



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



*SINTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA
Ni-Zn DOPADA COM ÍONS Cu^{2+} e Al^{3+}*

Polyana Tarciana Araújo dos Santos

Orientadora: Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Co-Orientadora: Dra. Edcleide Maria Araújo

Campina Grande – PB

Fevereiro - 2011

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

SINTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA
Ni-Zn DOPADA COM ÍONS Cu^{2+} e Al^{3+}

Polyana Tarciana Araújo dos Santos

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

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

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Edcleide Maria Araújo

Campina Grande – PB

Fevereiro - 2011



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

S237s

Santos, Polyana Tarciana Araújo dos.

Síntese por Reação de Combustão e Caracterização de Ferrita Ni-Zn dopada com Íons Cu^{2+} e Al^{3+} . / Polyana Tarciana Araújo dos Santos. — Campina Grande, 2011.

106 f.: il. ; Color.

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

Orientadoras: Prof^a. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa e Edcleide Maria Araújo

Referências.

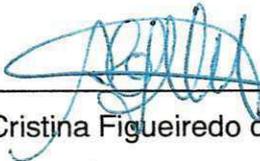
1. Ferrita Ni-Zn. 2. Reação de Combustão. 3. Materiais Magnéticos. 4. Dopantes. I. Título.

CDU 666.3(043)

SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA
Ni-Zn DOPADA COM ÍONS Cu^{2+} e Al^{3+}

Polyana Tarciana Araújo dos Santos

Dissertação Aprovada em 04/02/2011 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Orientadora

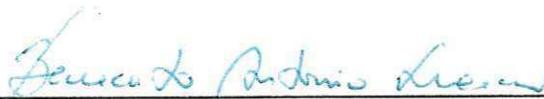
UAEMa – UFCG



Dr^a. Edcleide Maria Araújo

Co-Orientadora

UAEMa – UFCG



Dr. Benedito Antonio Luciano

Examinador Externo

UAEE - UFCG



Dr. Hélio de Lucena Lira

Examinador Interno

UAEMa - UFCG

AGRADECIMENTOS

A Deus, que em toda a minha vida e em todas as minhas escolhas, me iluminou e abençoou.

A minha mãe, Maria das Dores, minha maior incentivadora, pelo amor, por me apoiar incondicionalmente. Ao meu pai Severino Francisco (*in memoriam*) pelo exemplo de perseverança e dedicação. A minha irmã Patrícia Tatiana que me auxiliou nas diversas dificuldades durante a execução deste trabalho e ao meu irmão Luiz pelo apoio e estímulo. Ao Paulo, pela sua compreensão e ajuda.

A professora Dr^a. Ana Cristina F. M. Costa, pela extrema orientação, dedicação, apoio, incentivo, respeito e confiança em mim depositada.

Aos professores que compõe a banca examinadora, Dr Hélio de Lucena Lira e Dr. Benedito Antônio Luciano e Dr^a. Edcleide Maria Araújo.

Ao professor Dr. Gelmires de Araújo Neves e as alunas Juliana e Ana Maria pelos ensaios de análise térmica.

Ao professor Dr. Daniel Reinaldo Cornejo do Instituto de Física da USP-SP pelos ensaios de caracterização magnética.

As minhas amigas Munique, Ana Flávia, Taciana, Rafaela, Débora, Verônica, Dani, Patrícia Costa, Joseane, por tanto me ajudar, pelas palavras de incentivo, nos momentos mais difíceis, e compartilharem comigo os momentos de alegria.

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

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

A Empresa OXITENO pelas análises de teor de carbono, e ao Dr. Marco Antonio Logli do GEDEC pela sua colaboração neste trabalho.

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

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

RESUMO

As ferritas são materiais cerâmicos magnéticos, caracterizadas por conter Fe_2O_3 como principal componente e exibirem magnetização espontânea na ausência de campo magnético aplicado. As ferritas alcançaram grande importância industrial que podem ser utilizadas em uma vasta gama de aplicações que vai desde a enorme demanda pela fabricação de dispositivos eletro-eletrônicos do tipo magnéticos macios e duros, até, aplicações como carregadores de fármacos, absorvedor de radiação eletromagnética, entre outras. Assim, este trabalho tem como objetivo investigar o efeito da dopagem de 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} sobre a estrutura, morfologia e características magnéticas de ferritas Ni-Zn sintetizadas por reação de combustão utilizando um recipiente de aço inox e como fonte de aquecimento uma resistência em espiral. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), análise química por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de N_2 , e por medidas magnéticas. Os resultados obtidos apresentaram a formação da fase do espinélio inverso da ferrita Ni-Zn para as amostras como sintetizadas e após calcinação. Para a composição dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} observou-se traços de segunda fase de ZnO. Os espectros de FTIR das amostras apresentam duas bandas de absorção característica do estiramento do grupo O-H e banda correspondente ao estiramento N-O decorrente do nitrato. As amostras sintetizadas apresentaram um elevado valor de área superficial, consequentemente tamanho de partícula nanométrica. Morfologicamente, as amostras de ferritas dopadas sem e com calcinação resultaram em aspecto de aglomerados irregulares e não densos. O mapeamento por EDS indicou boa homogeneidade química dos elementos característicos constituintes da ferrita Ni-Zn com ambos os dopantes. A perda de massa total pelos resultados de TGA e DTA foi menores para os sistemas dopados e calcinados com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} . As ferritas Ni-Zn dopadas com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} apresentaram comportamento superparamagnético e após a calcinação, observou a formação de um material com características magnéticas de comportamento mole (fácil magnetização e desmagnetização). As amostras calcinadas são promissoras para dispositivos magnéticos moles e absorvedores de radiação eletromagnética e, as não calcinadas para outras aplicações como catálise, sensores e carregadores de fármacos.

ABSTRACT

The magnetic ferrites are ceramic materials, characterized by containing Fe_2O_3 as main component and exhibit spontaneous magnetization in the absence of applied magnetic field. The ferrites have achieved great industrial importance which may be used in a wide range of applications ranging from the huge demand for the manufacturing of electrical and electronic devices like magnetic soft and hard, until, as shippers applications of drugs, electromagnetic radiation absorber between others. This study aims to investigate the effect of doping of 0,3 mol of Al^{3+} and 0,1 mol of Cu^{2+} on the structure, morphology and magnetic characteristics of Ni-Zn ferrite synthesized by combustion reaction using a stainless steel container and as a source of resistance heating spiral. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), chemical analysis by X-ray fluorescence, energy dispersive (EDX), infrared spectroscopy (FITR), scanning electron microscopy (SEM), N_2 adsorption, and measures magnetic. The results showed the formation of inverse spinel phase of Ni-Zn ferrite for samples as synthesized, after calcination. For the composition doped with 0,1 mol of Cu^{2+} was observed traces of the second phase of ZnO. The FTIR spectra of the samples show two absorption bands characteristic of OH group stretching band corresponding to stretching and NO resulting from nitrate. The synthesized samples showed a high amount of surface area, therefore nano-particle size. The morphology of ferrite samples doped with and without calcination resulted in the appearance of irregular clumps and not dense. The EDS mapping showed a good chemical homogeneity of constituent elements characteristic of Ni-Zn ferrite with both dopants. The total mass loss by TGA and DTA results was lower for the systems doped and annealed with 0,3 mol of Al^{3+} and 0,1 mol of Cu^{2+} . The Ni-Zn ferrite doped with 0,3 mol of Al^{3+} and 0,1 mol of Cu^{2+} showed superparamagnetic behavior and after calcination, showed the formation of a material with soft magnetic behavior (magnetization and demagnetization easy). The calcined samples are promising soft magnetic devices and absorbers of electromagnetic radiation, and the non-calcined for other applications such as catalysis, sensors and drug carriers.

PUBLICAÇÕES

P. T. A. Santos; J. P. L. M. L. Sousa; D. A. Vieira; P. C. Fernandes; E. M. Araújo; A. C. F. M. Costa. Influência da dopagem de cobre nas características morfológica e estrutural de pós de ferritas Ni-Zn. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica – CBC, 2010, Foz do Iguaçu. Anais do 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica.

P. T. A. Santos; J. P. L. M. L. Sousa; P. C. Fernandes; R. H. G. A. Kiminami; E. M. Araújo; A. C. F. M. Costa; D. A. Vieira. Influência da dopagem de alumínio nas características morfológica e estrutural de pós de ferritas Ni-Zn. In: VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica- CONEM, 2010, Campina Grande. Anais do VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica.

P. C. Fernandes; **P. T. A. Santos**; A. S. Silva; R. H. G. A. Kiminami; E. M. Araújo; A. C. F. M. Costa. Influência da temperatura de aquecimento externo na síntese por reação de combustão do aluminato de níquel. In: VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica- CONEM, 2010, Campina Grande. Anais do VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica.

P. C. Fernandes; **P. T. A. Santos**; D.C. Bezerra; E. M. Araújo; A. C. F. M. Costa. Influência da temperatura de calcinação nas características morfológicas e estruturais da ferrita de níquel. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica – CBC, 2010, Foz do Iguaçu. Anais do 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 OBJETIVOS.....	18
1.1.1 Objetivo geral.....	18
1.1.2 Objetivos Específicos.....	18
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1 FERRITAS.....	19
2.2 FERRITAS Ni-Zn.....	24
2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE FERRITAS Ni-Zn.....	25
2.4 REAÇÃO DE COMBUSTÃO.....	34
2.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	38
2.6 MATERIAIS ABSORVEDORES.....	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 MATERIAIS.....	45
3.2 MÉTODOS.....	45
3.2.1 Síntese por reação de combustão.....	45
3.2.2 Tempo e temperatura de reação.....	49
3.3 CARACTERIZAÇÕES.....	50
3.3.1 Difração de raios X (DRX).....	50
3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FITR).....	51
3.3.3 Análise por adsorção de nitrogênio.....	51
3.3.4 Determinação de carbono.....	52
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).....	52
3.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA/DTA).....	52
3.3.7 Caracterização magnética.....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1 TEMPO E TEMPERATURA DE COMBUSTÃO.....	54
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	58
4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FITR)	67
4.4 ANÁLISE POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	71
4.5 DETERMINAÇÃO DE CARBONO.....	72
4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS)	73

4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTA)	83
4.8 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	87
5 CONCLUSÕES.....	94
6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS.....	96
REFERÊNCIAS	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa.....	21
Tabela 2	Reagentes utilizados para a obtenção dos pós de ferrita Ni-Zn dopadas com 0,3 mol de Al ³⁺ e 0,1 mol de Cu ²⁺	45
Tabela 3	Características da síntese por reação de combustão com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão.....	56
Tabela 4	Dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para a amostra PAl _{0,3}	61
Tabela 5	Dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para a amostra PCu _{0,1} correspondente a fase primária.....	62
Tabela 6	Dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para a amostra PCu _{0,1} correspondente a fase secundária.....	62
Tabela 7	Dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para a amostra PCAI _{0,3}	65
Tabela 8	Dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para a amostra PCu _{0,1} C correspondente a fase primária.....	66
Tabela 9	Dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para a amostra PCu _{0,1} C correspondente a fase secundária.....	66
Tabela 10	Área superficial, tamanho de partícula, tamanho de cristalito e razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}) dos pós obtidos para as ferritas Ni-Zn sintetizadas e calcinadas, dopadas com 0,3 mol de Al ³⁺ e 0,1 mol de Cu ²⁺	71
Tabela 11	Resultados para determinação de carbono das amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com Al ³⁺ e Cu ²⁺ como sintetizadas e calcinadas.....	72
Tabela 12	Parâmetros magnéticos dos pós de ferrita Ni-Zn para as amostras sem e com calcinação, PAl _{0,3} , PCu _{0,1} , PCAI _{0,3} e PCu _{0,1} C.....	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura da cela unitária ferrita espinélio	20
Figura 2	(a) cátion ocupante da posição A cercado por 4 ânions O^{2-} e (b) cátion na posição B rodeado por 6 íons O^{2-}	21
Figura 3	Sítio preferencial da energia dos cátions para vários íons metal de transição nos sítios A ou B	22
Figura 4	Histogramas dos métodos de obtenção de ferrita Ni-Zn mais utilizados de acordo com levantamento bibliográfico feito em 2007, 2008, 2009 e 2010	27
Figura 5	Laço de Histerese com seus principais parâmetros: M_s , M_r , H_c e H	41
Figura 6	Desenho esquemático (a) do cadinho de inox, e (b) da resistência em espiral na base cerâmica	48
Figura 7	Fluxograma do processo de obtenção dos pós de ferritas Ni-Zn dopadas com Al^{3+} e Cu^{2+}	49
Figura 8	Imagens das cores da chama de combustão para reação das ferritas Ni-Zn dopadas com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+}	54
Figura 9	Estudo da variação da temperatura da reação em função do tempo de duração da reação de combustão para os sistemas ferritas Ni-Zn: (a) dopada com 0,3 mol de Al^{3+} e (b) dopada com 0,1 mol de Cu^{2+}	57
Figura 10	Difratogramas de raios X das amostras de ferrita Ni-Zn preparados por reação de combustão dopados com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+}	59
Figura 11	Difratogramas de raios X dos pós de ferrita Ni-Zn calcinados na mufla a $700^\circ C/1h$ preparados por reação de combustão dopados com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+}	64
Figura 12	Espectro na região do infravermelho para as amostras de ferrita Ni-Zn sintetizados por reação de combustão dopados com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+}	68
Figura 13	Espectro na região do Infravermelho para as amostras de ferrita Ni-Zn sintetizados por reação de combustão e calcinados em mufla a $700^\circ C/1h$ dopada com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+}	70
Figura 14	Micrografias do pó de ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al^{3+} obtida	

	por reação de combustão, (a) aumento x1000 e (b) x4000.....	74
Figura 15	Micrografias do pó de ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al ³⁺ e calcinadas por 700°C/1h obtida por reação de combustão, (a) aumento x1000 e (b) x4000.....	75
Figura 16	Micrografias do pó de ferrita Ni-Zn dopada com 0,1 mol de Cu ²⁺ obtida por reação de combustão, (a) aumento x1000 e (b) x4000.....	76
Figura 17	Micrografias do pó de ferrita Ni-Zn dopadas com 0,1 mol de Cu ²⁺ e calcinadas por 700°C/1h obtida por reação de combustão, (a) aumento x1000 e (b) x4000.....	77
Figura 18	MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol Al ³⁺ sem calcinação: (a) micrografia, (b) espectro, (c) mapeamento do Fe (vermelho), (d) mapeamento do Ni (rosa), (e) mapeamento do Zn (azul) e (f) mapeamento do Al (roxo).....	79
Figura 19	MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol Al ³⁺ com calcinação: (a) micrografia, (b) espectro, ((c) mapeamento do Fe (vermelho), (d) mapeamento do Ni (rosa), (e) mapeamento do Zn (azul) e (f) mapeamento do Al (roxo).....	80
Figura 20	MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,1 mol Cu ²⁺ sem calcinação: (a) micrografia, (b) espectro, (c) mapeamento do Fe (vermelho), (d) mapeamento do Ni (rosa), (e) mapeamento do Zn (azul) e (f) mapeamento do Cu (verde).....	81
Figura 21	MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,1 mol Cu ²⁺ com calcinação: (a) micrografia, (b) espectro, ((c) mapeamento do Fe (vermelho), (d) mapeamento do Ni (rosa), (e) mapeamento do Zn (azul) e (f) mapeamento do Cu (verde).....	82
Figura 22	Curvas TGA e DTA para as ferritas Ni-Zn dopadas com: (a) 0,3 mol de Al ³⁺ e, (b) 0,1 mol de Cu ²⁺	84
Figura 23	Curvas TGA e DTA para as ferritas Ni-Zn dopadas e calcinadas com: (a) 0,3 mol de Al ³⁺ e, (b) 0,1 mol de Cu ²⁺	86
Figura 24	Curvas de histerese M _s - H referentes aos pós de ferrita Ni-Zn obtidas por reação de combustão utilizando uréia como combustível dopadas com: (a) 0,3 mol de Al ³⁺ e (b) 0,1 mol de Cu ²⁺	88
Figura 25	Curvas de histerese M _s - H referentes aos pós de ferrita Ni-Zn calcinadas	90

obtidas por reação de combustão utilizando uréia como combustível
dopadas com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+}

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A- Sítio tetraédrico

B- Sítio octaédrico

B_s - Indução de saturação

M_s - Magnetização de saturação

K_1 - Anisotropia cristalina

T_c - Temperatura de Curie

μ_o - Permeabilidade magnética no vácuo

r - Resistividade

μ - Permeabilidade

B - Densidade de fluxo magnético

H_c - Campo coercivo ou coercividade

M_r - Magnetização remanente ou remanência

H_{cr} - Campo coercivo remanente

RCS - Radar cross section

RT - Reagente total

PA_{0,3} - Código da composição da ferrita usando 0,3 mol de Al³⁺ como dopante

PCu_{0,1} - Código da composição da ferrita usando 0,1 mol de Cu²⁺ como dopante

PCAl_{0,3} - Código da composição da ferrita calcinada usando como dopante 0,3 mol de Al³⁺

PCu_{0,1}C - Código da composição da ferrita calcinada usando como dopante 0,1 mol de Cu²⁺

EDX - Análise química por fluorescência de raios-X por energia dispersiva

MARE- Materiais absorvedores de radiação eletromagnética

RAM - Radar absorbing material

AGM - Magnetômetro de gradiente alternado

BET - Brunauer, Emmett e Teller

D_{BET} – Diâmetro esférico equivalente (nm)

D_{DRX} – Tamanho de cristalito calculado a partir dos dados de DRX

D_{ρ} – Densidade teórica (g/cm^3)

DRX – Difração de raios X

FTIR – Espectroscopia no infravermelho

JCPDF - Joint Committee on Powder Diffraction Files

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

n – Quantidade do combustível em moles

INTRODUÇÃO

Uma das áreas mais importantes da física do estado sólido, e que vem desempenhando papel de grande importância no campo científico e tecnológico é o estudo do magnetismo, relacionado ao desenvolvimento de novos materiais com propriedades magnéticas e/ou a melhoria das propriedades magnéticas dos materiais já existentes por meio da utilização de novas técnicas de síntese ou por modificação nos métodos de síntese estabelecidos na literatura. Mediante estas alterações, as propriedades magnéticas e elétricas destes materiais permitem um amplo campo de aplicações, que abrange desde núcleos de transformadores, isoladores, circuladores, absorvedores de radiação eletromagnética, e outros dispositivos que operam em alta frequência, até aplicações como em catálise, biomedicina, bioquímica e biossensores (marcadores ou sensores magnéticos), e isto, tem despertado o interesse de pesquisadores de diversas áreas da ciência, tais como: químicos, engenheiros, físicos, médicos, entre outros.

As aplicações relacionadas com materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), que tem como tradução para o termo “Radar Absorbing Material (RAM)”, vão desde o revestimento externo de aviões militares, para torná-los imperceptíveis aos radares, até a blindagem interna de aeronaves civis, no isolamento dos cabos elétricos e na vedação das cabines de comando, evitando interferências na instrumentação das aeronaves como as provocadas por aparelhos celulares, além de serem utilizados em sistemas de comunicação para eliminar ondas eletromagnéticas indesejáveis, no revestimento interno de fornos de microondas, com o objetivo de impedir o vazamento de radiação e na blindagem magnética de marcapassos (MIKHAILOVSKI et al., 1997).

Os materiais magnéticos, em geral, sejam metálicos ou cerâmicos apresentam propriedades que podem ser controladas, de modo a atender as mais diferentes aplicações. No geral, os metais e suas ligas magnéticas à base Fe atuam em aplicações que envolvem baixas frequências e temperatura de trabalho, enquanto as cerâmicas magnéticas são aplicadas em situações que envolvem elevadas frequências e temperaturas de trabalho.

Núcleos ferrimagnéticos moles ou de alta permeabilidade são largamente usados em transformadores de alta frequência (10 KHz – 1MHz) e com a constante pressão da indústria para se produzir dispositivos mais finos e menores há a necessidade de

miniaturizar os transformadores, 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 perdas magnéticas dos núcleos muito altas. Como resultado o desempenho do dispositivo magnético deteriora. Paralelamente, a aplicação na eletrônica de potência de materiais cristalinos magneticamente moles como ferritas, vem se incrementando constantemente. Em particular, o aumento do mercado comercial para fontes de potência exige a produção de núcleos de ferritas de alta performance para operar em frequências cada vez maiores e com menos perdas.

Das cerâmicas magnéticas, as ferritas são usadas como materiais magnéticos duros ou moles em dispositivos eletro-eletrônicos em alta frequência e elevada potência de trabalho, assim como, são consideradas absorvedores de radiação eletromagnética por natureza e apresentam a versatilidade de poderem ser manufaturadas com uma grande diversidade de composição química e geometrias diferentes. Podendo ser utilizadas na forma de ferritas policristalinas de um pó ultrafino, como produto sinterizado, na forma de compósitos de ferrita (adição da ferrita em pó em uma matriz apropriada), ou como em tintas.

As ferritas, especificamente as do tipo espinélio, vêm despertando cada vez mais o interesse nas indústrias de alta tecnologia nos ramos de telecomunicações, sistemas computacionais, aparelhos de radar além da indústria eletro-eletrônica de uma forma geral. Além do mais, as ferritas podem ser dopadas com diferentes íons metálicos de forma, a modificar suas propriedades eletromagnéticas. As propriedades magnéticas extrínsecas das ferritas, tais como a permeabilidade, coercividade, perdas por histerese e corrente parasita, dependem fortemente da morfologia e da microestrutura do material final obtido, ou seja, do tamanho e forma das partículas, tamanho e tipo de aglomerados, e após sinterização, do tamanho de grão, do contorno de grãos, e da porosidade. A morfologia e a microestrutura podem ser controladas pela variação no processamento, isto é, preparação do pó, calcinação, moagem e condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) e por introdução de dopantes (COSTA, 2002).

Dentre os tipos de ferritas existentes, as ferritas Ni-Zn vêm sendo uma das mais estudadas nas últimas décadas, e muito tem sido publicado a respeito destes materiais: suas propriedades têm sido caracterizadas em função de diversos fatores e melhoradas com a aplicação das novas tecnologias que vêm surgindo.

As ferritas Ni-Zn possuem permeabilidade magnética relativamente alta em frequências elevadas. A literatura mostra que a permeabilidade magnética destes materiais apresenta valor aproximadamente de 268 para frequência de 10Hz –10MHz (BERA e ROY, 2005). Outras ferritas de alta permeabilidade magnética, tais como as do tipo Mn-Zn, têm a permeabilidade magnética drasticamente afetada pela quantidade de oxigênio incorporada da atmosfera de sinterização durante o resfriamento tornando necessário um rigoroso controle da pressão parcial do oxigênio na atmosfera de sinterização. A ferrita Ni-Zn, por sua vez, é menos afetada pela atmosfera de sinterização e pode ser sinterizada ao ar, o que resulta em um processo de fabricação mais simplificado. Isto tem levado a um forte incremento na pesquisa básica e aplicada de propriedades magnéticas de ferritas baseadas em NiZn com diferentes dopantes, para aplicações em altas frequências.

Com o crescimento das pesquisas em Nanociências e Nanotecnologia e a decorrente necessidade de miniaturização de componentes elétricos e eletrônicos, tem se verificado um renovado impulso na busca de novos materiais magnéticos e nos estudos tendentes a otimizar os materiais conhecidos. Acreditamos então, que as pesquisas orientadas ao desenvolvimento de novos materiais, o melhoramento das propriedades dos materiais magnéticos moles ou os intermediários existentes e a busca por minimizar perdas de energia, e tornar mais eficiente o seu aproveitamento, são de enorme interesse no momento.

Diante do exposto, quatro aspectos motivaram a realização desta pesquisa: i) primeiro, o aumento na demanda por materiais absorvedores de radiações eletromagnéticas (MARE), que tem se constituído uma importante atividade de pesquisa nestas últimas décadas, impulsionadas principalmente por aplicações nas áreas militar e civil, nas indústrias de eletro-eletrônicos e de telecomunicações, bem como a demanda da sociedade na confiabilidade de equipamentos eletrônicos (GAMA e REZENDE, 2006); ii) segundo, pelo fato que as ferritas Ni-Zn são materiais com propriedades eletromagnéticas promissoras para o uso com absorvedores, dispositivos magnéticos moles para elevadas frequências de operação, catalise, sensores. Entre outras aplicações; iii) a possibilidade de se obter nanopartículas de ferritas em grande quantidade por reação de combustão, o que oferece oportunidades atrativas em desenvolver estes materiais com características adequadas para diferentes aplicações e com custo economicamente viável, possibilitando a aplicação em diferentes setores industriais; e iv) o uso de ferritas 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 da dopagem dos íons de Cu^{2+} e Al^{3+} sobre a estrutura, morfologia e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn sintetizadas por reação de combustão possibilita avaliar a perspectiva do uso deste material para aplicação como absorvedor de radiação eletromagnética.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Sintetizar por reação de combustão e caracterizar ferritas Ni-Zn dopada com íons Cu^{2+} e Al^{3+} .

1.1.2 Objetivos específicos

Os seguintes objetivos específicos são propostos para atingir o objetivo principal:

- Sintetizar por reação de combustão em um cadinho de inox sistemas de ferritas Ni-Zn dopada com 0,1 e 0,3 mol de Cu^{2+} e Al^{3+} , respectivamente;
- Avaliar os parâmetros da síntese tais como: tempo e temperatura de chama de combustão.
- Caracterizar por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR);
- Caracterizar morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com mapeamento por EDS;
- Determinar o teor de carbono;
- Caracterizar termicamente por TGA/DTA;
- Caracterizar magneticamente as amostras por magnetometria de gradiente alternado (AGM). Obter curvas de histerese e determinar as propriedades tais como: campo coercivo, perda por histerese e magnetização;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 FERRITAS

As ferritas são definidas como a classe mais abundante das cerâmicas magnéticas, caracterizadas por serem óxidos, contendo Fe_2O_3 como principal componente, exibindo também magnetização espontânea na ausência de campo magnético aplicado.

Desde os primeiros produtos comerciais de ferrita o enfoque principal deste material tem sido para a fabricação de componentes confiáveis e cada vez menores. Devido às inúmeras descobertas ao longo dos anos, as ferritas alcançaram grande importância industrial que vai desde a enorme demanda pela fabricação de dispositivos eletro-eletrônicos do tipo magnéticos macios e duros, até, aplicações como carregadores de fármacos, catalisadores, pigmentos, entre outras (COSTA, 2002; LIMA, 2006).

Dependendo da composição química e da distribuição cristalográfica, as ferritas são classificadas em três tipos: granadas, hexaferritas e espinélios (CAHN et al., 1993). Dentre essas, as do tipo espinélio são mundialmente mais utilizadas, devido à sua grande mobilidade catiônica, que pode oferecer diferentes propriedades para a mesma estequiometria (HENDERSON et al., 2007). A distribuição dos cátions na rede é muito influenciada pelo método empregado na síntese e obtenção desses materiais, além de ser altamente sensível ao tratamento térmico (REZLESCU et al., 2000).

Por serem materiais cuja origem do magnetismo ocorre por consequência da distribuição dos cátions na rede cristalina, são definidos como materiais ferrimagnéticos de alta resistividade, derivados na maioria de óxidos de ferro tais como: a hematita ($\text{Fe}^{3+}_2\text{O}^{-2}_3$) e a magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}^{-2}_4$), os quais constituem em torno de 70% sua composição. Os 30% restantes podem ser constituídos de óxidos de outros metais de transição interna e/ou externa divalente e trivalente (RANE, 1999). A origem do magnetismo nas ferritas se deve à presença de elétrons 3d desemparelhados e distribuídos em números não equivalentes nos sítios octaédricos e tetraédricos. As características dos materiais ferrimagnéticos se assemelham as dos ferromagnéticos, sendo a magnetização espontânea resultante da diferença dos momentos magnéticos entre os sítios tetraédricos e os octaédricos (BUENO, 2003).

As ferritas constituem uma classe de compostos químicos com estrutura cristalina do tipo do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$), fórmula AB_2O_4 , onde **A** e **B** representam os cátions metálicos nas posições intersticiais de coordenação tetraédrica (coordenação 4) e octaédrica (coordenação 6), respectivamente. **A**, corresponde ao cátion divalente nos interstícios tetraédricos, e **B**, ao cátion trivalente nos interstícios octaédricos da estrutura cúbica de face centrada formada pelos átomos de oxigênio (SMIT e WIJN, 1959). Suas propriedades magnéticas decorrem da existência de íons magnéticos, como Fe, Ni, Co, Mn (transição interna) ou terras raras (transição externa) como Sm, Nd, La, nas posições intersticiais tetraédricas **A** ou octaédricas **B**. As ferritas do tipo espinélio são materiais ferrimagnéticos (ferritas cúbicas) e são representadas estruturalmente pela fórmula química MFe_2O_4 , com o M que é um elemento do metal de transição, por exemplo, Fe, Ni, Mn ou Zn (CALLISTER, 2002).

Na Figura 1 é apresentada a estrutura da ferrita espinélio, com as posições octaédrica e tetraédricas. Esses materiais cerâmicos ferrimagnéticos também são conhecidos como materiais magnéticos moles (soft) ou de alta permeabilidade, e são utilizados para criar um alto fluxo magnético a partir de uma corrente elétrica, ou então para induzir uma grande indução magnética devido a um campo externo variável (REZENDE, 1996).

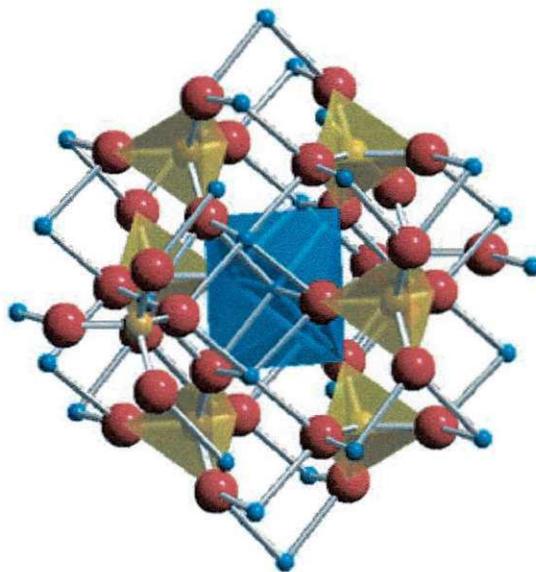


Figura 1- Estrutura da cela unitária ferrita espinélio.

(FONTE: MOURA, 2008)

Na Figura 2 são apresentadas as posições dos íons nos sítios A e B dos interstícios tetraédrico e octaédrico, respectivamente na célula unitária do espinélio AB_2O_4 ,

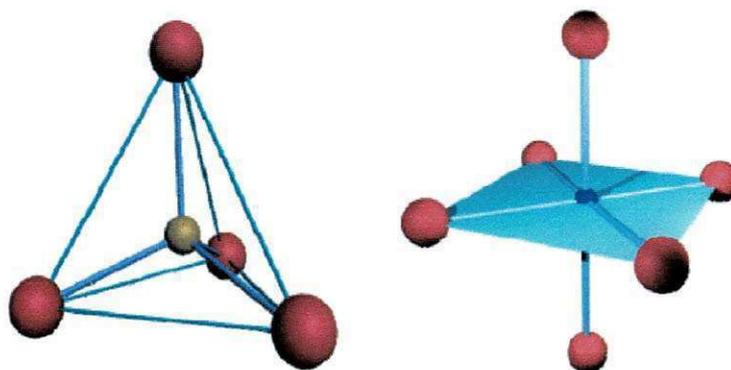


Figura 2 - (a) cátion ocupante da posição **A** cercado por 4 ânions O^{2-} e (b) cátion na posição **B** rodeado por 6 íons O^{2-} .

(FONTE: MOURA, 2008)

Os íons metálicos na estrutura do espinélio podem ocupar dois tipos de sítios cristalográficos intersticiais: tetraédricos (ou sítios 8a), onde cada íon metálico encontra-se rodeado por 4 íons de oxigênio; e octaédricos (ou sítios 16d), com cada íon metálico rodeado por 6 íons de oxigênio (Figura 2) (MOURA, 2008).

Para indicar a distribuição de cátions em relação aos sítios tetraédricos e octaédricos, adota-se uma convenção apresentadas na forma $[M^{II}]\{M_2^{III}\}O_4$, em que [] representa sítios tetraédricos, { } representa sítios octaédricos e M representa o íon metálico bivalente no sítio tetraédrico e íon metálico trivalente no sítio octaédrico (FAIRWEATHER et al., 1952).

Dependo da estrutura iônica dos cátions podem-se classificar a estrutura espinélio em espinélio normal- $A(B)_2O_4$ ou $(A^{2+}) [B^{3+}B^{3+}]O_4$ e, espinélio inverso- $B(AB)O_4$ ou $(B^{3+}) [A^{2+}B^{3+}]O_4$ (CULLITY, 1972). Na Tabela 1 é apresentada a distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa.

Tabela 1 - Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa.

Tipo de sítio	Número disponível	Número ocupado	Espinélio normal	Espinélio inverso
Tetraédrico (A)	64	8	$8M^{2+}$	$8Fe^{3+}$
Octaédrico (B)	32	16	$16Fe^{3+}$	$8Fe^{3+}$ e $8M^{2+}$

Fonte: (CULLITY, 1972)

Muitos espinélios de ocorrência natural têm distribuição de cátions intermediária entre os tipos normal e invertida. A distribuição iônica pode ocorrer com alguma inversão δ , nas ferritas com estrutura do espinélio, $[M^{II}_{1-\delta}, M^{II}_{\delta}] \{M^{II}_{\delta}, M^{III}_{2-\delta}\} O_4$. Onde δ é o grau de inversão. Para espinélio normal $\delta = 0$ e para espinélio invertido $\delta = 1$. Quando as ferritas contem dois íons divalentes diferentes podem ser chamadas de estrutura de espinélio mista, por exemplo, $(Ni,Zn)Fe_2O_4$ (CULLITY, 1972).

A distribuição dos íons entre os dois tipos de sítios (octaédricos e tetraédricos) é determinada por um balanço de energia na rede cristalina, sendo que em altas temperaturas esta distribuição é aleatória. Porém, alguns cátions apresentam reconhecidamente certa preferência entre os sítios cristalográficos na temperatura ambiente (BONGERS et al., 1968).

A ocupação original dos sítios normal e inverso é baseada na valência iônica. Outros fatores como o tamanho do cátion, campo cristalino são de fundamental importância para a seleção dos sítios. Na Figura 3 são apresentadas as energias preferenciais dos sítios calculados e observados para alguns cátions na ferrita espinélio. A seqüência dos cátions na abscissa é escolhida simplesmente em termos do aumento preferencial dos sítios octaédricos observado e calculado (ROBERT, 1942).

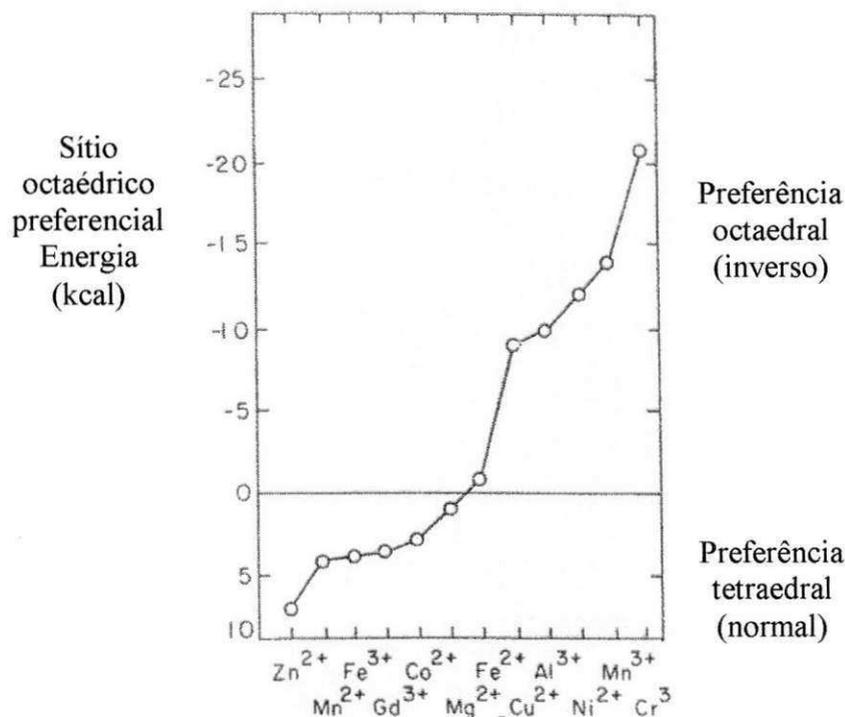


Figura 3 – Sítio preferencial da energia dos cátions para vários íons metal de transição nos sítios **A** ou **B**.

Fonte: (ROBERT, 1942).

É importante notar que Zn^{2+} tem uma preferência mais forte para ocupar o sítio *A* do que os outros íons. Os dados da Figura 3 podem ser usados para determinar a distribuição de um determinado jogo de íons e metais de transição entre o sítio *A* e *B* (ROBERT, 1942).

Nas ferritas Ni-Zn, os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} tendem a ocupar respectivamente os sítios octaédricos e tetraédricos, permitindo a variação das propriedades intrínsecas do material por meio da manipulação da estequiometria desses cátions. Esta característica é que torna a ferrita Ni-Zn um material tão interessante científica e tecnologicamente. Dessa forma, é possível produzir um grande número de ferritas Ni-Zn com magnetização intrínseca, pela substituição adequada dos íons metálicos (BUENO, 2003; COSTA 2003).

A dopagem de materiais é uma ferramenta tecnológica de grande utilidade por permitir alterações substanciais nas propriedades dos materiais através da incorporação de pequenas quantidades de outro componente. Com intuito de melhorar as propriedades magnéticas e elétricas destes materiais vários dopantes vem sendo testados em suas composições utilizando diferentes métodos de obtenção e diferentes condições de sinterização. Entre alguns dopantes podemos citar o cobalto (TIAN et al., 2009), cromo (COSTA et al., 2009), manganês (BHISE et al., 1991), escândio (RAO et al., 1997), samário (COSTA et al., 2008), cobre (SU et al., 2007; MSOMI et al., 2007; JADHAV et al., 2009; MODAK et al., 2009; KIM e HAM, 2009; LIN et al., 2009; APHESTEGUY et al., 2009), alumínio (SANKPAL et al., 1998), entre outros.

Segundo Hahn et al. (1988), a ferrita Ni-Zn apresenta os maiores valores de magnetização quando as frações de níquel e zinco são iguais (0,5/0,5). Contudo, outros autores, como Anantharaman et al., (2001) admitem a ocorrência dos melhores valores de magnetização em frações de níquel variando 0,3 e 0,6 condicionados aos aspectos microestruturais, tais como: forma e tamanho de grão, homogeneidade da microestrutura e porosidade inter e intragranular.

Assim, a escolha adequada do valor para *x* na fórmula $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ que define a estequiometria da composição depende não só da característica intrínseca do material (composição química), mais também, das condições extrínsecas impostas ao material por meio do processamento. Desta forma, podem ser estabelecidas diferentes combinações de materiais os quais serão adequados para uma determinada aplicação específica em função das suas propriedades eletromagnéticas geradas.

2.2 FERRITAS Ni-Zn

A ferrita Ni-Zn é um dos materiais mais estudados científico e tecnologicamente, principalmente, devido às suas aplicações na indústria eletroeletrônica, como dispositivo magnético de alta resistividade. Estes materiais apresentam configuração cúbica do espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, e são materiais cerâmicos ferrimagnéticos, cuja composição química é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO, ZnO e Fe_2O_3 (RANE et al., 1999).

Segundo Bueno et al. (1997) e Albuquerque et al. (1997) a célula unitária da ferrita Ni-Zn mista do espinélio inverso pode ser representada pela fórmula $(Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$. Os íons de oxigênio formam um sistema de empacotamento fechado de face centrada. Os íons metálicos (Fe^{3+}) na rede espinélio podem ocupar as duas posições de simetria diferentes (sítios tetraédricos e octaédricos). Se os íons de Fe^{3+} estiverem distribuídos igualmente em ambos os sítios, seus momentos magnéticos se cancelam e a magnetização total, portanto, deve ser resultante dos momentos magnéticos dos íons Ni^{2+} (magnético), os quais se encontram nos sítios octaédricos da rede espinélio. O momento magnético total é resultante apenas da fase inversa.

Por outro lado, os íons de Fe^{3+} podem não estar distribuídos igualmente nos sítios tetraédricos e octaédricos, o que pode ocorrer devido o aumento do momento magnético molecular pela adição de ferrita normal, como por exemplo, $ZnFe_2O_4$. Neste caso, os íons de Zn^{2+} vão ocupar o sítio tetraédrico e forçar um número igual de íons Fe^{3+} a saírem do sítio tetraédrico para o octaédrico, o que provoca um aumento adicional de magnetização nos sítios octaédricos. Então, o momento magnético é resultante da presença das fases normal e inversa. Dessa forma, é possível produzir um grande número de ferritas Ni-Zn com magnetização intrínseca, pela substituição adequada dos íons metálicos (BUENO et al., 1997).

As ferritas Ni-Zn apresentarem excelentes propriedades, tais como alta resistividade elétrica (10^5 - 10^{10} Ω .cm), permeabilidade magnética relativa, 10-1000 (GOLDMAN, 1991), baixa coercitividade magnética, 3Oe, (SEDLÁI et al., 2000), baixas perdas por histerese e corrente parasita (38×10^{-4}) na frequência de 10kHz (ZAHÍ et al., 2007), dureza mecânica, estabilidade química, e alta resistência à corrosão (TSAY et al., 2000). Estas propriedades são dependentes da frequência de operação, do método e das condições de processamento utilizadas assim como da composição

intrínseca do material, da distribuição dos cátions na rede no espinélio, e ainda da quantidade dos dopantes utilizados.

Rezlescu et al., (2000) e Su et al., (2007), reportaram valores de permeabilidade magnética de 304 e 138 para frequências de 1 kHz e 1 MHz de amostras obtidas pelo método de mistura de óxidos convencional e sinterizadas a 1100°C/6h e 1200°C/4h, respectivamente. Zahi et al., (2007), quando estudaram a obtenção, propriedades magnéticas e microestrutura das ferrita Ni-Zn obtidas pelo método do sol-gel observaram valores de permeabilidade de 223,75 na frequência de 10kHz.

Lin et al., (2009), reportaram caracterização de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre a partir de resíduos industriais na faixa de frequência de 1kHz a 10MHz, observou que a permeabilidade máxima é de 170 na faixa de frequência de 0,2 MHz a 10 MHz.

Desta forma, algumas aplicações de ferritas que exigem a utilização em uma faixa ampla de frequência são importantes o conhecimento destas propriedades e da faixa de frequência ser utilizada. Por exemplo, o uso de ferritas como absorvedores de radiação eletromagnética. 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 (GUPTA e AGRAWA, 1993).

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 e REZENDE, 2006).

2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE FERRITAS Ni-Zn

Variados métodos químicos empregados para obtenção de ferritas são existentes. Na busca por materiais cada vez mais avançados tecnologicamente, os estudos sobre os métodos e seus resultados que propiciam a fabricação de cerâmicas magnéticas com boas qualidades têm permitido a obtenção de produtos com bom controle

estequiométrico, alta densidade, pureza, homogeneidade que conseqüente e possivelmente lhes garantam boas propriedades elétricas e magnéticas.

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. A obtenção de ferritas Ni-Zn policristalinas, monofásicas, com característica nanométrica e boas propriedades magnéticas é considerada complexa e difícil, sendo que o principal problema está nas propriedades extrínsecas, ou seja, as propriedades que são afetadas pelas condições de processamento: método de síntese utilizado, temperatura e tempo de sinterização, atmosfera e taxa de aquecimento. Assim, a seleção de um processo químico apropriado é de fundamental importância para se obter ferritas de boa qualidade e alto desempenho (VIEIRA, 2009).

A maioria dos materiais cerâmicos utilizados para aplicações especiais são produzidas comercialmente pelo método cerâmico de mistura de óxidos, também chamado de método convencional. Esse método envolve a mistura mecânica de pós-precursores, seguida de reações no estado sólido a altas temperaturas entre os óxidos ou carbonatos constituintes. Para obtenção de partículas pequenas é necessária moagem intermediária. Embora simples, o método consome muito tempo e energia, além de possibilitar introdução de impurezas e alteração na estequiometria (COSTA, 2002).

Desta forma, diversos métodos de síntese química vêm sendo utilizados para sua obtenção em escala laboratorial de ferritas Ni-Zn sem ou com dopantes, visando o desenvolvimento de novos materiais ou aperfeiçoamento das características dos materiais já existentes. Assim, para melhor avaliação destas características, foi realizado um levantamento bibliográfico sobre os métodos de obtenção de ferritas Ni-Zn no período de 2007 a 2010 no site (www.sciencedirect.com). Na Figura 4 são apresentados métodos de obtenção de ferrita Ni-Zn mais utilizados de acordo com levantamento bibliográfico feito nos últimos quatro anos no site “sciencedirect”.

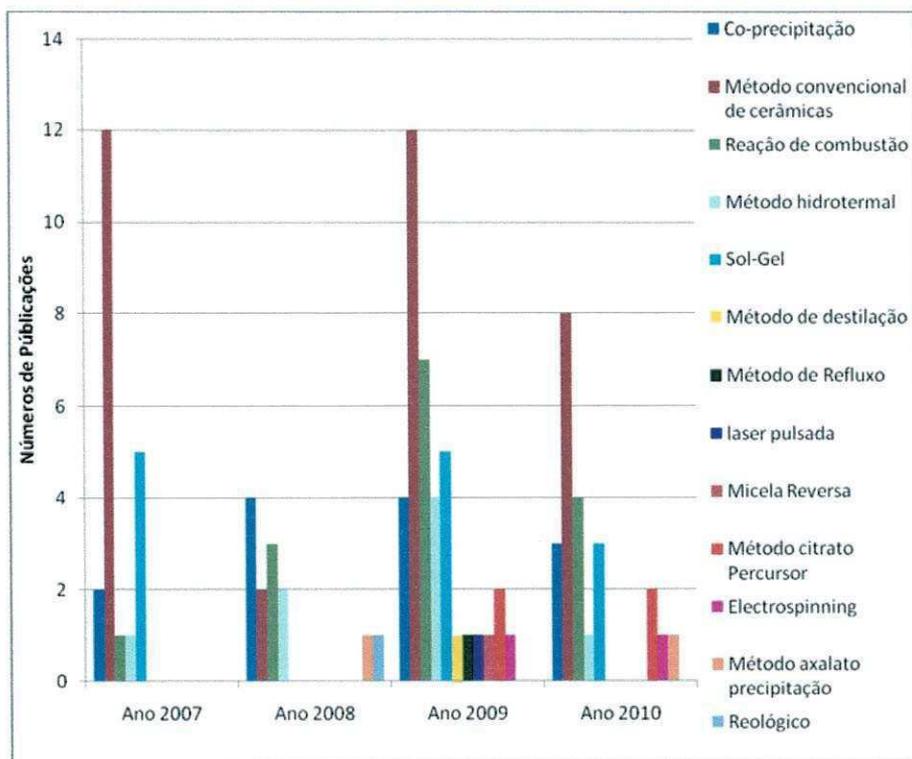


Figura 4 - Histogramas dos métodos de obtenção de ferrita Ni-Zn mais utilizados de acordo com levantamento bibliográfico feito em 2007, 2008, 2009 e 2010.

Mediante o levantamento bibliográfico apresentado na Figura 4, verifica-se um aumento crescente e diversificado nas pesquisas que buscam alternativas de sínteses para melhorar as propriedades das ferritas, utilizando métodos práticos, simples e de baixo custo. Entre os métodos químicos mais utilizados para síntese de ferritas pode-se destacar o método de mistura de óxidos e o sol-gel. Porém, o método de reação por combustão vem crescendo gradativamente e métodos novos surgiram sem apresentar muito destaque.

Na última década muitos pesquisadores relatam a obtenção de ferritas Ni-Zn, por vários métodos de síntese, com o objetivo central, quase sempre focado na investigação das propriedades elétricas e magnéticas destes materiais após sinterização. Porém, com relação à avaliação das propriedades magnéticas e/ou elétricas destes pós como preparados, ou seja, sem sinterização, as publicações ainda são poucas e tratam mais as sínteses destas ferritas com resultados apenas preliminares. Assim, a seguir será reportado um resumo sobre artigos mais relevantes nestes últimos quatro anos que usam diferentes métodos químicos para obtenção de ferritas Ni-Zn.

Rao et al. (2007a), obtiveram três sistemas de ferritas diferentes, $\text{Mn}_{0.75}\text{Zn}_{0.18}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4$ (Mn-Zn), $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.375}\text{In}_{0.25}\text{Ti}_{0.025}\text{Fe}_{1.70}\text{O}_4$ (Ni-Zn-In-Ti), e $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Ni-Zn), buscando entender os parâmetros estruturais e magnéticos dos pós preparados por diferentes métodos de síntese. A ferrita Ni-Zn-In-Ti foi preparada por moagem em moinho de bolas, enquanto que as ferritas Mn-Zn e Ni-Zn, foram sintetizadas por coprecipitação. Foi observado que todos os três sistemas apresentaram os padrões da estrutura cristalina do espinélio, porém o sistema Mn-Zn apresentou-se mais amorfo com traços que indicaram a presença de óxido de ferro. O tamanho de partícula para as ferritas de Mn-Zn, Ni-Zn-In-Ti, e Ni-Zn calculados a partir da equação de Scherrer foram iguais a 2,4; 6,9 e 9,9 nm, respectivamente. Os valores de magnetização para os três sistemas foram de 7,9; 21 e 9,1 emu/g, respectivamente. Embora o tamanho de partícula tenha sido pequeno, as amostras indicaram claramente através das histereses serem, superparamagnéticas. Neste estudo, os sistemas de ferrita Ni-Zn e Mn-Zn foram preparados em condições de síntese semelhante, porém o valor de magnetização para ferrita Ni-Zn foi mais alto quando comparado a ferrita Mn-Zn. Isto foi atribuído ao maior tamanho de partícula da ferrita Ni-Zn comparado ao tamanho de a da ferrita Mn-Zn.

Rao et al. (2007b), estudaram a influência do V_2O_5 na permeabilidade e poder de perdas das características de ferritas Ni-Zn de composição nominal $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_{4+x}\text{V}_2\text{O}_5$ com $x= 0,0, 0,3, 0,6, 0,9, 1,2$ e $1,5$ preparados pelo método cerâmico convencional e sinterizadas em ar a 1200°C por 4h. Os autores obtiveram a fase simples da estrutura cúbica do espinélio. O aumento da concentração de V_2O_4 mostrou por meio das micrografias a formação de estruturas de grãos finos e poucos poros. A magnetização de saturação diminuiu com o aumento da concentração de vanádio no sistema, com valores variando de 78,5 para 75,5 emu/g. O tamanho de grão e a resistividade aumentaram com o aumento da concentração de vanádio, com valores de 4,9 para $7,8\mu\text{m}$, 307 para $600\ \Omega\cdot\text{cm}$, como também foi observado um aumento das perdas de 30,62 para $42,13\ \text{kW}/\text{m}^3$ a 500 kHz e 89,44 para $130,1\ \text{kW}/\text{m}^3$ a 1MHz.

Zahi et al. (2007), estudaram a síntese, propriedades magnéticas e microestrutura da ferrita de Ni-Zn de composição $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método sol-gel. Foi observado que a permeabilidade inicial aumentou numa faixa de frequência grande (0,1 - 31,39 MHz), a permeabilidade para 10kHz foi de 223,75, a perda magnética foi pequena em torno de 38×10^{-4} e, a resistividade foi $4,5 \times 10^3\ \Omega\cdot\text{m}$. A resistividade elétrica era mais alta

e temperaturas e tempo de preparação eram reduzidos quando comparado ao pós que foram obtidos pelo processo convencional obtendo vantagem na economia de energia. Os autores concluíram que o método sol-gel rendeu partículas melhores, alta pureza da ferrita além de tamanho de grão pequeno e homogeneidade.

Cao et al. (2007), investigaram combinações magnéticas modernas ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -MWCNTs) que são compostas de nanotubos de carbono multi-cercado (MWCNTs) cobertos por nanocristais $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizados pelo processo químico de precipitação hidrotermal. A temperatura hidrotérmica de 200°C foi uma temperatura apropriada para preparar com grande desempenho combinações de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -MWCNT, sendo inferior a temperatura de síntese de nanocristais com fase única de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Os tamanhos de cristalito de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nas combinações eram menores que esses de nanocristais de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em fase única, 17,2 e 17,9nm, respectivamente. As combinações exibiram mais superparamagnetismo que os nanocristais de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dentro dos comportamentos de relaxamento. A magnetização de saturação para as combinações foi 28,82 emu/g e para $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi 38,14 emu/g. As propriedades magnéticas medidas por um magnetômetro de amostra vibrante mostraram que as combinações tiveram um campo coercitivo mais alto que os nanocristais de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ou seja, 385,98 e 367,78 Oe, respectivamente. Os autores relatam que combinações magnéticas é uma oportunidade aplicada nos campos eletroeletrônicos, materiais absorvedores, sistemas de armazenamento de dados e catálise heterogênea.

Costa et al. (2008), sintetizaram ferritas de Ni-Zn-Sm por reação de combustão utilizando energia de microondas e investigaram a influência do tipo de combustível, usando uréia e glicina. Com os pós obtidos foram observados através de raios X ferrita de Ni-Zn-Sm traços secundários na mistura com glicina (1:1). Nos pós obtidos com uréia apresentaram baixa cristalinidade, foi observado apenas fase primária de ferrita Ni-Zn-Sm. O tempo de exposição e a potência do forno de microonda usado para a síntese de ferrita de Ni-Zn-Sm que usam glicina e uréia como combustível não deu modificações significantes em padrões de DRX dos pós obtidos. Porém, no caso de uréia como combustível o tempo de exposição e a potência influenciaram a cristalinidade e formação da fase de ferrita. Para glicina houve formação de pós com alta cristalinidade e com fase secundária de ZnO e SmFeO_3 . A mistura de uréia:glicina conduz à formação da fase de ferrita com traços de SmFeO_3 . Para a síntese usando a uréia a formação da fase de ferrita só foi observada durante tempo de 10 min. e potência

de 650 W. O tipo de combustível usado teve uma influência mais significativa que a variação da potência e de tempo de reação.

Wang et al. (2008), obtiveram por síntese de reação reológica ferrita nanocristalina $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Cr}_{0,5}\text{La}_x\text{Fe}_{1,5-x}\text{O}_4$ ($x = 0 - 0,10$) a fim de investigar a dopagem de La^{3+} no sistema. A quantidade de íons Fe^{3+} substituídos por íons La^{3+} teve um limite ($x < 0,06$) para $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Cr}_{0,5}\text{La}_x\text{Fe}_{1,5-x}\text{O}_4$. O tamanho de cristalito variou de 90 – 120 nm introduzindo íons La^{3+} nas ferrita de Ni-Zn-Cr. O parâmetro de rede foi diminuído com o aumento de zinco e de lantânio. Com o aumento da substituição de La^{3+} por Fe^{3+} nas ferritas, observaram que magnetização de saturação diminuiu variando de 45,884 - 36,037 emu/g e a coercitividade aumentou com variações de 15,545 - 27,637 Oe. Observaram ainda que para o valor de coercitividade da ferrita Ni-Zn-Cr com La^{3+} substituindo o Fe^{3+} foi satisfatório para uso como um material magnético macio ou mole.

Shinde et al. (2008), prepararam ferritas policristalinas com fórmula geral $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ e $1,0$) através do método de precipitação de oxalato. O tamanho médio de cristalito encontrado foi em torno de 27,59 – 31,49 nm. Foram observadas duas bandas de absorção em aproximadamente 400 cm^{-1} e 600 cm^{-1} que corresponde às vibrações nos sítios octaédrico e tetraédrico, respectivamente. Para as ferritas em estudo na temperatura ambiente observou-se que a resistividade encontra-se no intervalo de $0,41789 \times 10^9\ \Omega\cdot\text{cm}$ a $6,309 \times 10^9\ \Omega\cdot\text{cm}$. Foi observado também que a resistividade de ferrita de Ni-Zn preparado pelo método de precipitação de oxalato é maior quando comparado com as preparada pelo método convencional cerâmico e citrato precursor, que foi atribuído a maior homogeneidade e tamanho de grão menor. Os autores concluem ainda que as ferritas com alta resistividade podem ser preparadas através do método de precipitação de oxalato com baixa temperatura de sinterização e menor tempo de duração quando comparado com o métodos convencional cerâmico e citrato precursor.

Chen et al. (2008), investigaram que pelo tratamento hidrotermal, Zn, Ni, Cu, Cr com resíduo de galvanoplastia pode ser transformado em ferrita de Ni-Zn-Cr com adição de $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ e precipitação. As melhores condições de reação foram investigadas: 1,57 g/g de resíduo de galvanoplastia com a dosagem de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pH 8,5 ajustado por amônia. O tempo e temperatura de reação foram respectivamente 4 h e 200°C . Com estas condições, ferrita pura de Ni-Zn-Cr pode ser preparada e Cu foi extraído em torno de 76 % para quase 84% em peso. A lixiviação de toxicidade de

metais pesados da ferrita de Ni-Zn-Cr preparado com fonte férrea adicional e precipitação foi muito inferior que o limite regulado pelo procedimento de característica que lixívia toxicidade (TCLP), indicando que ferrita de Ni-Zn-Cr sintetizada pelo processo hidrotermal com resíduo de galvanoplastia tem melhor estabilidade química. Os autores concluem também que, o processo de se obter ferritas através de reação hidrotérmica é um possível método em relação ao uso novo e autopurificação de resíduo de galvanoplastia.

Lin et al. (2009), proporam o método de destilação para sintetizar ferrita Ni-Cu-Zn e recuperar ácido nítrico, usando como materiais iniciais resíduos industriais de galvanização. A ferrita Ni-Cu-Zn preparada por resíduos de indústria mostrou a formação de ferrita cúbica com uma magnetização de saturação (M_s) de 55,825 A m² g⁻¹ e uma força coercitiva intrínseca (H_c) de 579 Am⁻¹. Para a sinterização da ferrita Ni-Cu-Zn, o espécime de toroidal foi sinterizado a 950°C por 2h e como resultado apresentaram: máxima permeabilidade inicial (μ_i) de 176 a 28.3 MHz, máximo fator de qualidade (Q) de 32 a 3 MHz. Os valores de resistência (interior de grão, limite de grão, e total) diminuíram com temperaturas crescentes. Foram observados claramente os semicírculos de limite de grão e eletrodo. A ferrita de Ni-Cu-Zn sinterizada por este método mostrou uma apropriada permeabilidade inicial satisfatória para aplicações como indutor multicamadas tipo *chip*.

Zhao et al. (2009), prepararam ferrita Ni-Zn e ferrita Ni-Zn dopada com Cu e com Co pelo método convencional cerâmico com as seguintes composições: (Ni_{0,5}Zn_{0,5})Fe₂O₄, (Ni_{0,4}Cu_{0,2}Zn_{0,4})Fe₂O₄ e (Ni_{0,4}Co_{0,2}Zn_{0,4})Fe₂O₄. Os resultados mostraram que as ferritas Ni-Zn e ferritas Ni-Zn dopadas com Cu e Co são bons absorvedores de ondas eletromagnéticas na faixa de microondas. A camada única de ferrita (Ni_{0,4}Co_{0,2}Zn_{0,4})Fe₂O₄ com uma espessura de 3 milímetros atingiu uma perda de reflexão abaixo -10 dB (absorção de 90%) em 3,9-11,5 GHz, e o valor mínimo foi de -17,01 dB em 6,1 GHz. Quando a primeira e segunda camada são: (Ni_{0,5}Zn_{0,5})Fe₂O₄ e (Ni_{0,4}Co_{0,2}Zn_{0,4})Fe₂O₄, respectivamente, a absorção da camada de laminado duplo de ferrita com uma espessura de 3 milímetros atingiu uma perda de reflexão abaixo de -10 dB em 3,3-12,7 GHz, e o valor mínimo de -49,1 dB, em 11,8 GHz.

Jadhav et al. (2009), prepararam ferrita de Ni-Cu-Zn com composição Ni_{1(0,7-x)}Cu_xZn_{0,3}Fe₂O₄ (onde x= 0, 0,2, 0,4 e 0,6) pelo método citrato precursor. A formação da fase única da estrutura cúbica de spinélio foi confirmada pelos padrões de difração de raios X. O tamanho de grãos foi estimado pela micrografia da microscopia eletrônica de

varredura que aumenta com teor de Cu. A constante dielétrica (ϵ') e a tangente de perda ($\tan \delta$) foram medidas em função da frequência. A (ϵ') e ($\tan \delta$) indicaram uma tendência decrescente com aumento de frequência para todas as amostras. A resistividade CC foi medida em função da temperatura. A resistividade CC dependente da temperatura para a ferrita NiCuZn com $x = 0,2$ foi na ordem de $10^9 \Omega \text{cm}$. A condutividade CA (δ_{CA}) foi instruída em função da frequência. Os dados da histerese indicam que a magnetização de saturação máxima de $38,66 \text{emu/g}$ foi obtida para a composição $x=0,2$.

Nam et al. (2009), prepararam nanofibras de ferrita $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo processo “*electrospinning*” para separação de DNA. A fase única do espinélio de ferrita foi obtida a 600°C . Fibras de ferritas foram formadas com crescimento de grão poligonal de 10-15nm numa matriz polimérica de Polivinilpirrolidona (PVP). Foi observado que o tamanho da fibra é dependente das propriedades da solução tais como: viscosidade, tensão superficial, densidade etc. A magnetização de saturação da nanofibra de ferrita NiZn foi dependente da razão molar de Ni/Zn, apresentando melhores valores para razão 0,4/0,6. Os autores concluíram que as nanofibras de ferrita NiZn mostraram boa eficiência na adsorção do DNA sendo comprovadas pela mudanças nos espectros de UV-visível. Assim, estas nanofibras são biocompatíveis com elevada área de superfície e fornecem promissor campo nos procedimentos de purificação de DNA podendo ser utilizadas em diagnóstico clínico e reconstituição biomolecular.

Stefanescu et al. (2009), estudaram a síntese de $x(\text{Ni}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4) / (100-x)$ nanocompósitos de SiO_2 ($x = 35\%$ Si 65%, percentual de massa), pelo método sol-gel, a partir de tetraetilortossilicato, nitrato de metal e polióis. Os géis obtidos foram tratados termicamente a 130°C , a reação de redox entre nitrato de metal e polióis aconteceu nos poros, formando Fe (III), Ni (II), Zn (II), combinações de carboxilatos das quais são precursores das ferritas. O tratamento térmico controlado dos géis que contiveram os precursores de ferrita conduziu à formação esférica de nanopartículas de ferrita Ni-Zn embutidas em matriz de sílica. Os diâmetros de partículas de ferrita observados estavam abaixo de 30nm. O comportamento magnético das nanopartículas de ferrita embutidas na matriz de sílica, medido em campo magnético (50 Hz), modificaram o comportamento de superparamagnético para ferrimagnético, dependendo da temperatura de recozimento.

Gabal et al. (2010), estudaram o efeito de substituição de ferro por gálio sobre as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas do sistema de ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ ($x = 0-1,0$), sintetizado pelo método de combustão utilizando-se a uréia como combustível. O aumento do teor de gálio ($x > 0,1$) em geral faz com que a intensidade dos picos característicos da fase ferrita diminua fazendo com que apresentasse quase amorfo, exceto para a amostra com $x = 0,7$ o qual mostrou picos de alta intensidade com tamanho médio de cristalito de 50 nm. O tamanho de cristalito médio estimado usando a equação de Scherrer para a fase secundária e primárias foram 12 e 14 nm, respectivamente. O tamanho médio de cristalito das amostras calcinadas a 700°C para fase única de ferrita variou de 40-45 nm. Para a faixa de frequências de 500 Hz a 1 MHz, a condutividade variou de $2,3 \times 10^{-7} - 5,6 \times 10^{-8} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ aplicado à frequência de 100 kHz em temperatura de 343 K.

Li et al. (2010), estudaram a influência da dopagem nas ferritas Ni-Zn, com composição $\text{Ni}_{0,4}\text{M}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ onde (M= Cu, Co, Mn e La) sintetizadas pelo método de coprecipitação e calcinadas em 3 temperaturas diferentes (500, 600 e 700°C). Os citados autores observaram que com o aumento da temperatura de calcinação, a coercividade das amostras diminuiu enquanto que a magnetização obteve bons resultados. A variação na magnetização com um aumento na temperatura de calcinação pode ser atribuídos os seguintes elementos: a perfeição melhor da estrutura cristalina, aumento na densidade da amostra, a redução na resistência à mudança de domínio magnético, o efeito da força da transferência do magnetismo. Eles observaram ainda que em geral, a coercividade das amostras calcinadas a 500°C de $\text{Ni}_{0,4}\text{M}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (variando de 169,4 – 220,6 Oe) é maior que a da ferrita não dopada (132,3Oe), possivelmente isto é devido à presença da segunda fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nas amostras dopadas obtidas a 500°C. A menor coercividade foi observada para o sistema $\text{Ni}_{0,4}\text{La}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dopado com La calcinado a temperatura de 700°C que atribuíram este fato a presença da fase La_2O_3 . A magnetização de saturação na temperatura de calcinação de 500°C da ferrita Ni-Zn pura foi 8.6 emu/g, inferior quando comparada com as ferritas dopadas que variou de 10.7 - 25.3 emu/g. O maior valor de magnetização de saturação foi observado para o sistema $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na temperatura de calcinação de 700°C que foi de 64.3 emu/g.

Mathur et al. (2010), reportaram em seus trabalhos a preparação de ferrita com composição $\text{Ni}_{0,49}\text{Zn}_{0,49}\text{Co}_{0,02}\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparado pelo método dos citratos precursores.

Eles observaram que o tamanho médio dos grãos é de cerca de 50 nm e que a variação da permeabilidade e permissividade complexas na faixa de frequências de 10MHz a 1GHz foi observada que é quase constante na faixa de frequência 10-200 MHz, igual a aproximadamente 9,1 e 4,4, respectivamente. O fenômeno de relaxamento ocorreu acima de 200 MHz, um valor incomum para ferritas espinélio. Devido a estas propriedades eletromagnéticas, as nanoferritas Ni-Zn-Co deve ser útil para aplicações em altas frequências.

2.4 REAÇÃO DE COMBUSTÃO

Entre os métodos de síntese química citados anteriormente, a síntese por reação de combustão, tem se destacado para produção de sistemas cerâmicos incluindo as cerâmicas magnéticas, pois esta técnica fornece de forma rápida e simples a obtenção dos mesmos. Possibilita ainda, na maioria dos casos, a obtenção de pós nanométricos, com uma boa cristalinidade e monofásicos.

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, é uma técnica de processamento por meio da qual, reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo de combustão é baseado no princípio de que, uma vez iniciada a combustão por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo (COSTA et al., 2009).

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

Essa técnica fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, consiste em misturar os precursores (geralmente nitratos, acetatos ou carbonatos) que contém os cátions desejados em um recipiente (por exemplo: cápsula de porcelana, cadinho de sílica vítrea, becker tipo pirex) (FREITAS et al., 2006, COSTA et al., 2004, BARROS et al., 2004 e RAVINDER et al., 2004) ou cadinho de platina (MANGALARANJA et

al., 2004) com um combustível apropriado, e submeter o meio reacional a uma fonte externa de aquecimento, que pode ser, placa aquecedora, forno mufla, forno microondas ou mesmo um bico de busen.

O calor liberado pela queima do combustível deve ser o suficiente para a formação dos produtos desejados. Dentre os combustíveis mais usados podemos destacar a uréia, hidrazina maleica, tetraformol, carboidrazina, glicina (COSTA, 2002, ZHANG e STANGLE, 1994 e ANURADHA et al., 2001), anilina, ácido cítrico, etc. (HWANG et al., 2005 e HWANG et al., 2004). O ajuste da quantidade de combustível mínimo necessário para o bom desenvolvimento da síntese deve considerar alguns fatores como a entalpia de formação do produto, evaporação dos compostos orgânicos, perdas de calor para o ambiente.

A base da técnica de síntese por reação de combustão deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, em um combustível como reagente redutor. Os nitratos metálicos são dentre as fontes de íons, os sais mais usados por serem solúveis em água, e baixas temperaturas são suficientes para fundi-los, garantindo uma excelente homogeneização da solução (JAIN et al., 1981).

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

Para Backman, citado por Jain et al. (1981), a expressão que define 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:

$$\Phi_e = \frac{\text{(Composição em elementos oxidantes)}}{\text{(Composição em elementos redutores)}} \quad (1)$$

ou

$$\Phi_e = \frac{\Sigma \text{Cef. do elemento oxidante na fórmula específica} \times \text{valência}}{(-1)\Sigma \text{Cef. do elemento redutor na fórmula específica} \times \text{valência}} \quad (2)$$

O coeficiente (Φ_e) considera o peso e a valência de cada elemento presente na equação química. O combustível (reductor) 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 et al., em 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:

$$\Phi_e = 1 = \frac{\Sigma (\text{Cef. do elemento oxidante} \times \text{valência})}{(-1)\Sigma (\text{Coef. do elemento redutor} \times \text{valência})} \quad (3)$$

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:

$$\Sigma (\text{Coef. do oxidante} \times \text{valência}) + (\text{Coef. do redutor} \times \text{valência}) = 0 \quad (4)$$

Então, para esses cálculos, os elementos são considerados com as valências que apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão, que são CO_2 , H_2O e N_2 . 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. Os valores de parâmetros de mistura calculados por este método são muito próximos daqueles reportado por Backman e citado por Jain et al. (1981). Jain et al. (1981) demonstraram que, na mistura

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

Alguns pesquisadores observaram que as condições em que a síntese por reação de combustão é realizada, ou seja, teor e tipo de combustível, tipo de precursores, pureza, tipo de recipiente e fonte externa de aquecimento, afeta diretamente os parâmetros de tempo e temperatura da chama de combustão, os quais são parâmetros que definem as características finais do pó obtido (COSTA et al., 2008).

Podemos, também, destacar como grandes vantagens do método de combustão, características interessantes como a sua simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e normalmente leva a formação de produtos com estrutura e composição desejadas, devido a elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água (KIMINAMI et al., 2000).

O tempo e a temperatura da chama de combustão são parâmetros importantes que controlam a formação de fase durante o processo de síntese por reação de combustão. 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 (ZANG e STANGLE, 1994). Uma maior temperatura e um maior tempo da chama de combustão favorecem a formação da fase com alta cristalinidade e sem presença de fases secundárias. Por outro lado, tende a diminuir a área superficial e consequentemente aumenta o tamanho de partícula, visto que a maior temperatura e tempo de chama de combustão fornecem maior força motriz para o crescimento das partículas e o aumento do estado de aglomeração. Estes parâmetros são importantes, pois ambos influenciam diretamente nas características finais dos pós. Porém estes parâmetros podem ser melhorados por meio de variações nas condições da síntese, tais como o tipo de recipiente, tipo de precursor e forma de aquecimento utilizado para as reações de combustão (COSTA et al., 2004).

Além disso, o tipo de combustível influencia diretamente na temperatura e tempo de combustão, que são parâmetros importantes na reação de combustão. Entre os combustíveis, a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) pode ser considerada a mais utilizada na síntese por reação de combustão, por apresentar vantagens tais como: baixa capacidade redutora devido a sua valência total 6^+ , menor tamanho da cadeia orgânica, produz um pequeno volume de gases, disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar baixas

temperaturas de combustão, porém suficiente para a formação das fases desejadas nos produtos finais (SEGADÃES et al., 1998).

A forma de aquecimento externo utilizada na síntese por reação de combustão mais utilizada faz uso de um forno mufla convencional. Porém, nos últimos anos, pesquisadores têm relatado a utilização de placa quente e energia microondas como fonte de aquecimento externo para ativar este processo de forma a produzir a combustão (MENEZES, 2005; BARROS et al., 2006; VIEIRA, 2009).

2.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

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

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

Desta forma, as propriedades magnéticas são classificadas em duas categorias: propriedades magnéticas intrínsecas e propriedades magnéticas extrínsecas.

As propriedades magnéticas intrínsecas são as propriedades da fase (ou fases) magnética principal do material e que são independentes da microestrutura da amostra. As *propriedades magnéticas intrínsecas* são dependentes da composição e da temperatura que são: indução de saturação (B_s) ou magnetização de saturação (M_s), anisotropia cristalina (K_1) e temperatura de Curie (T_c), que corresponde à temperatura em que a energia de agitação térmica consegue sobrelevar os efeitos de trocas de

energia entre átomos vizinhos, impedindo que haja o alinhamento dos spins (LUBORSKY e LIVINGSTON, 1996).

As propriedades magnéticas extrínsecas são aquelas que dependem criticamente da microestrutura da amostra e contorno de grão. As *propriedades extrínsecas* das ferritas, além de dependerem da estequiometria, são afetadas por aspectos microestruturais como o tamanho de grão, porosidade, densidade e contorno de grão. São elas: permeabilidade, perdas, resistividade e coercividade (PAULO, 2006).

A intensidade do campo magnético no interior do material é chamada de indução magnética (B_s), pois esse magnetismo foi "induzido" pelo campo externamente aplicado. Essa propriedade, a indução magnética, é medida em gauss (no sistema cgs) ou em tesla (no sistema MKS) (WOLF, 1971). A magnetização máxima que um material ferro ou ferrimagnético pode alcançar por unidade de volume é chamada de magnetização de saturação (M_s).

Segundo Callister (2006), o aumento da temperatura de um sólido resulta em um aumento na magnitude das vibrações térmicas dos átomos, e com o maior movimento térmico dos átomos há uma tendência de tornar aleatórias as direções de quaisquer momentos que possam estar alinhados. Para os materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, os movimentos térmicos atômicos atuam contra as forças de acoplamento, entre, os momentos dipolo atômicos adjacentes, causando algum desalinhamento do dipolo, independente do fato de um campo externo estar presente. Isto resulta em uma diminuição na magnetização de saturação tanto para os ferromagnéticos quanto para ferrimagnéticos. A magnetização de saturação é máxima na temperatura de 0K, em cujas vibrações térmicas são mínimas. Com o aumento da temperatura, a magnetização de saturação diminui gradualmente, e então cai abruptamente para zero no que é conhecido como temperatura de Curie, neste valor de temperatura o material ferromagnético se transforma em material paramagnético.

Como a magnetização tem origem na estrutura eletrônica dos materiais, existem interações com a estrutura cristalina. A energia que está associada à direção no processo de magnetização recebe o nome de anisotropia. O somatório destas energias pode ser definido como energia de anisotropia total (K). As principais anisotropias que compõem este somatório são a energia magnetocristalina, a magnetoestricção e a anisotropia de forma (SMIT e WIJN, 1959). A anisotropia magnética é um dos parâmetros mais importantes na engenharia magnética utilizada para melhorar a desempenho de seus materiais. As curvas de magnetização podem mudar drasticamente segundo a direção do

campo magnético aplicado. Esta anisotropia decorre de diversos fatores: estrutura cristalina, forma da amostra, “stress” interno e temperatura.

A permeabilidade magnética é a relação entre o valor da indução magnética e a intensidade do campo magnético que a criou, é um fator de amplificação e adimensional. A permeabilidade magnética é calculada pela expressão (5):

$$\mu = B / \mu_o \cdot H \quad (5)$$

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

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

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

Na Figura 5 é apresentado o laço de magnetização (ciclo de magnetização ou ciclo de Histerese), onde pode ser observadas algumas propriedades relatadas anteriormente.

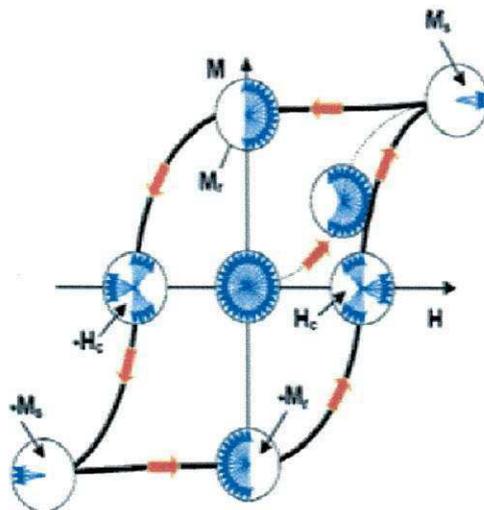


Figura 5 - Laço de Histerese com seus principais parâmetros: M_s , M_r , H_c e H .

(FONTE: BEZERRA, 2007)

Na obtenção do ciclo de histerese, o campo (H) aplicado é inicialmente nulo e aumenta gradativamente até o material não mudar mais sua magnetização de saturação (M_s) com a aplicação do campo magnético. Em seguida, o campo é reduzido até atingir o valor nulo novamente. Entretanto, após a aplicação do campo, geralmente o valor da magnetização não é o mesmo da magnetização inicial, sendo chamada de magnetização remanente (M_r) ou simplesmente remanência. O sentido do campo é então invertido e vai sendo aumentado mais uma vez. O campo reverso necessário para fazer com que a magnetização retorne ao valor nulo é conhecido como campo coercivo ou coercividade (H_c). O campo continua sendo aumentado até, novamente, o material alcançar o valor de saturação no sentido inverso. O campo é posteriormente reduzido e invertido novamente, até fechar o ciclo (VIEIRA, 2009).

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

Tendo em vista as características apresentadas pela curva de histerese, tanto os materiais ferromagnéticos quanto os ferrimagnéticos podem ser classificados como moles, duros ou intermediários. Os materiais de alta permeabilidade, também chamados de materiais magnéticos moles ou macios (*soft*), que é o caso das ferritas Ni-Zn, são geralmente utilizados para criar um alto fluxo magnético a partir de uma corrente

elétrica de baixa intensidade, ou então para produzir uma grande indução magnética devido a um campo externo variável. Dessa maneira, esses materiais são usados em dispositivos que são submetidos a campos magnéticos alternados, onde ocorra uma mínima dissipação de energia; um exemplo de aplicação desses materiais consiste no núcleo de transformadores (VIEIRA, 2009).

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

Os materiais magneticamente duros possuem o ciclo de histerese largo, força coerciva (H_c) elevada e baixa permeabilidade magnética. Os materiais magneticamente duros são popularmente conhecidos como ímãs permanentes.

2.6 MATERIAIS ABSORVEDORES

Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) – do inglês RAM – *Radar Absorbing Materials* – são materiais constituídos por compostos que proporcionam perdas de energia da radiação eletromagnética. Em determinadas faixas de frequências, esses materiais atenuam a radiação da onda eletromagnética incidente e dissipam a energia absorvida sob a forma de calor, por meio de mecanismos internos, magnéticos e/ou dielétricos. Esses mecanismos de perdas podem ser de naturezas física, química ou, simultaneamente, ambas (DIAS, 2000; FOLGUERAS, 2005; HALLYNCK, 2005; PEREIRA, 2007).

De maneira simplificada pode-se dizer que os materiais absorvedores de radiação 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, 1988). Exemplos de uso bem sucedido desses materiais podem ser encontrados na aeronáutica clássica, na blindagem eletromagnética de instrumentos de aeronaves (STONIER, 1991; INTERNATIONAL

ELETROTECHNICAL COMMISSION, 1991), na fabricação de artefatos utilizados na área telecomunicações, 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; no monitoramento inteligente de camuflagem e na blindagem de equipamentos utilizados na área médica (JAFELICCI JR., 1997; INTERNATIONAL ELETROTECHNICAL COMMISSION, 1991).

Considerando-se aplicações desses materiais no setor militar, pode-se dizer que a energia espalhada por um alvo (eco-radar), que seria utilizada para a sua detecção por meio de um radar, é atenuada e o objeto revestido com MARE torna-se mais difícil de ser detectado ou, como divulgado na literatura, “invisível” ao radar. No setor civil da sociedade muitas são as aplicações de MARE, podendo-se citar seus benefícios de uso nas áreas de telecomunicações, no revestimento de aparelhos celulares e antenas de rádio-transmissão; médica, por exemplo, no revestimento de marcapassos; eletrônica, no revestimento de câmaras anecóicas utilizadas em setores de pesquisa e de controles industriais; de eletrodomésticos em geral, na blindagem eletromagnética e no controle de interferências, entre outras aplicações (PINHO et al., 1999).

Os MARE podem ser divididos em materiais que absorvem os campos magnéticos e elétricos 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 incorporada, por exemplo, as ferritas (INTERNATIONAL ELETROTECHNICAL COMMISSION, 1991; UFIMTSEV, 1996; HIPPEL, 1954; SATTAR, 1996).

A transparência ou 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 e HELMANN, 1947).

As ferritas podem ser consideradas como os “centros de absorção” de radiação eletromagnéticas mais antigos e mais utilizados na tecnologia de processamento de MARE, podendo ser utilizadas, por exemplo, nas áreas de telecomunicações, energia, médica e automobilística (SILVA et al., 2009).

Com o objetivo de melhoramento de propriedades das ferritas como absorvedores de radiação eletromagnética, muito se tem estudado atualmente sobre a substituição de íons, de modo a ajustar a ferrita à faixa de frequências de interesse de aplicação do material absorvedor. Cátions metálicos ou a combinação de cátions podem diminuir a anisotropia magnetocristalina, proporcionando às ferritas novas propriedades com variadas aplicações (BUENO, 2003; LIMA, 2007; PAULO, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a síntese das ferritas dopadas foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados para a obtenção dos pós de ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} .

Reagente	Fórmula molecular	Fornecedor	Massa Molar (g/mol)	Pureza (%)
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	145,40	99
Nitrato de zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	148,73	98
Nitrato de ferro nonohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	808,00	99
Uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Vetec	60,06	98
Nitrato de Alumínio nonohidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	375,13	98
Nitrato de Cobre II trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Vetec	241,60	99

3.2 METODOLOGIA

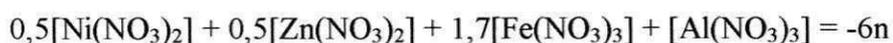
3.2.1 Síntese por reação de combustão

O processo de síntese de ferritas Ni-Zn dopadas com Al^{3+} e Cu^{2+} por reação de combustão envolveu uma mistura de sais de íons metálicos, como reagentes oxidantes (nitratos), e um combustível (uréia), como agente redutor. Todas as reações foram realizadas em um cadinho de inox com capacidade para produzir 15g por batelada. As combinações entre esses reagentes foram realizadas de modo a definir os sistemas em função das suas respectivas quantidades molares.

Para a realização da reação de combustão, a proporção da mistura inicial de cada reagente foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1, ou seja, estabelecer a estequiometria desejada da fase de interesse, a partir dos conceitos da teoria dos propelentes e explosivos (JAIN et al., 1981) como apresentado a seguir.

Os cálculos feitos a seguir foram realizados para a obtenção da ferrita Ni-Zn dopadas com 0,3 mol de Al^{3+} e com 0,1 mol de Cu^{2+} , com relação molar de 0,5:0,5:1,97:0,3:4 mol de Ni:Zn:Fe:Al:O e 0,4:0,1:0,5:2:4 mol de Ni:Cu:Zn:Fe:O, respectivamente. Então, de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos, o carbono, hidrogênio, zinco e ferro foram considerados como elementos redutores com as seguintes valências de 4^+ , 1^+ , 2^+ e 3^+ , respectivamente. O oxigênio foi considerado como elemento oxidante com valência de 2^- e a valência do nitrogênio não foi considerada na reação, devido o mesmo ser eliminado como gases de combustão e não participar da composição química do produto final. A uréia foi usada como agente redutor, cuja valência foi 6^+ .

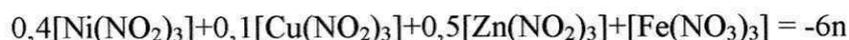
Então, tem-se para o cálculo estequiométrico utilizando o alumínio como dopante:



$$0,5[1*(+2)+6*(-2)] + 0,5[1*(+2)+6*(-2)]+1,7[(+3)+(-18)]+0,3[(+3)+(-18)] = -6n$$

$$n = 6,667 \text{ mols}$$

De maneira análoga, tem-se para o cálculo estequiométrico utilizando o cobre como dopante:



$$0,4[+2+(-12)]+0,1[+2-12]+0,5[+2-12]+2[+3-18] = 6n$$

$$-4-1-5-30 = 6n, n = 6,667 \text{ mols}$$

Onde n é a quantidade de uréia em mols a ser utilizada e 6^+ corresponde a valência total da uréia de acordo com sua fórmula química $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$. Considerando a

massa molecular de cada reagente, pode-se assim, determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes, multiplicando-se a quantidade (em mols), de cada elemento pelo massa molar do seu respectivo reagente, como é apresentando a seguir.

Para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al^{3+} , tem-se:

$$\text{Nitrato de níquel} = 0,5 * 290,81 = 145,405 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de zinco} = 0,5 * 297,47 = 148,735 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de ferro} = 1,7 * 404,00 = 686,800 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de alumínio} = 0,3 * 375,13 = 112,539 \text{ g}$$

$$\text{Uréia} = 6,667 * 60,06 = 400,420 \text{ g}$$

Analogamente, para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} , tem-se:

$$\text{Nitrato de níquel} = 0,4 * 290,81 = 116,320 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de cobre} = 0,1 * 241,60 = 24,160 \text{ g}$$

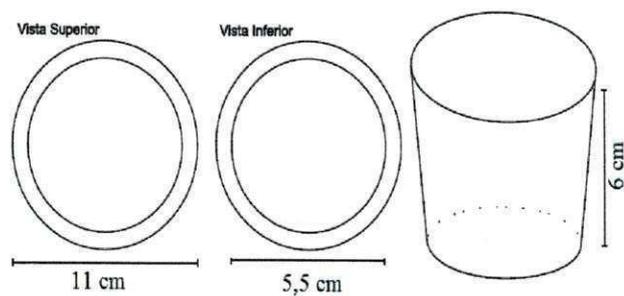
$$\text{Nitrato de zinco} = 0,5 * 297,47 = 148,735 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de ferro} = 2 * 404,00 = 808,000 \text{ g}$$

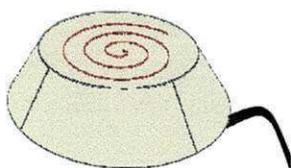
$$\text{Uréia} = 6,667 * 60,06 = 400,350 \text{ g}$$

Assim, a quantidade de reagente total (RT) de acordo com a estequiometria corresponde a 1.493,899 g (aproximadamente 1.500,00 g). Devido à capacidade do recipiente de inox utilizado ser de 200 ml e o total de reagentes obtidos nos cálculos para ambos os dopantes ser bem superior a esta capacidade foi necessário, dividir por 100, visando não ocorrer desperdício de reagentes durante as reações. Desta forma, a quantidade de reagente total utilizada em cada reação, correspondeu a 14,938 g (aproximadamente 15g). As amostras foram designadas $PAI_{0,3}$ e $PCu_{0,1}$ de acordo com a dopagem dos íons de Al^{3+} e Cu^{2+} e, designada $PCAI_{0,3}$ e $PCu_{0,1}C$ para as amostras calcinadas a $700^{\circ}C/1h$.

O cadinho de inox contendo todos os reagentes foi colocado sobre uma resistência em forma de espiral. Com o aquecimento ocorre um aumento da viscosidade, formando bolhas e dando início à volatilização de gases e posteriormente a ignição, seguida da combustão. Na Figura 6 é apresentada a forma geométrica do cadinho de inox e da resistência elétrica espiral na base cerâmica para a obtenção das reações.



(a)



(b)

Figura 6 – Desenho esquemático (a) do cadinho de inox, e (b) da resistência em espiral na base cerâmica.

Os produtos (amostras) obtidos da combustão foram desaglomerados em um almofariz e peneirados em peneira 325 mesh (44 μ m). As amostras após serem sintetizadas foram encaminhadas para a caracterização e calcinadas em forno resistivo EDG 1200 a 700°C/1h.

Na Figura 7 é apresentado o fluxograma empregado para a obtenção dos pós de ferritas Ni-Zn dopadas com Al³⁺ e Cu²⁺.

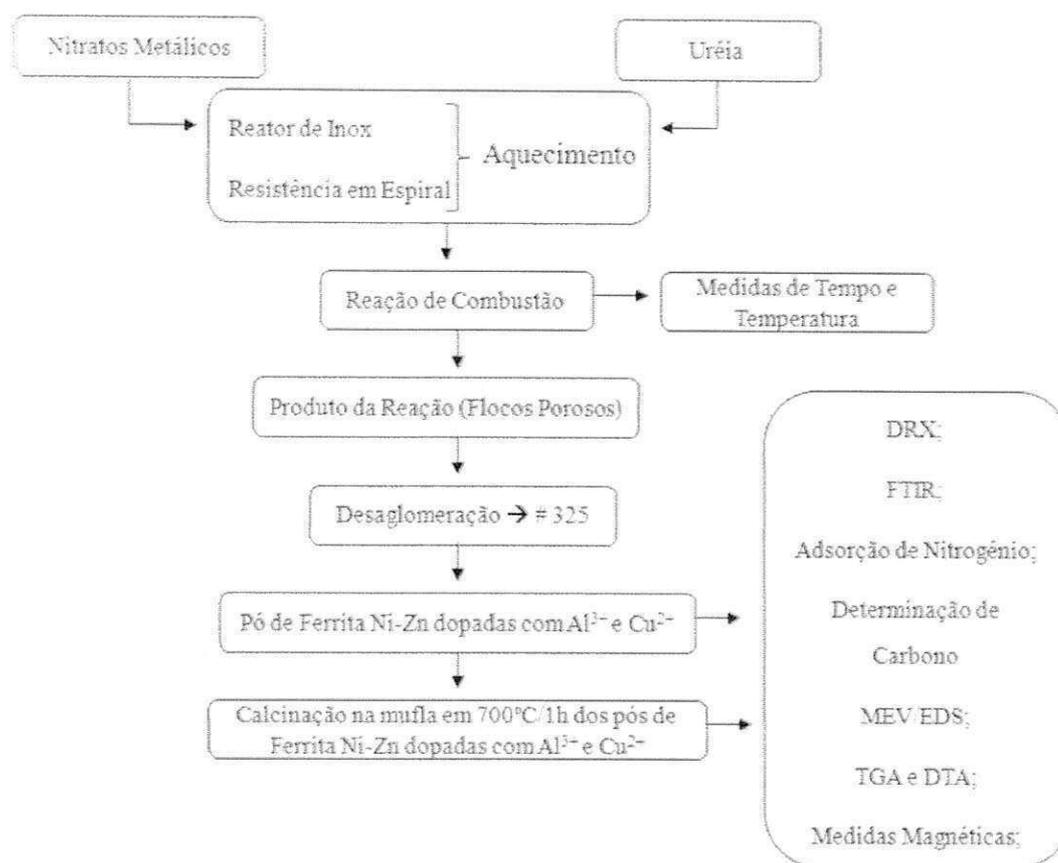


Figura 7 – Fluxograma do processo de obtenção dos pós de ferritas Ni-Zn dopadas com Al^{3+} e Cu^{2+} .

3.2.2 Tempo e temperatura de reação

A temperatura da reação de combustão foi medida usando um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I $\pm 2^\circ\text{C}$) dem tempo real. O tempo de combustão foi determinado por um cronômetro digital, marca Technos. A temperatura de reação foi determinada em um intervalo de tempo de 5 em 5 segundos entre cada medida de forma “online”, usando uma média de quatro reações para cada sistema. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 250°C a 1700°C e o mesmo registra automaticamente a temperatura máxima alcançada durante a combustão.

Durante as reações foram utilizados os recursos de filmagem e fotografia digital usando uma máquina digital da marca Olympus Modelo X-785, como forma de capturar as imagens da chama da combustão observada para as diferentes dopagens utilizadas e para que a partir da cor e da intensidade da chama observadas ter um indicativo do calor gerado durante a combustão. A cor azul indica uma chama mais intensa, ou seja, mais quente. Já a cor amarela tendendo para o vermelho implica em uma chama mais fria.

Então, uma chama mais quente apresenta um aspecto brilhante e o calor torna-se cada vez mais forte à medida que a cor da chama muda: de uma cor vermelha para laranja, depois para amarelo e, por fim, para azul (MUNDO EDUCAÇÃO, 2010).

3.3 CARACTERIZAÇÕES

As amostras resultantes da síntese por reação de combustão foram caracterizadas quanto à estrutura, morfologia e posteriormente por medidas magnéticas.

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

As fases presentes, o grau de cristalização, parâmetro de rede e o tamanho de cristalito das amostras sintetizadas por reação de combustão, foram determinados utilizando um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação Cu K). O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X (d_{311}) por meio da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (usado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer (Equação 6).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta_{\beta}} \quad (6)$$

Onde: D = tamanho de cristalito,

λ = comprimento de onda dos raios X e

θ = representa o ângulo de Bragg.

A largura β é o alargamento da linha de difração, a mesma é determinada à meia altura de sua máxima intensidade, usualmente medida em radianos e é determinada pela Equação 7:

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (7)$$

Como θ_1 e θ_2 são muito próximos de θ_B a seguinte aproximação pode ser feita:

$$\theta_1 + \theta_2 = \theta_{\beta} \quad (8)$$

3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FITR)

Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos usando um espectrômetro Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR – Perkin Elmer, entre 4000 e 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características do espinélio normal. A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para atestar a identidade dos compostos, dando informações estruturais sobre as bandas dos agrupamentos da molécula. A presença de bandas localizadas na região de um comprimento de onda indica o tipo de ligação presente na estrutura de uma molécula.

3.3.3 Análise por adsorção de nitrogênio

A determinação da área superficial das amostras 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 da reação de combustão. A partir de isotermas de adsorção de gases sobre os pós é possível obter as características de suas texturas. Foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200 marca Quantachrome. Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte equação :

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (9)$$

onde,

D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g) e ρ é densidade teórica (g/cm^3). A área superficial foi 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), utilizando-se a densidade (ρ) teórica da ferrita de 5,130 g/cm^3 obtida pela ficha cristalográfica JCPDF 89-7554.

3.3.4 Determinação de carbono

A determinação do teor de carbono consiste na queima da amostra em forno de indução de alta frequência sob atmosfera de oxigênio de alta pureza. Junto da amostra é carregado material acelerador para facilitar a queima, principalmente, de materiais não-metálicos. Durante a combustão o carbono presente na amostra é oxidado a CO_2 e/ou CO , respectivamente, que são detectados em células de Infravermelho com o comprimento de onda específico para cada gás usando um equipamento CS-230 da LECO. Estas análises foram realizadas na Empresa OXITENO, grupo de catálise GEDEC.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A análise da morfologia das amostras de ferrita resultante da reação de combustão e após calcinação foi realizada mediante a análise de microscopia eletrônica de varredura e feita o mapeamento por EDS. Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30FEG.

A análise do pó foi feito com a dispersão da amostra na forma de pó em acetona e posteriormente depositada na superfície de um porta-amostra polida, após a deposição recoberta com uma película de ouro. Esta análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Philips, modelo Jeol LV 5600, operando-se em 15kV e análise de mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

3.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA/DTA)

As análises térmicas utilizadas neste trabalho foi a análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA). A termogravimetria é baseada na variação de massa da amostra em função da temperatura e do tempo. Desta forma, é possível obter informações sobre a estabilidade térmica dos compostos e as perdas em massa da amostra com a decorrência da ação da temperatura. Na análise térmica diferencial (DTG), transições que envolvem trocas de calor podem ser detectadas pela mudança na linha de base ou pelos picos endotérmicos e exotérmicos.

As análises termogravimétricas (TGA/DTA) das amostras foram analisadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60 em atmosfera de Nitrogênio com

uma taxa de aquecimento de 12,5°C/min., buscando identificar a temperatura de eliminação da parte orgânica dos veículos, dos formadores de poros e as possíveis transformações de fase a elevadas temperaturas. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização do DEMa/CCT/UFCG, Campina Grande – PB.

3.3.7 Caracterização magnética

Os parâmetros magnéticos (coercividade, magnetização de saturação, campo remanente e área da curva de histerese, a qual dá um indicativo da energia dissipada pelo material ou simplesmente perdas por histerese) das amostras de ferritas compactadas na forma de pastilhas por prensagem uniaxial em molde de aço com diâmetro interno de 9,8mm, foram obtidos a partir das curvas ou laço de histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano.

As perdas por histerese são determinadas pela área da curva $M-H$. O ciclo de histerese magnética das amostras de ferrita Ni-Zn foi obtido por meio de um magnetômetro de gradiente alternado (AGM). A magnetização de saturação foi determinada fazendo um ajuste dos dados do campo aplicado para a função $M = M_s (1 - \alpha / H)$, onde M é a magnetização, M_s é a magnetização de saturação, α é o parâmetro do ajuste e H é o campo aplicado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TEMPO E TEMPERATURA DE COMBUSTÃO

No decorrer das reações foram observadas algumas características da síntese por reação de combustão com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão, pois estes são parâmetros importantes e influenciam nas características estruturais e morfológicas das amostras sintetizadas. Durante a reação utilizou-se recurso de fotografia digital para captura de imagens durante as reações. Na Figura 8 são apresentadas as imagens das cores da chama de combustão para as amostras de ferrita estudadas.

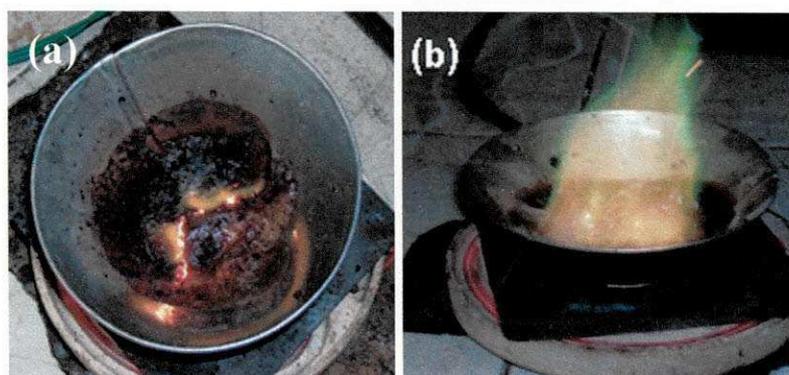


Figura 8 - Imagens das cores da chama de combustão para reação das ferritas Ni-Zn dopadas com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+} .

De acordo com a Figura 8a, para a reação usando 0,3 mol de Al^{3+} como dopante foi observado uma chama de coloração amarela no interior e vermelha nas extremidades. Observa-se que a queima é do interior do cadinho para as bordas e não ocorre de maneira uniforme, sendo uma chama fraca e branda. Para a amostra dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} foi observado uma chama de coloração verde nas extremidades e laranja no interior. Esta coloração é característica do elemento químico cobre, pois uma vez que o átomo metálico é excitado exibe essa cor que é característica desse metal (Figura 8b). A chama da reação com cobre é mais intensa, queima por completo e de forma uniforme.

Cunha (2004), ao estudar o sistema $\text{Cu}_x\text{Ni}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $0 \leq x \leq 0,5$ sintetizado pelo método de combustão usando um cadinho de porcelana e fonte de

aquecimento uma placa cerâmica 480°C, observou que durante o processo de síntese de ferritas houve uma mudança de coloração da chama de combustão, de amarelo (no sistema sem cobre), para esverdeado nos sistemas com adição de cobre. Tais observações foram semelhante neste trabalho, quando uso da dopagem de 0,1 mol de Cu^{2+} .

Segundo Vanim (1999), a cor da chama depende basicamente do elemento químico em maior abundância no material que está sendo queimado, assim como a temperatura depende da constituição química e da quantidade de material que está sendo queimado. Foi comprovado experimentalmente pelo cientista Robert Krampt (2008), que a cor da chama também depende da quantidade de carbono e oxigênio encontrado no meio, pois quando ocorre combustão completa a coloração da chama é azulada, ou seja, existe oxigênio suficiente para que ocorra a combustão completa, e quando a cor da chama é amarelada, não existe oxigênio suficiente para haver a combustão completa.

De acordo com Almeida (2010), utilizando o espectro de cores no visível e comparando a cor da chama nas reações, pode-se ter um indicativo se a reação produziu uma chama mais quente ou menos quente. Se a chama tem cor vermelha indica menos quente e a combustão incompleta, e se a chama tende para cor azul indica que a chama é mais quente e tende a ocorrer uma combustão completa.

Assim, para ambas as reações a combustão foi incompleta e a presença do cobre favoreceu a uma reação com chama mais intensa e mais quente que o alumínio. Pode-se observar também que, durante a reação de combustão o volume de gás liberado utilizando-se 0,3 mol de Al^{3+} como dopante foi maior quando comparado ao dopante de 0,1 mol de Cu^{2+} nas ferritas Ni-Zn.

Na Tabela 3 são apresentadas as características da síntese por reação de combustão com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão para as ferritas Ni-Zn dopadas com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} .

Tabela 3 - Características da síntese por reação de combustão com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão.

Amostra	Temperatura máxima da Chama de Combustão (°C)	Tempo da chama de Combustão (s)	Cor da chama
PAI _{0,3}	321	09	Amarela
PCu _{0,1}	641	16	Verde

Mediante a Tabela 3, verifica-se que a temperatura e o tempo de chama da reação das amostras dopadas com cobre foram aproximadamente o dobro da reação das amostras com alumínio. Isto está coerente com a chama verde emitida pela reação dopada com Cu²⁺ tender a ser mais quente que uma chama amarela.

Comparando a temperatura máxima alcançada nas reações com cobre e alumínio, com a temperatura de chama máxima para amostras de ferritas Ni-Zn sem dopante reportado por Costa (2002), sintetizado por reação de combustão, que foi de 703°C, verifica-se que a dopagem de 0,3 e 0,1 mol de Al³⁺ e Cu²⁺ causou uma redução da temperatura da chama de aproximadamente 54% e 9%, respectivamente.

Comparando o valor da temperatura da chama para a amostra dopada com 0,1 mol de Cu²⁺, que foi de 641°C, com o valor da temperatura de chama relatado por Costa et al. (2007), quando estudaram ferrita de composição Ni_{0,5-x}Cu_xZn_{0,5}Fe₂O₄ onde x = 0,0; 0,3 e 0,5 mol obtidas por reação de combustão usando como recipiente uma cápsula de porcelana, verifica-se uma temperatura aproximadamente 8% superior. Isto possivelmente foi causado pela alteração no tipo de aquecimento externo usado na síntese, pois Costa et al. (2007) utilizou como fonte de aquecimento uma placa quente de temperatura máxima de 480°C, e neste trabalho utilizou-se uma resistência espiral com temperatura na resistência em torno de 600°C e um cadinho de aço inox.

Na Figura 9 são apresentados os resultados da temperatura de reação em função do tempo de reação medida de 5 em 5 segundos para os sistemas ferrita Ni-Zn dopadas com (a) 0,3 mol de Al³⁺ e (b) 0,1 mol de Cu²⁺ obtidos por reação de combustão utilizando um recipiente de aço inox .

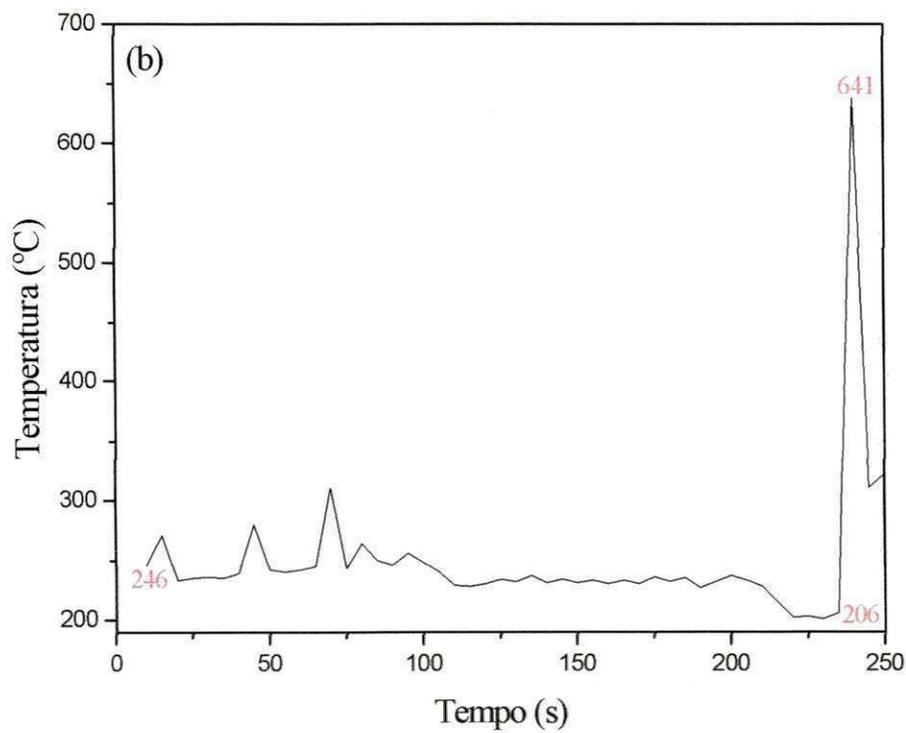
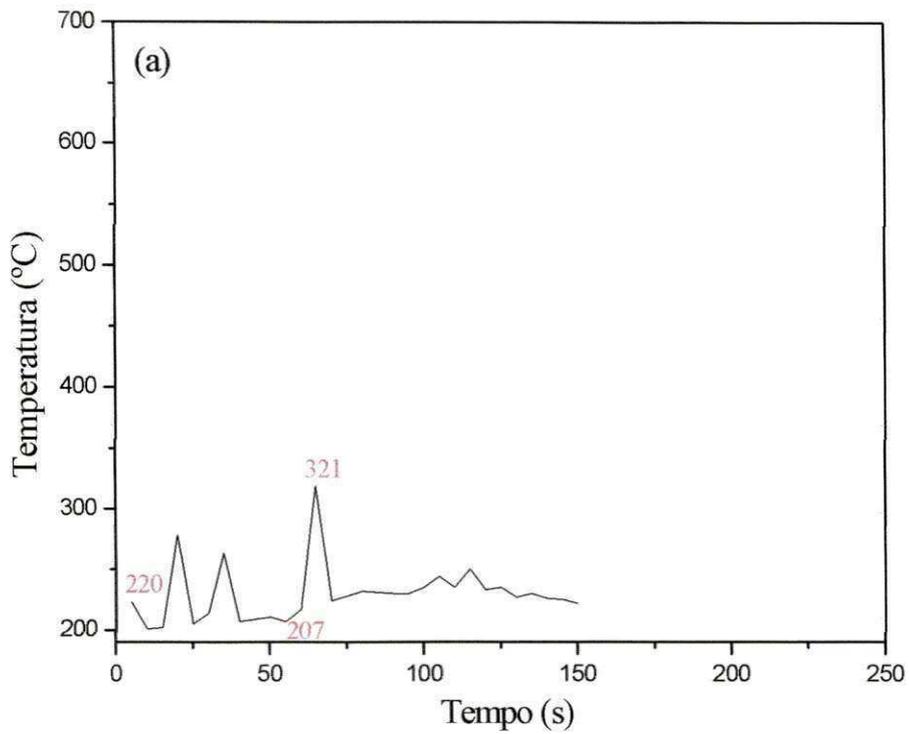


Figura 9 - Estudo da variação da temperatura da reação em função do tempo de duração da reação de combustão para os sistemas ferritas Ni-Zn: (a) dopada com 0,3 mol de Al^{3+} e (b) dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} .

Analisando a Figura 9a, observa-se nos primeiros 15 segundos uma queda na temperatura, a qual aumenta bruscamente posteriormente com grandes variações de temperatura até alcançar a temperatura máxima em torno de 65 segundos que foi de 321°C. Em seguida, observa-se uma queda brusca, porém com baixas oscilações na temperatura até ocorrer o encerramento da chama de combustão propriamente dita. Este comportamento ocorreu possivelmente devido a grande liberação de gases durante a reação, o que ocasiona grande dissipação de energia para as vizinhanças, favorecendo temperaturas baixas. O tempo de chama de combustão foi de 9 s.

Analisando a Figura 9b, nos primeiros 75 segundos observa-se oscilações pequenas na temperatura, a qual se apresenta quase que constante até 200 segundos, para este sistema avaliado a temperatura da reação não cresceu regularmente, ocorrendo oscilações de temperatura até chegar à temperatura da reação de combustão propriamente dita. Este fato ocorreu possivelmente devido a grande liberação de gases durante a reação. A medida que os gases da mistura foram eliminados, a temperatura da mistura foi aumentando, até ocorrer a ignição e, posteriormente quando acaba a liberação de gases a temperatura diminui. A partir de 235 segundos houve uma elevação brusca da temperatura, atingido o máximo de 641°C em torno de 240 segundos. O tempo da chama de combustão foi de 16 s.

Cunha (2004), identificou para o sistema $\text{Cu}_x\text{Ni}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $0 \leq x \leq 0,5$, sintetizado pelo método de combustão, que o tempo de chama de combustão médio foi de 8s enquanto que a temperatura de combustão média variou de 578-830°C. Para o sistema de ferrita Ni-Zn dopado com 0,1 mol de Cu^{2+} , observou que o tempo médio da chama de combustão foi de 8,3 segundos e a temperatura da chama de combustão foi de 583°C. O tempo médio da chama de combustão no presente trabalho para o sistema de ferrita Ni-Zn dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} quando comparado com o de Cunha (2004) foi aproximadamente o dobro e a temperatura mais elevada em torno de 9%.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Na Figura 10 são apresentados os difratogramas de raios X dos pós de ferrita Ni-Zn dopadas com (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+} obtidos por reação de combustão em recipiente de aço inox.

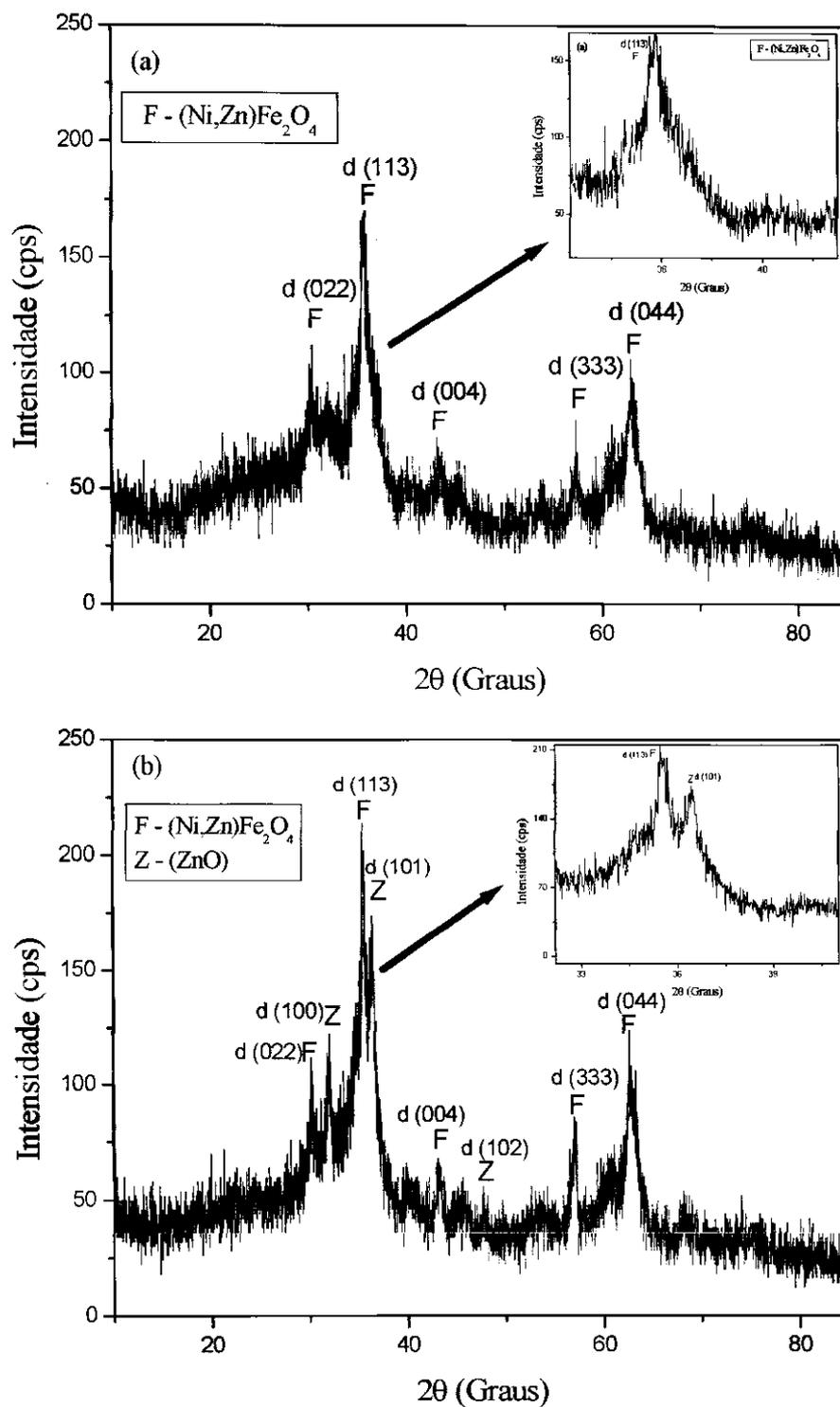


Figura 10 - Difractogramas de raios X das amostras de ferrita Ni-Zn preparados por reação de combustão dopada com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+} .

Observa-se que para ambos os sistemas houve a formação da fase do espinélio inverso $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ de acordo com a ficha JCPDF (52-0278). Para a composição

dopada com 0,3 mol de Al^{3+} , indicado na Figura 10a, houve apenas formação da fase majoritária indicada por cinco picos característicos observados pelas reflexões basais para $2\theta = 30,47^\circ, 35,78^\circ, 43,21^\circ, 57,48^\circ, 62,98^\circ$. Pequena quantidade de ZnO (ficha JCPDF 65-3411) correspondentes as reflexões basais de $2\theta = 32,07^\circ, 36,42^\circ$ e $47,72^\circ$ foram observados no sistema dopado 0,1 mol de Cu^{2+} , indicado na Figura 10b. A presença da segunda fase, possivelmente foi ocasionada pela temperatura de combustão atingida, por esta não ter sido suficiente para completa difusão dos íons na rede nas posição intersticial tetraédrica e octaédrica, ou, possivelmente pela mudança no estado de ionização do Cu^{2+} para Cu^+ .

Para ambos os sistemas pode-se observar que os espectros de difração apresentam-se bastante largos, com um elevado ruído o que dificulta a análise e não se encontram retilíneo com a linha de base (eixo cristalográfico x). Isto indica que não houve a completa cristalização da fase, o que caracteriza como sendo uma combustão incompleta, ou seja, possivelmente nem todo material reagiu na reação de combustão, não causando rearranjo das moléculas na rede cristalina o que torna o material pouco cristalino.

Utilizou-se para todas as composições recurso do “zoom” (aumento ou alargamento dos picos) para melhor visualização afim de não confundir os ruídos com os picos característicos da fase espinélio. Pode-se observar na faixa ampliada que em ambos os casos os picos correspondem à fase identificada.

Barros (2008), ao investigar a influencia do combustível na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn, usando como combustíveis: uréia, glicina e uma mistura de uréia e glicina, observou pelo difratogramas de raios X para as amostras de ferrita Ni-Zn a presença da fase majoritária em todas as composições e maior alargamento dos picos apresentados pela composição que utiliza uréia como combustível o que indicou a característica mais fina destas amostras. Observou também que para a composição que utiliza a uréia como combustível além da fase majoritária, a presença discreta da fase secundária ZnO, o mesmo observado no presente trabalho.

Cunha (2004), ao estudar o sistema $\text{Cu}_x\text{Ni}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $0 \leq x \leq 0,5$ sintetizado pelo método de combustão observou que os difratogramas apresentaram ferritas da fase cúbica cristalina de espinélio sem presença de fase secundária e que com o aumento da adição do cobre aumentou o grau de cristalinidade, aumentando o tamanho de partícula. Este comportamento foi atribuído ao aumento da temperatura de

chama de combustão, pois quanto maior a temperatura, maior será a temperatura de ativação para a completa formação de fase com alta cristalinidade.

Na Tabela 4 são apresentados as intensidades, os planos (hkl), os respectivos ângulos de difração, tamanho de cristalito e microdeformação calculados a partir dos dados de difração de raios X correspondente ao sistema ferrita Ni-Zn dopado com 0,3 mol de Al³⁺.

Tabela 4 – Dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para a amostra PAl_{0,3}.

Intensidade	hkl	2θ	Tamanho	
			cristalito (nm)	Microdeformação
38	022	30,28	11	0,012901
100	311	35,78	8	0,015139
26	004	43,35	12	0,008452
33	333	57,33	14	0,005587
41	044	63,00	9	0,007405

Para o sistema ferrita Ni-Zn dopado com 0,3 mol de Al³⁺ foi observado apenas uma única fase a do espinélio inverso da ferrita Ni-Zn indicado por 5 picos característicos da fase espinélio, o pico principal (d₃₁₁) foi observado pela reflexão basal para 2θ = 35,78°, com tamanho de cristalito de aproximadamente 8 nm e microdeformação de 0,015139.

Na Tabela 5 são apresentados as intensidades, os planos (hkl), os respectivos ângulos de difração, tamanho de cristalito e microdeformação calculados a partir dos dados de difração de raios X correspondente à fase majoritária da amostra ferrita Ni-Zn dopados com 0,1 mol de Cu²⁺.

Para o sistema dopado com 0,1 mol de Cu²⁺ observou-se além da fase majoritária do espinélio inverso da ferrita Ni-Zn nos 5 picos característicos da ferrita cujo pico principal (d₃₁₁) está na reflexão basal para 2θ = 35,55°, com tamanho de cristalito de 13 nm e microdeformação de 0,008846, traços de segunda fase de ZnO identificado em 3 picos característicos desta fase.

Tabela 5 – Dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para a amostra PCu_{0,1} correspondente a fase primária.

Intensidade	hkl	2θ	Tamanho	
			crystalito (nm)	Microdeformação
38	022	30,19	20	0,006955
100	311	35,55	13	0,008846
26	004	43,15	19	0,005076
33	333	56,95	19	0,003995
41	044	62,60	17	0,004162

Na Tabela 6 são apresentados as intensidades, os planos (hkl), os respectivos ângulos de difração, tamanho de cristalito e microdeformação calculados a partir dos dados de difração de raios X correspondente à fase secundária do sistema ferrita Ni-Zn dopados com 0,1 mol de Cu²⁺.

Tabela 6 – Dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para a amostra PCu_{0,1} correspondente a fase secundária.

Intensidade	hkl	2θ	Tamanho	
			crystalito (nm)	Microdeformação
543	100	31,77	20	0,006709
999	101	36,25	12	0,009838
206	102	47,54	28	0,003164

Os dados estruturais a partir dos resultados de DRX da fase secundária da ferrita Ni-Zn dopado com 0,1 mol de Cu²⁺ mostram que são indicados por 3 picos característicos sendo o pico de maior intensidade, o pico principal (d₃₁₁) observado pela reflexão basal para 2θ = 36,25°, com tamanho de cristalito de aproximadamente 12 nm e microdeformação de 0,009838.

A microdeformação é uma indicação da deformação ocorrida na célula unitária, portanto quanto maior o tamanho de cristalito menor esta microdeformação. Então, à medida que, o tamanho do cristal diminui, a célula unitária torna-se mais pontual, ou

As amostras foram calcinadas no forno mufla a uma temperatura de 700°C/1h, com o objetivo de avaliar se a segunda fase reage com resíduos de material não cristalizado para formar a fase completa da ferrita.

Na Figura 11 são apresentados os difratogramas de raios X dos pós de ferrita Ni-Zn dopadas obtido por reação de combustão (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+} , ambas calcinadas a 700°C/1h na mufla.

Mediante os difratogramas de raios X para as amostras calcinadas na temperatura de 700°C/1h observou-se a formação da fase majoritária cristalina do espinélio inverso $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ de acordo com a ficha JCPDF (08-234) para todas as amostras, e presença de traços de segunda fase óxido de zinco - ZnO (JCPDF 65-3411), apenas para as amostras dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} . Também se observa, que com calcinação obteve-se aparecimento de novos picos, como também elevou a intensidade dos picos e reduziu a largura basal, o que conseqüentemente levou a um aumento na cristalinidade, resultando em valores de 78%, e 83%, para as amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} , respectivamente. Então, a calcinação não eliminou a fase secundaria apenas proporcionou maior definição dos picos de difração.

Para o sistema dopado com 0,3 mol de Al^{3+} , verificou-se um aumento considerável na cristalinidade e na intensidade dos picos de difração, sendo observada por 10 picos principais da ferrita Ni-Zn descritos na Tabela 7.

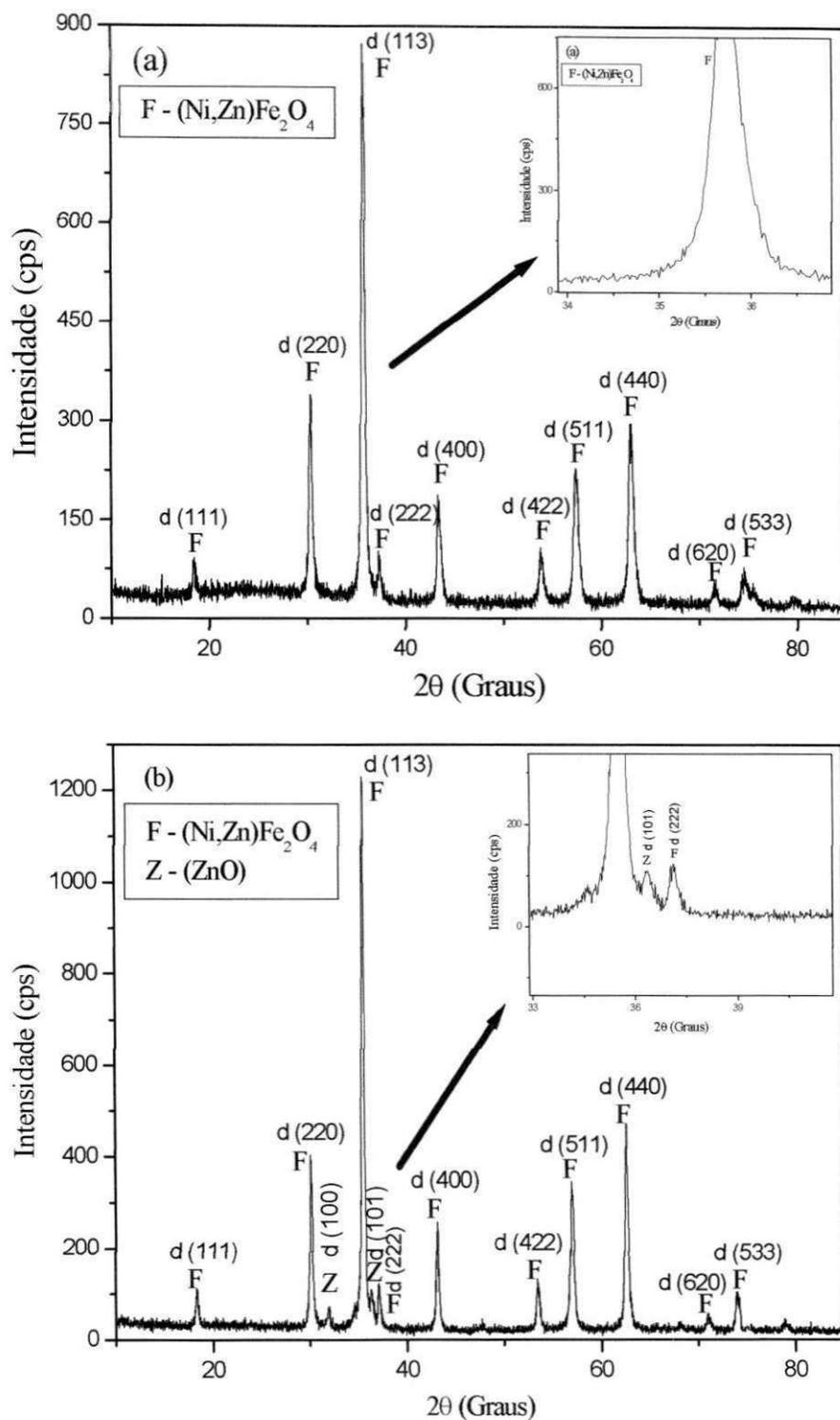


Figura 11 - Difratoogramas de raios X dos pós de ferrita Ni-Zn calcinados na mufla a 700°C/1h preparados por reação de combustão dopada com: (a) 0,3 mol de Al³⁺ e (b) 0,1 mol de Cu²⁺

Na Tabela 7 são apresentados as intensidades, os planos (hkl), os respectivos ângulos de difração, tamanho de cristalito e microdeformação calculados a partir dos

dados de difração de raios X correspondente ao sistema ferrita Ni-Zn dopado com 0,3 mol de Al^{3+} , calcinado na mufla na temperatura de 700°C/1h.

Tabela 7 – Dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para a amostra PCAl_{0,3}.

Intensidade	hkl	2θ	Tamanho	
			crystalito (nm)	Microdeformação
14	111	18,54	25	0,009139
45	220	30,38	23	0,006109
100	311	35,78	22	0,005364
06	222	37,32	29	0,003836
25	400	43,40	21	0,004614
10	422	53,96	19	0,004118
25	511	57,48	17	0,004453
35	440	63,01	16	0,004227
02	620	71,59	19	0,003335
08	533	74,50	20	0,002978

Para o sistema ferrita Ni-Zn dopado com 0,3 mol de Al^{3+} e, em seguida calcinado na mufla a temperatura de 700°C/1h foi observado apenas uma única fase a do espinélio inverso da ferrita Ni-Zn indicados por 10 picos principais da fase majoritária, o pico principal (d_{311}) foi observado pela reflexão basal pra $2\theta = 35,78^\circ$, com tamanho de cristalito de aproximadamente 22 nm e microdeformação de 0,005364.

Na Tabela 8 são apresentados as intensidades, os planos (hkl), os respectivos ângulos de difração, tamanho de cristalito e microdeformação calculados a partir dos dados de difração de raios X correspondente a fase majoritária do sistema ferrita Ni-Zn dopado com 0,1 mol de Cu^{2+} , calcinado na mufla na temperatura de 700°C/1h.

Para o sistema dopado com 0,1 mol de Cu^{2+} e em seguida calcinado na temperatura de 700°C/1h observou-se além da fase majoritária do espinélio inverso da ferrita Ni-Zn em 10 picos de ferrita cujo pico principal (d_{113}) está na reflexão basal $2\theta = 35,46^\circ$, com tamanho de cristalito de 31 nm e microdeformação de 0,003840, foi observado também traços de segunda fase de ZnO identificado em 2 picos principais.

Tabela 8 – Dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para a amostra PCu_{0,1}C correspondente à fase primária.

Intensidade	hkl	2θ	Tamanho	
			crystalito (nm)	Microdeformação
14	111	18,41	30	0,007568
45	220	30,22	31	0,004503
100	311	35,46	31	0,003840
06	222	37,22	36	0,003173
25	400	43,14	74	0,001316
10	422	53,57	33	0,002427
25	511	57,00	28	0,002670
35	440	62,73	32	0,002208
02	620	71,11	30	0,002009
08	533	74,05	45	0,001318

Na Tabela 9 são apresentados as intensidades, os planos (hkl), os respectivos ângulos de difração, tamanho de cristalito e microdeformação calculados a partir dos dados de difração de raios X correspondente a fase secundária do sistema ferrita Ni-Zn dopado com 0,1 mol de Cu²⁺, calcinado na mufla na temperatura de 700°C/1h.

Tabela 9 – Dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para a amostra PCu_{0,1}C correspondente à fase secundária.

Intensidade	hkl	2θ	Tamanho	
			crystalito(nm)	Microdeformação
543	100	32,01	34	0,003973
999	101	36,33	33	0,003511

Para o sistema ferrita Ni-Zn dopado com 0,1 mol de Cu²⁺ e, em seguida calcinado na mufla a temperatura de 700°C/1h foi observado a fase secundária de ZnO indicados por 2 picos sendo o pico de maior intensidade, o principal (d₃₁₁) observado pela reflexão basal para 2θ = 36,63°, com tamanho de cristalito de aproximadamente 33 nm e microdeformação de 0,003511.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FITR)

Na Figura 12 são apresentados o espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de ferrita Ni-Zn dopadas com (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+} , na faixa de 4000- 650 cm^{-1} .

De acordo com os espectros observam-se duas bandas de absorção por volta de 3400 e 1600 cm^{-1} que são atribuídos ao estiramento do grupo O-H devido à água livre e/ou absorvida, que ocorre posteriormente em contato com a umidade e atmosfera. Uma banda de absorção pode ser observada em volta de 1400 cm^{-1} atribuída à vibração da ligação N-O decorrente do nitrato, grupo este presente no produto da reação de combustão. Priyadharsini et al. (2009), prepararam ferritas com composição $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (com x variando de 0,1 a 0,2) pelo método de combustão e utilizando espectros de FTIR nas amostras confirmaram a formação da estrutura espinélio como também observaram uma banda em 1402 cm^{-1} a qual atribuíram à vibração anti-simétrica do estiramento N-O decorrente do grupo nitrato, que está presente como resíduo após a conclusão da combustão.

Na faixa de 1000-400 cm^{-1} , as bandas no infravermelho dos sólidos são geralmente caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal. As principais bandas neste intervalo estão por volta de 600 e 400 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos ν_1 e ν_2 dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina do espinélio inverso. Observa-se em ambos os sistemas que em 1000 cm^{-1} dar-se início a uma banda a qual vai até aproximadamente 650 cm^{-1} que foi interrompida devido a limitação do equipamento. Assim, as principais bandas do espinélio inverso ν_1 e ν_2 , não foram observadas no espectro em estudo, devido à limitação do equipamento utilizado no ensaio, pois a faixa utilizada no equipamento tem o limite de detecção em 650 cm^{-1} .

El-Sayed (2002), estudando a influência do zinco em algumas propriedades das ferritas Ni-Zn obtidas pelo método convencional de mistura de óxidos observou as bandas de absorção ν_1 e ν_2 características da ferrita do espinélio inverso abaixo de 1000 cm^{-1} . Waldron (1955) e Hafner (1961) identificaram à banda ν_1 como sendo vibrações intrínsecas dos sítios tetraédricos e a banda ν_2 a vibrações dos sítios octaédricos. Os autores identificaram uma terceira banda ν_3 na faixa abaixo de 400 cm^{-1} e foi associada

com as vibrações do íon metal entre os campos de força dos seus vizinhos octaédricos ou tetraédricos.

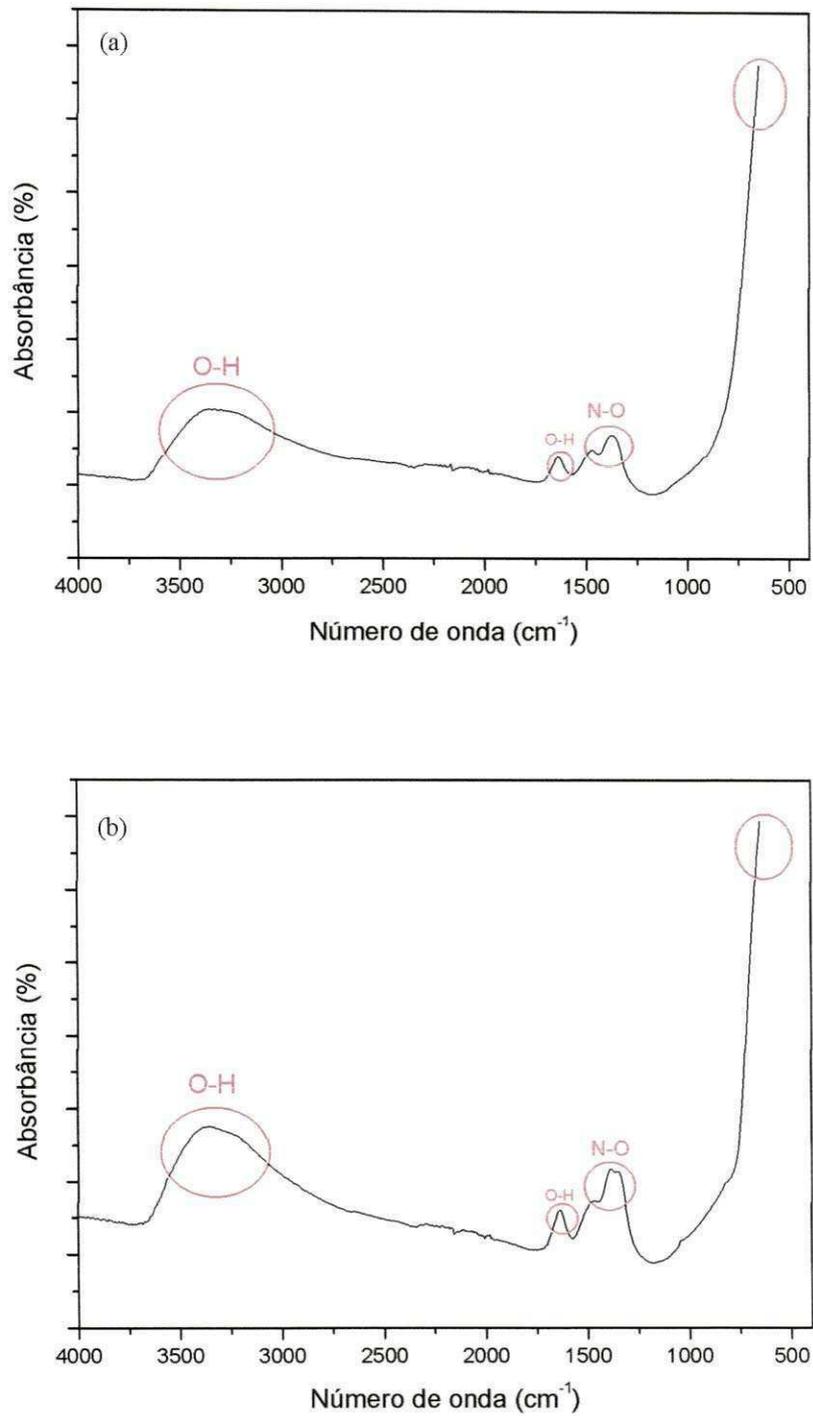


Figura 12 – Espectro na região do infravermelho para as amostras de ferrita Ni-Zn sintetizados por reação de combustão dopada com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+} .

Na Figura 13 observa-se o espectro na região do Infravermelho na faixa de 4000- 650 cm^{-1} para os pós ferrita Ni-Zn sintetizados por reação de combustão e calcinados em mufla a 700°C/1h dopadas com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+} .

Analisando-se as figuras 13a e 13b, observam-se fracas absorções quando as amostras foram submetidas à calcinação em temperatura de 700°C/1h, houve uma redução da banda de 3400 e 1600 cm^{-1} , que está relacionada com a água presente no material. Desta forma, a calcinação favoreceu a formação das fases mais cristalinas e com maior tamanho de cristal, conseqüentemente, o material fica menos reativo, por conseqüência da menor energia de superfície (tensão superficial), o que ocasiona a uma menor adsorção de umidade. Foi observada uma redução da banda em 1400 cm^{-1} relacionada com as ligações do grupo nitrato. Observa-se ainda, em ambos os sistemas que em 1000 cm^{-1} dar-se início a uma banda a qual vai até aproximadamente 650 cm^{-1} que foi interrompida devido a limitação do equipamento. Assim, as principais bandas do espinélio inverso ν_1 e ν_2 , não foram observadas no espectro em estudo, devido à limitação do equipamento utilizado no ensaio como citado anteriormente.

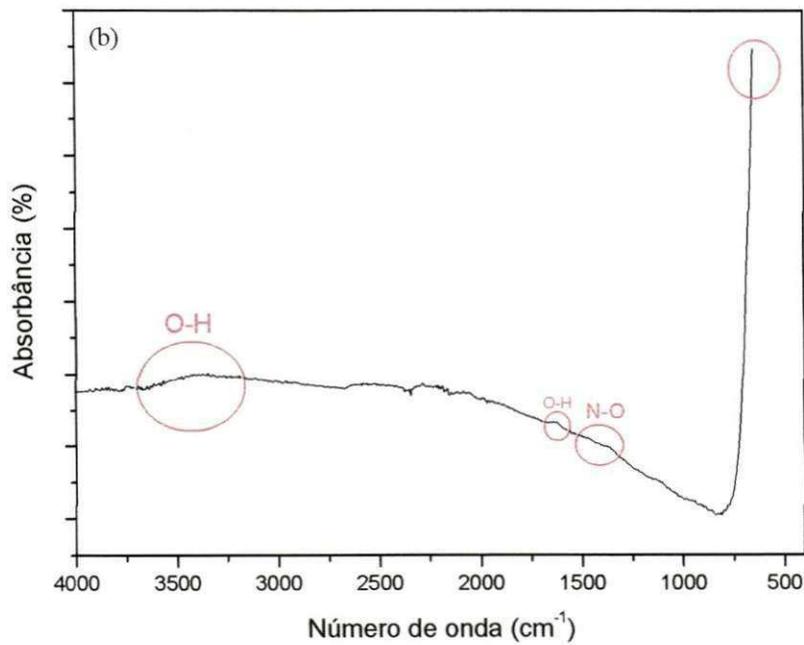
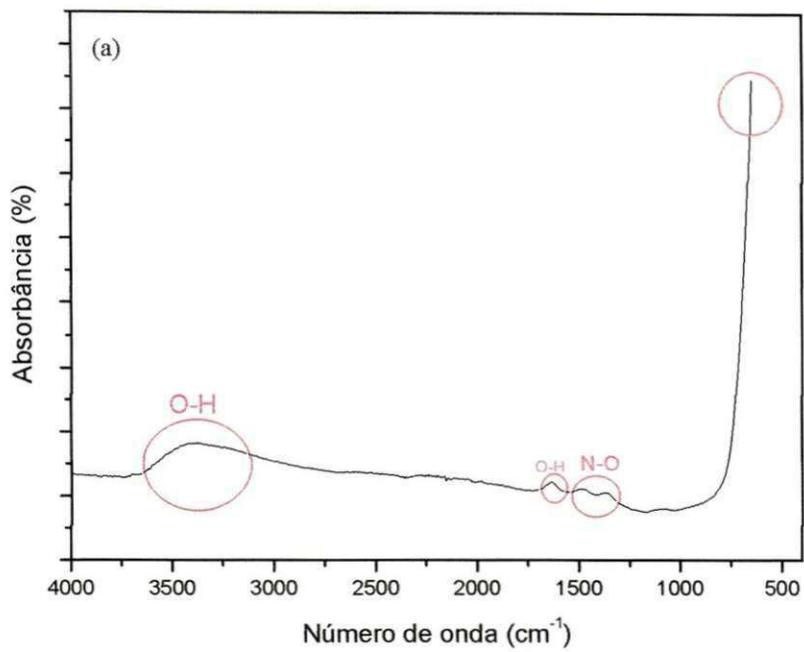


Figura 13 – Espectro na região do Infravermelho para as amostras de ferrita Ni-Zn sintetizados por reação de combustão e calcinados em mufla a 700°C/1h dopada com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+} .

4.4 ANÁLISE POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Os dados de área superficial, tamanho de partícula e a razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito das amostras sintetizadas e calcinadas utilizando uréia como combustível são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Área superficial, tamanho de partícula, tamanho de cristalito e razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/D_{DRX}) dos pós obtidos para as ferritas Ni-Zn sintetizadas e calcinadas, dopadas com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} .

Amostras	Área Superficial (m^2/g)	Tamanho de partícula- $D_{(BET)}$ (nm)	Tamanho de Cristalito- $D_{(DRX)}$ (nm)	D_{BET}/D_{DRX}
$PAI_{0,3}$	97,85	12	8	1,5
$PCu_{0,1}$	89,12	13	13	1,00
$PCAl_{0,3}$	28,18	42	22	1,91
$PCu_{0,1}C$	11,47	102	31	3,30

A partir dos resultados de área superficial observa-se que ambas as dopagens favoreceram a formação de amostras com elevado valor de área superficial, conseqüentemente tamanho de partícula nanométrica. A amostra dopada com 0,3 mol de Al^{3+} apresentou valor de área de superfície 9% maior que a amostra dopada com cobre. Estes resultados estão em concordância com a maior temperatura de combustão alcançada na amostra dopada com cobre, pois sabe-se que quanto maior a temperatura maior energia de ativação para o crescimento dos cristais e/ou partícula, o que favorece a redução na área de superfície. Isto também é comprovado, pela calcinação submetida nas amostras, pois verifica-se que após calcinação, houve uma redução na área de superfície em aproximadamente 70% e 88% quando comparado as amostras como sintetizadas com as amostras calcinadas com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} , respectivamente.

A relação do tamanho de cristalito pelo tamanho de partícula das amostras como sintetizadas é em torno de uma unidade, indicando que cada partícula é constituída por um cristal. Porém, a calcinação levou a formação de amostras policristalinas, indicando que cada partícula é constituída de 2 ou 3 cristais aproximadamente.

Silva (2007), quando sintetizou ferritas Ni-Zn dopadas com cromo usando uréia como combustível obteve tamanhos de cristalito e de partículas (22 e 26 nm) maiores quando comparadas com as composições sintetizadas neste trabalho dopadas com 0,3 mol de Al^{3+} (8 e 12 nm) e 0,1 mol de Cu^{2+} (13 e 13 nm), e igual e menor quando comparadas com as mesmas composições posteriormente calcinadas, para dopagem com Al^{3+} (22 e 42 nm) e quando dopada com Cu^{2+} (31 e 102 nm). As características são semelhantes, pois a relação D_{BET}/D_{DRX} também foi próxima a unidade.

4.5 DETERMINAÇÃO DE CARBONO

Na Tabela 11 são apresentados os resultados referentes à determinação de carbono das amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com Al^{3+} e Cu^{2+} como sintetizadas e calcinadas.

Tabela 11 – Resultados para determinação de carbono das amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com Al^{3+} e Cu^{2+} como sintetizadas e calcinadas.

Amostras	Massa	% C
PAI _{0,3}	0,4295	0,1875
PCu _{0,1}	0,4440	0,1935
PCAI _{0,3}	0,3680	0,0197
PCu _{0,1} C	0,3590	0,0222

Mediante os resultados, verificou-se que as amostras sintetizadas por reação de combustão apresentaram baixo teor de carbono em torno de 0,2%, o que indica que a uréia utilizada como combustível foi quase que completamente consumido na reação. A porcentagem de carbono para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} foi maior 3,1% quando comparada com a ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al^{3+} e, que a calcinação na temperatura de 700°C/1h propiciou uma redução de 89,4% e 88,5% quando comparadas com as sintetizadas, indicando que a temperatura de calcinação foi efetiva na liberação de carbono.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS)

As Figuras 14 e 15 exibem a morfologia, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das amostras sintetizadas por reação de combustão das ferritas Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al^{3+} como sintetizadas e após calcinação, respectivamente, em aumento diferentes.

Observa-se por meio das micrografias que para todas as amostras avaliadas do sistema de ferrita Ni-Zn dopado com 0,3 mol de Al^{3+} , ou seja, sem (Figura 14) e com calcinação (Figura 15), apresentaram morfologia com aspecto aglomerados não denso, de formato irregulares e uma larga distribuição de tamanho (Figura 14a). Estes aglomerados são constituídos de finas partículas (Figura 14b), as quais são interligadas por forças fracas, sendo facilmente desaglomerados. Comparando as micrografias das amostras sem calcinação e com calcinação observou-se que o aumento da temperatura causou um aumento no tamanho e na uniformidade dos aglomerados, resultando em uma distribuição mais estreita e regular (Figura 15). Para as partículas de ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al^{3+} sem calcinação houve variação do tamanho do aglomerado de 1,90 a 6,30 μm com tamanho médio de 4,40 μm , calculado a partir da contagem de 10 partículas obtidas por meio das micrografias de MEV. Para as amostras calcinadas a variação no tamanho das partículas foi de 2,60 a 6,80 μm com tamanho médio de 4,70 μm .

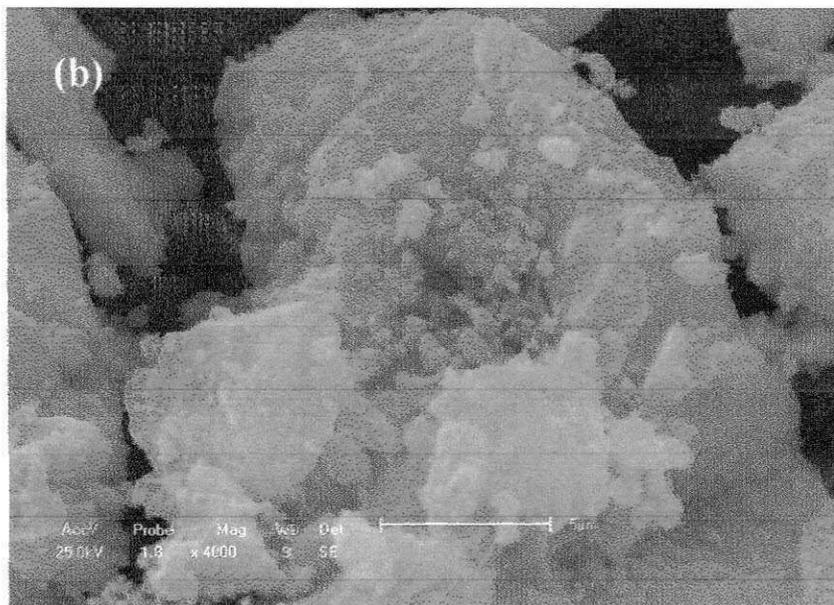
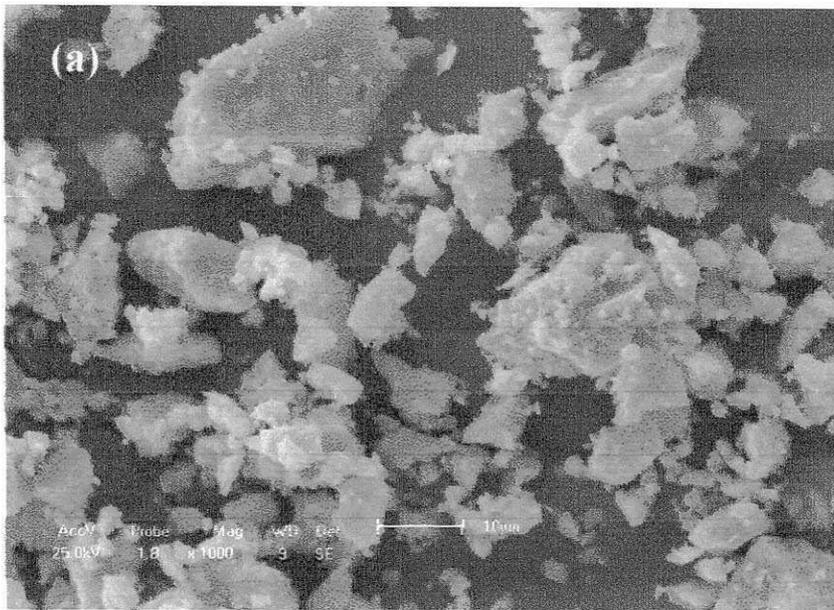


Figura 14 - Micrografias do pó de ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al³⁺ obtida por reação de combustão, (a) aumento x1000 e (b) x4000.

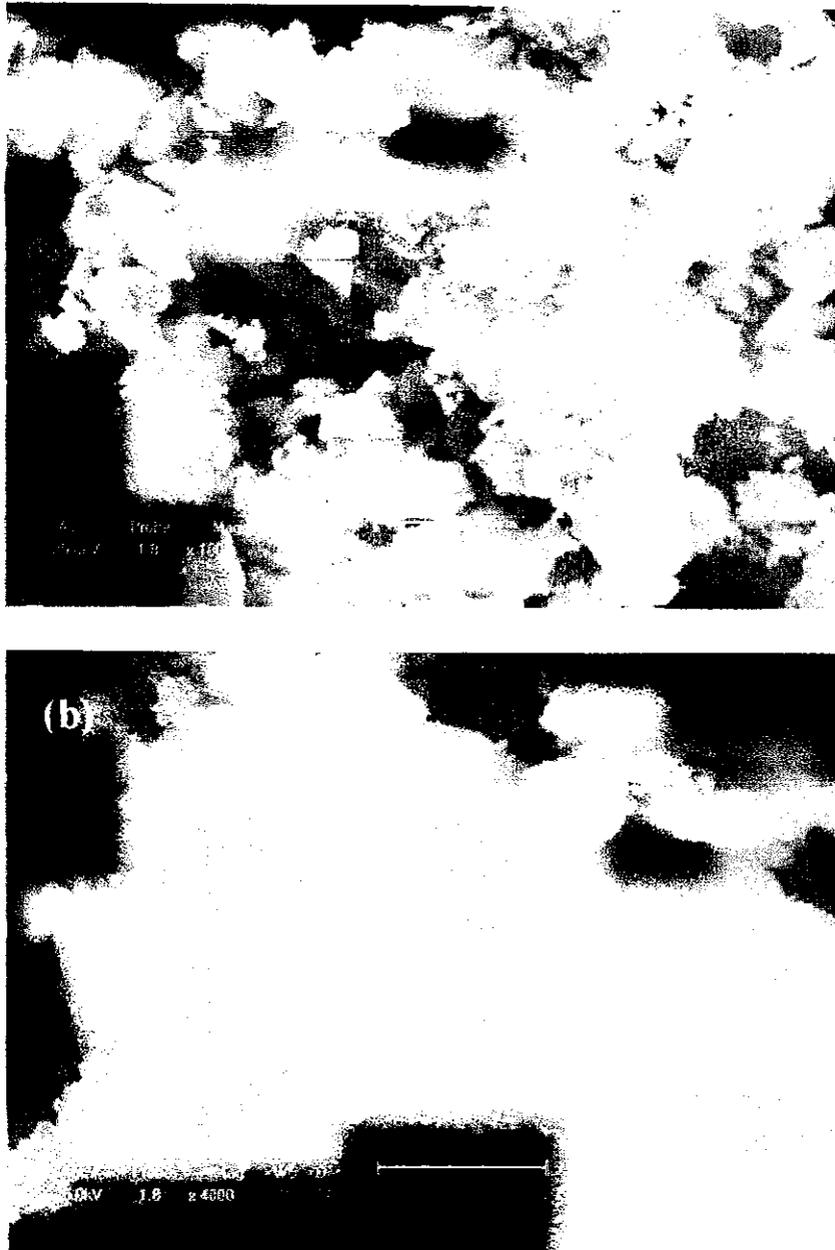


Figura 15 - Micrografias do pó de ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al^{3+} e calcinadas por $700^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ obtida por reação de combustão, (a) aumento x1000 e (b) x4000.

Ajmal e Maqsood (2007), estudando a preparação de ferrita $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ onde x varia de (0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0) pelo método do estado sólido, observaram, mediante as micrografias obtidas por MEV que a morfologia da superfície de todas as amostras era constituída de grãos variando de $2,36 - 6,16 \mu\text{m}$. Observaram ainda que o tamanho de grão aumentou com o aumento do Zn substituído em até $x = 0.8$.

As Figuras 16 e 17 exibem a morfologia, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós sintetizados por reação de combustão das ferritas Ni-Zn dopados com 0,1 mol de Cu^{2+} e com calcinação, respectivamente, em aumento diferentes.

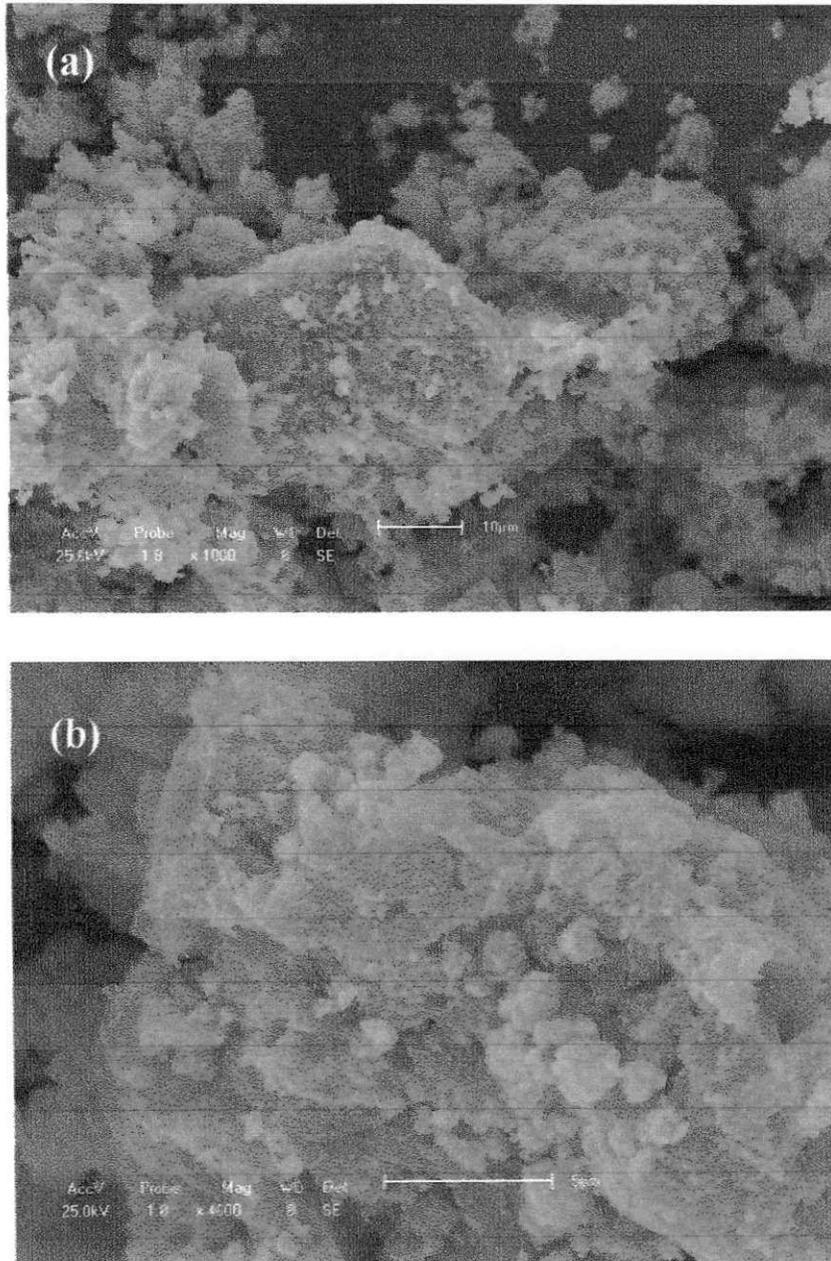


Figura 16- Micrografias do pó de ferrita Ni-Zn dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} obtida por reação de combustão, (a) aumento x1000 e (b) x4000.

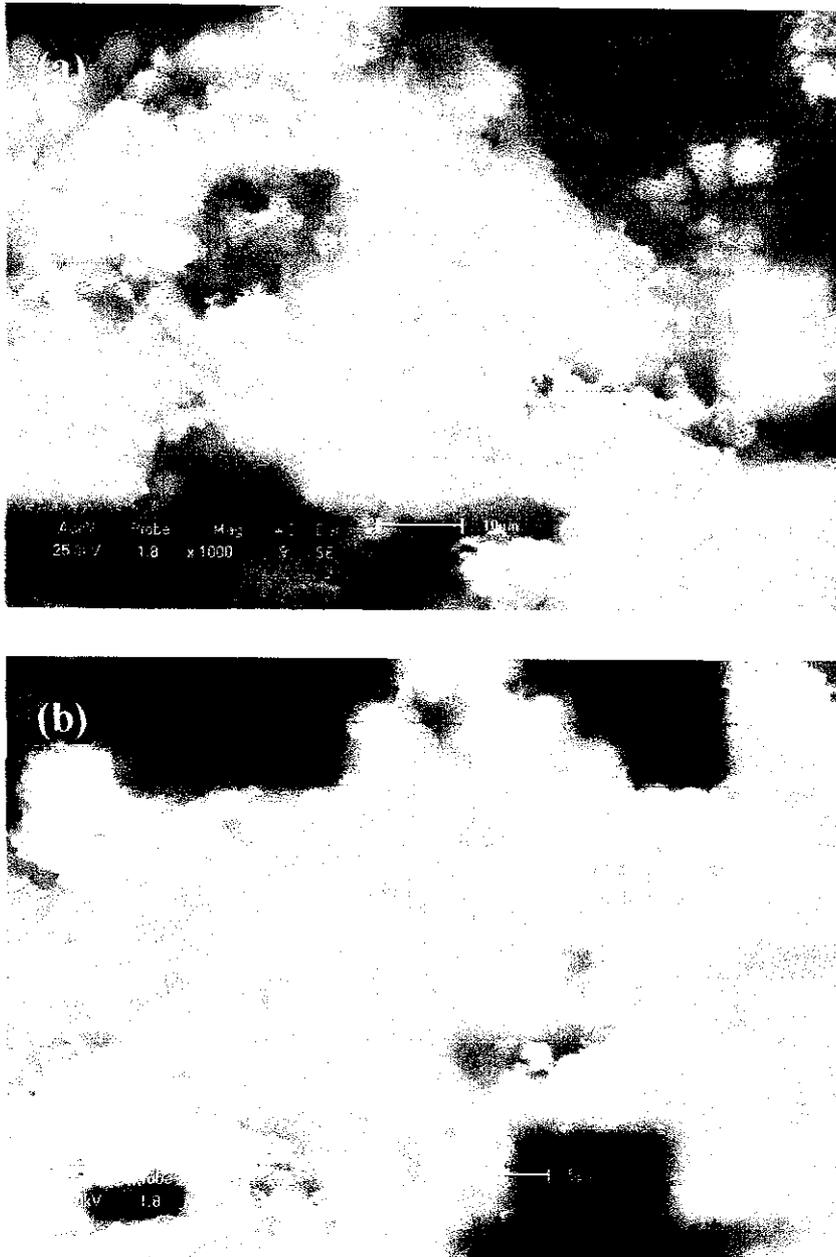


Figura 17 - Micrografias do pó de ferrita Ni-Zn dopadas com 0,1 mol de Cu^{2+} e calcinadas por 700°C/1h obtida por reação de combustão, (a) aumento x1000 e (b) x4000.

Mediante as imagens, observou-se que para as amostras de ferrita Ni-Zn dopadas com 0,1 mol de Cu^{2+} sem calcinação apresentou aglomerados não densos, também de forma irregulares e constituídos de partículas nanométricas com porosidade interpartícula. Os aglomerados são maiores que os aglomerados observados para a amostra dopada com Al^{3+} .

Comparando as micrografias das amostras sem calcinação e com calcinação observou-se que o aumento da temperatura causou um aumento no tamanho e uma maior uniformidade dos aglomerados. Para as partículas de ferrita Ni-Zn dopada com

0,1 mol de Cu^{2+} sem calcinação houve variação do tamanho de 1,30 a 3,70 μm com tamanho médio de 2,70 μm , calculado a partir da contagem de 10 aglomerados obtidos por meio das micrografias de MEV. Para as amostras calcinadas, a variação no tamanho dos aglomerados foi de 2,40 a 4,10 μm com tamanho médio de 3,20 μm . Cunha (2004), ao estudar o sistema $\text{Cu}_x\text{Ni}_{10,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $0 \leq x \leq 0,5$ sintetizado pelo método de combustão observou por meio das micrografias que as partículas de todos os sistemas eram muito pequenas $<100\text{nm}$, o que levou a formação de aglomerados moles de nanopartículas primárias (sem pré-sinterização), observou ainda que com a adição de cobre aumentou levemente o tamanho dessas partículas.

Lin et al. (2009), sintetizaram ferrita Ni-Cu-Zn pelo método de destilação a partir de resíduos da galvanização e, observaram pelo MEV que as partículas são bastante uniformes sendo os grãos conectados uns aos outros com uma densidade relativa acima de 90%. O tamanho de grão da amostra sintetizada da ferrita Ni-Cu-Zn foram no intervalo de 3-6 μm .

Para identificação dos elementos Fe, Zn e Ni que são os constituintes principais do espinélio $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ além dos dopantes Al^{3+} e Cu^{2+} , foi realizada por EDS acoplada ao MEV das ferritas Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al^{3+} e com 0,1 mol de Cu^{2+} como sintetizada e após calcinação. Para esta análise foi utilizado ponto aleatório das amostras, o ponto A, marcados nas micrografias. As Figuras 18, 19, 20 e 21 ilustram as micrografias com o ponto A, o espectro, e o mapeamento dos elementos presentes na composição das ferritas em estudo.

Espectros de EDS para ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al^{3+} como sintetizada e calcinada respectivamente são apresentadas nas Figuras 18 e 19.

Pode-se observar no espectro de EDS para o ponto A, picos característicos do Fe, Ni, Zn, Al e O proveniente da fase espinélio da ferrita Ni-Zn e do dopante utilizado Al na concentração de 0,3 mol. Pode-se observar a partir do mapeamento (Figura 18 c, d e, e f e Figura 19 c, d e, e f) dos elementos presentes que a ferrita é constituída pelos elementos Fe, Ni, Zn e O. Porém, a concentração do ferro identificado com a cor vermelha é a maior, comprovando que a ferrita é constituída em sua maioria por óxidos a base de ferro, em torno de 70% (indicado pela cor vermelha), onde verificou-se que o mesmo encontra-se bem distribuído. A quantidade de níquel está representada pela cor rosa, e o zinco pela cor azul, e o alumínio pela cor roxo, que aparecem em menor quantidade. Todos os elementos encontram-se bem distribuídos na amostra.

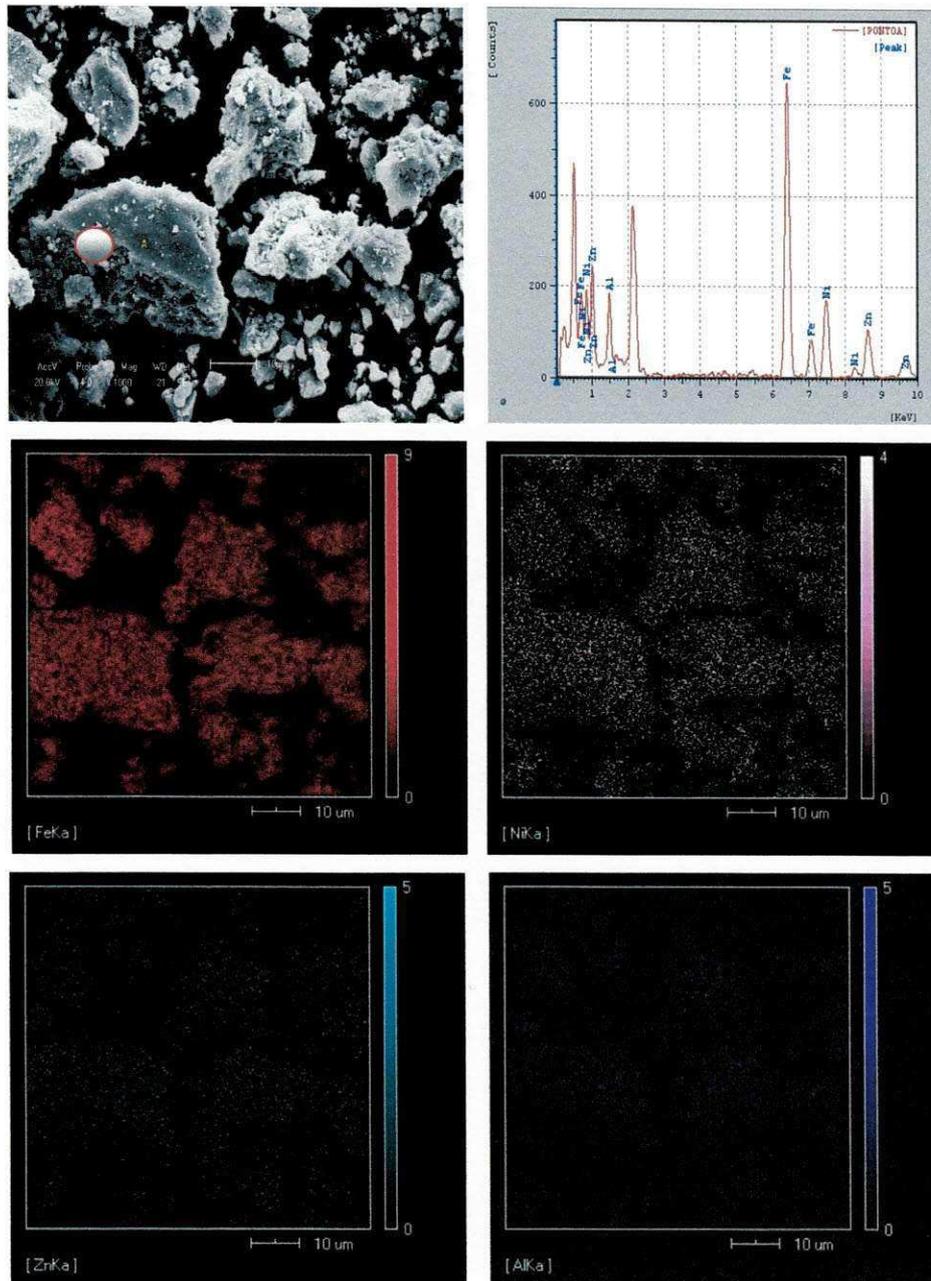


Figura 18 – MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol Al^{3+} sem calcinação: (a) micrografia, (b) espectro, (c) mapeamento do Fe (vermelho), (d) mapeamento do Ni (rosa), (e) mapeamento do Zn (azul) e (f) mapeamento do Al (roxo).

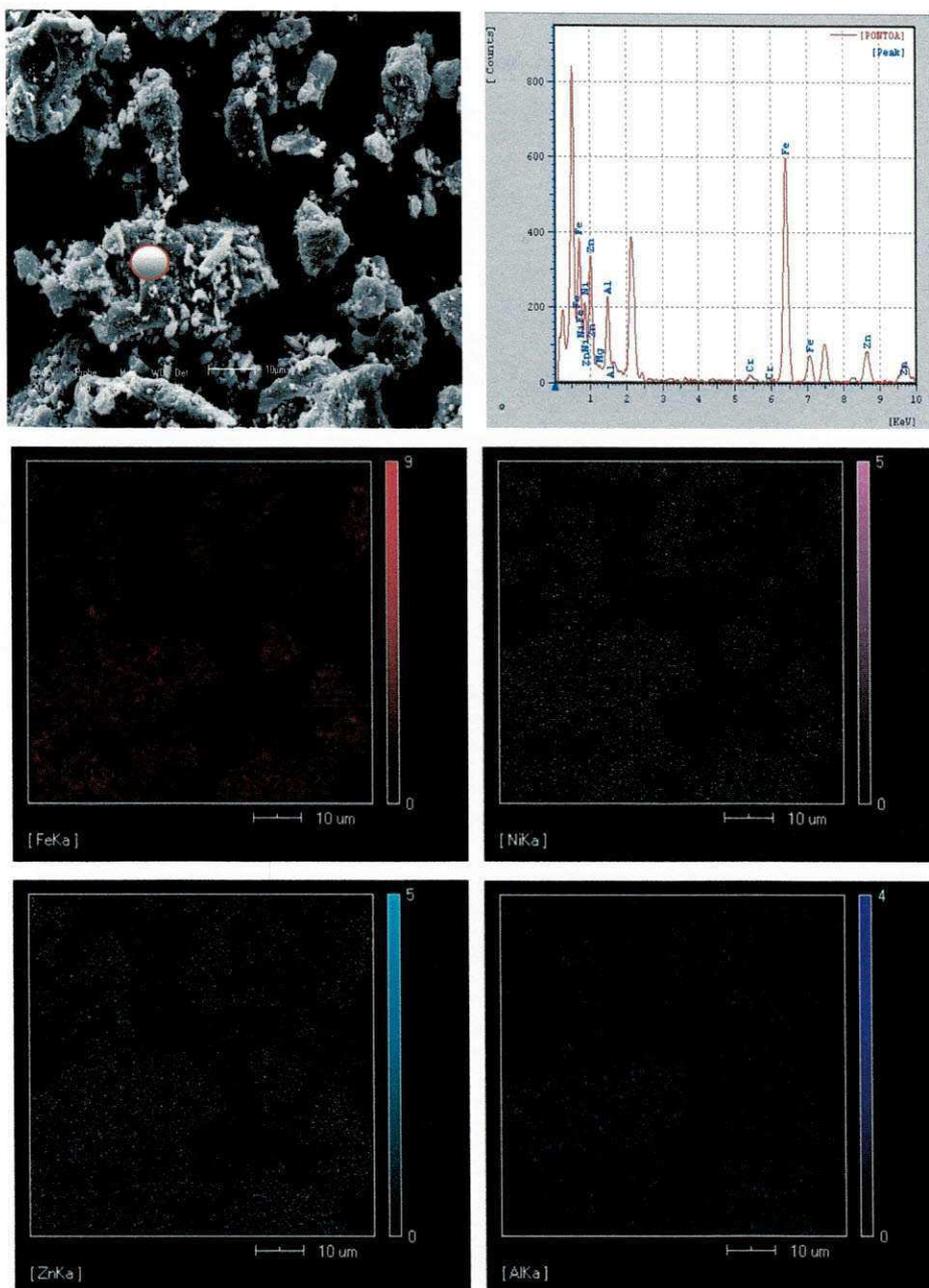


Figura 19 – MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol Al^{3+} com calcinação: (a) micrografia, (b) espectro, ((c) mapeamento do Fe (vermelho), (d) mapeamento do Ni (rosa), (e) mapeamento do Zn (azul) e (f) mapeamento do Al (roxo).

Por meio dessa análise para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al^{3+} com e sem calcinação pode-se comprovar a presença do alumínio como dopante nessa ferrita o qual parcialmente substituem os íons de Fe^{3+} na rede cristalina do espinélio inverso.

As Figuras 20 e 21 apresentam o espectro de EDS para ferrita Ni-Zn do dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} como sintetizada e calcinada respectivamente.

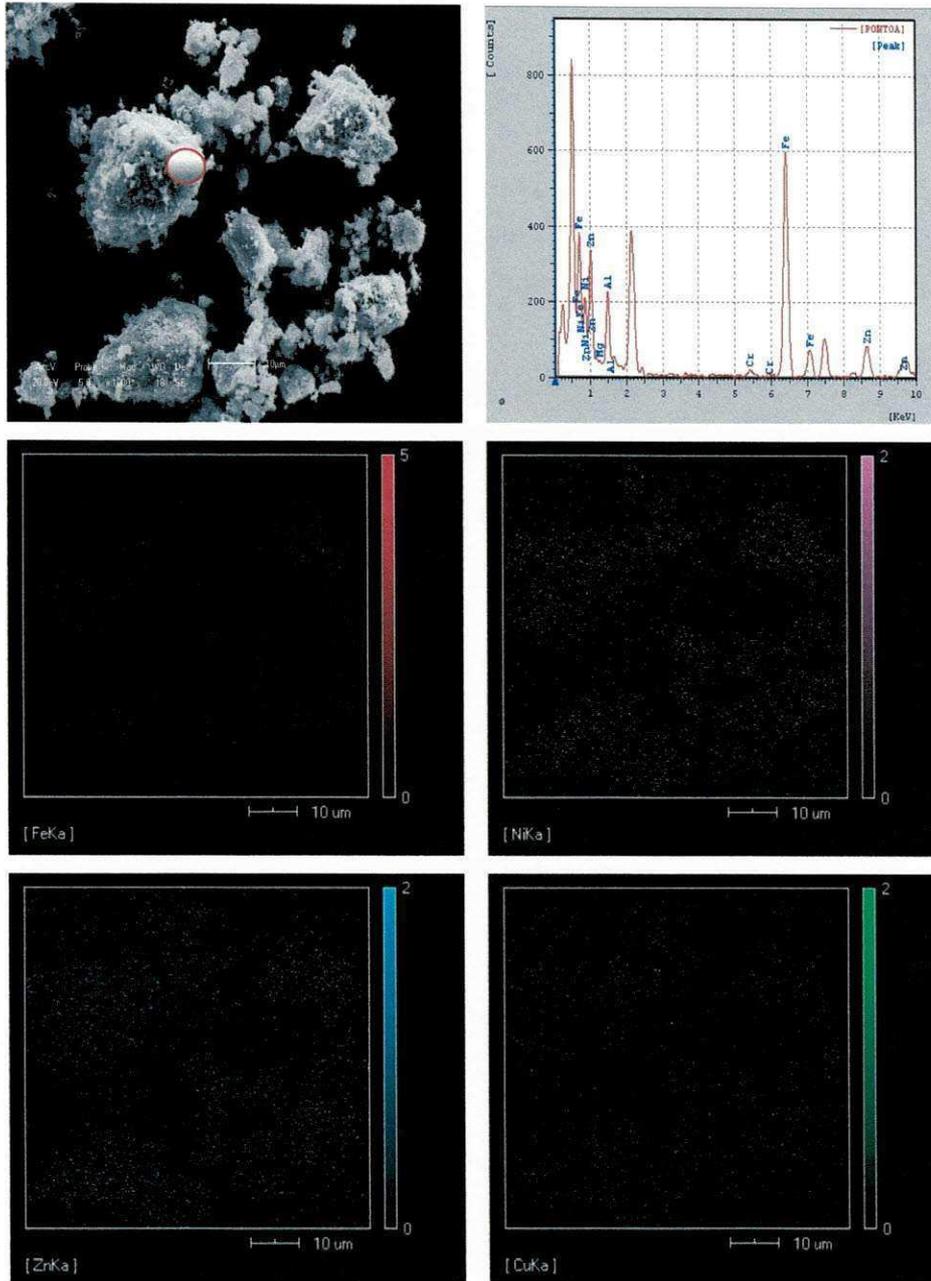


Figura 20 – MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,1 mol Cu^{2+} sem calcinação: (a) micrografia, (b) espectro, (c) mapeamento do Fe (vermelho), (d) mapeamento do Ni (rosa), (e) mapeamento do Zn (azul) e (f) mapeamento do Cu (verde).

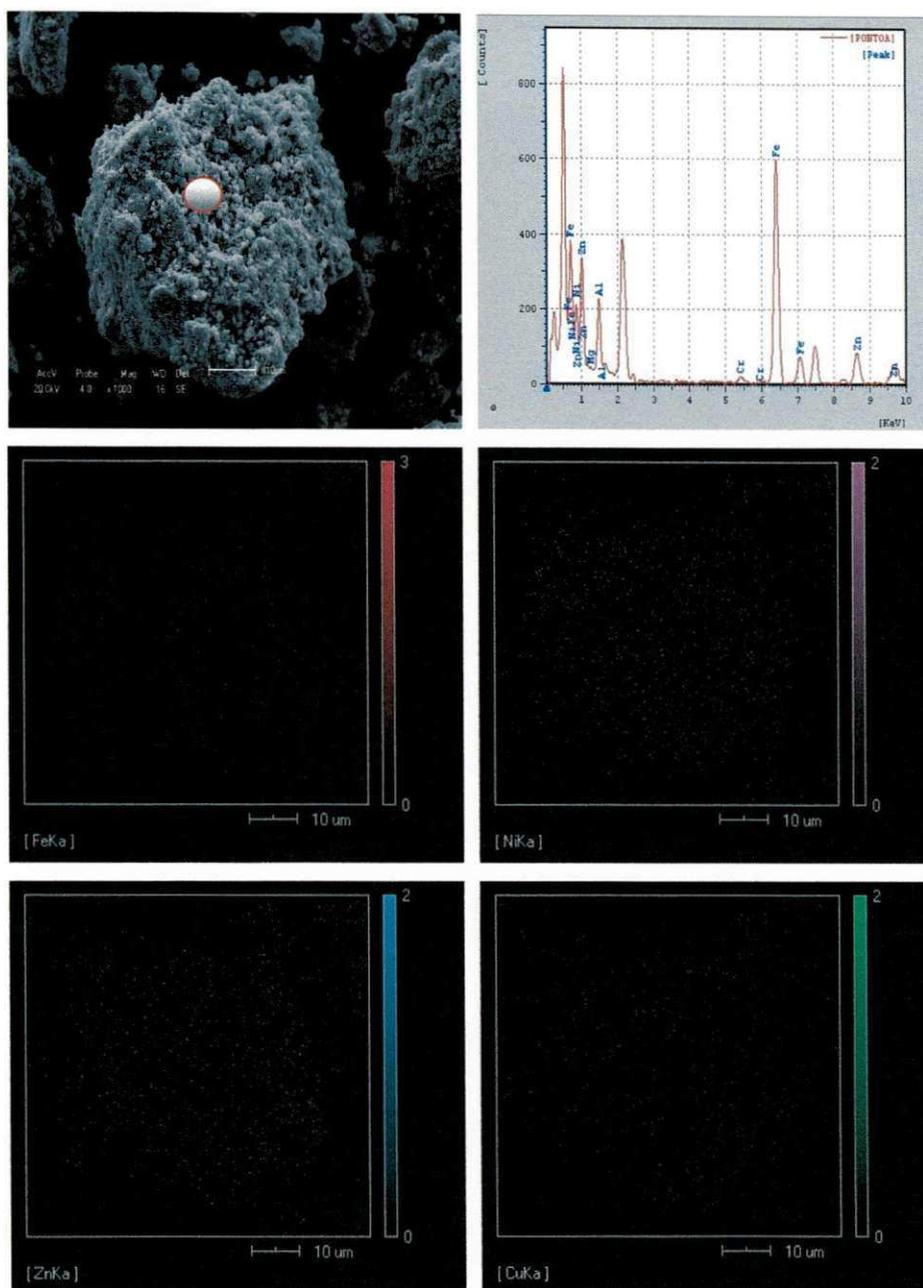


Figura 21 – MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,1 mol Cu^{2+} com calcinação: (a) micrografia, (b) espectro, (c) mapeamento do Fe (vermelho), (d) mapeamento do Ni (rosa), (e) mapeamento do Zn (azul) e (f) mapeamento do Cu (verde).

Por meio do espectro de EDS para o ponto A das Figuras 20 e 21 observou-se picos característicos do Fe, Ni, Zn, Al e O provenientes da fase espinélio da ferrita Ni-Zn e do dopante utilizado Cu na concentração de 0,1 mol. Pode-se observar, a partir do mapeamento (Figura 20 c, d e, e f e Figura 21 c, d e, e f), dos elementos presentes, que a ferrita é constituída pelos elementos Fe, Ni, Zn e O. Porém, a concentração do ferro identificado com a cor vermelha é a maior, comprovando que a ferrita é constituída em

sua maioria por óxidos a base de ferro, em torno de 70% (indicado pela cor vermelha), onde se verificou que o mesmo encontra-se bem distribuído. A quantidade de níquel está representada pela cor rosa, e o zinco pela cor azul, e o cobre pela cor verde, que aparecem em menor quantidade. Todos os elementos encontram-se bem distribuídos na amostras.

Através dessa análise para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} com e sem calcinação pode-se comprovar a presença do cobre como dopante nessa ferrita o qual parcialmente substituem os íons de Ni^{2+} na rede cristalina do espinélio inverso.

4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTA)

As curvas sobrepostas TGA e DTA das amostras em estudos estão ilustradas nas Figuras 22 e 23. Na Figura 22 são apresentadas as curvas obtidas para as ferritas Ni-Zn dopadas com (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+} .

Diante dos resultados para a curva TGA das ferritas Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al^{3+} (Figura 22a) observou-se que a primeira perda de massa ocorreu em aproximadamente 100°C que corresponde a 3,62% da perda de massa, sendo esta perda atribuída a evaporação da água residual do material. Através da curva DTA observou-se também dois eventos exotérmicos em: 485°C e 600°C que possivelmente corresponde à evaporação de nitratos residuais e a cristalização da fase espinélio, respectivamente.

Para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} (Figura 22b) observou-se através da curva TGA que a primeira perda de massa ocorreu em 100°C, que corresponde à evaporação da água residual em 4,31% da perda de massa. Foram observados também dois eventos exotérmicos, na curva DTA, nas temperaturas de 450°C e 560°C, que possivelmente atribui-se aos nitratos residuais e a cristalização da fase do espinélio, respectivamente. A perda de massa total para o sistema dopado com Al^{3+} foi de 9,84% e para o sistema dopado com Cu^{2+} foi de 8,24%.

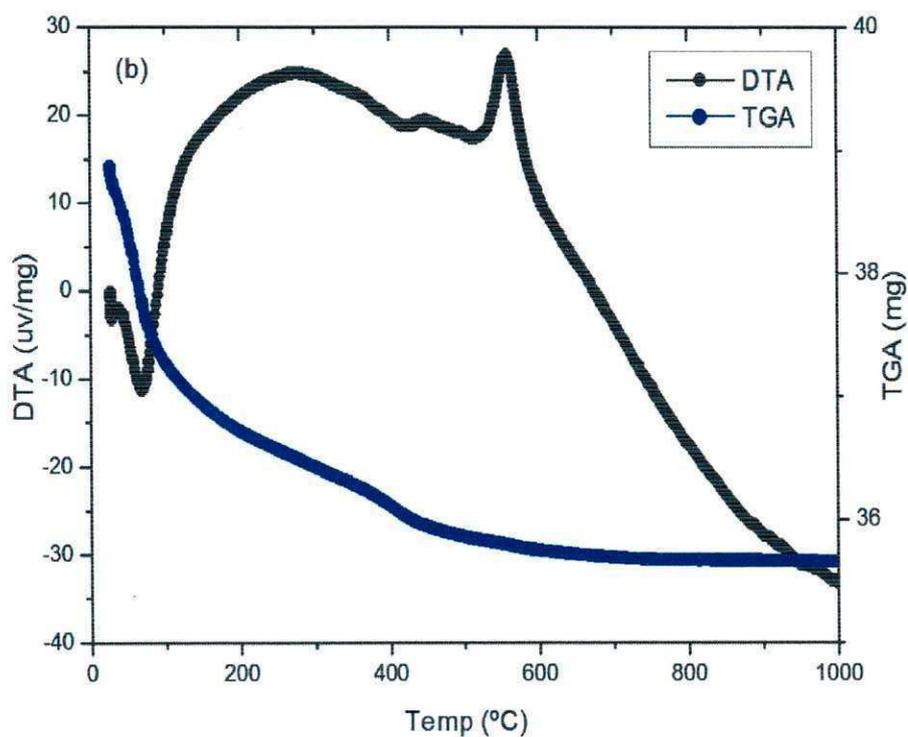
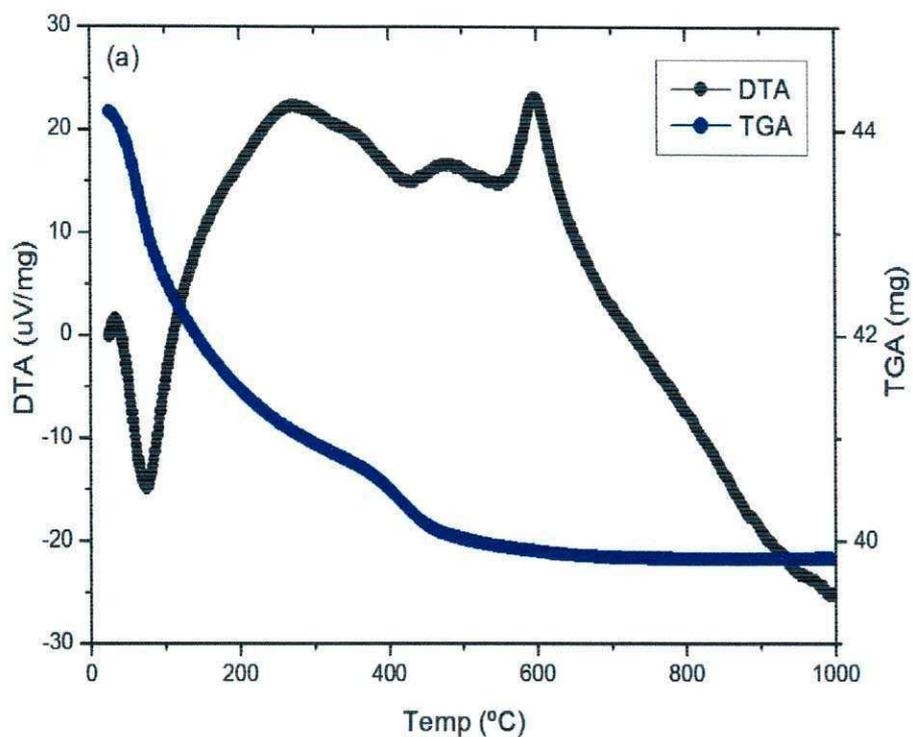


Figura 22 – Curvas TGA e DTA para as ferritas Ni-Zn dopadas com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e, (b) 0,1 mol de Cu^{2+} .

Fu et al., (2004), estudando a preparação e propriedades magnéticas de ferritas $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}$ por combustão induzida por microondas observaram que a perda de

massa antes de 100°C na curva de TGA foi atribuída à evaporação da água residual. O pico exotérmico observado em torno de 550°C na curva DTA é induzida pelo nitrato residual e matéria orgânica e que outro pico observado em 620°C corresponde à cristalização da fase espinélio.

Na Figura 23 são apresentadas as curvas obtidas para as ferritas Ni-Zn dopadas e calcinadas em mufla em 700°C/1h com (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+} .

Diante dos resultados para as curvas TGA e DTA das ferritas Ni-Zn dopada e calcinada com 0,3 mol de Al^{3+} (Figura 23a) observou-se a ocorrência de uma pequena perda de massa em aproximadamente 100°C sendo atribuída à evaporação da água residual do material. Esse resultado está em concordância com os resultados do FTIR nos quais foram observadas fracas bandas de absorção de grupos O-H e que também a calcinação favoreceu a cristalização da fase espinélio.

Para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} e calcinada (Figura 23b) observou-se que ocorreu em 100°C uma pequena perda de massa que corresponde à evaporação da água residual. Esse resultado está em concordância com os resultados do FTIR nos quais foram observadas fracas bandas de absorção de grupos O-H onde também a calcinação favoreceu à cristalização da fase espinélio.

Observou-se diante dos resultados para as curvas TGA e DTA das ferritas Ni-Zn dopadas e calcinadas com 0,3 mol de Al^{3+} (Figura 23a) e com 0,1 mol de Cu^{2+} (Figura 23b) que a perda de massa total foi muito pequena, sendo aproximadamente 2,20% e 0,65%, respectivamente.

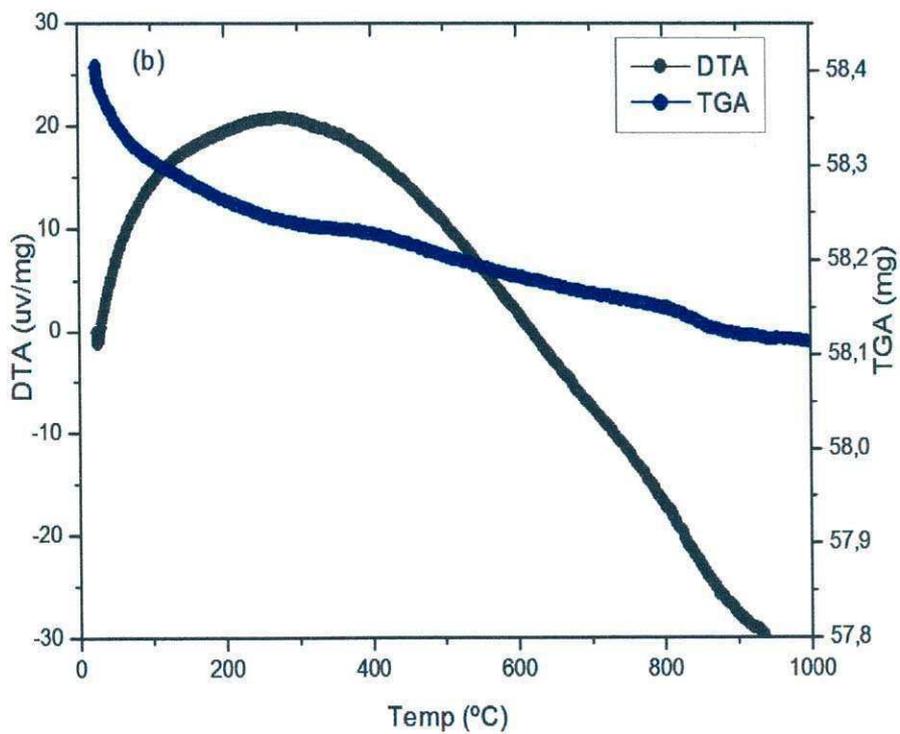
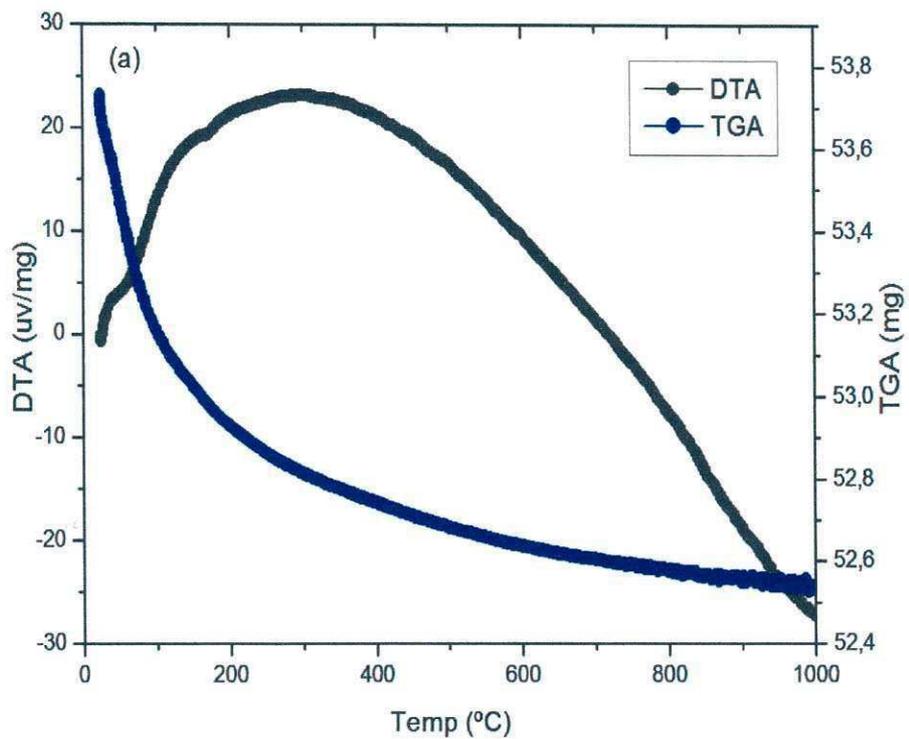


Figura 23 – Curvas TGA e DTA para as ferritas Ni-Zn dopadas e calcinadas com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e, (b) 0,1 mol de Cu^{2+} .

4.8 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Nas Figuras 24a e 24b são apresentados o comportamento da magnetização (M_s) em função do campo magnético aplicado (H) por meio do laço de histerese para as ferritas Ni-Zn das amostras dopadas com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} , respectivamente, obtidos pelo método de reação por combustão utilizando a uréia como combustível.

Mediante as curvas foram determinados alguns parâmetros magnéticos como: campo coercitivo (H_c), magnetização remanente (M_r) e magnetização de saturação (M_s).

De acordo com os dados apresentados pode-se verificar que as amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com 0,3 mol de Al^{3+} (Figura 24a) e 0,1 mol de Cu^{2+} (Figura 24b) sintetizados por reação de combustão apresentaram comportamento superparamagnético, por apresentarem magnetização remanente (M_r) e coercividade (campo desmagnetizante) desprezível, ou seja, praticamente zero. Isto, porque as nanopartículas saturadas são espontaneamente desmagnetizadas, ou seja, não existe formação de nenhuma histerese. Para ambos os sistemas foram observados baixo valor de magnetização de saturação necessitando assim também de baixo valor de campo coercivo para desmagnetizar esses materiais.

O comportamento superparamagnético observado para as amostras foi consequência da formação de nanopartículas com tamanho cristalito próximo a um monodomínio. Para as composições dopadas com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} , o tamanho de cristalito variou entre 8 e 13 nm e o tamanho de partícula por BET variou de 12 a 13 nm, respectivamente. Os grãos podem ser considerados monodomínios, usualmente quando têm dimensões na faixa de 10-100 nm. Este valor crítico do tamanho da nanopartícula (D_c), onde o efeito superparamagnético é observado, ainda não é bem definido, dependendo do sistema que está sendo avaliado (GUIMARÃES, 2000).

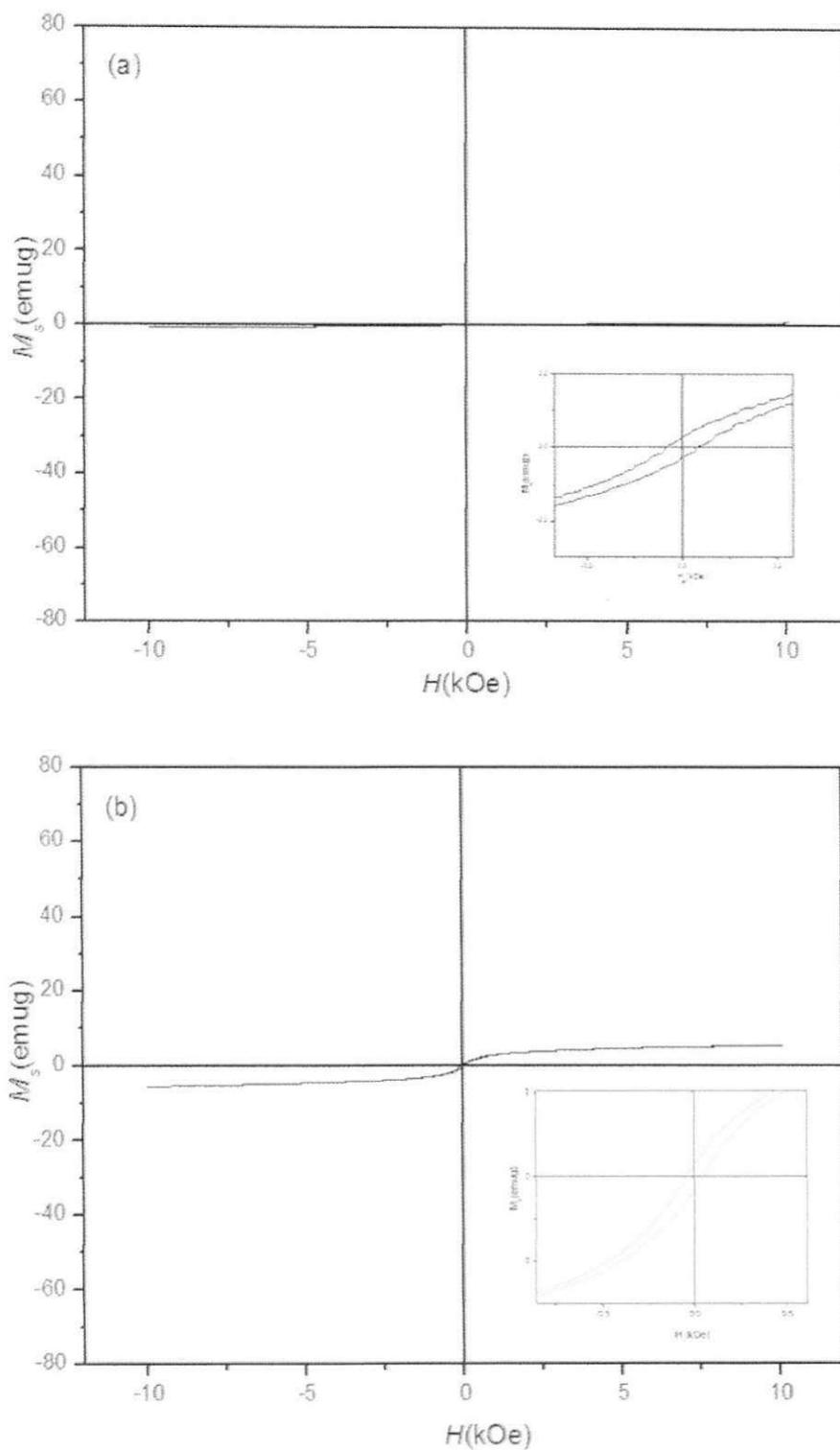


Figura 24 - Curvas de histerese $M_s - H$ referentes aos pós de ferrita Ni-Zn obtidas por reação de combustão utilizando uréia como combustível dopadas com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+} .

Segundo Cullity et al (1972), quando os momentos magnéticos atômicos das partículas superparamagnéticas estão alinhados paralelamente numa só direção, não

existe nenhuma histerese, ambas a magnetização residual (M_r) e o campo coercivo (H_c) são nulos. A susceptibilidade magnética destes materiais situa-se entre a dos ferromagnéticos e dos paramagnéticos. Santos (2007) afirma que: a diferença do material superparamagnético dos materiais ferromagnéticos é que nos materiais ferromagnéticos cada partícula possui inúmeros domínios, e estes giram ao longo do processo de magnetização e desmagnetização, enquanto nos materiais superparamagnéticos, cada partícula é um domínio, que também gira ao longo do processo magnetização-desmagnetização.

Nas Figuras 25a e 25b estão apresentados o comportamento da magnetização (M_s) em função do campo magnético aplicado (H) por meio do laço de histerese para as ferritas Ni-Zn calcinadas dopadas com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} , respectivamente, obtidos pelo método de reação por combustão utilizando a uréia como combustível.

De acordo com os dados apresentados pode-se observar que para as amostras calcinadas, o ciclo $M_s \times H$ foi estreito, indicando a formação de um material magnético com comportamento 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, e absorvedores de radiação eletromagnética.

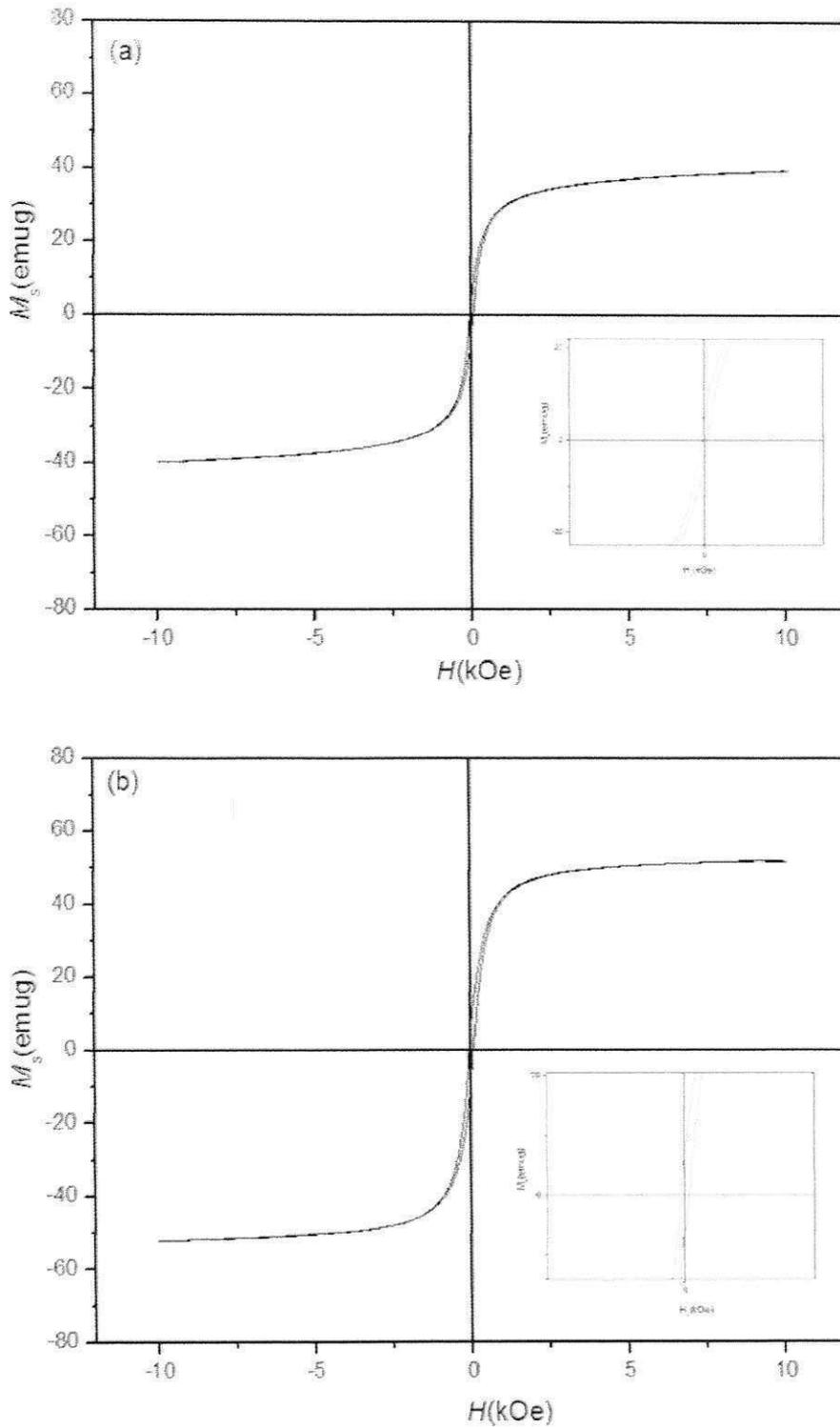


Figura 25 - Curvas de histerese $M_s - H$ referentes aos pós de ferrita Ni-Zn calcinadas obtidas por reação de combustão utilizando uréia como combustível dopadas com: (a) 0,3 mol de Al^{3+} e (b) 0,1 mol de Cu^{2+} .

Na Tabela 12 são apresentados os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação, magnetização remanente, campo coercivo e perdas por histerese) obtidos por meio das curvas de histerese desses materiais.

Tabela 12- Parâmetros magnéticos dos pós de ferrita Ni-Zn para as amostras sem e com calcinação, PAl_{0,3}, PCu_{0,1}, PCAl_{0,3} e PCu_{0,1}C

Amostras	<i>Ms</i> (emu/g)	<i>Mr</i> (emu/g)	<i>Hc</i> (kOe)	<i>Mr/Ms</i>	<i>Wb</i> (emu/g x kOe)
PAl _{0,3}	0,90	0,02	0,05	0,022	0,218
PCu _{0,1}	5,60	0,27	0,04	0,048	1,095
PCAl _{0,3}	40,00	7,50	0,04	0,187	8,758
PCu _{0,1} C	52,00	7,30	0,07	0,140	12,463

Por meio dos dados da Tabela 12, verificou-se que o sistema dopado com 0,1 mol de Cu²⁺ e calcinado (PCu_{0,1}C) resultou em uma magnetização de saturação e campo coercivo de 98,27% e 28,57%; 23,07% e 42,85%; e 89,23% e 42,85% maior quando comparado com os sistemas dopados com 0,3 mol de Al³⁺ (PAl_{0,3}) como sintetizado, dopado com 0,3 mol de Al³⁺ e calcinado (PCAl_{0,3}) e dopado com com 0,1 mol de Cu²⁺ (PCu_{0,1}).

As características magnéticas baixas apresentadas pelas amostras apenas sintetizadas quando comparada às características das amostras calcinadas foi consequência do menor tamanho de partícula observado que foi de 12 e 13 nm para as ferritas dopadas com 0,3 mol de Al³⁺ e 0,1 mol de Cu²⁺, respectivamente, comparado ao tamanho de partícula para as ferritas calcinadas 42 e 102 nm.

Sabe-se que partículas nanométricas apresentam pequenas áreas de domínio magnético e, portanto a fixação da parede de domínio é alta, devido à elevada área superficial, o que leva a formação de materiais com baixa magnetização. Assim, quanto maior o tamanho da partícula maior será a área de domínio e conseqüentemente menor será o contorno interpartícula, o que diminui a área superficial, diminuindo a fixação da parede do domínio, resultando em uma maior magnetização de saturação. A melhor característica magnética observada para essas amostras foi consequência do maior tamanho de partícula observado para o pó de ferrita Ni-Zn dopado com 0,1 mol de Cu²⁺ e calcinado em mufla a 700°C/1h.

Caizer e Stefanescu (2003), estudaram o efeito do tamanho de cristalito sobre a magnetização de saturação e o campo coercitivo de ferritas Ni-Zn com composição

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

O aumento da magnetização de saturação como consequência do aumento do tamanho de cristalito também foi observado por Caizer (2003), quando avaliou as propriedades estruturais e magnéticas de pós de $Zn_{0,65}Ni_{0,35}Fe_2O_4$, em que a magnetização de saturação e o campo coercivo para os pós sinterizados a 900, 1100 e 1300°C foram de 47,9; 63,0 e 68,6 emu/g e 34,0; 4,5 e 1,6 Oe.

Pal et al.(1996), quando estudaram as propriedades magnéticas e elétricas das ferritas Ni-Zn dopadas com óxido de bismuto obtidas pelo método de mistura de óxidos, observaram que a magnetização de saturação para o sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Bi_xFe_{2-x}O_4$ com $0 \leq x \leq 0,2$, diminuiu com o aumento da concentração de Bi_2O_3 de 70,1 emu/g para 49,2 emu/g. Esses resultados foram obtidos para um tamanho de partícula em torno de 16 nm.

Mallapur e Chougule (2010), estudaram partículas magnéticas de $Ni_{0,7-x}Zn_{0,3}Co_xFe_2O_4$ ($x = 0,0$ a $0,3$) sintetizadas pelo método de combustão, com tamanho médio de cristalito variando na faixa de 20 - 30nm e observaram que as propriedades magnéticas revelam um aumento da magnetização de saturação com o aumento da concentração de cobalto e que um aumento não-linear observado na magnetização de saturação é devido à superfície de contato e modo de preparação.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se atribuir que os sistemas de ferritas Ni-Zn dopados com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} e posteriormente ambos calcinados em mufla a 700°C/1h devido ao elevado valor de magnetização de saturação e elevado tamanho de partículas, são promissores para aplicação como material absorvedor de radiação eletromagnética, devido ao tamanho de

partícula elevado e as boas características magnéticas observadas. Esses materiais necessitam de pós com morfologia de partículas e valores de magnetização de saturação grandes e perdas magnéticas moderadas para absorção de energia (BARROS, 2007).

Os pós de ferritas Ni-Zn dopados com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} apresentaram promissores para diferentes aplicações em catálise, ferrofluidos, sensores magnéticos e para serem submetidos à sinterização na fabricação de dispositivos, visto a grande probabilidade de se obterem materiais com elevada densidade e boas propriedades em baixas temperaturas de sinterização, por consequência da elevada reatividade das partículas (alta área de superfície).

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- A síntese por reação de combustão foi eficaz para produzir as ferritas nanométricas com tamanho de cristalito 8 e 13 nm de Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} , respectivamente;
- Os difratogramas de raios X apresentaram a presença da fase única com a dopagem de 0,3 mol de Al^{3+} e para a dopagem com 0,1 mol de Cu^{2+} houve a além da fase majoritária, presença de traços de segunda fase de ZnO. A calcinação favoreceu a formação da fase cristalina (cristalização da fase) para a ferrita dopada com 0,3 mol de Al^{3+} , porém para a dopagem de 0,1 mol de Cu^{2+} permaneceram traços de segunda fase.
- Os espectros de infravermelho apresentaram bandas características das ligações H-O e N-O provenientes possivelmente à água adsorvida e aos resíduos de nitratos, respectivamente, porém as principais bandas de absorções das ferritas não foram observadas devido à limitação do equipamento.
- As ferritas como sintetizadas apresentaram elevadas área de superfície com tamanho de partícula equivalente ao tamanho de cristalito e calcinação levou à redução da área de 70% e 87% para as ferritas dopadas com 0,3 mol de Al^{3+} e dopadas com 0,1 mol de Cu^{2+} , respectivamente, como também ao aumento do tamanho de cristalito e de partícula.
- As amostras sintetizadas por reação de combustão apresentaram baixo teor de carbono em torno de 0,2%, o que indica que a uréia utilizada como combustível foi quase que completamente consumido na reação. A calcinação na temperatura de 700°C/1h propiciou uma redução de 89,4% e 88,5% quando comparadas com as sintetizadas, indicando que a temperatura de calcinação foi efetiva na liberação de carbono.
- Morfologicamente, ambas as amostras de ferritas dopadas sem e com calcinação apresentaram aspecto de aglomerados irregulares e não densos (constituído de partículas ligadas por força fracas intermoleculares). A calcinação levou apenas a um aumento no tamanho dos aglomerados e uma maior uniformidade nos tamanhos.

- As ferritas Ni-Zn dopadas em estudo como sintetizada e como calcinadas apresentaram a presença do alumínio e do cobre como dopantes nessas ferritas o qual parcialmente substituem os íons de Fe^{3+} e Ni^{2+} na rede cristalina do espinélio inverso. O mapeamento por EDS indicou boa homogeneidade química dos elementos característicos constituintes da ferrita Ni-Zn com ambos os dopantes.
- Os sistemas dopados e calcinados com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} apresentaram menor perda de massa total pelo resultados de TGA e DTA, 2,20% e 0,65%, respectivamente. A perda de massa total para o sistema dopado com Al^{3+} foi de 9,84% e para o sistema dopada com Cu^{2+} foi de 8,24%.
- As amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com 0,3 mol de Al^{3+} e 0,1 mol de Cu^{2+} sintetizados por reação de combustão apresentaram comportamento superparamagnético, por apresentarem magnetização remanente (M_r) e coercividade (campo desmagnetizante) desprezível, ou seja, praticamente zero. Para as amostras calcinadas, o ciclo $M_s \times H$ foi estreito, indicando a formação de um material magnético com comportamento mole (fácil magnetização e desmagnetização).
- As amostras calcinadas são promissoras para absorvedores e a não calcinadas para outras aplicações como catálise, sensores, etc.

6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Investigar outras concentrações dos dopantes e seu efeito nas características morfológicas, estrutural e magnéticas nas ferrita de Ni-Zn;
- Realizar ensaios de absorção em diferentes faixas de frequências;
- Preparar compósitos com este material e investigar sua utilização como absorvedores em diferentes matrizes poliméricas;
- Testar o material como catalisador;
- Investigar o uso dessas ferritas em estudo em aplicação com sensor magnético.

7 REFERÊNCIAS

AFSAR, M. N.; BIRCH, J. R.; CLARKE, J. R. The Measurement of Properties of Materials, Proceedings of the IEEE, Institute of Electronic and Electrical Engineering, 74, p. 183-199, 1986.

AJMAL, M. E.; MAQSOOD, A. Influence of zinc substitution on structural and electrical properties of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites. Materials Science and Engineering B, 139, p. 164-170, 2007.

ALBUQUERQUE, A. S.; ARDISSON, J.; MACEDO, W. A. A. Propriedades magnéticas de ferrita de níquel e zinco. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 41, Anais. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1, p. 142-145, 1997.

ALMEIDA, E. P. Avaliação do efeito de diferentes combustíveis na reação de combustão para a preparação de titânia visando o desenvolvimento de membranas cerâmicas assimétricas. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande, 2010.

ANANTHARAMAN, M. R.; MALINI, K. A.; SINDHU, S.; MOHAMMED, E. M.; DATE, S. K.; KULKARNI, S. D.; JOY, P. A.; PURIAN P. Tailoring magnetic and dielectrics properties of rubber ferrite composites containing mixed ferrites. Bull Mater. Sci., 24, n.6, p. 623-631, 2001.

ANURADHA T. V.; RANGANATHAN, S.; MIMANI, T.; PATIL, K. C. Combustion synthesis of nanostructured barium titanate, Scripta Mater, 44, p. 2237-2241, 2001.

APHESTEGUY J. C.; DAMIANI A.; DIGIOVANNI D.; JACOBO S. Microwave-absorbing characteristics of epoxy resin composites containing nanoparticles of NiZn- and NiCuZn-ferrites. Physica B, 404, p. 2713-2716, 2009.

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

BARROS, B. S.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. A. G.; GAMA, L. Preparation and characterization of spinel MCr_2O_4 (M = Zn, Co, Cu and Ni) by combustion reaction. Journal of Metastable and nanocrystalline Materials, v. 20-21 p.325-332, 2004.

BARROS, T. S. Influência do Combustível na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn. Dissertação de Mestrado, 97f. Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

BERA, J.; ROY, P. K. Effect of grain size on electromagnetic properties of $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ ferrite. Physica B, 363, p. 128-132, 2005.

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

BHISE B. V.; DONGAREM M. B.; PATIL S. A.; SAWANT S. R. X-ray infrared and magnetization studies on Mn substituted Ni-Zn ferrites. *Journal of Materials Science Letters*, 10, p. 922-924, 1991.

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

BUENO, A. R. Síntese e caracterização da ferrita de Ni-Zn dopada com íons metálicos para aplicações em absorvedores de radiações eletromagnéticas, Tese D.Sc.,164f. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.

BUENO, A. R.; GOMES, L. C. F. L.; NÓBREGA, M. C. S. Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, S. P., 1, p. 135-138, 1997.

CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. Structure and Properties of Ceramics. *Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment*. Editor: Michael V. Swain, 11, p. 625, 1993.

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

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

CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma abordagem integrada*. Rio de Janeiro, LTC, 2ª Ed., 2006.

CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma introdução*. TEd. Rio de Janeiro: LTC, 5ª Ed., 2002.

CAO, H.; ZHU M.; LI, Y.; LIU J.; NI, Z.; QIN, Z. A highly coercive carbon nanotube coated with $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanocrystals synthesized by chemical precipitation–hydrothermal process. *Journal of Solid State Chemistry*, 180, p. 3218–3223, 2007.

CHEN, D.; YU, Y.; ZHU, H.; LIU, Z.; XU, Y.; LIU, Q.; QIAN, G. Ferrite process of electroplating sludge and enrichment of copper by hydrothermal reaction. *Separation and Purification Technology*, 62, p. 297–303, 2008.

COSTA, A. C. F. M. Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, 221f., UFSCar, 2002.

COSTA, A. C. F. M.; DINIZ, A. P. A.; GAMA, L.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Comparison of Ni-Zn ferrite powder preparation by combustion reaction using different synthesization rotes, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 20-21, p. 582-587, 2004.

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

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R. Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics. *Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices*, Ed. Americam Scientific Publishers. Chapter 80, 2009.

COSTA, A. C. F. M.; LULA, R. T.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. F. V.; DE JESUS, A. A.; ANDRADE, H. M. C. Preparation of nanostructured NiFe₂O₄ catalysis by combustion reaction. *Journal of Materials Science*, 41, p. 4871-4875, 2006.

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

COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA D. A.; SILVA V. J.; DINIZ V. C. S. Synthesis of the Ni-Zn-Sm ferrites using microwaves energy. *Journal of Alloys and Compounds*, 483, p. 37-39, 2008.

COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A.; SILVA, V. J.; DINIZ, V. C. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Synthesis of the Ni-Zn-Sm ferrites using microwaves energy. *Journal of Alloys and Compounds*, 483, p.37 - 39, 2009.

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

CUNHA, F. A. P. Síntese, caracterização morfológica e magnética de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre por reação de combustão, *Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais*, 87f. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2004.

DIAS, J. C. Obtenção de Revestimentos Absorvedores de Radiação Eletromagnética (2-18 GHz) Aplicados no Setor Aeronáutico, *Tese de Doutorado*, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, S.P., Brazil, 2000.

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

EL-SAYED, A. M. Influence of zinc content on some properties of Ni-Zn ferrites. *Ceramics International*, 28, p. 363-367, 2002.

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

FAIRWEATHER, A.; ROBERTS, F. F.; WELCH, A. J. E. Ferrites, *Reports on Progress in Physics* 15, p.142, 1952.

FOLGUERAS, L. C. Obtenção E Caracterização de Materiais Absorvedores de Microondas Flexíveis Impregnados com Polianilina, *Tese de Doutorado*, Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, S.P., Brazil, 2005.

FREITAS, N. L.; FAGURY-NETO, E.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Combustion synthesis of α -Al₂O₃ powders, Materials Science Forum, 530-531, p. 631-636, 2006.

FU, Y.; LIN, C.; LIU, C. Preparation and magnetic properties of Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.5} ferrite from microwave-induced combustion. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 283, p. 59-64, 2004.

GABAL, M. A.; AL-THABAITI, S. A.; EL-MOSSALAMY, E. H.; MOKHTAR, M. Structural, magnetic and electrical properties of Ga-substituted Ni-Cu-Zn nanocrystalline ferrite. Ceramics International, 36, p. 1339-1346, 2010.

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}Fe₂ + XO₄ + δ . Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

GAMA, A. M.; LANDGRAF, F. J. G.; RODRIGUES, D.; JANASI, S. R.; GOUVÊA, D. Efeito das condições de sinterização na microestrutura e nas propriedades magnéticas das ferritas de Mn-Zn. 2002. 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.

GOLDMAN, A. Magnetic ceramics (Ferrites). In: ENGINEERED material handbook. Metal Park: ASM International, 4, p. 1161-1165, 1991.

GUPTA, S. C.; AGRAWA, N. L. Broad band thin sheet absorbers for S-, C-, X- and Ku-bands. J. IETE, 39, p. 197-200, 1993.

HAFNER, S. The absorption of some metal oxides with spinel structure, Zeitschrift für Kristallographie, 115, p.331-358, 1961.

HAHN, H. T.; CAHIL, R. W.; MUSAL, H. M. Magnetic loss in the nickel-zinc- iron oxide system, Journal of Applied Physics, 64, p 5650-5652, 1988.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. Física 4, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, Editora, 1984.

HALLYNCK, S. Elaboration et Caractérisations de Composites Chargés en Ferrite Spinelle à Morphologie Contrôlée Pour Utilisations Micro-Ondes, Ph.D. Thesis, Docteur de L'Université Strasbourg I – Louis Pasteur Spécialité, Physique-Chimie des Matériaux, France, 2005.

HENDERSON, C. M. B.; CHARNOCK, J. M.; PLANT, D. A. Cation Occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study. Journal of Physics: Condensed Matter, 19, p.25, 2007.

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

<http://e-agps.info/angelus/cap18/espinelio.htm>, acesso em 03 de agosto de 2010.

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

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

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

INTERNATIONAL ELETROTECHNICAL COMMISSION. IEC 62209-02-Draft. Human Exposure to Radio Frequency Fields from Hand-held and bound mounted wireless communication devices- Human models – instrumentation and procedure – Part: 2 Procedure to determine to Specific Absorption Rate (SAR) in the head and body for 30 MHz to 6 GHz Handheld and Body-Mounted Devices Used in Close Proximity to the Body, 2005.

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

JADHAV, P.A.; DEVAN, R.S.; KOLEKAR, Y.D.; CHOUGULE, B. K. Structural, electrical and magnetic characterizations of Ni–Cu–Zn ferrite synthesized by citrate precursor method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, p.396–400, 2009.

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

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

KIM, J.; HAM, C. The effect of calcining temperature on the magnetic properties of the ultra-fine NiCuZn-ferrites. *Materials Research Bulletin*, 44, p. 633–637, 2009.

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

KUMAR, P. S. A.; JANSEN, R.; ERVE, O. M. J.; VAN, T.; VLUTTERS, R.; KIM, S. D.; LODDER, J. C. 300% magnetocurrent in a room temperature operating spin-valve transistor. *Physica C*, p. 166-170, 2001.

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

LIMA, R. C. Propriedades absorvedoras de microondas de compostos epoxídicos de Y-hexaferritas de bário obtidas pelo método de combustão do gel de citrato, Tese de

Doutorado, Engenharia Metalúrgica e de Materiais , COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J., Brazil, 180f., 2007.

LIMA, U. R. Síntese e caracterização de nanoferritas à base de níquel-zinco e níquel-cobre-zinco. 2007. 121f. Dissertação (Mestrado em química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

LIN, C. H.; WANG, C.W.; FU, Y. P. Characterization of Ni-Cu-Zn ferrite prepared from industrial wastes. *Ceramics Internacional*, 35, p. 2325-2328, 2009.

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

MALLAPUR, M. M.; CHOUGULE, B. K. Synthesis, characterization and magnetic properties of nanocrystalline Ni-Zn-Co ferrites. *Materials Letters* 64, p.231–234, 2010.

MANGALARANJA, R. V.; ANANTHAKMAR, S.; MANOHAR, P.; GNANAM, E. D.; AWANO, M. Characterization of $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ synthesized by flash combustion technique. *Materials Science and Engineering A*, 367 p. 301-305, 2004.

MATHUR, P.; THAKUR, A.; LEE, J. H.; SINGH, M. Sustained electromagnetic properties of Ni-Zn-Co nano-ferrites for the high frequency applications, *Materials Letters*, 2010, accepted.

MENEZES, R. R. Desenvolvimento de sistemas susceptores para sinterização de cerâmicas em microondas. 166f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

MIKHAILOVSKI, L.; POLLAK, B. P.; BALAKOV, V. F. Hexaferrites for radioabsorbing materials. *International Conference on Currentless Spin- Electronics*, Firsanovka. Rússia, Moscow. Power Engineering Insitute, 6, p. 3, 1997.

MODAK, S.; AMMAR, M.; MAZALEYRAT, F.; DAS, S.; CHAKRABARTI, P. K. XRD, HRTEM and magnetic properties of mixed spinel nanocrystalline Ni-Zn-Cu-ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 473, p.15–19, 2009.

MOURA, A. E. G. Síntese, sinterização e caracterização de ferritas á base de Ni-Zn. Dissertação de Mestrado em Química, 107f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2008.

MSOMI, J. Z.; MOYO, T.; DOYLE T. B. Magnetic properties of bulk and nanosized $(Zn; Cu; Cd)_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310, p. 2534–2536, 2007.

MUNDO EDUCAÇÃO, <http://www.mundoeducacao.com.br/.../por-que-chama-fogao-azul.htm>, acesso 06/09/10.

NAM, J. H.; JOO, Y. H.; LEE, J. H.; CHANG, J. H.; CHO, J. H. Preparation of NiZn-ferrite nanofibers by electrospinning for DNA separation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, p. 1389–1392, 2009.

PAL, M.; BRAHMA, P.; CHAKRAVORTY, D. Magnetic and electrical properties of nickel-zinc ferrites doped with bismuth oxide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 152, p. 370-374, 1996.

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

PEREIRA, J. J. Caracterização Eletromagnética de Materiais Absorvedores de Microondas Via Medidas de Permissividade e Permeabilidade Complexas na Banda X, Universidade de Taubaté, Taubaté, S.P., Brasil, 2007.

PINHO, M. S.; LIMA, R. C.; SOARES, B. G.; NUNES, R. C. R. Avaliação do Desempenho de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética por Guia de Ondas, *Polímeros*, 9, p. 23-26, 1999.

PRIYADHARSINI, P.; PRADEEP, A.; RAO, P. S.; CHANDRASEKARAN, G. Structural, spectroscopic and magnetic study of nanocrystalline Ni–Zn ferrites. *Materials Chemistry and Physics*, 116, p. 207–213, 2009.

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

RAO, P. B.; CALTUN, O.; CHO, W. S.; KIM, C.-O.; KIM, C. G. Synthesis and characterization of mixed ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310, p. 812–814, 2007 (a).

RAO, P. B.; CHONG-OH, K.; CHEOLGI, K. Influence of V₂O₅ additions on the permeability and power loss characteristics of Ni-Zn ferrites, *Materials Letters*, 61 p.1601-1604, 2007 (b).

RAO, P. B.; RAO, S., P. S. V.; RAO, K. H. X-ray and magnetic studies of scandium substituted Ni-Zn ferrites. *IEEE Transactions on Magnetics*, 33, p. 4454-4458, 1997.

RAVINDER, D.; KUMAR, R. G.; VENUDHAR, Y. C. High-temperature thermoelectric power studies of copper substituted nickel ferrites. *Journal of alloys and compounds*, 363, p. 6-9, 2004.

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

REZLESCU, E.; SACHELARIE, L.; POPA, P. D.; REZLESCU, N. Effect of Substitution of Divalent Ions on the Electrical Magnetic Properties os Ni-Zn-Me Ferrites. *IEEE Transactions on Magnetics*, 36, p. 3962-3967, 2000.

ROBERT KRAMPT. Chama. Disponível em:
www.youtube.com/watch?v=wokAx5tHxXU, 2008.

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

SANKPAL, A.M.; SURYAVANSHI, S. S.; KAKATKAR, S. V.; TENGSHI, G. G.; PATIL, R. S.; CHAUDHARI, N. D.; SAWANT, S. R. Magnetization studies on aluminium and chromium substituted Ni-Zn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 186, p. 349-356, 1998.

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

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

SEDLÁI, M.; MATEJEC, V.; GRYGAR, T.; KADLECOVÁ, J. Sol-gel processing and magnetic properties of nickel zinc ferrite thick films. *Ceramics International*, 26, p. 507-512, 2000.

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

SHINDE, T. J.; GADKARI, A.B.; VASAMBEKAR, P. N. DC resistivity of Ni-Zn ferrites prepared by oxalate precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 111, p. 87-91, 2008.

SILVA, V. A.; PEREIRA, J. J.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferritas de Ca modificadas com íons CoTi e dopada com La. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 1, p. 255-264, 2009.

SILVA, V. J. Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo. Dissertação 110f. (Mestrado em Engenharia Química)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2007.

SMIT, J.; WIJN, H. P. J. Ferrites, Philips Technical Library, Eindhoven, Netherlands, 1959.

SNOEK, J. L. New developments in ferromagnetic materials, Elsevier Publ. Co. Inc., New York, London, Amsterdam, Brussels, 1949.

STEFANESCU, M.; STOIA, M.; CAIZER, C.; STEFANESCU, O. Preparation of $x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100-x)\text{SiO}_2$ nanocomposite powders by a modified sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 113, p. 342-348, 2009.

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, 27, p. 9-17, 1991.

SU, H.; ZHANG, H.; TANG, X.; JING, Y.; LIU, Y. Effects of composition and sintering temperature on properties of NiZn and NiCuZn ferrites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310, p. 17-21, 2007.

TIAN, Q.; LI, J.; WANG, Q.; WANG, S.; ZHANG, X. Structure and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.11}\text{Zn}_x\text{Co}_{0.03}\text{Fe}_{2.86-x}\text{O}_4$ ferrite films deposited on Ag-coated glass substrates by wet chemical method. Thin Solid Films, 2009.

TSAY, C. Y.; LIU, K. S.; LIN, T. F.; LIN, I. N. Microwave sintering of NiCuZi ferrites and multiplayer chip inductors. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 209, p. 189-192, 2000.

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

VANIM, J. A. Alquimistas e Químicos: o Passado, o Presente e o Futuro. 12ª Ed. São Paulo: Moderna, 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., 15, p. 174-187, 1947.

VIEIRA, D. A. Síntese por energia de microondas de ferritas Ni-Zn. Dissertação de Mestrado, 110f. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2009.

WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrites. Physical Review A, 99, p. 1727-1735, 1955.

WANG, Y.; XU, F.; LI, L.; LIU, H.; QIU, H.; JIANG, J. Magnetic properties of La-substituted Ni-Zn-Cr ferrites via rheological phase synthesis. Materials Chemistry and Physics, 112, p. 769-773, 2008.

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

ZAH, S.; HASHIM, M.; DAUD, R. A. Synthesis, magnetic properties and microstructure of Ni-Zn ferrite by sol-gel technique. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 308, p. 177-182, 2007.

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

ZHAO, D. L.; LV, Q.; SHEN, Z. M. Fabrication and microwave absorbing properties of Ni-Zn spinel ferrites. Journal of Alloys and Compounds, 480, p. 634-638, 2009.

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