFe_2O_4 , onde Me, representa em geral, um íon metálico ou uma mistura de íons metálicos divalentes. De acordo com a composição química e a distribuição dos cátions nas posições intersticiais tetraédricas e octaédricas são classificadas em espinélio normal, inverso e aleatório ou misto (BEZERRA, 2010).

O espinélio original possui fórmula mínima AB_2O_4 semelhante ao mineral MgAl_2O_4 , onde A representa os cátions divalentes e B os cátions trivalentes. Em função do efeito da substituição do íon e de sua quantidade de ocupação na rede espinélio, são conseguidas alterações das características elétricas e magnéticas no produto final, tais como resistividade elétrica, magnetização de saturação, permeabilidade magnética, entre outras grandezas (REZLESCU et al., 2000). Alguns cátions apresentam certa preferência entre os sítios cristalográficos na temperatura ambiente (BOGERS et al., 1968). Em particular os íons divalentes de Ni^{2+} , possui preferência pelos sítios octaédricos, essa “energia preferencial” é estimada a partir de dados termodinâmicos (AMIN, 1992). A preferência pela ocupação de sítios tetraédricos ou octaédricos pelos íons metálicos divalentes depende da preferência orbital para coordenações específicas, do raio iônico, do tamanho dos interstícios e, algumas vezes, do método de preparação.

Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente tetraédrico ou octaédrico. No caso das ferritas, o metal trivalente é o ferro, de configuração d^5 que não tem preferência entre os sítios A e B. Se o metal divalente tem uma configuração d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 , a estrutura inversa é preferida e se a configuração é d^{10} , a estrutura normal é privilegiada. Dessa forma, as ferritas de níquel (d^8), que serão investigadas neste trabalho, cristalizam numa estrutura inversa (CHAVES, 2011).

As ferritas do tipo espinélio têm muitas aplicações técnicas, tais como os dispositivos fotoelétricos em catálise, dispositivos nano, sensores, dispositivos de microondas e pigmentos magnéticos (NEJATI, 2012). Pode-se citar ainda o uso desses materiais em componentes elétricos e eletrônicos, como em núcleos de transformadores, cabeçotes de gravação de fitas magnéticas, isoladores, circuladores, transdutores magnetoelásticos para a medição de forças e de tensões de compressão e outros dispositivos que operam em alta frequência (BRITO, 2006). Na medicina como agentes de contraste em ressonância magnética, como carreadores de fármacos guiados por campo magnético, tratamento de

tumores via hipertermia, separação biomolecular magnética e para diagnósticos (FONTANIVE, 2014).

As ferritas de níquel são materiais cerâmicos com estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial $Fd3m$, cuja composição química é formada por NiO e Fe_2O_3 , suas propriedades eletromagnéticas dependem das especificações dos compostos utilizados, tamanho médio, distribuição do tamanho das partículas, grau de desaglomeração, do estado de oxidação e distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos na rede cristalina (COSTA, 2011).

As ferritas podem ser sintetizadas através do método convencional por meio da mistura química de óxidos de maneira mecânica ou por métodos não convencionais com uso de precursores químicos resultando na formação de materiais com alto grau de pureza e controle estequiométrico (PESSOA, 2008). Aplicações em larga escala de ferritas nanométricas e otimização de propriedades específicas propocional o desenvolvimento de métodos químicos amplamente utilizados, incluindo hidrotérmica, as reações do método sol-gel, plasma microondas, co-precipitação, os métodos de microemulsão, técnicas de precursor de citrato e liga mecânica para a fabricação das nanopartículas de espinelio de ferrita estequiométricas e quimicamente puros (NEJATI, 2012). A síntese por combustão, entre as vantagens deste método pode-se destacar a rapidez do processo de síntese, pois a combustão é sempre uma reação instantânea, o baixo custo visto não se utilizar equipamentos sofisticados, além de obter-se geralmente produtos monofásicos e com partículas em escala nanométrica (COSTA, 2002).

A difração de raios X é a técnica mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes nos materiais cerâmicos, entre as vantagens pode-se citar a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa (ALBERS, 2002).

Através do refinamento de Rietveld é possível realizar a caracterização de estruturas cristalinas como determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas defeitos estruturais, como também análises qualitativa e quantitativa de suas fases. O Maud é um dos programas disponíveis no mercado para realizar o refinamento de Rietveld, ele utiliza os parâmetros “Sig” e “Rw” como referência ao grau de ajuste do padrão utilizado aos resultados experimentais da difração de raios-X da amostra. Segundo especificações do programa, ao fim do processo de refinamento, estes parâmetros devem apresentar valores característicos para que o processo seja considerado aceito. No intuito de se obter os melhores resultados, o programa Maud permite

que se altere a distribuição dos cátions na rede do padrão utilizado, a fim de que esta distribuição mais se aproxime da distribuição da amostra refinada. (CUNHA, 2009).

O Objetivo deste trabalho é sintetizar pós de ferrita de níquel através do método de combustão, avaliar sua estrutura cristalina e observar o comportamento dos cátions na rede cristalina após as amostras passarem por tratamento térmico em diferentes temperaturas por meio da difração de raios-X (DRX) e refinamento de Rietveld utilizando o programa Maud.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

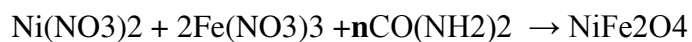
Estudar a síntese dos pós de ferrita de níquel através do método de combustão, avaliar sua estrutura cristalina e observar o comportamento dos cátions na rede cristalina, além de determinar diferenças microestruturais das amostras com resfriamento normal e as outras retiradas bruscamente do forno.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar a ferrita de níquel através do método de combustão, com posterior preparação da amostra;
- Realizar as calcinações nas temperaturas de 600, 800 e 1000°C, com amostras resfriando dentro do forno e outras sendo retiradas bruscamente do forno;
- Caracterizar a ferrita de níquel através da técnica: Difractometria de Raios X (DRX);
- Realizar o refinamento de cada amostra a partir dos dados de difração de raios-X, utilizando o software Maud;
- Preparar os resultados para produção do texto final “o artigo científico”.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho será sintetizado a ferrita do sistema NiFe_2O_4 pelo método da reação de combustão. Para realizar a síntese dos pós pelo método de reação por combustão, serão utilizados o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, como reagentes (oxidantes) e fonte de cátions. Como combustível e agente redutor será utilizada a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). A proporção da mistura inicial é calculada de acordo com as valências dos reagentes, de modo a favorecer a relação Σ valências oxidantes + Σ valências redutoras = 0. Para o cálculo das valências dos reagentes utiliza-se os valores das valências de cada elemento presente como produtos da reação. Com isto para os elementos N, O, C, H, Fe, Ni, presentes nos reagentes foram utilizados como NOX os valores 0, -2, +4, +1, +3, +2, respectivamente. Usando estes valores das valências de cada elemento a valência resultante do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, será respectivamente igual a -15, -10 e +6. A produção da NiFe_2O_4 pode ser representada pela reação global a seguir:

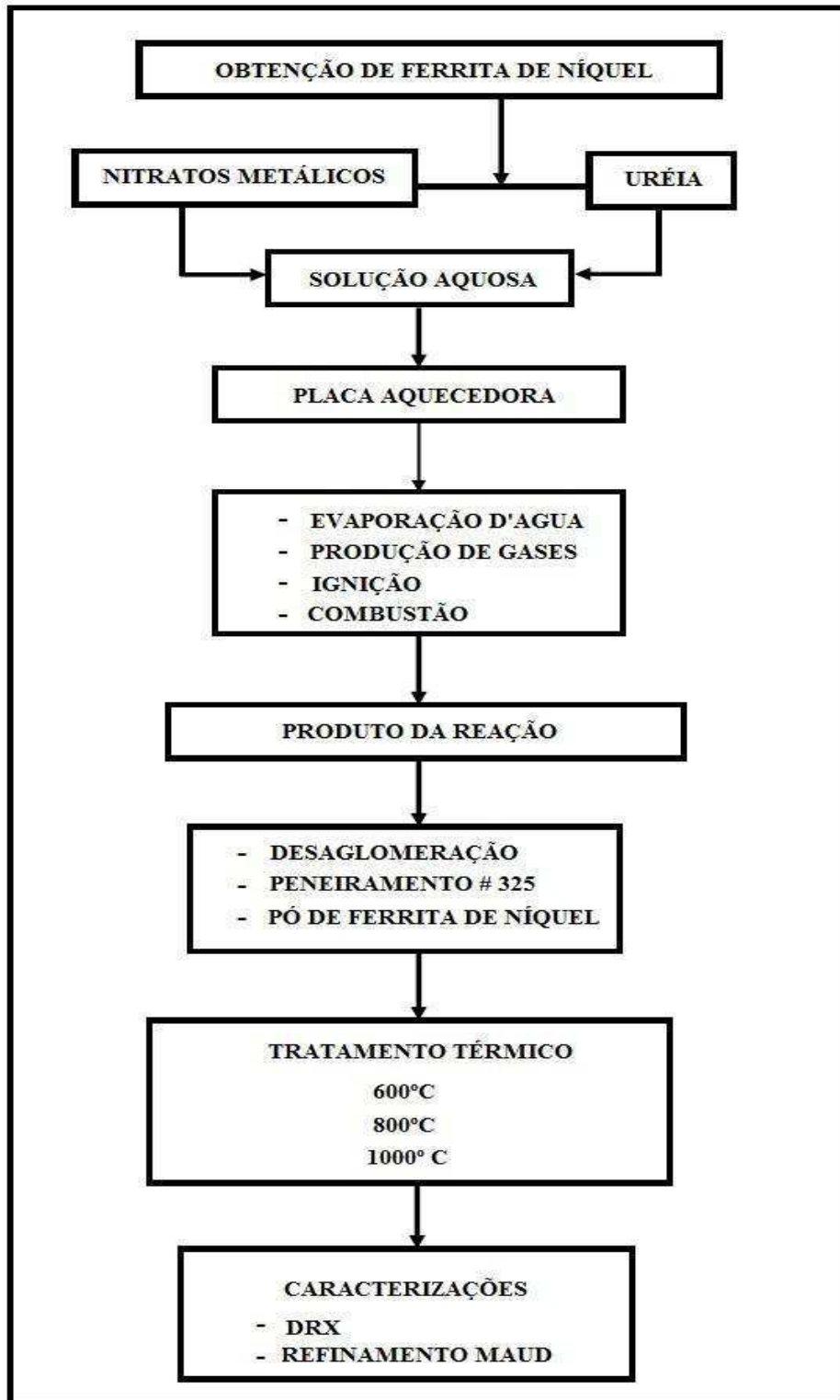


Usando a expressão Σ valências oxidantes + Σ valências = 0. Para calcular o valor de **n** (quantidade molar da uréia) chegaremos a seguinte expressão:

$$(-10) + 2(-15) + n(+6) = 0 \rightarrow n = 6,66 \text{ mol}$$

Assim, para obtermos um mol da ferrita devemos usar 6,66 mols de uréia. Serão realizadas duas séries projetada para sintetizar 6 gramas de ferrita cada. A quantidade de cada reagente para produzir as 6 gramas de ferrita será colocada na cápsula de sílica vítrea e adicionado uma pequena quantidade de água (~5mL), a dissolução faz se o resfriamento do meio reacional, característico do processo endotérmico de dissolução de sais. A cápsula deve ser levada à placa aquecedora onde após a evaporação da água e a liberação de gases possivelmente será o momento da ignição e a conseqüente reação de combustão. Os produtos das reações serão levados a mufla pré-aquecida por dez minutos para volatilizar algum resíduo de matéria orgânica que ainda permanecesse presente como produto da reação. O processo seguirá a sequência disposta na Figura 1.

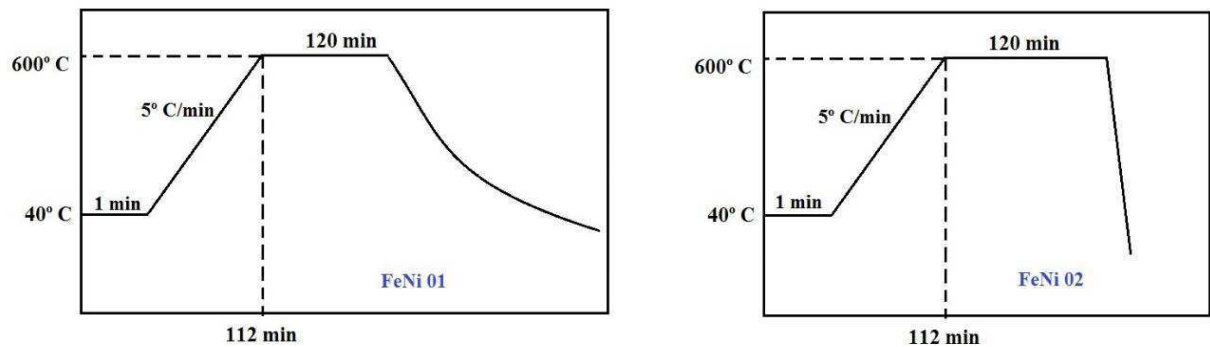
Figura 1. Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do sistema NiFe_2O_4 através de reações de combustão.



Os pós serão desaglomerados através de maceração com grau e pistilo e levados a peneira Tyler mesh 325. Em seguida realiza-se a pesagem da amostra total as duas series produzida, calculada para se obter 12 gramas da ferrita de níquel. As amostras serão divididas

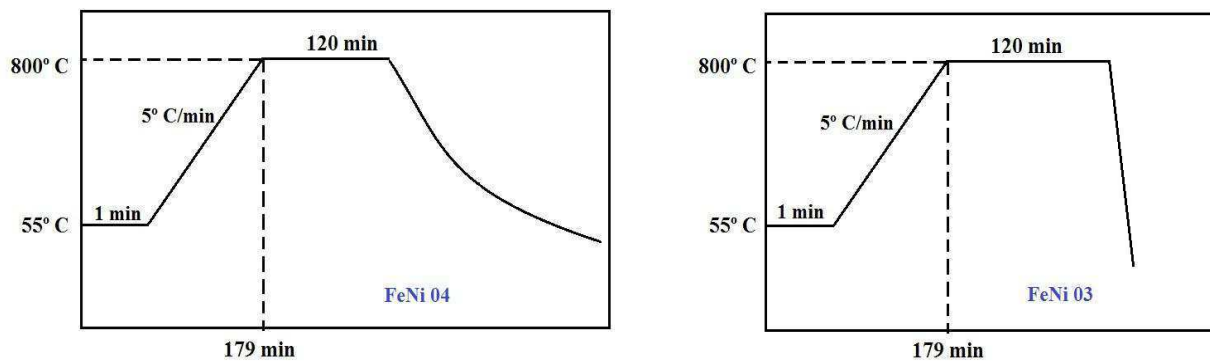
em dois grupos, uma serie contempla no primeiro grupo um tratamento térmico conforme a Figura 2, a uma temperatura máxima de 600°C com um patamar de 120 minutos, onde uma das amostras FeNi02 será retirada imediatamente e a outra FeNi01 permanece na mufla até o dia seguinte para resfriar gradativamente.

Figura 2. Mostra o processo de calcinação das amostras FeNi01 e FeNi02 a 600°C.



Após o procedimento as amostras serão pesadas. No segundo grupo será realizado o mesmo tratamento térmico, porém com uma temperatura máxima de 800°C conforme a Figura 3 a seguir.

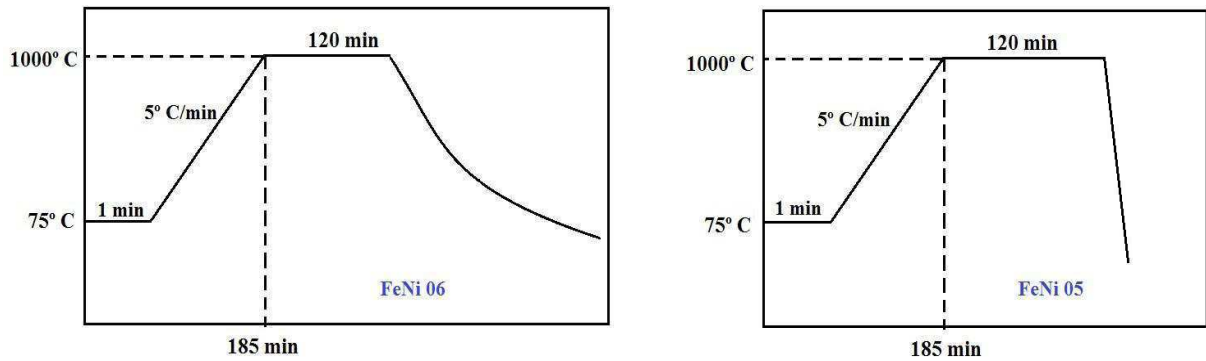
Figura 3. Mostra o processo de calcinação das amostras FeNi03 e FeNi04 a 800°C.



Ao final do tratamento térmico uma das amostras irão ser pesadas e retirada do forno bruscamente para sofrer resfriamento.

O terceiro e o último grupo serão submetidos aos mesmos procedimentos, entretanto a uma temperatura máxima de 1000°C, que após a calcinação de acordo com a Figura 4, será realizado a pesagem das amostras.

Figura 4. Mostra o processo de calcinação das amostras FeNi05 e FeNi06 a 1000°C.



Em seguida todas as amostras serão encaminhadas à caracterização para determinação das fases formadas através da técnica de difratometria de raios-X. O estudo cristalográfico dos materiais será realizado via Difração de Raios X (DRX), em equipamento marca SHIMADZU modelo XRD 6000, utilizando-se fonte de radiação de CuK_α com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. O processo de refinamento dos difratogramas será realizado utilizando o programa de livre distribuição MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*). A qualidade do refinamento dos dados de Difração de raios-X, pode ser observada pelos índices “Sig” e “Rw”.

4 RESULTADOS ESPERADOS

- Obtenção da fase de interesse que é a NiFe_2O_4 , que pode ser empregada em processos de transmissão de ondas eletromagnéticas como sensor;
- Encaminhamento das amostras para análise de DRX;
- Caracterizar a fase formada como um espinélio de Fe/Ni puro;
- Identificar que a rota de obtenção dos pós leva a um produto de elevada qualidade, rápida obtenção e com baixo gasto energético;
- Publicação de artigos nacionais e internacionais, a respeito da síntese dos pós nanométricos e posterior aplicação em sistemas de transmissão de ondas;
- Participação dos alunos envolvidos em congressos da área.

5 INFRAESTRUTURA

Todos os reagentes e equipamentos para realização desta síntese química nesta pesquisa contêm no Laboratório de Química do Centro de Formação de Professores da UFCG. As análises serão realizadas no Laboratório LABPEMOL (Laboratório de Peneiras Moleculares) da Universidade Federal do Rio Grande Norte UFRN. O referido laboratório tem parceria com o Prof. Luciano Leal de Moraes Sales segundo e-mail em anexo e conta com:

- Difração de Raios X;
- Fluorescência de Raios X;
- Sistema de Análise Térmica TG, DTA e DSC;
- Análise de Infravermelho.

6 CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO

O cronograma de execução do projeto está em ordem de meses na Tabela 1, O início deste projeto está previsto para junho de 2015 e terá doze meses de duração, constando da apresentação de um relatório parcial e um final.

Tabela 1. Cronograma de atividades do projeto.

Etapas												
	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°
Atualização Bibliográfica	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Preparação dos pós de Ferrita de Níquel	x	x	x									
Realizações das calcinações nas temperaturas de 600, 800 e 1000°C				x	x	x	x	x				
Análise Cristalográfica (Difração de Raios-X)				x	x	x	x					
Refinamentos através do MAUD				x	x	x	x					
Análise dos dados obtidos						x	x	x				
Relatório final e publicações de artigos científicos em congressos e revistas específicas									x	x	x	x

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERS, A. P.F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** Cerâmica 48 (305), p. 34 – 37. 2002.

AMIN, A.; NEWNHAM, R. E. Thermistors, Key. Engineering Materials, v. 66/67, p.339-374, 1992.

BEZERRA, D. C.; FERNANDES, P. C.; SILVA, T. R. de G. **Síntese de FerritaNiFe₂O₄ e sua Incorporação em Compósitos de Poliamida 6. Parte 1: Caracterização Estrutural por DRX e MEV do Pós e dos Compósitos.** Polímeros, v. 20, n. especial, p. 389-394, 2010.

BOGERS, P. F.; STUYTS, A.; GROENOU, A. B. V. Magnetism, **Microstructure and Crystal Chemistry of Spinel Ferrites.** Materials Science and Engineering, v.3, p. 319-331, 1968.

BRITO, V. L. O. **FerritasNi-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica.** Cerâmica 52, pág. 221-231. 2006.

CHAVES, A. C, LIRA. H. L, NEVES. G. A, SALES; L. L. M, MELO, D.M.A, BARROS, B. S; **Study morphologic and microstructural of the system CeO₂-NiO Obtained by polymeric precursor method;** Materials Science Forum vols. 727-728 (2012) p491-496.

COSTA, A. C. F. M. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de FerritasNi-Zn.** 2002. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP, 2002.

COSTA, A. C. F. M.; VIANA, K. M. S.; MIOLA, E. J.; ANTÔNIO, S. G.; PAIVA-SANTOS, C. O.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Análise estrutural e morfológica de FerritaNiFe₂O₄ dopada com cromo.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 6.1, 2011. ISSN 1809-8797.

CUNHA, F. A. P. **Ferritas de Níquel como catalisadores para reação de combustão do metano na moldagem para aplicação em combustores de gás natural.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba. Joao Pessoa – PB, 2009.

FONTANIVE, V. C. P.; KHALIL, N. M.; COTICA L. F.; MAINARDES R. M. **Aspectos físicos e biológicos de nanopartículas de Ferritas magnéticas.** Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada. 2014. ISSN: 1808-4532.

NEJATI, K.; ZABIHI, R. **Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method.** Chemistry Central Journal, 2012. DOI: 10.1186/1752-153X-6-23.

PESSOA, R. C.; LIMA, U. R.; OLIVEIRA, J. F.; NASAR, R. S.; NASAR, M. C. HWANG, M. K. **Síntese e caracterização de nanoFerritas de NiZnMn obtidas via método do citrato precursor.** 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas - PE

R.D. PUROHITA, B.P. SHARMA, K.T. PILLAI, A.K. TYAGI; **Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion.** Materials Research Bulletin 36 (2001) 2711–2721.

REZLESCU, E.; SACHELARIE, L.; POPA, P.D.; REZLESCU, N. **Effect of Substitution of Divalent Ionsonthe Electrical Magnetic Properties os Ni-Zn-Me Ferrites.** IEEE TransactionsonMagnetics, 36 (6): 3962, 2000.

SILVA, F. T.; NUNES, M. A. M.; OLIVEIRA, R. M. V.; SILVA, G. G.; SOUZA, C. P.; GOMES, U. U. **Análise do tamanho do cristalito e microdeformação da rede cristalina do carbeto de tungstênio moído em moinho de alta energia.** 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat. 2010. Campos do Jordão - SP.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE FORMAÇÃO DE PROFESSORES
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
LICENCIATURA EM QUÍMICA

OTONIEL ANACLETO ESTRELA FILHO

ARTIGO CIENTÍFICO:
INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS DE FERRITA DE NÍQUEL OBTIDAS
POR MÉTODO DE COMBUSTÃO

CAJAZEIRAS – PB

2016

OTONIEL ANACLETO ESTRELA FILHO

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS DE FERRITA DE NÍQUEL OBTIDAS
POR MÉTODO DE COMBUSTÃO**

Artigo Científico submetido ao 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat. Licenciatura em Química, da Unidade Acadêmica de Ciências Exatas e da Natureza do Centro de Formação de Professores da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito obrigatório para a disciplina Trabalho de Conclusão de Curso.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Leal de Moraes Sales.

CAJAZEIRAS – PB

2016

RESUMO

Os espinélios de ferrita de níquel são importantes compostos cerâmicos utilizados em materiais eletromagnéticos, na catálise e em dispositivos eletrônicos. Com isto, estudar as propriedades e características estruturais e microestruturais destes materiais é um trabalho que pode trazer importantes contribuições para o avanço tecnológico. Neste artigo, ferritas de níquel foram sintetizadas por reação de combustão. Os pós nanométricos foram submetidos a tratamento térmico de 600, 800 e 1000°C em atmosfera ambiente, utilizando, além do método convencional, o resfriamento rápido (quenched), com o objetivo de estudar a mobilidade dos cátions na rede cristalina. Os materiais foram analisados por difração de raios-X usando método Rietveld de refinamento. Os resultados mostraram que os pós cerâmicos obtidos apresentaram-se em sua maioria monofásicos. A análise da microestrutura mostrou a preferência dos íons de Ni^{2+} por sítios octaédricos e o menor tamanho de cristalito das amostras resfriadas bruscamente (quenched) em relação ao resfriamento convencional.

Palavras chaves: Combustão, Ferrita de Níquel, Microestrutura, Espinélio.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	28
2	REFERÊNCIAL TEÓRICO.....	29
3	OBJETIVOS.....	33
	3.1. Objetivo Geral.....	33
	3.2. Objetivo Específico.....	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
5	RESULTADO E DISCUSSÃO.....	37
6	CONCLUSÃO.....	46
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

As ferritas compõem uma classe dos materiais cerâmicos que despertam o interesse de muitos pesquisadores devido suas inúmeras propriedades, tendo aplicações técnicas em dispositivos eletroeletrônicos, absorvedores de micro-ondas, catalisadores, isoladores e na medicina como carreadores de fármacos (FONTANIVE, 2014).

A estrutura cristalina das ferritas pode ser classificada como granadas, hexagonal, perovskita e espinélio, sendo esta última, atribuída como espinélio normal, inverso ou misto, de acordo com a distribuição catiônica nos sítios tetraédricos e octaédricos. O método de síntese e os tratamentos térmicos influenciam tal distribuição, conseqüentemente interfere nas características elétricas e magnéticas do material.

O método convencional para a síntese de ferritas é realizada a partir da mistura de óxidos em moinho de alta energia. Entretanto, aplicações em larga escala de ferritas nanométricas incentivaram o desenvolvimento de outros métodos de síntese não convencional, amplamente utilizados como por exemplo: métodos de sol-gel, síntese hidrotérmica, reação em micro-ondas, co-precipitação, métodos de microemulsão, técnicas de precursor de citrato e a síntese por reação de combustão que se destaca devido a rapidez do processo de síntese, o baixo custo, além de obter geralmente produtos monofásicos e com partículas em escala manométrica (NEJATI, 2012).

As ferritas de níquel são materiais magnéticos, possuem baixa coercitividade e alta resistividade elétrica. Suas propriedades magnéticas tornam o material excelente na fabricação de núcleos de transformadores de alta frequência e em dispositivos eletrônicos e de telecomunicações.

Neste contexto o objetivo deste trabalho é estudar a síntese dos pós de ferrita de níquel, avaliar sua estrutura cristalina, observar a mobilidade dos cátions na rede cristalina, como também determinar diferenças microestruturais das amostras com resfriamento normal e as amostras retiradas bruscamente na mufla (quenched), após tratamento térmico nas temperaturas 600°C, 800°C e 1000°C.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

As ferritas podem ser classificadas em grupos de acordo com a sua estrutura cristalina como: espinélio, granadas, hexagonal e perovskita (SILVA, 2010). O tipo espinélio possui composição química $MeFe_2O_4$, onde Me, representa em geral, um íon metálico ou uma mistura de íons metálicos divalentes. De acordo com a composição química e a distribuição dos cátions nas posições intersticiais tetraédricas e octaédricas são classificadas em espinélio normal, inverso ou misto (BEZERRA, 2010).

O espinélio original possui fórmula mínima AB_2O_4 semelhante ao mineral $MgAl_2O_4$, onde A representa os cátions divalentes e B os cátions trivalentes. Este espinélio é classificado como normal, pois todos os cátions divalentes estão situados em sítios tetraédricos e os cátions trivalentes distribuídos nas posições octaédricas, sendo que tal distribuição catiônica não ocorre necessariamente em outros sistemas derivados deste mineral, porque a presença e a distribuição dos cátions na rede cristalina das ferritas dependem do método utilizado na síntese desses materiais, além de serem sensíveis a tratamentos térmicos (SANTOS, 2014).

Estes íons metálicos são distribuídos no retículo cristalino em sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), cujos os átomos de oxigênio ocupam os vértices formando um arranjo cúbico de face centrada. A célula unitária estequiométrica possui 24 íons metálicos e 32 íons de oxigênio, sendo três íons metálicos para quatro íons de oxigênio. Nos interstícios entre os 32 ânions de uma célula unitária há 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos possíveis. Destes, somente 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos estão preenchidos em célula unitária completa (LIMA, 2011).

O espinélio é dito como inverso, quando a metade dos íons Fe^{3+} ocupam os sítios A e a outra metade os sítios B e todos os íons divalentes ocuparem os sítios B. Nas ferritas parcialmente invertidas (mistas), os íons divalentes e trivalentes ocupam tanto os sítios tetraédricos A como também os sítios octaédricos B (CARDOSO, 2011).

O efeito da substituição do íon e da quantidade que ocupa a rede do espinélio, resulta em alterações das características elétricas e magnéticas no produto final, tais como resistividade elétrica, magnetização de saturação, permeabilidade magnética, entre outras grandezas (REZLESCU et al., 2000). A distribuição dos íons entre os dois tipos de sítios é determinada por um balanço de energia na rede cristalina, sendo que em altas temperaturas esta distribuição é aleatória.

A Tabela 1 mostra a “energia preferencial pelos sítios octaédricos” (OSPE), que são estimadas a partir de dados termodinâmicos (AMIN, 1992). Observa-se que quanto mais

negativo o valor de OSPE, mais fortemente será a preferência pelos sítios octaédricos. A preferência pela ocupação de sítios tetraédricos ou octaédricos pelos íons metálicos divalentes depende da preferência orbital para coordenações específicas, do raio iônico, do tamanho dos interstícios e, algumas vezes, do método de preparação (BOGERS et al., 1968).

Tabela 1. Energia preferencial pelos sítios octaédricos (OSPE) para cátions nas ferritas de espinélio (AMIN; NEWNHAM, 1992).

Cátion	OSPE (kcal/mol)	Sítio preferencial
Al ⁺³	-18,6	Fortemente octaédrico
Cd ⁺²	10	Fortemente tetraédrico
Co ⁺²	-7,06	Octaédrico
Cr ⁺³	-37,7	Fortemente octaédrico
Cu ⁺²	-15,2	Fortemente octaédrico
Fe ⁺²	-4,0	Octaédrico
Fe ⁺³	-0,0	Tetraédrico ou octaédrico
Mg ⁺²	-1,5	Octaédrico
Mn ⁺²	-0,0	Tetraédrico ou octaédrico
Ni ⁺²	-2,06	Octaédrico
Ti ⁺⁴	1-2	Tetraédrico
V ⁺³	-12,8	Octaédrico
Zn ⁺²	4	Fortemente Tetraédrico

Em algumas ferritas, o grau de inversão é variável e depende do tratamento térmico sofrido pela amostra (GOLDMAN, 2006). Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente tetraédrico ou octaédrico, no caso das ferritas, o metal trivalente é o ferro, de configuração d^5 que não tem preferência entre os sítios A e B. Se o metal divalente tem uma configuração d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 , a estrutura inversa é preferida e se a configuração é d^{10} , a estrutura normal é privilegiada, as ferritas de níquel (d^8), investigadas neste trabalho, cristalizam numa estrutura inversa (CHAVES, 2011).

Com suas características as ferritas do tipo espinélio têm muitas aplicações técnicas, tais como os dispositivos fotoelétricos em catálise, equipamentos nano, sensores, dispositivos de micro-ondas e pigmentos magnéticos (NEJATI, 2012). Pode-se citar ainda o uso desses materiais em componentes elétricos e eletrônicos, como em núcleos de transformadores, cabeçotes de gravação de fitas magnéticas, isoladores, circuladores, transdutores

magnetoelásticos para a medição de forças e de tensões de compressão e outros dispositivos que operam em alta frequência (BRITO, 2006). Na medicina como agentes de contraste em ressonância magnética, tratamento de tumores via hipertermia, separação biomolecular magnética e para diagnósticos (FONTANIVE, 2014).

As ferritas de níquel são materiais cerâmicos com estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial $Fd3m$, cuja composição química é formada por NiO e Fe_2O_3 , suas propriedades eletromagnéticas dependem das especificações dos compostos utilizados, tamanho médio, distribuição do tamanho das partículas, grau de desaglomeração, do estado de oxidação e distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos na rede cristalina (COSTA, 2011).

O método utilizado para a realização deste trabalho foi a síntese por combustão, entre as vantagens deste método pode-se destacar a rapidez do processo de síntese, pois a combustão é sempre uma reação instantânea, o baixo custo visto não se utilizar equipamentos sofisticados, além de obter-se geralmente produtos monofásicos e com partículas em escala nanométrica (COSTA, 2002). Na síntese por combustão é necessário se deter as condições de como a mesma é efetuada, podendo estas, interferir nas propriedades finais do produto. Parâmetros como o teor de combustível, a temperatura e o tempo de combustão devem ser controlados para concretizar a obtenção de pós cristalinos, com formação de aglomerados capazes de sofrer facilmente fragmentação, de elevado grau de sinterização, microestrutura uniforme e propriedades excelentes (SANTOS, 2014). O processo é altamente exotérmico e autossustentável, não necessitando de uma fonte externa de calor após o início da combustão. Além do comburente, a temperatura da chama pode ser aumentada com a adição de excesso do oxidante, como também pelo aumento da relação molar entre este e o combustível. Quanto mais gases forem liberados na reação de combustão mais aglomerados produzidos são desintegrados e mais calor é formado dentro do sistema, impedido o crescimento das partículas (MANOHARRAN, 1990).

Segundo Albers (2002), a difração de raios-X é a técnica mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes nos materiais cerâmicos, entre as vantagens pode-se citar a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa. De acordo com estudo realizado por Karakas (2015), as amostras de ferrita de níquel sintetizada através do método de combustão, assistida por micro-ondas, foram tratadas termicamente a várias temperaturas e de acordo com os resultados dos difratogramas, confirmou-se a presença

monofásica de NiFe_2O_4 com estrutura cúbica de face centrada, onde o tamanho dos cristalitos das nanopartículas apresentou maior tamanho na medida que aumentava a temperatura.

Em 1995 a pesquisadora Carole Vilette trabalhou com o sistema $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$ mol) sintetizado pelo método do precursor oxalato e verificou que CuFe_2O_4 é tetragonal a temperatura ambiente, apresentando uma relação de parâmetros de rede $c/a > 1$. Observou-se através do controle de migração catiônica que é possível obter ferritas com diferentes propriedades microestruturais através do resfriamento brusco (quenched) partindo de diferentes temperaturas de calcinação. O tratamento térmico pode controlar a migração dos íons, além do estado de oxidação nas ferritas. Assim, as amostras foram submetidas a calcinação em várias temperaturas, afim de comparar o resfriamento natural, com a outra série de amostras submetidas ao esfriamento brusco, denominadas quenched.

Através do refinamento de Rietveld é possível realizar a caracterização de estruturas cristalinas como determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, como também análises qualitativa e quantitativa de suas fases. Esta técnica visa obter valores refinados para os parâmetros da estrutura cristalina de um material a partir dos dados coletados na difração de raios-X, o refinamento compara um padrão de difração calculado e o padrão observado (LIMA, 2011). O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como simetria do grupo espacial, posições atômicas, posições de ocupação e parâmetros de rede. O MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*), é um dos programas disponíveis no mercado para realizar o refinamento de Rietveld, ele utiliza os parâmetros “Sig” e “Rw” como referência ao grau de ajuste do padrão utilizado aos resultados experimentais da difração de raios-X da amostra. Segundo especificações do programa, ao fim do processo de refinamento, estes parâmetros devem apresentar valores característicos para que o processo seja considerado aceito. O valor do parâmetro de “Sig” deve estar entre 1 e 2 sendo, melhor quanto mais próximo de 1. O parâmetro “Rw” deve assumir valores entre 10 e 20 sendo melhores resultados aqueles que mais se aproximem de 10 (CUNHA, 2009).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é estudar a síntese dos pós cerâmicos de ferrita de níquel através do método de combustão, avaliar sua estrutura cristalina e observar o comportamento dos cátions na rede cristalina, como também determinar diferenças microestruturais das amostras com resfriamento normal e as outras retiradas bruscamente do forno, após tratamento térmico nas temperaturas 600°C, 800°C e 1000°C.

3.2 Objetivos Específicos

- Realizar uma pesquisa da bibliografia específica do tema e observar os principais resultados obtidos a respeito de ferritas de níquel;
- Sintetizar a ferrita de níquel através do método de combustão, com posterior preparação da amostra;
- Realizar as calcinações nas temperaturas de 600, 800 e 1000°C, com amostras resfriando dentro do forno e outras sendo retiradas bruscamente do forno;
- Caracterizar a ferrita de níquel através da técnica: Difractometria de Raios-X (DRX);
- Realizar o refinamento de cada amostra a partir dos dados de difração de raios-X, utilizando o software MAUD.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

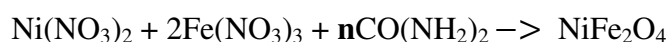
Neste trabalho foi sintetizado ferrita de níquel pelo método da reação de combustão, a tabela a seguir apresenta os reagentes utilizados para obtenção das nanopartículas.

Tabela 2. Reagentes utilizados para a síntese de ferrita de níquel.

REAGENTE QUÍMICO	FÓRMULA QUÍMICA	PUREZA	FORNECEDOR
Nitrato de Níquel Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	VETEC
Nitrato de Ferro Nonohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	ECIBRA
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	PA	VETEC

Para sintetizar os pós cerâmicos pelo método de reação por combustão, foram utilizados $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, como reagentes (oxidantes) e fonte de cátions. Como combustível e agente redutor foi utilizada a ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). A proporção da mistura inicial foi calculada de acordo com as valências dos reagentes, de modo a favorecer a relação Σ valências oxidantes + Σ valências redutoras = 0.

Para calcular a quantidade dos reagentes utilizou-se os valores do NOX de cada elemento presente nos compostos envolvidos na reação. Usando estes valores, o NOX resultante do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, foi respectivamente igual a -15, -10 e +6. A produção da NiFe_2O_4 pode ser representada pela reação global a seguir:



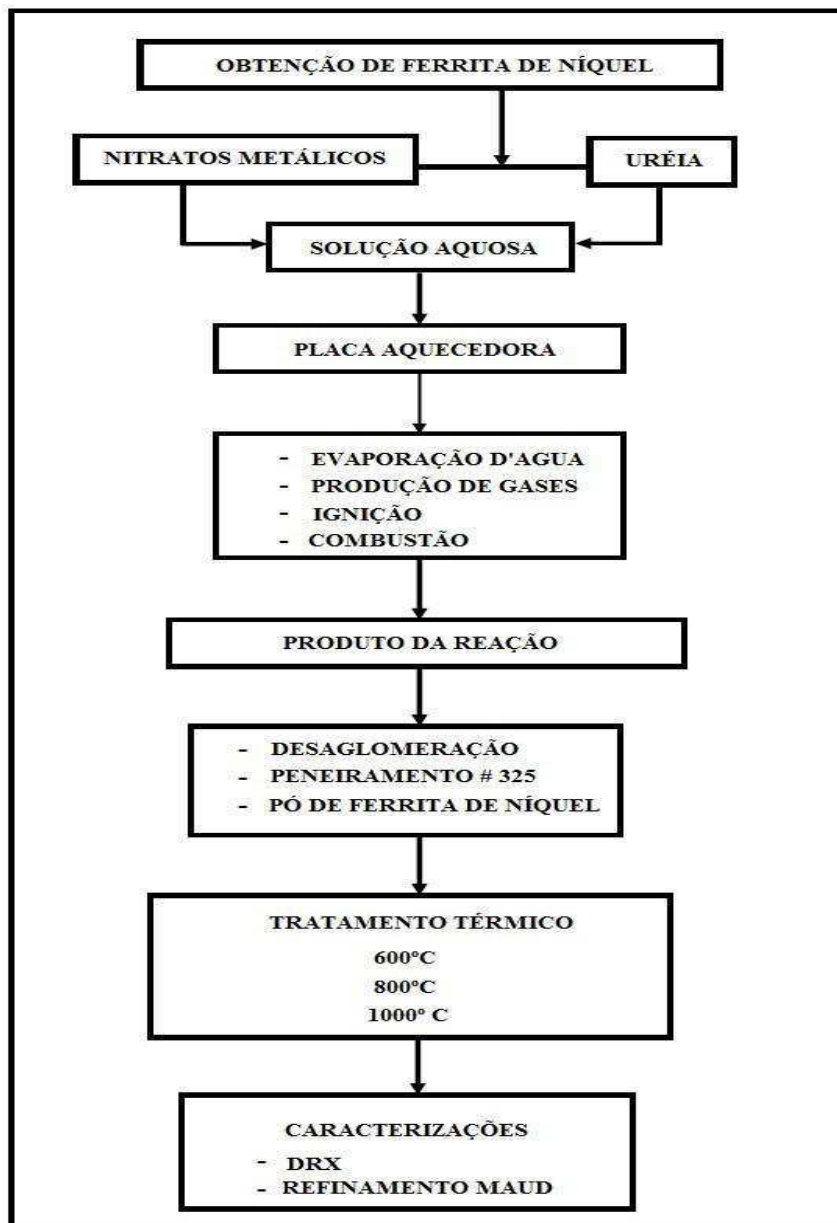
Usando a expressão Σ valências oxidantes + Σ valências redutoras = 0, para calcular o valor de **n** (quantidade molar da ureia) chegamos a seguinte expressão:

$$(-10) + 2(-15) + n(+6) = 0 \quad \rightarrow \quad n = 6,66$$

Com os dados da estequiometria, para obter um mol da ferrita deve-se usar 6,66 mols de ureia. Foram realizadas duas síntese para obter um total de 12g de ferrita. Colocou-se a

quantidade de cada reagente na cápsula de sílica vítrea e adicionou-se uma pequena quantidade de água (~5mL), durante a dissolução notou-se o resfriamento do meio reacional, característico do processo endotérmico de dissolução destes sais. A cápsula foi levada à placa aquecedora e após a evaporação da água, ocorreu a liberação de gases do processo de ignição e a consequente reação de combustão. Os produtos das reações foram levados a mufla pré-aquecida por dez minutos para volatilizar algum resíduo de matéria orgânica que ainda permanecesse presente como produto da reação. O processo seguiu a sequência disposta na Figura 1.

Figura 1. Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do sistema NiFe_2O_4 através de reações de Combustão (CUNHA, 2009).



Os pós cerâmicos foram desaglomerados através de maceração com almofariz e pistilo e levados a peneira Tyler mesh 325. As amostras foram divididas em três grupos para realizar o tratamento térmico as temperaturas de 600, 800 e 1000°C em atmosfera ambiente, em forno tipo mufla e pesadas antes e depois das calcinações. As amostras foram identificadas como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Identificação das amostras seguidas do tratamento térmico aplicado e das temperaturas de calcinações.

AMOSTAS	TEMPERATURAS DAS CALCINAÇÕES
FeNi01 , resfriada bruscamente. FeNi02 , resfriada naturalmente.	600°C
FeNi03 , resfriada bruscamente. FeNi04 , resfriada naturalmente.	800°C
FeNi05 , resfriada bruscamente. FeNi06 , resfriada naturalmente.	1000°C

Os grupos foram submetidos ao tratamento térmico, onde inicialmente a mufla foi programada a uma gradiente de 5°C/min até atingir a temperatura máxima de cada calcinação, na qual permanecia neste patamar por 120 minutos. Em cada queima, coloca-se na mufla duas amostras e ao fim do tratamento térmico retira-se umas das amostras imediatamente (quenched) e a outra permanecia na mufla para resfriar gradativamente (VILETTE, 1995).

Todas as amostras foram encaminhadas à caracterização para determinação das fases formadas através da técnica de difratometria de raios-X. O estudo cristalográfico dos materiais ocorreu via Difração de Raios-X (DRX), em equipamento marca SHIMADZU modelo XRD 6000, utilizando-se fonte de radiação de CuK_α com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Por fim, o processo de refinamento dos difratogramas foi realizado utilizando o programa MAUD (*MaterialsAnalysisUsingDiffraction*), versão 2.044, para caracterizar a estrutura cristalina, bem como a distribuição dos cátions na rede cristalina, tamanho do cristalito, parâmetro de célula, microtensão, como também análises qualitativa e quantitativa de suas fases. O MAUD possibilita a redistribuição dos cátions do padrão utilizado para refino, assim o íons de Ni^{2+} e Fe^{3+} foram balanceados nos sítios octaédricos e tetraédricos na rede cristalina, afim de obter a melhor distribuição dos cátions que se ajusta aos dados experimentais. Tal distribuição desejada será aquela que apresentar os menores valores dos parâmetros “Sig” e “Rw”.

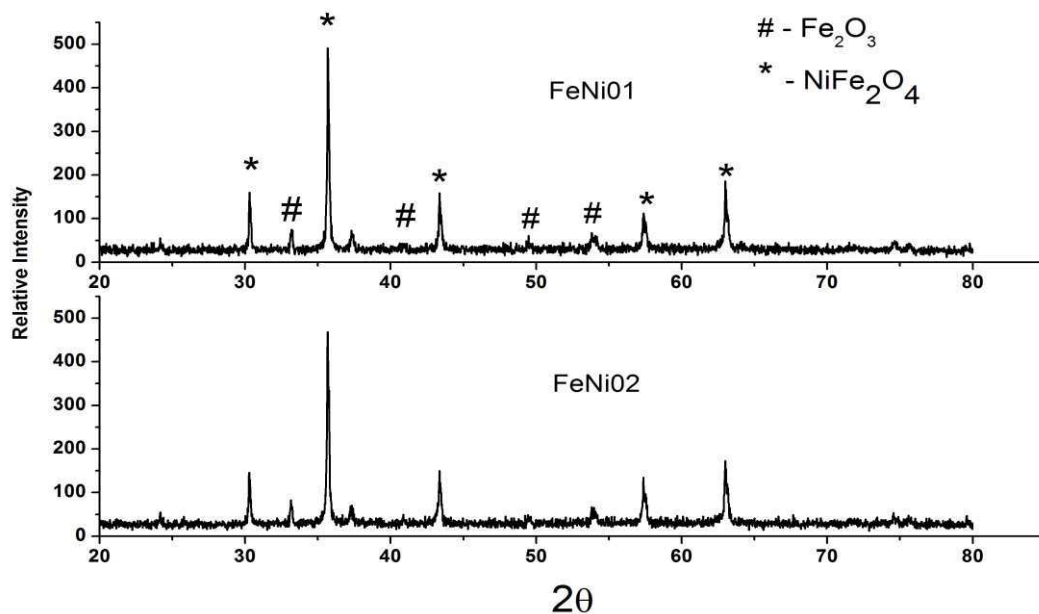
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos cálculos teóricos para obter 12,0g de ferrita de níquel e nas massas obtidas diretamente da síntese, igual a 10,55g, obteve-se um rendimento real de 87,9% no processo. As perdas no rendimento ocorreram principalmente no material que fica aderido as paredes da cápsula.

Após as calcinações a temperatura de 600, 800 e 1000°C pesou-se novamente e verificou-se perdas na massa de cada amostra. Nas amostras queimadas a 600°C, FeNi01 e FeNi02, houve uma diminuição de 1,5% e 1,1% respectivamente. Para as calcinadas a 800°C, FeNi03 e FeNi04, ocorreu uma diminuição na massa de 1,8% e 1,3% respectivamente. E para as amostras calcinadas a 1000°C, FeNi05 e FeNi06, observou-se uma perda de 5,2% da massa de cada amostra. Essa diminuição em todas as amostras é resultante, principalmente, de alguns resíduos que ficam fixados na superfície do recipiente base.

A Figura 2, mostra os resultados de difração de raios-X. Os dados de difração mostraram que a fase principal de NiFe_2O_4 foi formada, indicada pela carta JCPDF 86-2267.

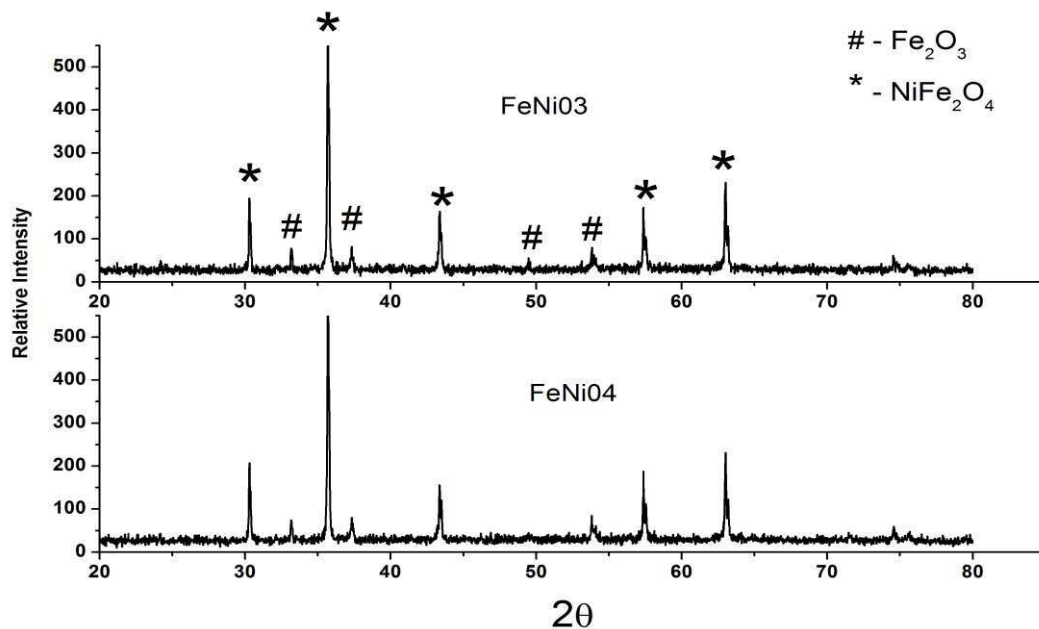
Figura 2. Difratoogramas de raios-X das amostras FeNi01 (resfriada bruscamente) e FeNi02 (resfriada naturalmente) calcinadas a 600°C.



Todos os picos foram indexados, indicando a presença de fase secundária de hematita Fe_2O_3 , reconhecida pela carta JCPDF 40-1139. A estrutura das amostras com resfriamento brusco e resfriadas gradativamente apresentaram estrutura tipo espinélio, sem diferenças estruturais marcantes.

Os difratogramas referentes aos sólidos obtidos a partir da calcinação a temperatura de 800°C encontra-se na Figura 3.

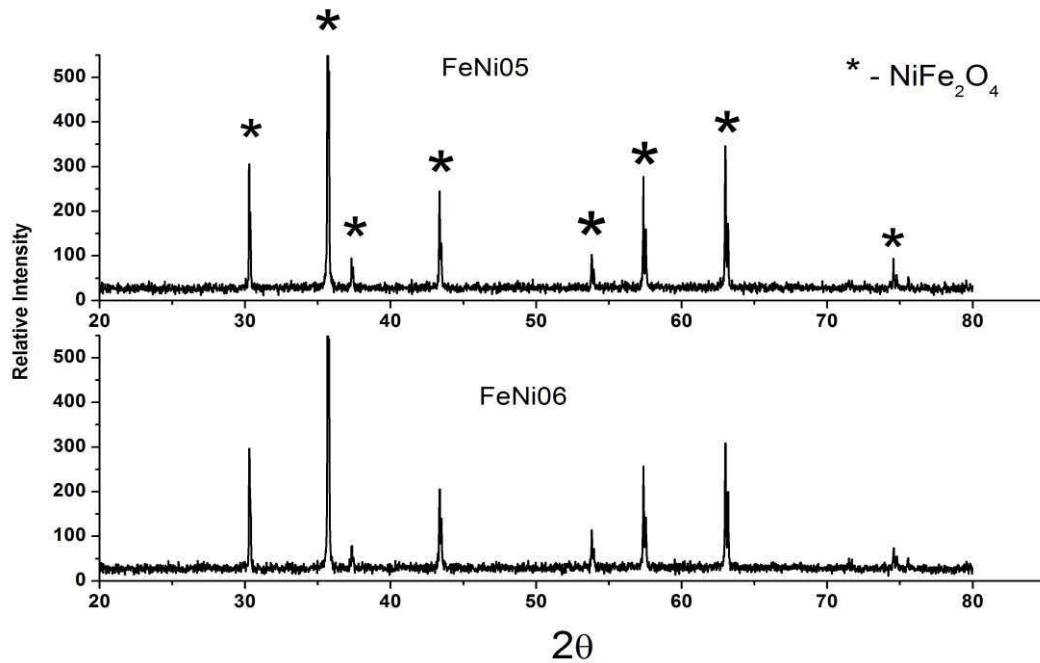
Figura 3. Difratogramas de raios-X das amostras FeNi04 (resfriada naturalmente) e FeNi03 (resfriada bruscamente) calcinadas a 800°C .



Observa-se na Figura 3, que a amostra FeNi04 não apresenta o pico de difração próximo a $2\theta = 50^\circ$, tal pico refere-se a fase hematita, mostrando que no resfriamento lento a quantidade de Fe_2O_3 é menor que a amostra FeNi03, resfriada bruscamente. Este resultado mostra que o maior tempo exposto ao tratamento térmico promoveu a redução da fase secundária. Com isso, pode-se inferir que se a calcinação a 800°C for levada por um tempo maior, pode-se, provavelmente obter um material monofásico

Já as amostras calcinadas a 1000°C foram disposta na Figura 4, evidenciado a influência da temperatura sobre as amostras, ambas produziram compostos monofásicos com a presença do espinélio da ferrita de níquel caracterizada pela carta JCPDF 86-2267.

Figura 4. Difratoogramas de raios-X das amostras FeNi05 (resfriada bruscamente) e FeNi06 (resfriada naturalmente) calcinadas a 1000°C.



Também pode observar o aumento da cristalinidade dos picos de difração. Fica nítido que no processo de resfriamento brusco e lento a não influencia na estrutura das ferritas obtidas.

A Tabela 4, mostra os resultados do refinamento das amostras FeNi01 (resfriamento brusco) e FeNi02 (resfriamento natural). Ambas apresentaram mesma distribuição na cela unitária, sendo ocupadas por 6 íons Ni²⁺ e 10 íons de Fe³⁺ nas posições octaédricas e outros 2 íons de Ni²⁺ e 6 íons de Fe³⁺ nas posições tetraédricas. Isto pode ser confirmado pelo melhor valor de “Sig” igual 1,1476771 e de “Rw” igual a 19,975555 para a amostra FeNi02. Para amostra FeNi01 os parâmetros de “Sig” foi igual a 1,1411755 e “Rw” igual a 19,808275, conforme Tabela 4. Desta forma, segundo Santos (2014), a distribuição dos cátions na rede cristalina das ferritas, são sensíveis a tratamentos térmicos, logo, após a calcinação a temperatura de 600°C os cátion se reposicionaram na rede cristalina e se arranjaram em uma estrutura de espinélio parcialmente invertida.

Tabela 4. Parâmetros de refinamento para cada distribuição de cátions da $NiFe_2O_4$ na rede cristalina por cela unitária, calcinadas a 600°C.

Calcinações a 600°C											
Amostra FeNi02					Amostra FeNi01						
Distribuição dos cátions				Refinamento		Distribuição dos cátions				Refinamento	
Níquel ²⁺		Ferro ³⁺		Parâmetros		Níquel ²⁺		Ferro ³⁺		Parâmetros	
Octa	Tetra	Octa	Tetra	Sig	Rw	Octa	Tetra	Octa	Tetra	Sig	Rw
0	8	16	0	1,1515176	20,042445	0	8	16	0	1,1579555	20,099533
1	7	15	1	1,1528903	20,066294	1	7	15	1	1,1661401	20,241598
2	6	14	2	1,1501185	20,018045	2	6	14	2	1,1658837	20,237148
3	5	13	3	1,1513547	20,039564	3	5	13	3	1,1460698	19,893225
4	4	12	4	1,1501108	20,017916	4	4	12	4	1,1652334	20,191145
5	3	11	5	1,1538503	20,083002	5	3	11	5	1,1521875	19,999405
6	2	10	6	1,1476771	19,975555	6	2	10	6	1,1411755	19,808275
7	1	9	7	1,1495632	20,008383	7	1	9	7	1,1537765	20,026995
8	0	8	8	1,4681025	19,960466	8	0	8	8	1,1673573	20,262728

A Tabela 5, apresenta os resultados do refinamento das amostras FeNi03 (resfriada bruscamente) e FeNi04 (resfriada naturalmente). Na FeNi03, observa-se que a distribuição dos cátions seguiu a mesma ocupação das amostras FeNi01 e FeNi02, onde dois átomos de níquel se estabilizaram em sítios octaédricos, resultado confirmado pelo melhor valor de “Sig” e “Rw” sendo 1,1304784 e 19,915865, respectivamente.

Tabela 5. Parâmetros de refinamento para cada distribuição de cátions da $NiFe_2O_4$ na rede cristalina por cela unitária, calcinadas a 800°C.

Calcinações a 800°C											
Amostra FeNi03					Amostra FeNi04						
Distribuição dos cátions				Refinamento		Distribuição dos cátions				Refinamento	
Níquel ²⁺		Ferro ³⁺		Parâmetros		Níquel ²⁺		Ferro ³⁺		Parâmetros	
Octa	Tetra	Octa	Tetra	Sig	Rw	Octa	Tetra	Octa	Tetra	Sig	Rw
0	8	16	0	1,2266685	21,610465	0	8	16	0	1,2620604	22,034964
1	7	15	1	1,1887817	20,942003	1	7	15	1	1,2435539	21,718507
2	6	14	2	1,1726862	20,659443	2	6	14	2	1,2653742	22,092821
3	5	13	3	1,1725606	20,657228	3	5	13	3	1,2346933	21,557148
4	4	12	4	1,1395535	20,075739	4	4	12	4	1,1326723	19,775911
5	3	11	5	1,1720747	20,648675	5	3	11	5	1,1308597	19,773373
6	2	10	6	1,1304784	19,915865	6	2	10	6	1,2071075	21,106586
7	1	9	7	1,1493052	20,247536	7	1	9	7	1,2540374	21,894886
8	0	8	8	1,1596907	20,430498	8	0	8	8	1,2528168	21,873577

Ainda na Tabela 5, na amostra FeNi04, mostrou uma mudança na distribuição dos cátions, apresentando 5 íons de Ni^{2+} e 11 íons de Fe^{3+} nos sítios octaédricos e outros 3 íons de Ni^{2+} e 5 íons de Fe^{3+} no sítios tetraédricos, distribuição que pode ser confirmada pelos valores de “Sig” e “Rw” iguais a 1,1308597 e 19,773373 respectivamente. Segundo Bogers (1968), a

distribuição dos íons entre os dois tipos de sítios é determinada por um balanço de energia na rede cristalina, sendo que em altas temperaturas esta distribuição é aleatória.

Com relação a amostra FeNi05, resfriada bruscamente e calcinada a 1000°C, a distribuição dos cátions, de acordo com a Tabela 6, seguiu a mesma ocupação das amostras FeNi01 e FeNi03, resfriadas de forma brusca, onde 6 íons de Ni²⁺ ocupam sítios octaedros, mostrando assim que mesmo calcinadas em diferentes temperaturas houve uma priorização por esta ocupação.

Tabela 6. Parâmetros de refinamento para cada distribuição de cátions da NiFe₂O₄ na rede cristalina por cela unitária, calcinadas a 1000°C.

Calcinações a 1000°C											
Amostra FeNi05						Amostra FeNi06					
Distribuição dos cátions				Refinamento		Distribuição dos cátions				Refinamento	
Níquel ²⁺		Ferro ³⁺		Parâmetros		Níquel ²⁺		Ferro ³⁺		Parâmetros	
Octa	Tetra	Octa	Tetra	Sig	Rw	Octa	Tetra	Octa	Tetra	Sig	Rw
0	8	16	0	1,3202805	22,841132	0	8	16	0	1,2847438	22,463369
1	7	15	1	1,3177722	22,797739	1	7	15	1	1,2992310	22,716672
2	6	14	2	1,3132598	22,719673	2	6	14	2	1,2703332	22,211404
3	5	13	3	1,3118917	22,696003	3	5	13	3	1,2678362	22,167745
4	4	12	4	1,3169767	22,766675	4	4	12	4	1,2702243	22,209500
5	3	11	5	1,3693095	22,838545	5	3	11	5	1,2652633	22,122757
6	2	10	6	1,2989437	22,472001	6	2	10	6	1,2670627	22,154219
7	1	9	7	1,3235430	22,897573	7	1	9	7	1,2618592	22,063237
8	0	8	8	1,3193279	22,824652	8	0	8	8	1,2709045	22,221392

Na amostra FeNi06, resfriada naturalmente, houve uma mudança do íon de Ni²⁺ do sítio octaédrico para o tetraédrico e mutuamente a migração do íon Fe³⁺ do sítio tetraédrico para o octaédrico, resultado observado na Tabela 6. Contudo, em todas as amostras foi possível perceber que a maioria dos íons divalente de Ni²⁺ estão presentes no sítio octaédrico, caracterizando a ferrita de níquel como espinélio de estrutura inversa ou parcialmente invertida, condizendo com Amin (1992) que mostrou a preferência dos íons Ni²⁺ pelos sítios octaédricos a partir de dados termodinâmicos.

De acordo com a Tabela 7, percebe-se a diferença no tamanho do cristalito, correspondente a 5,64 nm, entre as amostras FeNi01 (resfriada bruscamente) e FeNi02 (resfriada naturalmente).

Tabela 7. Dados fornecidos pelo programa MAUD ao término do refinamento das amostras calcinadas a 600°C.

AMOSTRA FeNi02 RESFRIADA NATURAL	600° C	AMOSTA FeNi01 RESFRIADA BRUSCAMENTE
108,12 nm	TAMANHO DO CRISTALITO	102,48 nm
$1,21 \times 10^{-5}$ R.m.s	MICROTENSÃO	$4,87 \times 10^{-5}$ R.m.s
8,34 Å	PARÂMETRO DE CELA	8,34 Å
80,46%	% NiFe₂O₄	79,54%
19,54%	% Fe₂O₃	20,46%

Quanto as fases analisadas, a Tabela 7 mostrou a formação de fases secundárias de hematita nas duas amostras. O fato da não formação de ferrita de níquel como fase única, revela que a temperatura durante a autocombustão não foi suficiente para favorecer a formação da ferrita pura. O valor de parâmetro de cela igual a 8,34 Å é compatível com o da ferrita de níquel apresentado na literatura. Os resultados de microtensão mostram que as amostras resfriadas bruscamente apresentaram maiores valores de microtensão, isto se explica pelo fato do material sofrer um choque térmico e ter que estabilizar-se instantaneamente.

Na Tabela 8, as amostras calcinadas a 800°C ainda não foi suficientemente capaz de formar pós cerâmicos monofásicos e a diferença da quantidade das fases formada entre as amostras apresenta uma quantidade relativamente pequena.

Tabela 8. Dados fornecidos pelo programa MAUD ao término do refinamento das amostras calcinadas a 800°C.

AMOSTRA FeNi04 RESFRIADA NATURAL	800° C	AMOSTA FeNi03 RESFRIADA BRUSCAMENTE
129,41 nm	TAMANHO DO CRISTALITO	120,61 nm
$1,60 \times 10^{-5}$ R.m.s	MICROTENSÃO	$5,19 \times 10^{-5}$ R.m.s
8,34 Å	PARÂMETRO DE CELA	8,34 Å
88,68%	% NiFe₂O₄	87,24%
11,32%	% Fe₂O₃	12,76%

Os resultados da Tabela 8 corroboram com o gráfico da Figura 3, na análise do gráfico do difratograma das amostras calcinadas a 800°C observou-se a ausência do pico de hematita próximo a $2\theta = 50^\circ$, indicando que tal fase deveria ter diminuído em quantidade. A Tabela 8 confirma quantitativamente a análise qualitativa, pois mostra que na amostra FeNi04

(resfriamento natural) o percentual de hematita é de 11,32%, enquanto que para a amostra FeNi05 este percentual é de 12,76%.

Ainda na Tabela 8, a diferença no tamanho do cristalito da FeNi03 e FeNi04, seguiu a mesma relação das amostras calcinadas a 600°C. A amostra resfriada bruscamente é 8,8 nm menor que a resfriada naturalmente com tamanhos de 120,61 nm e 129,41 nm, respectivamente. Com relação a microtensão, as amostras resfriadas bruscamente tiveram um aumento de mais de 3 vezes em relação as amostras resfriadas gradativamente.

Após o processo de refinamento é perceptível que houve diferença no tamanho do cristalito ao comparar as amostras, onde a FeNi05 possui 163,28 nm, cerca de 1,73 nm menor que a amostra FeNi06, com 165,01 nm como mostra a Tabela 9.

Tabela 9. Dados fornecidos pelo programa MAUD ao término do refinamento das amostras calcinadas a 1000°C.

AMOSTRA FeNi06 RESFRIADA NATURAL	1000° C	AMOSTA FeNi05 RESFRIADA BRUSCAMENTE
165,01 nm	TAMANHO DO CRISTALITO	163,28 nm
$1,73 \times 10^{-5}$ R.m.s	MICROTENSÃO	$5,34 \times 10^{-5}$ R.m.s
8,34 Å	PARÂMETRO DE CELA	8,34 Å
100,0%	% NiFe₂O₄	100,0%
0%	% Fe₂O₃	0%

Os dados relativos as propriedades microestruturais mostraram que as amostras resfriadas bruscamente, obtiveram maiores valores de microtensão em relação as resfriadas naturalmente.

Para todos os ensaios (600, 800 e 1000°C) observou-se que as amostras resfriadas bruscamente apresentaram tamanho de cristalito menor que suas respectivas parceiras (resfriadas naturalmente). Este resultado concorda com os valores das microtensões das respectivas amostras. Amostras resfriadas bruscamente tendem a apresentar maior quantidade de defeitos na rede, conseqüentemente, menores tamanhos de cristalito e maior tensão na estrutura cristalina.

Nesta perspectiva, foi possível relacionar o comportamento das amostras com a mudança de temperatura e o tratamento térmico aplicado, de acordo com a Tabela 10. É possível perceber alterações microestruturais da ferrita de níquel com o aumento da temperatura, onde observa-se um acréscimo no tamanho do cristalito.

Tabela 10. Dados fornecidos pelo programa MAUD ao término do refinamento das amostras resfriadas naturalmente.

Amostra de FeNi₂O₄ resfriadas naturalmente				
Temperaturas e Amostras	Tamanho do Cristalito	Microtensão	Parâmetro de Cella	% FeNi₂O₄
600°C FeNi02	108,12 nm	1,21x10 ⁻⁵ R.m.s	8,34 Å	80,46%
800°C FeNi04	129,41 nm	1,60x10 ⁻⁵ R.m.s	8,34 Å	88,68%
1000°C FeNi06	165,01 nm	1,73x10 ⁻⁵ R.m.s	8,34 Å	100,0%

Os valores do parâmetro de cela permaneceram os mesmos, iguais a 8,34 Å, compatível com o da ferrita de níquel, resultado suportado pelos dados de difração. Com o aumento de temperatura houve um aumento da concentração da fase espinélio até atingir 100% a temperatura de 1000°C. Também ocorre o processo de extinção da fase secundária de hematita, com o aumento da temperatura de calcinação, além da eliminação das fases carbonáceas remanescentes nas amostras. Isto se explica pela tendência de estabilizar a microdeformação, a qual aumenta com o aumento da temperatura, devido a liberação de orgânicos e fases secundárias presentes. Este resultado está de acordo com Chaves (2011).

Neste mesmo sentido, as amostras de ferrita de níquel resfriadas bruscamente seguiram o mesmo comportamento das amostras resfriadas naturalmente, de acordo com a Tabela 11. É perceptível que o tamanho do cristalito aumentou em maiores temperaturas, fato que alinha-se com estudo realizado por Nogueira (2010).

Tabela 11. Dados fornecidos pelo programa MAUD ao término do refinamento das amostras resfriadas bruscamente.

Amostra de FeNi₂O₄ resfriadas bruscamente				
Temperaturas e Amostras	Tamanho do Cristalito	Microtensão	Parâmetro de Cella	% FeNi₂O₄
600°C FeNi01	102,48 nm	4,87x10 ⁻⁵ R.m.s	8,34 Å	79,54%
800°C FeNi03	120,61 nm	5,19x10 ⁻⁵ R.m.s	8,34 Å	87,24%
1000°C FeNi05	163,28 nm	5,34 x10 ⁻⁵ R.m.s	8,34 Å	100,0%

De acordo com a Tabela 11, podemos relacionar o aumento da microtensão com o crescente tamanho dos cristalitos, pois segundo Silva (2010) a expansão da rede cristalina e maior tamanho de cristalitos proporciona uma microdeformações mais acentuada. Comparando a diferença entra a microtensão das amostras resfriadas naturalmente e bruscamente, pode-se ver uma alteração considerável, possivelmente causada pelo “choque térmico” sofrido pelas amostras resfriadas bruscamente o que pode ter ocasionado uma perturbação na rede cristalina do material.

6 CONCLUSÃO

A síntese por meio da reação de combustão se mostra uma técnica bastante viável para obter pós de ferrita de níquel em escala nanométrica sem uso de equipamentos sofisticados.

Os resultados de difração de raios-X mostraram um material monofásico com alto valor de cristalinidade na calcinação em 1000°C.

Com o refinamento de Rietveld, utilizando o programa MAUD, foi possível comprovar que os íons Ni^{2+} têm preferência por sítios octaédricos na rede cristalina das ferritas de níquel.

Diante do tratamento térmico aplicado, a distribuição dos cátions na cela unitária, apresentaram-se em uma estrutura de espinélio mista.

Todas as amostras resfriadas bruscamente tiveram a mesma distribuições catiônica, composta por 6 íons de Ni^{2+} e 10 íons de Fe^{3+} nos sítios octaédricos e outros 2 íons de Ni^{2+} e 6 íons de Fe^{3+} nos sítios tetraédricos. Já as resfriadas naturalmente tiveram um distribuição aleatória.

As amostras resfriadas naturalmente, apresentaram menor quantidade de defeitos na rede, maiores tamanho de cristalito e menor tensão na estrutura cristalina quando comparadas as amostras resfriadas bruscamente.

Ao serem submetidas a diferentes temperaturas, em todas as amostra, ocorre um aumento no tamanho do cristalito na medida que se eleva a temperatura.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERS, A. P.F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** Cerâmica 48 (305), p. 34 – 37. 2002.

AMIN, A.; NEWNHAM, R. E. Thermistors, Key. Engineering Materials, v. 66/67, p.339-374, 1992.

BEZERRA, D. C.; FERNANDES, P. C.; SILVA, T. R. de G. **Síntese de FerritaNiFe₂O₄ e sua Incorporação em Compósitos de Poliamida 6. Parte 1: Caracterização Estrutural por DRX e MEV do Pós e dos Compósitos.** Polímeros, v. 20, n. especial, p. 389-394, 2010.

BOGERS, P. F.; STUYTS, A.; GROENOU, A. B. V. Magnetism, **Microstructure and Crystal Chemistry of Spinel Ferrites.** Materials Science and Engineering, v.3, p. 319-331, 1968.

BRITO, V. L. O. **FerritasNi-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica.** Cerâmica 52, pág. 221-231. 2006.

CARDOSO, L. H. G. **Nanopartículas magnéticas de Ferritas mistas de cobalto e zinco.** 2011. 109p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro – RJ, 2011.

CHAVES, H. P. **Propriedades estruturais locais e magnéticas de nanopartículas a base de Ferrite de Níquel.** 2011. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de Brasília. Brasília – DF, 2011.

COSTA, A. C. F. M. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de FerritasNi-Zn.** 2002. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP, 2002.

COSTA, A. C. F. M.; VIANA, K. M. S.; MIOLA, E. J.; ANTÔNIO, S. G.; PAIVA-SANTOS, C. O.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Análise estrutural e morfológica de FerritaNiFe₂O₄**

dopada com cromo. Revista Eletrônica de Maateriais e Processos, v. 6.1, 2011. ISSN 1809-8797.

CUNHA, F. A. P. **Ferritas de Níquel como catalisadores para reação de combustão do metano na moldagem para aplicação em combustores de gás natural.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba. Joao Pessoa – PB, 2009.

FONTANIVE, V. C. P.; KHALIL, N. M.; COTICA L. F.; MAINARDES R. M. **Aspectos físicos e biológicos de nanopartículas de Ferritas magnéticas.** Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada. 2014. ISSN: 1808-4532.

GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**, 2nd edition. Springer, Pittsburgh, 2006, 445p. ISBN 10: 0-387-28151-7.

KARAKAS, Z. K.; BONCUKCUOGLU, R.; KARAKAS, I. H.; ERTUGRUL, M. **The effects of heat treatment on the synthesis of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles using the microwave assisted combustion method.** Journal of Magnetism and Magnetc Materials 374, p. 298 – 306. 2015.

LIMA, U. R. **Otimização da síntese de nano Ferritas de NiZn dopada com cobre e cobalto.** 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Natal - RN, 2011.

MANOHARAN, S. S.; KUMAR, N. R. S.; PATIL, K. C. **Preparation of fine particle Chromites: A Combustão Approach.** Materials Research Bulletin. v. 24, n. 6, p. 731 – 738. 1990.

NEJATI, K.; ZABIHI, R. **Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method.** Chemistry Central Journal, 2012. DOI: 10.1186/1752-153X-6-23.

NOGUEIRA, N. A. S.; SILVA, Y. C.; SASAKI, J. M.; VASCONCELOS, I. F.; PAULA, H. C. B. **Estudo das propriedades magnéticas e estruturais de nanoapartículas de NiFe₂O₄ visando aplicações biomédicas.** 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat. 2010. Campos do Jordão - SP.

REZLESCU, E.; SACHELARIE, L.; POPA, P.D.; REZLESCU, N. **Effect of Substitution of Divalent Ions on the Electrical Magnetic Properties of Ni-Zn-Me Ferrites**. IEEE Transactions on Magnetics, 36 (6): 3962, 2000.

SANTOS, P. R. C. **Síntese, Sinterização e Caracterização da Ferrite de Níquel**. 2010. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Natal – RN, 2014.

SEGAL, D. **Chemical synthesis of ceramic materials**. Journal of Materials Chemistry. v. 7, n. 8, p. 1297 – 1305. 1997.

SILVA, F. T.; NUNES, M. A. M.; OLIVEIRA, R. M. V.; SILVA, G. G.; SOUZA, C. P.; GOMES, U. U. **Análise do tamanho do cristalito e microdeformação da rede cristalina do carbeto de tungstênio moído em moinho de alta energia**. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat. 2010. Campos do Jordão - SP.

SILVA, M. dos S. **Estudo das propriedades magnéticas das Ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ sintetizadas pelo método da reação de combustão**. 2010. 71f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. Goiânia – GO, 2010.

VILETTE, C.; PHILIPPE T.; ROUSSET, A. **Thermal Behavior and Magnetic Properties of Acicular Copper-Cobalt ferrite Particles**. Journal of State Solid Chemistry, V.117, p.64-72, 1995.