

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

**INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DO Mn^{2+} PELO Fe^{2+} NA MORFOLOGIA DE
FERRITAS Mn-Zn E SUA CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA**

Anne Caroline Lopes de Alcântara Paiva

Campina Grande
Fevereiro/2008

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

**INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DO Mn^{2+} PELO Fe^{2+} NA MORFOLOGIA DE
FERRITAS Mn-Zn E SUA CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA**

Anne Caroline Lopes de Alcântara Paiva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (UAEMa/UFCG)

Co-Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Lucianna da Gama Fernandes Vieira (UAEMa/UFCG)

Agência Financiadora: CAPES.

Campina Grande

Fevereiro/2008



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

P149i

2008 Paiva, Anne Caroline Lopes de Alcântara.

Influência da substituição do Mn^{2+} pelo Fe^{2+} na morfologia de ferritas Mn-Zn e sua caracterização eletromagnética /Anne Caroline Lopes de Alcântara Paiva. — Campina Grande: 2008.

108f. : il

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

Referências.

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

1. Combustão. 2. Ferritas. 3. Absorvedores. I. Título.

CDU 536.46 (043)

**INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DO Mn^{2+} PELO Fe^{2+} NA MORFOLOGIA DE
FERRITAS Mn-Zn E SUA CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA**

Anne Caroline Lopes de Alcântara Paiva

Dissertação aprovada em 25 de fevereiro de 2008, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

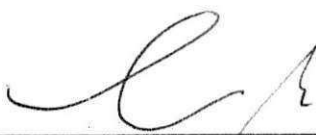
Banca Examinadora:



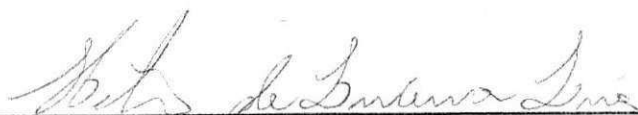
Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo-Costa
Orientadora
UAEMa - UFCG



Dr^a. Lucianna da Gama Fernandes Vieira
Co-Orientadora
UAEMa/UFCG



Dr. Clodomiro Alves Júnior
Examinador Externo
DEM/UFRN



Dr. Hélio de Lucena Lira
Examinador Interno
UAEMa/UFCG

DEDICATÓRIA

A Deus, à meus pais Antônio e Maria do Carmo, à minhas irmãs Adele e Alene, à meu esposo Pedro Neto e a meus filhos João Pedro e Iviny Karen. Eles são minha fortaleza.

VITAE DO CANDIDATO

Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) em 2005.

AGRADECIMENTOS

Na nossa tão difícil e passageira vida, precisamos de pessoas que nos ajudem a enfrentá-la e tentar vencê-la da melhor maneira possível. Mas nem sempre é possível na correria do dia-a-dia agradecê-las como mereciam. Agradeço porque sempre estiveram ao meu lado trabalhando, confiando, esperando, suportando tudo com amor e porque continua ao meu lado até conseguir conquistar os meus sonhos. Obrigada porque contribuíram para que o meu sonho de antes, hoje, se torne realidade.

Ao soberano Deus que me deu o dom da vida, me presenteou com a liberdade, concedeu-me a benção da inteligência e me agraciou com a luta, a fim de que eu alcance, a tão sonhada conquista. A ele toda honra, glória e louvor pela vitória alcançada.

Aos meus pais Antônio Carlos e Maria do Carmo, que foram os intermediários do dom da vida que Deus me deu, me ensinaram a enfrentá-la da melhor maneira possível, com dignidade e respeito ao próximo. Hoje, tudo que sou agradeço a vocês e reconheço o esforço feito para que eu chegasse aonde cheguei. Agradeço também as minhas irmãs Adele e Alene pela ajuda concedida.

Ao meu esposo Pedro Neto e aos meus Filhos João Pedro e Iviny Karen, que foram os principais motivos para que eu lutasse e enfrentasse todas as dificuldades para concluir esta etapa da minha vida.

As professoras Dra. Ana Cristina F. M. Costa, Dra. Lucianna da Gama Fernandes e Dra. Normanda Lino de Freitas, pelos ensinamentos, orientação, compreensão, incentivo, amizade durante todo o período de desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Aos colegas Valmir, Débora, Patrícia, Verônica, Rafaela e Tatiana pela ajuda dada na hora que mais precisei para que eu pudesse concluir o meu trabalho.

A Professora Dra. Ruth H. G. A. Kiminami, da UFSCar pelos ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Ao Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, pela caracterização magnética das amostras.

Agradeço a Beatriz de Souza Chagas do IMA (Instituto de Macromoléculas), pelas análises de BET da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Ao PPG-CEMat pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa.

As instituições financeiras RENAMI – Rede Molecular de Nanotecnologia e Interfaces e CNPq – Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento pelo apoio financeiro.

INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DO Mn^{2+} PELO Fe^{2+} NA MORFOLOGIA DE FERRITAS Mn-Zn E SUA CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

RESUMO

No ramo de cerâmicas magnéticas, as ferritas Mn-Zn são as mais importantes comercialmente, devido a sua alta saturação magnética e possibilidade de aplicação em altas frequências com baixas perdas magnéticas. Contudo estas cerâmicas apresentam propriedades magnéticas muito sensíveis e a sua microestrutura depende fundamentalmente das condições de processamento. Dessa forma o objetivo deste trabalho foi estudar a influência da substituição do Mn^{2+} pelo Fe^{2+} no comportamento eletromagnético das ferritas do tipo $(Mn_{0,5-x}^{2+}Zn_{0,5}^{2+})Fe_2^{3+}Fe_x^{2+}O_4$ para $x = 0,05; 0,1$ e $0,2$ mols de Fe^{2+} , obtidas pelo método de síntese por combustão nas proporções de 1:14, 1:21 e 1:25 de reagentes total (RT):100ml de água destilada. Os pós resultantes foram caracterizados por DRX, BET, distribuição granulométrica, MEV, MET e medidas eletromagnéticas. Os resultados mostraram que o aumento da razão RT:H₂O proporcionou a formação de pós monofásicos e que a adição de Fe^{2+} no sistema causou de uma forma geral uma redução considerável na temperatura de chama máxima de combustão. O tamanho de cristalito, os parâmetros de rede, tamanho de partícula e o diâmetro mediano dos aglomerados diminuíram com o aumento do teor de íons Fe^{2+} em substituição aos íons Mn^{2+} . Os pós obtidos para todos os sistemas, apresentaram aspecto poroso, constituídos por aglomerados não densos de pequenas partículas esféricas, de tamanho variado (distribuição não estreita), na forma de espumas irregulares. A elevação da concentração dos íons Fe^{2+} causou um leve aumento nos valores de magnetização de saturação, no campo coercitivo e na área de perda por histerese e uma leve redução na capacidade de absorção. As ferritas Mn-Zn obtidas neste trabalho foram bastante promissoras para uso como absorvedores de radiação eletromagnética de banda estreita, especificamente na banda X (8 - 12 GHz), com maior absorção de 68,3%.

INFLUENCE OF THE SUBSTITUTION OF THE Mn^{2+} TO Fe^{2+} IN THE MORPHOLOGY OF Mn-Zn FERRITES AND YOUR ELECTROMAGNETIC CHARACTERIZATION

ABSTRACT

In the branch of magnetic ceramics, Mn-Zn ferrites are the most important commercially, due the high magnetic saturation and application possibility in high frequencies with low magnetic losses. However these ceramic presented magnetic properties very sensitive and the microstructure depends fundamentally of the processing conditions. Thus, the goal of this work was to study the influence of the substitution of Mn^{2+} by Fe^{2+} in the electromagnetic properties of ferrites of the type $(Mn_{0,5-x}^{2+}Zn_{0,5}^{2+})(Fe_2^{3+}Fe_x^{2+})O_4$ to $x = 0.05; 0.1$ e 0.2 mols of Fe^{2+} , prepared for synthesis by combustion reaction in the proportions of 1:14, 1:21 and 1:25 of total reagents (TR):100ml of distilled water. The resulting powders were characterized by XRD, BET, granulometric distribution, SEM, TEM and electromagnetic measuments. The results showed that the increase of proportion TR:H₂O provided the formation of monophasic powders and that the addition of Fe^{2+} in the system caused in general a considerable reduction at the maximum temperature combustion flame. The crystallite size, lattice parameters, particle size and the medium diameter of the agglomerates decreased with the increase of the Fe^{2+} ions content in substitution to the Mn^{2+} ions. The obtained powders for all the systems presented porous aspect, constituted by agglomerates no dense of small spherical particles, of varied size (large distribution), in the form of irregular foams. The increase in the concentration of Fe^{2+} ions caused a light increase in the saturation magnetization values, in the coercive field and in the loss area for hysteresis and a small decrease in the absorption capacity. The Mn-Zn ferrites obtained in this work were very promising for use as absorbers of electromagnetic radiation in the narrow band, specifically in the X band (8 - 12 GHz), with larger absorption of 68,3%.

PUBLICAÇÕES

Paiva, A. C. L. A.; Silva, V. J.; Vieira, D. A.; Gama, L.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M., Effect of the Fe^{2+} ions concentration in the microstructure of Mn-Zn ferrite powders obtained by combustion reaction, Abstract aceito para publicação no **2nd International Congress on Ceramics**, Verona, 2008.

Paiva, A. C. L. A.; Silva, V. J.; Vieira, D. A.; Gama, L.; Costa, A. C. F. M., Síntese e caracterização de pós de ferrita Mn-Zn: efeito da substituição do Mn^{2+} pelo Fe^{2+} e da quantidade de H_2O , Artigo completo aceito para publicação na **REMAP (Revista Eletrônica de Materiais e Processos)**, 2008.

Paiva, A. C. L. A.; Silva, V. J.; Vieira, D. A.; Gama, L.; Kiminami, R. H. G. A.; Cornejo, D. R.; Costa, A. C. F. M. Ferrita $\text{Mn}_{0,45}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,05}\text{O}_4$ sintetizada por reação de combustão e sua caracterização, Resumo aceito para publicação no **52° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2008.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
SUMÁRIO.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
SIMBOLOGIA.....	xiii
ABREVIATURAS.....	xiv
CAPÍTULO I.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II.....	4
2. JUSTIFICATIVA.....	4
CAPÍTULO III.....	7
3. OBJETIVOS.....	7
3.1. Objetivo Geral.....	7
3.2. Objetivos Específicos.....	7
CAPÍTULO IV.....	9
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
4.1. Ferritas Mn-Zn.....	9
4.2. Métodos de Obtenção de Ferritas Mn-Zn.....	12
4.3. Reação de Combustão.....	18
4.4. Propriedades Magnéticas.....	24
4.5. Morfologia e Microestrutura.....	31
4.6. Classificação dos Materiais Magnéticos.....	41
4.7. Materiais Magnéticos Moles (Soft).....	43
4.8. Materiais Absorvedores.....	45
4.8.1. Absorvedores Magnéticos.....	46
4.8.2. Absorvedores Dielétricos.....	47
4.8.3. Eficiência dos Absorvedores.....	47
CAPÍTULO V.....	52
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
5.1. Materiais.....	52
5.1.1. Reagentes Químicos.....	52
5.1.2. Vidraria e Instrumentação.....	52
5.1.3. Equipamentos.....	53
5.2. Métodos.....	53
5.2.1. Síntese dos Pós de Ferrita Mn-Zn.....	53
5.2.2. Temperatura e tempo.....	57
5.3. Caracterização dos Pós.....	58
5.3.1. Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X.....	58
5.3.2. Caracterização Morfológica.....	59

5.3.2.1 Área Superficial (BET)	59
5.3.2.2. Distribuição Granulométrica.....	59
5.3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
5.3.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	60
5.3.2.5. Caracterização Magnética.....	61
5.3.2.6. Teste de Absorção	62
CAPÍTULO VI	63
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
6.1. Temperatura e Tempo de combustão.....	63
6.2. Difração de Raios-X.....	66
6.3. Área Superficial (BET).....	71
6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	73
6.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	77
6.6. Distribuição Granulométrica.....	79
6.7. Caracterização Magnética.....	81
6.8. Testes de Absorção.....	86
CAPÍTULO VII	90
7. CONCLUSÕES	90
CAPÍTULO VIII	92
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
CAPÍTULO IX	93
9.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores das propriedades magnéticas de ferritas de Mn-Zn extraídos de catálogos comerciais.....	11
Tabela 2. Propriedades das ferritas Mn-Zn e Ni-Zn.....	11
Tabela 3. Distribuição eletrônica e momento magnético de importantes íons.....	27
Tabela 4. Fórmula química e valência total dos reagentes químicos utilizados para obtenção dos pós de ferrita $Mn_{0,45}Zn_{0,5}Fe_{2,05}O_4$	55
Tabela 5. Descrição das proporções RT:H ₂ O utilizadas para preparação dos sistemas de ferritas Mn-Zn.....	56
Tabela 6. Microdeformação média, tamanho de cristalito e parâmetro de rede dos pós preparados por reação de combustão utilizando a condição RT:H ₂ O de 1:25.....	70
Tabela 7. Valores dos raios iônicos de acordo com o número de coordenação.....	71
Tabela 8. Área Superficial, tamanho de cristalito, tamanho de partícula para os sistemas estudados S005, S01 e S02.....	72
Tabela 9. Parâmetros magnéticos dos pós de ferrita Mn-Zn para os sistemas S005, S01 e S02 para a relação RT:H ₂ O de 1:25 obtidos por reação de combustão.....	84

Tabela 10. Relação entre refletividade e porcentagem de energia atenuada.....	89
---	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina da ferrita tipo espinélio.....	10
Figura 2. Curvas de histerese magnética para a) materiais magnéticos moles e b) duros.....	42
Figura 3. Curva de histerese magnética para materiais magnéticos moles.....	44
Figura 4. Fluxograma do processo de síntese por reação de combustão para obtenção de ferritas Mn-Zn.....	57
Figura 5. Curvas de magnetização e desmagnetização.....	61
Figura 6. Temperatura e tempo da reação de combustão para os sistemas ferrita Mn-Zn dopado com Fe^{2+}	64
Figura 7. Difratomogramas de raios-X dos pós de ferrita Mn-Zn preparados por reação de combustão usando a proporção 1:14 de reagentes total:H ₂ O.....	67
Figura 8. Difratomogramas de raios-X dos pós de ferrita Mn-Zn preparados por reação de combustão usando a proporção 1:21 de reagentes total:H ₂ O.....	67
Figura 9. Difratomogramas de raios-X dos pós de ferrita Mn-Zn preparados por reação de combustão usando a proporção 1:25 de reagentes total:H ₂ O.....	68

Figura 10. Características morfológicas obtidas por MEV dos pós de ferrita Mn-Zn para o sistema S005 utilizando a relação RT:H ₂ O de 1:25, obtidos por reação de combustão (10.000 X).....	73
Figura 11. Características morfológicas obtidas por MEV dos pós de ferrita Mn-Zn para o sistema S005 utilizando a relação RT:H ₂ O de 1:25, obtidos por reação de combustão (20.000 X).....	74
Figura 12. Características morfológicas obtidas por MEV dos pós de ferrita Mn-Zn para o sistema S01 utilizando a relação RT:H ₂ O de 1:25, obtidos por reação de combustão (10.000 X).....	74
Figura 13. Características morfológicas obtidas por MEV dos pós de ferrita Mn-Zn para o sistema S01 utilizando a relação RT:H ₂ O de 1:25, obtidos por reação de combustão (20.000 X).....	75
Figura 14. Características morfológicas obtidas por MEV dos pós de ferrita Mn-Zn para o sistema S02 utilizando a relação RT:H ₂ O de 1:25, obtidos por reação de combustão (10.000 X).....	75
Figura 15. Características morfológicas obtidas por MEV dos pós de ferrita Mn-Zn para o sistema S02 utilizando a relação RT:H ₂ O de 1:25, obtidos por reação de combustão (20.000 X).....	76
Figura 16. Figura 16. Micrografia obtida por MET do pó do sistema S02 da ferrita Mn-Zn obtido por reação de combustão, imagem em campo claro.....	77
Figura 17. Micrografia obtida por MET do pó do sistema S02 da ferrita Mn-Zn obtido por reação de combustão, imagem em campo escuro.....	78
Figura 18. Distribuição granulométrica para os aglomerados dos pós de ferrita Mn-Zn obtidos pelo método de reação por combustão para a relação RT:H ₂ O de 1:25.....	80

Figura 19. (a) Curvas de histerese σ - H referentes aos pós de ferrita Mn-Zn dos sistemas S005, S01 e S02 obtidos por reação de combustão, utilizando a relação RT:H ₂ O de 1:25.....	83
Figura 20. Curva de refletividade da amostra S005.....	86
Figura 21. Curva de refletividade da amostra S01.....	87
Figura 22. Curva de refletividade da amostra S02.....	87

SIMBOLOGIA

ϕ - Razão equivalente

ρ - Resistividade

μ_B - Magnéton de Bohr

ϕ_e - Coeficiente estequiométrico dos elementos

ϕ_m - Razão de mistura

ϕ_s - Razão estequiométrica

d – Densidade

D_{50} – Diâmetro médio

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

D_{DRX} – Tamanho de Cristalito

D_t - Densidade teórica

H_c – Coercividade

J_s – Polarização magnética de saturação

K_1 - anisotropia magnetocristalina

M ou σ - Magnetização

m_l - Número quântico magnético

M_r ou σ_r – Magnetização remanente

m_s - Número quântico de spin

M_s ou σ_s – Magnetização de saturação

S_{BET} - Área superficial

T_c – Temperatura de Curie

μ_i - Permeabilidade inicial

ABREVIATURAS

AGM – Magnetômetro de Gradiente Alternado

BET – Método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller

CTA – Centro Técnico Aeroespacial

DEMa – Departamento de Engenharia de Materiais

DRX – Difração de raios-X

EMI – Interferência Eletromagnética

ERB's – Estações rádio-base

IAE – Instituto de Aeronáutica e Espaço

LEC – Laboratório de Caracterização Estrutural

MARE – Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NC – Número de coordenação

PEG – Polietileno glicol

RAM – Radar Absorbing Material

RAS – Radar Absorbing Structures

RT – Reagentes total

TFTA – Tetraformol triazina

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

USP – Universidade de São Paulo

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Desde os primeiros produtos comerciais de ferrita desenvolvidos a partir de 1935 por Kato e Takei (1997), o enfoque principal deste material tem sido para a fabricação de componentes menores e de grande confiabilidade. No ramo de cerâmicas magnéticas, as ferritas do tipo $Mn_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ são as mais importantes comercialmente, devido a sua alta saturação magnética e possibilidade de aplicação em altas frequências com baixas perdas magnéticas. Contudo estas cerâmicas apresentam propriedades magnéticas muito sensíveis à microestrutura. Além disso, obter uma ferrita com alta densidade e com uma microestrutura uniforme e controlada tem sido o maior desafio no avanço de novas tecnologias (GAMA et al, 2002).

As propriedades magnéticas das ferritas de Mn-Zn dependem da distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos (\bar{A}) e octaédricos (\bar{B}) na rede cristalina do espinélio misto aleatório e principalmente do seu estado de oxidação e da quantidade de íons ferrosos (Fe^{2+}) presentes (GAMA et al, 2002). Além disso, estas propriedades elétricas e magnéticas específicas desejáveis nestes materiais dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados (forma, tamanho médio e distribuição do tamanho das partículas, grau de aglomeração, etc.), as quais influenciam a densificação e microestrutura do produto final (ZHIYUAN et al, 2000). Por outro lado, essas propriedades podem ser afetadas por fatores extrínsecos tais como condições de síntese, métodos de processamento, atmosfera, temperatura e tempo de sinterização (GAMA, 2003).

As ferritas Mn-Zn são utilizadas em núcleos para transformadores e indutores de alta frequência utilizados em equipamentos eletrônicos (ZNIDARSIC et al, 1995), dispositivos de microondas (REZENDE, 1998), usados em telecomunicações (RAO et al, 1981) e em radar, barras para antenas, bem como em cabeças de leitura e gravação magnética de alta velocidade (DROFENIK & BESENICAR, 1986), filtros para eliminação de ruídos

e como materiais absorvedores de radiação eletromagnética. Essas aplicações envolvem milhões de dólares/ano com a comercialização desses produtos.

O processamento das ferritas Mn-Zn industrialmente, 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. Portanto, em escala de laboratório, vários processos de síntese química tais como o método sol-gel (WANG & LI, 2001; YUE et al, 2000; ALBUQUERQUE et al, 1999), citrato precursor (VERMA, 1999; SILEO et al, 2002; SINGH et al, 2002), vitrocerâmica (PAL et al, 1996), síntese hidrotérmica (DIAS & MOREIRA, 1999; KOMARNENI et al, 1988), síntese por reação de combustão, entre outros vêm sendo ultimamente utilizados para preparação de ferritas Mn-Zn, visando, principalmente, na obtenção de materiais monofásicos, com controle da microestrutura e das propriedades eletromagnéticas, por meio do controle das características dos pós (pureza, homogeneidade química, morfologia, e tamanho médio das partículas). Entre os vários métodos químicos utilizados para obtenção de ferritas Mn-Zn podemos destacar a síntese de reação por combustão por ser uma técnica bastante promissora, visto ser uma maneira simples, fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos em geral monofásicos e nanométricos. Suas principais vantagens são: menor consumo de energia que os processos de síntese química convencional e não convencional; tempo de processamento extremamente rápido (a reação ocorre em poucos minutos), temperatura da chama de combustão elevada, o que permite expelir as impurezas voláteis, conduzindo a produtos de alta pureza (FUMO et al, 1996; MANOHARAN et al, 1992), não necessita de submeter a processos de calcinação posterior, utiliza equipamentos simples e de baixo custo, além do fato de poder reproduzir os pós em escala piloto com boa reprodutibilidade em suas características (GAMA et al 2007).

Desta forma, este trabalho teve com objetivo sintetizar, via reação de combustão, utilizando glicina como combustível, ferritas Mn-Zn dopadas com Fe²⁺ e sua caracterização, visando à aplicação destes materiais como materiais

magnéticos moles e absorvedores de radiação eletromagnética. A influência da substituição do Mn^{2+} pelo Fe^{2+} foi investigada.

CAPÍTULO II

2. JUSTIFICATIVA

A aplicação na eletrônica de potência de materiais cristalinos magneticamente moles como ferritas Ni-Zn e Mn-Zn do tipo espinélio vêm se incrementando constantemente. Em particular, o aumento do mercado comercial para fontes de potência exige a produção de núcleos de ferritas de alta performance para operar em frequências cada vez maiores e com menos perdas. Isto tem levado a um forte incremento na pesquisa básica e aplicada de propriedades magnéticas de vários sistemas de ferritas puras e com diferentes dopantes, para aplicações em altas frequências, com o intuito de miniaturizar componentes elétricos e eletrônicos (COSTA, 2002; ZHANG & FOO, 2004).

Com relação ao uso como materiais absorvedores de radiação eletromagnética, o acesso à tecnologia de obtenção é limitado, por estar intimamente ligado à área estratégica da defesa militar das nações. As informações hoje existentes em literatura se resumem aos conceitos genéricos e de divulgação do potencial de aplicação do material. Neste sentido o estudo da influência de materiais nanoestruturados no efeito da absorção é inédito e vislumbra uma perspectiva extremamente promissora.

A relevância científica e tecnológica desta proposta de pesquisa pode ser avaliada pela importância destas duas áreas de aplicações dos materiais magnéticos, seja como dispositivos ou núcleos ferrimagnéticos de alta potência ou como materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), associado aos benefícios que a presente proposta trará tanto à indústria eletro-eletrônica e aeronáutica do país, quanto ao setor privado. Por exemplo, nas áreas de telecomunicações, energia, médica e automobilística, pode-se destacar: 1. a inovação tecnológica na área de processamento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética, com propriedades de absorção de comprimentos de ondas previamente especificados, em função da formulação preparada; 2. o domínio da fabricação de absorvedores que poderá ser

utilizado em telecomunicações para modificação de diagramas de irradiação de antenas; fabricação de absorvedores úteis na elaboração de cargas para guias de onda e cabos coaxiais, atenuadores e outros elementos dissipativos, muito utilizados em equipamentos/acessórios de medidas de microondas e antenas; os MARE obtidos poderão ser utilizados como proteção de locais próximos as estações rádio-base (ERB's) do sistema celular e torres de telecomunicações que transmitem sinais eletromagnéticos de alta potência (“up-link” para transmissão de sinais via satélite), como “Back Cavity Absorber” e também para redução dos lóbulos laterais de antenas usadas em radares anti-colisão (uso automobilístico) e 3. a necessidade de miniaturizar os transformadores de alta frequência, o que requer a redução de tamanho dos núcleos magnéticos. No intuito de se manter o mesmo nível de capacidade de potência com as medidas reduzidas, as frequências de operação devem inevitavelmente crescer, o que leva a perda magnética muito elevada dos núcleos. Como resultado o desempenho do dispositivo magnético deteriora (ZHANG & FOO, 2004).

Outro fator relevante que justifica a proposta deste trabalho é que a obtenção de ferritas Mn-Zn policristalinas, monofásicas, com característica nanométrica e boas propriedades magnéticas é considerada complexa e difícil, visto que o principal problema encontrado está no fato de que as propriedades destas ferritas necessárias para determinadas aplicações não são intrínsecas, mas sim extrínsecas (GAMA, 2003; INABA, 1997), ou seja, são afetadas pelas condições de processamento, tais como, método de síntese utilizado, temperatura e tempo de sinterização, atmosfera e taxa de aquecimento. Sendo assim, a ferrita não é completamente definida pela sua composição química e estrutura cristalina, requer conhecimento e controle dos parâmetros de processamento que possibilitam o controle de sua morfologia e microestrutura. Logo a seleção de um processo químico apropriado é, conseqüentemente, a chave para obter ferritas de boa qualidade e alto desempenho. Assim, visando este controle morfológico e da microestrutura é que a utilização do processo químico por reação de combustão destaca-se como uma técnica promissora, simples (não utiliza equipamentos sofisticados), rápida (utiliza precursores que

em alguns minutos reagem formando o pó, enquanto que outras técnicas podem levar horas para a obtenção do produto final), geram partículas ultrafinas, na maioria dos caso em escala nanométrica (XIN, 2006) e ainda possibilita a reprodutibilidade dos pós em escala piloto.

CAPÍTULO III

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como proposta o desenvolvimento de ferritas Mn-Zn preparadas por reação de combustão e subsequente caracterização estrutural, morfológica e eletromagnética visando à obtenção de materiais nanométricos e monofásicos para aplicações como absorvedores de energia eletromagnéticos e como dispositivos magnéticos moles para alta frequência.

3.2. Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo principal, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

1. Sintetizar por reação de combustão as ferritas Mn-Zn visando à obtenção de pós nanométricos e monofásicos.
2. Estudar a influência de diferentes proporções reagentes total:H₂O na preparação dos pós de ferrita Mn-Zn.
3. Avaliar os parâmetros da síntese tais como: tempo e temperatura de chama de combustão.
4. Avaliar a influência da substituição do Mn^{2+} por Fe^{2+} nas propriedades eletromagnéticas do sistema $(Mn_{0,5-x}^{2+}Zn_{0,5}^{2+})[Fe_2^{3+}Fe_x^{2+}]O_4$ para $x = 0,05; 0,1$ e $0,2$ mols de Fe^{2+} .
5. Caracterizar estruturalmente os pós por difração de raios-X.

6. Caracterizar morfologicamente os pós por: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), adsorção de nitrogênio por BET e distribuição granulométrica.
7. Avaliar o comportamento magnético e a refletividade por meio dos ensaios magnéticos e testes de absorção.

CAPÍTULO IV

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Ferritas Mn-Zn

As cerâmicas magnéticas, em especial as ferritas de manganês e zinco são frágeis e quebradiças, apresentando baixa resistência mecânica e coloração marrom escura, cinza tipo grafite ou preta. Por possuírem alta resistividade elétrica, normalmente são utilizados como dielétricos (LATHA et al, 1993).

De acordo com o tipo de estrutura as ferritas são classificadas em quatro grupos: espinélio, hexagonal, granada e ortoferritas (COLLEU & MEXMAIN, 1963), esse último como subdivisão da granada. As ferritas com estrutura tipo granada tem fórmula geral $5\text{Fe}_2\text{O}_3:3\text{Me}_2\text{O}_3$, onde Me_2O_3 é um óxido metálico de terras raras; a estrutura tipo espinélio tem fórmula geral $1\text{Fe}_2\text{O}_3:1\text{MeO}$, onde MeO é um óxido de metal de transição; e a estrutura tipo hexagonal tem fórmula geral $6\text{Fe}_2\text{O}_3:1\text{MeO}$, onde MeO é um óxido de metal divalente, grupo II A da tabela periódica (BUCHANAN, 1991).

As ferritas com estrutura cristalina do tipo espinélio misto, apresentam célula unitária formada por oito unidades $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, como mostra a Figura 1. Neste tipo de espinélio os íons Zn^{2+} ocupam preferencialmente os sítios tetraédricos (A), enquanto os íons Mn^{2+} podem ocupar, simultaneamente, os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B). A fórmula estrutural para esta ferrita é $(\text{Zn}^{2+}_x\text{Mn}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}) [\text{Mn}^{2+}_{1-x-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y}]\text{O}^{2-}_4$, onde os parênteses envolvem os sítios (A) e os colchetes envolvem os sítios (B), e o termo $(1+x+y)$ corresponde ao grau de inversão do espinélio (AUZÃNS, 1999). Dessa forma, as propriedades magnéticas desses materiais dependem especificamente do tipo e da distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos. A preferência dos íons por determinada posição cristalográfica é estabelecida de acordo com suas energias de ligação preferencial.

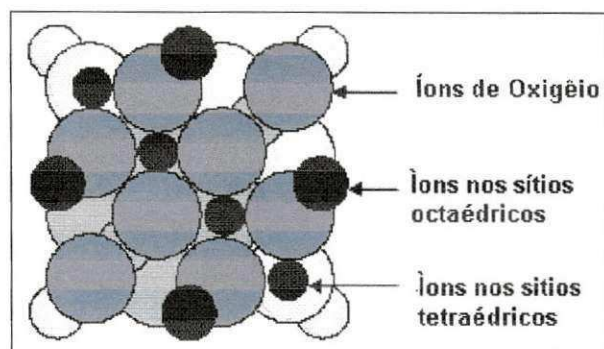


Figura 1 - Estrutura cristalina da ferrita tipo espinélio (Fonte: ZASSO, 1998).

As ferritas de Mn-Zn são usadas em distintas funções levando-se em consideração suas propriedades magnéticas e de acordo com as exigências de cada aplicação. Dentre as mais importantes e relevantes aplicações das ferritas destacam-se os: transdutores eletro-mecânico; componentes em circuitos de microondas; filtros; núcleos em transformadores, em geral de banda larga como os encontrados em telecomunicações; indutor para fornecer indutância em circuitos eletrônicos; sensores de temperatura; supressores de radiação e interferência eletromagnética; direcionador de feixe de elétrons em ambas as direções, horizontal e vertical, para altas frequências; em sistemas digitais de estocagem que podem participar em operações lógicas binárias (DATE & DESHPANDE, 1996).

As ferritas moles do tipo Mn-Zn podem ser classificadas de acordo com as características das principais aplicações, como segue abaixo (GAMA, 2003):

- Materiais de alta permeabilidade inicial (Ex: transformadores);
- Materiais de baixas perdas para aplicações em potência (Ex: indutores, filtros);
- Materiais de alta densidade de fluxo (Ex: dispositivos de potência).

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades magnéticas das ferritas de Mn-Zn, produzidas comercialmente (GAMA, 2003).

Tabela 1. Valores das propriedades magnéticas de ferritas 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 (μ_i)		2100	2300	1800	2300	2700	2300
Coercividade (H_c)	A/m	18	18	16	15	-	-
Temperatura de Curie (T_c)	°C	≥ 210	≥ 210	> 200	> 200	≥ 210	≥ 220
Densidade (d)	g/cm^3	4,80	4,80	4,80	4,80	4,8	4,8
Resistividade (ρ)	Ωm	-	-	3,0	6,5	≈ 1	≈ 5
Densidade de fluxo de saturação ($H = 1194$ A/m) ($H = 250$ A/m)	mT	510	510	510	500	420	≥ 430

A Tabela 2 apresenta uma comparação entre as propriedades físicas das ferritas de Mn-Zn e Ni-Zn (GAMA, 2003).

Tabela 2. Propriedades das ferritas Mn-Zn e Ni-Zn.

Propriedades	Unidade	Mn-Zn	Ni-Zn
Permeabilidade inicial (μ_i)		500–20000	10 – 2000
Polarização magnética de saturação (J_s)	T	0.3 – 0.5	0.1 – 0.36
Temperatura de Curie (T_c)	°C	100 – 250	100 – 500
Coercividade (H_c)	Am^{-1}	4 – 100	16 – 1600
Resistividade (ρ)	Ωm	0.02 – 20	$10 - 10^7$
Densidade (d)	g/cm^3	4.6 – 4.8	4.8 – 4.9
Perdas totais	Wm^{-3}	50 - 200	Muito baixa

4.2. Métodos de Obtenção de Ferritas Mn-Zn

As ferritas de Mn-Zn, assim como a maioria dos materiais cerâmicos utilizados para aplicações especiais são produzidas comercialmente pelo método cerâmico de mistura de óxidos. Este método convencional envolve a mistura mecânica de pós-precursores, seguida de reações no estado sólido a altas temperaturas (> 1200°C) entre os óxidos ou carbonatos constituintes. A moagem e a calcinação subsequente favorecem a conversão dos reagentes na fase ou fases desejadas. Embora este seja o método mais comum de preparação e o mais usado industrialmente, devido ao baixo custo e à possibilidade de produção de pós em larga escala, ele possui algumas desvantagens inerentes como: (1) pobre controle composicional, (2) não homogeneidade química, (3) tamanho de partícula grosseiro e (4) introdução de impurezas durante a moagem em moinho de bolas. Além disso, as partículas grosseiras e não uniformes provocam durante a compactação, a formação de vazios ou áreas de baixa densidade nos compactos a verde (KUMAR, 1996). Na sinterização, os produtos não são necessariamente sempre estequiométricos e homogêneos em uma escala microscópica e por isso suas propriedades são, muitas vezes, não reproduzíveis.

A não estequiometria surge devido à moagem extensiva, e as altas temperaturas de aquecimento envolvidas no processo de preparação convencional (mistura de óxidos) são necessárias para que não ocorra o surgimento de fases não reagidas no produto final. A utilização de altas temperaturas pode resultar na evaporação de alguns constituintes e, por isso, modificar a estequiometria desejada. No caso das ferritas mistas que contêm zinco em sua composição, por exemplo, ferritas Mn-Zn, a volatilização do zinco a altas temperaturas resulta num aumento da concentração dos íons Fe²⁺, o que causa um aumento nos saltos dos elétrons ("electron hopping") e reduz a resistividade. Tudo isso pode resultar em amostras não reproduzíveis com características variadas (VERMA, 1999).

Com o intuito de minimizar as dificuldades apresentadas pelo método convencional de mistura de óxidos, diversos métodos químicos de síntese têm sido utilizados em escala de laboratório para a obtenção de ferritas, visando, principalmente, o controle da microestrutura e das propriedades magnéticas através do controle das características dos pós (pureza, morfologia, tamanho médio das partículas e homogeneidade química). Neste contexto, a seguir será apresentado uma breve revisão sobre a obtenção de ferritas Mn-Zn nos últimos anos enfocando principalmente as características dos pós resultantes a partir de diferentes métodos de síntese química.

Gama et al (2002), realizaram um estudo para mostrar o efeito das condições de processamento na microestrutura e nas propriedades magnéticas das ferritas Mn-Zn. Nesse estudo foi utilizado o método cerâmico convencional para sintetizar ferritas do tipo $Mn_{0,46}Zn_{0,14}Fe_{2,4}O_{4+\delta}$ com $\delta = 0,21$. Foi variada a atmosfera de sinterização (N_2 , N_2/O_2 e ar) e feito um estudo de calcinação. Os resultados mostraram que nas amostras cujo resfriamento foi realizado em atmosfera com alto teor de oxigênio, ocorreu formação da segunda fase hematita. Já as amostras que foram resfriadas sob atmosfera controlada, apresentaram uma única fase, a ferrita de Mn-Zn. Esse fato afetou as propriedades magnéticas onde a amostra calcinada e sinterizada em atmosfera de nitrogênio com teor de oxigênio controlado apresentou melhores valores de permeabilidade e de perdas magnéticas, em torno de 497 e 16J /m³, respectivamente. A eliminação da etapa de calcinação comprometeu as propriedades magnéticas.

Botta et al (2003), utilizaram o método de ativação mecanoquímica para preparar ferritas moles de Mn-Zn com composição $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ onde $x = 0,5$; 0,65 e 0,85 mols de Mn. Inicialmente, as ferritas de manganês e zinco foram preparadas separadamente, onde a primeira, a ferrita de Mn foi preparada a partir da mistura de Fe_2O_3 e MnO em uma relação de 1:1 e submetidas a um tratamento térmico de calcinação durante 1h, a 1200°C em atmosfera de N_2 , utilizando uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. A segunda, a ferrita de Zn foi preparada por ativação mecanoquímica e posterior tratamento térmico em atmosfera de ar a 700°C de uma mistura de Zn: Fe_2O_3 em uma relação

molar de 3:2. Posteriormente foram preparadas composições onde se utilizou mistura nas proporções de ferrita de manganês:ferrita de zinco (Mn:Zn) de 50:50, 65:35 e 85:15% em mol, respectivamente, utilizando um moinho planetário. De acordo com os resultados obtidos por DRX observou-se 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. Através dos ciclos de histerese observou-se um aumento da magnetização de saturação em função do aumento do conteúdo de Mn como era esperado de acordo com as propriedades magnéticas de ambas as ferritas. Após calcinação por 1 e 4h, a 1100°C, observou-se que para uma hora de tratamento já houve a formação de uma só fase, o que comprovou a formação da ferrita mista correspondente. Ou seja, o tratamento térmico da mistura de $ZnFe_2O_4$ e $MnFe_2O_4$ produz a reação química gerando a ferrita mista que corresponde à composição da mistura reativa. A análise dos valores de magnetização de saturação feita em todas as amostras após calcinação por 1 e 4h cada uma, mostrou que o tempo de calcinação não alterou os valores da magnetização de saturação, que ficou entre 53,5 e 53,3 emu/g para a amostra B5 (50:50), 74,4 e 73,7 emu/g para a amostra B6 (65:35) e 84,6 e 83,1 emu/g para a amostra B8 (85:15), respectivamente. Mas comparando com as amostras não calcinadas observou-se que houve um aumento na magnetização de saturação para todas as amostras após a calcinação. A B5 passou de 40 para 53, a B6 de 51 emu/g para 74 emu/g e a B8 de 65 emu/g para 84 emu/g aproximadamente. As amostras calcinadas a 1100°C por 4h apresentaram microestrutura homogênea com tamanho de grão médio de 5µm.

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 conseqüência do aumento da quantidade de ZnO presente nas amostras. Também foi reportado que o aumento do tamanho de grão, de 52 para 64 μm , acarretou uma elevação na permeabilidade, pois ferritas com maior tamanho de grãos possuem menos áreas de fronteiras de grão por unidade de volume do que as ferritas com menor tamanho de grãos. A permeabilidade é uma propriedade que está relacionada com a facilidade do movimento da parede dos domínios magnéticos, ou seja, ela cresce linearmente com o aumento do tamanho do grão. Com relação às perdas por histerese, observou-se um aumento direto (de $6,62E-04$ para $1,28E-03 J.m^{-3}$) com o aumento do campo magnético (de $0,37$ para $0,67 A.m^{-1}$) 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.

Gama e Landgraf (2004) fizeram um estudo para analisar a influência do teor de óxido de ferro na temperatura de Curie e nos parâmetro de rede das ferritas Mn-Zn. As amostras foram sintetizadas pelo método cerâmico convencional com teores de 25 e 18% em moles de óxido de zinco, com fórmula química $(Mn + Zn)_{1-x}Fe_{2+x}O_{4+\delta}$ para $x = -1; 0; 0,05; 0,1$ e $0,2$. Para todas as amostras ocorreu à formação da fase única ferrita Mn-Zn. A temperatura de Curie diminuiu quando aumentou o teor de óxido de zinco, para teor de óxido de ferro constante. O aumento do teor de óxido de ferro de 46% para 58% e do teor de óxido de zinco de 18% para 25% diminuiu o parâmetro de rede, pois a substituição do íon Mn^{2+} pelo íon Fe^{2+} diminui a distância interatômica entre os sítios A e B, pois o raio iônico do íon Fe^{2+} (0,063 nm) com coordenação 4 (sítio A) é menor do que o raio iônico do íon Mn^{2+} (0,066 nm). O mesmo raciocínio foi utilizado para o zinco, que tem raio iônico Zn^{2+} (0,060 nm), menor que o raio do Mn^{2+} .

Giri et al (2005), sintetizaram ferritas Mn-Zn substituídas $[Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0,8$ mols de Zn)] por um novo 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 variado entre 9 e 13, enquanto o tempo de refluxo foi variado de 30 min a 3 h. A concentração do PEG (polietileno glicol) na mistura da reação variou de 0,1 para 0,001 mols. Os resultados mostraram que foi possível se obter 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 devida 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.

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.

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.

Xuan et al (2007), sintetizaram nanopartículas de ferrita Mn-Zn ($Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, ($0,2 \leq x \leq 0,8$)] através do método de precipitação hidrotérmica para avaliar o efeito da proporção dos componentes reagentes e da técnica de preparação sobre a temperatura de Curie, magnetização e distribuição do tamanho de partículas da ferrita Mn-Zn. As amostras foram preparadas variando-se o pH da solução aquosa de 8,5 a 10. Os resultados mostraram que houve a formação de uma estrutura de espinélio cúbico em todas as amostras

e que apenas a amostra preparada com o menor valor de pH apresentou um pico correspondente a segunda fase hematita. Houve a formação de partículas muito finas, com diâmetro entre 6 - 16 nm. O aumento da temperatura da reação de 100°C para 180°C, utilizando um tempo de reação de 2h, causou um aumento na intensidade dos picos do espinélio para temperaturas maiores que 150°C e não foi observado um aumento evidente na intensidade da fase do espinélio para temperaturas menores que 150°C. Através das micrografias obtidas por MET para a temperatura de 180°C, observaram a formação de aglomerados de partículas muito finas. O efeito do tempo de reação foi estimado fazendo-se uma série de experimentos utilizando-se a temperatura de 180°C nos tempos de 1, 2 e 4h e observaram que a intensidade dos picos do espinélio aumentou com o aumento do tempo de reação. Os experimentos mostraram que um longo tempo de reação e alta temperatura contribuíram para a cristalização das partículas de ferrita. Porém, para a obtenção de nanopartículas de ferrita pura apenas o controle do tempo e da temperatura de reação não foi suficiente. Outros fatores como a adição de aditivos, também contribuiu para a obtenção das ferritas puras. A adição de aditivos como ácido orgânico contribuiu para a formação da fase única do espinélio Mn-Zn, pois este evitou a hidrólise, ajudando na formação de partículas ultrafinas esféricas, retardando a aglomeração das nanopartículas na reação e reduzindo o tamanho das partículas sintetizadas. O aumento da quantidade de Zn provocou uma diminuição da temperatura de Curie e aumentou a magnetização de saturação das ferritas Mn-Zn até $x = 0,6$ para 325 Gs. Para valores superiores a 0,6 a magnetização de saturação diminuiu chegando a 50 Gs para $x = 0,8$.

4.3. Reação de Combustão

Entre os métodos de síntese química citados anteriormente, a síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese autopropagante, tem se destacado para produção de vários sistemas cerâmicos incluindo cerâmicas magnéticas, visto que, esta técnica fornece uma forma rápida, simples e segura para a obtenção destes materiais. Além do mais, é uma técnica que possibilita na maioria dos casos a obtenção de materiais

nanométricos, com uma boa cristalinidade e monofásicos com a possibilidade de realizar a preparação de pós em bateladas em escala piloto. O processo por reação de combustão é baseado no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo (KIMINAMI, 2001, COSTA et al, 2007).

O método de combustão apresenta ainda características interessantes como simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), valor econômico relativamente baixo (por não necessitar de grande consumo de energia externa para sua realização e na maioria dos casos podem-se utilizar precursores de baixo custo), e normalmente leva a formação de produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água. Os nitratos metálicos, fonte de cátions para a formação do óxido metálico, reagem com o combustível redutor, resultando na formação de um pó óxido fino, seco e geralmente cristalino (JAIN & ADIGA, 1981; KIMINAMI, 2001; COSTA et al, 2007). A temperatura e o tempo de reação são dois fatores decisivos no controle da transformação de fase durante o processo de síntese por combustão (ZHANG & STANGLE, 1994). Porém estes dois fatores podem ser controlados por meio do controle adequado das condições de aquecimento (mufla, placa-mufla ou placa), do tipo de precursor utilizados (carbonatos, nitratos ou acetatos), do tipo de combustível (uréia, glicina, carbohidrazina, anilina, diidrazina maléica, entre outros) e pelas condições de realização da própria síntese (becker, cadinho de sílica vítrea ou cadinho de porcelana) (DINIZ et al, 2004). A condição de temperatura/tempo ótima varia de material para material e é determinada primariamente pela transição de fase intrínseca, que é característica de cada sistema (ZHANG & STANGLE, 1994).

A base da técnica de síntese de reação de combustão deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse (Mn, Zn e Fe, no caso da ferrita Mn-Zn) como reagentes oxidantes, e

um combustível, geralmente a uréia [CO (NH₂)₂] ou glicina (C₂H₅NO₂), como agente redutor (JAIN & ADIGA, 1981).

No campo de propelente e explosivos, a mistura de combustão composta pelo combustível e o oxidante comumente é caracterizada pelos parâmetros razão de mistura (ϕ_m), razão equivalente (ϕ) e a razão estequiométrica (relação estequiométrica combustível/oxidante) designado por ϕ_s . A deficiência ou excesso de combustível na mistura é determinado pela razão equivalente, definida pela expressão:

$$\phi = \frac{\phi_s}{\phi_m} \quad (1)$$

Para valores de $\phi > 1$, a mistura é considerada deficiente em combustível; para $\phi < 1$ a mistura é rica em combustível; e $\phi = 1$ para sistemas misturados estequiometricamente (GOYA & RECHENBERG, 1999)

Para Backman, citado por Jain & Adiga (1981), a expressão que define ϕ 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, ϕ_e , denotado por coeficiente estequiométrico dos elementos e definido por:

$$\phi_e = \frac{\text{composição em elementos oxidantes}}{\text{composição em elementos redutores}} \quad (2)$$

ou

$$\phi_e = \frac{\sum \text{coef. do elemento oxidante na fórmula específica} \times \text{valência}}{(-1) \sum \text{coef. do elemento redutor na fórmula específica} \times \text{valência}} \quad (3)$$

O coeficiente (ϕ_e) considera o peso e a valência de cada elemento presente na equação química. O combustível (redutor) e o oxidante estão misturados em uma relação estequiométrica quando $\phi = \phi_e = 1$. Então, o cálculo de ϕ_e pode ser utilizado para corrigir as equações de combustão, isto é, a

relação estequiométrica entre o combustível e o oxidante. O coeficiente $\phi_e < 1$ para misturas ricas (excesso) em combustível e $\phi_e > 1$ para misturas com deficiência em combustível. Este método proposto por Backman é bastante complicado e requer a resolução e acerto de equações químicas. Jain e Adiga (1981) propuseram um método simples, também aplicável a sistemas com mais de dois componentes, para determinar rapidamente a estequiometria do sistema. O método baseia-se no cálculo da valência total do combustível e do oxidante. A mistura é estequiométrica quando o valor das respectivas valências for igual, isto é;

$$\phi_e = 1 = \frac{\sum(\text{coef. dos elementos oxidantes} \times \text{valência})}{(-1)\sum(\text{coef. do elemento redutor} \times \text{valência})} \quad (4)$$

em outras palavras, a mistura é estequiométrica quando o valor total das valências positivas for igual ao valor total das valências negativas, como mostrado na seguinte equação.

$$\sum(\text{coef. do oxidante} \times \text{valência}) + (\text{coef. do redutor} \times \text{valência}) = 0 \quad (5)$$

Então, para esses cálculos, os elementos são considerados com as valências que apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão, que são CO₂, H₂O e N₂. 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, e o nitrogênio apresenta valência zero por ser considerado inerte na reação. Os valores de parâmetros de mistura calculados por este método são muito próximos daqueles reportado por Backman e citado por Jain e Adiga (1981). Jain e Adiga (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.

Vários combustíveis têm sido utilizados na síntese de óxidos cerâmicos mistos e puros. Entre os vários, podem-se citar a triazina tetraformol (TFTA,

$C_4H_{16}N_6O_2$) (JAIN & ADIGA, 1981), a idrazida na forma de didrazida maléica ($C_4H_4N_2O_2$) (ZHANG & STANGLE, 1994) e carboidrazida [$CO(N_2H_3)_2$] (MCMILLIN et al 1996), ácido oxálico de diidrazina (ODH, $C_2H_6N_4O_2$) (SURESH et al, 1991; SURESH & PATIL, 1994, 1995), a glicina ($2NH_2CH_2COOH$) (ARUNA & PATIL, 1996; CHICK et al, 1990) e a uréia (MANOHARAN et al, 1992; SOUSA et al, 2000). Todos esses combustíveis contêm nitrogênio, mas difere na valência, no tamanho da cadeia orgânica, na quantidade de oxigênio e hidrogênio, na quantidade de gases por eles gerados e conseqüentemente nos valores de temperatura da chama de combustão alcançada durante a síntese, o que vai interferir diretamente na morfologia e tamanho das partículas e/ou aglomerados formados no produto final (SEKAR & PATIL, 1992; MUTHURAMAN & PATIL, 1996; CAHN & HAASEN, 1983).

A escolha do combustível ideal para a preparação de um pó cerâmico, depende principalmente do custo (valor econômico comercial), mas outros pontos são também importantes tais como a valência, quantidade de agente oxidante e/ou redutor, facilidade de utilização e comercialização. Entre os combustíveis citados anteriormente, a uréia e a glicina podem ser considerados os mais viáveis comercialmente, por apresentar as seguintes vantagens: não precisa ser sintetizados como os demais combustíveis, promove menores temperaturas de chama de combustão devido à menor valência total 6^+ e 9^+ , produz um pequeno 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 (KIMINAMI et al, 2007; COSTA et al, 2007). O resultado é usualmente um produto na forma de partículas finas ou aglomerados altamente friáveis. O material poroso pode ser facilmente desaglomerado para obter um tamanho de partículas pequeno inferior a $45 \mu m$ (325 mesh).

A glicina (NH_2CH_2COOH), 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 uréia por ser um ácido amino de fórmula $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, possui na sua estrutura os mesmos grupos funcionais da glicina, porém o tamanho da cadeia orgânica é menor.

Mannoharan e Patil (1992), sintetizaram partículas de La_2CuO_4 e $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ pelo método de síntese por combustão utilizando como combustível o TFTA (Tetraformol Triazina). A mistura redox foi colocada numa placa de aquecimento a 350°C para obtenção dos pós, os quais foram calcinados a 550°C e 600°C por 30min. O produto da reação apresentou um aspecto volumoso e espumoso e os difratogramas de raios-X mostraram a formação da fase simples. Essa baixa temperatura de calcinação requerida para formação da fase foi atribuída a alta reatividade das partículas do pó. A área superficial do La_2CuO_4 e do $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ foi de $1,7\text{m}^2/\text{g}$ e $3,6\text{m}^2/\text{g}$ respectivamente. O tamanho médio de aglomerado do $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ medido pela técnica de sedimentação foi de $1,7\mu\text{m}$. Através das micrografias obtidas por MET, pode-se observar que as partículas estão muito aglomeradas e o tamanho calculado através das micrografias de $0,3\mu\text{m}$.

Costa et al (2002), em seus trabalhos mostraram que este comportamento depende do sistema a ser preparado e do tipo de precursores utilizados. Em seus trabalhos sobre a avaliação do teor de uréia em excesso na obtenção de ferritas Ni-Zn preparadas por reação de combustão observaram que para teores de uréia em excesso, a liberação dos gases foi menor, dissipando menor quantidade de calor para a atmosfera, o que levou a obtenção em elevados valores da temperatura e do tempo de chama de combustão, favorecendo a obtenção de pós com partículas maiores, com início de pré-sinterização e formação de aglomerados mais densos.

Wu et al (2006) investigaram nanocompósitos de ferrita de Ni-Zn dopada com a sílica gel obtidos pelo processo sol-gel, em seguida foram sintetizados por reação de combustão com diferentes agentes complexantes como glicina, hidrazina e ácido cítrico. Os autores observaram que para todos os combustíveis utilizados houve a formação da fase majoritária do espinélio, sendo que o nanocompósito preparado utilizando glicina apresentou uma maior intensidade dos picos de difração da fase, porém um menor alargamento dos picos quando comparados com os demais combustíveis, resultando em tamanho de cristalito de 34 nm superior ao valor de tamanho de cristalito de 22 e 18 nm para o nanocompósito utilizando hidrazina e ácido cítrico, respectivamente. Maior alargamento indica a característica mais nanométrica do nanocompósito. Segundo Chick et al (1990) citado por Wu et al (2006) devido à pirólise explosiva rápida e a temperatura alta de chama, o combustível glicina produz partículas com maior tamanho de cristalito e maior cristalinidade, deste modo leva a uma intensidade dos picos de difração maior.

4.4. Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas dos materiais podem ser classificadas em *intrínsecas*, aquelas que dependem diretamente da composição química, da estrutura eletrônica dos íons constituintes do cristal e da simetria cristalina da rede; e *extrínsecas*, são aquelas propriedades que não depende apenas da composição química, mas são sensíveis também às condições de processamento. Elas são afetadas por aspectos microestruturais como o tamanho de grão, porosidade, densidade e contorno de grão. Magnetização de saturação (M_s), anisotropia magnetocristalina (K_1), polarização de saturação magnética (J_s), resistividade elétrica da matriz e temperatura de Curie (T_c) são exemplos de propriedades magnéticas intrínsecas; permeabilidade inicial (μ_i), força coerciva (H_c), resistividade elétrica do material e perdas magnéticas exemplificam as propriedades extrínsecas (GAMA, 2003).

As propriedades macroscópicas dos materiais resultam dos momentos magnéticos que estão associados aos elétrons individuais. Cada elétron em um átomo possui momentos magnéticos originados a partir de duas fontes. Uma está relacionada ao movimento orbital ao redor do núcleo; sendo uma carga em movimento, um elétron pode ser considerado um pequeno circuito de corrente, que gera um campo magnético muito pequeno e que apresenta um momento magnético ao longo do seu eixo de rotação. Cada elétron também pode ser considerado como se estivesse girando ao redor de um eixo; o outro momento magnético tem sua origem nessa rotação do elétron e está direcionado ao longo do eixo de rotação. Os momentos magnéticos de spin podem estar apenas em uma direção “para cima” ou em direção antiparalela, “para baixo”. Dessa maneira, cada elétron em um átomo pode ser considerado como se fosse um pequeno ímã que possui momentos magnéticos permanentes do orbital e de spin (REZENDE, 1998).

Quando um átomo ou um íon apresenta vários elétrons fora da última camada completa, seu comportamento magnético é determinado pelas propriedades desses elétrons. Isto se explica pelo fato que numa camada cheia, os elétrons ocupam orbitais com todos os valores de m_l (número quântico magnético) possíveis, positivos e negativos, bem como todos os valores de m_s (número quântico de spin) possíveis. Desta forma, o momentum angular total da camada fechada é nulo, acarretando, portanto, num momento magnético nulo. A maneira pelas quais os elétrons externos ocupam os orbitais para formar o estado fundamental é determinada pelas condições de mínima energia. Tais condições são determinadas pelas regras de Hund, enunciadas da seguinte maneira (REZENDE, 1998).

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

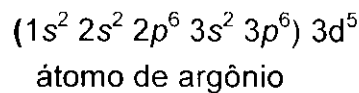
2. Os elétrons ocupam orbitais que resulta no máximo valor de $L = \sum m_l$, consistente com a regra 1 e com o princípio de Pauli.

3. O valor do número quântico de magnitude do momentum angular total é $J = |L - S|$ quando a camada tem menos da metade do número de elétrons

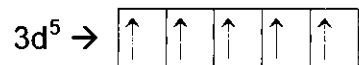
que ela comporta, e $J=|L+S|$ quando tem mais da metade do número de elétrons.

Para calcular o momento magnético de um átomo ou íon isolado, é necessário aplicar a regra de Hund para determinar a configuração do estado fundamental. Deve-se, inicialmente, verificar na distribuição eletrônica destes, a quantidade de elétrons desemparelhados. O momento magnético resultante da associação de dois elétrons emparelhados no mesmo orbital será nulo, uma vez que como consequência da regra de Hund, estes elétrons terão spins invertidos. Dessa forma, para determinar o momento magnético resultante em um átomo ou íon isolado, devem-se considerar apenas os elétrons desemparelhados (REZENDE, 1998).

Como exemplo, será apresentado abaixo, de forma esquemática, a configuração eletrônica para o íon magnético Fe³⁺:

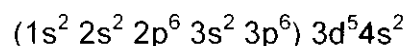


Os orbitais entre parênteses possuem resultante magnética nula, pois os elétrons contidos nestes orbitais estão todos emparelhados. Logo, o momento magnético será originado pelo orbital 3d⁵. Vejamos como fica a distribuição dos elétrons neste orbital (HUHEEY, 1981).

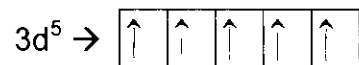


É observada nesta distribuição, a presença de cinco elétrons desemparelhados. Logo, a magnetização de saturação intrínseca será de $5\mu_B$, onde μ_B é a unidade magnética de Bohr, conhecida como magnéton de Bohr (μ_B). No CGS, tem-se que $\mu_B = 0,927 \times 10^{-20} G \cdot cm^3$; no SI, temos $\mu_B = 0,927 \times 10^{-23} A \cdot m^2$.

No caso do íon Mn²⁺, temos:



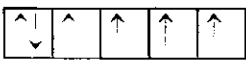
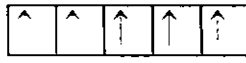

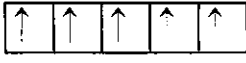
Os elétrons são distribuídos no orbital 3d da seguinte forma:



Nesta distribuição observa-se que cinco elétrons encontram-se desemparelhados. Logo a resultante magnética será $5\mu_B$ (LEE, 1997).

A Tabela 3 abaixo apresenta a distribuição eletrônica de alguns íons importantes, bem como seu respectivo momento magnético.

Tabela 3. Distribuição eletrônica e momento magnético de importantes íons.

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

Para cada átomo individual, os momentos orbitais de alguns pares eletrônicos se cancelam mutuamente; comportamento análogo é observado para os momentos de spin (o momento de spin de um elétron que possui spin para cima irá cancelar o momento de um elétron com spin para baixo). O momento magnético líquido ou global de um átomo é dado pela soma dos momentos magnéticos de cada um de seus elétrons constituintes, incluindo as contribuições tanto orbitais como de spin e levando-se em consideração os cancelamentos de momento. De uma maneira geral, em um elemento onde os átomos possuem camadas e subcamadas preenchidas com elétrons, existe um cancelamento total tanto do momento orbital como do momento de spin, e o efeito global é uma estrutura magneticamente insensível, ou seja, esses materiais não são capazes de serem magnetizados permanentemente.

Entretanto, em um elemento com subníveis internos não totalmente preenchidos, o número de elétrons com spin em um sentido é diferente do número de elétrons com spin contrário, resultando em elementos com um momento magnético global, ou líquido, não nulo (REZENDE, 1998).

Os tipos de magnetismo são o diamagnetismo, o paramagnetismo e o ferromagnetismo; além destes, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo são consideradas subclasses do ferromagnetismo. Dependendo da origem microscópica da magnetização e das interações internas, os materiais são comumente agrupados em uma dessas categorias (CALLISTER, 2002).

Alguns metais do grupo de transição do ferro, tais como o ferro, níquel e cobalto puros ou em ligas com outros elementos, possuem um momento magnético permanente na ausência de campo externo e apresentam magnetizações elevadas e permanentes. Tais conceitos caracterizam o *ferromagnetismo*. Os momentos magnéticos permanentes nos materiais ferromagnéticos são resultantes dos momentos magnéticos dos átomos devidos aos spins dos elétrons. Além disso, existe ainda uma contribuição do momento magnético orbital, a qual é pequena em relação ao momento resultante do spin. Nos materiais ferromagnéticos, o pareamento de interações faz com que os momentos magnéticos de spin líquidos ou globais de átomos adjacentes se alinhem uns com os outros, mesmo na ausência de um campo externo (CALLISTER, 2002).

Alguns materiais cerâmicos também são conhecidos por exibir uma magnetização permanente. Esses materiais denominam-se *ferrimagnéticos*. Macroscopicamente, os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos apresentam características semelhantes; entretanto, a distinção entre esses materiais reside na fonte dos momentos magnéticos líquidos. Os spins dos íons dos materiais ferrimagnéticos tendem a se alinhar na mesma direção, porém em sentidos opostos. Dessa maneira, o momento magnético líquido desses materiais tem sua origem no cancelamento incompleto dos momentos de spin. Uma classe de materiais ferrimagnéticos muito importante tecnologicamente é as ferritas. Este termo foi proposto por Néel (1948) para descrever o magnetismo nas ferritas. As propriedades magnéticas desses

materiais decorrem da existência de íons magnéticos, como Fe, Ni, Co, Mn ou terras raras, na sua estrutura. Sua estrutura complexa origina a distribuição de spins opostos uns aos outros; no entanto, várias de suas propriedades são semelhantes aos materiais ferromagnéticos (CALLISTER, 2002).

Na ionização de um átomo, ao alterar seu número de elétrons, altera seu momento magnético atômico. É possível, a partir do valor experimental da magnetização de saturação, do volume da célula unitária e dos elementos presentes numa certa substância, calcular com quantos “magnétons de Bohr” um determinado átomo está contribuindo. Tomando como exemplo o ferro puro, conclui-se que cada átomo contribui com 2,2 magnétons de Bohr. A partir daí infere-se que existam 2,2 elétrons com spins desemparelhados, num átomo de ferro (CALLISTER, 2002).

A origem do magnetismo em ferritas se deve a presença de elétrons 3d desemparelhados, da ocorrência do mecanismo de supertroca e a não equivalência no número de sítios octaédricos e tetraédricos (CALLISTER, 2002)

Muitos espinélios apresentam comportamento magnético. Os cátions que têm menos de 10 elétrons na última camada d apresentam momento magnético atômico proporcional ao número de spins desemparelhados. Os íons Fe^{3+} e Mn^{2+} , por exemplo, possuem cinco elétrons na camada 3d e, portanto, apresentam momento magnético atômico de cinco magnétons de Bohr. O íon Fe^{2+} possui seis elétrons na camada 3d e, portanto, tem momento magnético atômico de quatro magnétons de Bohr. Já o cátion Zn^{2+} tem dez elétrons na camada 3d, que está assim completa, sendo um cátion não magnético. O ferro metálico apresenta comportamento magnético devido ao seu ferromagnetismo: os momentos magnéticos atômicos dos átomos de ferro são forçados ao paralelismo pela interação positiva da camada de energia de troca de elétrons. O ferrimagnetismo das ferritas espinélio está associado a um desequilíbrio da interação negativa imposta pela existência de um íon oxigênio entre os cátions: os momentos magnéticos atômicos dos íons tendem a alinhar-se antiparalelamente, mas como cada íon oxigênio está cercado por três cátions, um no sítio A e dois nos sítios B, é impossível haver acoplamento

antiparalelo com todos eles. As ferritas Mn-Zn comerciais são chamadas de ferritas mistas, tanto pela composição quanto pela cristalografia, e há divergências na literatura quanto à distribuição dos íons de manganês e de ferro nos sítios A e B (CHANDANA et al, 2002).

A temperatura de Curie é um indicador indireto dos valores da interação de supertroca presentes num material: ela indica a intensidade de energia térmica necessária para vencer as energias de supertroca. A energia de supertroca não depende dos valores dos momentos magnéticos atômicos dos íons envolvidos, mas sim das interações BB e AB. Por outro lado, o valor da saturação magnética de uma ferrita, a zero Kelvin, dependerá dos momentos magnéticos atômicos dos íons, dos sítios que eles ocupam e também dos sinais das interações BB e AB (GAMA, 2003).

A magnetita, por outro lado, é um espinélio do tipo inverso: tem um íon Fe^{3+} no sítio A e, nos sítios B, tem um íon Fe^{3+} e um Fe^{2+} . Dada à predominância da interação negativa AB, os momentos dos íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos (tipo A) alinham-se antiparalelamente aos momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} dos sítios octaédricos. Os momentos magnéticos atômicos dos íons Fe^{3+} se cancelam e deixam como momento magnético total igual à soma dos momentos dos íons Fe^{2+} nos sítios octaédricos (GAMA, 2003). No caso da ferrita de manganês, que é um espinélio normal os íons de Mn^{2+} são os responsáveis pela magnetização total da rede, visto que os momentos magnéticos dos íons de Fe^{3+} se cancelam. Quando introduzimos nesta estrutura íons de um metal divalente tipo os íons de Zn^{2+} , este força um número igual de íons Fe^{3+} a saírem do sítio tetraédrico para o octaédrico (UPADHYAY et al, 2001), resultando assim em um aumento intrínseco na magnetização total da rede. Assim, pode-se alterar a magnetização espontânea nas ferritas de manganês através da adição de íons de zinco, pois se sabe que os íons de zinco têm energia preferencial pelos sítios tetraédricos, diminuindo a magnetização deste sítio e deslocando os íons Fe^{3+} para o sítio octaédrico (McCURRIE, 1994).

Qualquer material ferrimagnético que está à temperatura abaixo da temperatura de Curie é composto por regiões de volume pequeno, que

possuem um alinhamento em uma mesma direção de todos os dipolos magnéticos. Estas regiões são denominadas domínios magnéticos. Muitas propriedades magnéticas dos materiais ferrimagnéticos são decorrentes do rearranjo dos domínios magnéticos, que são afetados pelo movimento das paredes de domínios magnéticos, sendo este o mecanismo atuante e principal no processo de magnetização (ARAI & ISHIYAMA, 1994).

Os contornos entre domínios com diferentes direções de magnetização são denominados paredes de domínios e possuem espessura finita. A facilidade para a movimentação das paredes de domínios está associada à espessura e à energia da parede de domínio. O tamanho médio dos domínios varia de alguns microns a milímetros, portanto em um material policristalino, cada grão contém vários domínios, cada um com sua própria orientação (CHIH-WEN, 1986; LUBORSKY & LIVINGSTON, 1996). Estes domínios são formados pelo processo de nucleação dos grãos, devido o processo de difusão via estado sólido ou líquido e seu crescimento e uniformidade dependem do controle das variáveis de processamento (tais como, tempo, temperatura de sinterização e atmosfera). Além do mais, a forma e tamanho dos domínios dependem dos domínios vizinhos (COSTA, 2002).

Os domínios magnéticos formados dependem do campo externo aplicado que são submetidos os materiais ferrimagnéticos. À medida que um campo magnético externo é aplicado, domínios com vetores de magnetização orientados na direção do campo crescem em função dos domínios que possuem orientações de magnetizações desfavoráveis. Com o aumento do campo externo, as paredes de domínios tendem a deslocar-se, desaparecendo totalmente quando o material é saturado (CALLISTER, 2002).

4.5. Morfologia e Microestrutura

A microestrutura pode ser considerada como um meio onde todas as propriedades se manifestam, ou seja, as propriedades magnéticas e elétricas estão diretamente relacionadas com a microestrutura do material, a qual

depende diretamente das condições de processamento e da característica morfológica dos pós utilizados. Portanto, tanto nas ferritas como em outros materiais cerâmicos, a morfologia, microestrutura e as propriedades não devem ser discutidas separadamente. Desta forma, faz-se necessário compreender melhor esta relação (COSTA, 2002). Então, o conhecimento da formação e identificação das fases cristalinas, o tamanho de partícula, o tipo, a distribuição e tamanho de aglomerados, tamanho e distribuição de poros interpartículas, a segregação de cátions para a região de contorno de grão, a presença de poros inter e intragranulares e de impurezas precipitadas são de fundamental importância para se entender e melhorar as propriedades magnéticas e elétricas desses materiais. Como um produto cerâmico, as ferritas são extremamente sensíveis às condições de processamento, sendo necessário um melhor controle sobre todas as etapas de produção para garantir a qualidade do produto final (BUENO et al, 1997).

As propriedades magnéticas extrínsecas das ferritas, tais como permeabilidade, coercividade, perdas magnéticas, dependem fortemente da morfologia dos pós de origem e da microestrutura do produto final, ou seja, do contorno de grão, do seu tamanho médio e de sua porosidade. A microestrutura pode ser controlada pela variação no processamento, isto é, preparação do pó, calcinação, moagem e condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) (COSTA, 2002).

A seguir foi feita uma revisão dos principais efeitos do processamento sob a morfologia, microestrutura e parâmetros magnéticos de algumas ferritas obtidas por diferentes métodos de síntese.

Thakur e Singh (2003) sintetizaram nanopartículas de ferrita Mn-Zn de composição $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ pelo método citrato precursor. Os reagentes químicos utilizados para obtenção da ferrita Mn-Zn foram pesados nas proporções estequiométricas. A mistura precursora foi calcinada em um forno por 2h a 500°C a uma taxa de 250°/h para obtenção dos pós de ferrita, o qual foi misturado com 2% de P.V.A. e prensado na forma de pellets com 1,30 cm de diâmetro e 0,15 cm de espessura sob pressão de 10 tons e também na

forma de toróides com 1,60 cm de diâmetro externo, 0,95 cm de diâmetro interno e 0,23 cm de espessura sob pressão de 5 tons. Estas amostras foram sinterizadas em atmosfera de ar a 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C a uma taxa de aquecimento de 250°C/h. Os resultados de difração de raios-X mostraram que todas as amostras apresentaram a fase única do espinélio. Com relação a resistividade os resultados mostraram que esta diminuiu de 90×10^6 ohm-cm para 19×10^6 ohm-cm com o aumento da temperatura de 100 para 1200°C, indicando que estas ferritas podem ser aplicadas em alta frequência onde perdas por correntes parasitas são baixas. A magnetização de saturação aumentou de 475 para 650 ($4\pi M_s$), para um aumento de temperatura de 900°C para 1200°C e, então diminuiu. Este comportamento da magnetização de saturação foi explicado através da distribuição de cátions na rede da ferrita Mn-Zn. Sawazky et al (1969), mostraram que uma estrutura de spin inclinado está presente na ferrita $MnFe_2O_4$ quando o angulo Y-K for igual a 48°. Com a presença de Zn^{2+} para a formação da ferrita Mn-Zn, em temperaturas de sinterização acima de 1200°C, o íon Zn^{2+} (diamagnético por natureza) e de elevada energia preferencial pelos sítios tetraédricos (CULLITY, 1972), irá se deslocar para os sítios octaédricos. Esta mudança de posição cristalográfica irá alterar a magnetização intrínseca da rede, visto que o Zn^{2+} força os íons Fe^{3+} nos sítios octaédricos a se deslocarem para os sítios tetraédricos, contribuindo para um aumento efetivo da magnetização intrínseca da rede do espinélio aleatório. Desta forma, os autores reportaram que a magnetização de saturação aumentou, por consequência da mudança na inclinação do angulo, nos sítios B, que diminuiu devido à presença dos íons Zn^{2+} . O aumento observado na magnetização de saturação, com o aumento na temperatura de sinterização, implicou que a ordem dos spins mudou gradualmente do tipo Yafet-kittel para o tipo Neel. A magnetização de saturação encontrada em amostras sinterizadas pela técnica do citrato precursor foi alta quando comparada com os valores de magnetização obtidos em amostras provenientes de outros métodos de síntese. Isto foi justificado, pelo fato da técnica do citrato precursor permitir a formação de um produto final com

microestrutura de tamanho de grão uniforme, com alta densidade de íons magnéticos e baixa porosidade.

Silva e seus colaboradores (2006) sintetizaram ferritas de Ni-Zn dopadas com cromo por reação de combustão e estudaram o efeito do cromo sobre as características morfológicas e magnéticas dos pós. A composição nominal dos pós de ferrita foi $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Cr_xO_4$ ($x = 0,10; 0,20$ e $0,25$ mols de Cr^{3+}). Os resultados de raios-X obtidos mostraram que todas as composições desses pós apresentaram apenas a formação da fase cristalina do espinélio inverso da ferrita Ni-Zn-Cr e verificou-se ainda, que o aumento do teor de cromo no sistema ocasionou uma crescente elevação na intensidade dos picos característicos da fase ferrita Ni-Zn-Cr, indicando, assim, que os pós tornam-se mais cristalinos à medida que o teor de cromo foi aumentado no sistema. O tamanho de cristalito foi de 21, 23 e 26 nm para os sistemas com 0,10; 0,20 e 0,25 mols de Cr respectivamente, indicando que houve um aumento no tamanho de cristalito com o aumento do teor de cromo no sistema. As curvas de histerese indicaram que todos os pós do sistema ferrita Ni-Zn-Cr apresentaram ciclo estreito, com comportamento de material bastante mole (fácil magnetização e desmagnetização). O efeito da adição do cromo no sistema causou um leve aumento da magnetização de saturação, de 40, 40 e 41 emu/g para os sistemas com 0,10; 0,20 e 0,25 mol de cromo. Porém foi observado que, à medida que se aumentou o teor de cromo na rede houve uma redução considerável no campo coercivo (de 30 para 11kOe), com o valor desta redução em torno de 64%. Além do mais, foi observado que a elevação da concentração de cromo nos pós de ferrita Ni-Zn, diminuiu a área das curvas de histerese em 76% quando consideramos um aumento de 0,1 mol de cromo e em 19% quando consideramos um aumento de 0,25 mol de cromo no sistema. Isto mostrou que o cromo na rede da ferrita Ni-Zn reduziu as perdas magnéticas consideravelmente. Os autores concluíram que o aumento do tamanho de cristalito, por consequência do aumento do cromo na rede foi o parâmetro responsável pela melhoria nos parâmetros magnéticos, visto que maior tamanho de partícula e/ou tamanho de cristalito contribui para um aumento na área de domínio magnético, diminuindo a área de contorno e

conseqüentemente sendo necessário menor energia externa (campo externo aplicado) para o spin rotacionar e vencer estas barreiras impostas pelo contorno de grão, aumentando assim, a magnetização de saturação e diminuindo o campo coercitivo.

Lázaro-Colán et al (2006), fizeram um estudo do efeito da temperatura e da pressão de oxigênio da sinterização nas perdas magnéticas de ferritas Mn-Zn. A matéria prima utilizada foi uma massa importada da China, a qual foi compactada em corpos de prova na forma de anéis e sinterizada em forno tipo batch, controlando a temperatura e a atmosfera. Três ciclos de sinterização foram realizados. A temperatura média do forno, no patamar de sinterização, foi de 1290°C. Cada ciclo teve uma pressão de oxigênio do patamar diferente, a primeira estabelecida como sendo um valor A, a segunda o dobro, 2A, e a terceira o triplo da pressão de referência, 3A. Como os corpos de prova toroidais ficaram acondicionados em seis bandejas diferentes no interior do forno, e como entre cada bandeja existiu uma variação de temperatura, foi controlado a temperatura em cada bandeja usando um anel cerâmico (PTCR). A matéria prima foi analisada no material sinterizado, utilizando o software de microanálise do microscópio eletrônico de varredura JEOL e o resultado da análise química foi representado na forma estequiométrica como sendo $Mn_{0,74}Zn_{0,21}Fe_{2,05}O_4$. De acordo com os resultados obtidos pela análise termomagnética, a estrutura cristalina e/ou a composição química do pó antes da sinterização devem ter sido muito heterogêneos pois a curva não mostrou uma transição nítida que seria esperada num material homogêneo, que foi vista nas curvas das amostras sinterizadas. Nessas curvas foi mostrado que quanto menor o teor de oxigênio da atmosfera, mais nítida é a existência de região de temperatura de Curie mais alta. Os anéis cerâmicos utilizados para medir a temperatura nas bandejas mostraram que a temperatura na 1ª, 2ª, 3ª, 4ª, 5ª e 6ª bandejas foram de 1376°C, 1379°C, 1373°C, 1369°C, 1345°C e 1294°C, respectivamente. A densidade dos anéis de ferrita foi obtida e os resultados mostraram que esta tem boa relação com as temperaturas PTCR e nenhuma dependência com a porcentagem de oxigênio da atmosfera. A densidade aumentou à medida que a temperatura foi aumentando entre as bandejas (da

inferior para a superior). Os menores valores foram obtidos para a maior pressão de oxigênio (3A% O₂). Os melhores valores da permeabilidade inicial foram obtidos com a menor pressão de oxigênio. Os dados de perdas magnéticas medidos, mostraram que os melhores valores estão na faixa prevista pelo fabricante da matéria prima, com perdas menores que 730 mW/cm³. Já considerando os resultados obtidos para uma mesma bandeja, as menores perdas obtidas oscilam entre os menores valores de pressão de oxigênio (A% O₂ e 2A% O₂). Há uma tendência de aumento da permeabilidade e redução das perdas com a diminuição da temperatura PTCR, para a sinterização com o menor teor de oxigênio. Foi analisado também o teor de Fe²⁺ de três amostras da bandeja 2 e três amostras da bandeja 5, cada bandeja com 3 sinterizações com porcentagens de oxigênio diferentes. Os resultados mostraram que a redução do teor de oxigênio da atmosfera resultou em teores maiores de Fe²⁺. A temperatura de sinterização pouco afetou o teor de Fe²⁺.

Costa e seus colaboradores (2007), sintetizaram nanopós de ferrita Ni-Zn dopados com samário, de composição nominal Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Sm_xO₄ (x = 0.0, 0.05, e 0,1 mol), pelo método de síntese por combustão, utilizando uréia como combustível. O comportamento da temperatura e do tempo da chama de combustão com o aumento da concentração de samário foi investigado e foi observado que a temperatura diminuiu e que o tempo de chama aumentou com o aumento da quantidade de samário na ferrita Ni-Zn. A temperatura e o tempo de chama de combustão dos pós de ferrita Ni-Zn para 0.0, 0.05 e 0.1 mols de samário foi de 578°C e 9s, 487°C e 12s e 427°C e 19s, respectivamente. Os resultados obtidos através de difração de raios-X indicaram a formação da fase cristalina da ferrita Ni-Zn e a presença de segunda fase hematita. O aumento do conteúdo de samário no sistema causou uma diminuição da intensidade dos picos característicos da ferrita Ni-Zn indicando que a adição deste dopante diminuiu a cristalinidade da fase ferrita Ni-Zn. Isto foi atribuído ao fato de que altas concentrações de samário no sistema reduziram a temperatura da chama de combustão, a qual afeta diretamente a formação e a cristalinidade da fase, revelando a influência das características intrínsecas de cada sistema na

temperatura e no tempo de combustão. A área superficial calculada por BET foi de 64.8, 55.8 e 64 m²/g e o tamanho de partícula foi de 18, 20 e 18 nm para 0.0, 0.05 e 0.1 mol de samário, respectivamente. Estes resultados indicaram que o aumento da quantidade de samário não afetou significativamente a área superficial e o tamanho de partícula, principalmente quando comparado o sistema contendo 0.0 e 0.1 mols de samário. O tamanho de cristalito, 11 nm, foi determinado apenas para os pós do sistema sem samário. Para os outros sistemas com samário, o tamanho de cristalito não pode ser determinado devido a sua baixa cristalinidade, visível nos difratogramas de raios-X. Esta baixa cristalinidade dos pós dopados com samário foi atribuída à baixa temperatura proporcionada pela alta concentração de samário no sistema. As micrografias obtidas por MEV, revelaram que as partículas do sistema da ferrita Ni-Zn sem samário e com 0.05 e 0.1 mol de samário foram muito pequenas, levando a formação de aglomerados moles de partículas nanométricas em todos os sistemas estudados. O aumento da concentração de samário, aumentou o grau de aglomeração. Todos os pós da ferrita Ni-Zn-Sm obtidos neste estudo apresentaram ciclo de histerese estreito, indicando a formação de um material magnético com comportamento bastante mole (fácil magnetização e desmagnetização). O aumento da concentração de samário não influenciou significativamente a área da curva de histerese, mas causou uma redução do campo coercivo e da magnetização de saturação. Os valores da magnetização de saturação e do campo coercivo para o sistema sem samário e para os dopados com 0.05 e 0.1 mols de samário foram de 40emu/g e 99 Oe; 34emu/g e 90 Oe e 24emu/g e 83 Oe, respectivamente. De acordo com os autores e com a literatura citada por eles, a substituição do ferro pelo samário, diminui a magnetização desses materiais. Por outro lado, embora o samário diminua a magnetização de saturação, o aumento no conteúdo de samário nos pós de ferrita Ni-Zn diminui ligeiramente a área das curvas de histerese, indicando desta forma uma perda magnética. De acordo com Yang et al (2004), a direção de magnetização nas nanopartículas de ferrita não é fixa, mas apresenta variações irregulares. Estes autores reportaram que esta ação desordenada causa facilmente o fenômeno do superparamagnetismo. O tamanho crítico para

ocorrer o superparamagnetismo nas nanopartículas das ferritas está entre 10 e 12 nm; desta forma, ferritas que possuem nanocristais maiores que 12nm não apresentam comportamento superparamagnético. Segundo os autores, todas as partículas com tamanho entre 10-12nm não apresentam efeito superparamagnético e desta forma não é possível determinar suas curvas de histerese. Porém os resultados obtidos neste trabalho, demonstraram que isto é possível, ou seja, obter curvas de histerese em sistemas com tamanho de cristal entre 11-12nm.

A avaliação do contorno de grão nas ferritas é importante, pois é por meio do controle da espessura e tamanho de contornos de grãos que é possível controlar os mecanismos de perdas (perdas por histerese e parasita) e a alta permeabilidade. O tamanho, a porosidade e a fase de fronteira do grão (contorno de grão) influenciam também a estrutura do domínio, largura da parede de domínios e mobilidade dessas paredes (BUENO et al, 1997; ISHINO & NARUMIYA, 1987). A distribuição do tamanho médio do grão, também influencia as propriedades magnéticas das ferritas, pois as estruturas de domínio e o processo de magnetização dependem do tamanho das partículas. Se o seu tamanho é suficientemente grande e contém diversos domínios magnéticos, a magnetização ocorrerá pela movimentação das paredes de domínio magnético e pela rotação do mesmo. Se o tamanho é diminuído de tal forma até conter apenas um domínio magnético, conseqüentemente a coercividade aumenta. Diminuindo ainda mais o tamanho, a uma temperatura específica, a energia térmica se torna maior do que a energia anisotrópica e na presença de um campo aplicado, uma magnetização global é observada, mas não apresenta uma histerese magnética, tendo sido esse comportamento denominado de superparamagnetismo (MANDAL et al, 2001).

Mathur et al (2007), prepararam pós de ferrita Mn-Zn de composição $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ pelo método da co-precipitação, para estudar o efeito das nanopartículas nas propriedades magnéticas da ferrita Mn-Zn. O material foi calcinado em um forno por 15 h a 100°C a uma taxa de aquecimento de 100°C/h para obtenção dos pós de ferrita. As amostras foram sinterizadas em atmosfera de ar a 500, 600, 700, 800 e 900°C a uma taxa de aquecimento de

100°C/h por 15h. Os difratogramas de raios-X, obtidos dos pós depois de sinterizados a 500, 700 e 900°C, mostraram claramente a formação da fase única do espinélio misto da ferrita Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe₂O₄, até mesmo na temperatura de 500°C. Os parâmetros de rede calculados para as amostras após sinterização foi de a = 8.329, 8.322, 8.317, 8.310 e 8.303Å respectivamente. Isto mostrou que o aumento da temperatura de sinterização diminui levemente o parâmetro de rede. Os fatores que mais contribui para a diminuição do parâmetro de rede com a elevação da temperatura de sinterização foi o crescimento de grãos e a distribuição de cátions na rede do espinélio aleatório. A sinterização das ferritas Mn-Zn em atmosfera de ar, conduz facilmente a oxidação do Mn²⁺ para Mn³⁺ o que pode levar a uma distorção Jahn-Teller, ao redor do Mn³⁺ no sítio octaédrico, e portanto a contração dos parâmetros de rede. O aumento da temperatura de 500 para 900°C, acarretou a formação de nanocristalitos, com diâmetro médio na faixa de 19,3 a 36,4 nm, obtidos através de difração de raios-X. Por microscopia eletrônica de varredura também foram calculados os diâmetros médios das nanopartículas que foi na faixa de 30-50 nm, evidenciando um aumento no tamanho de partícula com o aumento da temperatura de sinterização. As curvas de histerese mostraram que houve um aumento na magnetização de saturação específica com o aumento da temperatura de sinterização, mostrando uma correlação entre a magnetização de saturação e o diâmetro médio dos nanocristais. Portanto houve um aumento na magnetização de saturação (de 32,5 para 43 emu/g) com o aumento do diâmetro médio dos cristalitos (de 19,3 para 36,4 nm). Este resultado é atribuído aos efeitos de superfície, que aparecem como um resultado do tamanho finito das nanopartículas, a qual leva a uma não-colinearidade dos momentos magnéticos na superfície das partículas. Os efeitos são mais intensos quando o tamanho médio das nanopartículas são menores e a relação superfície/volume é aumentada. Com relação ao campo coercivo, este aumentou (de 31 para 41,5 Oe) com o aumento do diâmetro médio (de 19,3 para 25,8) dos nanocristais até um valor de diâmetro crítico que foi de D = 25,8 nm. A partir deste ponto o campo diminuiu (de 41,5 para 33 Oe) para diâmetros médio dos cristalitos de 25,8 e 36,4. Este comportamento

observado foi devido à estrutura magnética que corresponde a uma configuração de domínio simples e de domínio múltiplo dos cristalitos, respectivamente. No caso de um conjunto de domínios consistindo de partículas e/ou cristais magnéticos, existe uma faixa de dimensões, a partir das quais, as partículas e/ou cristais não apresentam comportamento superparamagnético com um campo externo aplicado. Contudo, pode haver flutuações na magnetização ao longo de eixos de magnetização devido a ativação térmica e a existência de uma distribuição de tamanho no sistema real. Alguns autores mostraram que o campo coercivo de um conjunto de partículas e/ou cristais aumenta com a diminuição do diâmetro até um valor máximo chamado de diâmetro crítico, e então diminui para zero na área de histerese, levando a um comportamento superparamagnético (KODAMA et al, 1996; CAIZER, 2002; ALBUQUERQUE et al, 1999; MOLLARD et al, 1977; KNELLER & LUBORSKY, 1963; COSTA, 2002; COSTA et al, 2007).

A permeabilidade das ferritas Mn-Zn possui uma relação diretamente proporcional ao tamanho médio dos grãos e/ou partículas. Quanto menor o tamanho médio dos grãos e/ou partículas, menor é a permeabilidade, pois os contornos de grão e/ou contornos de interfaces impedem a movimentação das paredes magnéticas, porém a resistividade é aumentada devido a um maior volume de barreiras, contornos de grãos e/ou contornos de interfaces, imposta a corrente elétrica, conseqüentemente as perdas por correntes parasitas, importante à medida que a frequência de trabalho aumenta, diminuem enquanto que as perdas por histerese aumentam. Em uma visão geral, o quadro que se apresenta é de grãos e/ou partículas condutivos cercados por regiões de contorno de grão e/ou de interfaces não condutivos. O crescimento de grãos e/ou de partículas descontínuos, que freqüentemente ocorre na sinterização de ferritas Mn-Zn, degrada substancialmente as propriedades magnéticas, pois geram grãos e/ou partículas grandes e não homogêneos com porosidade intragranular e/ou interpartícula, fazendo com que as ferritas sejam mais susceptíveis a correntes parasitas e provocam um aumento nas perdas de energia em altas frequências (UREK & DROFENIK, 1996).

A porosidade afeta a indução de forma negativa, pois dilui a força magnética efetiva pelo aumento do campo de desmagnetização nestas ferritas. A porosidade intragranular e/ou interpartícula também afeta a permeabilidade pela formação de barreiras ao livre movimento das paredes magnéticas, sendo que quanto maior a mobilidade dessas paredes, maior a permeabilidade do material.

A presença de fases secundárias que apresentam valores menores de indução magnética do que a fase primária, por exemplo, a presença da fase MnFe₂O₄ nas ferritas de Mn-Zn, afetam os valores de indução. Além disso, a presença desta fase reduz a permeabilidade pela modificação da taxa de difusão dos íons Fe²⁺/Fe³⁺, sendo que quanto maior a concentração de íons de Fe²⁺, maior é a permeabilidade. Porém quanto maior a concentração de íons Fe²⁺, maior é a condutividade do material, devido ao aumento dos saltos eletrônicos, aumentando assim as perdas (BUENO & NÓBREGA, 1999).

Para um aprimoramento das propriedades elétricas e magnéticas e diminuir as perdas das ferritas de Mn-Zn, dopantes podem ser empregados. A adição de impurezas (dopantes) produz mudanças nas propriedades magnéticas e elétricas, e o conhecimento dessas mudanças fornece informações do tipo e quantidade de impurezas necessárias para se obter ferritas de alta qualidade para algumas aplicações particulares (COSTA, 2002).

4.6. Classificação dos Materiais Magnéticos

Do ponto de vista de aplicações, os materiais magnéticos podem ser idealmente classificados em *moles* ou *duros*. Mole significa fácil de ser magnetizado ou desmagnetizado. Duro significa que ele permanece magnético ou é um ímã permanente. 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, como ilustra a Figura 2. Um material magnético mole opera na presença de um campo magnético. Este

comportamento é útil em aplicações que envolvem mudanças contínuas na direção de magnetização. Geradores, motores elétricos e transformadores têm eficiência maior se a magnetização não permanece depois que o campo cai à zero. Para estas aplicações são necessários materiais magnéticos moles de baixa remanência, tais como ferro puro, aço ao silício, superliga e ferritas cúbicas do tipo espinélio (PADILHA, 1997).

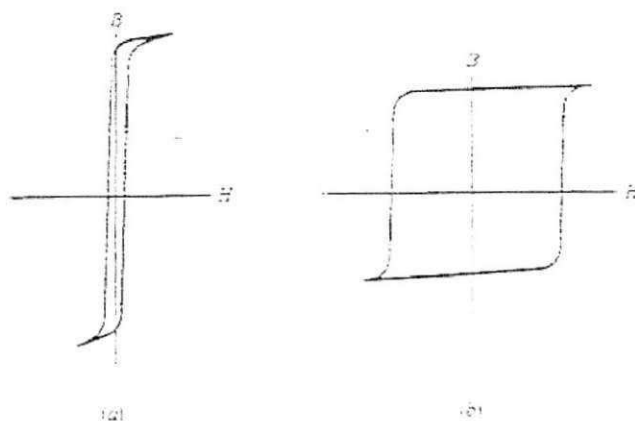


Figura 2. Curvas de histerese magnética para a) materiais magnéticos moles e b) duros (Fonte: PADILHA, 1997).

A magnetização das ferritas é suficientemente alta para ter um valor comercial, porém sua saturação magnética não é tão elevada como a produzida por materiais ferromagnéticos. As ferritas têm estrutura de domínios e curvas de histerese parecidas com a dos materiais ferromagnéticos. Como estes, as ferritas também são classificadas quanto ao seu desempenho magnético em *moles* e *duras*.

Ferritas magneticamente moles. Tem a composição $MO-Fe_2O_3$ ($M = Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}$) com estrutura de espinélio inverso, uma variação da estrutura cristalina do mineral espinélio ($MgO-Al_2O_3$). Apresentam magnetização de saturação elevadas, porém menor que nos materiais ferromagnéticos. Deve-se destacar sua alta resistividade elétrica sendo praticamente isolantes. Isto motiva baixas perdas de energia por correntes parasitas, fator importante, por exemplo, em aplicações a altas frequências. Suas aplicações mais importantes são em transformadores e indutores de baixa energia, núcleos de memória,

cabeças de gravação, aparelhos audiovisuais, transformadores de linhas ou bobinas de convergência para televisão. As ferritas mais utilizadas para estas aplicações são a ferrita de Ni-Zn e Mn-Zn.

Ferritas magneticamente duras. Sua fórmula geral é $MO \cdot 6Fe_2O_3$ ($M = Ba^{2+}, Sr^{2+}$) com estrutura cristalina hexagonal. Estes materiais apresentam uma grande coercividade e uma elevada anisotropia magnetocristalina. Encontra aplicações em geradores, motores, aplicações eletrônicas tais como ímã para auriculares e sinal de telefones e receptores, dispositivos de retenção de portas, lacre e lingüeta ou em foguetes. A ferrita mais utilizada para estas aplicações é a ferrita hexagonal de $BaO \cdot 6Fe_2O_3$.

4.7. Materiais Magnéticos Moles (Soft)

Os materiais magnéticos moles são facilmente magnetizáveis e desmagnetizáveis apresentando curvas de histerese de aparência estreita com baixos campos coercivos e alta saturação, como ilustra a Figura 3, e tendo portanto altas permeabilidades magnéticas μ . 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, são necessárias baixas constantes de anisotropia e de magnetoestricção. O uso destes materiais está centrado em núcleos para transformadores, motores, geradores, equipamentos de comunicação de alta sensibilidade, etc.

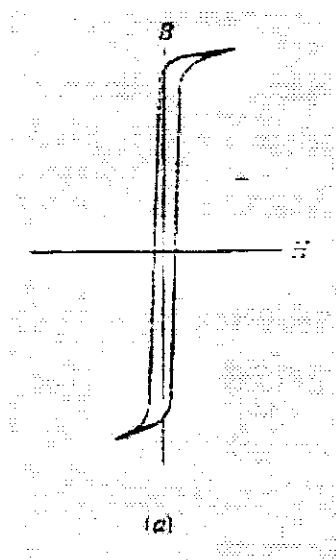


Figura 3. Curva de histerese magnética para materiais magnéticos moles (Fonte: PADILHA 1997).

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

- ❖ Perdas por histerese: é devida à 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, deslocamentos, etc, que atuam como barreiras que impedem o deslocamento das paredes de domínios durante o ciclo de magnetização, incrementando as perdas de energia por histerese. A área delimitada pela curva de histerese é uma medida da energia perdida devida à histerese magnética.
- ❖ Perdas por correntes parasitas: são correntes induzidas por variações no fluxo magnético, e se podem reduzir com um aumento da resistividade do material. Isto se consegue, por exemplo, adicionando 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 a seguinte.

4.8. Materiais Absorvedores

O aumento na demanda por materiais absorvedores de radiações eletromagnéticas (MARE) tem se constituído em uma importante atividade de pesquisa nestas últimas décadas, impulsionadas principalmente por aplicações nas áreas militar e civil. Este interesse especial nesta área de pesquisa tem sido devido às crescentes exigências das legislações governamentais no controle de níveis de radiação eletromagnética espúria emitida por equipamentos eletrônicos, das normas industriais de compatibilidade e interferência eletromagnética, envolvendo as indústrias de equipamentos eletro-eletrônicos e de telecomunicações, bem como a demanda da sociedade na confiabilidade de equipamentos eletrônicos (GAMA & REZENDE, 2006).

De maneira simplificada pode-se dizer que os materiais absorvedores de radiação (*Radar Absorbing Materials*-RAM) promovem a troca de energia da radiação eletromagnética pela energia térmica, devido às características intrínsecas de determinados componentes, podendo-se citar alguns tipos de materiais carbonosos, polímeros condutores e ferritas. Esses materiais, quando atingidos por uma onda eletromagnética, têm a estrutura molecular excitada e a energia incidente é convertida em calor (INTERAVIA, 1998). Exemplos de uso bem sucedido desses materiais podem ser encontrados na aeronáutica clássica, na blindagem eletromagnética de instrumentos de aeronaves (STONIER, 1991; e INTERNATIONAL ENCYCLOPAEDIA OF COMPOSITES, 1991), na fabricação de artefatos utilizados na área de telecomunicações, podendo-se citar a proteção eletromagnética em edifícios e câmaras anecóicas, devido à interferência de sinais em geral, em sistemas de cabeamento de controle de ruídos espúrios e em programas de vigilância; na indústria de eletroeletrônicos, na segurança de fornos de microondas; e no monitoramento inteligente de camuflagem e na blindagem de equipamentos utilizados na área médica (JAFELICCI JR., 1997).

Os RAM podem ser divididos em materiais que absorvem os campos magnético e elétrico e a combinação de ambos, denominados materiais absorvedores. Um critério para a seleção de um material absorvedor é, em especial, a localização da região natural de ressonância magnética dos aditivos

a ele incorporados, por exemplo, as ferritas (INTERNATIONAL ENCYCLOPAEDIA OF COMPOSITES, 1991; UFIMTSEV, 1996; HIPPEL, 1954; SATTAR, 1996). A eficiência na absorção do sinal emitido por uma determinada fonte pode ser avaliada pela atenuação da reflexão da radiação, promovida pelo material ou objeto em questão. A medida considera não só a influência do material, mas também a geometria do objeto, denominada de RCS (*Radar Cross Section*), utilizada para descrever o tamanho virtual do objeto detectado pelo receptor de sinal na faixa de frequência do emissor de ondas (HALLIDAY & RESNICK, 1984). A transparência ou a reflexão de uma estrutura submetida a uma determinada radiação incidente são funções não apenas da geometria da peça, mas também das propriedades do material, particularmente de suas propriedades dielétricas ϵ (a permissividade, também chamada de constante dielétrica) e de suas propriedades magnéticas μ (a permeabilidade magnética) (AFSAR et al., 1986; EMERSON, 1973). Sendo assim, alguns materiais podem ser usados para absorver alta porcentagem da radiação incidente ou para atenuar parte dela ou, ainda, serem transparentes a essa radiação. As duas categorias de absorvedores (dielétricos e magnéticos) podem ser obtidas por:

- absorvedores dielétricos: a partir da adição de pequenas partículas de carbono, grafite ou partículas de metal pulverizadas em uma matriz polimérica;
- e;
- absorvedores magnéticos: pela adição de aditivos com características magnéticas, por exemplo, ferritas, conhecendo-se a sua curva de histerese magnética (AFSAR et al, 1986; VERWEY & HELMANN, 1947).

4.8.1. Absorvedores Magnéticos

Os absorvedores magnéticos são constituídos geralmente de polímeros, como: elastômeros à base de poliisopreno, neopreno, nitrilas, silicones e/ou polímeros poliuretânicos, fenólicos ou epoxídicos, os quais são aditados com materiais com características magnéticas, por exemplo, as ferritas. Esses absorvedores podem ter em sua formulação, além da ferrita, partículas de

carbono e/ou polímeros condutores. Pelo controle das propriedades magnéticas e espessura do material, o polímero aditado pode ser projetado para alcançar altos valores de permeabilidade. Isso envolve a seleção apropriada do aditivo, de sua concentração e distribuição na matriz do RAM, de modo a favorecer um alto fator de perda ($\tan \delta$). Os absorvedores magnéticos são, normalmente, menos espessos, apresentando em alguns casos 1/10 da espessura dos absorvedores dielétricos. No entanto, as suas características de absorção são equivalentes às dos absorvedores dielétricos (INTERNATIONAL ENCYCLOPAEDIA OF COMPOSITES, 1991).

4.8.2. Absorvedores Dielétricos

As superfícies dielétricas normalmente utilizadas no setor aeronáutico, como estruturas absorvedoras de radiação, são em plásticos reforçados, como, por exemplo, laminados de compósitos poliméricos com fibras de carbono (INTERNATIONAL ENCYCLOPAEDIA OF COMPOSITES, 1991). A quantidade de radiação refletida de uma estrutura de plástico reforçado por fibras é função da constante dielétrica dos materiais na superfície. Uma estrutura projetada para absorver energia eletromagnética na faixa de 2 a 20 GHz deve apresentar uma constante dielétrica efetiva em torno do valor unitário. Isso é possível pela incorporação de aditivos específicos ao uso do absorvedor. Uma estrutura com espessura adequada pode ser projetada com características de transmissão máxima pela seleção das constantes dielétricas desejadas dos materiais empregados na sua preparação, para uma determinada banda de frequência de utilização. Por exemplo, compósitos poliméricos com fibras de quartzo têm boas propriedades dielétricas para uso em artefatos transparentes à radiação (INTERNATIONAL ENCYCLOPAEDIA OF COMPOSITES, 1991).

4.8.3. Eficiência dos Absorvedores

A eficiência de um material absorvedor ou o quanto um objeto está absorvendo radiação incidente é medida pela densidade de fluxo de energia do

campo espalhado pelo objeto na direção do receptor do radar, comumente chamado de RCS (HALLIDAY & RESNICK, 1984; JOHNSON, 1992; BRUGESS & BERLEKAMP, 1988).

Um transmissor de radar produz um sinal que se propaga em um padrão esférico, sendo a potência do sinal que atinge um objeto proporcional ao tamanho desse objeto e inversamente proporcional à área da esfera. Como essa área é proporcional ao quadrado de seu raio, a potência do sinal do radar que atinge o objeto é inversamente proporcional ao quadrado da distância do objeto ao radar (SKOLNIK, 1970; KNOTT, SCHAEFFER & TULEY, 1985).

Para que haja a detecção do objeto, as ondas do radar devem retornar à antena receptora. Com a finalidade de se obter uma baixa detecção, uma grande porcentagem da energia dos sinais do radar, que atinge o objeto, precisa ser absorvida ou espalhada por sua superfície. A energia que for espalhada deve ser refletida em direções distintas da direção do receptor em que o sinal foi gerado (JOHNSON, 1992; BRUGESS & BERLEKAMP, 1988). O sinal de radiação refletido pelo objeto também se propaga esfericamente. A quantidade de energia que retorna ao radar (o eco do radar) dependerá do tamanho do objeto e de suas características de baixa detecção. Se o objeto possui características de baixa detecção, então o sinal será menor do que realmente é, ou seja, o seu RCS será reduzido (INTERNATIONAL ENCYCLOPAEDIA OF COMPOSITES, 1991).

A radiação que atinge a superfície da estrutura de uma aeronave não é apenas refletida, mas também gera uma onda secundária que se propaga paralelamente à superfície. Essa onda se propaga através da superfície da estrutura até encontrar uma descontinuidade, como uma falha, uma junta ou lâmina pontiaguda e nesse ponto será refletida para fora da estrutura. Ondas que se propagam pela superfície podem contribuir significativamente para o aumento do RCS (SKOLNIK, 1970). No entanto, quando a onda encontra um absorvedor, parte da radiação pode ser dissipada e/ou absorvida dependendo do fator de perda do material (DIAS et al, 2000).

A radiação eletromagnética indesejada é a responsável por um tipo específico de poluição ambiental, conhecido como Interferência

eletromagnética (EMI – *Electromagnetic Interference*). Para que ocorra essa interferência é necessária a presença de um sistema gerador de interferência, um sistema que seja susceptível à interferência gerada e um meio de ligação entre esses dois sistemas. Quando o meio de ligação entre esses dois sistemas é diferente do ar ou do vácuo, como no caso dos cabos de transmissão de energia elétrica, a interferência é do tipo conduzida. Quando o meio de ligação é o ar, gás ou vácuo a interferência é do tipo irradiada. As ondas eletromagnéticas com frequências dentro da faixa de microondas, 1 – 30 GHz são utilizadas em sistemas de comunicações por satélites, radares, aparelhos científicos, industriais e eletrodomésticos (GAMA; REZENDE, 2006).

Estes materiais absorvedores podem ser utilizados para diferentes faixas de frequências. As frequências eletromagnéticas são classificadas em bandas de energia. A banda C (2- 4 GHz), a banda S (4 – 8 GHz) e a banda X (8- 12 GHz) (MACÊDO, 2006) de acordo com o espectro de energia na região das microondas.

A Banda C é uma faixa de frequência utilizada nas comunicações com satélites que tem as seguintes características :

- Espectro de frequência segundo o IEEE: 3.9GHz até 6.2 GHz.
- Espectro de frequência comercial utilizado: 3.7GHz até 6.425GHz.

É utilizado um sinal de frequência 6GHz para comunicação no sentido Terra -> satélite; e 4GHz no sentido satélite -> Terra.

A Banda S engloba frequências que vão de 2,0 to 4,0 GHz, encobrendo as frequências de UHF e de SHF até a 3,0 GHz. Fazem parte do grupo de ondas denominadas de microondas do espectro eletromagnético. A Banda S é utilizada pelos radares meteorológicos e por alguns satélites de comunicação. Os satélites CBERS-1 e CBERS-2 fazem parte do Sistema Brasileiro de Coleta de Dados Ambientais, utilizam a Banda S, como uma das frequências de transmissão de dados. A sigla CBERS significa: China-Brazil Earth-Resources Satellite. A ANATEL, Agência Nacional de Telecomunicações é a responsável pela normalização da Banda S (WIKIPÉDIA).

A tecnologia de novos radares que se baseia na banda X, utiliza uma frequência eletromagnética que funciona em 9,5 gigahertz, enquanto a chamada banda S, usa radares na frequência de 2,8 gigahertz. A diferença é que o banda S tem um raio de mais de 200 quilômetros (km) e o banda-X, de até 100 km. "Mas o X, além de ser Doppler (procedimento eletrônico que mede a velocidade de deslocamento do eco - reflexão das ondas eletromagnéticas - oriundo das nuvens em relação ao radar), tem capacidade de detectar com maior resolução e precisão" (OLIVEIRA, 2005).

No campo militar, as maiores aplicações são como materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) ou RAM – *Radar Absorbing Material* e estruturas absorvedoras de radar (RAS – *Radar Absorbing Structures*). Os MARE são utilizados no revestimento de superfícies externas e internas de aeronaves, veículos e embarcações militares visando a "invisibilidade" ao radar, através da redução da refletividade da energia da onda eletromagnética incidente. As RAS são utilizadas na construção de estruturas absorvedoras de ondas de radar como as casamatas, etc (NAITO, 1997).

Basicamente, existem três técnicas de projeto e construção de absorvedores de radiação eletromagnética e de microondas: cancelamento da onda eletromagnética incidente, espalhamento da onda eletromagnética, e utilização de materiais com perdas eletromagnéticas intrínsecas dentro da faixa de frequências de interesse (COHN et al, 1995).

As ferritas cerâmicas são materiais que podem absorver a radiação eletromagnética na faixa de microondas para aplicações aeronáuticas principalmente na faixa de frequências de 8 a 12 GHz, pois geram uma perda de energia, que neste caso, atua de forma construtiva. O efeito físico fundamental necessário para uma ferrita de microondas é a ressonância giromagnética, a qual ocorre quando o material é submetido a um campo eletromagnético desejado. As ferritas são amplamente utilizadas em vários dispositivos de microondas, e tanto a transmissão quanto à absorção de ondas eletromagnéticas depende da frequência, do sentido e da magnitude do campo magnético interno. As ferritas de estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio devido à sua alta resistividade elétrica e à sua aplicação em altas frequências,

compreendidas entre 100MHz e 500GHz, estão situadas na classe das ferritas moles (magnetos não permanentes, que se magnetizam e desmagnetizam, com grande facilidade) (GAMA & REZENDE, 2006).

As ferritas apresentam excelente combinação entre as propriedades magnéticas e dielétricas reunidas em um mesmo material, sendo que suas propriedades podem ser ajustadas pela adição de íons metálicos divalentes e/ou trivalentes (SNELLING, 1988; SANKPAL & SURYAVANSHI, 1998), ou por modificação no processamento (SVEUM & MO, 1995). De uma maneira geral, estes materiais são absorvedores de radiação eletromagnética por natureza e apresentam a versatilidade de poderem ser manufaturadas com geometrias diferentes, ou utilizadas na forma de ferritas policristalinas (corpo sinterizado), ou de compósitos de ferrita (adição da ferrita em pó em uma matriz apropriada), tais como em tintas.

As ferritas policristalinas moles em regiões de baixa frequência apresentam elevados valores de permeabilidade, devido às contribuições do movimento das paredes magnéticas e do movimento de spin. Isto permite a construção de absorvedores relativamente finos, cobrindo ampla faixa de frequências, porém muito pesados e não aplicáveis para frequências maiores que 1,2 GHz (CULLITY, 1972).

CAPÍTULO V

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese dos pós de ferrita Mn-Zn foi realizada utilizando como reagentes químicos os nitratos de manganês II, zinco II e ferro III e o acetato de ferro II (agentes oxidantes), os quais foram misturados à glicina (agente redutor) de modo a formar uma solução redox. A composição inicial da solução foi calculada baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos (JAIN; ADIGA, 1981).

5.1. Materiais

5.1.1. Reagentes Químicos

Os reagentes químicos utilizados neste trabalho (pureza maior 99%) foram:

- Nitrato de manganês hexahidratado (Aldrich);
- Nitrato de zinco hexahidratado (Aldrich);
- Nitrato de ferro nonohidratado (Merck);
- Acetato de ferro II (Aldrich);
- Glicina (Aldrich).

5.1.2. Vidraria e Instrumentação

- Cadinho de sílica vítrea;
- Peneira malha 325 mesh (45µm);
- Pinças, espátulas, tubo de ensaio e Pisseta.

5.1.3. Equipamentos

- Balança;
- Placa de Aquecimento;
- Forno tipo mufla 1200°C.

5.2. Métodos

5.2.1. Síntese dos Pós de Ferrita Mn-Zn

Considerando a fórmula estrutural para esta ferrita como sendo: $(Zn^{2+}_x Mn^{2+}_y Fe^{3+}_{1-x-y}) [Mn^{2+}_{1-x-y} Fe^{3+}_{1+x+y}] O^{2-}_4$, onde os parênteses envolvem os sítios (A) e os colchetes envolvem os sítios (B), e termo $(1+x+y)$ corresponde ao grau de inversão do espinélio (AUZÃNS, 1999), podemos então calcular a magnetização intrínseca teórica da rede para o sistema, isto é, para $x = 0,5$ e $y = 0,5$ o grau de inversão é igual a 2 e como o Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} possuem 0, 5, e $5\mu B$, respectivamente. Portanto, teremos:

$$(0,5 \times 0 + 0,5 \times 5) \downarrow [2 \times 0,5] \uparrow \times 8 = 60\mu B$$

O sistema estudado neste trabalho considerando o grau de inversão 2, e a preferência cristalográfica dos íons metálicos em estudo foi o $(Mn^{2+}_{0,5-x} Zn^{2+}_{0,5}) [Fe^{3+}_2 Fe^{2+}_x] O_4$ para $x = 0,05$; 0,1 e 0,2 mols de Fe^{2+} . Para $x = 0,05$ temos $Mn_{0,45} Zn_{0,5} Fe_{2,05} O_4$ designado por S005; para $x = 0,1$ temos $Mn_{0,4} Zn_{0,5} Fe_{2,1} O_4$ designado por S01 e para $x = 0,2$ temos $Mn_{0,3} Zn_{0,5} Fe_{2,2} O_4$ designado por S02.

A magnetização intrínseca teórica para cada sistema foi:

- ✓ S005 = 59,6 μB
- ✓ S01 = 59,2 μB
- ✓ S02 = 51,6 μB

Pesos moleculares dos reagentes utilizados:

- Nitrato de mangânes = 287,04 g/mol;
- Nitrato de zinco = 297,48 g/mol;

- Nitrato de ferro = 404,00 g/mol;
- Acetato de ferro = 173,94 g/mol
- Glicina = 75,07 g/mol.

Para cada composição, a estequiometria foi estabelecida por meio das valências dos componentes e os coeficientes numéricos dos agentes oxidantes (nitratos e acetato) e do agente redutor (glicina) de forma a $\phi = 1$ (JAIN; ADIGA, 1981). Conhecendo-se a concentração do elemento dopante, por exemplo, sistema S005 ($x = 0,05$ moles de Fe^{2+}) e a fase do material que se deseja sintetizar, facilmente determinam-se a quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes, multiplicando-se a quantidade (em moles), de cada elemento pelo peso molecular do seu respectivo reagente, como é mostrado a seguir.

- Nitrato de mangânes: $0,45 \text{ moles} \times 287,04 \text{ g/mol} = 129,168 \text{ g}$
- Acetato de ferro: $0,05 \text{ moles} \times 173,94 \text{ g/mol} = 8,697 \text{ g}$
- Nitrato de zinco: $0,5 \text{ moles} \times 297,48 \text{ g/mol} = 148,74 \text{ g}$
- Nitrato de ferro: $2 \text{ moles} \times 404 \text{ g/mol} = 808 \text{ g}$

A quantidade de glicina utilizada para estabelecer a estequiometria foi determinada com base na quantidade (em moles) dos elementos metálicos e na valência total dos nitratos e acetato dos elementos utilizados. Da seguinte forma: $(0,45 \text{ moles de mangânes} \times \text{valência total do nitrato de mangânes}) + (0,05 \text{ moles de acetato de ferro} \times \text{valência total do acetato de ferro}) + (0,5 \text{ moles de nitrato de zinco} \times \text{valência total do nitrato de zinco}) + (2 \text{ moles de nitrato de ferro} \times \text{a valência total do nitrato de ferro}) = [0,45(-10) + 0,5(-10) + 2(-15) + 0,05(16)] = 9n$, como apresenta a Tabela 4 abaixo:

Tabela 4. Fórmula química e valência total dos reagentes químicos utilizados para obtenção dos pós de ferrita Mn_{0,45}Zn_{0,5}Fe_{2,05}O₄.

Reagentes Químicos	Valência total dos reagents	Mn _{0,45} Zn _{0,5} Fe _{2,05} O ₄ (S005)
Nitrato de Manganês [Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O]	-10	0,45 x (-10)
Nitrato de Zinco [Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O]	-10	0,5 x (-10)
Nitrato de Ferro [Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O]	-15	2 x (-15)
Acetato de Ferro [Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₂]	16	0,05 x 16
Glicina [CO(NH ₂) ₂]	9	n x 9

Onde n é a quantidade de glicina que desejamos encontrar e 9 corresponde à valência total da glicina de acordo com sua fórmula química [CO(NH₂)₂]. Efetuando-se os cálculos, determina-se que n = 4,30 moles. Para determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) da glicina, multiplica-se a quantidade (em moles), da mesma, pelo seu peso molecular.

Glicina: 4,30 moles x 75,07 g/mol = 322,801g.

Para não haver desperdícios de reagentes durante a reação de combustão, devido à capacidade de volume do cadinho de sílica vítrea ser de 200 ml, a mistura de reagentes total (RT) foi dividida por 200 de forma a se obter quantidades menores de reagentes, o que equivale a uma relação de RT:H₂O de 7,08703g:100ml, ou seja, 1:14 (14 vezes maior a quantidade de H₂O em relação aos reagentes). Este valor de 200 escolhido inicialmente para dividir a quantidade de reagentes total com a quantidade de água destilada fixa em 100 ml foi baseado nos estudos anteriores realizados por Diniz (2005) em sistemas de Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe₂O₄ obtidos por reação de combustão usando a glicina como combustível. Neste estudo os autores reportaram que a quantidade de H₂O utilizada para diluição dos íons metálicos influenciou a

característica final dos pós produzidos, ou seja, quanto mais diluído o sistema maior tendência a um sistema monofásico. Os autores concluíram que para se obter o sistema Mn-Zn monofásico a relação RT:H₂O ideal foi 1:14, ou seja, fixar a quantidade de água em 100ml e dividir a quantidade de reagentes total (RT) por 200.

Assim, visando à obtenção dos sistemas ferrita Mn-Zn monofásicos foi analisado três proporções de reagentes totais (RT) para 100 ml de água destilada fixa, as quais estão mostradas como exemplo para o sistema S005 ($x = 0,05$ moles de Fe²⁺) na Tabela 5. Estas proporções são equivalentes para os sistemas S01 ($x = 0,1$ moles de Fe²⁺), e S02 ($x = 0,2$ moles de Fe²⁺), visto que a quantidade de reagente total é a mesma apenas foi feita uma variação na quantidade de íons de Fe²⁺ em substituição aos íons de Mn²⁺ na rede do espinélio misto aleatório.

Tabela 5. Descrição das proporções RT:H₂O utilizadas para preparação dos sistemas de ferritas Mn-Zn.

Peso Total dos Reagentes (g)	Valor Dividido	Peso Total dos Reagentes após Divisão (g)	Quantidade e de H ₂ O (ml)	Proporção RT:H ₂ O
1417,406	200	7,0870	100	1:14
1417,406	300	4,7246	100	1:21
1417,406	350	4,0497	100	1:25

Estabelecida às proporções, o cadinho contendo a mistura dos reagentes mais a água destilada referente a cada sistema foi colocado sobre uma placa de aquecimento (temperatura máxima 480°C), onde se formou uma solução. Com o aquecimento ocorreu um aumento da viscosidade, formando bolhas e dando início à volatilização de gases até ocorrer à ignição (combustão). Ao término da reação de combustão, o produto da mesma (flocos porosos de coloração cinza escuro - grafite) foi mantido no forno a 500°C por 5 minutos para a eliminação de voláteis possivelmente remanescentes. Depois, o

produto da combustão foi desaglomerado em um almofariz e peneirado em peneira 325 mesh (45 μm) para serem caracterizados.

A Figura 4 apresenta o fluxograma do processo de síntese por reação de combustão para obtenção de ferritas Mn-Zn.

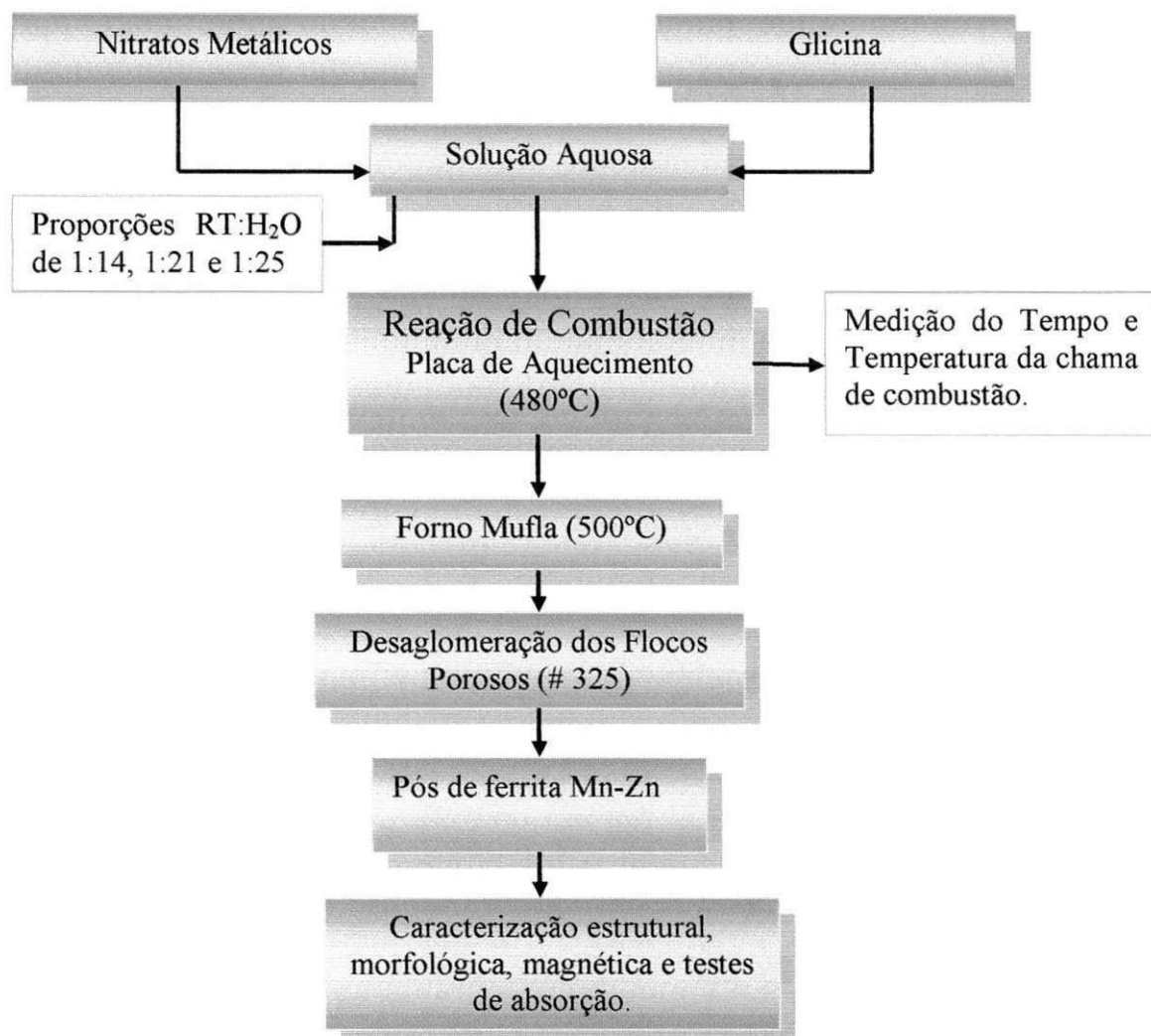


Figura 4. Fluxograma do processo de síntese por reação de combustão para obtenção de ferritas Mn-Zn.

5.2.2. Temperatura e tempo

A medida da temperatura das reações para os três sistemas foi realizada em cinco intervalos de tempo (cinco pontos de medida) de aproximadamente 5 minutos entre cada medida. O início da medida da temperatura foi determinado 5 minutos após o cadinho ter sido colocado na placa de aquecimento, e a cada

cinco minutos uma nova medida foi realizada até o momento que alcançou a temperatura de chama máxima de combustão, em um total de 5 medições (cerca de 30 minutos para ocorrer à reação de combustão). A temperatura de reação de combustão foi determinada utilizando um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ± 2°C). O tempo de combustão foi determinado usando um cronômetro digital, marca StopWatch (Vitese).

5.3. Caracterização dos Pós

Os pós resultantes da síntese por reação de combustão foram caracterizados quanto à estrutura, morfologia e medidas eletromagnéticas.

5.3.1. Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X

A determinação das fases presentes, cristalinidade, parâmetro de rede e o tamanho de cristalito dos pós preparados por reação de combustão, foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação Cu K). A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente a fase cristalina e a área referente a fração amorfa. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios-X (d_{311}) através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer (SEKAR & PATIL, 1992). Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff (LOUER & ROISNEL, 1993), usando a lei de Vegard's par as misturas sólidas:

$$a(\text{mistura}) = (1 - x) \cdot a_1 + x \cdot a_2 \quad (6)$$

Onde: (1 - x) e x correspondem às porcentagens quantitativas das fases 1 e 2, respectivamente, sendo que a fase 1 corresponde àquela presente em menor

quantidade, e a_1 e a_2 aos parâmetros de rede das respectivas fases. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

5.3.2. Caracterização Morfológica

5.3.2.1 Área Superficial (BET)

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

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t \times S_{BET}} \quad (7)$$

onde,

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

D_t = densidade teórica (g/cm³);

S_{BET} = área superficial (m²/g);

5.3.2.2. Distribuição Granulométrica

Para a realização deste tipo de caracterização, os pós foram desaglomerados em malha 325 (abertura de 45 μ m), dispersos em água deionizada com ultra-som durante 5 minutos, e, em seguida, foi analisado pelo método de sedimentação de partículas em uma fase líquida, associado com um processo de medida óptica através de transmissão de luz. Neste método, a equação de sedimentação de Stokes foi combinada com a relação proporcional entre a absorção da luz e concentração de partículas. O princípio óptico de

transmissão de luz mede o grau de sedimentação das partículas pela quantidade de luz que é transmitida através da solução.

Esse método foi utilizado para determinar a distribuição e o tamanho médio dos aglomerados do pó de ferrita Mn-Zn obtido por reação de combustão. Para a realização deste tipo de caracterização foi utilizado um equipamento da marca HORIBA (Particle Size Distribution Analyzer, CAPA/700 U. S. version) do DEMa/UFSCar.

5.3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos dos pós de ferritas Mn-Zn resultantes da reação de combustão foram analisados por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para serem analisados, os pós foram diretamente depositados sobre uma gota de tinta de prata em um porta-amostra de alumínio, e os pós foram dispersos com ultra-som em acetona e depositados sobre o porta-amostra previamente polidos com alumina. O porta-amostra contendo os pós foi recoberto com uma película de ouro, que atuou como meio condutor. Os pós dispersos foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30 FEG do Laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do DEMa/UFSCar.

5.3.2.4. 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) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As

imagens foram feitas em campo claro e campo escuro, e informações da estrutura foram obtidas usando-se padrão difração e confrontadas com os difratogramas de raios-X.

5.3.2.5. Caracterização Magnética

Os parâmetros magnéticos do pó de ferrita Mn-Zn (coercividade, magnetização de saturação, campo remanente e perdas por histerese) foram obtidos a partir do gráfico de histerese, observando-se o comportamento da curva na proximidade da origem do plano cartesiano. A perda por histerese foi estimada pela área total da curva B-H ou M-H, como ilustra a Figura 5.

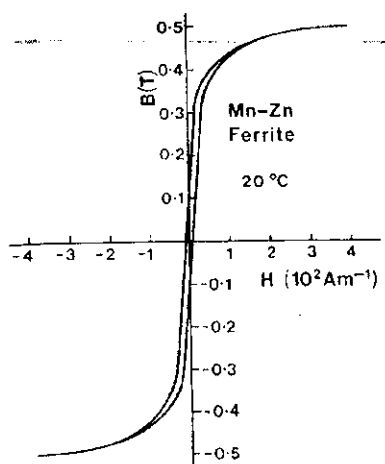


Figura 5. Curvas de magnetização e desmagnetização (Fonte: McCURRIE, 1994).

O ciclo de histerese magnética do pó foi obtido utilizando um Magnetômetro de Gradiente Alternado (AGM), desenvolvido pelo Grupo de Magnetismo do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP/SP). A magnetização de saturação foi determinada fazendo um fitting dos dados do campo aplicado para a função $\sigma = \sigma_s (1 - \alpha/H)$, onde σ é a magnetização, σ_s é a magnetização de saturação, α é o parâmetro do fitting e H é o campo aplicado.

5.3.2.6. Teste de Absorção

As análises de absorção de radiação eletromagnética serão executadas, em câmara para teste de material absorvedor de radiação, no Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial (EAE/CTA), de São José dos Campos, SP. O método de caracterização eletromagnética adotado foi baseado na técnica de medidas de refletividade em guia de ondas, posicionando o material a ser caracterizado em uma cavidade de guia de ondas. Utilizou-se um acoplador direcional na faixa de frequências entre 8 – 12GHz, marca Hewlett-Packard, modelo X752C, ligado a um analisador de espectro série 70000 (Hewlett-Packard) e a um gerador de sinais sintetizado 83752A (Agilent), cabos coaxiais de baixas perdas da empresa Adam Russel e Suhner, adaptadores coaxiais de baixas perdas da empresa Suhner, e um microcomputador PC, com interface GPIB (General Purpose Interface Bus).

CAPÍTULO VI

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Temperatura e Tempo de combustão

O tempo e a temperatura de chama de combustão são parâmetros importantes que controlam a transformação de fase durante o processo de síntese por reação de combustão. A condição de temperatura/tempo ótima, ou seja, aquela em que se obtém um tamanho de partícula desejado varia de material para material e é determinada primariamente pela transição de fase intrínseca, que é característica de cada sistema (ZHANG & STANGLE, 1994). O calor de formação e de combustão dos precursores utilizados também afeta estes parâmetros. O tamanho de partícula depende diretamente desses dois fatores, assim, para a obtenção de pós nanométricos é necessário o controle dessas duas variáveis.

A Figura 6 ilustra os resultados da temperatura de reação em função do tempo de reação medida de 5 em 5 minutos para os sistemas ferrita Mn-Zn dopados com Fe²⁺ obtidos por reação de combustão utilizando um cadinho de sílica vítrea como recipiente. Estas medidas foram realizadas utilizando a proporção 1:25 de reagentes total:H₂O. Podemos observar que, para todos os sistemas avaliados a temperatura da reação cresceu quase que exponencialmente com pequenas variações de tempo até chegar na temperatura da reação de combustão propriamente dita. Este fato ocorreu porque a medida que a água da mistura inicial foi e evaporando, a temperatura da mistura foi aumentando, até ocorrer a ignição.

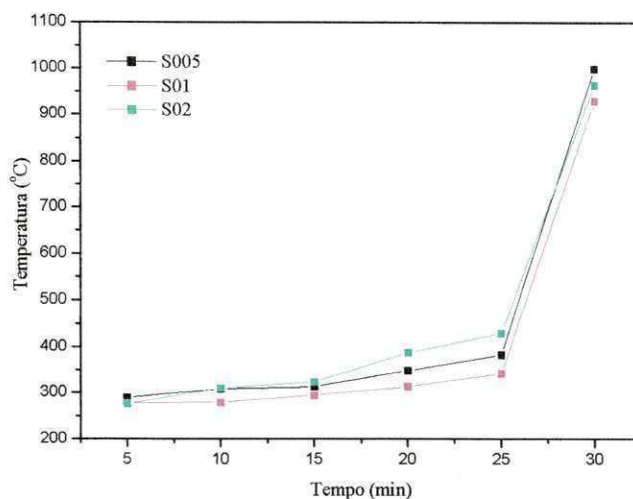


Figura 6. Temperatura e tempo da reação de combustão para os sistemas ferrita Mn-Zn dopado com Fe^{2+} .

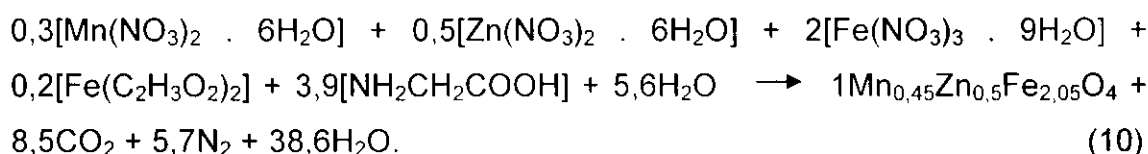
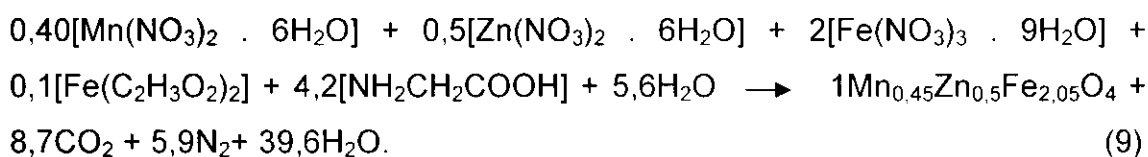
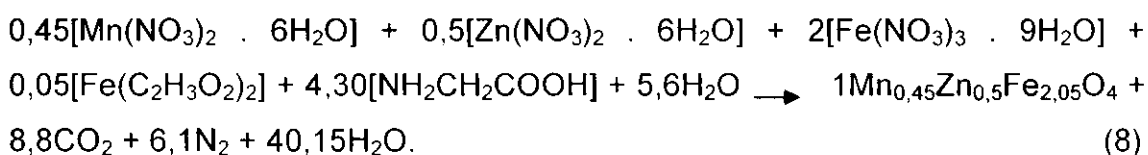
Experimentalmente a medida da temperatura foi realizada em cinco intervalos de tempo (cinco pontos de medida) de aproximadamente 5 minutos entre cada medida. O início da medida da temperatura foi determinado 5 minutos após o cadinho ter sido colocado na placa e o final da medida da temperatura foi no momento da temperatura de chama máxima de combustão. O intervalo de tempo total desde o início da reação até a temperatura máxima de chama de combustão ocorreu em torno de 30 minutos para todos os sistemas avaliados.

Todos os sistemas, de uma forma geral, apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, um aumento crescente quase que exponencial da temperatura que ocorreu desde o início da reação e que vai até a liberação dos gases com aumento da viscosidade por volta de 25 minutos de reação. Após aproximadamente 25 minutos de reação observamos uma elevação acentuada da viscosidade e uma liberação mais intensa dos gases para todos os sistemas até atingir a ignição que ocorreu por volta dos 30 minutos, onde a chama alcançou a temperatura máxima. Podemos observar que até por volta de 25 minutos de reação a temperatura da reação do sistema S02 foi sempre superior à dos demais sistemas, S005 e S01 e que próximo aos 27 minutos ocorreu uma diminuição ficando em valores abaixo da temperatura máxima do

sistema S005 e acima da temperatura máxima de combustão do sistema S01. Porém, de uma forma geral houve uma tendência à diminuição da temperatura máxima de combustão com o aumento da concentração de Fe²⁺.

Os valores médio (seis reações) para temperatura máxima da chama de combustão para os sistemas S005, S01 e S02 foi 1000, 930 e 965 °C, respectivamente. Observamos que a adição de Fe²⁺ no sistema causou de uma forma geral uma redução na temperatura de chama máxima de combustão. Isto pode ser explicado pelo fato do precursor utilizado, acetato de ferro II, possuir provavelmente maior calor de formação que o nitrato de manganês. Desta forma, o aumento do teor de Fe²⁺ no sistema tende a necessitar de menos oxigênio proveniente da atmosfera para ocorrer à combustão, tendendo, assim, a gerar menor temperatura de combustão.

As equações químicas (8), (9) e (10) representam as reações de combustão estequiométricas para os três sistemas estudados S005, S01 e S02, respectivamente.



De acordo com as equações químicas das reações de combustão acima representadas, onde foi substituído o Mn²⁺ pelo Fe²⁺, podemos observar que apresentaram comportamentos semelhantes.

6.2. Difração de Raios-X

As Figuras 7, 8 e 9 ilustram os difratogramas de raios-X dos pós de ferrita Mn-Zn designados S005, S01 e S02, diferenciados de acordo com o teor em moles de Fe²⁺ para as proporções de 1:14, 1:21 e 1:25 de reagentes total:100ml de água destilada, respectivamente.

Por meio das Figuras 7 e 8 podemos verificar a formação da fase majoritária de ferrita Mn-Zn (JCPDF 89-7554) e traços de hematita como fase secundária (JCPDF 89-0599). Mostraram também os picos de difração bem definidos com um bom alargamento das linhas de difração, indicando assim, a formação de pós com elevado grau de cristalinidade e constituídos de finas partículas. A presença da segunda fase mostrou que a diluição total dos íons de 1:14 e 1:21 utilizada não foi suficiente para obter os sistemas monofásicos. Isto ocorreu provavelmente devido a presença do Fe²⁺ o qual por se oxidar facilmente junto com o Mn²⁺ favoreceu a presença da segunda fase. Essa facilidade de oxidação dos íons Fe²⁺ e Mn²⁺ possivelmente foram devidas à baixa homogeneidade da mistura inicial devida a pequena quantidade de água, o qual favoreceu a reação entre esses íons e o oxigênio atmosférico necessário para que ocorra a reação de combustão. Essa baixa quantidade de água em relação aos reagentes provavelmente impediu a solubilização total desses, causando a migração para fora da rede espinélio, os quais segregaram formando segunda fase hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Resultados similares foram obtidos por Xin (2006) no qual ele estudou o sistema $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sob várias diluições e observou que a medida que se aumenta a diluição ou seja diminui a concentração da solução inicial, há uma maior homogeneidade e uma melhor decomposição dos precursores, pois

permanecem por um tempo maior sob aquecimento até que haja a completa evaporação da água adicionada e ocorra a reação de combustão.

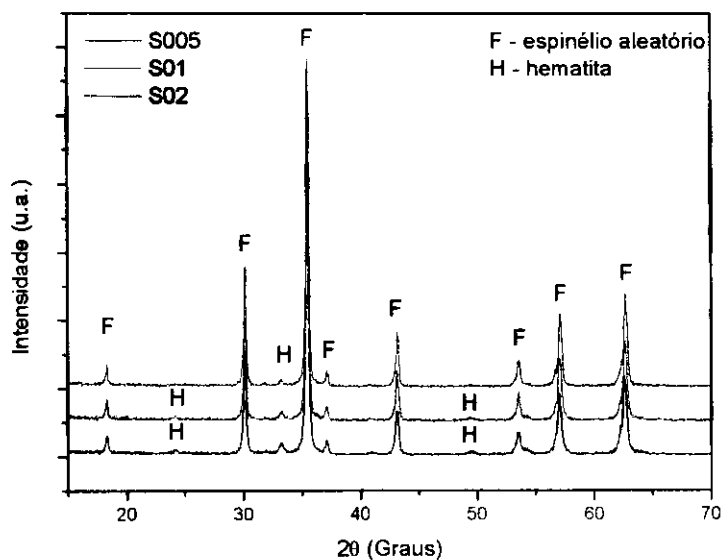


Figura 7. Difratomogramas de raios-X dos pós de ferrita Mn-Zn preparados por reação de combustão usando a proporção 1:14 de reagentes total:H₂O.

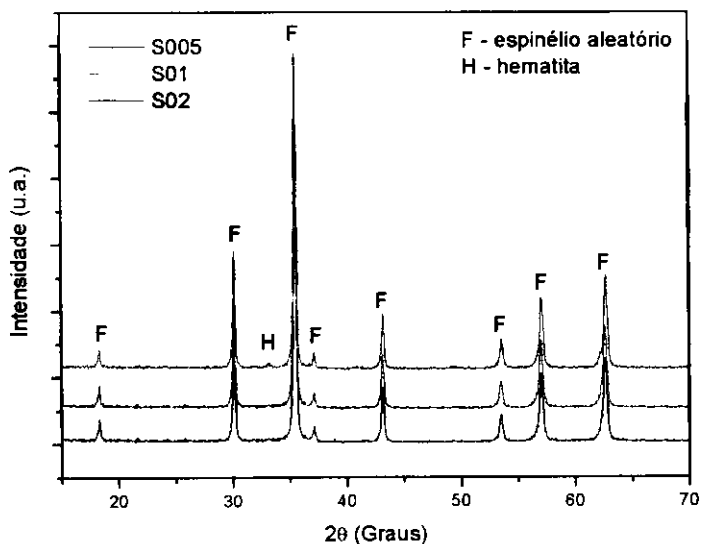


Figura 8. Difratomogramas de raios-X dos pós de ferrita Mn-Zn preparados por reação de combustão usando a proporção 1:21 de reagentes total:H₂O.

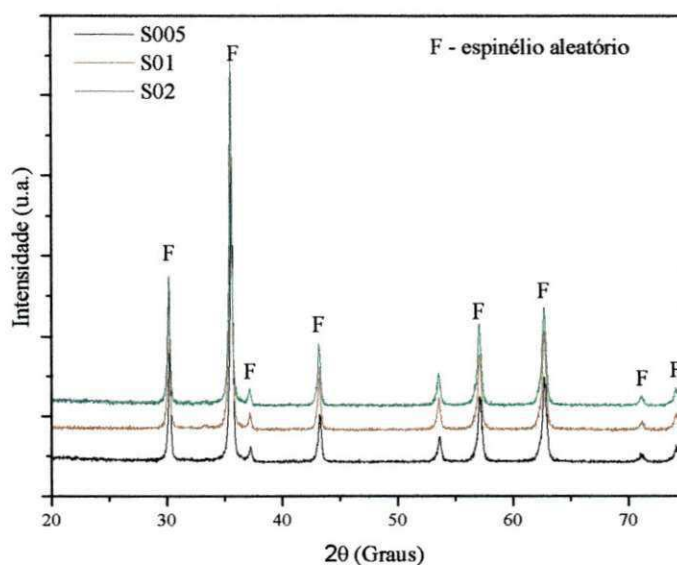


Figura 9. Difratogramas de raios-X dos pós de ferrita Mn-Zn preparados por reação de combustão usando a proporção 1:25 de reagentes total:H₂O.

Por meio da Figura 9 observamos apenas a formação da fase única ferrita Mn-Zn, não sendo possível identificar nenhum traço da fase hematita como fase secundária. Então para diluição dos íons na proporção RT:H₂O de 1:25, na qual a quantidade de reagentes total foi dividido por 350 podemos verificar que provavelmente o caminho para difusão foi maior, favorecendo a uma reação mais rápida e não permitindo desta forma que os íons de Mn^{2+} e Fe^{2+} se oxide para Mn^{3+} e Fe^{3+} , respectivamente, o que evitou assim a formação de segunda fase hematita. Os pós nesta condição de síntese também se apresentaram com uma boa cristalinidade e um considerável alargamento dos picos de difração o que é um indicativo na natureza fina das partículas destes pós.

A ferrita Mn-Zn como já citado anteriormente é um espinélio misto aleatório cuja fórmula química pode ser representada por $(Zn^{2+}_x Mn^{2+}_y Fe^{3+}_{1-x-y}) [Mn^{2+}_{1-x-y} Fe^{3+}_{1+x+y}] O^{2-}_4$, onde os parênteses representam os sítios tetraédricos, os colchetes representam os sítios octaédricos e o termo $(1+x+y)$ corresponde ao grau de inversão do espinélio (AUZÂNS, 1999). De acordo com a distribuição dos cátions, segundo esta fórmula estrutural, para que ocorra formação da fase única do espinélio misto aleatório Mn-Zn o íon de manganês deverá se encontrar com valência 2^+ distribuído aleatoriamente em ambos os

sítios tetraédricos e octaédricos. Segundo O'Handley (1999), os íons de Mn²⁺, Mn³⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺ possuem energia preferencial para ocuparem ambos os sítios tetraédricos e octaédricos e os íons de Zn²⁺ tem energia preferencial para ocupação dos sítios tetraédricos. Portanto, isto altera a distribuição dos cátions na rede do espinélio alterando o momento magnético total da rede espinélio aleatório da ferrita.

Por outro lado, é sabido que o estado mais estável para manganês e ferro são o Mn³⁺ e Fe³⁺ na forma dos óxidos de Mn₂O₃ e Fe₂O₃. A elevação da temperatura, seja proveniente dos processos de síntese ou por calcinação, assim como a presença do oxigênio atmosférico, tende a favorecer facilmente a mudança no estado 2+ para 3+ tanto do íon Mn²⁺ quanto do Fe²⁺. Então, durante a síntese por reação de combustão, o oxigênio atmosférico necessário para que ocorra a combustão provoca a mudança do íon Mn²⁺ para Mn³⁺ e Fe²⁺ para Fe³⁺, como consequência, causa excesso de íons Fe³⁺ nos sítios tetraédricos ou octaédricos, os quais migram para fora da rede espinélio, e segregam formando segunda fase hematita (α Fe₂O₃). Esta segunda fase é indesejada na ferrita, visto a mesma ser condutora e desta maneira reduzir a resistividade da ferrita e aumentar as perdas por histerese e corrente parasita.

Com base nos resultados obtidos acima, os pós obtidos na condição de síntese de 1:25, o qual obteve-se pós cristalinos e monofásicos, foram determinados os parâmetros estruturais a partir dos dados de difração de raios-X como tamanho de cristalito e parâmetro de rede e em seguida foram caracterizados quanto à morfologia, área superficial, distribuição de aglomerados, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e medidas eletromagnéticas.

A Tabela 6 apresenta os resultados de microdeformação média, tamanho de cristalito e parâmetro de rede dos pós preparados por reação de combustão utilizando a condição RT:H₂O de 1:25.

Tabela 6. Microdeformação média, tamanho de cristalito e parâmetro de rede dos pós preparados por reação de combustão utilizando a condição RT:H₂O de 1:25.

Composições	Tamanho de cristalito (nm)	Microdeformação média (%)	Parâmetros de Rede		
			Angstrom		
			A	B	C
S005	37	0,002764	8,383	8,383	8,383
S01	39	0,002599	8,383	8,383	8,383
S02	36	0,002729	8,380	8,380	8,380

Parâmetro de rede teórico a = b = c = 8,442 Angstrom (JCPDF 89-7554)

De uma forma geral observamos uma leve diminuição no tamanho médio de cristalito, observando uma diferença máxima de 3 nm entre o sistema S02 e S01. Quanto ao parâmetro de rede, também observamos uma leve redução na terceira casa decimal quando comparamos os sistemas entre si, ou seja, o aumento do teor de mols de Fe²⁺ diminuiu os valores do parâmetro de rede. Comparando estes resultados com o parâmetro de rede teórico da ferrita (Zn, Mn) [Mn, Fe]₂O₄ (ficha JCPDF 89-7554), observamos também uma redução no parâmetro de rede bem mais significativa, em torno de aproximadamente 0,7%. Esta redução pode ser explicada pela substituição dos íons Mn²⁺ pelos íons de Fe²⁺ nos sítios tetraédricos e octaédricos.

A Tabela 7 apresenta os valores dos raios iônicos de acordo com o número de coordenação (CHIANG et al, 1997). Podemos observar que independente do número de coordenação, o raio iônico do Fe²⁺ é menor que o raio iônico do Mn²⁺. Portanto é de se esperar que a substituição dos íons Mn²⁺ por íons de Fe²⁺ diminua o parâmetro de rede. Por outro lado, os íons Fe²⁺ possuem na sua camada mais energética 6 elétrons/spins de acordo com sua configuração (1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶) 3d⁶ comparado com os íons Mn²⁺ que possui 5 elétrons/spins de acordo com sua configuração eletrônica (1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶) 3d⁵ 4s². Isto faz com que, o íon Fe²⁺ possua energia de ligação maior que o íon Mn²⁺ (interação eletrostática, chamada de energia de Madelung (KITTEL, 1978)), tendendo a formar ligações menores (mais curtas) que as do íon Mn²⁺, contribuindo desta forma, para diminuição do parâmetro de rede do espinélio misto aleatório cúbico com o aumento do teor de mols de Fe²⁺.

Tabela 7. Valores dos raios iônicos de acordo com o número de coordenação (CHIANG et al, 1997).

Íon	Valor do raio iônico de acordo com o número de coordenação (NC) (nm)	
	NC = 4	NC=6
Fe ²⁺	0,063	0,078
Mn ²⁺	0,066	0,083

Os valores de tamanho de cristalito obtidos neste trabalho para os três sistemas foram equivalentes com os reportados por Xin (2006) e Kikukawa et al (2004) quando estudaram o sistema $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e $MnZnFe_2O_4$, respectivamente, ambos obtidos por reação de combustão e utilizando a glicina como combustível, que foi de 35 e 50 nm respectivamente. Este estudo mostra que estes resultados estão em boa concordância com os encontrados na literatura, mesmo se tratando de sistemas diferentes, porém com o mesmo método de síntese e utilizando o mesmo combustível.

Quando comparado com outros métodos de síntese, os valores de tamanho de cristalito obtidos neste trabalho pelo método de síntese por combustão, foram superiores aos valores obtidos. Por exemplo, por Arulmurugan et al (2006), que fizeram um estudo das propriedades termomagnéticas de nanopartículas de ferrita Mn-Zn para aplicação em ferrofluidos. As nanopartículas de ferrita Mn-Zn foram preparadas pelo método químico da co-precipitação. O tamanho médio das partículas variou de 8,5 até 11,3 nm.

Keluskar et al (2006), obtiveram ferritas Mn-Zn pelo método precursor nitrilotriacetato. Os resultados mostraram também que houve a formação de partículas com tamanho de cristalito médio na faixa de 10-80 nm.

6.3. Área Superficial (BET)

A Tabela 8 apresenta os dados de área superficial obtido a partir do método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e

Teller (BET) e o tamanho médio de partículas obtidos por meio da equação proposta por Reed et al (1999). A densidade teórica da ferrita (Zn, Mn) [Mn, Fe]₂O₄ obtida na ficha JCPDF 89-7554 foi 5,130 g/cm³.

Tabela 8. Área Superficial, tamanho de cristalito, tamanho de partícula para os sistemas estudados S005, S01 e S02.

Composições	S _{BET} (m ² /g)	D _{DRX} (nm)	D _{BET} (nm)	D _{BET} / D _{DRX}
S005	7,01	37	166,8	4,5
S01	8,79	39	133,1	3,4
S02	10,83	36	108,0	3,0

Por meio dos resultados de área superficial observamos uma tendência a um aumento da área superficial e conseqüentemente uma redução do tamanho das partículas com o aumento da concentração de íons Fe²⁺ no sistema. A área superficial aumentou em aproximadamente 20 e 35% quando comparamos o sistema S005 com os sistemas S01 e S02, respectivamente. A relação D_{BET}/ D_{DRX} mostra que para todos os sistemas, esta relação foi superior à unidade (1,0) o que indica 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 concentração de Fe²⁺. Estes resultados apresentam boa concordância com os resultados de temperatura máxima da chama de combustão para os sistemas S005, S01 e S02 que foi 1000, 930 e 965 °C, respectivamente. Como é sabido, uma maior temperatura fornece maior força motriz para o processo de crescimento de partículas e conseqüentemente pode promover uma pré-sinterização e/ou aglomeração. Então é de se esperar que os pós com concentração de 0,1 e 0,2 mols de Fe²⁺ apresentassem maior área superficial, menor tamanho de partícula e formação de aglomerados menores quando comparado com o sistema com 0,05 mols de

Fe^{2+} . Porém maior temperatura garante a formação da fase com maior cristalinidade e favorece o aumento do limite de solubilidade.

6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 10 a 15 ilustram a morfologia dos pós dos sistemas S005, S01 e S02 dos pós de ferrita Mn-Zn obtidos por meio do método de síntese por combustão para a relação RT:H₂O de 1:25 com diferentes aumentos.

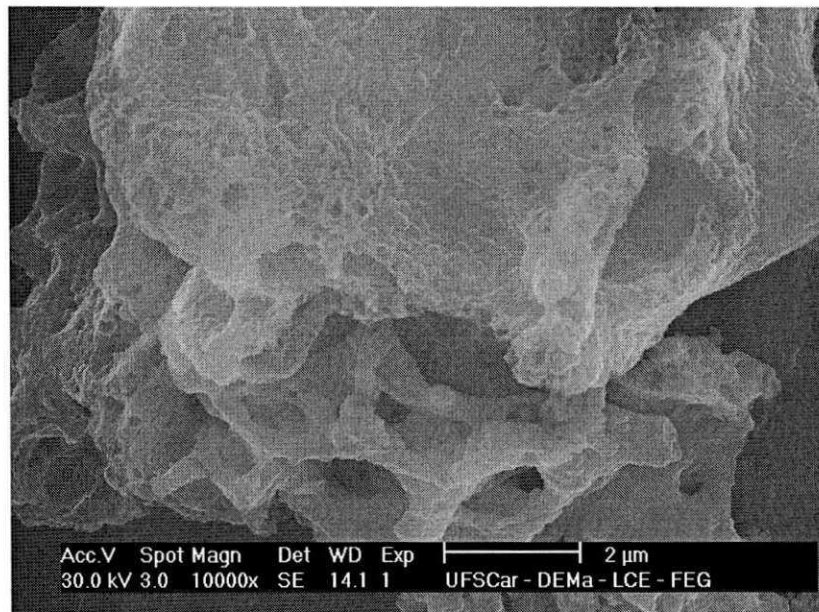


Figura 10. Características morfológicas obtidas por MEV dos pós de ferrita Mn-Zn para o sistema S005 utilizando a relação RT:H₂O de 1:25, obtidos por reação de combustão (10.000 X).

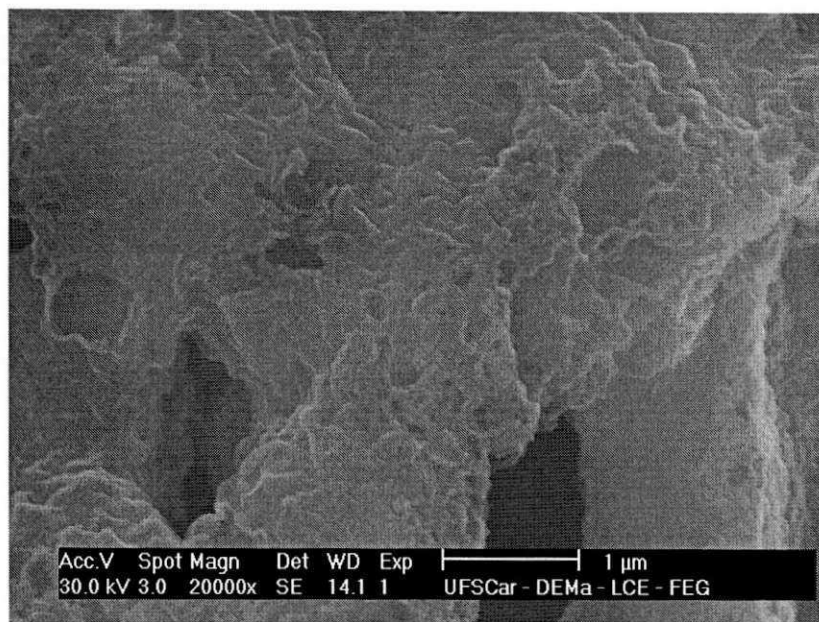


Figura 11. Características morfológicas obtidas por MEV dos pós de ferrita Mn-Zn para o sistema S005 utilizando a relação RT:H₂O de 1:25, obtidos por reação de combustão (20.000 X).

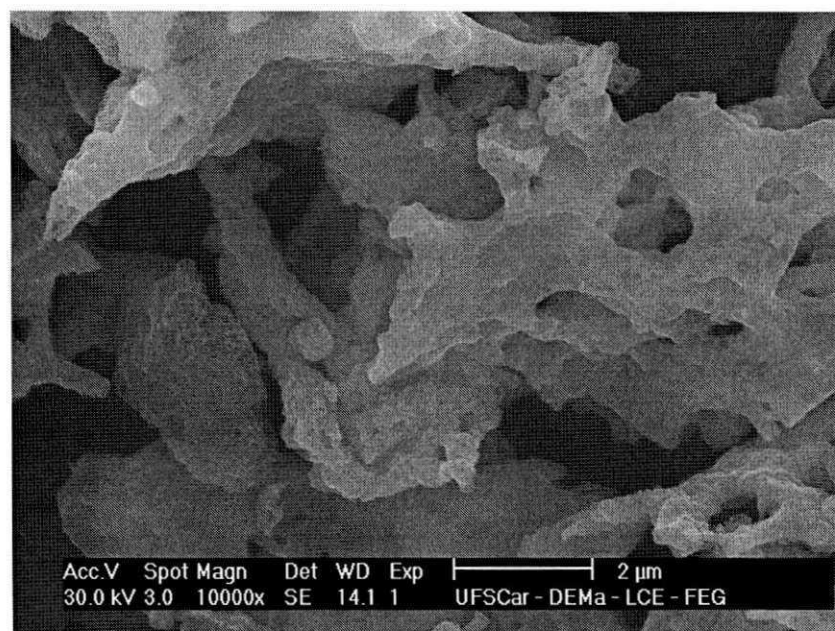


Figura 12. Características morfológicas obtidas por MEV dos pós de ferrita Mn-Zn para o sistema S01 utilizando a relação RT:H₂O de 1:25, obtidos por reação de combustão (10.000 X).

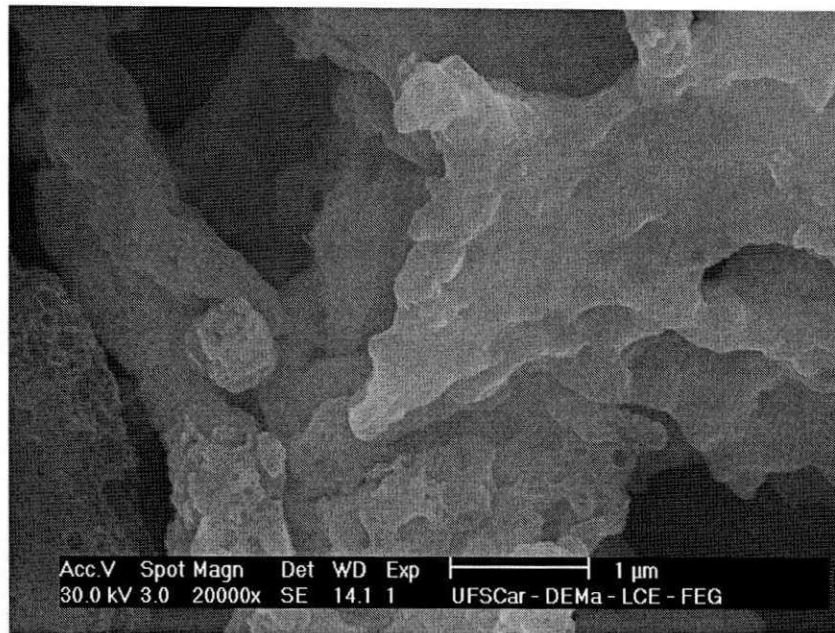


Figura 13. Características morfológicas obtidas por MEV dos pós de ferrita Mn-Zn para o sistema S01 utilizando a relação RT:H₂O de 1:25, obtidos por reação de combustão (20.000 X).



Figura 14. Características morfológicas obtidas por MEV dos pós de ferrita Mn-Zn para o sistema S02 utilizando a relação RT:H₂O de 1:25, obtidos por reação de combustão (10.000 X).

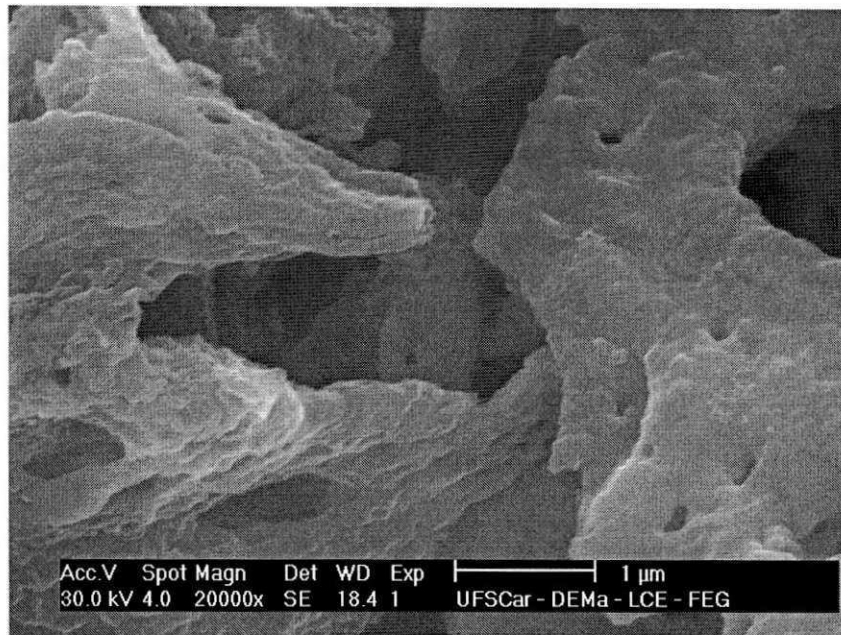


Figura 15. Características morfológicas obtidas por MEV dos pós de ferrita Mn-Zn para o sistema S02 utilizando a relação RT:H₂O de 1:25, obtidos por reação de combustão (20.000 X)

Através das micrografias podemos observar que os pós obtidos para todos os sistemas, apresentaram aspecto poroso, constituídos por aglomerados não densos, na forma de espumas irregulares. O aumento da concentração de íons Fe^{2+} no sistema não causou mudanças perceptíveis na morfologia dos pós em estudo. Nas micrografias para todos os sistemas com aumento de 10000x observamos o aspecto poroso na forma de espumas, enquanto que para o aumento de 20000x observamos que estes aglomerados são formados de partículas muito finas e que se encontram aglomeradas.

Esta morfologia observada é característica de pós de ferrita Mn-Zn, sendo também observada em pós deste sistema preparados por síntese de refluxo de microondas (GIRI et al, 2005), ativação mecanoquímica (BOTTA et al, 2003) e co-precipitação química (ARULMURUGAN et al, 2006).

6.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As Figuras 16 e 17 ilustram as micrografias obtidas por MET em campo claro e campo escuro, respectivamente, do pó do sistema S02 de ferrita Mn-Zn obtido por meio do método de síntese por combustão para a relação RT:H₂O de 1:25. Podemos observar a formação de aglomerados constituídos de pequenas partículas esféricas, de tamanho variado (distribuição não estreita), com tamanho de partículas calculado a partir da contagem de 41 partículas obtidas por meio das micrografias de MET, as quais variaram de 6 a 59 nm com tamanho médio de 32,5 nm. Este resultado está em boa concordância com os resultados de tamanho de cristalito obtido por DRX para o sistema S02 que foi de 36 nm.

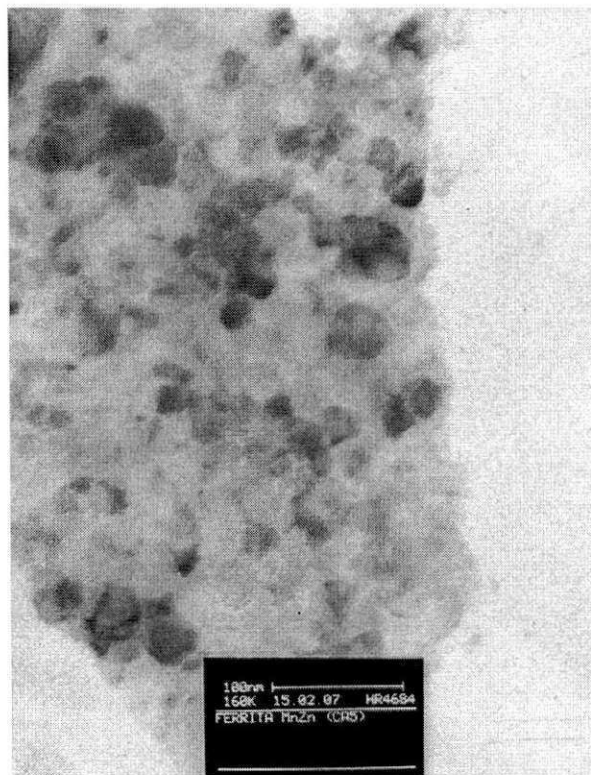


Figura 16. Micrografia obtida por MET do pó do sistema S02 da ferrita Mn-Zn obtido por reação de combustão, imagem em campo claro.

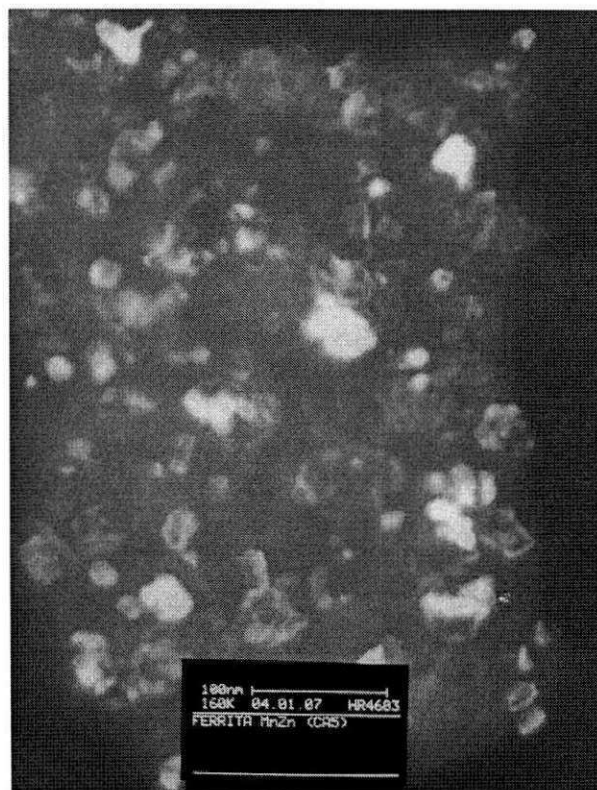


Figura 17. Micrografia obtida por MET do pó do sistema S02 da ferrita Mn-Zn obtido por reação de combustão, imagem em campo escuro.

Arulmurugan et al (2006), sintetizaram pós de ferrita Mn-Zn de composição química $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (com x variando de 0,1 a 0,5 mols de Zn) através do método de síntese da co-precipitação química e obtiveram pós com morfologia equivalente aos obtidos neste trabalho pelo método de síntese por combustão. Eles observaram a formação de partículas aproximadamente esféricas e em estado de aglomeração. Este estado de aglomeração aumentou devido à diminuição do tamanho de partícula com o aumento da concentração de zinco. Porém, o tamanho de partícula ficou em torno de 10 nm, inferior ao tamanho obtido neste trabalho que foi de 41nm.

Outros autores como Xuan et al (2007) e Keluskar et al (2006) sintetizaram pós de ferrita $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ pelo método da precipitação

hidrotérmica e ferritas $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (com $x=0,35; 0,40; 0,45; 0,55; 0,60$ e $0,65$ mols de Mn) pelo método precursor nitrilotriacetato, respectivamente. Os autores reportaram para ambos os sistemas a formação de pós com pequeno tamanho de partículas, de forma esférica, aglomerados, diferenciando do método de síntese por combustão utilizada neste trabalho. O tamanho de partícula foi inferior ao obtido neste trabalho, em torno de 10,82 e 10 nm respectivamente.

6.6. Distribuição Granulométrica

As partículas primárias dos pós cerâmicos com tamanho inferior a $1\mu m$ tendem facilmente a se aglomerar. Estes aglomerados, ou partículas secundárias, podem ser classificadas como duras (pré-sinterizados formados por ligações fortes) ou moles (ligadas fracamente por forças de Van der Waals), facilmente desaglomeradas (LANGE, 1989). Entretanto, a obtenção de partículas nanométricas é essencial para o controle de microestruturas mais finas e com menor porosidade (ZHANG; STANGLE, 1994). A Figura 18 ilustra os resultados da distribuição granulométrica para os aglomerados dos sistemas S005, S01 e S02 dos pós de ferrita Mn-Zn obtidos por meio do método de síntese por combustão para a relação RT:H₂O de 1:25.

Comparando as curvas entre si, podemos observar que o sistema S02 foi o que mostrou uma distribuição de aglomerados mais estreita e o sistema S005 o que mostrou a distribuição de aglomerados mais larga. De acordo com as curvas obtidas, o diâmetro mediano dos aglomerados foi de 3,91; 3,00 e 2,97 μm para os sistemas S005, S01 e S02, respectivamente. De acordo com esses resultados, podemos observar que o diâmetro sofreu uma leve diminuição com o aumento da concentração de Fe²⁺. Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos para o tamanho de partícula determinado por BET e com os resultados de temperatura máxima de chama de combustão.

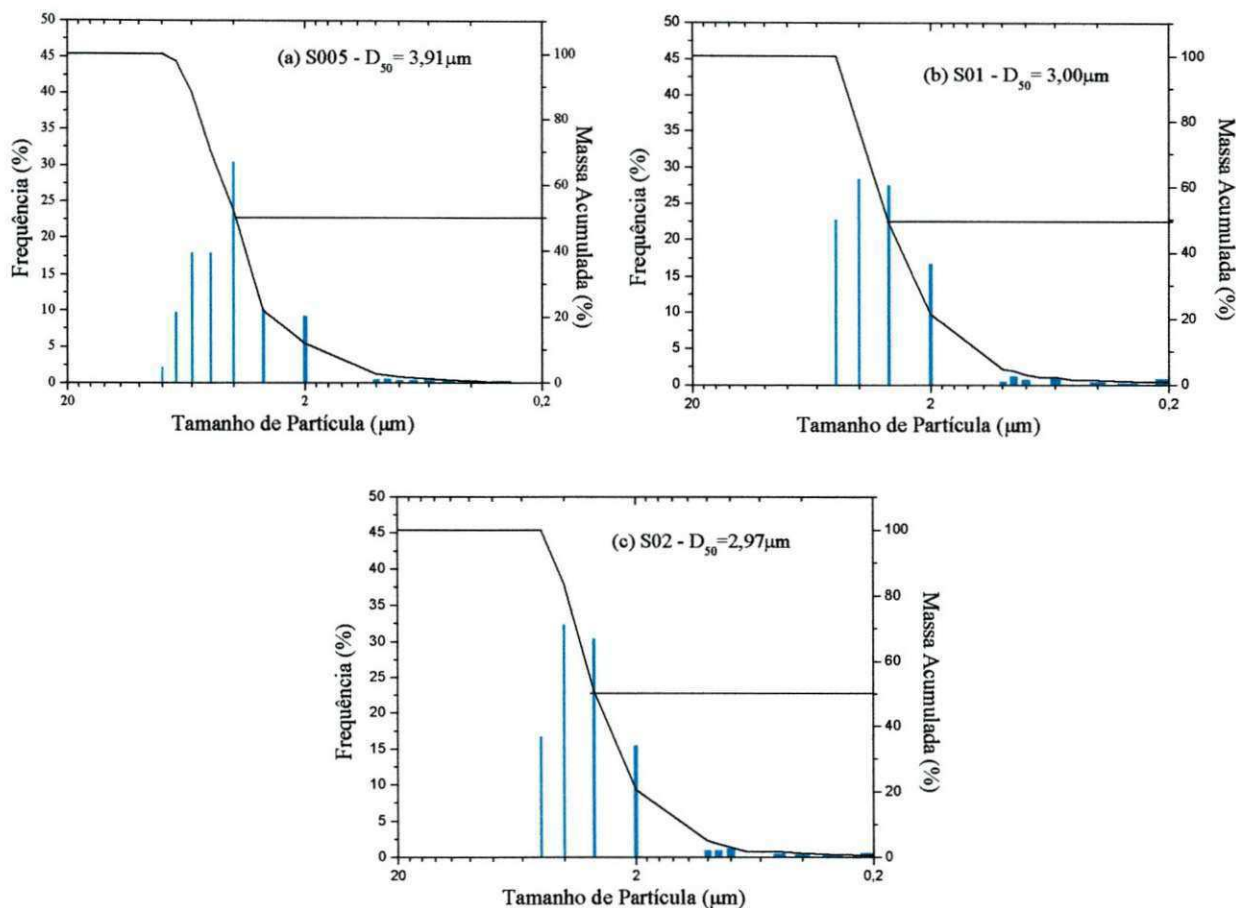
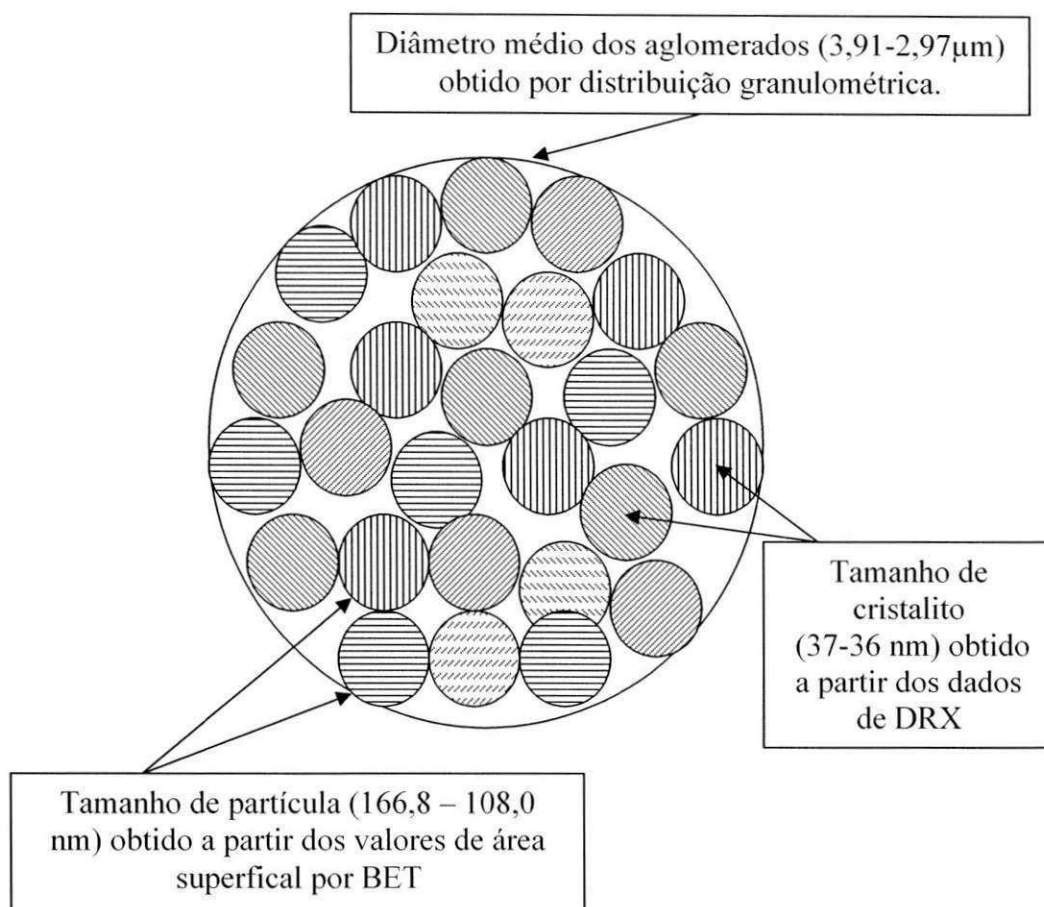


Figura 18. Distribuição granulométrica para os aglomerados dos sistemas S005, S01 e S02 dos pós de ferrita Mn-Zn obtidos pelo método de reação por combustão para a relação RT:H₂O de 1:25.

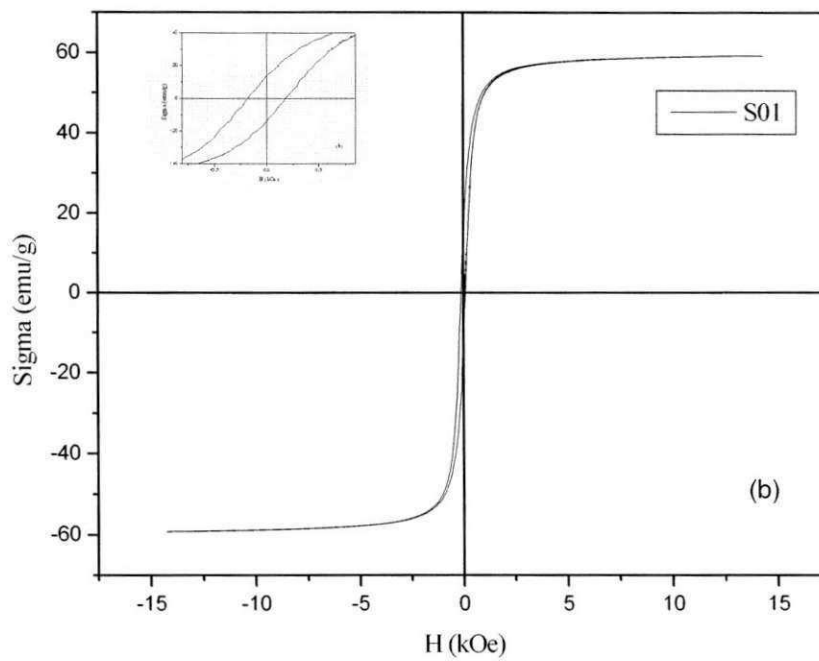
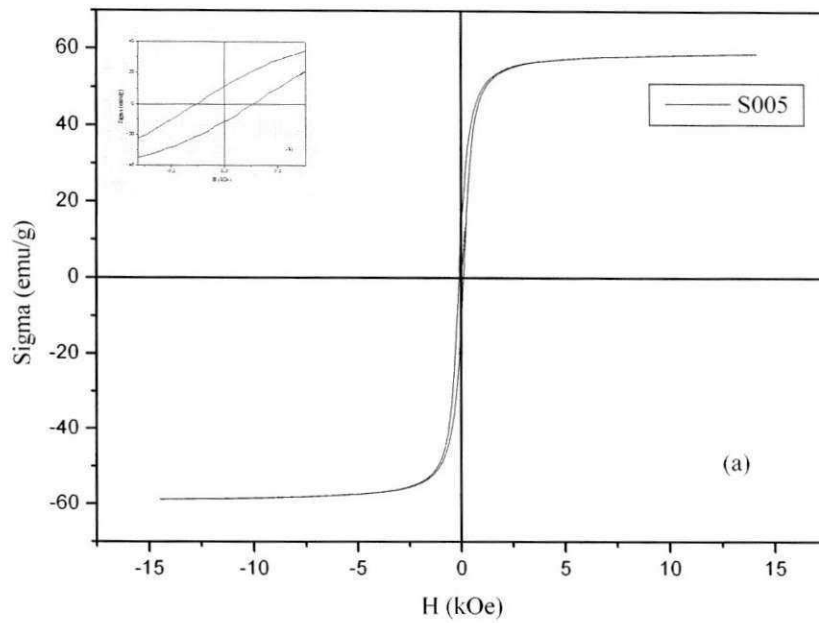
A seguir será representado um esquema do estado de aglomeração das partículas do pó de ferrita Mn-Zn obtido neste trabalho, destacando os três níveis de dimensões do pó e as respectivas técnicas de caracterização utilizadas.



Este modelo de estado de aglomeração também foi proposto por Bousquet-Berthelin et al (2008), quando sintetizaram nanopartículas de $NiFe_2O_4$ pelo método de termohidrólise induzida por microondas. Eles obtiveram nanopartículas com tamanho de 3-5 nm e aglomerados de nanopartículas com tamanho de 9-15 nm.

6.7. Caracterização Magnética

As Figuras 19 a, b e c ilustram o comportamento da magnetização (σ) em função do campo magnético aplicado (H) por meio do laço de histerese para os pós dos sistemas S005, S01 e S02, respectivamente, obtidos pelo método de síntese de reação por combustão utilizando a relação RT:H₂O de 1:25.



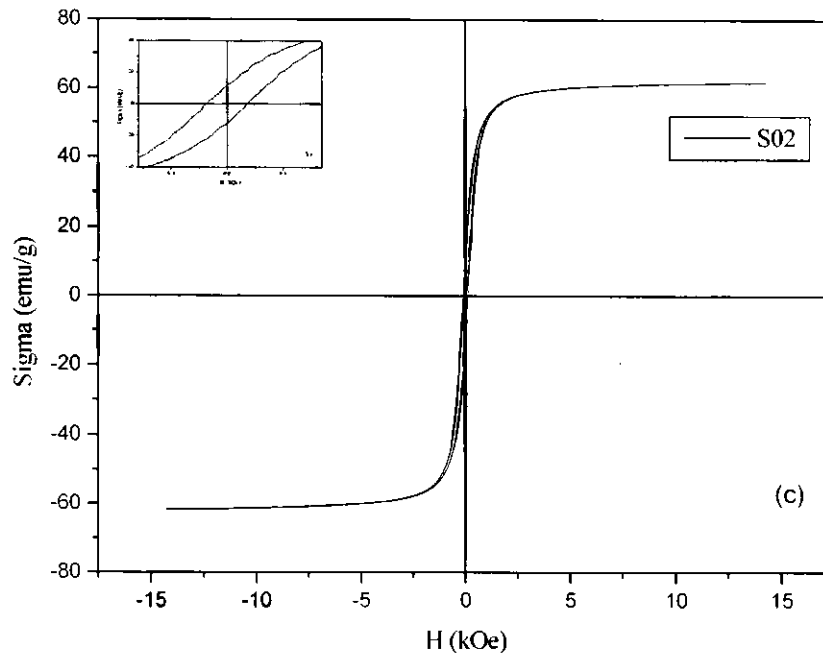


Figura 19. Curvas de histerese σ - H referentes aos pós de ferrita Mn-Zn dos sistemas (a) S005, (b) S01 e (c) S02 obtidos por reação de combustão, utilizando a relação RT:H₂O de 1:25.

Através dessas curvas foram determinados alguns parâmetros magnéticos como: campo coercitivo (H_c), magnetização remanente (M_r ou σ_r) e magnetização de saturação (M_s ou σ_s). A magnetização de saturação foi determinada fazendo um ajuste dos dados do campo aplicado para a função $\sigma = \sigma_s (1 - \alpha/H)$, onde σ é a magnetização, σ_s é a magnetização de saturação, α é o parâmetro do ajuste e H é o campo aplicado. De acordo com os dados apresentados podemos observar que para todos os sistemas os pós apresentaram ciclo $\sigma \times H$ estreito, indicando a formação de um material magnético com comportamento bastante mole (fácil magnetização e desmagnetização), o que possibilita a utilização deste material em aplicações que exijam alta frequência como transformadores, motores, geradores, equipamentos de comunicação de alta sensibilidade, etc.

A Tabela 9 apresenta os dados dos parâmetros magnéticos destes pós, obtidos por meio das curvas de histerese desses materiais.

Tabela 9. Parâmetros magnéticos dos pós de ferrita Mn-Zn para os sistemas S005, S01 e S02 para a relação RT:H₂O de 1:25 obtidos por reação de combustão.

Sistema	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	H _c (kOe)	M _r /M _s	Área (emu/g.kOe)
S005	58,8	11,71	0,100	0,19	756,02
S01	59,0	13,80	0,109	0,23	778,37
S02	61,9	12,00	0,112	0,19	804,33

De acordo com os dados apresentados na Tabela 9, podemos observar que a elevação da concentração de íons Fe²⁺ causou um leve aumento nos valores de magnetização de saturação, no campo coercitivo e conseqüentemente na área de perda por histerese. Isto corresponde a 5; 10,7 e 6% respectivamente, quando comparamos os sistemas S005 com o sistema S02, mostrando que este aumento foi bastante discreto com a adição do Fe²⁺. De acordo com a suposição teórica estimada para o sistema em estudo, era esperado que a substituição de íons de Fe²⁺ por íons de Mn²⁺ causasse uma redução de 13,4% na magnetização, visto que os valores de magnetização intrínseco da rede espinélio misto aleatório para o sistema S005 e S02 ter sido de 59,6 μ_B e 51,6 μ_B, respectivamente. Porém, este aumento discreto observado experimentalmente nos parâmetros magnéticos pode ser explicado pelo fato que o método de síntese pode ter proporcionado uma distribuição dos cátions diferente da estimada teoricamente na rede espinélio misto aleatório. Rath et al (2002) também reportaram que a magnetização de saturação de nanopartículas está ligada a um desvio da distribuição normal dos cátions na rede cristalina. Porém outros fatores tais como o efeito "spin canting", distribuição desordenada dos cátions, efeitos de não saturação magnética, entre outros podem também contribuir para este aumento (XIN, 2006).

Outro ponto de vista que deve ser levado em consideração é o fato de que as propriedades magnéticas das ferritas Mn-Zn são afetadas não apenas pela composição química intrínseca de cada sistema, aditivos, condições de tratamento térmico e recozimento, mas também pelas matérias-primas (precursores) e nível de pureza das mesmas utilizadas na preparação destes materiais (LIN et al, 1986; LIU et al, 1994; JAIN et al, 1980). Ainda que o moinho de atrito, a composição e as condições de sinterização possam ser controladas, as matérias-primas podem apenas ser compradas no mercado devido a diferentes fontes (HAIHUA et al, 2001). Os efeitos do Ca, Cu, Al, Mg, Na e Si nas propriedades magnéticas são estudados, porém há poucos estudos focados na influência do teor de Fe²⁺ (HAIHUA et al, 2001).

Haihua et al (2001), estudaram o efeito do teor de Fe²⁺ das matérias-primas nas propriedades magnéticas de ferritas Mn-Zn. As amostras foram preparadas pelo método cerâmico convencional. Seus resultados mostraram que a magnetização de saturação foi maior para as amostras com o maior teor de Fe²⁺. Como é sabido, os íons magnéticos Fe²⁺ e Fe³⁺ ocupam os sítios A e B, respectivamente, devido a suas energias preferencial na rede do espinélio da ferrita Mn-Zn, e a interação de supertroca A-B aumenta com o aumento do teor de Fe²⁺ no Fe₂O₃. Desta forma, a densidade de fluxo máxima e a temperatura de Curie aumentam. Contudo, a temperatura de Curie e a magnetização de saturação não são proporcionais com o teor de Fe²⁺ na matéria-prima porque a temperatura de Curie pode também ser afetada pelo ZnO e Fe₂O₃ (RÖSS et al, 1961).

Desta forma o aumento das medidas magnéticas obtidas neste trabalho, provavelmente foi devido ao aumento do teor de Fe²⁺ na amostras, que como visto acima, maiores teores de Fe²⁺, levou a um aumento nas medidas magnéticas. O tamanho de partícula neste caso não foi um fator significativo na magnetização de saturação das ferritas Mn-Zn. Porém foi um fator que prevaleceu na medida de absorção, pois as amostras com maior tamanho de partícula apresentou maior absorção frequência de 9 GHz.

Por outro lado, comparando os valores dos sistemas estudados neste trabalho com os valores do sistema puro (sem Fe²⁺) reportado por Xin 2006,

obtido também por síntese de reação de combustão e utilizando glicina como combustível, verificamos uma redução significativa de 21,6% e 23,5% nos valores de magnetização de saturação e campo coercitivo, respectivamente. Esta redução nos parâmetros está de acordo com os cálculos teóricos estimado para estes sistemas.

Porém quando comparamos os valores de magnetização de saturação com os valores obtidos por outros métodos de síntese, a magnetização de saturação obtida por reação de combustão (58,8 – 61,9 emu/g) foi superior a obtida pelo método de refluxo de microondas (GIRI et al, 2005) que foi de 45 – 56 emu/g e pelo método químico de co-precipitação (ARULMURUGAN et al, 2006) que foi de 34 – 48 emu/g.

6.8. Testes de Absorção

As Figuras 20, 21 e 22 ilustram as curvas de refletividade em função da frequência para as amostras de material absorvedor de radiação eletromagnética à base de ferrita de Mn-Zn, sistemas S005, S01 e S02 respectivamente.

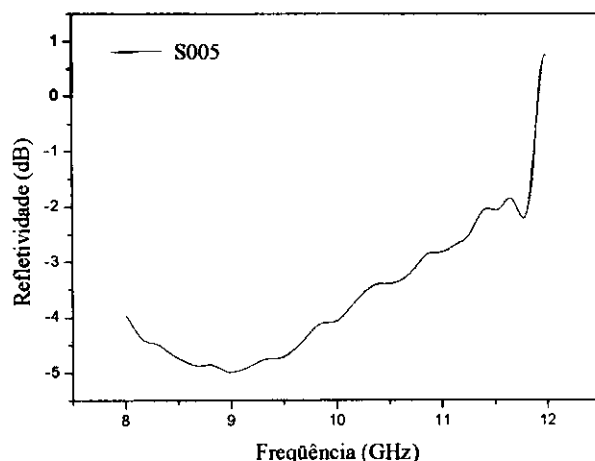


Figura 20. Curva de refletividade da amostra S005.

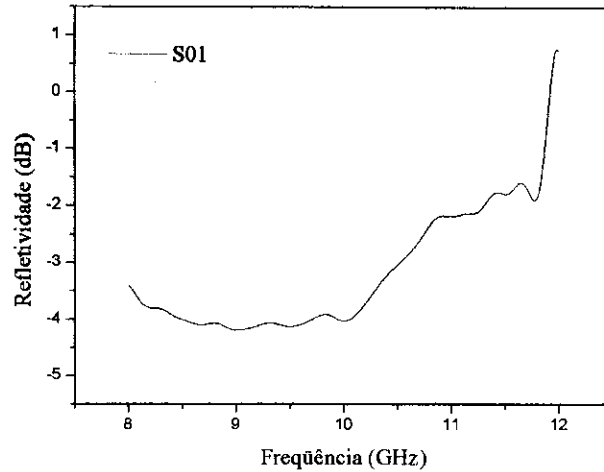


Figura 21. Curva de refletividade da amostra S01.

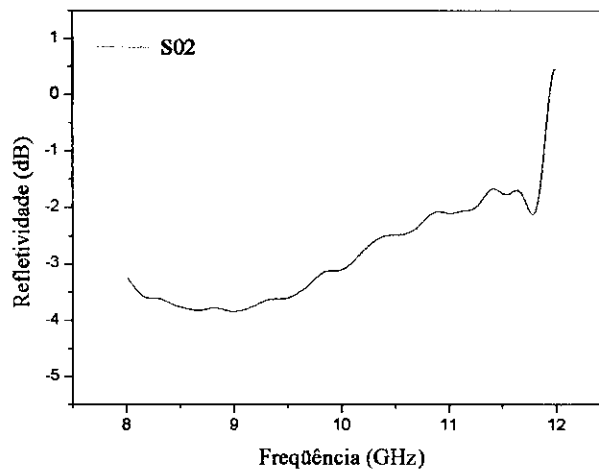


Figura 22. Curva de refletividade da amostra S02.

Podemos observar que o maior valor de refletividade dos sistemas S005, S01 e S02 foram de -5,0 dB, -4,2 dB e -3,8 dB respectivamente, na freqüência de 9,0 GHz. Para todos os sistemas observa-se uma queda acentuada com o aumento da freqüência para 12 GHz, atingido valores de -2,2; -1,87 e -2,00 dB, respectivamente para os sistemas S005, S01 e S02. Desta forma as ferritas Mn-Zn obtidas neste trabalho são bastante promissoras para uso como absorvedores de radiação eletromagnética de banda estreita, pois apresentaram os maiores valores de refletividade concentradas na freqüência de 9,0 GHz para todos os sistemas.

De acordo com os dados apresentados acima, podemos observar que a refletividade diminuiu levemente com o aumento da concentração de íons Fe²⁺, o que era de se esperar, pois o aumento da concentração de íons Fe²⁺ acarretou uma leve diminuição no tamanho de partícula, como foi observado nos dados de DRX e BET, e isso tem influência direta nos valores de absorção, mesmo considerando que houve um aumento discreto na magnetização e na área de histerese. Desta maneira, verifica-se que a influência do tamanho de partícula sobre a refletividade destes materiais foi mais preponderante que o efeito na magnetização. Isto, porque provavelmente a magnetização, o campo coercitivo e as perdas aumentaram por consequência da provável distribuição dos cátions na rede terem sido diferente da estimada teoricamente e não pelo tamanho do domínio magnético. Pois é sabido que quanto menor a área de domínio (menor tamanho de partícula e/ou grão) menor a magnetização e a permeabilidade. Portanto o aumento da concentração de íons Fe²⁺ diminuiu levemente o tamanho de partícula e conseqüentemente levemente as propriedades de absorção da ferrita Mn-Zn.

As ferritas são materiais cerâmicos com propriedades magnéticas, que devido às possíveis combinações de composições químicas e estruturais, podem ser utilizadas em várias aplicações específicas, tais como absorvedores. Para cada tipo de estrutura cristalina (espinélio, granada e hexagonal) o ajuste das propriedades possibilita a absorção de microondas em diferentes freqüências (PINHO, 2002). As freqüências eletromagnéticas são classificadas em bandas de energia. A banda C (2- 4 GHz), a banda S (4 – 8 GHz) e a banda X (8- 12 GHz) (MACÊDO, 2006).

A análise das curvas de refletividade desse material mostra que eles são promissores como materiais absorvedores de radiação eletromagnética na banda X (8- 12 GHz) com absorção entre 49,8 e 68,3%, como mostra a Tabela 10, já que a refletividade ficou entre -3,8 e -5,0 dB. Porém, o aumento da concentração de íons de Fe²⁺, como dito anteriormente, diminuiu o valor da refletividade e causou também uma diminuição da absorção das amostras de

ferrita Mn-Zn. Isso já era esperado, pois partículas menores tendem a absorver menos.

A Tabela 10 mostra a correlação entre o valor de refletividade (dB) e a porcentagem de energia atenuada (%) (KNOTT et al, 1993).

Tabela 10. Relação entre refletividade e porcentagem de energia atenuada.

Refletividade (dB)	Energia Atenuada (%)
-1	20,5
-2	36,9
-3	49,8
-5	68,3
-10	90,0
-20	99,0
-30	99,9
-40	99,99

Comparando os valores de refletividade para os sistemas de ferrita Mn-Zn obtidas por reação de combustão neste trabalho com o sistema de ferrita Ni-Zn também preparada por reação de combustão reportada por Costa et al (2007) e por Costa et al (2008), observamos maior valor de refletividade (-5,0 dB) para o sistema S005 em uma frequência de 9,0 GHz. Enquanto a ferrita de Ni-Zn, estudada pelos autores acima citados, apresentou o maior valor de refletividade de -4,0 dB em frequência de 12,0 GHz. Portanto, podemos observar que as ferritas de Mn-Zn, apresentou refletividades maiores em frequências menores. Este fato provavelmente foi consequência do tamanho de cristalito que no caso das ferritas de Mn-Zn do sistema S005 foi de 37 nm, superior aos da ferrita Ni-Zn que foi 11 nm.

CAPÍTULO VII

7. CONCLUSÕES

De acordo com resultados obtidos neste trabalho podemos concluir que:

- ❖ A ferrita Mn-Zn foi obtida com sucesso pelo método de síntese de reação por combustão, na forma de pós nanométricos, cristalinos e monofásicos.
- ❖ O aumento da dissolução dos íons favoreceu a formação da fase única de ferrita Mn-Zn como fase majoritária.
- ❖ O aumento da concentração dos íons Fe^{2+} provocou uma diminuição na temperatura da chama máxima de combustão.
- ❖ A substituição dos íons Mn^{2+} pelos íons Fe^{2+} no sistema Mn-Zn alterou levemente o tamanho de cristalito e os parâmetros de rede.
- ❖ A introdução do Fe^{2+} no sistema Mn-Zn causou um redução no parâmetro de rede quando comparado com o parâmetro de rede teórico da Ferrita Mn-Zn sem Fe^{2+} .
- ❖ A substituição de Mn^{2+} pelo Fe^{2+} acarretou uma diminuição do tamanho das partículas e conseqüentemente um aumento da área superficial e também proporcionou uma diminuição do diâmetro mediano dos aglomerados.
- ❖ Os pós obtidos para todos os sistemas, apresentaram aspecto poroso, constituídos por aglomerados não densos, na forma de espumas irregulares. O aumento da concentração de íons Fe^{2+} no sistema não causou mudanças perceptíveis na morfologia dos pós em estudo.
- ❖ Houve a formação de aglomerados constituídos de pequenas partículas esféricas, de tamanho variado (distribuição não estreita), com tamanho médio calculado por meio das micrografias por MET de aproximadamente 41 nm.
- ❖ Com relação às propriedades magnéticas todos os sistemas apresentaram ciclo $\sigma \times H$ estreito, indicando a formação de um

material magnético com comportamento bastante mole (fácil magnetização e desmagnetização). A elevação da concentração dos íons Fe^{2+} causou um leve aumento nos valores de magnetização de saturação, no campo coercitivo e conseqüentemente na área de perda por histerese.

- ❖ As ferritas Mn-Zn obtidas neste trabalho foram bastante promissoras para uso como absorvedores de radiação eletromagnética de banda estreita, especificamente na banda X (8 - 12 GHz), com maior absorção de 68,3%, para a ferrita com menor concentração de Fe^{2+} .

CAPÍTULO VIII

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Fazer um estudo termodinâmico das reações de combustão para avaliar o efeito dos calores de formação e combustão dos reagentes, no tempo e na temperatura de combustão.
- ❖ Fazer um refinamento nos pós de ferrita Mn-Zn obtidos neste trabalho, para avaliar a distribuição dos cátions na rede do espinélio aleatório e como isto afeta o comportamento eletromagnético.
- ❖ Utilizar outras formas de aquecimento (como microondas) para obtenção de pós de ferrita monofásicos e avaliar as características estruturais, morfológicas, magnéticas e de absorção dos pós resultantes.
- ❖ Avaliar a sinterização destes sistemas de ferrita Mn-Zn obtidas por reação de combustão.

CAPÍTULO IX

9.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFSAR, M. et al. Measurement of the Properties of Materials, Proceedings of the IEEE, **Institute of Electronic and Electrical Engineering**, v.74, n. 1, 1986.

ALBUQUERQUE, A. S.; ARDISON, J. D.; MACEDO, W. A. A., A study of nanocrystalline NiZn-ferrite-SiO₂ synthesized by sol-gel, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.192, p.277-280, 1999.

ALBUQUERQUE, A. S.; ARDISON, J. D.; MACEDO, W. A. A. A study of nanocrystalline NiZn-ferrite-SiO₂ synthesized by sol-gel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, p. 277-280, 1999.

ARAI, K. I.; ISHIYAMA, K., Recent development of new soft magnetic materials, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 133, p. 233-237, 1994.

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.

ARUNA, S. T.; PATIL, K. C. Synthesis and properties of nanosize titania. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 4, n. 3, p. 175-179, 1996.

AUZĀNS, E. **Mn-Zn ferrite nanoparticles for water and hydrocarbone based ferrofluids: preparation and properties**. Tese de Doutorado, Institute of Physics of Latvian University, 1999.

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** 2003, p. 1042-1045, 2003.

BOUSQUET-BERTHELIN, C.; CHAUMONT, D.; STUERGA, D., Flash microwave synthesis of trevorite nanoparticles, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 616-622, 2008.

BRUGESS, L.R. & BERLEKAMP, J. Understanging Radar Cross Section Measurements, MSN & CT- **Microwaves Systems News & Communications Technology**, October, p. 54-61, 1988.

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

BUENO, A. R.; GOMES, L. C. F. L.; NÓBREGA, M. C. S., MnZn ferritas: relações das propriedades magnéticas com a microestrutura. In: **41° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Paulo, 1997. Anais do 41° Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, v. 1, p. 135-138, 1997.

BUENO, A. R.; NÓBREGA, M. C. S., A importância do controle de aspectos microestruturais para garantir a qualidade na produção de ferritas de manganês-zinco comerciais, In: **43° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Anais do 43° Congresso Brasileiro de Cerâmica, v. 1, p. 48101-48108, 1999.

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

CAIZER, C., Magnetic behaviour of $Mn_{0,6}Fe_{0,4}Fe_2O_4$ nanoparticles in ferrofluid at low temperatures, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 251, p. 304-315, 2002.

CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, Trad. Sérgio Murilo Stamile Soares, Ed. LTC, 5ª Ed., Rio de Janeiro, 2002.

CHANDANA, R. et al. Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter, and magnetic properties in nanosize Mn-Zn ferrite. **Journal Applied Physics**, v.91, n.4, p.2211-2215, 2002.

CHIANG, Y.; BIRNIE, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering**, 1997.

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.

CHIH-WEN, C., **Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials**, Edit. Dover Publications, INC., New York, 1986.

COHN, Z.; DALY, J.; PARKER, C. Advanced Ferrite Materials for Anechoic Chambers. **Ceramic Transactions**, v. 47, p.269 – 284, 1995.

COLLEU, M. J.; MEXMAIN, J. Structure et aspect Physico-Chimique des ferrites, **L'Onde ` Electrique**, v.434, n.5, 1963.

COSTA, A. C. F. M., KIMINAM, R. H. G. A., MORELLI, M. R. Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics In: **Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices** ed. : Americam Scientific Publishers, 2007.

COSTA, A. C. F. M., **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn**. Tese de Doutorado, UFSCar, 2002.

COSTA, A. C. F. M.; DINIZ, A. P. A.; MELO, A. G. B.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. A.; GAMA, L. Ni-Zn-Sm nanopowder ferrites:

Morphological aspects and magnetic properties, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.08.011, 2007.

COSTA, A. C. F. M.; DINIZ, A. P. A.; SILVA, V. J.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; GAMA, A. M.; REZENDE, M. C., GAMA, L., Calcination temperature influence on the morphology and magnetic properties of Ni-Zn ferrite used to absorption of electromagnetic energy, Complete work submitted for publication in the **Journal Alloys and Compounds** 2008.

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

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; KAUFMAN, M. R., Effect of heating conditions during combustion synthesis on the characteristics of $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ nanopowders. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 3569 - 3572, 2002.

CULLITY, B.D. **Introduction to magnetic materials**. 1. ed. Reading: Addison - Wesley, 666p, 1972.

DATE, S. K.; DESHPANDE, C. E. Recent developments in processing of Mn-Zn ferrites – An overview. **Indian Journal of Chemistry**, Indian, v.35A, p.353-365,1996.

DIAS, A.; MOREIRA, R. L. Chemical, mechanical and dielectric properties after sintering of hydrothermal nickel-zinc ferrites. **Materials Letters**, v. 39, p. 69-76, 1999.

DIAS, J. C.; SILVA, F. S.; REZENDE, M.C.; MARTIN, I. M. Absorvedores de Radiação Eletromagnética Aplicados no Setor Aeronáutico, **Revista Ciência e Tecnologia**, v. 15, p.33-42, 2000.

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, 2004.

DROFENIK, M.; BESENICAR, S. Reexamination of the Grain Size/Permeability Relation in High Permeability Mn-Zn Ferrites. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 65, p. 656-659, 1986.

EMERSON, W.H. Eletromagnetic Wave Absorbers and Anechoic Chambers Through the Years, **IEEE Transactions on Antenas and Propagation**, v.21, n.4, p. 484-488, 1973.

FUMO, D. A.; MORELLI, M. R., SEGADÃES, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 10, p. 1243-1255, 1996.

GAMA, A. M. **Efeito das proporções de Mn/Zn e Fe/Mn + Zn na temperatura de curie de ferrites do tipo $(Mn+Zn)_{1-x}Fe_2 + XO_4 + \delta$** . Dissertação (Mestrado em Engenharia) Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

GAMA, A. M.; LANDGRAF, F. J. G. A temperatura de curie e o parâmetro de rede das ferrites de Mn-Zn com diferentes teores de óxido de ferro. Trabalho apresentado no **48º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Curitiba, 2004.

GAMA, A. M.; LANDGRAF, F. J. G.; RODRIGUES, D.; JANASI, S. R.; GOUVÊA, D. Efeito das condições de sinterização na microestrutura e nas

propriedades magnéticas das ferritas de Mn-Zn. 2002. Trabalho apresentado ao **57º Congresso Anual da ABM**, São Paulo, 2002.

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

GAMA, L.; HERNÁNDEZ, E. P.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. A.; REZENDE, S. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M., Magnetic and structural properties of nanosize Ni-Zn-Cr ferrite particles synthesized by combustion reaction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** , v.317, p.29 - 33, 2007.

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.

GOYA, G. F.; RECHENBERG, H. R. Magnetic properties of $ZnFe_2O_4$ synthesized by ball milling. **Journal of Magnetism and Magnetic materials**, v. 203, p. 141-142, 1999.

HAIHUA, L.; ZEKUN, F.; HUAHUI, H.; QUANQING, Z.; JIANJUN, J.; JIANHUA, N.; XIAOLING, Y., Effects of Fe^{2+} content in raw materials on Mn-Zn ferrite magnetic properties, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 237, p. 153-157, 2001.

HALLIDAY, D. & RESNICK, R. Física, v. 4, **Eletricidade e Magnetismo**, Trad. De Antônio Máximo R. Luz, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1984.

HIPPEL, A. R. V. **Dielectric Materials and Applications**, John Wiley, New York, 1954.

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

INABA, H., Impedance measurement of single-crystalline and polycrystalline manganese-zinc ferrites with various non-stoichiometries, **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 1867-1872, 1997.

INTERAVIA, editorial: "**Hiding from radar**"; Interavia, v.11, p.1191-1192, 1988.

INTERNATIONAL ENCYCLOPAEDIA OF COMPOSITES, v. 6, VHC Publishers, New York, 1991.

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

JAFELICCI JR., M. Absorvedores de Radiação Eletromagnética. In: **II Encontro Técnico de Materiais e Química**, IPqM, p.16-18, Rio de Janeiro, 1997.

JAIN, G. C.; DAS, B. K.; KUMARI, S., Effect of doping a Mn-Zn ferrite with GeO₂ and SnO₂, **IEEE Trans. Magn.**, v.16 (6), p.1428-1433, 1980.

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

JOHNSON, R.N. **Radar Absorbing Material: a passive role in an active scenario**. International Coustermeasures Handbook, 11th ed., E.W. Communications, Palo Alto, 1992.

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

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.

KIKUKAWA, N.; TAKEMORI, M.; NAGANO, Y.; SUGASAWA, M.; KOBAYASHI, S., Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine-nitrate process. , **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 284, p. 206-214, 2004.

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

KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F.M.; MORELLI, M. R. **Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics**, 2007.

KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R.; FOLZ, D. C.; CLARK, D. E. Microwave synthesis of alumina powders. **Journal of the American Ceramic Society Bulletin**, v. 70, n. 3, p. 63-67, 2000.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Traduzido por Adir M. Luiz, quinta edição, ed. Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, p. 85-88, 1978.

KNELLER, F.; LUBORSKY, F. E.; **J. Appl. Phys.** v. 34, p. 656, 1963.

KNOTT, E.F.; SCHAEFFER, J.F. & TULEY, M.T. **Radar Cross Section**, 2ª Ed., Artech House Inc., 1993.

KNOTT, E.F.; SCHAEFFER, J.F. & TULEY, M.T. **Radar Cross Section**, Artech House Inc., New Jersey, 1985.

KODAMA, R. H.; BERKOWITZ, A. E.; McNIFF, E. J.; FONTER, S. Surface Spin Disorder in NiFe₂O₄ Nanoparticles, **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 394, 1996.

KOMARNENI, S. et al. Hydrothermal Preparation of Ultrafine Ferrites and Their Sintering. **Journal American Ceramic Society**, v. 71, p. 26-28, 1988.

KUMAR, P. S. A. Low temperature synthesis of Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ powder and its characterization. **Materials Letters**, v. 27, p. 293-296, 1996.

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

LATHA, K.; MOHAN, K. S.; RAVINDER, D. Dielectric Behavior of Mixed Mn-Zn Ferrites. **Physica Status Solides (a)**, n.142, p. K103-K106, 1993.

LÁZARO-COLÁN, V.; LANDGRAF, F. J. G.; JANASI, S. R.; LEICHT, J.; LOPES, M., Efeito da Temperatura e da Pressão de Oxigênio da Sinterização nas Perdas Magnéticas de Ferritas de MnZn, In: **17° CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006**, Foz do Iguaçu. Anais do 17° CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, v.CDROM. p.1786-1797, 2006.

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

LIN, I.; MISHRA, R. K.; THOMAS, G., Controlled atmosphere annealing of high-permeability Manganese Zinc Ferrite, **IEEE Trans. Magn.** v. 22 (3), p. 175-181, 1986.

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.

LIU, C. S.; WU, J. M.; CHEN, C. J.; TUNG, M. J., Power loss properties of Mn-Zn ferrites containing Er_2O_3 , **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.133, p. 478-480, 1994.

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

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

MACÊDO, J. A. S. **Estudo teórico de absorvedores de microondas multicamadas de larga banda**, Relatório Técnico-Científico, 2006.

MANDAL, K.; MANDAL, S. P.; AGUDO, P.; PAL, M., A study of nanocrystalline (Mn-Zn) ferrite in SiO_2 matrix, **Appl. Surface Sci.**, v. 182, p. 386-389, 2001.

MANOHARAN, S. S.; PRASAD, V.; SUBRAMANYAM, S. V.; PATIL, K. C. Combustion synthesis and properties of fine particle La_2CuO_4 and $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$. **Physica C**, v. 190, p. 225-228, 1992.

MATHUR, P.; THAKUR, A.; SINGH, M., Effect of nanoparticles on the magnetic properties of Mn-Zn soft ferrite, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.11.008, 2007.

McCURRIE, R. A. **Ferromagnetic Materials: Structure and Properties**. San Diego: Academic Press Limited, 1994.

MCMILLIN, B. K.; BISWAS, P.; ZACARIAH, M. R. In situ characterization of vapor phase growth of iron oxide-silica nanocomposites 1.2-D planar laser induced fluorescence and mie imaging. **Journal Materials Research**, v. 11, p. 1552, 1996.

MOLLARD, P.; GERMI, P.; ROUSSET, A., **Physica B**, v. 1393, p. 86-88, (1977).

MUTHURAMAN, M.; PATIL, K. C. Sintering, microstructural and dilatometric studies of combustion synthesis synroc phases. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 11, p. 1375-1381, 1996.

NAITO, Y. Ferrite Electromagnetic Wave Absorbers. **Journal de physique IV**, Colloque C1, Supplément au Journal de Physique III, C1-405 – C1-408, 1997.

NEÉL, L. Ann, Physique, v. 12, n. 3, p. 137-198, 1948. In: CHIKAZUMI, S. **Physics of Magnetism**, New York: John Wiley & Sons, p, 79, 1964.

O'HANDLEY, R. C. **Modern Magnetic Materials: Principles and Applications**. Massachusetts Institute of Technology. John Wiley & Sons, 1999.

OLIVEIRA, M., **Por dentro das nuvens**, Revista Pesquisa Fapesp. Disponível em: [HTTP://www.revistapesquisa.fapesp.br/extras/imprimir](http://www.revistapesquisa.fapesp.br/extras/imprimir), Acesso em: 20 dez. 2007, p.2, edição 108, 2005.

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

PAL, M.; BRAHMA, P.; CHAKRAVORTY, D.; BHATTACHARYYA, D.; MAITI, H. S. Nanocrystalline nickel-zinc ferrite prepared by the glass-ceramic route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 164, p. 256-260, 1996.

PINHO, M. S., **Materiais absorvedores de radiação eletromagnética em matrizes de policloropreno**, Tese de Doutorado, IMA-UFRJ, Rio de Janeiro, p. 550, 2002.

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.

RAO, K.; RAJU, S. B.; AGGARWAL, K.; MENDIRATTA, R. G. Effect of Cr impurity on the dc resistivity of Mn-Zn ferrites. **J. Appl. Phys.**, v. 52, p. 1376-1379, 1981.

RATH, C.; ANAND, S.; DAS, R. P.; SAHU, K. K.; KULKARNI, S. D.; DATE, S. K.; MISHRA, N. C., Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter, and magnetic properties in nanosize Mn-Zn ferrite, **J. Appl. Phys.** v.91, 2002.

RATH, C.; SAHU, K.K.; ANAND, S.; DATE, S. K.; MISHRA, N. C.; DAS, R. P., Preparation and characterization of nanosized Mn-Zn ferrite, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 202, p. 77-84, 1999.

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

REZENDE, S. M. **A física de materiais e dispositivos eletrônicos**. Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, p. 392-396, 1998.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing and use in Desing**, 2^a.Ed., New York: John Wiley & Sons, 1989.

RÖSS, E.; MOSER, E.; **Z. Angew Phys.** v.13, p.247,1961.

SANKPAL, A. M.; SURYAVANSHI, S. S. Initial permeability studies on Al³⁺ and Cr³⁺ substituted NiZn ferrites. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 9, p. 173 – 179, 1998.

SATTAR, A. A. Effect of magnetic order on electrical properties of Mn-Zn ferrite single crystals, **Journal of Materials Science Letters**, v.15, p. 1090-1092, 1996.

SAWATZKY, G. A.; WOUDE, F. V.; MORRISH, A. H., **Phys. Rev.**,v.187, p.747,1969.

SEKAR, M, M. A.; PATIL, K. C. Combustion synthesis and properties of fine particles dielectric oxides materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, n.7, p. 739-743, 1992.

SILEO, E. E.; ROTELO, R.; JACOBO, S. E. Nickel zinc ferrites prepared by citrate precursor method. **Physica B**, v. 320, p. 257-260, 2002.

SILVA, V. J.; DINIZ, A. P. A.; SANTOS, P. T. A.; VIEIRA, D. A.; COSTA, A. C. F. M.; CORNEJO, D. R.; GAMA, L., Avaliação das características morfológicas e magnéticas de pós de ferrita Ni-Zn dopadas com cromo, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, v. 1, p. 09-17, 2006.

SINGH, A. K. et al. Electrical and magnetic properties of Mn-Ni-Zn ferrites processed by citrate precursor method. **Materials Letters**, v. 3934, 2002.

SKOLNIK, M. I. **Radar Handbook**. Nova York: McGraw Hill Book Company, 1970.

SNELLING, E. C. **Soft Ferrites – Properties and Applications**, second Edition, Butterworth & Co. (publishers). Ltda, p. 01-25, 1988.

SOUSA, V. C.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion process in the synthesis of ZnO-Bi₂O₃. **Ceramics International**, v. 26, p. 561-564, 2000.

STONIER, R. A. Stealth Aircraft and Technology from World War II to the Gulf, Part I: History and background. Society of Aerospace, **Materials and Process Engineering-SAMPE Journal**, v.27, n.4, p. 9-17, 1991.

SURESH, K.; KUMAR, N. R. S.; PATIL, K.C. A novel combustion synthesis of spinel ferrites, orthoferrites and garnets. **Advanced Materials Communications**, v. 3, n. 3, p. 148-150, 1991.

SURESH, K.; PATIL, K. C. Combustion synthesis and properties of fine particle Mg-Zn ferrites. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, p. 1712-1714, 1994.

SURESH, K.; PATIL, K. C. Combustion synthesis and properties of fine particle Li-Zn ferrites. **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, p. 1074-1077, 1995.

SVEUM, L. K.; MO, S. Cation order in Solution-Synthesized Ferrites. **Ceramic Transactions**, v.47, p. 305-310, 1995.

THAKUR, A.; SINGH, M. Preparation and characterization of nanosize Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe₂O₄ ferrite by citrate precursor method, **Ceramics International**, v. 29, p. 505-511, 2003.

THAKUR, A.; SINGH, M.; Preparation and characterization of nanosized Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe₂O₄ ferrite by citrate precursor method, **Ceramics International**, v. 29, p. 505-511, 2003.

UFIMTSEV, P.Y. Comments on Diffraction Principles and Limitations of RCS Reduction Techniques. **Proceedings of the IEEE**, v.84, n.12, p. 1828-1851, 1996.

UPADHYAY, C.; VERMA, H. C.; RATH, C.; SAHU, K. K.; ANAND, S.; DAS, R. P.; MISHRA, N. C. Mössbauer studies of nanosize Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 326, p.94-97, 2001.

UREK, S.; DROFENIK, M., Influence of iron oxide reactivity on microstructure development in MnZn ferrites, **Journal Materials Science**, v. 31, p. 4801-4805, 1996.

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

VERWEY, E. J. W. & HELMANN, E.L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. Cation arrangement in spinels, **Journal of Chem. Phys.**, v.15, n.4, p. 174-187, 1947.

WANG, L.; LI, F. S. Mössbauer study of nanocrystalline Ni-Zn ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 223, p. 233-237, 2001.

WIKIPÉDIA, Dicionário eletrônico., **Banda S**, Disponível em:<[http://www.wikipedia.org/wiki/Banda S](http://www.wikipedia.org/wiki/Banda_S)>, 2007.

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

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