



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA - UFPB**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ANTÔNIO SORRENTINO NETO**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS**  
**DE FERRITAS DE NÍQUEL – COBRE**



**JOÃO PESSOA – PB**

**Maior/2016**

**ANTÔNIO SORRENTINO NETO**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS  
DE FERRITAS DE NÍQUEL – COBRE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Petrônio Filgueiras de Athayde Filho

Coorientador: Dr. Fernando Antônio Portela da Cunha

**JOÃO PESSOA – PB**

**Maio/2016**

S714s Sorrentino Neto, Antônio.  
Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de  
ferritas de níquel - cobre / Antônio Sorrentino Neto.- João  
Pessoa, 2016.  
137f.  
Orientador: Petrônio Filgueiras de Athayde Filho  
Coorientador: Fernando Antônio Portela da Cunha  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN  
1. Química inorgânica. 2. Ferrita. 3. Espinélio.  
4. Ferrimagnetismo. 5. Método de combustão.

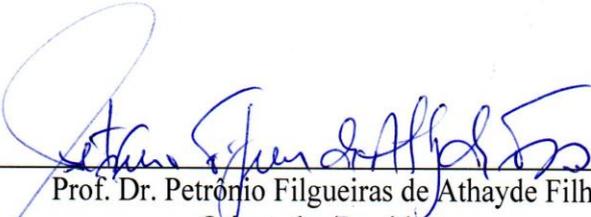
UFPB/BC

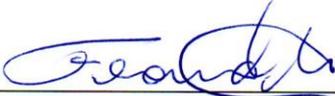
CDU: 546(043)

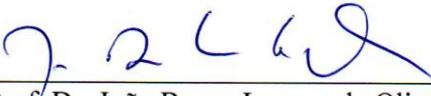
**ANTÔNIO SORRENTINO NETO**

**Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de ferritas de níquel - Cobre.**

Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Antonio Sorrentino Neto e aprovada pela banca examinadora em 27 de maio de 2016.

  
Prof. Dr. Petrónio Filgueiras de Athayde Filho  
Orientador/Presidente

  
Prof. Dr. Fernando Antonio Portela da Cunha  
2º. Orientador

  
Prof. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira  
Examinador

  
Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino  
Examinador

**Dedico este trabalho a minha família.**

## AGRADECIMENTOS

- A Deus por tudo.
- A minha mãe, Daleth Simões Sorrentino, meu pai, Antônio Sorrentino Júnior e aos meus irmãos, Patrícia Simões Sorrentino, Sérgio Simões Sorrentino (este o agradecimento especial pelo incentivo dado neste período), minha esposa, Maeve Nóbrega Sorrentino e ao meu filho Renan Nóbrega Sorrentino.
- A professora Maria Gardênia pela valiosa orientação, ensinamentos e ajuda ao longo dos dois anos de mestrado.
- A professora Iêda Maria Garciapelo valioso ensinamento e por ceder gentilmente às instalações do LACOM.
- Ao Professor Petrônio Athayde pela orientação e ajuda nestes dois anos de mestrado.
- Ao meu amigo e coorientador Antônio Fernando Portela pela grande contribuição e incentivo ao meu mestrado
- Aos companheiros de laboratório Arnaria, Mariana, Guilherme, Juliana e em especial Alex, João Charles e principalmente Thiago Marinho, pela amizade e auxílio significativo prestado na elaboração desse trabalho.
- Ao amigo, Professor Bosco Lucena, pela gentileza de ceder o laboratório para as sínteses.
- Marco Pequeno e Luciano pela amizade e incentivo dado e ensinamentos nestes dois anos de mestrado.
- Ao professor Humberto, de física, por ceder o laboratório na análise magnética.
- A todos os demais membros do LACOM.
- A CAPES, pela bolsa concedida no período de 10 meses para o desenvolvimento dessa pesquisa.

***“A tragédia não é quando um homem morre, a tragédia é aquilo que morre dentro de um homem quando ele está vivo”.***

***Albert Schweitzer.***

## RESUMO

Os óxidos cerâmicos que exibem comportamento ferrimagnético representam importantes produtos comerciais para indústrias de eletrônica e são comumente conhecidos por ferritas. Neste trabalho, foram sintetizadas diferentes composições da ferrita  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $X = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  e  $1,0$  pelo uso do método de combustão partindo-se dos nitratos de ferro, níquel e cobre e ureia como agente redutor. Os pós obtidos foram caracterizados por determinação de área superficial específica pelo método (BET), difração de raio X (DRX), refinamento dos dados de DRX pelo método Rietveld e magnetometria de amostra vibrante (MAV). As ferritas de níquel cobre obtidas, referentes  $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6$  sintetizadas apresentaram o mesmo conjunto de picos correspondentes à formação de pós monofásicos que foram indexados à fase espinélio de ferrita, formando uma fase cubica e para  $x = 0,8, 1,0$  formou fase tetragonal predominante reforçando a eficiência do método de síntese aplicado. O refinamento pelo método de Rietveld resultou na determinação de parâmetro de cela das amostras, da fase cúbica o valor de  $0,8359$  a  $0,8340$  nm e do tamanho de cristalito cujos valores ocorrem entre  $239,62$  a  $187,24$  nm. Enquanto na fase tetragonal o parâmetro de cela  $a=b$  foi  $5,8253$  a  $5,8230$ nm e  $c= 8,5693$  a  $8,6941$  nm. As curvas de histerese mostraram perfil de materiais magnéticos. As ferritas de níquel - cobre sintetizadas se mostraram como materiais com alto potencial de aplicabilidade em diferentes áreas de equipamentos de alta frequência como telefonia e de componentes para de computadores.

**Palavras-chave:** Ferrita. Espinélio. Ferrimagnetismo. Método de combustão.

## ABSTRACT

The ceramic oxides that exhibit ferromagnetic behavior are important commercial products for electronics industries and are commonly known as ferrites. In this work, we synthesized different compositions of  $Cu_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  ferrite with  $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  and  $1,0$  by using the combustion method starting from the iron nitrate, nickel and copper and urea as a reducing agent. The powders were characterized by determination of specific surface area by the method (BET), X-ray diffraction (XRD), refinement of XRD data by the Rietveld method and vibrating sample magnetometry (MAV). The obtained copper nickel ferrites, referring  $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6$  synthesized had the same number of peaks corresponding to the single phase-forming powders that have been indexed to the spinel ferrite phase, forming a cubic phase and  $x = 0,8$  to  $1,0$  tetragonal phase formed enhancing the efficiency of the applied method of synthesis. The refinement by the Rietveld method resulted in a determination of cell parameter of the samples, the cubic phase the value  $0.8359$  to  $0.8340$  nm and the crystallite size whose values occur between  $239.62$  to  $187.24$  nm. While in the tetragonal phase the cell parameter  $a = b$  was  $5.8253$  to  $5,8230$ nm  $c = 8.5693$  to  $8.6941$  nm. The hysteresis curves showed magnetic materials profile. The nickel ferrite - synthesized copper proved as materials with high potential for applicability in different areas of high-frequency devices such as phones and components for computers.

**Keywords:** Ferrite. Spinel. Ferrimagnetismo. Combustion Method.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A	Sítio tetraédrico
B	Sítio octaédrico
CFC	Estrutura cúbica de fase centrada
RAM	Revestimento Absorvedores de Radiação
MARE	Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética
DRX	Difração de raios X
Fd-3m:1	Grupo espacial da estrutura espinélio
MAV	Magnetômetro de amostra vibrante
Me <sup>2+</sup>	Cátion metálico bivalente
B	Fator de conversão
Å	Angstrom
H	Intensidade de campo magnético
H <sub>c</sub>	Campo Coercitivo
ΔH°	Varição de entalpia
Sig	Otimização de refinamento
R <sub>w</sub>	indicador de convergência numérica
μ <sub>B</sub>	Magnéton de Bohr
μ <sub>s</sub>	Permeabilidade intrínseca
D.	Tamanho médio dos íons não magnéticos
d/2	Tamanho médio de íons magnéticos
d	Tamanho de cristalito
cs	Sinterização em mufla
ms	Sinterização em forno de microondas
M	Magnetização em unidades de magnéton de Bohr
M <sub>r</sub>	Magnetização remanente
S <sub>m</sub>	Spin total do íon
G	Fator de Landé
M <sub>RIETVELD</sub>	Magnetização teórica pelo método Rietveld
M <sub>Exp</sub>	Magnetização de saturação experimental
T	Tesla
Am <sup>2</sup> /Kg	Magnetização em massa

$M_S$	Magnetização de saturação
$N$	Número de Avogadro
$P_{cv}$	Perdas magnéticas do núcleo
$P_h$	Perdas magnéticas por histerese
$P_r$	Perdas magnéticas residuais
$P_m$	Peso molecular
$S_m$	Spin total
$S_{BET}$	Área de Superfície de BET

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	(a) Sítio tetraédrico, (b) sítio octaédrico, (c) célula unitária e estrutura dos cubos inferiores.....	25
<b>Figura 2 -</b>	Desdobramento dos orbitais de em eg e t <sub>2g</sub> .....	28
<b>Figura 3 -</b>	Disposição dos orbitais d sobre o eixo cartesiano.....	29
<b>Figura 4 -</b>	Aproximação de ligantes O <sup>2-</sup> num sitio octaédrico.....	29
<b>Figura 5 -</b>	Configuração eletrônica do íon Cu <sup>2+</sup> em uma distorção tetragonal.....	30
<b>Figura 6 -</b>	Reações envolvidas no método PECHINI (precursores poliméricos).....	34
<b>Figura 7 -</b>	Representação do CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> com estrutura cúbica(a) e tetragonal(b) considerando um espinélio inverso perfeito.....	36
<b>Figura 8 -</b>	Representação do efeito Jahn-Teller para configuração d <sup>9</sup> do íon de cobre.....	37
<b>Figura 9 -</b>	Ciclo de histerese de um material genérico.....	52
<b>Figura 10 -</b>	Ciclos de histerese em diferentes materiais.....	53
<b>Figura 11 -</b>	Representação de paredes de domínio.....	55
<b>Figura 12 -</b>	Detalhamento do ciclo de histerese.....	55
<b>Figura 13 -</b>	Ausência de dipolos magnéticos permanentes (a) e orientação dipolos magnéticos criados por um campo magnético em um material diamagnético (b).....	57
<b>Figura 14 -</b>	Orientação aleatória dos dipolos magnéticos de um material paramagnético sem um campo externo aplicado (a) e sua orientação na presença de um campo (b).....	57
<b>Figura 15 -</b>	Em um material ferromagnético há dipolos magnéticos mesmo sem um campo externo aplicado. Os momentos de dipolos magnéticos estão alinhados em um mesmo sentido.....	58
<b>Figura 16 -</b>	Representação esquemática mostrando do alinhamento antiparalelo dos spins dos Mn <sup>2+</sup> .....	59
<b>Figura 17a -</b>	Diagrama esquemático mostrando a configuração do momento magnético de spin para íons Fe <sup>2+</sup> e Fe <sup>3+</sup> no Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	60

<b>Figura 17b</b> - Partículas multidomínio e monodomínio. (a) Partícula multidomínio; (b) Partícula monodomínio.....	61
<b>Figura 18</b> - Esquema do Mav.....	66
<b>Figura 19</b> - Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV).....	68
<b>Figura 20</b> - Microporosímetro ASAP 2010 da UFPB.....	68
<b>Figura 21</b> - Difração de um feixe de raios-X em um cristal.....	69
<b>Figura 22</b> - Difratorômetro de raios X Shimadzu XRD 6000.....	70
<b>Figura 23</b> - Chama da reação de combustão para o sistema $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	75
<b>Figura 24</b> - Chama da reação de combustão para o sistema $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	75
<b>Figura 25</b> - Fluxograma da metodologia para a obtenção e caracterização dos sistemas de ferritas $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	76
<b>Figura 26</b> - Variação de $S_{\text{BET}}$ em relação a conteúdo de $\text{Cu}^{2+}$ em mol.....	79
<b>Figura 27</b> - Dados de difração de raios X referente ao sistema de ferritas cúbicas estudados dos pós das amostras.....	80
<b>Figura 28</b> - Dados de difração de raios X referente ao sistema de ferritas tetragonais estudados dos pós das amostras.....	81
<b>Figura 29</b> - Difratograma (DRX) da amostra Cu0,0.....	81
<b>Figura 30</b> - Difratograma (DRX) da amostra Cu0,2.....	82
<b>Figura 31</b> - Difratograma (DRX) da amostra Cu0,4.....	82
<b>Figura 32</b> - Difratograma (DRX) da amostra Cu0,6.....	83
<b>Figura 33</b> - Difratograma (DRX) da amostra Cu0,8.....	83
<b>Figura 34</b> - Difratograma da amostra 0,8 tetragonal indexada com a carta cúbica.....	84
<b>Figura 35</b> - Difratograma (DRX) da amostra Cu1,0.....	84
<b>Figura 36</b> - Difratograma da amostra Cu1,0 tetragonal indexada com a carta cúbica.....	85
<b>Figura 37</b> - Variação da cristalinidade em relação ao conteúdo de $\text{Cu}^{2+}$ em Mol.....	86
<b>Figura 38</b> - Detalhamento do pico base das amostras Cu0,4 e Cu0,6.....	87
<b>Figura 39</b> - Cristalito por partícula X conteúdo de $\text{Cu}^{2+}$ .....	88

<b>Figura 40</b> -	Variação do tamanho de cristalito (nm) com o incremento de $\text{Cu}^{2+}$ na composição da ferritas $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ em que x variando de 0,2.....	91
<b>Figura 41</b> -	Difratograma (DRX) da amostra Cu0.0 demonstrado pelo programa Maud.....	93
<b>Figura 42</b> -	Variação do “Rw” com o <i>número de</i> distribuição do Rietveld para a amostra Cu0,0.....	94
<b>Figura 43</b> -	Ajustamento do padrão aos dados experimentais para a amostra Cu0,0.....	95
<b>Figura 44</b> -	Difratograma (DRX) da amostra Cu0.2 demonstrado pelo programa Maud.....	96
<b>Figura 45</b> -	Variação do “Rw” com o número de distribuição do Rietveld para a amostra Cu0,2.....	97
<b>Figura 46</b> -	Ajustamento do padrão aos dados experimentais para a amostra Cu0.2.....	98
<b>Figura 47</b> -	Difratograma (DRX) da amostra Cu0.4 demonstrado pelo programa Maud.....	99
<b>Figura 48</b> -	Variação do “Rw” com o número de distribuição do Rietveld para a amostra Cu0,4.....	100
<b>Figura 49</b> -	Ajustamento do padrão aos dados experimentais para a amostra Cu0.4.....	101
<b>Figura 50</b> -	Difratograma (DRX) da amostra Cu0,6 demonstrado pelo programa Maud.....	102
<b>Figura 51</b> -	Variação do “Rw” com o número de distribuição do Rietveld para a amostra Cu0,6.....	103
<b>Figura 52</b> -	Ajustamento do padrão aos dados experimentais para a amostra Cu0.6.....	105
<b>Figura 53</b> -	Difratograma (DRX) da amostra Cu0.8 demonstrado pelo programa Maud.....	106
<b>Figura 54</b> -	Variação do “Rw” com o número de distribuição do Rietveld para a amostra Cu0,8.....	107
<b>Figura 55</b> -	Ajustamento do padrão aos dados experimentais para a amostra Cu0.8.....	108

<b>Figura 56</b> - Difractograma (DRX) da amostra Cu1.0 demonstrado pelo programa Maud.....	109
<b>Figura 57</b> - Variação do “Rw” com o número de distribuição do Rietveld para a amostra Cu1,0.....	111
<b>Figura 58</b> - Ajustamento do padrão aos dados experimentais para a amostra Cu1.0.....	112
<b>Figura 59</b> - Histereses magnéticas para amostras cúbicas.....	114
<b>Figura 60</b> - Histereses magnéticas para amostras tetragonais.....	115
<b>Figura 61</b> - Variação da magnetização experimental em relação ao incremento de Cu <sup>2+</sup> na composição das ferritas.....	116
<b>Figura 62</b> - Distribuição teórica dos cátions na célula unitária para o sistema NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	118
<b>Figura 63</b> - MagT – magnetização teórica.....	119
<b>Figura 64</b> - Magnetização de saturação teórica obtida da distribuição dos cátions na cela unitária através de refinamento Rietveld.....	121

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Energia Preferencial pelos Sítios Octaédricos (OSPE) e estes são estimados em dados termodinâmicos.....	27
<b>Tabela 2 -</b>	Valores de Coecitividade e Magnetização de Saturação das amostras de Ferrita Mn-Ni.....	45
<b>Tabela 3 -</b>	Reagentes químicos utilizados para síntese das ferritas.....	73
<b>Tabela 4 -</b>	Valores dos reagentes para a obtenção das 5g.....	74
<b>Tabela 5 -</b>	Valores de área superficial de BET ( $S_{BET}$ ) obtidas por adsorção de $N_2$ a 77K para as amostras.....	78
<b>Tabela 6 -</b>	Variação da cristalinidade com o conteúdo em mol $Cu^{2+}$ nas amostras.....	85
<b>Tabela 7 -</b>	Relação do tamanho de cristalito (d) com o conteúdo de $Cu^{2+}$ das amostras sintetizadas.....	91
<b>Tabela 8 -</b>	Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da amostra Cu0.0.....	93
<b>Tabela 9 -</b>	Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da amostra Cu0,2.....	98
<b>Tabela 10 -</b>	Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da amostra Cu0.4.....	99
<b>Tabela 11 -</b>	Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da amostra Cu0.6.....	102
<b>Tabela 12 -</b>	Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da amostra Cu0.8.....	107
<b>Tabela 13 -</b>	Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da amostra Cu1.0.....	110
<b>Tabela 14 -</b>	Relação do parâmetro de cela (PC) e a composição de $Cu^{2+}$ nas amostras.....	113
<b>Tabela 15 -</b>	Relação da composição de $Cu^{2+}$ e magnetização experimental para ferritas de composição $Cu_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ .....	116

<b>Tabela 16</b> - Distribuição dos cátions obtidas do refinamento Rietveld.....	119
<b>Tabela 17</b> - Relação do tamanho de partícula com Ms.....	121

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>1.1 Objetivos.....</b>	<b>20</b>
1.1.1 Objetivo Geral.....	20
1.1.2 Objetivos Específicos.....	20
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>23</b>
<b>2.1 Ferritas.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2 Estrutura Cristalina do Espinélio.....</b>	<b>24</b>
<b>2.3 Efeito Jahn Teller.....</b>	<b>27</b>
<b>2.4 Métodos de Obtenção das Ferritas.....</b>	<b>31</b>
<b>2.5 Método Hidrotermal.....</b>	<b>31</b>
<b>2.6 Método Sol-Gel.....</b>	<b>32</b>
<b>2.7 Método Co-Precipitação.....</b>	<b>33</b>
<b>2.8 Pechini Tradicional.....</b>	<b>33</b>
<b>2.9 Síntese por Reação de Combustão.....</b>	<b>34</b>
<b>2.10 Ferrita de Cobre.....</b>	<b>36</b>
<b>3.11 Ferrita de Níquel.....</b>	<b>38</b>
<b>3 MAGNETISMO.....</b>	<b>47</b>
<b>3.1 Breve História dos Materiais Magnéticos.....</b>	<b>47</b>
<b>3.2 Propriedades Magnéticas das Ferritas.....</b>	<b>47</b>
<b>3.3 Tipos de comportamento magnético.....</b>	<b>56</b>
3.3.1 Materiais diamagnéticos.....	56
3.3.2 Materiais paramagnéticos.....	57
3.3.3 Materiais ferromagnéticos.....	58
3.3.4 Materiais antiferromagnéticos.....	58
3.3.5 Materiais ferrimagnéticos.....	59
3.3.6 Superparamagnetismo.....	60
<b>3.4 Temperatura de Curie.....</b>	<b>62</b>
<b>4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>64</b>
<b>4.1 Método Rietveld.....</b>	<b>64</b>
<b>4.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV).....</b>	<b>65</b>

<b>4.3 Área de superfície de BET.....</b>	<b>68</b>
<b>4.4 Difractometria de Raios-X.....</b>	<b>69</b>
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>73</b>
<b>5.1 Materiais.....</b>	<b>73</b>
<b>5.2 Preparação dos pós por reação de combustão.....</b>	<b>73</b>
<b>5.3 Método.....</b>	<b>75</b>
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>78</b>
<b>6.1 Área de Superfície de BET (<math>S_{BET}</math>) e Adsorção de <math>N_2</math>.....</b>	<b>78</b>
6.1.1 A cristalinidade das amostras.....	80
6.1.2 Tamanho de cristalito.....	91
6.1.3 Refinamento da amostra Cu0,0 ( $NiFe_2O_4$ ).....	92
6.1.4 Refinamento da amostra Cu0,2 ( $Cu_{0,2}Ni_{0,8}Fe_2O_4$ ).....	96
6.1.5 Refinamento da amostra Cu0,4 ( $Cu_{0,4}Ni_{0,6}Fe_2O_4$ ).....	99
6.1.6 Refinamento da amostra Cu0,6 ( $Cu_{0,6}Ni_{0,4}Fe_2O_4$ ).....	102
6.1.7 Refinamento da amostra Cu0,8 ( $Cu_{0,8}Ni_{0,2}Fe_2O_4$ ).....	105
6.1.8 Refinamento da amostra Cu1,0 ( $CuFe_2O_4$ ).....	109
6.1.9 Parâmetro de cela.....	113
<b>6.2 Histerese Magnética.....</b>	<b>113</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>125</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>127</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO E OBJETIVO

## 1 INTRODUÇÃO

Ferritas são materiais cerâmicos constituídos por uma mistura de óxidos onde seu principal componente é a hematita. Seu surgimento foi através da descoberta de rochas que tinham a propriedade de atrair o ferro. A magnetita é uma ocorrência natural de cerâmicas magnéticas do tipo ferritas. Sua aplicação só ocorreu muito tempo após sua descoberta, os chineses utilizaram agulhas de magnetita para localizar direção norte – sul (MORADMARD *et al.*, 2015).

Desde então os materiais magnéticos vem desempenhando um papel importante e contribuído no desenvolvimento tecnológico. As aplicações tecnológicas e industriais não param de se desenvolver, de tal modo que na atualidade ocorre uma vasta aplicação de materiais magnéticos em dispositivos eletro-eletrônico (AHAMED *et al.*, 2015). Sistema de geração e distribuição de energia; Conversão eletromagnética; Eletrônica e telecomunicação; Medicina e engenharia biomédica.

O descobrimento dos primeiros produtos comerciais de ferrita sintética foi aproximadamente em 1935, pelos pesquisadores Yogoro Kato e Tkei (ZHANG *et al.*, 2015). Estes materiais não apresentavam boas propriedades. O grande desenvolvimento tecnológico e industrial das ferritas foi iniciado com os trabalhos sobre sistemas de óxidos binários magnéticos realizados (SRIDHAR; RAVINDER; KUMAR, 2015).

Outro grande acontecimento foi a elaboração da teoria do ferrimagnetismo, defendida por Néel, no ano de 1948, fato que possibilitou um avanço significativo nas pesquisas das ferritas. Seis anos mais tarde, pesquisadores americanos pesquisaram a atuação das ferritas com relação às interações com substância reativas na região de micro-ondas. Estes pesquisadores perceberam que estes materiais possuíam a propriedades de atrair para si boa quantidade da radiação incidente nesta zona de frequência (MORADMARD *et al.*, 2015).

Óxidos cerâmicos os quais desempenham comportamento ferrimagnético, e estão representados por vários produtos comerciais para indústrias de eletrônica. Esses recebem frequentemente o nome ferritas (KHANNA; VERMA, 2013).

Devido a excelente propriedade magnética, alta condutividade eletrônica, estabilidade térmica e atividade catalítica efetiva, a ferrita de cobre tem sido amplamente estudada como material magnético, material de anodo, catalisador e

assim por diante. A ferrita de cobre pode cristalizar na forma tetragonal ou cúbica. Para atividade catalítica a forma tetragonal é mais ativa do que a cúbica (XING *et al.*, 2013).

Nos últimos anos, a síntese dessas ferritas tornou-se bastante atrativa para muitos pesquisadores dessa área, bem como para variados processos para obtenção desse material, os quais passaram a ser desenvolvidos e aperfeiçoados (BRITO, 2006). O método cerâmico convencional é o mais antigo, e, ainda hoje, é o mais utilizado na fabricação de ferritas.

O bom funcionamento dos dispositivos eletroeletrônicos que tem a ferrita em sua constituição está diretamente associado à técnica e qualidade do processamento desse material (SOTTOMAIOR; SANTOS, 1997). Ressalte-se que a constituição da microestrutura da ferrita é fator decisivo nesta questão, já que os desempenhos elétricos e magnéticos dependem do desenvolvimento da microestrutura ao fim do processamento.

Características como a dimensão do grão, a região de contorno de grão, a porosidade, a densidade, as impurezas, fase(s) constituinte(s) e a estrutura da cela unitária condicionam os dados necessários para o conhecimento da relação da microestrutura e as inerentes propriedades magnéticas e elétricas do produto final obtido.

Além do método cerâmico convencional, o de co-precipitação também é empregado para produção de ferritas em escala industrial. O Japão destaca-se por este último, sendo conhecido por produzir material ferromagnético através do método da co-precipitação. (LIU *et al.*, 2015).

Entre os vários métodos de obtenção destes materiais podemos citar: síntese por combustão, sol-gel, micro-ondas, Pechini, dentre outros (LIU *et al.*, 2015).

Dentre os métodos químicos existentes, a síntese por reação de combustão destaca-se como uma técnica promissora na produção de uma variedade de pós-cerâmicos. Esta técnica é geralmente uma maneira fácil, segura e rápida de produzir pós-cerâmicos, e além da obtenção de pós-finos e homogêneos, a síntese por reação de combustão oferece outras vantagens quando comparado a outros métodos de síntese. O método de combustão é mais simples, rápido e econômico que os métodos tradicionais e resulta em tamanhos de partículas pequenos.

Nossa pesquisa versa sobre a síntese e sobre as propriedades estruturais e magnéticas da ferrita de níquel (com incremento de cobre, variando em 0,2 até a ferrita pura), que faz parte da classe das cerâmicas magnéticas. É importante salientar que as ferritas são estruturas cerâmicas tecnologicamente importantes, pois trazem em sua constituição ferro, oxigênio e outros metais, e possuem uma fórmula química do tipo espinélios (YADAV *et al.*, 2015). Nos estudos acerca das ferritas, o desafio é obter materiais que possuam uma elevada combinação das propriedades eletromagnéticas.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo Geral

O estudo do efeito de substituição das ferritas do sistema  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $X = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  e  $1,0$  obtidas por reação de combustão, utilizando  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , como reagentes precursores (oxidantes) e fonte de cátions, tendo ureia  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  como agente redutor, além de caracterizar o material produzido, no que diz respeito à estrutura, morfologia e suas propriedades magnéticas.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Obter as ferritas de composição  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para  $X = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  e  $1,0$  através do método de combustão, utilizando o combustível ureia como agente redutor;
- Analisar a estrutura dos materiais obtidos por difratometria de raios-X para identificação de fase, determinação do tamanho de cristalito e parâmetro de rede;
- Caracterizar morfologicamente as partículas por adsorção de  $\text{N}_2(\text{g})$  a  $77\text{ K}$ , para determinar as áreas superficiais pelo método BET;
- Utilizar o Método de Rietveld com o auxílio da difratometria de raios-X para refinar e simular as possíveis posições dos cátions, nos sítios dos compostos obtidos nas sínteses;

- Identificar as propriedades magnéticas pela obtenção dos ciclos de histerese magnética dos pós utilizando um Magnetometro de Amostra Vibrante (MAV).

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DA LITERATURA

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Ferritas

O crescente aprimoramento tecnológico da indústria das ferritas teve início a partir dos estudos realizados acerca dos sistemas de óxidos binários magnéticos, que foram obtidos nos laboratórios de pesquisa da empresa holandesa Philips. À frente dessas pesquisas estavam J. L. Snoek e outros pesquisadores (SNOEK, 1936). Os resultados desses experimentos revelaram que os óxidos com estrutura cúbica similar à do mineral espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) possuíam características magnéticas superiores.

Variando segundo a constituição química e a distribuição cristalográfica, as ferritas podem ser reconhecidas em três tipos, se considerarmos a estrutura cristalina: garnetes, hexagonais e espinélio (CAHN *et al.*, 1994). Das três variantes mencionadas, as do tipo espinélio são as mais utilizadas em escala mundial; isso se deve à sua grande mobilidade catiônica, que oferece variadas características para a mesma estequiometria (HENDERSON *et al.*, 2007). A distribuição dos cátions na rede é bastante condicionada pela técnica utilizada na síntese e na produção desses materiais, e apresenta grande sensibilidade ao tratamento térmico (ANJURA *et al.*, 2011).

Ultimamente, a crescente tecnologia da miniaturização e da integralização dos constituintes eletrônicos, principalmente dos dispositivos a serem utilizados em radiofrequência, vem exigindo materiais de elevado desempenho elétrico e magnético (KUMAR *et al.*, 2015). Neste sentido, os estudos têm aumentado objetivando o atendimento ao emergente mercado da tecnologia eletrônica, visando a obter produtos cerâmicos ferrimagnéticos que condigam à altura com tais exigências.

Desse modo, respeitando-se o seu potencial de utilização, esses materiais (as ferritas) têm se tornado um campo bastante requisitado no meio acadêmico; por esta razão, as teorias a respeito dos conceitos estruturais, bem como de suas aplicações estão bastante consolidadas. Sua aplicação tornou-se bastante significativa a partir dos anos 50, quando os aparelhos eletrônicos como TVs e rádios atingiram uma grande quantidade de consumidores (GAMA, 2003; LIMA, 2007; BEZERRA *et al.*, 2007).

Neste sentido, as ferritas ocupam um espaço bastante privilegiado na produção industrial dos dispositivos eletroeletrônicos. Nos últimos anos, as propriedades destes materiais vêm sendo estudadas como aditivos na elaboração de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) na zona das micro-ondas (DIAS, 2005; SILVA, 2000).

Levando-se em consideração do seu desempenho no campo Magnético, as ferritas podem receber variadas classificações (CALLISTER, 2002). Quando são facilmente magnetizadas e desmagnetizadas classificam-se como ferritas do tipo macia; por outro lado, aquelas que não são facilmente desmagnetizadas são denominadas de ferritas do tipo dura. Há outras, porém, conhecidas como ferritas de micro-ondas, que podem ser utilizadas em altas frequências.

No segmento das cerâmicas magnéticas macias, as ferritas estão baseadas em uma estrutura química  $Me^{2+}Fe_2O_4$ , onde  $Me^{2+}$ , representa uma mistura de íons metálicos divalentes (MORADMARD *et al.*, 2015).

É importante ressaltarmos a importância do ciclo de histerese de uma ferrita, que é uma propriedade extrínseca, e varia segundo o contorno de grão, o tamanho médio de partícula (DIAS *et al.*, 2005). Sendo assim, obter uma ferrita de elevada densidade de fluxo magnético, composta por uma microestrutura uniforme e controlada, representa um dos grandes desafios da indústria tecnológica (MITTAL *et al.*, 2005).

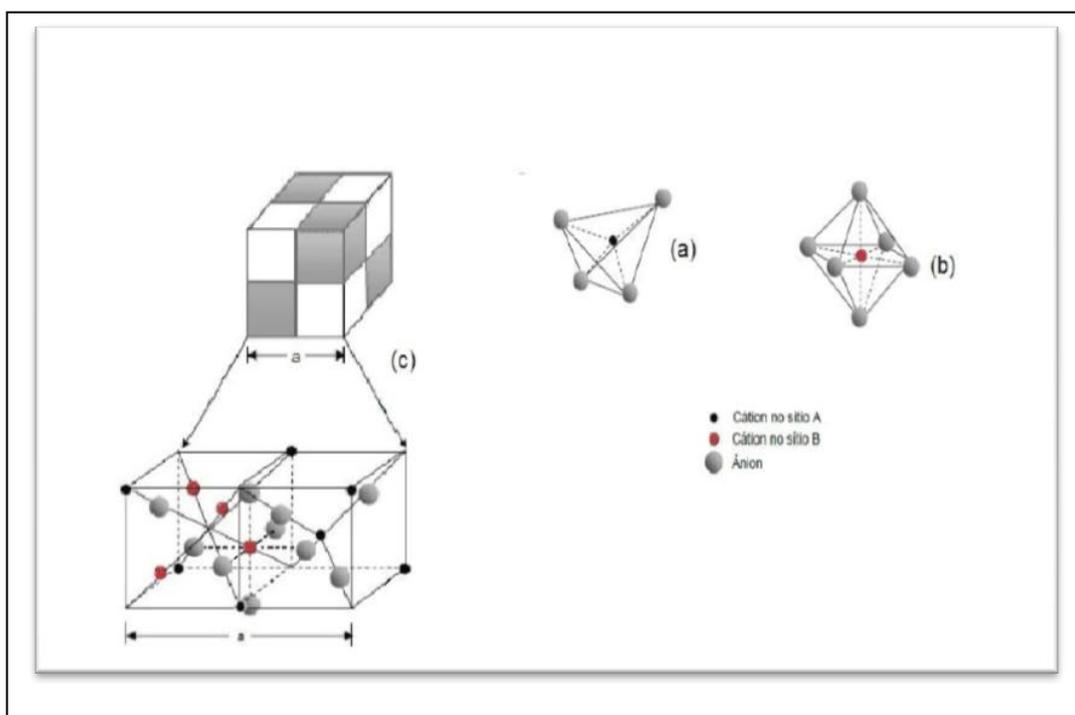
## 2.2 Estrutura Cristalina do Espinélio

Por volta de 1915, ano em que o pesquisador Bragg (CALLISTER, 2002) revelou os resultados de seus estudos acerca do fenômeno de difração de raios X em planos atômicos de materiais sólidos, fato que reconheceu a estrutura cristalina de materiais cristalograficamente organizados, o material espinélio foi um dos primeiros a serem analisados por meio desse fenômeno.

Dentre essas primeiras estruturas verificadas, uma ocorrência natural do espinélio foi o mineral  $MgAl_2O_4$ , que ganhou essa clássica denominação ao lado de outras substâncias como é o caso da magnetita ( $Fe_3O_4$ ), do trevorite ( $NiFe_2O_4$ ), do gahnite ( $ZnAl_2O_4$ ), dentre outros (HENDERSON, 2007); todavia, todas essas substâncias apresentam fórmula mínima do tipo  $AB_2O_4$ , em que A simboliza cátions divalentes e B, os cátions trivalentes (ZHANG *et al.*, 2015).

As ferritas do tipo espinélio em geral possuem fórmula  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ , onde Me pode ser um íon metálico divalente nas ferritas simples ou Me pode ser uma combinação de dois ou mais íons metálicos nas ferritas mistas. As ferritas mistas apresentam melhores propriedades magnéticas (SRIDHAR; RAVINDER; KUMAR, 2015). Estes cátions metálicos são distribuídos no retículo cristalino em sítios tetraédricos (sítios A) e octaédricos (sítios B) cujos os vértices são ocupados por átomos de oxigênio formando um arranjo cúbico de face centrada (MARTINS, 2011).

**Figura 1** - (a) Sítio tetraédrico, (b) sítio octaédrico, (c) célula unitária e estrutura dos cubos inferiores



Fonte: (MARTINS, 2011).

A célula unitária conterá 24 íons metálicos e 32 íons de oxigênio. No interstício entre os 32 ânions de uma célula unitária há 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos possíveis. Destes somente 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos estão preenchidos em célula unitária completa (GAO; ZHANG; GUO, 2015).

Para definir a localização dos cátions nas redes octaédricas e tetraédricas deve-se seguir as seguintes convenções.  $\text{Me}[\text{Fe}_2][\text{O}_4]$  normal,;  $\text{Fe}[\text{Me}][\text{Fe}]\text{O}_4$  inverso.

A distribuição de íons entre dois tipos de sítios (octaédrico e tetraédrico). É determinada por um balanço de energia na rede cristalina, sendo que em altas temperaturas esta distribuição é aleatória porém alguns cátions apresentam certa preferência entre os sítios cristalográficos na temperatura ambiente (BORGES; STUYTS; GROENOU, 1968).

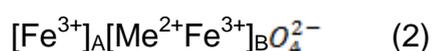
A ocupação original de sítios normal e inverso é baseada na Valencia normal e o inverso é baseado na Valencia iônica. Outros fatores como o tamanho do cátion, campo cristalino são de fundamental importância. Para a seleção dos sítios. A tabela 1 mostra a energia preferencial pelos sítios octaédricos (OSPE), que são estimuladas a partir de dados termodinâmicos (AMIN; NEWNHAM, 1992).

Quanto mais negativo o valor da OSPE, mais fortemente será a preferência pelos sítios octaédricos. Convencionalmente, a preferência pelos sítios tetraédricos é indicada por valores positivos. Como visto, a estrutura  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  oferece muitas possibilidades de combinação para os cátions, os quais podem ser balanceados com as oito cargas negativas dos íons de oxigênio. Nos ferrosespínios, onde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é o principal componente, os íons de ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) podem ocupar os sítios octaédricos ou tetraédricos, então dependendo de cátions presentes, isto pode resultar em espinélio normal ou inverso (STRECKOVA *et al.*, 2015).

O espinélio normal é aquele no qual os íons metálicos  $\text{Me}^{2+}$  ocupam os sítios A e os íons metálicos  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os sítios B, esta configuração é a indicada na equação 1.



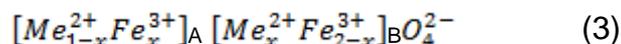
O espinélio inverso pode ser descrito pela equação 2.



Onde metade dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa dos sítios A e metade ocupam sítios B, enquanto os íons metálicos  $\text{Me}^{2+}$  ocupam apenas sítios B.

O espinélio parcialmente inverso pode ser representado pela equação 3, onde os íons metálicos  $\text{Me}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , ocupam os sítios A e B em proporções

indicadas pelo parâmetro  $x$ , de acordo com o grau de inversão do espinélio (CARDOSO, 2008).



**Tabela 1** - Energia Preferencial pelos Sítios Octaédricos (OSPE) e estes são estimados em dados termodinâmicos

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

Fonte: (LIMA, 2011).

A estruturação dos cátions na rede é bastante condicionada pelo método de síntese utilizado na obtenção destes materiais, havendo possibilidade de este ter também sensibilidade a tratamentos térmicos (GINGASU; MINDRU; PATRON; CIZMAS, 2008). Neste sentido, devido à substituição do íon e sua ocupação na rede espinélio podem-se obter mudanças das características elétricas e magnéticas no produto final, tal qual resistividade elétrica, magnetização de saturação, permeabilidade magnética, entre outras grandezas (REZLESCU *et al.*, 2000).

### 2.3 Efeito Jahn Teller

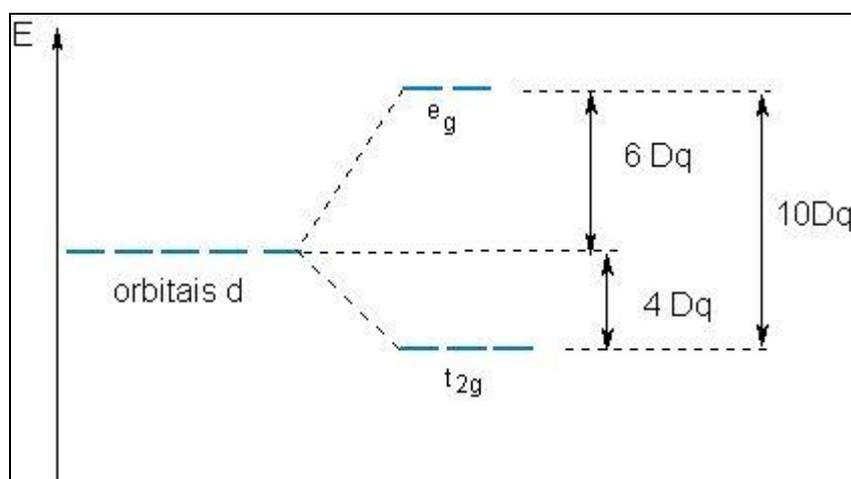
A interferência do cobre sobre algumas composições de ferritas tem sido bastante estudada com finalidade de melhorar algumas propriedades e características destes materiais. As ferritas dopadas com cobre tem despertado o interesse da indústria eletrônica devido as boas propriedades elétricas e magnéticas em dispositivo que atuam em alta frequência (CULLITY, 1972).

Uma das consequências mais interessantes da dopagem com cobre em sistemas de estrutura espinélio é a distorção tetragonal que ocorre no paramentro de rede da célula cúbica original do espinélio (LEE, 1997; HUHEEY, 1981). A distorção tetragonal é causada por assimetria na configuração eletrônica d do átomo central. A princípio essa distorção não deveria ocorrer, pois o alongamento de algumas das ligações sempre implica em instabilização dessas ligações. Porém, em alguns casos, este alongamento faz aumentar a estabilidade do composto.

A explicação para este fato surgiu em 1937, a partir dos trabalhos de A. H. Jahn e E. Teller, daí porque a distorção tetragonal de complexos do tipo  $[ML_6]^q$  é conhecida como **efeito Jahn-Teller**.

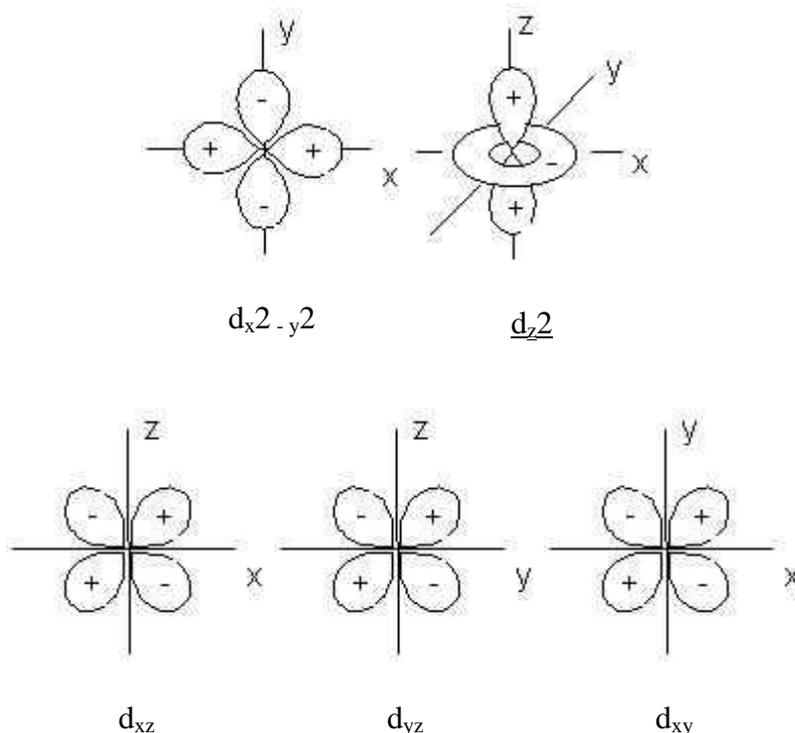
A distorção tetragonal ocorre de forma mais acentuada, quando o átomo central de um sítio octaédrico, apresenta uma distribuição eletrônica assimétrica nos orbitais de valência do tipo 'd'. Segundo a Teoria do Campo Cristalino (TCC), com a aproximação dos ligantes, os orbitais 'd' nos elementos de transição, por exemplo, perdem seu caráter degenerescente e subdividem em dois sub-grupos de orbitais chamados de  $e_g$  e  $t_{2g}$ .

**Figura 2** - Desdobramento dos orbitais de em  $e_g$  e  $t_{2g}$



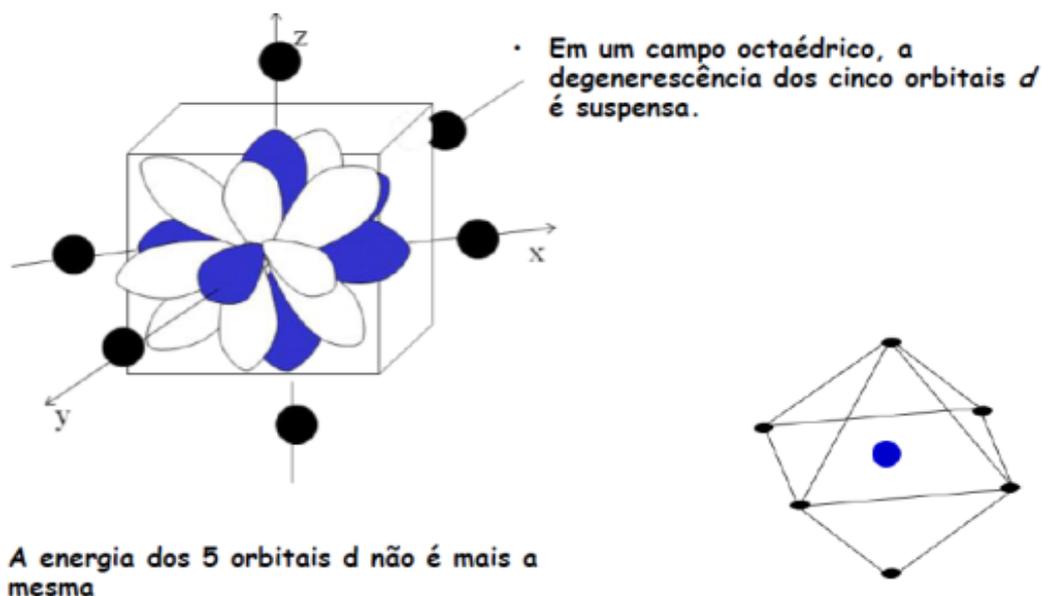
Por sua vez, os orbitais  $e_g$  são sub-divididos nos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  composto de quatro lóbulos localizado sob o plano XY e o  $d_{z^2}$  formado por dois lóbulos situado sob o eixo Z do plano cartesiano tri-dimensional .

**Figura 3** - Disposição dos orbitais d sobre o eixo cartesiano



Ambos Os orbital  $d_{x^2-y^2}$   $d_{z^2}$  comporta no máximo 2 elétrons. Em um campo de simetria octaédrica os orbitais  $e_g$  apontam na direção frontal de aproximação dos ligantes, sendo que dos seis ligantes 4 se aproximam através das direções X e Y, onde está disposto o orbital  $d_{x^2-y^2}$  e dois ligantes se aproximam na direção Z onde encontra-se o orbital  $d_{z^2}$ .

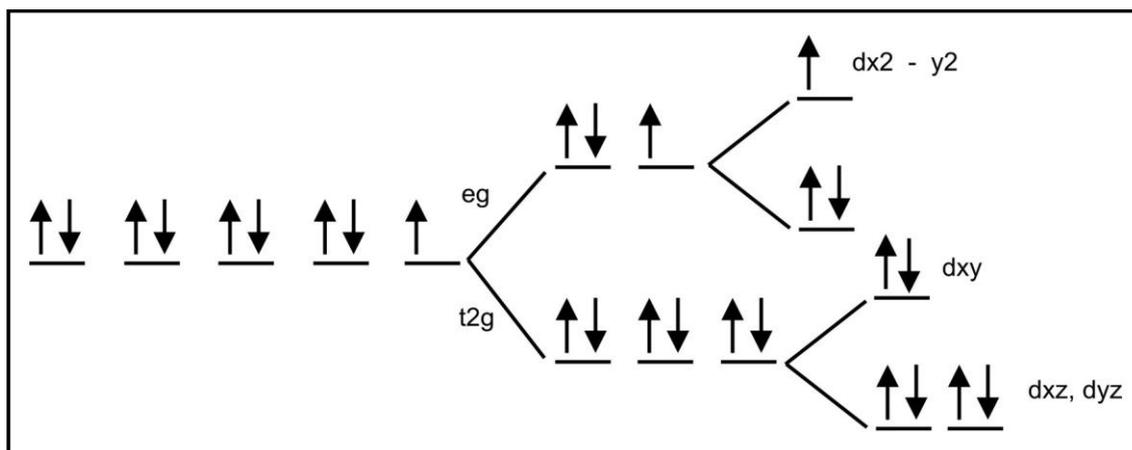
**Figura 4** - Aproximação de ligantes  $O^{2-}$  num sitio octaédrico



Desta forma metais que apresentam distribuição eletrônica assimétrica nos orbitais eg tendem a apresentar comprimentos de ligações diferentes entre as espécies coordenadas através dos dois tipos de orbitais envolvidos:  $d_{x^2 - y^2}$  e  $d_{z^2}$ .

Observando a distribuição eletrônica do íon  $\text{Cu}^{2+}$  este efeito pode ser melhor interpretado.

**Figura 5** - Configuração eletrônica do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em uma distorção tetragonal



Pela Figura 5 observa-se que, respeitando a distribuição de mais baixa energia, dos 3 elétrons dispostos no orbital eg, 2 ocupam o orbital  $d_{x^2 - y^2}$  e 1 encontra-se no orbital  $d_{z^2}$ . Com a aproximação dos ligantes, conforme mostra a Figura 5, 4 ligantes aproxima-se através da direção frontal do orbital  $d_{x^2 - y^2}$  e 2 ligantes aproxima-se através da direção do orbital  $d_{z^2}$ . Com isto os dois elétrons do orbital  $d_{x^2 - y^2}$  sofrem a pressão de 4 ligantes enquanto o único elétron do orbital  $d_{z^2}$  sofrem a pressão de apenas dois ligantes. Para atingir um nível energético menor, um dos elétrons do orbital  $d_{x^2 - y^2}$  passa para o orbital  $d_{z^2}$ . Desta forma os 4 ligantes coordenados pelo orbital  $d_{x^2 - y^2}$  passam sofrer a repulsão de apenas 1 elétron enquanto os dois ligantes coordenados pelo orbital  $d_{z^2}$  sofrem uma repulsão de 2 elétrons. Como resultado, teremos que o comprimento das ligações coordenadas através do orbital  $d_{x^2 - y^2}$  será menor que o comprimento das ligações coordenadas pelo orbital  $d_{z^2}$ .

Quando íons  $\text{Cu}^{2+}$  estão localizados em sítios de simetria tetraédrica, os ligantes não se aproximam do átomo central nas direções frontais dos orbitais. Desta forma o efeito da distribuição assimétrica dos elétrons nos orbitais 'd' e, por

consequente, a repulsão diferenciada aos ligantes, não é muito evidenciada e em geral pode ser negligenciada.

## 2.4 Métodos de Obtenção das Ferritas

Visando obter melhores propriedades magnéticas e elétricas destes materiais vários dopantes, entre os metais de transição e as terras raras, vem sendo testado em suas composições, fazendo-se uso de vários métodos químicos (SUN *et al.*, 2015).

As ferritas espinélios tem sido sintetizadas via processo gel de citratos, método de co-precipitação, estado sólido, combustão e pechini (OUMEZZINE *et al.*, 2015).

Em escala industrial as ferritas espinélio são sintetizadas pelo método cerâmico convencional que é baseado na mistura de óxidos em moinhos de bolas em alta energia, entretanto esse método apresenta fases indesejadas no processo, bem como baixa homogeneidade.

Dentre métodos químicos estudados para a obtenção de ferritas o processo de combustão tem apresentado várias vantagens tais como: rápidas no processo de síntese, baixo custo, geralmente obtém produtos monofásicos e pós com partículas com escala nanométrica e com alto grau de pureza.

## 2.5 Método Hidrotermal

O método de síntese hidrotermal trata-se de um processo de síntese de materiais cerâmicos que faz uso de água pressurizada para obter material precipitado anidro e pós cerâmicos cristalizados. Esse processo é capaz de obter materiais cerâmicos aglomerados livres (DIKMEN; SHUK; GREENBLATT; GOCMEZ, 2008) (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012). A síntese hidrotérmica ocorre em meio aquoso, com pH controlado, fazendo uso de mineralizadores, na faixa de temperatura entre 100 e 600 °C e sob condições de altas pressões (BARROS, 2009). Na preparação da síntese as amostras são preparadas em meio aquoso de solução de acetato, em seguida, adiciona lentamente água destilada ou etanol em temperatura de 26 °C, sob agitação constante até ocorrer a dissolução total. Após

10 minutos em agitação adiciona-se a solução alcalina de hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio com a finalidade de se obter uma suspensão. Parte de uma alíquota de aproximadamente 1 mL é transferida para um reator de Teflon<sup>®</sup> sendo hermeticamente fechado e em seguida levado ao microondas. O Teflon<sup>®</sup> e o microondas tem a função de fornecer a energia necessária para se obter o precipitado (OLIVEIRA, 2009).

## 2.6 Método Sol-Gel

O método sol-gel começa a partir de percussores moleculares e forma óxidos através de reações de polimerização inorgânicos O método de síntese sol-gel apresenta importantes vantagens entre elas a pureza elevada das fases, elevada atividade de superfície dos pós resultantes e uma ótima homogeneidade (CÉLÉRIER, *et al.* 2006) (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

O método sol-gel é bastante difundido para obtenção de materiais amorfos e estruturalmente ordenado. O método de síntese sol-gel teve sua primeira citação em 1846 quando Ebelmen por acidente obteve sílica gel por meio da interação de sílica na forma ácida e umidade do ar. A Schott Glass tem aplicado o método sol-gel desde a década de 30 para produção de filmes óxidos com propriedades ópticas e/ou protetoras. Atualmente, estes processos passaram a ser usados em diversas áreas. As principais vantagens e características desse método são: materiais de alta pureza, distribuição de tamanhos e volumes de poros adequados, poder variar a homogeneidade em nível molecular, habilidade para preparar amostras em baixas temperaturas, facilidade para introduzir vários componentes em uma única etapa produzir amostras com diferentes formas físicas (CESQUINI, 2004) (GEFFCKEN; BERGER, 1939). O tempo na qual a solução ganha aspecto semelhante a solidificação é chamado de ponto de gel. A solução pode ser colocada em moldes antes de atingir o aspecto de gel (BARROS, 2009).

Para a síntese pelo método sol-gel os nitratos são dissolvidos numa mistura de etanol e ácido acético, para se obter uma solução incolor. Adiciona-se tetraetil ortossilicato à solução em constante agitação a 90 °C, a solução ganha aspecto de gel branco rígido. Para decomposição dos géis secos eleva-se a temperatura de 600 °C. Estas diferentes etapas também estão associadas a eliminação de água e decomposição da matéria orgânica. Em seguida, todos os géis são tratados com

calor a 600 °C durante 4 horas, com taxa de aquecimento de 1°C min<sup>-1</sup>. Os pós-amorfos obtidos são então novamente calcinados a 1000 °C (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

## 2.7 Método Co-Precipitação

É um dos métodos mais utilizados para a separação de um precursor a partir de uma solução. O método de co-precipitação trata-se de uma síntese promissora por ser um processo de via química e fácil. A síntese por co-precipitação tende a formar materiais menos aglomerados de pós óxidos (FU; WEN; LU, 2008) (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

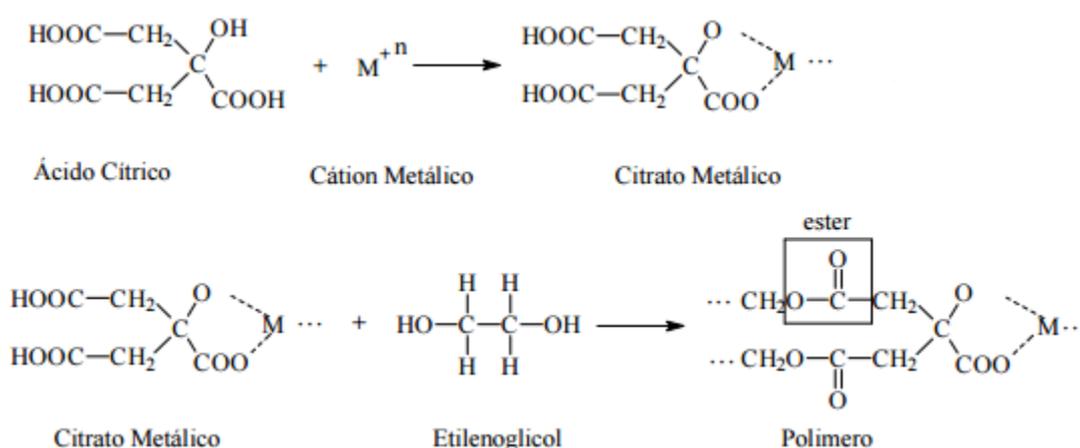
Para as sínteses por co-precipitação são preparados inicialmente às soluções aquosas de nitratos em água destilada com valores ponderados. Em seguida, acrescenta-se, sob agitação constante, a temperatura de 26 °C, a solução alcalina com a finalidade de formar material precipitado. Esse material resultante deve ser tratado a um pH controlado, por 24 horas e centrifugado a 3000 rpm durante 5 minutos. Na sequência, deve ser lavado com água destilada, a fim de remover quaisquer resíduos de amoníacos e nitritos residuais. Posteriormente, o precursor é seco a 80 °C durante 24 horas em estufa, com o material seco e feito o processo de pulverização em pilão e almofariz e peneirado. Os precursores peneirados são calcinados as temperaturas desejadas para estudo. O método de co-precipitação tem como vantagens a maior homogeneidade dos cátions (ZHANG, *et al.* 2015) (ZENG, 2015).

## 2.8 Pechini Tradicional

O método PECHINI também é conhecido no meio acadêmico como *método dos precursores poliméricos*. Foi desenvolvido por Maggio P. Pechini, em 1967, mas foi popularizado por H. Anderson, em 1970 que inicialmente aplicou o método para fabricar pós de perovskitas. O método convencional de síntese utiliza no processo de fabricação de óxidos ou materiais cerâmicos com propriedades dielétricas a calcinação de uma mistura reagente de óxidos metálicos e carbonatos em proporções definidas. Produzindo pós-cerâmicos de alta pureza e filmes finos (PECHINI, 1967).

O método PECHINI tradicional tem como objetivo a formação de uma resina de poliéster formada por cadeias moleculares macro enroladas aleatoriamente em que os íons metálicos podem ser distribuídos uniformemente. Os íons metálicos com exceção dos cátions monovalentes formam complexos de quelatos de alta estabilidade com ácido cítrico (KAKIHANA, 1996). A estabilidade do íon complexo metal-citrato ocorre por causa da forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo um grupo hidroxil e dois grupos carboxílicos, de acordo com a Figura 06. Durante a pirólise os precursores poliméricos são combinados quimicamente de forma a produzir compostos estequiometricamente desejados (SANTOS, 2002).

**Figura 6** - Reações envolvidas no método PECHINI (precursores poliméricos)



**Fonte:** (SANTOS, 2002).

Na síntese os nitratos são adicionados sob constante agitação ao ácido cítrico, em seguida acrescenta-se o etilenoglicol, até a formação da resina precursora. É realizado um tratamento térmico a 350 °C por 2 horas, com a finalidade de remover água, o material é macerado em almofariz e pistilo para em seguida passar por uma segunda calcinação por quatro horas (PECHINI, 1967).

## 2.9 Síntese por Reação de Combustão

As primeiras informações acerca da obtenção de materiais por meio de métodos envolvendo altas temperaturas datam de 1825 com o pesquisador

Berzelius (ANURADHA *et al.*, 2001). No final do século XIX vários outros pesquisadores desenvolveram técnicas de síntese para diversos compostos utilizando algum combustível no meio reacional.

O processo de síntese por reação de combustão se caracteriza por misturar os precursores (nitratos, acetatos ou carbonatos) dos cátions desejados numa cápsula de porcelana, sílica vítrea ou ainda em bequer, com um combustível apropriado (Ureia, Glicina entre outros) e um pouco de água para formar a solução, e levar o meio reacional à uma fonte externa de aquecimento para ocorrer a ignição (combustão) (PORTELA *et al.*, 2003). As fontes externas podem ser uma placa de aquecimento, uma mufla ou um forno micro-ondas. O processo como um todo deve levar uns vinte minutos dependendo do reagente usado.

Neste sentido, há que ressaltarmos as vantagens deste método: a rapidez do processo de síntese, porque a combustão é sempre uma reação instantânea, o baixo custo, pois não se utiliza equipamentos sofisticados, além de se obter geralmente produtos monofásicos e com partículas em escala nanométrica (PORTELA *et al.*, 2003).

O calor liberado pela queima do combustível deve ser satisfatória para a formação dos produtos desejados. Dos combustíveis mais usados podemos destacar, a ureia, hidrazina maleica, tetraformol, carboidrazina e glicina, (ANURADHA *et al.*, 2001). A quantidade de combustível mínimo necessário para o bom desenvolvimento da síntese deve considerar alguns fatores como:

- ✓ Entalpia de formação do produto;
- ✓ Evaporação dos compostos orgânicos;
- ✓ Perdas de calor para o ambiente.

A reação química proposta para síntese de ferritas segue a seguinte equação:

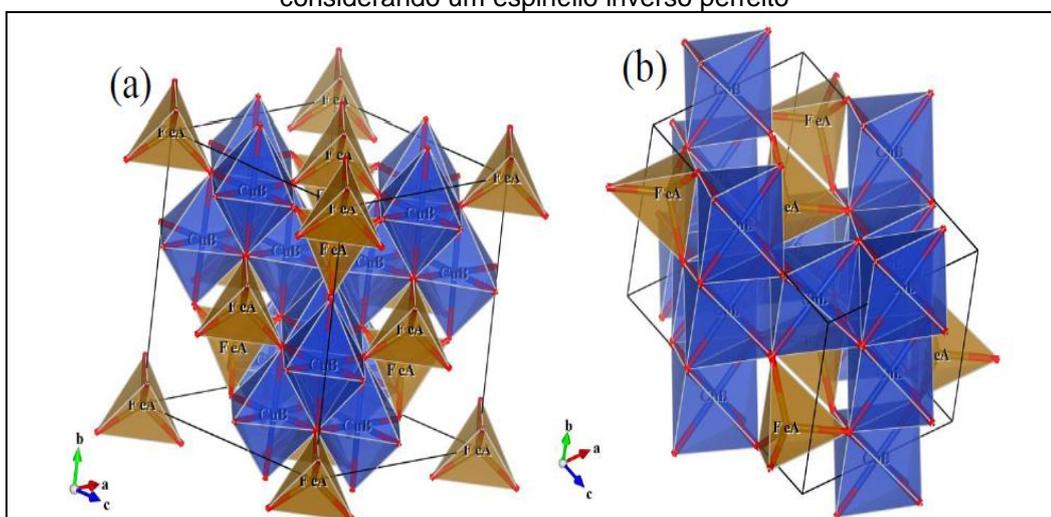


Onde C1, C2, P1, P2, são os coeficientes estequiométricos da reação, responsáveis pelo balanceamento molar dos componentes químicos.

## 2.10 Ferrita de Cobre

Uma propriedade peculiar na ferrita de cobre que não é comum às demais é o fato de ela ter estrutura tetragonal ( $I41/amd$ ) ou cúbica ( $Fd\bar{3}m$ ). Representação na Figura 7: os poliedros de ferro em sítio tetraédrico e cobre em sítio octaédrico. Eles estão dispostos segundo o sítio ocupado  $\{(Fe^{3+})[Cu^{2+}Fe^{3+}]O_4\}$ .

**Figura 7** - Representação do  $CuFe_2O_4$  com estrutura cúbica(a) e tetragonal(b) considerando um espinélio inverso perfeito



Fonte: (NEDKOV *et al.*, 2006).

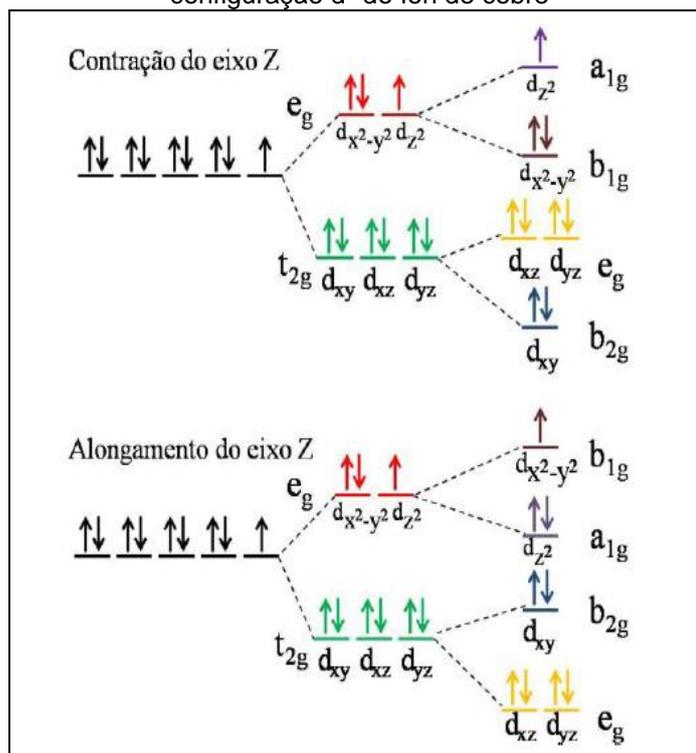
O desenvolvimento de uma dessas fases é determinado pelo método de síntese. Em sua pesquisa, Nedkov *et al.*, (2006), usando métodos clássicos de síntese, que é a reação no estado sólido, o espinélio de fórmula  $CuFe_2O_4$  possui estrutura tetragonal, com parâmetros de rede  $a \cong 8,20\text{Å}$  e  $c \cong 8,60\text{Å}$ , sendo  $ca \cong 1,05$ . Determinamos com isso que a  $CuFe_2O_4$  é um espinélio totalmente deformado (NEDKOV *et al.*, 2006).

A Ferrita de cobre pode igualmente se comportar como cúbica segundo a variação da temperatura, tendo em vista que acima de 675K ela de tetragonal se transforma em cúbica (BAUBET *et al.*, 2000), pois em face da variação de temperatura ocorreu uma migração dos íons. Um déficit de íons  $Cu^{2+}$  nos sítios B leva à distorção Jahn-Teller, porém não significativa, de forma que a cristalização preferencial da célula é cúbica (ROBBINS; DARCY, 1966).

Robbins e Darcy (1966) asseveram que o efeito que acontecia na ferrita de cobre não deveria ser visto como um exemplo normal ou geral, falando o que achavam sobre o efeito da estrutura de Jahn-Teller.

Abaixo, consta a representação do efeito Jahn-Teller, segundo a TCC:

**Figura 8** - Representação do efeito Jahn-Teller para configuração  $d^9$  do íon de cobre



Fonte: (MITTAL *et al.*, 2005).

Se formos nos aprofundar nas pesquisas de outros pesquisadores da Ferrita de Cobre, constataremos que ela pode ser utilizada como catálise para uma formação de 2,3,5-trimetil-1,4-benzoquinona, que é visto como um dos inícios na síntese da vitamina E. Rezlescu *et al.*, (2007) realizaram estudos sobre algumas ferritas como sensores de gás e constataram que para gases redutores, em especial GLP, a ferrita de cobre possuía alto desempenho, mesmo sendo, do grupo testado por eles, a que possuía menor área superficial ( $2,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). A alta sensibilidade, entretanto, não era acompanhada de alta seletividade.

A justificativa foi atribuída, pelos autores, à formação de  $\text{Cu}^+$  durante a oxidação dos gases redutores e a elevada condutividade em suas amostras estaria

ligada aos seguintes processos de transferência de carga ( $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+}eFe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ ).

### 3.11 Ferrita de Níquel

As ferritas de níquel são materiais cerâmicos ferromagnéticos com estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial Fd3m, cuja composição química é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As propriedades elétricas e magnéticas específicas desejáveis nestes materiais dependem, em grande parte, das características originais dos pós-utilizados (morfologia, tamanho médio e distribuição do tamanho das partículas, grau de desaglomeração etc.), as quais influenciam a densificação (retração máxima do corpo-de-prova devido a eliminação da porosidade) e microestrutura do produto final. E essas propriedades dependem também do estado de oxidação e distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na rede cristalina.

Assim, distintas propriedades físico-químicas podem surgir, o que possibilita a um grande conjunto de aplicações tecnológicas, tais como:

- ✓ Catalisadores heterogêneos em processos químicos para reação de deslocamento de vapor de água e oxidação seletiva de CO;
- ✓ Absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) para diferentes faixas de frequência;
- ✓ Pigmentos;
- ✓ Ferrofluidos;
- ✓ Marcadores magnéticos.

A ferrita de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, bem como a maioria dos materiais cerâmicos, é obtida industrialmente pelo método convencional de preparação de pós-cerâmicos, por meio de reação no estado sólido de óxidos e carbonatos. No entanto, há pelo menos vinte anos, um grande número de pesquisadores, nas áreas da física, química e ciência dos materiais, passaram a utilizar técnica de processamento por

síntese química via úmida visando à melhoria das propriedades eletromagnéticas das ferritas.

São vários os processos de sínteses utilizados, e entre esses podemos citar a coprecipitação, a síntese hidrotérmica, o sol-gel, e a reação de combustão. Dentre esses muitos métodos a síntese por reação de combustão, destaca-se como um método alternativo e bastante promissor para a preparação de pós nanométricos, monofásicos, cristalinos e com possibilidade de produção em grande escala, ou seja, 100g por batelada.

Vilette, Tailhades e Rousset (1995), que trabalharam com o sistema  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,3$  mol) sintetizado pelo método do precursor oxalato e verificou que  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  é tetragonal a temperatura ambiente, apresentando uma relação de parâmetros de rede  $c/a > 1$ . A temperaturas acima de 350 - 400°C a distorção tetragonal não foi mais observada e o sistema assumiu uma distribuição cúbica.

A alteração na estrutura do espinélio, de tetragonal para cúbico, se deu em face da migração dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  de sítios octaédricos para tetraédricos, durante o tratamento térmico. Como mostrado por Néel (1950) e H. Ohnishi and T. Teranishi (1961), ambos referenciados neste artigo, os íons  $\text{Cu}^{2+}$  podem ser facilmente distribuídos em sítios tetraédricos ou octaédricos através de tratamento térmico.

Os autores referenciam os cálculos feitos por Finch *et al.*, (1957) onde a distorção tetragonal das ferritas de cobre só ocorre quando pelo menos 33% dos sítios octaédricos estão preenchidos com  $\text{Cu}^{2+}$ , sendo que para Ohnishi *et al.*, (1961) e Tang *et al.*, (1989) este índice seria de 40%. A pesquisadora observou ainda que acima de 600°C íons  $\text{Cu}^{2+}$  podem ser reduzidos a  $\text{Cu}^+$ , o que pode afetar a condutividade das ferritas, e que a simetria da rede cristalina das ferritas de cobre pode ser modificada por três fenômenos:

- Pela transformação associada com a desorientação do efeito de Jahn-Teller;
- Pela migração catiônica do  $\text{Cu}^{2+}$  entre sítios tetraédricos e octaédricos;
- Pela redução de  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ .

O primeiro fenômeno transforma a estrutura tetragonal em cúbica devido à desorientação da distorção JT, que ocorre por volta de 360°C. Este fenômeno não implica na migração de cátions e pode ser observado em amostra submetido a esta

temperatura, seguida de resfriamento rápido. As amostras assim obtidas não apresentaram boa estabilização da estrutura cristalina na temperatura ambiente. No segundo caso, pode-se observar através do controle de migração catiônica que é possível se obter ferritas com diferentes relações c/a (parâmetros de rede) através do resfriamento rápido (quenched) partindo de diferentes temperaturas de calcinação.

A estrutura completamente cúbica é obtida quando o processo de “quenched” é feito a partir de uma temperatura de calcinação de 760°C. A análise do DSC mostrou dois picos endotérmicos, um por volta de 390°C e outro em torno de 490°C. O primeiro pico foi atribuído à transição da fase ordenada para uma ordenação randômica da orientação da distorção de JT.

Este pico diminui de intensidade com o incremento de x no sistema  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) devido a substituição de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em sítios octaédricos por íons  $\text{Co}^{2+}$ , com isto diminuindo o efeito da distorção JT. O segundo pico ocorre perto da temperatura Curie. Dados da termogravimetria mostraram que 0,02 íons  $\text{Cu}^{2+}$  por fórmula unitária são reduzidos a  $\text{Cu}^+$  pouco abaixo de 400°C o que provocou um pico de contração de volume mostrado pelo dilatômetro. Este resultado pode ser explicado pela ausência do efeito JT no íon  $\text{Cu}^+$ , pois este possui distribuição simétrica de elétrons no orbital d.

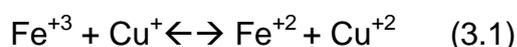
O pesquisador Sea-Fue Wang (2000), do departamento de materiais da Universidade Taipei, Taiwan investigou ferritas de composição nominal  $(\text{Ni}_{0,38}\text{Cu}_{0,12}\text{Zn}_{0,50})\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintetizadas pelo método convencional obtendo tamanho de partícula de 0,73  $\mu\text{m}$ .

O pesquisador Zhenxing Yue, em 2001, investigou o sistema de composição nominal  $(\text{Mg}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5})\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,98}$  (onde  $x = 0,20; 0,25; 0,30; 0,35$  e  $0,40$ ) sintetizado pelo método sol-gel autocombustão. Devido ao pequeno tamanho de partícula (em torno de 70 nm) e a presença do cobre, o autor conseguiu bons resultados de densificação em amostras sinterizadas a 950°C. Valores mais significativos da influência na dopagem com cobre foi, observado em torno de  $x = 0,3$ .

O difratograma dos pós mostrou a presença de um pico extra, ao lado do pico principal d m3,1,1, não identificado, quando comparado ao difratograma das

ferritas de Mg-Zn. O tamanho de cristalito, calculado pela equação de Scherrer, apresentou valores entre 53 e 58 nm para todas as composições.

Comparando os difratogramas dos pós com as amostras sinterizadas observou-se que, os pós apresentam estrutura cristalina do espinélio cúbico, enquanto que após sinterização, as amostras apresentaram uma pequena divisão nos cumes dos picos (MITTAL, 2005), indicando uma distorção tetragonal provocada pela adição cobre (efeito JT). A condutividade diminui com o aumento de cobre. Essa diminuição foi justificada pelo fato de que, os íons  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  ocupam sítios octaédricos B. Com isto admitiu-se que durante a sinterização, ocorreu o salto de elétrons gerando o equilíbrio da reação:



Em situações oxidantes de sinterização, ao ar, o equilíbrio foi deslocado para direita, diminuindo assim a resistividade DC.

É possível explicar quimicamente a variação da condutividade observada por Zhenxing Yue (2001), com base na reação (3.1) sugerida acima. Tendo observado a distribuição eletrônica dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , verificamos que estes possuem estruturação de valência  $3d^6$  e  $3d^5$  respectivamente. Numa configuração  $3d^5$ , do  $\text{Fe}^{3+}$ , temos cinco elétrons simetricamente distribuídos nos cinco orbitais d. Para a configuração  $3d^6$ , do  $\text{Fe}^{2+}$ , observa-se uma distribuição assimétrica onde um dos orbitais apresentará um par de elétrons emparelhados.

Neste sentido, na configuração  $3d^5$ , totalmente simétrica, os elétrons estão mais fortemente presos ao átomo que na configuração  $3d^6$ , onde o elétron emparelhado é mais vulnerável às solicitações de um campo elétrico. Concluímos então que a presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em ferritas contribui para a diminuição da resistividade. Com respeito aos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{+}$  também podemos justificar as observações experimentais baseadas nestes mesmos princípios. A configuração eletrônica dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{+}$  são  $3d^9$  e  $3d^{10}$ , respectivamente. Na distribuição  $3d^{10}$ , do  $\text{Cu}^{+}$ , os 10 elétrons estão simetricamente distribuídos em cinco pares nos orbitais d, o que leva a uma configuração mais estável que a distribuição assimétrica  $3d^9$  do  $\text{Cu}^{2+}$ . Desta forma temos que teoricamente a presença de íons  $\text{Cu}^{+}$  aumenta a resistividade das ferritas, como mostra os resultados experimentais obtidos por Zhenxing Yue (2001).

Os pesquisadores Mazhar U. *et al.*, (2002) em trabalho publicado em 2002 investigaram o sistema  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , onde relataram o efeito da substituição do cobre por zinco em ferritas de cobre. A magnetização de saturação aumentou com o aumento do incremento de zinco devido ao aumento da densidade relativa (menor porosidade), até concentrações de zinco de  $x = 0,75$  e caiu bruscamente para  $x = 1,0$  (0 % Cu). O aumento na Temperatura de Curie desde  $x = 0$  a  $x = 0,75$  foi atribuído ao desequilíbrio na distribuição de cátions resultando na diminuição das interações de troca pela adição de zinco que tem preferência por sítios octaédricos.

O pesquisador Ravinder (2003) relatou resultados de experimentos sobre ferritas de composição  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (para  $x = 0,2; 0,4; 0,6; \text{ e } 0,8$ ) sintetizada através do método de dupla sinterização (uma variação do método convencional), onde verificou que a temperatura Curie diminuiu com a adição do cobre. Este efeito também foi verificado por Mazhar *et al.*, (2002).

Por sua vez, Rais *et al.*, (2014), também avaliaram a influência do processo de dopagem de íons cobre na ferrita níquel, observando neste caso, como o material organizou-se a longo e curto. Os resultados de difração de Raio-X revelaram a formação da fase cúbica do espinélio. E por meio dos parâmetros de rede experimentais, um processo de expansão da rede, onde as amostras de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  apresentaram  $A_{\text{exp}}$  igual a 8.331 e 8.407Å, respectivamente.

Este fenômeno foi observado, devido ao maior raio iônico do  $\text{Cu}^{2+}$  (0.72Å), quando comparado ao dos demais íons presentes, o  $\text{Fe}^{3+}$  (0.67Å) e  $\text{Ni}^{2+}$  (0.69Å), e função do aumento do teor de íons cobre presentes na rede. Deste modo, a tendência é que o cobre ocupe os sítios tetraédricos [A] de maior raio iônico, em contrapartida, a substituição os íons de níquel menores, ocupem os sítios octaédricos do íon ferro.

Como consequência desse processo de substituição observou-se que ferritas de níquel,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , tem sua estrutura espinel totalmente invertida quando os íons de ferro ocupam parcialmente tanto sítio A como o sítio B e todos íons de níquel ocupem o sítio octaédrico. Por outro lado, as ferritas de cobre são spinelios parcialmente invertidas, onde este grau de inversão depende do tratamento térmico.

Kimura *et al.*, (2012) estudaram o efeito do tratamento térmico na distorção JT e as propriedades magnéticas das ferritas de cobre. Os parâmetros de difração

de Raio-X das ferritas, foram obtidos para as amostras tratadas termicamente no intervalo de 973, 1023 e 1173K. Em todos os casos observou-se a formação apenas da fase do espinélio de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Os parâmetros de Raio-X indicam o processo de organização a longo alcance para as amostras tratadas a 973K. Por sua vez, as amostras tratadas acima 1073 K, observou-se a fase cúbica da ferrita de Cu ( $a=b=c=0.873$  nm). Para tratamentos superiores a 1173 K, observou-se uma transição de fase para tetragonal, com parâmetros de rede iguais à  $a=b=0.580$  nm e  $c=0.868$  nm.

Com o fim de reforçar os dados obtidos a partir da difração de raio-X e os efeitos locais observados a partir da distorção por efeitos JT, realizou-se medidas de absorção de Raio-X (EXAFS). O espectro EXAFS revelou que O pico de Cu-O em torno de 1.5 Å apresentou uma divisão em dois picos para as amostras tratadas termicamente a 1173 K, enquanto que as outras duas amostras não apresentaram tal característica. Assim, pode-se entender que ocorrência da quebra das coordenações dos octaedros de  $\text{CuO}_6$  presentes nestas amostras, seja causada pela distorção do efeito Jahn-Teller. A partir desses resultados, conclui-se que o método de resfriamento determina a presença ou não do efeito de distorção Jahn-Teller.

E por fim, se avaliou as propriedades magnéticas da ferrita de cobre em função da curva de magnetização *versus* campo magnético para as amostras tratadas termicamente a 1023, 1073 e 1223K e resfriadas no forno. Observou-se que para as amostras calcinadas a temperatura de 1023 K e resfriadas rapidamente e lentamente, avaliando-se a magnetização de todas as amostras a temperatura de 5K sob campo de +50kOe. As amostras tratadas a 1023, 1073 e 1223K apresentaram valores de magnetização de saturação de 1.9, 2.0 e 1.7 $\mu_B$ , respectivamente. Assim, a magnetização de saturação das amostras tratadas termicamente abaixo de 1023 e 1073 K eram aproximadamente 10% melhor que as amostras tratadas a temperaturas superiores a 1223 K. Tal efeito recai sobre o fato da distância entre A-B (distância entre um cátion no sítio octaédrico B e um cátion no sítio tetraédrico - distância Fe-K) das amostras tratadas a temperaturas de 1223 K seja menor que as amostras tratadas a temperaturas de 1023 e 1073K devido a distorção do efeito Jahn-Teller.

Assim, os diferentes valores de magnetização de saturação sugerem que diferentes interações entre os sítios de acoplamento antiferro A e B, que mudam

com a distância A-B. Esta variação de distância depende da distância entre Cu-O causada pela distorção dos efeitos Jahn-Teller. Semelhantemente, as amostras mantidas a temperatura de 1023 K e resfriadas rapidamente e lentamente tem valores de magnetização de saturação de 2.3 e 1.9  $\mu_B$ , respectivamente. A magnetização de saturação das amostras resfriadas rapidamente foram 17% maior, aproximadamente, que as amostras resfriadas lentamente. Além disso, espera-se que as distorções locais nos octaedros de  $\text{CuO}_6$  possam ser suprimidas pelas amostras resfriadas rapidamente. Portanto, é esperado que as interações entre os sítios A e B do acoplamento antiferro sejam diminuídas pela diminuição da taxa de resfriamento. Como consequência, tem-se o aumentada magnetização de saturação quão mais rápido é o resfriamento da amostra.

Kuma *et al.*, (2014) obteve um sistema  $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$  variando a razão do combustível (50, 75 e 100%) e em seguida submetendo as amostras a tratamentos térmicos entre 600 e 1200 °C. No entanto, observou-se que a impureza  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foi eliminada totalmente quando as amostras foram submetidas a temperatura máxima de tratamento.

Observou-se por meio das micrografias (SEM), que a morfologia e o tamanho das partículas das ferritas de Mn-Ni calcinadas a 900 °C, variou com o aumento da razão de combustível devido a variação no tempo de reação. Também foi possível avaliar o tamanho de partícula e a morfologia, dos materiais obtidos, por meio da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para as razões de combustão de 50, 75 e 100%. O tamanho de partícula obtido estava entre 50-70nm para as ferritas de  $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ . Este dado está de acordo com o tamanho médio de partícula ( $t$ ) obtido a partir dos dados de DRX. Um processo de aglomeração foi identificado devido as altas temperaturas de calcinação e a interação magnética entre as partículas, o que acarretou no surgimento de partículas maiores.

A espectroscopia de Raio-X de dispersão (EDX), por sua vez, avaliou a composicional da ferrita e mostrou a presença dos íons de Ni, Mn, Fe e O nas amostras. No entanto, uma análise quantitativa do espectro EDX revelou que as proporções atômicas dos átomos envolvidos apresentaram alguma deficiência de oxigênio em relação a estequiometria na preparação. Estas variações ocorreram devido às mudanças no tempo de reação devido as três razões de combustível usadas.

Kuma *et al.*, (2014) avaliaram as propriedades magnéticas das ferritas em função da temperatura de calcinação. Inferiram que a magnetização de saturação diminui com o aumento da razão do combustível utilizado. De modo, que em temperaturas de calcinação acima de 600 °C, as amostras obtidas contêm fases secundárias não magnéticas ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Possivelmente, devido a decomposição da ferrita em  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta fase secundária não magnética desaparece lentamente com o aumento da temperatura de calcinação, em torno de 900 °C. Tal fenômeno implicou em melhores propriedades magnéticas para as amostras calcinadas a 900 °C em todas as três razões de combustível.

**Tabela 2** - Valores de Coercitividade e Magnetização de Saturação das amostras de Ferrita Mn-Ni

	Mn-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (50%)		Mn-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (75%)		Mn-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100%)	
	600 °C	900 °C	600 °C	900 °C	600 °C	900 °C
Magnetização de Saturação $M_s$ (emu / g)	6.79	26.36	26.4	32.45	29.59	57.37
Coercitividade $H_c$ (G)	150	87	151.6	75.4	127.66	97.99

Fonte: (KUMA *et al.*, 2014).

De acordo com a tabela 2 confeccionada por Kuma *et al.*, (2014), o aumento da temperatura de calcinação de 600 para 900 °C implicou em mudanças nas amostras obtidas nas três razões de combustível. Tal mudança observadas nas propriedades magnéticas assegurou que estes materiais pertencem à categoria de comportamento magnético macio. Assim, a razão de combustão e da temperatura de calcinação são dois parâmetros que conduzem para o aumento de tamanho de partícula. Isto implicou em um maior tamanho de partícula, tal fator foi predominante para governar as propriedades de magnetização de saturação. Confirmando assim, que as propriedades magnéticas das amostras de ferritas dependem da composição e o tamanho das partículas.

## CAPÍTULO 3

# MAGNETISMO

## 3 MAGNETISMO

### 3.1 Breve História dos Materiais Magnéticos

Em vários segmentos do nosso cotidiano, atestamos a necessidade que temos de instrumentos que tornem as nossas tarefas menos árduas e cansativas. As estruturas e instrumentos magnéticos vêm sendo desenvolvidos e utilizados pela humanidade há milhares de anos. Podemos dizer que esses materiais são partes constituintes dos dispositivos mais utilizados em nosso dia a dia, como é o caso dos celulares, dos computadores, dos aparelhos de refrigeração, sistema de saúde, de segurança, aparelhos de ultrassonografia, dentre outros. A palavra *magneto* deriva do idioma grego, e foi usado, para referir-se a depósitos de magnetita na região da Magnésia.

Dos muitos estudos realizados na área em discussão, podemos destacar aqui a importância das pesquisas de Valenzuela (1994). Essas pesquisas relatam criteriosamente o primeiro trabalho acerca do magnetismo, realizado por Magnete de W. Gilbert (1600). Posteriormente, H. Oersted (1825) apresentou um estudo a respeito da geração de campos magnéticos. Após esses mencionados acontecimentos, muitos outros dados obtidos e mencionados ganharam *status* de teorias. Igualmente foram sendo aplicadas e conquistando o mundo; como exemplo disso podemos citar os magnetos duros ou permanentes, que foram descobertos em 1983, os ímãs de neodímio-ferro-boro, 100 vezes mais fortes que os de ímãs de aço-carbono do século XIX.

À medida que foi passando o tempo, os estudos sobre os ímãs revelaram outras atribuições e qualidades a seu respeito. Conseqüentemente, os ímãs deixaram de ser pesados e grandes demais para uma determinada atividade, e se tornaram leves, o que facilitou em muito as novas criações e propriedades tecnológicas.

### 3.2 Propriedades Magnéticas das Ferritas

As propriedades magnéticas das ferritas deve-se a existência de elétrons 3d desemparelhados. Os números quânticos orbitais e de spin de elétrons desemparelhados se combinam com os momentos magnéticos dos demais

elétrons e a soma destes momentos dará o momento magnético do átomo. A ordenação dos momentos magnéticos fornece os tipos de ordens magnéticas como ferrimagnetismo e ferromagnetismo (LIMA, 2011).

A magnetização de um material é definida como a junção vetorial dos momentos magnéticos atômicos por unidade de volume. Em outros termos:

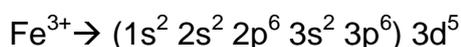
$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (4)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (5)$$

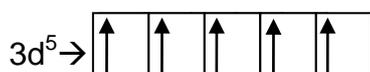
Em que  $H$  o campo magnético externo aplicado,  $\mu$  a permeabilidade magnética e  $M$  é a magnetização do material, e  $B$  a indução magnética onde  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Tm/A}$  é a permeabilidade magnética do vácuo (RANA *et al.*, 1996).

Para que se possa definir o momento magnético dos átomos ou íons deve-se inicialmente conferir a distribuição eletrônica destes, o número de elétrons desemparelhados.

Para ilustrarmos, examinemos as distribuições de alguns importantes íons:

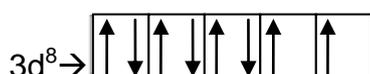
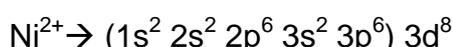


Os elétrons entre parênteses têm resultante magnética nula, uma vez que este estão todos emparelhados. Neste caso, o momento magnético será originado pelo orbital 3d com cinco elétrons. Observemos como se dá a distribuição dos elétrons neste orbital (COSTA, 2007).



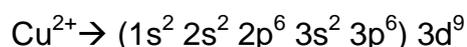
Percebemos que nesta distribuição encontramos cinco elétrons desemparelhados. Portanto, a magnetização de saturação intrínseca será de  $5\mu_B$ , e que  $\mu_B$  é a unidade magnética de Bohr denominada de magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ).

Como segundo exemplo, vejamos a distribuição do  $\text{Ni}^{2+}$



Nesta configuração verifica-se que somente dois elétrons estão desemparelhados. Neste caso, o que resulta magnética será  $2\mu_B$ . (LEE, 1999).

No terceiro exemplo, verificamos a distribuição do  $\text{Cu}^{2+}$



Para esta distribuição constata-se que somente um elétron está desemparelhado. Sendo assim a resultante magnética será  $1\mu_B$ .

Na estrutura cristalina do espinélio, os íons magnéticos localizados em sítios octaédricos se orientam no sentido oposto aos íons situados em sítios tetraédricos. Assim como os momentos magnéticos dos elétrons emparelhados nos orbitais atômicos são anulados, o momento magnético de íons que estão nos sítios tetraédricos sofrem igualmente uma influência inversa dos íons magnéticos situados em sítios octaédricos; o que comprova que, para compreender o momento magnético resultante de uma célula unitária do espinélio, deve-se conferir a diferença entre o somatório dos momentos magnéticos de íons que se localizam nos sítios octaédricos e o somatório dos momentos magnéticos de íons que estão localizados em sítios tetraédricos (COSTA *et al.*, 2007).

Para melhor compreensão, adotemos o sistema  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  que se apresenta preferencialmente como espinélio invertido, isto é, os íons  $\text{Ni}^{2+}$  ocupam sítios octaédricos. Com esta estruturação os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ficarão igualmente distribuídos nos sítios (A) e (B); ou seja, dos 16 íons  $\text{Fe}^{3+}$  oito estão localizados em sítios tetraédricos e oito em sítios octaédricos e oito íons  $\text{Ni}^{2+}$  em sítios octaédricos. Dessa forma, o momento magnético que resulta dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , na célula unitária, será cancelado. Então para termos conhecimento da magnetização resultante da célula unitária deve-se conferir somente o somatório dos momentos magnéticos dos íons  $\text{Ni}^{2+}$ . Observando a distribuição eletrônica destes íons vemos que estes possuem momento magnético igual  $2\mu_B$ .

A célula unitária do sistema espinélio contém oito fórmulas mínimas, portanto, a resultante magnética por célula unitária para o sistema  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  equivale a  $8 \times 2 = 16\mu_B$  (GOLDMAN, 1977). Supondo que no sistema  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  os íons  $\text{Cu}^{2+}$  estejam nos sítios tetraédricos, todos os íons  $\text{Fe}^{3+}$  estariam em posições octaédricas. Deve-se ressaltar que para fins de cálculo do momento magnético

resultante da célula unitária, devemos contabilizar todos os átomos/íons que compõem uma célula unitária do sistema cristalino. No caso do espinélio cada célula unitária contém oito fórmulas mínimas. Neste caso, para a suposição feita acima teremos oito íons  $\text{Cu}^{2+}$  dispostos em sítios tetraédricos e 16 íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando sítios octaédricos. Como cada íon  $\text{Cu}^{2+}$  e cada íon  $\text{Fe}^{3+}$  possuem respectivamente 1 e 5 elétrons desemparelhados, então a resultante magnética para a célula unitária seria representada pela seguinte expressão:

$$8[(X. a)\text{oct} - (Y. a)\text{tet}] \mu_B$$

Onde:

8 - número de fórmulas mínimas por célula unitária do espinélio

X - é o somatório da resultante magnética dos átomos localizados em sítios octaédricos.

a - resultante magnética

$\mu_B$  - é o magneton de Bohr (uma unidade magnética)

Y - é o somatório da resultante magnética dos átomos localizados em sítios tetraédricos.

- Resultante de íons em sítios tetraédricos  $\rightarrow 8 \times 1 = 8\mu_B$

- Resultante de íons em sítios octaédricos  $\rightarrow (16) \times 5\mu_B = 80\mu_B$

- Então neste sistema a resultante magnética por célula unitária será:

$$80\mu_B - 8\mu_B = 72\mu_B$$

As estruturas cerâmicas que têm propriedade de alterar a resultante magnética, de acordo com a distribuição interna dos íons constituintes, são denominadas de “materiais ferrimagnéticos” (GOLDMAN, 1977). Nas aplicações práticas, uma das principais propriedades dos materiais ferrimagnéticos é o ciclo de magnetização e desmagnetização.

Uma vez estando sob a interferência de uma força magnética externa, por exemplo, uma bobina com núcleo de ferritas, os momentos magnéticos do núcleo ferrimagnético, em geral, acompanham o direcionamento do campo aplicado. Intensificando a corrente que circula na bobina, leva o aumento da intensidade do

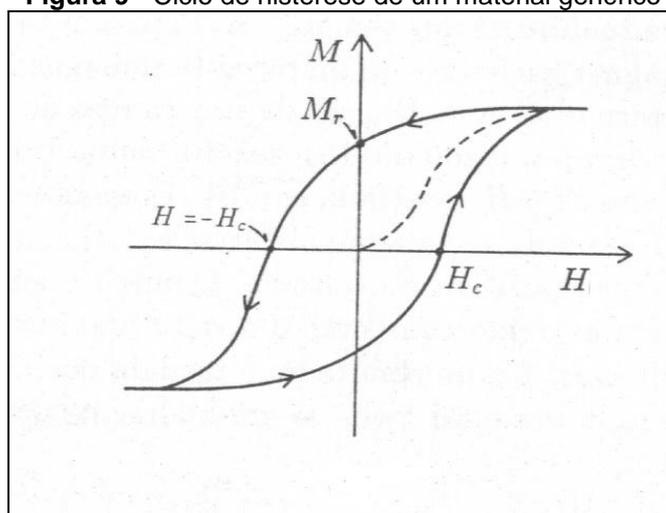
campo aplicado, aumentando a tendência de alinhamento dos momentos magnéticos intrínsecos da ferrita obtém a magnetização do material.

O campo induzido na ferrite se amplia com o acréscimo do campo aplicado, pela bobina, até o completo alinhamento dos momentos magnéticos, em que, a partir daí, a magnetização do núcleo não se alteraria mais com o acréscimo do campo aplicado. Neste ponto teríamos a magnetização de saturação  $M_s$  do material ferrimagnético do núcleo (KITTEL, 1978).

Caso ocorra a partir deste ponto a amenização gradativa da corrente elétrica da bobina, o que diminuirá o campo aplicado ao núcleo de ferrita irá perceber que a desmagnetização do núcleo não acompanha a desmagnetização da bobina. Ainda que a corrente da bobina seja cortada (campo aplicado nulo) devemos perceber alguma magnetização no núcleo. Esta magnetização recebe o nome de magnetização remanente, geralmente simbolizada  $M_r$ .

Para atingir o 'zero' na magnetização do núcleo, isto é, zerar o campo remanente  $M_r$ , é necessário que apliquemos na bobina uma corrente em sentido contrário ao do processo aplicado anteriormente, a fim de que se possa gerar um campo magnético em direção oposta ao  $M_r$ . Sendo assim, é preciso intensificar a corrente elétrica da bobina até que se alcance um campo com intensidade suficiente para conduzir ao zero a magnetização do núcleo. O índice de campo aplicado para zerar  $M_r$  é chamado de campo coercivo e denotado por  $H_c$ . (RANA *et al.*, 1996).

A partir dessa exposição, constatamos que o processo de magnetização e desmagnetização é realizado por meio de diferentes caminhos. Este comportamento de magnetização e desmagnetização por caminhos diferentes é chamado de ciclo de histerese (laço de histerese) do material ou curva  $M \times H$ , como está demonstrado na Figura 9.

**Figura 9** - Ciclo de histerese de um material genérico

Fonte: (RANA *et al.*, 1996).

Verificamos a partir do esquema apresentado que a linha pontilhada representa o início do ciclo de magnetização, ponto em que o material se encontra virgem. No restante do ciclo este trajeto não mais será usado, já que a partir daí para obtermos um valor de magnetização zero será preciso aplicar um campo externo com o valor de  $H_c$ .

Em face do modo como se comportam as curvas de histerese, os materiais ferrimagnéticos são classificados como “duros” ou “moles”.

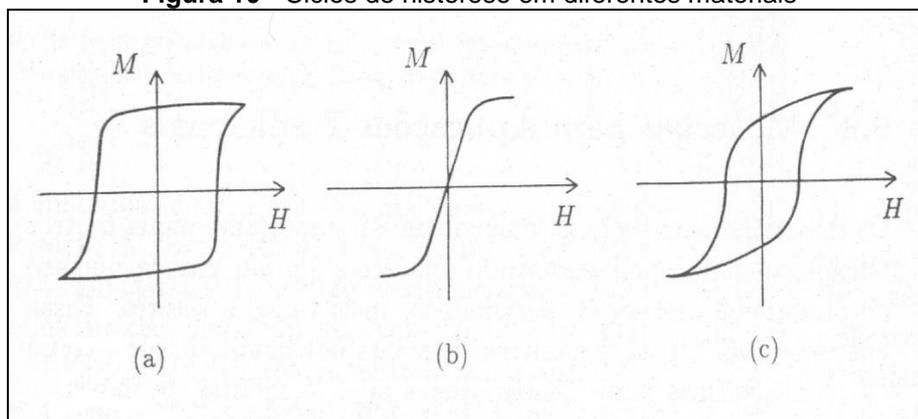
As estruturas ferrimagnéticas que possuem largas curvas de histerese, com altos valores de magnetização remanente e coercividade, são denominadas de ferritas duras (*hard*). Estes materiais são amplamente aplicados em dispositivos de memória magnética como disquete, HD de computadores e tarja de cartões bancários.

Por outro lado, os materiais ferrimagnéticos em que o ciclo de histerese é estreito, ou seja, baixos valores de  $M_r$  e  $H_c$ , são denominadas de ferritas moles (“Feritas soft”). Estas estruturas são bastante usadas em dispositivos que devem trabalhar com altas frequências; é caso dos aparelhos de comunicação, como radares, *chips* de computadores etc. (ELSHAHAWY *et al.*, 2015).

Sobre o assunto em questão, a Figura 10 apresenta as curvas de histerese, características de três classes de materiais magnéticos. A Figura 10a apresenta a curva de histerese de uma estrutura muito dura, por exemplo, ímãs permanentes. Já a Figura 10b apresenta a curva para materiais moles, que são utilizados em

circuitos de frequência elevada. Por fim, a Figura 10c apresenta a curva para estruturas intermediárias, usadas em dispositivos de gravação magnética e absorvedores eletromagnéticos (MANGALARAJA *et al.*, 2002).

**Figura 10 - Ciclos de histerese em diferentes materiais**



**Fonte:** (MANGALARAJA *et al.*, 2002).

A forma como se caracterizam magneticamente as estruturas ferrimagnéticas moles ou duras, estão estreitamente relacionadas a três fatores:

- ✓ À constituição química;
- ✓ À disposição dos cátions na rede;
- ✓ E à sua microestrutura.

A constituição química é uma fator que interfere na magnetização, devido à atuação de íons dotados de alguma resultante magnética como o  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  entre outros, ou íons sem resultante magnética como  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , por exemplo (MANGALARAJA *et al.*, 2002).

A disposição catiônica na rede interfere na soma ou no cancelamento dos momentos magnéticos destes íons. Como já foi explanado antes, íons que têm resultante magnética e se localizam nos sítios tetraédricos, em geral, cancelam os momentos magnéticos dos íons que estão localizados nos sítios octaédricos. Desse modo, a resultante magnética do material será em função da distribuição dos cátions na rede espinélio (RANA *et al.*, 1996).

As características magnéticas das estruturas ferrimagnéticas podem ser classificadas como intrínsecas e extrínsecas. As estruturas intrínsecas são aquelas que dependem fortemente da composição química, da distribuição eletrônica dos

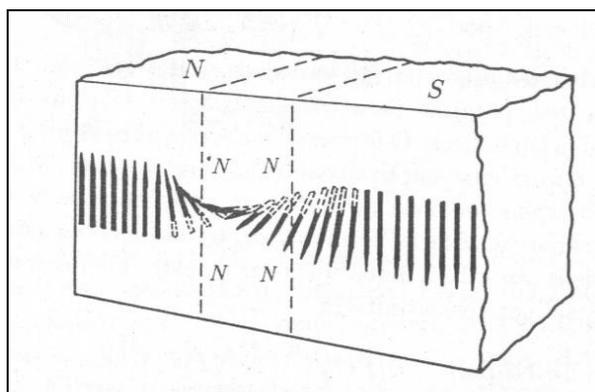
íons constituintes e da simetria da rede cristalina (magnetização de saturação, anisotropia magneto-cristalina, Temperatura de Curie). Por outro lado, as propriedades extrínsecas são aquelas dependentes da microestrutura do material (permeabilidade inicial ( $\mu_i$ ), força coerciva ( $H_c$ ) e perdas por histerese e correntes parasitas); ou seja, estas propriedades estão estritamente relacionadas ao contorno de grão, o tamanho médio dos grãos e a porosidade encontrada na microestrutura (RANA *et al.*, 1996).

Por outro lado, a microestrutura pode ser controlada através de variáveis no processamento, ou seja, mudança no método de síntese do pó, etapas de calcinação, moagem, temperatura, tempo e taxa de sinterização (KITTEL, 1978).

Estes fatores são de grande importância na avaliação da microestrutura e, por conseguinte, nas propriedades magnéticas extrínsecas do material. Esta influência ocorre principalmente devido às insatisfações químicas e eletrostáticas decorrentes dos defeitos na estrutura cristalina que ocorrem nas fronteiras de grão (KITTEL, 1978).

A mais importante modificação nas propriedades magnéticas, em se tratando de partículas da ordem de nanômetros, ocorre na estrutura dos domínios magnéticos, que são regiões espontaneamente formadas, que variam entre si pela direção dos momentos magnéticos, se orientam naturalmente numa mesma direção. Estas regiões são chamadas de domínios magnéticos, formando-se espontaneamente a fim de diminuir a energia interna do material.

Na linha entre dois domínios a energia é minimizada com a formação de uma camada onde a orientação dos momentos variam gradualmente (CALLISTER, 2006). Esta camada é chamada de parede de domínio, ou parede de Bloch, como ilustra a Figura 11 a seguir.

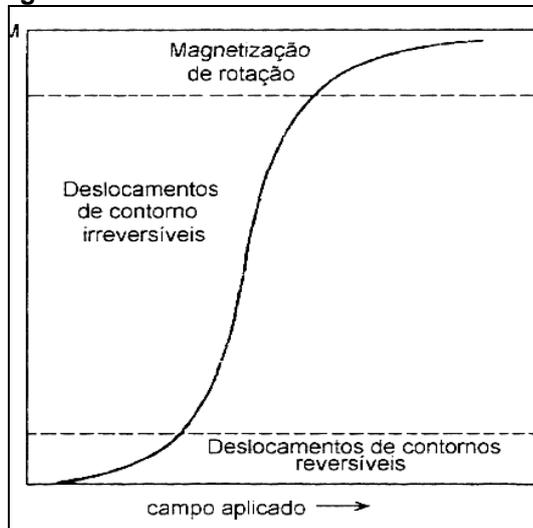
**Figura 11** - Representação de paredes de domínio

Fonte: (RANA *et al.*, 1996).

Ao passo que os domínios magnéticos possuem dimensões da ordem de micrômetros, milímetros ou mais, as paredes de domínios possuem dimensões tipicamente da ordem de 1 a 10 nm (RANA *et al.*, 1996).

A permeabilidade inicial é uma propriedade magnética extrínseca que tem sido reportada por vários pesquisadores (KITTEL, 2006). De acordo com as considerações desses pesquisadores a permeabilidade inicial deve aumentar com o tamanho de grão devido à diminuição da área superficial dos grãos com o aumento do tamanho dos mesmos, diminuindo assim a região de fronteira de grão (KITTEL, 2006).

A Figura 12 demonstra o detalhamento da primeira fase do processo de magnetização.

**Figura 12** - Detalhamento do ciclo de histerese

Fonte: (KITTEL, 2006).

Uma compreensão mais aprofundada desta primeira etapa demonstra que para pequenos valores de campo, o aumento inicial da magnetização deve-se ao deslocamento reversível da parede de domínio, ou seja, até este ponto o material não apresentaria histerese. Com o aumento maior do campo, a magnetização cresce em razão do deslocamento das paredes, porém estes deslocamentos tornam-se irreversíveis devido às imperfeições no material. Finalmente, com valores mais elevados de campo, ocorre a rotação de domínios até a saturação completa da magnetização em todo material.

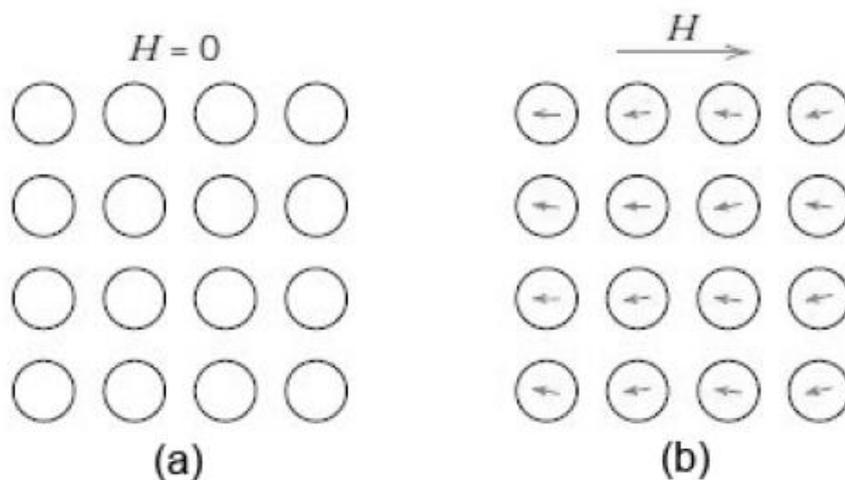
### **3.3 Tipos de comportamento magnético**

Todos os materiais exibem características magnéticas, mas somente quando estão na presença de um campo magnético externo é que podemos classificá-los de acordo com os tipos de interação e alinhamento entre os seus momentos de dipolo magnéticos (CALLISTER, 2006). Os materiais magnéticos são comumente classificados em cinco categorias dependendo da origem microscópica de sua magnetização e das interações internas: Diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos ferrimagnéticos e antiferromagnéticos (CALLISTER, 2006).

#### **3.3.1 Materiais diamagnéticos**

Não tem dipolos magnéticos permanentes, os átomos em um campo magnético nulo não possuem magnetização Figura 13a, porém, na presença de um campo magnético externo, alinham-se no sentido oposto ao campo aplicado Figura 13b (CALLISTER, 2006). Materiais diamagnéticos apresentam valores reduzidos e negativos de susceptibilidade magnética:  $10^{-5} < -\chi < 10^{-6}$ .

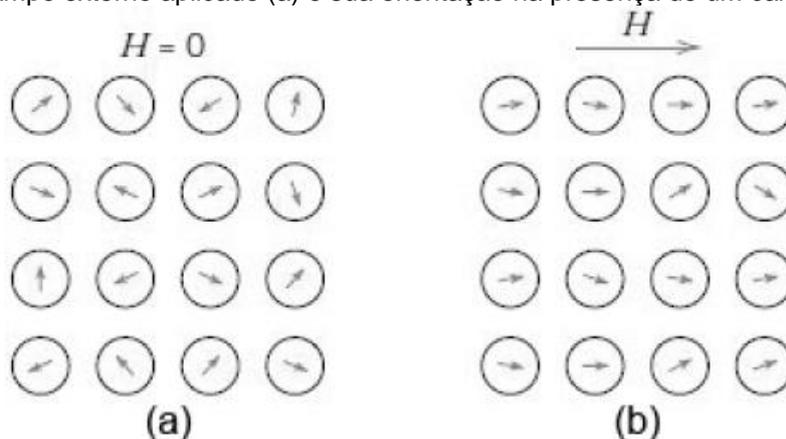
**Figura 13** - Ausência de dipolos magnéticos permanentes (a) e orientação dipolos magnéticos criados por um campo magnético em um material diamagnético (b)



### 3.3.2 Materiais paramagnéticos

Possui dipolos magnéticos permanentes, mas não possuem magnetização, isto é, os dipolos adjacentes não interagem entre si e estão orientados ao acaso, Figura 14a.

**Figura 14** - Orientação aleatória dos dipolos magnéticos de um material paramagnético sem um campo externo aplicado (a) e sua orientação na presença de um campo (b)

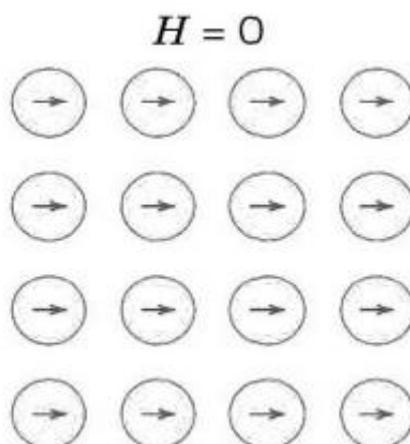


Na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado Figura 14b, apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética:  $10^{-3} < \chi < 10^{-5}$ .

### 3.3.3 Materiais ferromagnéticos

Possui dipolos magnéticos permanentes que interagem entre si, com alinhamento paralelo, Figura 15. A magnetização desaparece numa determinada temperatura, chamada temperatura de Curie<sup>1</sup>, onde os momentos de dipolo magnético estão aleatoriamente alinhados. Estes materiais apresentam valores altos e positivos de susceptibilidade magnética;  $10^{-2} < \chi < 10^6$ .

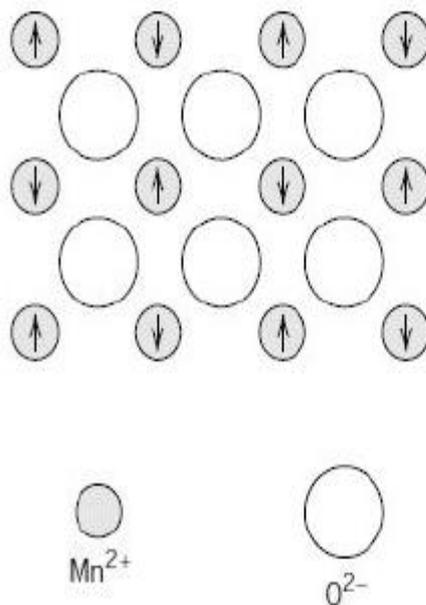
**Figura 15** - Em um material ferromagnético há dipolos magnéticos mesmo sem um campo externo aplicado. Os momentos de dipolos magnéticos estão alinhados em um mesmo sentido



### 3.3.4 Materiais antiferromagnéticos

Possuem momentos de dipolo permanentes mas não tem magnetização resultante devido ao alinhamento antiparalelo dos momentos de dipolo, Figura 16. Os momentos de dipolo só desaparecem na temperatura de Néel. Na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética:  $0 < \chi < 10^{-2}$ .

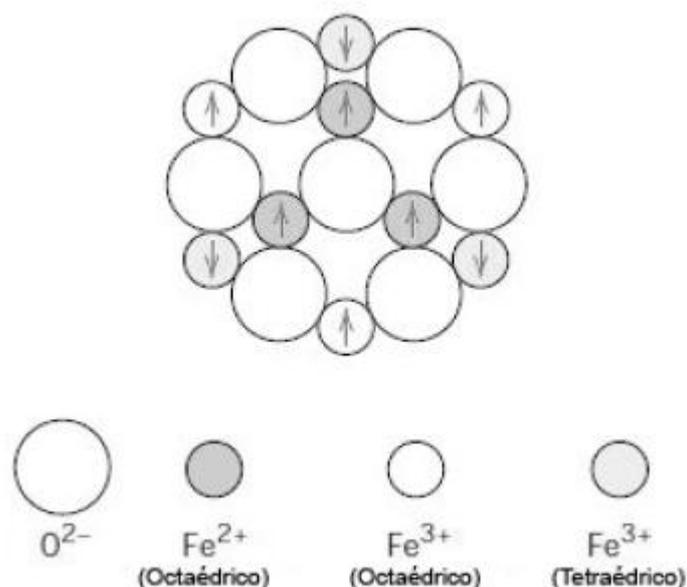
**Figura 16** - Representação esquemática mostrando do alinhamento antiparalelo dos spins dos  $Mn^{2+}$



### 3.3.5 Materiais ferrimagnéticos

Compostos constituídos por íons distintos que possui momentos de dipolos permanentes e com alinhamento antiparalelo e desigual, Figura 17. Na presença de um campo magnético externo alinham – se na direção e sentido do campo aplicado, desaparecendo na temperatura de Curie, apresenta valores altos e positivos de susceptibilidade magnética  $10^{-2} < x < 10^6$ .

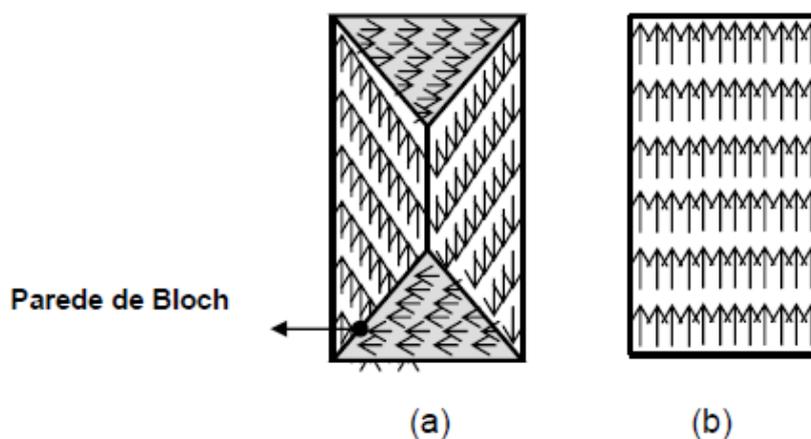
**Figura 17** - Diagrama esquemático mostrando a configuração do momento magnético de spin para íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  no  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



### 3.3.6 Superparamagnetismo

A forma pela qual um sólido composto por um grande número de momentos magnéticos reduz a energia magnética no espaço em torno do material é formar domínios magnéticos nas direções de fácil magnetização, de modo que a soma dos momentos dos domínios seja essencialmente zero. Embora dois domínios vizinhos tenham orientações diferentes, os momentos magnéticos em cada domínio são paralelos por causa da interação de troca. A competição entre a energia de troca e a energia de anisotropia magnetocristalina determina a espessura das regiões de transição entre os domínios, conhecidas como paredes de Bloch. Se o tamanho das partículas é menor ou da mesma ordem que a espessura das paredes de Bloch, a configuração energeticamente mais favorável é um arranjo no qual todos os momentos magnéticos da amostra estão paralelos, conhecido como monodomínio. A figura a seguir mostra uma partícula que contém vários domínios Figura 17 (a) e uma partícula que contém um único domínio Figura 17 (b).

**Figura 17B** - Partículas multidomínio e monodomínio. (a) Partícula multidomínio; (b) Partícula monodomínio



Em 1949, Louis Néel (NÉEL, 1949) mostrou que partículas magnéticas extremamente pequenas podem apresentar um estado magnético peculiar. Este estado, chamado mais tarde de superparamagnetismo, pode ser descrito de modo bastante simples. Uma partícula monodomínio está magnetizada uniformemente, com todos os spins paralelos. A energia de anisotropia necessária para manter o momento magnético alinhado em uma direção determinada é expressa pela equação:

$$E(\theta) = E_B f(\theta) \quad (06)$$

onde  $E_B$  é a barreira de energia que separa duas direções de fácil magnetização e  $f(\theta)$  é uma função do ângulo entre os eixos de anisotropia e magnetização. No caso de partículas de dimensões nanométricas, essa energia é relativamente pequena e pode ser comparável à energia térmica, dada por:

$$E_T = K_B T_a \quad (07)$$

onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $T_a$  é a temperatura absoluta. Nesse caso, o momento magnético da partícula como um todo sofre os efeitos da agitação térmica. O efeito dessa agitação sobre as propriedades magnéticas da partícula depende do tempo de medida. Se o tempo característico de uma medida é muito

maior que o tempo de relaxação do sistema, que é função da temperatura e do volume das partículas, o sistema se encontra no estado superparamagnético e a agitação térmica faz com que os momentos magnéticos não tenham uma orientação preferencial. Se, por outro lado, o tempo da medida é muito menor que o tempo de relaxação, os momentos magnéticos das partículas se mantêm paralelos durante o período de observação. A temperatura que separa os dois regimes é chamada de temperatura crítica de desbloqueio.

### 3.4 Temperatura de Curie

Pierre de Curie (1859-1906) descobriu que a magnetização espontânea desaparece a partir de uma temperatura crítica. Esta temperatura crítica em que um material ferromagnético ou ferrimagnético perde a sua magnetização ficou conhecida como temperatura de Curie,  $T_c$  (KITTEL, 1978). A temperatura influencia as características magnéticas dos materiais, um aumento na temperatura de um sólido resulta em um aumento na magnitude das vibrações térmicas dos átomos, o maior movimento térmico dos átomos torna aleatórias as direções de quaisquer momentos que possam estar alinhados. Isso resulta em uma diminuição na magnetização de saturação tanto para os materiais ferromagnéticos quanto para os materiais ferrimagnéticos. A saturação magnética máxima ocorre na temperatura de 0 K, onde as vibrações térmicas são mínimas. Com o aumento da temperatura, a magnetização de saturação diminui gradualmente, até ser nula em  $T_c$ . A partir desta temperatura o material tem um comportamento paramagnético. Uma boa aproximação para a se obter a temperatura de Curie de materiais ferrimagnéticos é dada pela equação de Curie-Weiss (CALLISTER, 2002):

$$\chi = \frac{C}{T + (C/\chi_0)} \quad (08)$$

Onde  $\chi$  é a suscetibilidade do material,  $C$  é a constante de Curie do material,  $T$  temperatura e  $\chi_0$  é uma constante de que depende das interações entre os sítos cristalinos.

## CAPÍTULO 4

# TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

## 4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.1 Método Rietveld

Método de Rietveld é amplamente reconhecido na análise estrutural de quase todos os materiais cristalinos, e nos últimos anos tem se firmado como uma ferramenta para análise quantitativa de fases (KUMAR *et al.*, 2013).

Esta técnica propõe obter valores refinados para os parâmetros da estrutura cristalina de um material a partir de dados coletados na difração, ou seja, compara um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a cela unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para a definição das intensidades, uma função analítica variado com o ângulo de Bragg para descrever a forma e a largura dos picos, e intensidade da radiação do fundo. Este padrão calculado é então comparado ao padrão observado ponto a ponto e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados (KUMAR *et al.*, 2013).

Este método pode-se aplicar na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de cela e estudos estruturais como:

- ✓ Determinação de tamanho de cristalitos;
- ✓ Distribuição de cátions;
- ✓ Incorporação de átomos e formação de vacâncias;
- ✓ Posições atômicas e posições de ocupação.

A principal vantagem deste método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, sem grande consumo de tempo, de pessoal e de equipamento, além de eliminar a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação de intensidades de picos. A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de aberrações sistemáticas em decorrência da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raio X.

Os programas utilizados para o tratamento matemático por Rietveld disponíveis no mercado são, entre outros, Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan, Maud, etc. Nesta dissertação o programa utilizado foi o Maud versão 2.33.

Neste trabalho, o programa Maud, na versão 2.33, foi utilizado para análise de refinamento Rietveld. O programa foi desenvolvido por pesquisadores da Universidade da Califórnia em Berkeley e pode ser baixado gratuitamente no *site* <<http://www.ing.unitn.it/~maud/>>. Na literatura, encontram-se vários artigos científicos publicados utilizando este programa no estudo do refinamento de dados da difração de raios-X (LONARDELI *et al.*, 2005; ISCHIA *et al.*, 2005; XIE *et al.*, 2004).

O Maud utiliza os parâmetros “sig” e “Rw” como referência ao grau de ajuste do padrão utilizado aos resultados experimentais da difração de raios-X da amostra. Segundo especificações do programa, ao fim do processo de refinamento, estes parâmetros devem apresentar valores característicos para que o processo seja considerado aceito. O valor do parâmetro de “sig” deve estar entre 1 e 2 sendo tanto melhor quanto mais próximo de 1.

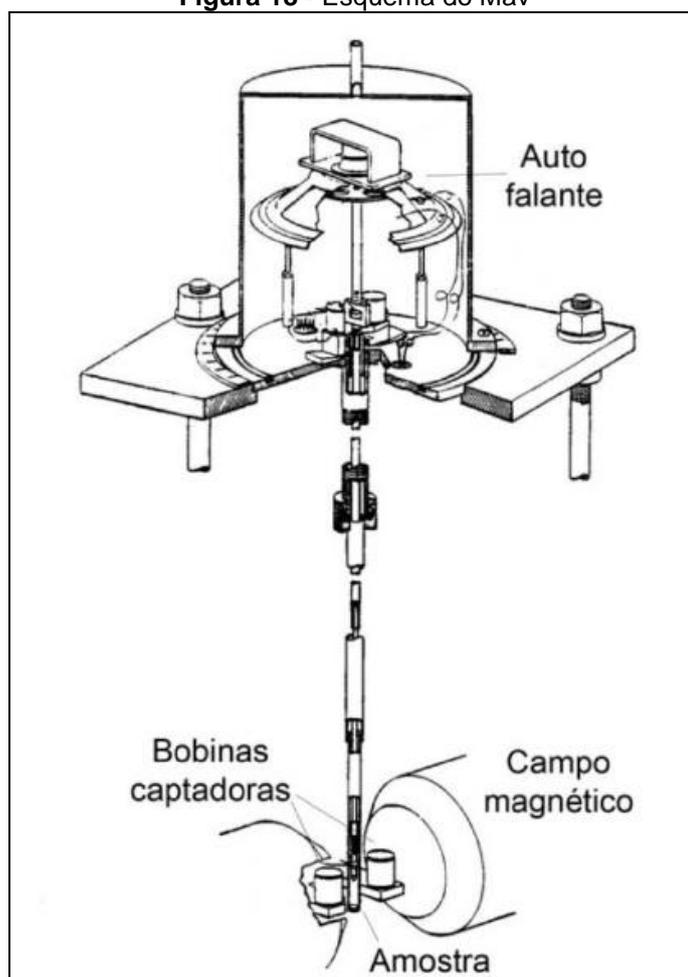
O parâmetro “Rw” deve assumir valores entre 10 e 20 sendo melhores resultados aqueles que mais se aproximem de 10. No intuito de se obter os melhores resultados, o programa (Maud) permite que se altere a distribuição dos cátions na rede do padrão utilizado, a fim de que esta distribuição mais se aproxime da distribuição da amostra refinada. Este procedimento permite que possa se estimar a distribuição dos cátions na rede cristalográfica da amostra.

## **4.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)**

O magnetômetro de amostra vibrante (MAV), desenvolvido inicialmente por Foner (1959), é um equipamento utilizado para medir magnetização de uma dada amostra, utilizando como princípio de funcionamento a Lei de Faraday. O ciclo de histerese magnético obtido com o magnetômetro tem uma importância fundamental na caracterização de materiais magnéticos, pois através dele é possível medir o campo coercivo, a remanência e a magnetização de saturação dessas misturas. O MAV é um dos tipos de magnetômetro mais usados nos laboratórios de pesquisas e caracteriza-se pelo seu bom desempenho, baixo custo e de fácil funcionamento (LIMA, 2011).

A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo é aplicado na direção de vibração. A outra extremidade da haste é fixada a um alto falante. Para o sinal de vibração que alimenta o alto falante usa-se uma senoide de amplitude 2 V com frequência de 70 Hz. Nas bobinas ocorre à variação, estas estão recebendo o campo fixo, como na figura 18.

**Figura 18 - Esquema do Mav**



Fonte: (LIMA, 2011).

Quando a amostra vibra e passa pelas bobinas, elas param de receber o campo já existente, e, então ocorre à variação do campo. Tendo em vista que, para obter a voltagem, tem que possuir a variação do campo. A voltagem que é induzida nas bobinas, vai diretamente para o "lock-in". Este sinal será proporcional ao movimento, amplitude e frequência de vibração.

A magnitude do sinal induzido pela amostra nas bobinas captadoras depende somente de suas propriedades magnéticas. O potencial induzido (voltagem) do amplificador “*lock-in*” e o campo magnético aplicado a partir de um gaussímetro vão para um computador. O gaussímetro trabalha de acordo com o efeito Hall. A partir da aquisição dos dados armazenados no computador obtêm-se o gráfico do momento magnético da amostra em função de H.

A calibração do sistema pode ser feita usando um material magnético que tenha a temperatura crítica acima da temperatura ambiente, tal como, Co, Fe e Ni (SAMPAIO *et al.*, 2000).

Para que fossem obtidas as curvas histerese das amostras estudadas neste trabalho, utilizou-se como material de calibração o Ni. A calibração permite que seja feita a conversão do sinal medido em volts para magnetização em  $\text{Am}^2/\text{Kg}$ . Para o MAV, vale a pena destacar dois detalhes (SAMPAIO *et al.*, 2000): um deles é que a medida de magnetização feita com o deslocamento da amostra permite eliminar outras contribuições que não as oriundas da amostra; o segundo é que a medida é realizada com o auxílio de detecção síncrona com o uso de um amplificador “*lock-in*”, o que proporciona um grande aumento de sensibilidade.

O MAV descrito neste trabalho foi desenvolvido com autonomia de medir  $M \times T$  em um intervalo de temperatura de 77 a 650 K em campos magnéticos de até 15kOe. Além disso, o ciclo de histerese pode ser traçado em campos de -15 a 15 kOe na mesma região de temperatura. O MAV foi montado e desenvolvido no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) do Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE) da UFRN. Desta forma, é um sistema de baixo custo, mas com a mesma qualidade de medidas feitas por equipamentos comerciais similares. A figura 19 mostra um diagrama de MAV.

**Figura 19 - Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)**



Fonte: Dados da pesquisa.

### 4.3 Área de superfície de BET

Para a determinação da área superficial, foi empregado o método de adsorção de nitrogênio a 77K desenvolvido por Brauner, Emmett e Teller (BET). A partir de isotermas de adsorção de fases sobre os pós ou materiais cerâmicos, podem-se obter as características das suas texturas. Estas medidas compreendem o conjunto de informações que define a morfologia do pó, que são o tamanho dos poros e a área de superfície específica. Todos os pós foram analisados em um equipamento microporosímetro ASAP 2010 da Micromeritics, interfaciado a um microcomputador, ilustrado na Figura 20, após tratamento térmico prévio das amostras a 120 °C .

**Figura 20 - Microporosímetro ASAP 2010 da UFPB**



Fonte: Dados da pesquisa.

Esta técnica foi usada para determinar o tamanho médio da partícula por meio da seguinte equação:

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

onde:

DBET → Diâmetro esférico equivalente (nm)

Dt → Densidade teórica (g/cm<sup>3</sup>)

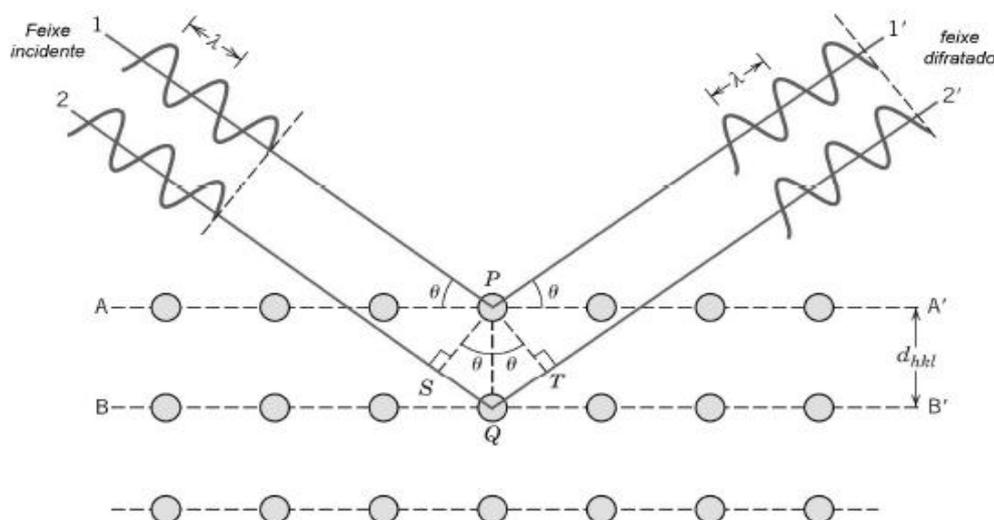
SBET → Área superficial (m<sup>2</sup>/g)

#### 4.4 Difractometria de Raios-X

A difração de raio-X (DRX) representa o fenômeno de interação entre radiação incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionando ao espalhamento coerente (CALISTER, 2006). É tradicionalmente usado para análises qualitativas e quantitativas e estruturas cristalinas.

Um feixe de raio-X incide sobre planos cristalinos, cuja distância interplanar é  $d_{hkl}$  e o ângulo de incidência é o teta figura 21. Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Se a diferença entre comprimentos de onda for um numero inteiro, haverá superposição construtiva, um feixe de raios-X será observado, caso contrário haverá superposição destrutiva não se observando raios-X (CALISTER, 2006).

Figura 21 - Difração de um feixe de raios-X em um cristal



Este fenômeno é representado pela equação 6 conhecida como lei de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (10)$$

A lei de Bragg relaciona o ângulo do feixe difratado, e o comprimento de onda  $\lambda$  do feixe de raio-X incidente e da distância interplanar  $d_{hkl}$  figura 21.

A partir dos difratogramas de raio-X pode-se verificar se houve formação de ferritas e também calcular o tamanho medio dos cristallitos a partir do pico mais intenso utilizando a equação de Scherrer (CULLITY, 1972).

$$d_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (11)$$

Onde:

$d_{hkl}$  -- é o diâmetro médio dos cristallitos admitindo forma esférica,

$\lambda$  -- o comprimento de onda do raio-X,

$\theta$  -- é o ângulo do pico de difração

$\beta$  -- fator de correção de Warren

Para determinar o tamanho do cristallito, as fases presentes dos pós preparados pela combustão, foi usado um difratômetro de raios X Shimadzu XRD 6000, com uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  de 1,5418 Å, com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA ilustrado na figura 22.

**Figura 22** - Difratômetro de raios X Shimadzu XRD 6000



Sistema de filtragem: Monocromador secundário de grafite curvo. Os difratogramas foram obtidos na faixa de  $2\theta$  de 20 a 60 graus em modo contínuo a  $2^\circ/\text{min}$ . O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir do alargamento de raios-X ( $d_{311}$ ), através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão) usando-se a equação de Scherrer (PEELAMEDU *et al.*, 2003).

## CAPÍTULO 5

### MATERIAIS E MÉTODOS

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Materiais

A Tabela 3 mostra os reagentes usados para obtenção dos pós das ferritas do sistema  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  onde  $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  e  $1,0$  e sintetizados neste trabalho. Todos os nitratos utilizados como fontes de íons metálicos do sistema apresentam alto grau de pureza.

**Tabela 3** - Reagentes químicos utilizados para síntese das ferritas

Reagente Químico	Fórmula Química	Pureza	Fornecedor
Nitrato de Níquel Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	ENCIBRA
Nitrato de Ferro Nonohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	VETEC
Nitrato de Cobre Hexahidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	VETEC
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	PA	VETEC

Fonte: Dados da pesquisa.

### 5.2 Preparação dos pós por reação de combustão

Os sais descritos na tabela 3 foram utilizados como reagentes precursores (oxidantes) e ureia como agente redutor pelo método de combustão. Para preparação de ferritas  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  foram utilizados os nitratos de ferro de níquel e de cobre, sendo níquel para  $X = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  e o de cobre para  $X = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, e 1,0$  nas suas devidas proporções estequiométricas. Para se obter 5g da ferrita com um rendimento entre 60 à 70% foi feito uma estequiometria simples. Pegando como exemplo as reações da amostra  $\text{Cu}_{0,0}$  e  $\text{Cu}_{0,2}$  veja os valores dos reagentes para a obtenção das 5g na tabela 4.

**Tabela 4** - Valores dos reagentes para a obtenção das 5g

✓ Para x=0		
$1\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6,6\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NiFe}_2\text{O}_{4(s)} + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$		
sais	Massas molares	Massa necessária
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	290,81	6,2038
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	404,00	17,2370
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,049	8,4547
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	234,379	////////////////////////////////////
✓ Para x=0,2		
$0,8\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0,2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6,6\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_{4(s)} + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$		
sais	Massas molares	Massa necessária
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	290,81	4,9426
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	241,60	1,0266
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	404,00	17,1594
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,049	8,4199
$\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	235,349	////////////////////////////////////

**Fonte:** Dados da pesquisa.

Portanto os reagentes após serem pesados em uma balança analítica Tecnal P236-SP, foram misturados em uma capsula de sílica vítrea com água suficiente para homogeneização, esta foi levada a uma placa aquecedora em um capela devido a liberação dos gases figura 23 e 24.

Os produtos resultantes da síntese apresentaram-se na forma de uma estrutura de flocos poroso, de coloração marrom para X=0,0 e com o incremento do cobre X= 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 foi ficando mais acinzentado. Estes foram levados a mufla previamente aquecida a 500°C por dez minutos para a volatilização de alguma matéria orgânica que ainda permanecesse presente como produto da reação. Então ao sair da mufla o pó é desaglomerado em um almofariz e pistilo preferencialmente de vidro, e levado a uma peneira de Tyler mesh de 325, e depois levado para as possíveis caracterizações.

**Figura 23** - Chama da reação de combustão para o sistema  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$



Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 24** - Chama da reação de combustão para o sistema  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

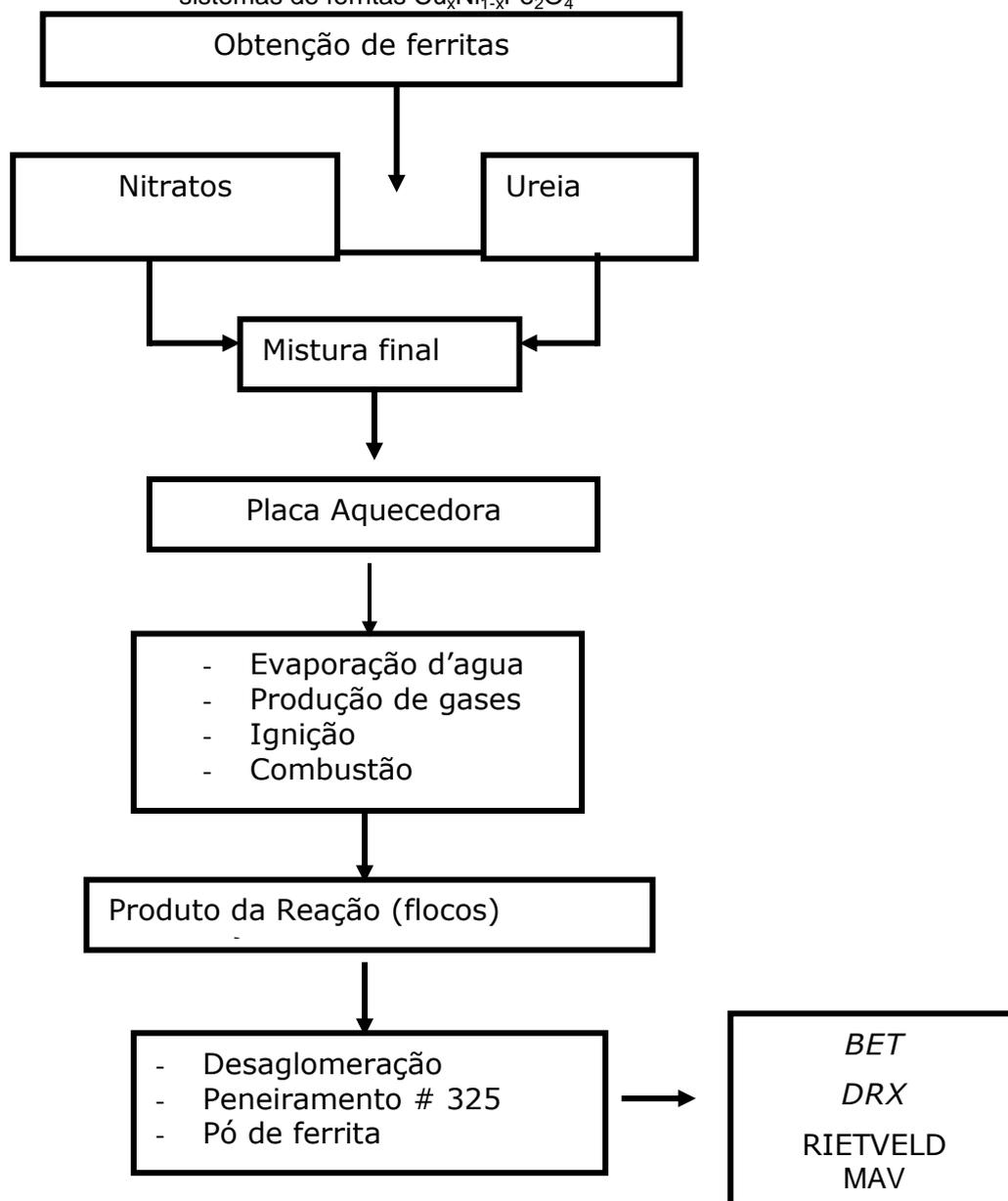


Fonte: Dados da pesquisa.

### 5.3 Método

A Figura 25 apresenta o fluxograma da metodologia empregada na obtenção das ferritas do sistema  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

**Figura 25** - Fluxograma da metodologia para a obtenção e caracterização dos sistemas de ferritas  $Cu_xNi_{1-x}Fe_2O_4$



## CAPÍTULO 6

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Área de Superfície de BET ( $S_{BET}$ ) e Adsorção de $N_2$

A Tabela 5 demonstra a variação da área superficial de BET em relação à variação do conteúdo de  $Cu^{2+}$  para as amostras estudadas.

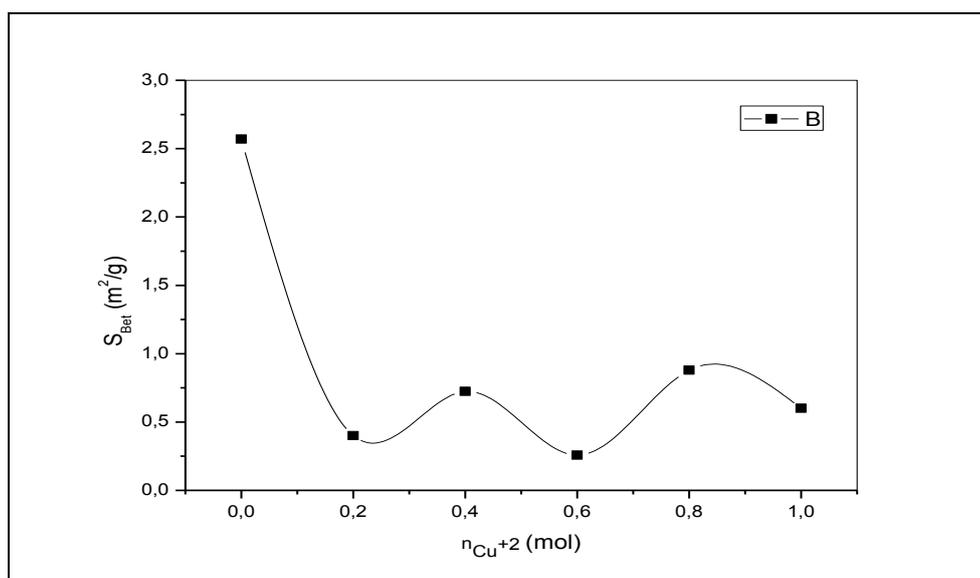
**Tabela 5** - Valores de área superficial de BET ( $S_{BET}$ ) obtidas por adsorção de  $N_2$  a 77K para as amostras

Amostras	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )
Cu0,0	2,570
Cu0,2	0,400
Cu0,4	0,725
Cu0,6	0,257
Cu0,8	0,880
Cu1,0	0,600

**Fonte:** Dados da pesquisa.

Observa-se na Tabela 5 que a amostra Cu0,0 apresenta área superficial destacadamente maior que as demais amostras. As amostras Cu0,2, Cu0,4, Cu0,6, Cu0,8 e Cu1,0 apresentam pequena variação nas áreas superficiais entre elas. Com base dados da Tabela 5 foi montado um gráfico demonstrado na Figura 26 a seguir.

**Figura 26** - Variação de  $S_{\text{BET}}$  em relação a conteúdo de  $\text{Cu}^{2+}$  em mol



**Fonte:** Dados da pesquisa.

Em sistemas cerâmicos, é bem conhecido que o cobre é um agente sinterizante, ou seja, apresenta propriedade de abaixamento da temperatura de sinterização dos pós (REZLESCU *et al.*, 2007). Esta propriedade pode justificar a diferença nas áreas superficiais entre a amostra que não contém cobre ( $\text{Cu}0,0$ ) e as amostras que apresentam íons  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu}0,2$ ,  $\text{Cu}0,4$  e  $\text{Cu}0,6$ ). Observa-se ainda que após a incremento de cobre no sistema não houve variação significativa de área superficial entre as amostras  $\text{Cu}0,2$  a  $\text{Cu}0,6$  que representam a fase espinélio cúbica. Neste caso, o aumento do teor de cobre nas amostras do sistema cúbico, não teve influência significativa no crescimento de partícula no processo de síntese por reação de combustão (WONG ; BADRI, 2012).

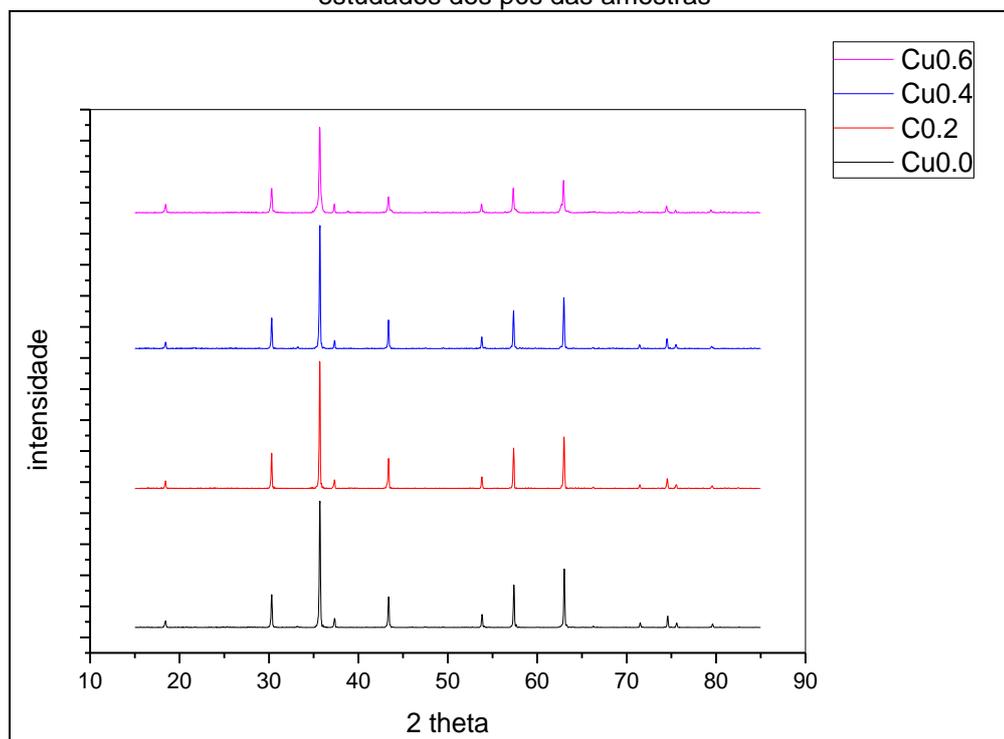
As amostras  $\text{Cu}0,8$  e  $\text{Cu}1,0$ , que representam o sistema tetragonal, apresentam comportamento semelhante às amostras cúbicas que contêm cobre. Desta forma observa-se que o poder sinterizante do cobre em amostras cerâmicas não depende de forma significativa do sistema cristalino em se tratando das fases cúbicas e tetragonais.

### 6.1.1 A cristalinidade das amostras

A difratometria de raios X é uma técnica de avaliação de longo alcance, sendo um método essencial para a identificação de fases cristalinas presentes no sólido. A Figura 27 apresenta o difratograma de raios X para a ferrita  $\text{Cu}_{0,0}$ ,  $\text{Cu}_{0,2}$ ,  $\text{Cu}_{0,4}$ ,  $\text{Cu}_{0,6}$  pura, cujos planos foram indexados de acordo com carta cristalográfica JCPDS 054-0964. E a figura 28 apresenta o difratograma de raio X para a ferrita  $\text{Cu}_{0,8}$  e  $\text{Cu}_{1,0}$  indexadas de acordo com a carta cristalográfica JCPDS 034-0425.

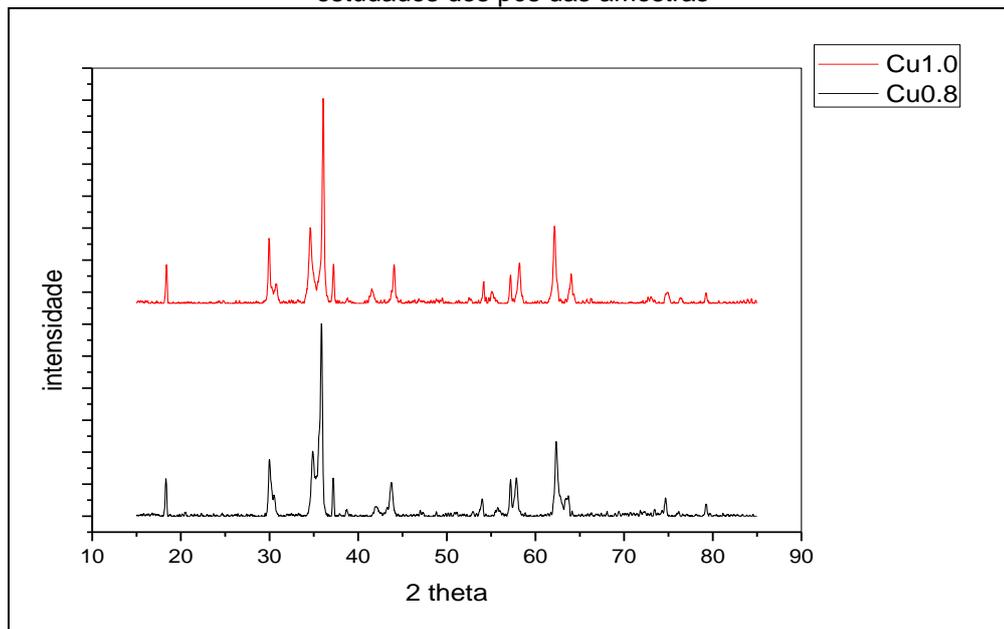
De acordo com estes dados observa-se a formação da ferrita cúbica para a figura 27 de boa cristalinidade e sem a presença de fases interferentes. Na figura 28 observa-se a formação da ferrita de fase tetragonal com pequena contribuição da fase cúbica.

**Figura 27** - Dados de difração de raios X referente ao sistema de ferritas cúbicas estudados dos pós das amostras



**Fonte:** Dados da pesquisa.

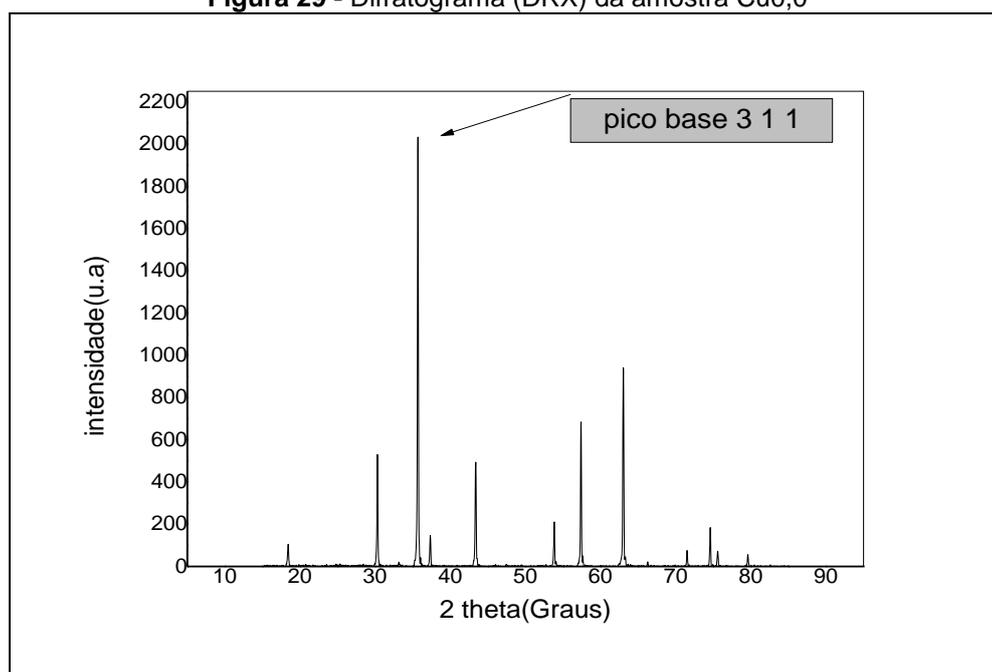
**Figura 28** - Dados de difração de raios X referente ao sistema de ferritas tetragonais estudados dos pós das amostras



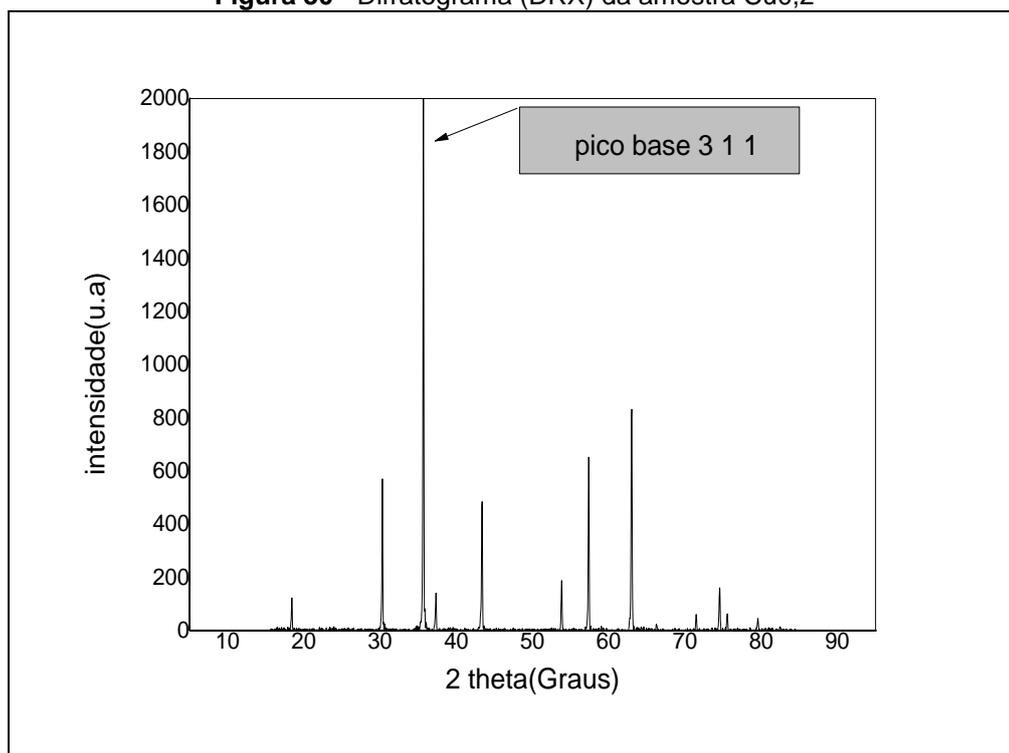
**Fonte:** Dados da pesquisa.

A cristalinidade de amostras cristalinas pode ser observada através da intensidade do pico base na figura 29 de difração de cada sistema. Quanto mais intenso este pico maior o grau de cristalinidade da amostra.

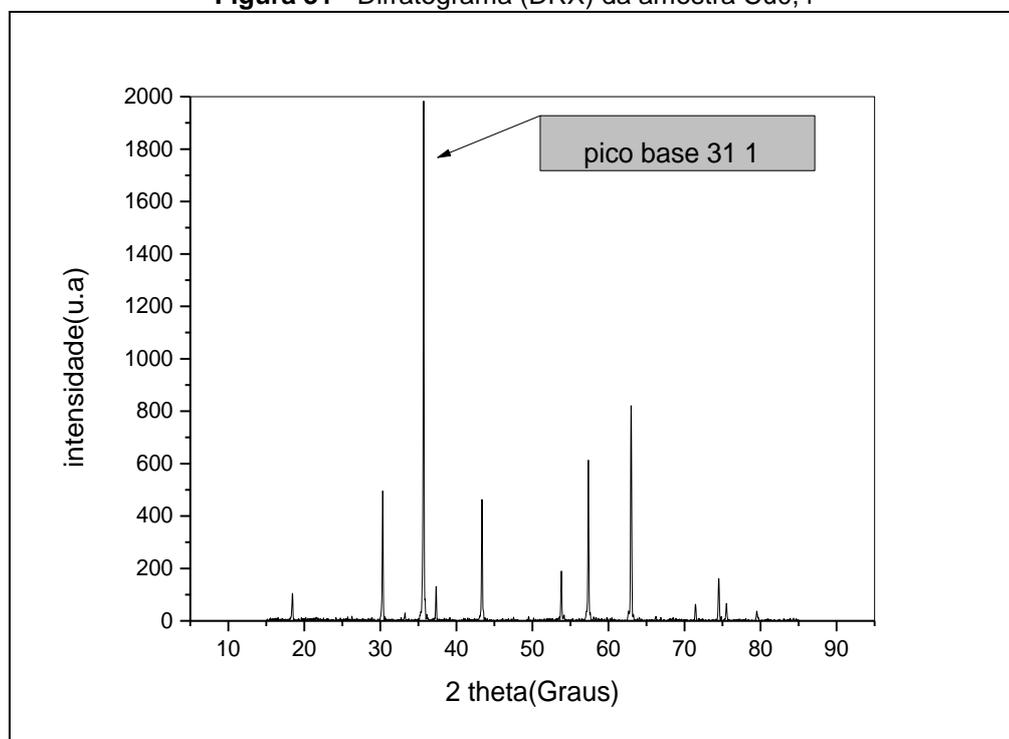
**Figura 29** - Difratoograma (DRX) da amostra Cu0,0



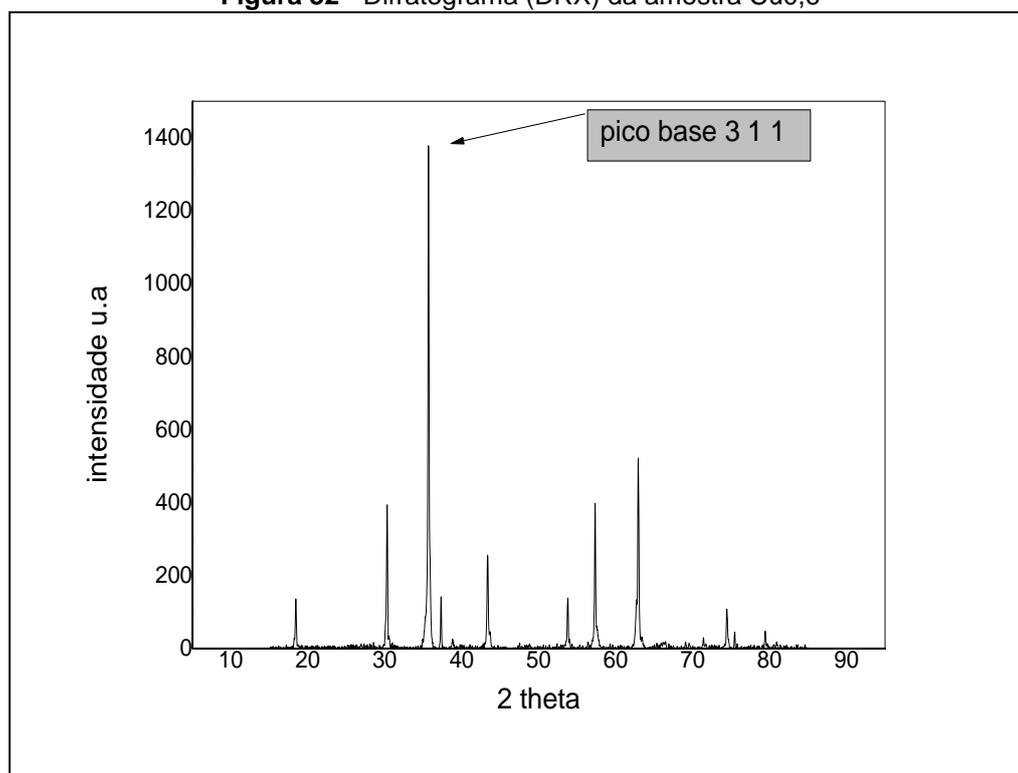
**Fonte:** Dados da pesquisa.

**Figura 30 - Difratoograma (DRX) da amostra Cu<sub>0,2</sub>**

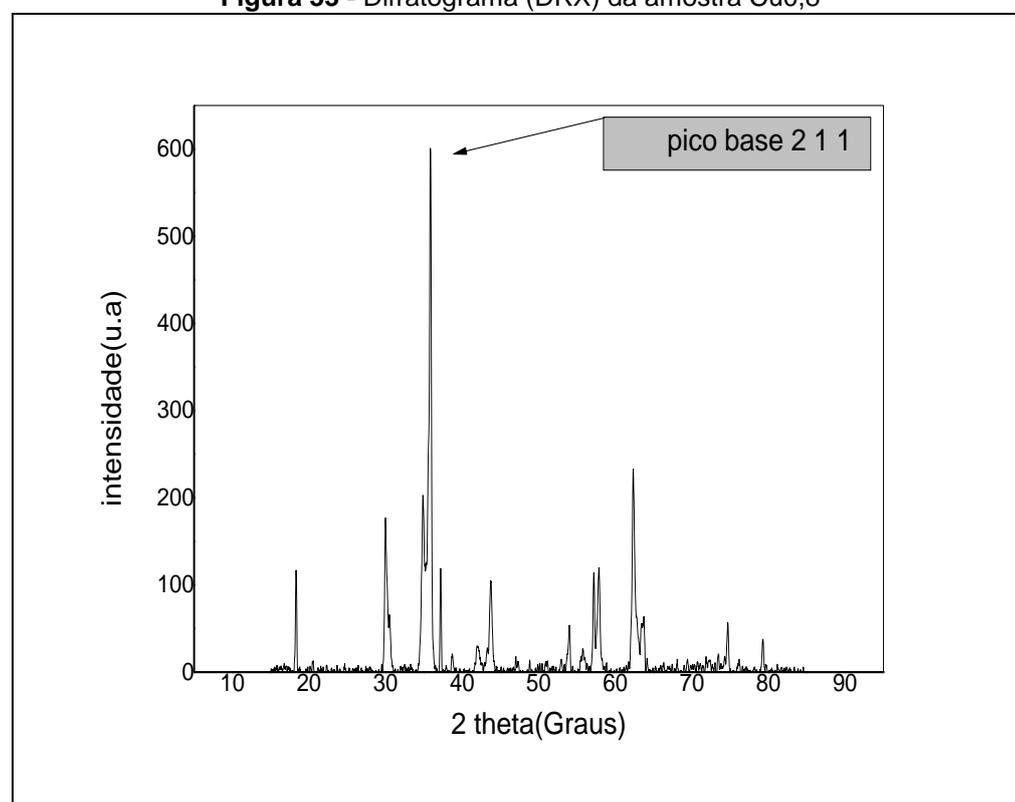
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 31 - Difratoograma (DRX) da amostra Cu<sub>0,4</sub>**

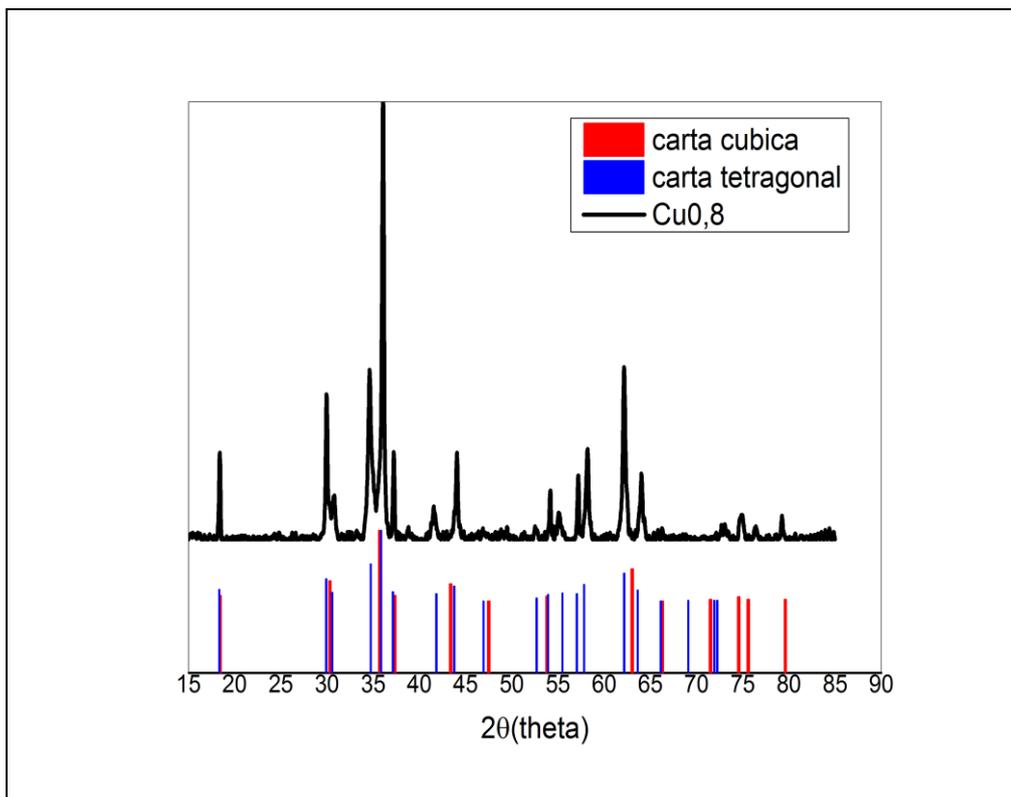
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 32 - Difratoograma (DRX) da amostra Cu<sub>0,6</sub>**

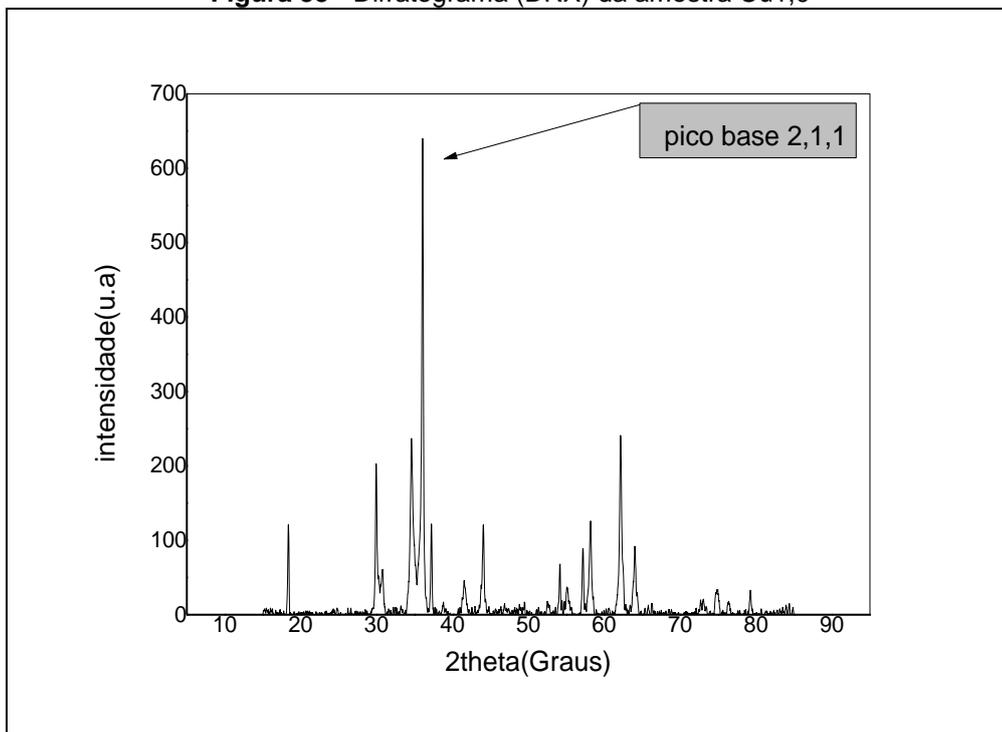
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 33 - Difratoograma (DRX) da amostra Cu<sub>0,8</sub>**

Fonte: Dados da pesquisa.

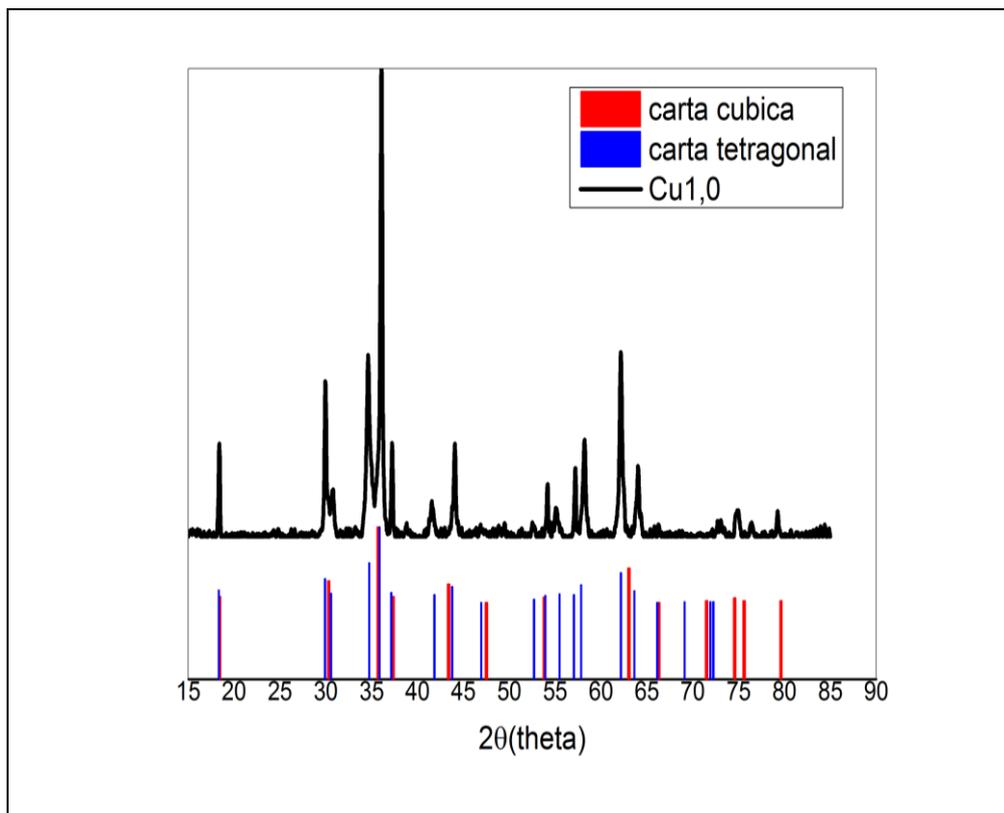
**Figura 34** - Difratoograma da amostra Cu 0,8 tetragonal indexada com a carta cúbica

Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 35** - Difratoograma (DRX) da amostra Cu1,0

Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 36** - Difratograma da amostra Cu1,0 tetragonal indexada com a carta cúbica



**Fonte:** Dados da pesquisa.

Com base nos gráficos das Figuras (29, 30, 31, 32, 33, 34, 35) foi montada a Tabela 6 que mostra as intensidades dos picos bases das amostras sintetizadas neste trabalho.

**Tabela 6** - Variação da cristalinidade com o conteúdo em mol Cu<sup>2+</sup> nas amostras

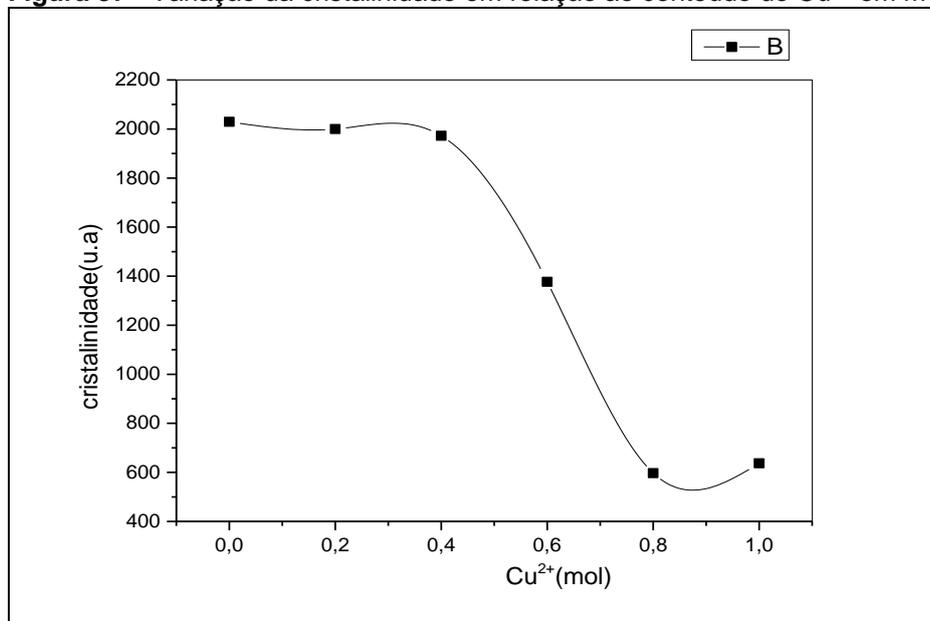
<b>Amostras</b>	<b>Cristalinidade (Ua)</b>
Cu 0.0	2029
Cu 0.2	2000
Cu 0.4	1972
Cu 0.6	1377
Cu 0.8	601
Cu 1.0	637

**Fonte:** Dados da pesquisa.

Com base na Tabela 6 foi montado um gráfico ilustrado na Figura 37 que demonstra a variação da cristalinidade das amostras, expressa em termos da intensidade do pico mais intenso (pico base) em relação ao conteúdo de cobre.

De forma geral, pode-se dizer que, para um mesmo sistema cristalino, a intensidade do pico base no difratograma de raios-X esta relacionada primariamente com dois fatores: o teor da fase na amostra e a ordem de longo alcance da estrutura cristalina das partículas, nota-se que a transição de Fase começa a partir da amostra Cu0,6 devido ao aumento significativo do cobre, diminuindo mais ainda na amostra Cu0,8 e Cu1,0 confirmando a mudança de fase.

**Figura 37** - Variação da cristalinidade em relação ao conteúdo de  $\text{Cu}^{2+}$  em mol



**Fonte:** Dados da pesquisa.

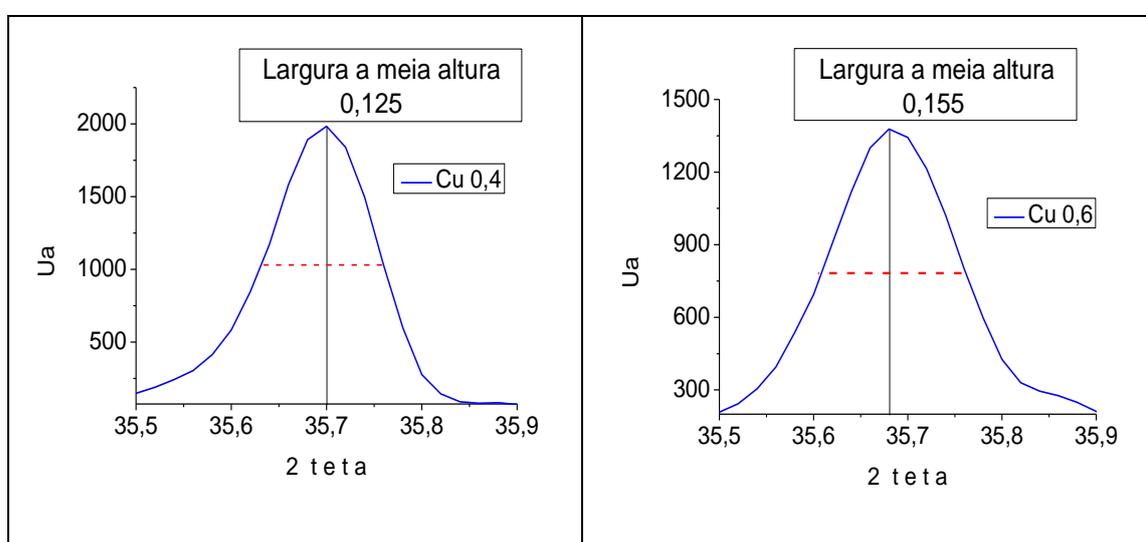
A Figura 37 mostra que as três primeiras amostras Cu0,0, Cu0,2 e Cu0,4 apresentam cristalinidades bastante semelhantes. Este comportamento mostra que a introdução do cobre no sistema, ainda em pequena quantidade, não afeta de forma relevante a estrutura cristalina das amostras e conseqüentemente a cristalinidade das mesmas.

A amostra Cu0,6 apresenta comportamento diferenciado das três primeiras amostras. Apesar do conteúdo de íon  $\text{Cu}^{2+}$  já se encontrar num patamar um tanto elevado, o difratograma de raios-X mostra que do ponto de vista de sistemas cristalinos esta amostra é caracterizada como espinélio cúbico. Porém a Figura 37

mostra que a cristalinidade da amostra, ainda cúbica, é destacadamente menor que a das três primeiras amostras, também cúbicas.

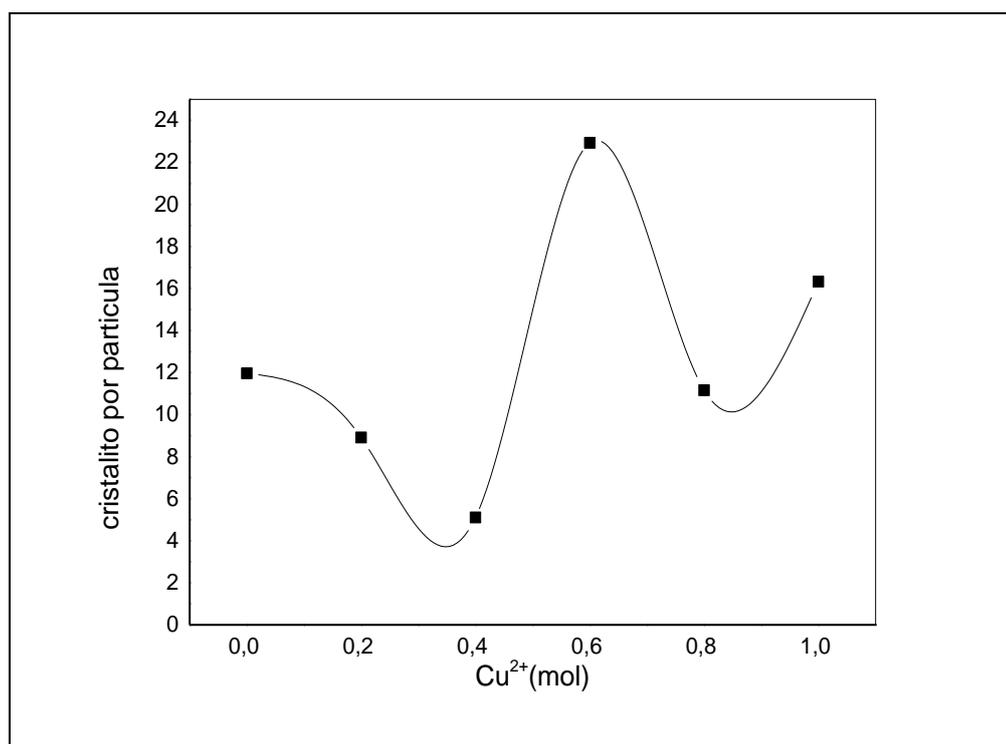
A Figura 38 apresenta uma análise detalhada do pico base (311) das amostras Cu<sub>0,4</sub> e Cu<sub>0,6</sub>. Observa-se na figura que a amostra Cu<sub>0,6</sub> apresenta largura a meia altura cerca de 20% maior que a amostra Cu<sub>0,4</sub> que, neste sentido, é bastante semelhante às duas primeiras. Isto é um indicativo de que o tamanho de cristalito desta amostra (Cu<sub>0,6</sub>) é bem menor quando comparado às amostras anteriores.

**Figura 38** - Detalhamento do pico base das amostras Cu<sub>0,4</sub> e Cu<sub>0,6</sub>



**Fonte:** Dados da pesquisa.

O gráfico da Figura 39 apresenta a relação entre o tamanho de cristalito obtido pela equação de Debye-Cherrer e o tamanho de partícula obtido a partir das análises de área superficial por adsorção de nitrogênio aplicando o método de BET. O gráfico cristalito/partícula x conteúdo de Cu<sup>2+</sup> apresentado na Figura 39, mostra que a amostra Cu<sub>0,6</sub> apresenta um valor destacadamente maior que as amostras anteriores Cu<sub>0,0</sub>, Cu<sub>0,2</sub> e Cu<sub>0,4</sub>.

**Figura 39** - Cristalito por partícula X conteúdo de  $\text{Cu}^{2+}$ 

**Fonte:** Dados da pesquisa.

Conforme o que foi mencionado no início da discussão do gráfico da cristalinidade, a intensidade dos picos no difratograma esta relaciona com a ordem de longo alcance da estrutura cristalina. Analisando o comportamento da amostra  $\text{Cu}_{0,6}$  por esta ótica, pode-se afirmar que amostras do mesmo sistema cristalino e de composição química semelhante podem apresentar intensidades de pico base (cristalinidade) proporcionais ao seu tamanho de cristalito.

Neste sentido E. Kumar e colaboradores mostraram em trabalho publicado sobre a ferrita de zinco que as intensidades dos picos base nos difratogramas, seguem uma proporcionalidade bastante linear com o tamanho de cristalito nas onze amostras investigadas (KUMAR; KAMZIN; PRAKASH, 2015).

Em resumo, pode-se justificar a queda brusca na cristalinidade da amostra  $\text{Cu}_{0,6}$ , quando comparadas às três anteriores, recorrendo-se ao tamanho de cristalito destacadamente menor que as amostras  $\text{Cu}_{0,0}$ ,  $\text{Cu}_{0,2}$  e  $\text{Cu}_{0,4}$ .

Os difratogramas de raios-X mostram claramente que as amostras  $\text{Cu}_{0,8}$  e  $\text{Cu}_{1,0}$  pertencem ao sistema cristalino tetragonal. Observa-se na Figura 39 que estas duas amostras apresentam cristalinidade bem menor quando comparadas as amostras do sistema espinélio cúbico. A mudança de sistema cristalino não permite

uma comparação direta entre as quatro amostras cúbicas Cu<sub>0,0</sub>, Cu<sub>0,2</sub>, Cu<sub>0,4</sub> e Cu<sub>0,6</sub> com as duas últimas amostras Cu<sub>0,8</sub> e Cu<sub>1,0</sub>, pois tanto a posição como a intensidade dos picos é característico de cada sistema cristalino.

De uma forma mais geral, pode-se dizer que teoricamente a intensidade  $I_n$  do n-ésimo pico difratado depende de alguns fatores, como mostra a equação “12”.

$$I_n \propto M_n L p_n |F_n|^2 \quad (12)$$

Onde  $M_n$  é o fator de multiplicidade de planos com o mesmo valor de espaçamento “d”,  $LP_n$  engloba os fatores de Lorentz e de polarização que estão relacionados com as propriedades das ondas de raios-X incidentes e refratadas e  $F_n$  é o fator de estrutura que abrange a influência da temperatura o fator espalhamento atômico e a distribuição e ocupação dos átomos nos sítios da célula unitária na estrutura cristalina.

Na Figura 39 as amostras Cu<sub>0,8</sub> e Cu<sub>1,0</sub> apresentam valores de cristalinidade acentuadamente menores que as amostras anteriores. Como já foi colocado anteriormente, estas duas últimas amostras pertencem ao sistema cristalino tetragonal enquanto as anteriores ao sistema cúbico.

O fator de estrutura (12) não pode ser negligenciado na interpretação dos resultados das amostras, embora sua análise deva ser mais importante no refinamento Rietveld onde a intensidade de todos os picos é relacionada com a distribuição dos átomos na rede cristalina. O último fator, o fator de multiplicidade dos planos cristalinos pode por si só explicar, de forma satisfatória, a discrepância existente entre os valores de cristalinidade entre as amostras dos sistemas cúbicos e tetragonais.

Para um cristal de simetria cúbica com parâmetro de rede “a”, como são as amostras Cu<sub>0,0</sub>; Cu<sub>0,2</sub>; Cu<sub>0,4</sub> e Cu<sub>0,6</sub>; as distâncias interplanares, responsáveis pelos picos no DRX, podem ser avaliadas através da equação 13.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (13)$$

Observa-se que as seis reflexões resultantes das permutações dos índices  $h, k, l$  fornecem o mesmo valor de  $d_{hkl}$ . Além disso, cada uma destas reflexões apresentam oito permutações de sinais, resultando em 48 reflexões contribuindo para o mesmo pico referente à família de planos cristalográficos.

Para sistemas tetragonais com parâmetro de rede “ $(a = b) \neq c$ ”, como são os sistemas Cu<sub>0,8</sub> e Cu<sub>1,0</sub>, as distâncias interplanares são avaliadas segundo a equação 14, como segue.

$$d_{hkl} = \frac{ac}{\sqrt{(h^2 + k^2)c^2 + a^2l^2}} \quad (14)$$

Fica claro pela equação 14. que a multiplicidade de planos que apresentam as mesmas distâncias interplanares é bem menor que no caso do sistema cúbico das amostras. Neste caso apenas os índices  $h$  e  $k$  são permutáveis para um mesmo valor de  $d_{hkl}$ . Disto decorrem duas consequências diretas: a primeira é que as intensidades dos picos, e em particular o pico base ao qual se reportam a cristalinidade, apresentam menor intensidade quando comparados a sistemas cúbicos.

Este fato é claramente observado no gráfico onde a intensidade do pico base (cristalinidade) das amostras Cu<sub>0,8</sub> e Cu<sub>1,0</sub>, pertencentes ao sistema tetragonal, são acentuadamente menores que os das amostras cúbicas representadas pelas amostras Cu<sub>0,0</sub>; Cu<sub>0,2</sub>; Cu<sub>0,4</sub> e Cu<sub>0,6</sub>. A segunda consequência da redução na simetria do sistema (cúbico → tetragonal) se refere à quantidade de picos que cada fase apresenta no difratograma de raios-X.

Comparando um difratograma de um sistema cúbico, como os das quatro primeiras amostras, com um difratograma do sistema tetragonal, como os das duas últimas amostras, percebe-se que o último apresenta uma quantidade de picos bem maior que os primeiros exatamente porque no primeiro a quantidade de planos (multiplicidade) que apresentam o mesmo distanciamento e consequentemente o mesmo valor de  $2\theta$  é bem maior que no caso das amostras do sistema tetragonal, como foi discutido na análise das equações 13 e 14. Este fato pode ser claramente verificado observando as figuras 29 da amostra Cu<sub>0,0</sub> e 35 da amostra Cu<sub>1,0</sub>.

### 6.1.2 Tamanho de cristalito

A Tabela 7 apresenta a variação do tamanho de cristalito ( $d$ ) com o conteúdo de  $\text{Cu}^{2+}$  nas amostras.

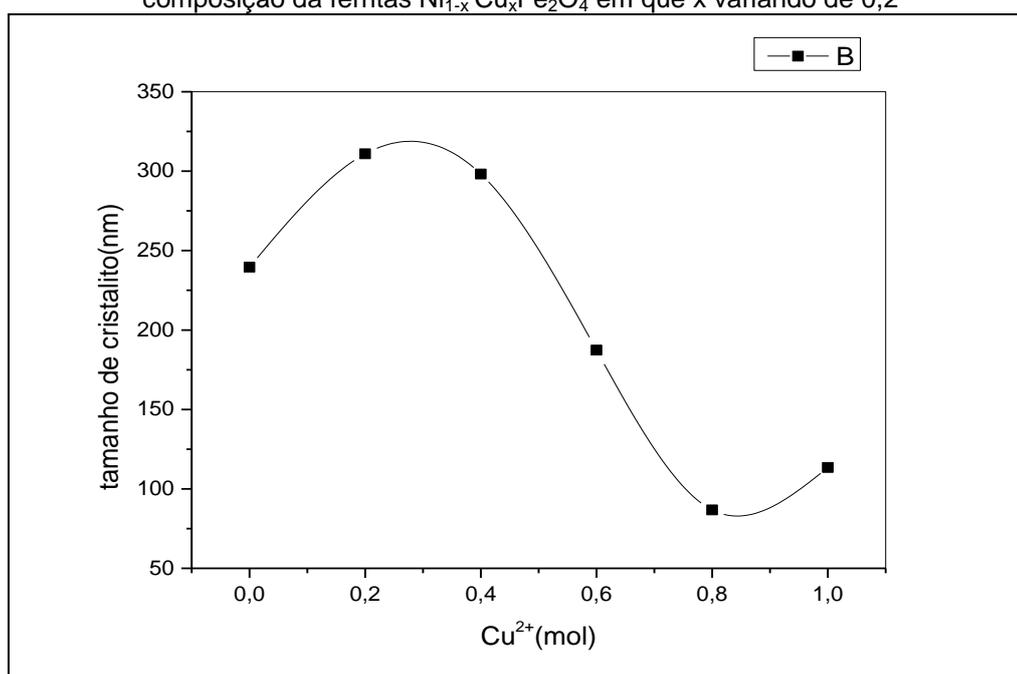
**Tabela 7** - Relação do tamanho de cristalito ( $d$ ) com o conteúdo de  $\text{Cu}^{2+}$  das amostras sintetizadas

Amostras	$d$ (nm)
Cu 0,0	239,62
Cu 0,2	310,86
Cu 0,4	298,16
Cu 0,6	187,29
Cu 0,8	86,78
Cu 1,0	113,51

**Fonte:** Dados da pesquisa.

A figura 40 abaixo mostra o gráfico do tamanho de partícula calculado pela equação de Scherrer: explicado no item.

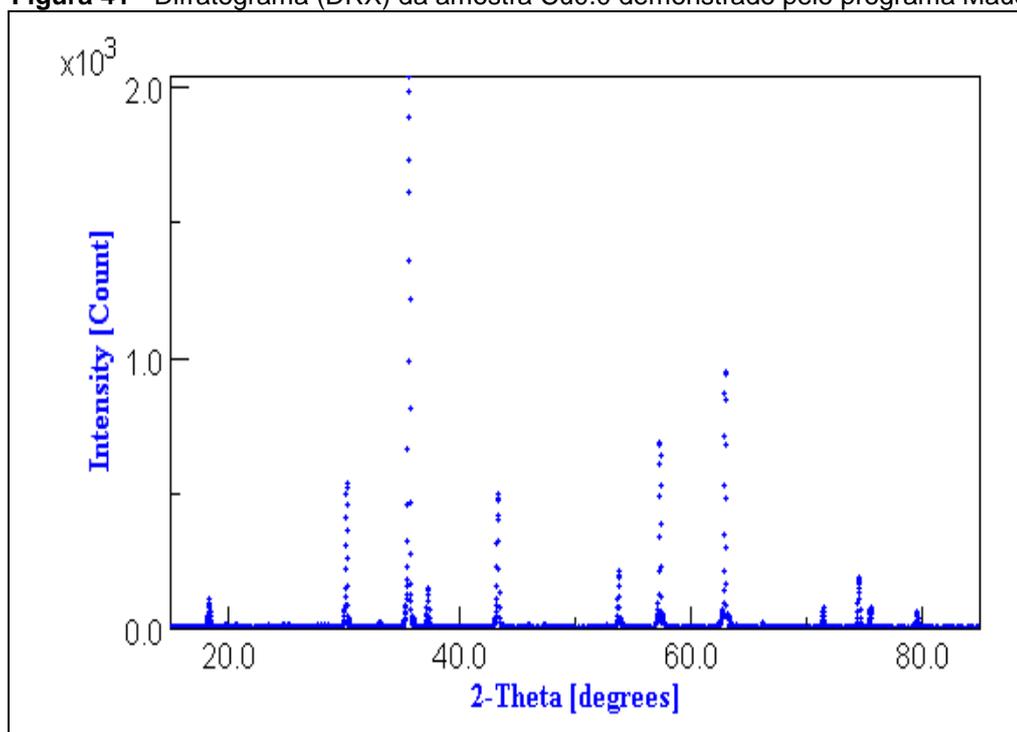
**Figura 40** - Variação do tamanho de cristalito (nm) com o incremento de  $\text{Cu}^{2+}$  na composição da ferritas  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  em que  $x$  variando de 0,2



Percebe-se pela figura 40 que a adição dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  no sistema da ferrita de níquel tende a aumentar o tamanho de cristalito, observado para os sistemas  $\text{Cu}_{0,0}$  a  $\text{Cu}_{0,4}$ . Este fato está de acordo com outros resultados que mostram a propriedade de sinterização do cobre quando em sistemas cerâmicos da classe dos espinélios. O sistema  $\text{Cu}_{0,6}$  mostra um valor de tamanho de cristalito menor que as amostras anteriores. Este fato pode ser atribuído ao elevado teor de íons em sítios octaédricos, como foi comentado na análise da distribuição dos cátions para esta amostra. Naquela ocasião verificou-se que este sistema estaria na iminência de mudar de fase cristalina passando da fase cúbica para fase tetragonal. Esta iminência poderia provocar dificuldades para a formação da rede levando a um tamanho de cristalito menor que as amostras anteriores. Por fim, as amostras  $\text{Cu}_{0,8}$  e  $1,0$  houve uma queda explicado pela mudança de fase de cúbica para tetragonal onde neste último a cela unitária é bem menor que na primeira. Entre as amostras tetragonais a amostra  $\text{Cu}_{1,0}$  apresenta tamanho de cristalito maior que a amostra  $\text{Cu}_{0,8}$ . Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que no caso da amostra  $\text{Cu}_{1,0}$  o sistema é composto por apenas dois cátions ( $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ), enquanto o sistema  $\text{Cu}_{0,8}$  possui três cátions ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) diferentes a serem distribuído na rede cristalina, o que pode ocasionar dificuldades no crescimento do cristal.

### 6.1.3 Refinamento da amostra $\text{Cu}_{0,0}$ ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )

A Figura 41 representa os dados obtidos do difratograma para amostra  $\text{Cu}_{0,0}$ . Na Tabela 8 serão analisadas as projeções de possibilidades de distribuição dos cátions na rede cristalina para a amostra  $\text{Cu}_{0,0}$  a qual representa a ferrita  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

**Figura 41** - Difratoograma (DRX) da amostra Cu0.0 demonstrado pelo programa Maud

Fonte: Dados da pesquisa.

O início do refinamento consistiu em uma primeira projeção de distribuição, a qual se apresenta na coluna “Distribuição 1” da Tabela 8, tendo assim o primeiro valor do parâmetro de RW, que está relacionado com a cobertura dos picos. Foram avaliadas as distribuições dos cátions na rede como demonstrado na Tabela 8.

**Tabela 8** - Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da amostra Cu0.0

	Distribuição 1	Distribuição 2	Distribuição 3	Distribuição 4	Distribuição 5
Fe <sub>(tetra)</sub>	4,0	5,0	5	6,0	3,5
Ni <sub>(tetra)</sub>	4,0	3,0	5	2,0	4,5
Fe <sub>(octa)</sub>	12,0	11,0	13	10,0	12,5
Ni <sub>(octa)</sub>	4,0	5,0	3	6,0	3,5
Rw	22,95	22,89	22,84	22,79	22,82

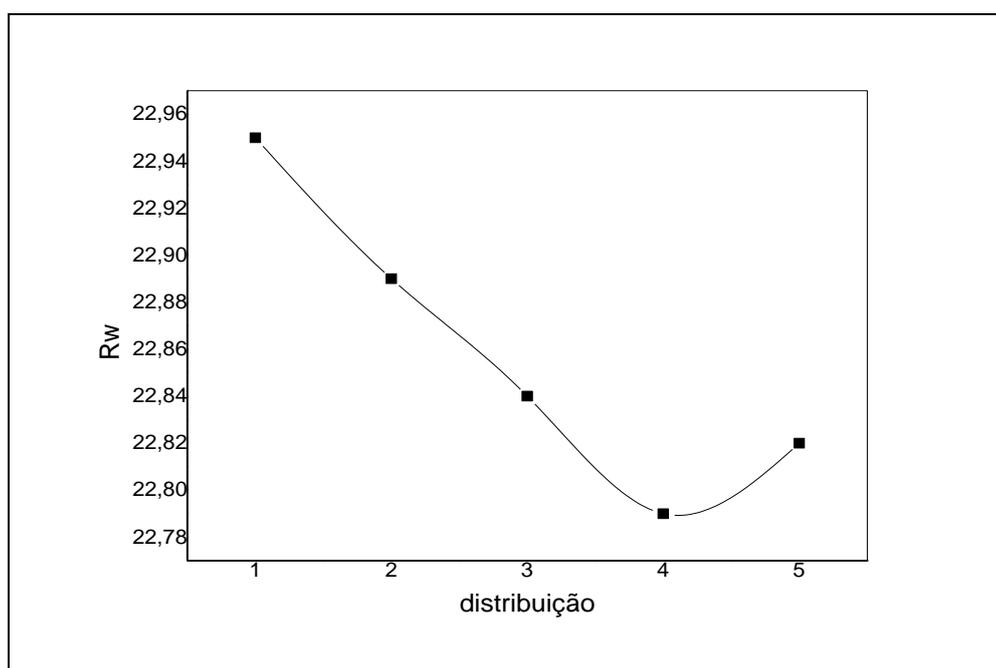
Fonte: Dados da pesquisa.

Para cada distribuição sugerida foi realizado o procedimento de refinamento e os resultados do parâmetro de ajuste o “Rw” anotado na Tabela 8. Este procedimento foi realizado a fim de se verificar qual das possíveis distribuições de

cátions no padrão melhor se ajusta aos dados experimentais. A melhor distribuição que se ajuste aos dados experimentais será aquela que apresente o menor valor do parâmetro “Rw”.

Com base nos valores de RW obtidos na Tabela 8 foi montado o gráfico apresentado na Figura 42 (Cu0,0).

**Figura 42** - Variação do “Rw” com o número de distribuição do Rietveld para a amostra Cu0,0

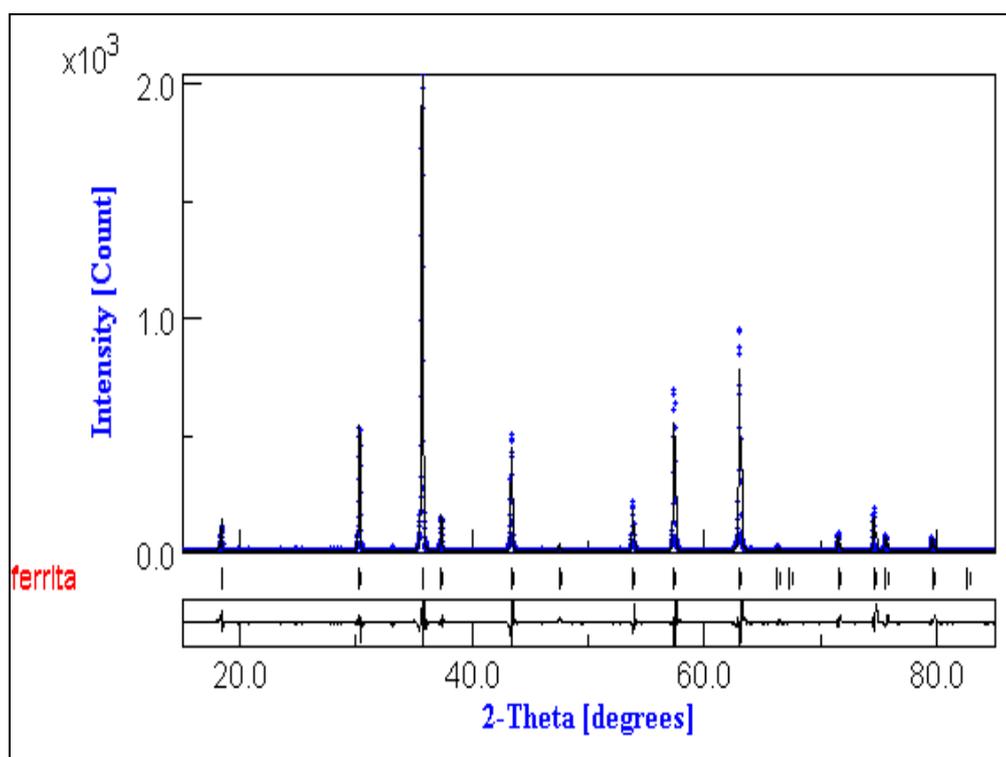


**Fonte:** Dados da pesquisa.

A Figura 42 apresenta a relação das possibilidades de distribuição dos cátions na estrutura cristalina e os valores do parâmetro RW obtidos após o processo de refinamento pelo *software* MAUD. Observa-se que seguindo um critério de distribuição dos cátions nas posições tetraédricas e octaédricas na estrutura cristalina da célula unitária do sistema espinélio cúbico, os valores de RW mostram uma tendência para um ponto de mínimo valor, na distribuição 4 da Tabela 8. Desta forma, admite-se que na célula unitária da amostra Cu0,0 dos 8 íons  $Ni^{2+}$ , 2 estão localizados em sítios tetraédricos e 6 em sítios de simetria octaédrica. Da mesma forma dos 16 íons  $Fe^{3+}$ , 6 ocupam sítios tetraédricos e 10 ocupam sítios de simetria octaédrica. Esta distribuição é de determinante relevância no cálculo das propriedades magnéticas da amostra.

A Figura 43 mostra o ajustamento do padrão (linha escura) aos resultados experimentais (pontilhado azul) para a amostra Cu0,0 ao término do procedimento de refinamento Rietveld, considerando a “Distribuição 4” (Tabela 8) que apresentou o menor valor de RW e sendo assim, a distribuição que mais se adequa ao padrão utilizado.

**Figura 43** - Ajustamento do padrão aos dados experimentais para a amostra Cu0,0



Fonte: Dados da pesquisa.

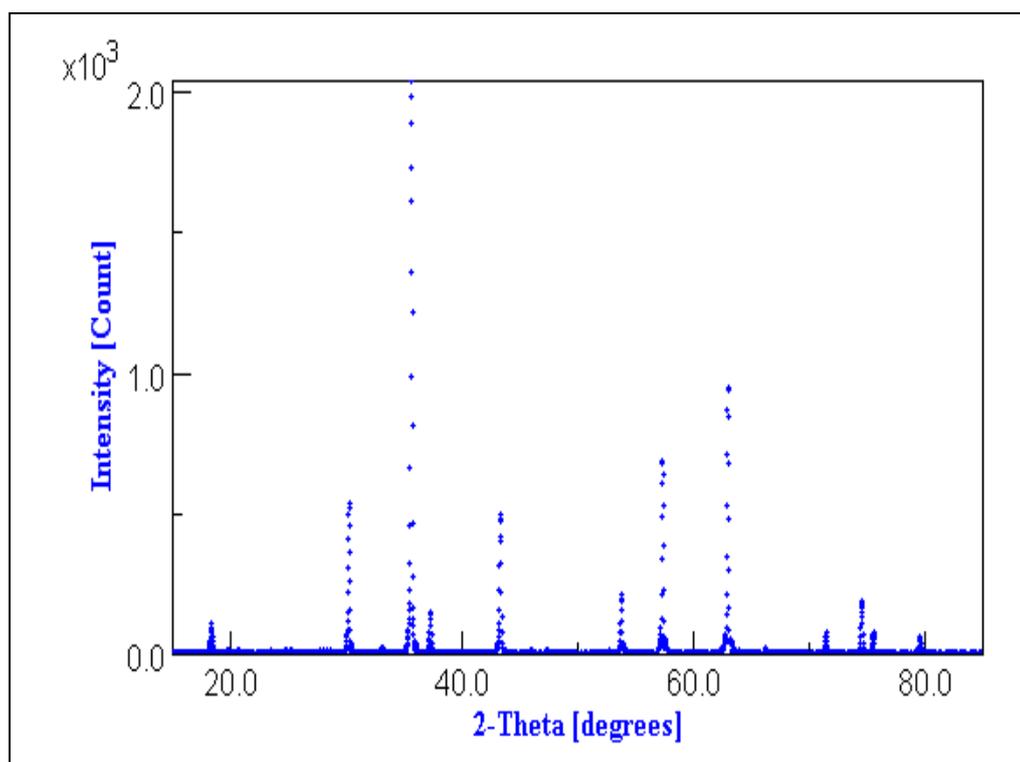
Pode-se observar pela Figura 43 que os dados experimentais apresentam apenas os picos constantes no padrão observado para o espinélio da ferrita em questão, caracterizando produtos monofásicos. Observa-se também que o processo de refinamento ajustou-se de forma bastante aceitável aos dados experimentais, conseguindo uma boa cobertura dos picos, respeitando os posicionamentos e os alargamentos basais.

O parâmetro de cela, que representa a aresta da cela unitária cúbica, apresentou o valor de 8.3359Å (RAIS *et al.*, 2014) e o tamanho de cristalito ficou em 239,62 nm.

#### 6.1.4 Refinamento da amostra Cu0,2 ( $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ )

A Figura 44 representa a amostra Cu0,2. Na Tabela 9 serão analisadas as projeções de possibilidades de distribuição dos cátions na rede cristalina para a amostra Cu0,2 a qual representa a ferrita  $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

**Figura 44** - Difratograma (DRX) da amostra Cu0.2 demonstrado pelo programa Maud



Fonte: Dados da pesquisa.

**Tabela 9** - Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da amostra Cu0,2

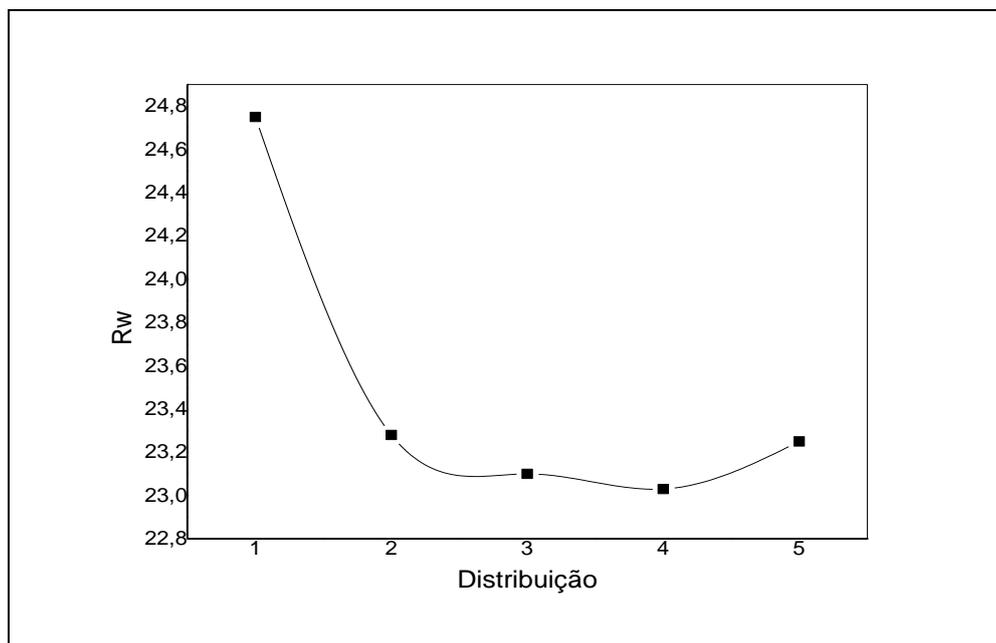
	Distribuição 1	Distribuição 2	Distribuição 3	Distribuição 4	Distribuição 5
$\text{Fe}_{(\text{tetra})}$	4	0	1,6	4,8	6
$\text{Ni}_{(\text{tetra})}$	3,2	6,4	6,4	3,2	1,4
$\text{Cu}_{(\text{tetra})}$	0,8	1,6	0	0	0,6
$\text{Fe}_{(\text{octa})}$	12	16	14,4	11,2	10
$\text{Ni}_{(\text{octa})}$	3,2	0	0	3,2	5
$\text{Cu}_{(\text{octa})}$	0,8	0	1,6	1,6	1
Rw	24,75	23,28	23,10	23,03	23,24

Fonte: Dados da pesquisa.

As amostras Cu<sub>0,0</sub> e Cu<sub>1,0</sub> apresentam apenas dois cátions na estrutura cristalina, sendo a primeira composta por íons Fe<sup>3+</sup> e Ni<sup>2+</sup> enquanto a segunda apresenta os íons Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup>. Nas amostras Cu<sub>0,2</sub>, Cu<sub>0,4</sub>, Cu<sub>0,6</sub> e Cu<sub>0,8</sub>, processo de refinamento torna-se mais complexo, pois nestes sistemas temos que avaliar a distribuição de três cátions na estrutura cristalina: Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>. Neste sentido, para as amostras deste intervalo foram realizadas vários refinamentos com diferentes projeções de distribuição dos cátions na rede cristalina. Os valores apresentados nas Tabelas dos dados de refinamento destes sistemas é um resumo selecionado das várias possibilidades de distribuição dos cátions e seus respectivos valores de RW.

Com base nos resultados da Tabela 9 foi plotado o gráfico da Figura 45 da amostra Cu<sub>0,2</sub>.

**Figura 45** - Variação do “Rw” com o número de distribuição do Rietveld para a amostra Cu<sub>0,2</sub>

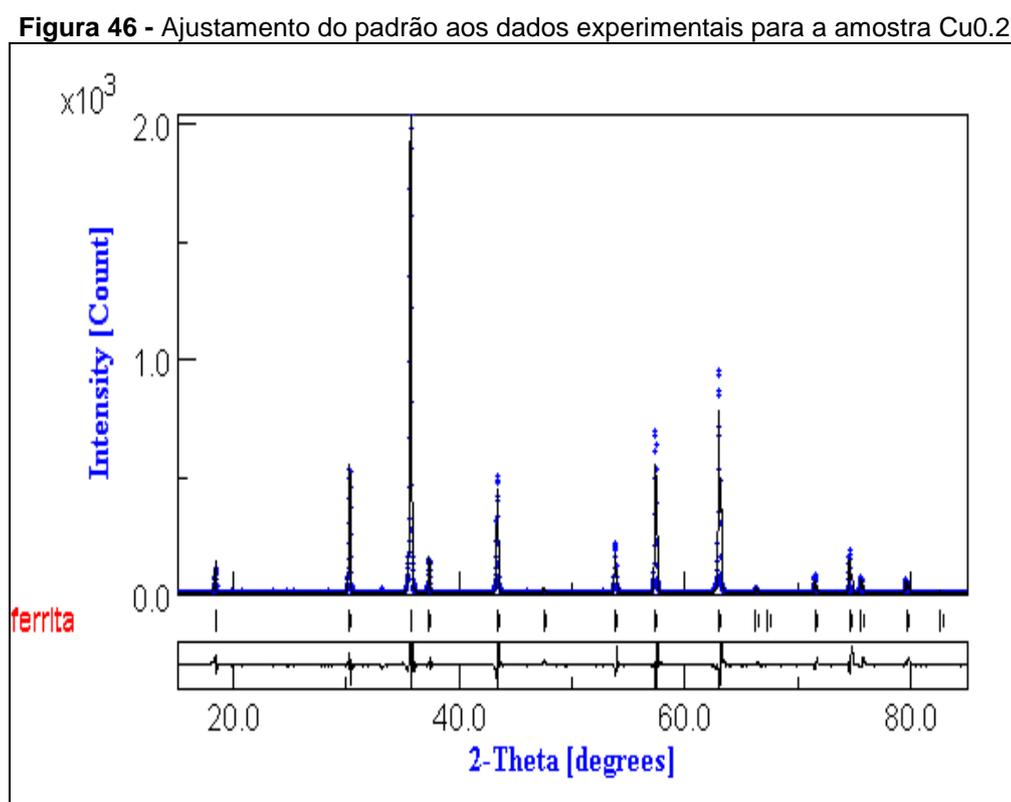


**Fonte:** Dados da pesquisa.

A Figura 45 apresenta a relação das possibilidades de distribuição dos cátions na estrutura cristalina e os valores do parâmetro RW obtidos após o processo de refinamento pelo *software* MAUD. Observa-se que neste caso, entre as possíveis distribuições selecionadas o arranjo 4 apresenta o menor valor de

RW. Para este sistema, em cada célula unitária devemos proceder a distribuição de 6,4 íons de  $\text{Ni}^{2+}$ , 1,6 íons de  $\text{Cu}^{2+}$  e 16 íons de  $\text{Fe}^{3+}$ . Os valores decimais encontrados nos números anteriores referem-se a mols de cada espécie e não a átomos elementares. Com base no gráfico da Figura 45  $\text{Cu}_0,2$  observa-se que distribuição 4 apresenta o menor valor de RW. Desta forma, admite-se que na célula unitária da amostra  $\text{Cu}_0,2$  dos 6,4 íons  $\text{Ni}^{2+}$ , 3,2 estão localizados em sítios tetraédricos e 3,2 em sítios de simetria octaédrica., dos 1,6 íons  $\text{Cu}^{2+}$  estão todos localizados no sitio octaédrico e dos 16 íons  $\text{Fe}^{2+}$  4,8 estão localizados no sitio tetraédrico e 11,2 nos octaédrico.

A Figura 46 mostra o ajustamento do padrão (linha escura) aos resultados experimentais (pontilhado azul) para a amostra  $\text{Cu}_0,2$  ao término do procedimento de refinamento Rietveld, considerando a “distribuição 4” da Tabela 9.



Fonte: Dados da pesquisa.

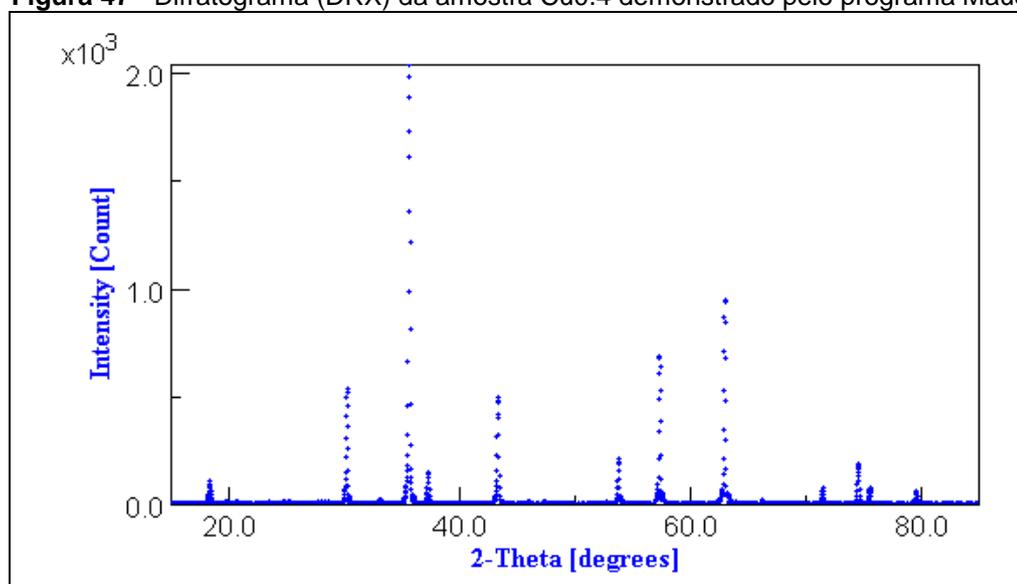
Observa-se pela Figura 46 que o processo de refinamento ajustou-se de forma bastante aceitável aos dados experimentais, conseguindo uma boa cobertura dos picos, respeitando os posicionamentos e os alargamentos basais.

O Parâmetro de cela, que representa a aresta da cela unitária cúbica, apresentou o valor de 8.3349Å, e o tamanho de cristalito ficou em 310,86 nm.

### 6.1.5 Refinamento da amostra Cu<sub>0,4</sub> (Cu<sub>0,4</sub>Ni<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

A Figura 47 apresenta os dados experimentais da difração de raios-X para a amostra Cu<sub>0.4</sub> e na Tabela 10 serão analisadas as projeções de possibilidades de distribuição dos cátions na rede cristalina a qual representa a ferrita Cu<sub>0,4</sub>Ni<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

**Figura 47** - Difratoograma (DRX) da amostra Cu<sub>0.4</sub> demonstrado pelo programa Maud



Fonte: Dados da pesquisa.

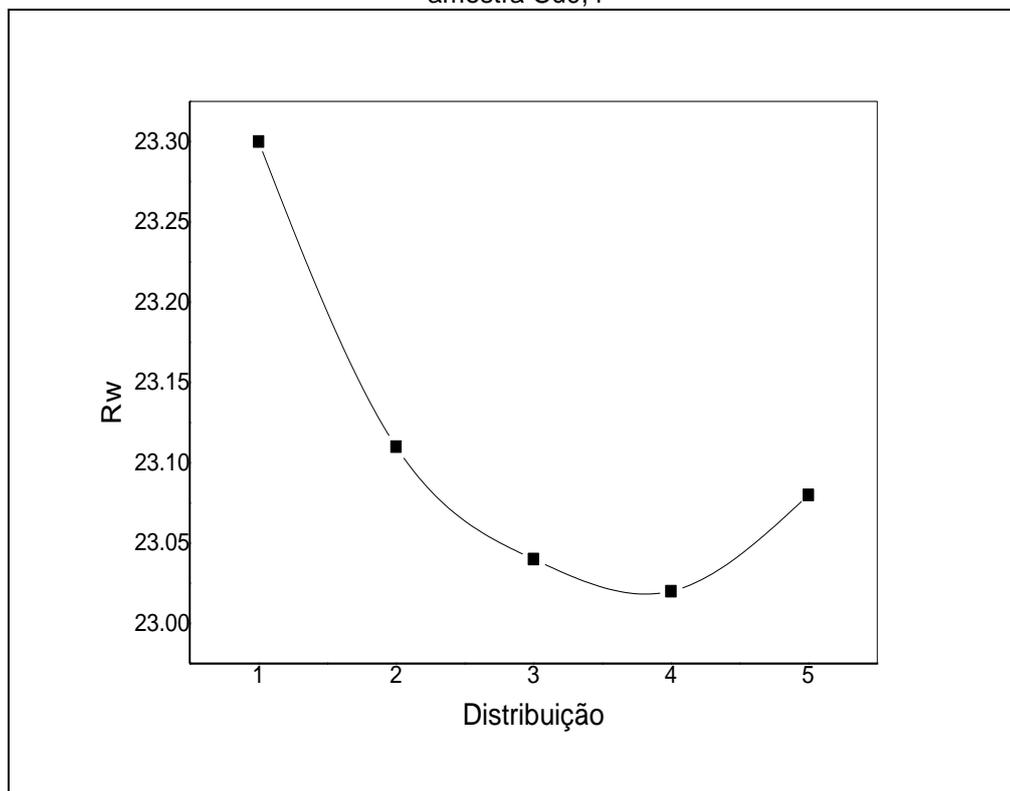
**Tabela 10** - Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da amostra Cu<sub>0.4</sub>

	Distribuição 1	Distribuição 2	Distribuição 3	Distribuição 4	Distribuição 5
Fe <sub>(tetra)</sub>	0	2	6,8	3,2	3,2
Ni <sub>(tetra)</sub>	4,8	3,6	1,2	4,6	3,2
Cu <sub>(tetra)</sub>	3,2	2,4	0	0,2	1,6
Fe <sub>(octa)</sub>	16	14	9,2	12,8	12,8
Ni <sub>(octa)</sub>	0	1,2	3,6	0,2	1,6
Cu <sub>(octa)</sub>	0	0,8	3,2	3,0	1,6
Rw	23,30	23,11	23,04	23,02	23,08

Fonte: Dados da pesquisa.

Com base nos dados da Tabela 10 foi montado o gráfico da Figura 48 da amostra Cu<sub>0,4</sub>

**Figura 48** - Variação do “Rw” com o número de distribuição do Rietveld para a amostra Cu<sub>0,4</sub>



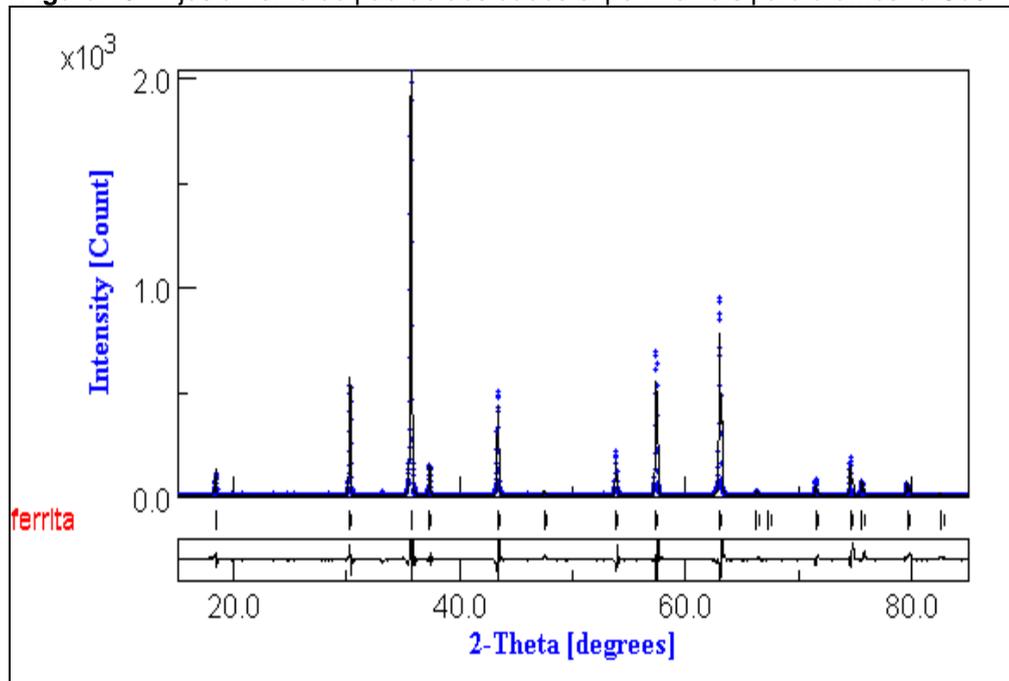
**Fonte:** Dados da pesquisa.

A Figura 48 mostra que para o sistema Cu<sub>0,4</sub> a distribuição 4 apresenta o menor valor do parâmetro RW, que assume um valor bastante semelhante ao valor apresentado pelo sistema anterior Cu<sub>0,2</sub>.

Para este sistema, em cada célula unitária devemos proceder a distribuição de 4,8 íons de Ni<sup>2+</sup>, 3,2 íons de Cu<sup>2+</sup> e 16 íons de Fe<sup>3+</sup>. Desta forma, admite-se que na célula unitária da amostra Cu<sub>0,4</sub> dos 4,8 íons Ni<sup>2+</sup> 4,6 estão localizados em sítios tetraédricos e 0,2 estão localizados em sítios octaédricos. Além disso, dos 3,2 íons Cu<sup>2+</sup> 0,2 estão localizados em sítios tetraédricos e 3 em sítios de simetria octaédrica. Já dos 16 íons Fe<sup>3+</sup> 3,2 estão em sítios tetraédricos 12,8 em sítios de simetria octaédrica.

A Figura 49 mostra o ajustamento do padrão (linha escura) aos resultados experimentais (pontilhado azul) para a amostra Cu0.4 ao término do procedimento de refinamento Rietveld considerando a distribuição 4 da Tabela 10.

**Figura 49** - Ajustamento do padrão aos dados experimentais para a amostra Cu0.4



Fonte: Dados da pesquisa.

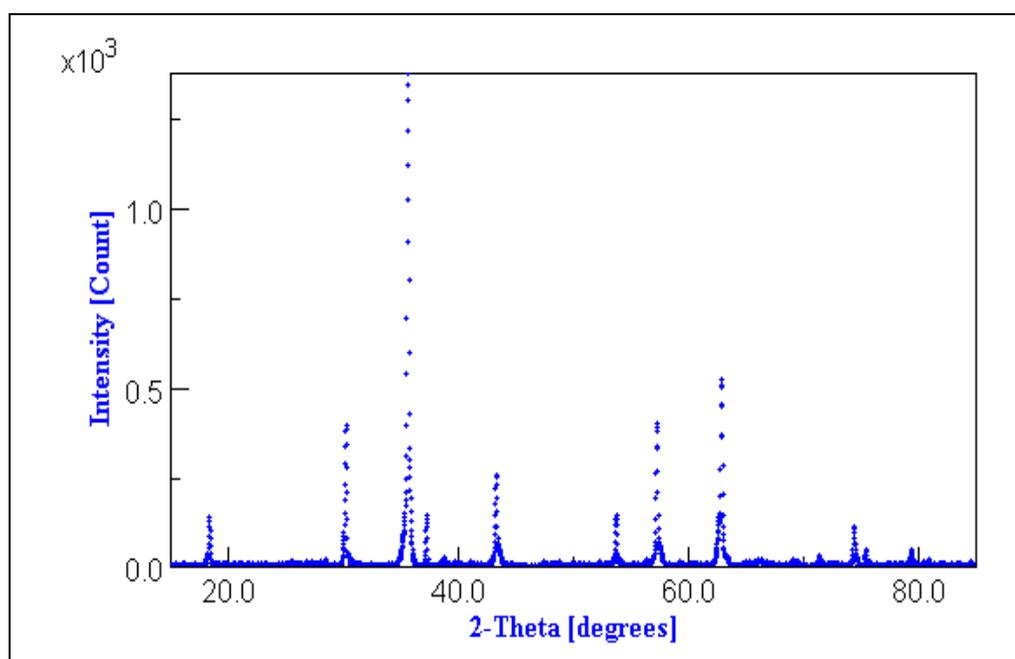
Pela Figura 49 nota-se que o processo de refinamento ajustou-se de forma bem aceitável aos dados experimentais, conseguindo uma boa cobertura dos picos, respeitando os posicionamentos e os alargamentos basais. Observa-se também que todos os picos indicados pelo aparelho de difração de raio-X estão assinalados pelo padrão da ferrita utilizado, caracterizando que trata-se de uma amostra monofásica e que o método de síntese por reação de combustão foi adequado para obtenção dos produtos desejados.

O Parâmetro de cela, que representa a aresta da cela unitária cúbica, apresentou o valor de 8,3349Å, e o tamanho de cristalito ficou em 298,16 nm.

### 6.1.6 Refinamento da amostra Cu0,6 ( $\text{Cu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ )

Na Figura 50 e na Tabela 11 agora representadas, para a amostra Cu0,6, serão analisadas as projeções de possibilidades de distribuição dos cátions na rede cristalina para a amostra Cu0,6 a qual representa a ferrita  $\text{Cu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

**Figura 50** - Difratoograma (DRX) da amostra Cu0,6 demonstrado pelo programa Maud



Fonte: Dados da pesquisa.

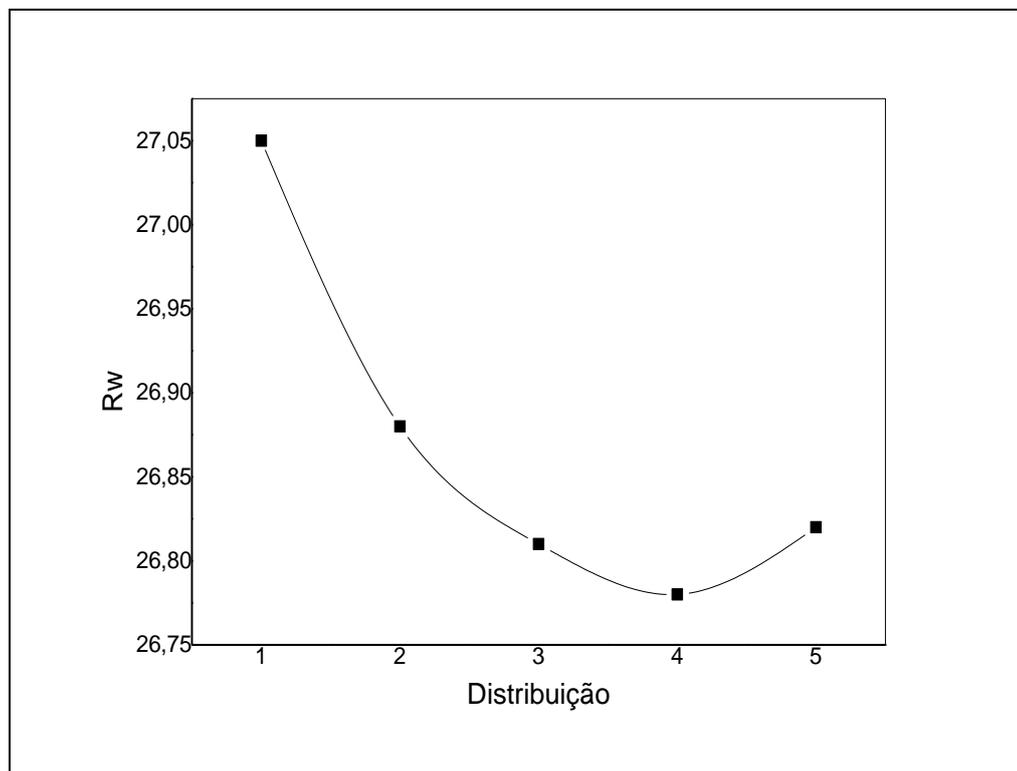
**Tabela 11** - Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da amostra Cu0.6

	Distribuição 1	Distribuição 2	Distribuição 3	Distribuição 4	Distribuição 5
$\text{Fe}_{(\text{tetra})}$	0	8	4,8	4,8	3,2
$\text{Ni}_{(\text{tetra})}$	3,2	0	3,2	1,6	2,8
$\text{Cu}_{(\text{tetra})}$	4,8	0	0	1,6	2,0
$\text{Fe}_{(\text{octa})}$	16	8	11,2	11,2	12,8
$\text{Ni}_{(\text{octa})}$	0	3,2	0	1,6	0,4
$\text{Cu}_{(\text{octa})}$	0	4,8	4,8	3,2	2,8
Rw	27,05	26,88	26,81	26,78	26,82

Fonte: Dados da pesquisa.

Com base nos resultados da Tabela 11 foi montado o gráfico da Figura 51 da amostra Cu<sub>0,6</sub>.

**Figura 51** - Variação do “Rw” com o número de distribuição do Rietveld para a amostra Cu<sub>0,6</sub>



**Fonte:** Dados da pesquisa.

A Figura 51 mostra que para o sistema Cu<sub>0,6</sub> a distribuição 4 apresenta o menor valor do parâmetro RW, que assume um valor cerca de 16% maior que os valores apresentados para as amostras Cu<sub>0,2</sub> e Cu<sub>0,4</sub>.

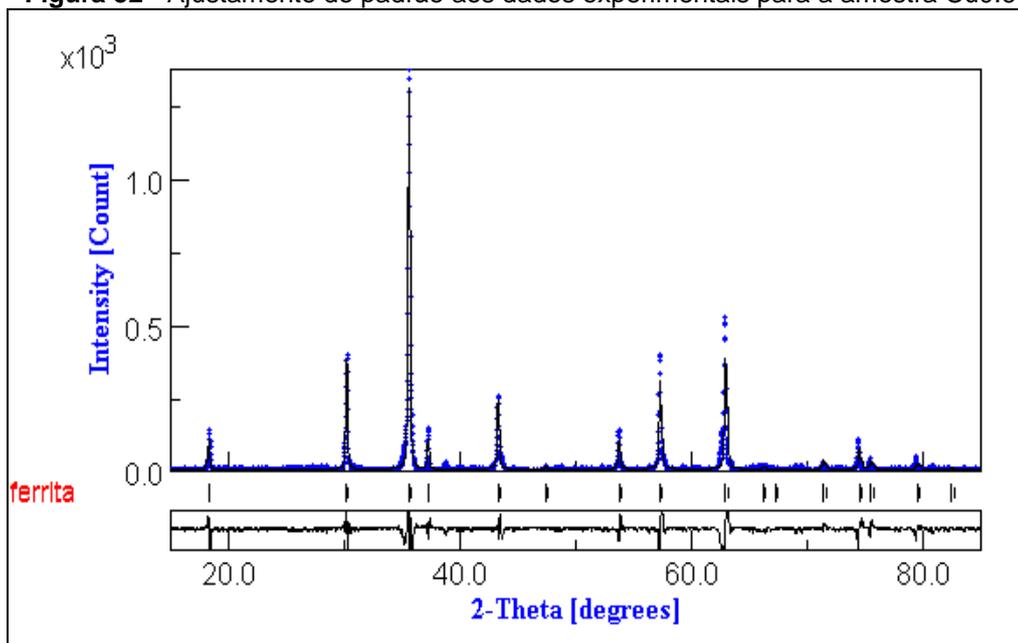
Para este sistema, em cada célula unitária devemos proceder à distribuição de 4,8 íons de Cu<sup>2+</sup>, 3,2 íons de Ni<sup>2+</sup> e 16 cátions de Fe<sup>3+</sup>. Com base na distribuição 4 da Tabela 11, admite-se que na célula unitária da amostra Cu<sub>0,6</sub> dos 4,8 íons Cu<sup>2+</sup> 1,6 estão localizados em sítios tetraédricos e 3,2 estão localizados em sítios octaédricos. Além disso, dos 3,2 íons Ni<sup>2+</sup> 1,6 estão localizados em sítios tetraédricos e 1,6 em sítios de simetria octaédrica. Já dos 16 íons Fe<sup>3+</sup> 4,8 estão em sítios tetraédricos 11,2 em sítios de simetria octaédrica. Neste sistema ocorre algo que merece destaque. Apesar da quantidade total de íons Cu<sup>2+</sup> já encontrar-se em um patamar um tanto elevado, 4,6 dos 8 por célula unitária, que representa

60% dos cátions divalentes, o sistema não apresenta distorção tetragonal, ou efeito Jahn Teller. É bastante conhecido que sistemas cúbicos que possuam, em sua rede, cátions com distribuição assimétrica dos elétrons nos orbitais  $eg$ , como é o caso do  $\text{Cu}^{2+}$ , podem apresentar distorção tetragonal. Porém, para que tal distorção ocorra é preciso que estes cátions estejam localizados em sítios de simetria octaédrica e que, além disto, haja uma quantidade mínima destes em tais sítios (MINDRU *et al.*, 2015).

Neste sistema,  $\text{Cu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , apesar da quantidade total de íons  $\text{Cu}^{2+}$  estar bem acima das quantidades mínimas previstas pelos autores referenciados acima, o que deveria favorecer a distorção tetragonal, podemos constatar na Tabela 10 que dos 4,8 íons de  $\text{Cu}^{2+}$ , por célula unitária, apenas 3,2 encontram-se em sítios octaédricos. Esta quantidade representa 20% da ocupação dos 16 sítios octaédricos da célula unitária do sistema espinélio. Este resultado concorda os resultados dos autores referenciados acima que mostram que para que haja a distorção tetragonal, na célula unitária do sistema cúbico, é preciso que a ocupação dos sítios octaédricos, por íons  $\text{Cu}^{2+}$ , esteja acima de 33%, o que não se observa na amostra em questão. O padrão de difração da amostra apresenta um conjunto de picos característico de um sistema espinélio cúbico e o refinamento corrobora este resultado mostrando que apesar da quantidade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  ser elevada, a ocupação destes nos sítios octaédricos (20%), não justificaria a mudança do sistema cristalino

A Figura 52 mostra o ajustamento do padrão (linha escura) aos resultados experimentais (pontilhado azul) para a amostra  $\text{Cu}_{0,6}$  ao término do procedimento de refinamento Rietveld considerando a distribuição 4 da Tabela 11.

**Figura 52** - Ajustamento do padrão aos dados experimentais para a amostra Cu0.6



Fonte: Dados da pesquisa.

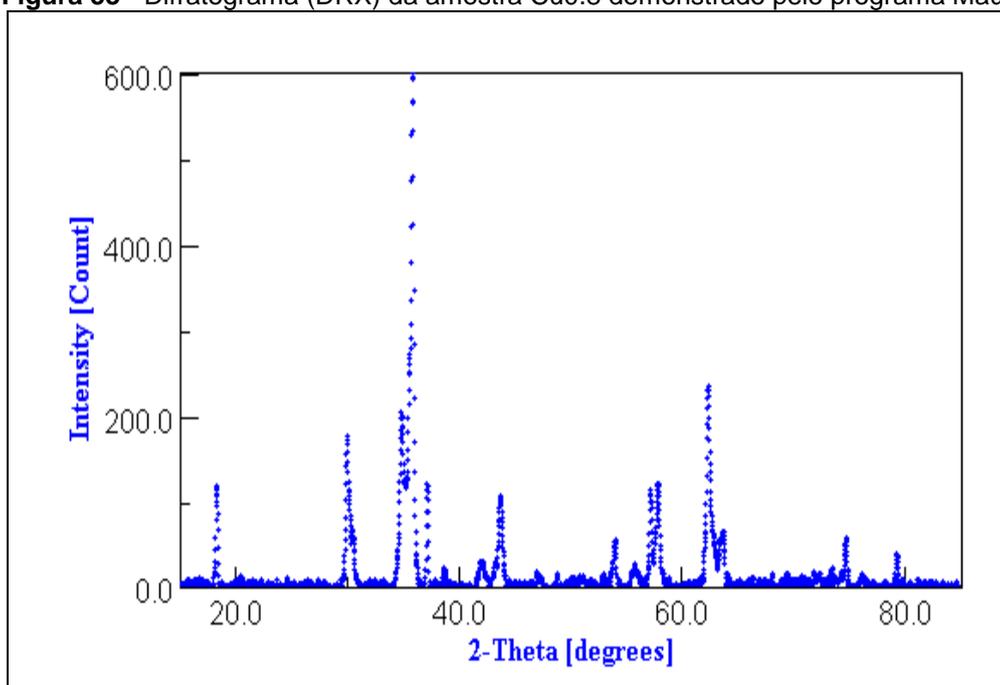
Pela Figura 52 nota-se que apesar do valor de RW apresentado um valor 16% quando comparado com as duas amostras anteriores, o processo de refinamento ajustou-se de forma bem aceitável aos dados experimentais, conseguindo uma boa cobertura dos picos, respeitando os posicionamentos e os alargamentos basais. Mais uma vez observa-se que todos os picos constantes nos dados experimentais de difração de raio-X estão assinalados pelo padrão da ferrita utilizado.

O Parâmetro de cela, que representa a aresta da cela unitária cúbica, apresentou o valor de 8,3400 Å, e o tamanho de cristalito ficou em 187,29 nm.

#### 6.1.7 Refinamento da amostra Cu0.8 (Cu<sub>0,8</sub>Ni<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Na Figura 53 apresenta os dados experimentais da difração de raios-X para a amostra Cu<sub>0,8</sub>.

**Figura 53** - Difratoograma (DRX) da amostra Cu0.8 demonstrado pelo programa Maud



**Fonte:** Dados da pesquisa.

Observa-se claramente na Figura 53 uma drástica mudança no padrão de difração desta amostra quando comparada as demais amostras analisadas anteriormente (Cu0,0, Cu0,2, Cu0,4 e Cu0,6). Este fato decorre da mudança de sistema cristalino provocado pela distorção tetragonal, também conhecida por “Efeito Jahn Teller” (LEE, 1997; HUHEEY, 1981) que ocorre devido à distribuição eletrônica assimétrica nos orbitais “eg” dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Neste caso o sistema deixa de ser cúbico para assumir simetria tetragonal. Este fato reduz o grau de simetria do sistema o que leva a um número maior de picos de difração, como pode ser observado comparando com o padrão de difração das amostras anteriores. Esta variação no padrão de difração será melhor discutida mais a frente.

No sistema espinélio cúbico, das amostras anteriores, a célula unitária é composta por oito fórmulas mínimas ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ), ou seja, quando das distribuições dos íons metálicos na rede cristalina da célula unitária, tínhamos que distribuir um total de 8 cátions divalentes (Cu ou Ni) e 16 cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios tetraédricos ou octaédricos. Para o sistema cristalino tetragonal, a célula unitária é composta por apenas 4 fórmulas mínimas. Isto significa que para o sistema em análise no momento ( $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) temos que distribuir  $(0,8 \times 4)$  3,2 íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $(0,2 \times 4)$  0,8 íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $(2 \times 4)$  8 íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Com base nestas considerações a Tabela 12 apresentadas as projeções de possibilidades de distribuição dos cátions na rede

cristalina para a amostra Cu0,8 a qual representa a ferrita  $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}$  do sistema de predominância cristalino tetragonal.

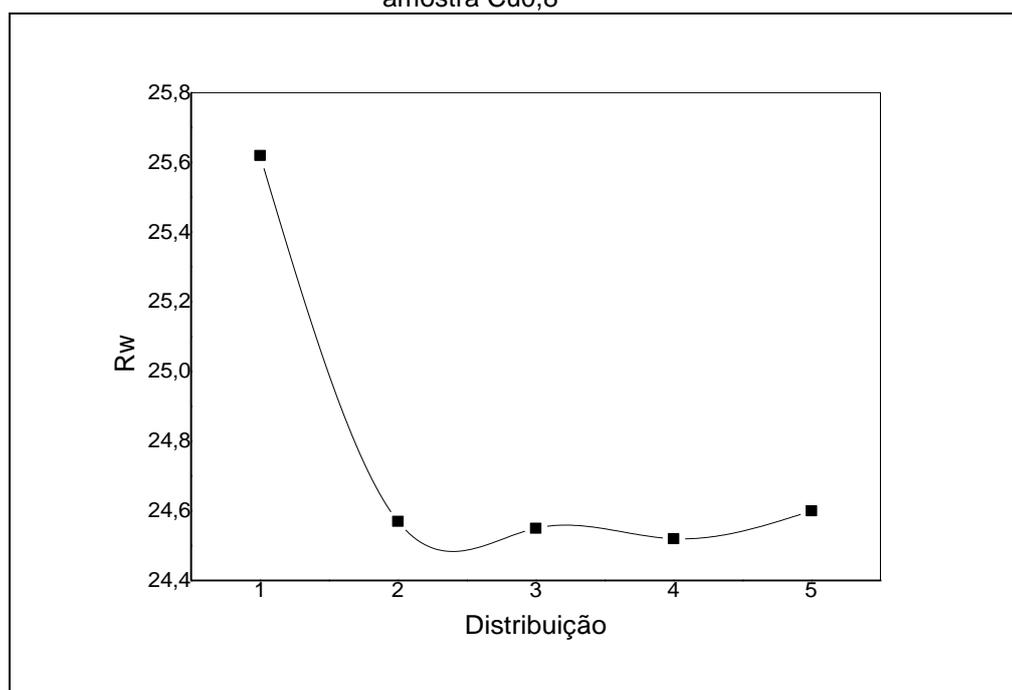
**Tabela 12** - Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da amostra Cu0.8

	Distribuição 1	Distribuição 2	Distribuição 3	Distribuição 4	Distribuição 5
$\text{Fe}_{(\text{tetra})}$	4	3	3,6	3,2	3
$\text{Ni}_{(\text{tetra})}$	0	0,8	0,4	0,8	0,4
$\text{Cu}_{(\text{tetra})}$	0	0,2	0	0	0,6
$\text{Fe}_{(\text{octa})}$	4	5	4,14	4,8	5
$\text{Ni}_{(\text{octa})}$	0,8	3,0	0,4	0	0,4
$\text{Cu}_{(\text{octa})}$	3,2	0	3,2	3,2	2,6
Rw	25,62	24,57	24,55	24,52	24,60

Fonte: Dados da pesquisa.

Com base nos dados da Tabela 12 foi montado o gráfico da Figura 54 da amostra Cu0,8.

**Figura 54** - Variação do "Rw" com o número de distribuição do Rietveld para a amostra Cu0,8



Fonte: Dados da pesquisa.

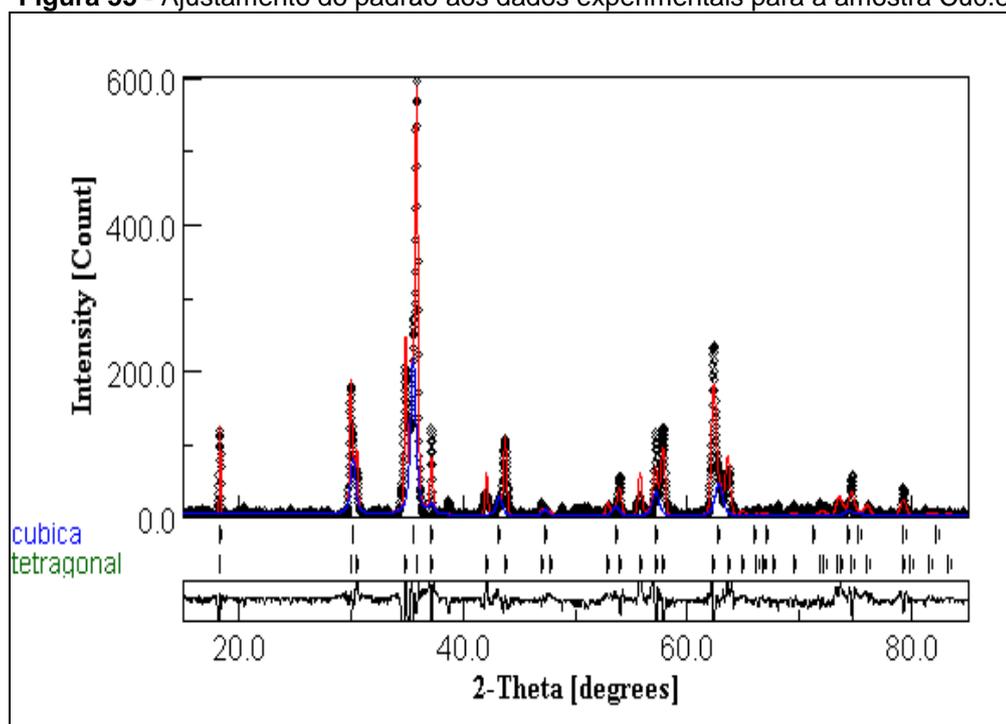
Observa-se nesta figura que na distribuição 4 RW assumiu um valor semelhante aos valores obtidos anteriormente para as demais amostras.

A que se chamar atenção na Tabela 12 a distribuição dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ . Observa-se que o refinamento sugere que 100% dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$  encontram-se localizados em sítios de simetria octaédrica. Isto significa que dos 8 sítios octaédricos da célula unitária do sistema tetragonal, 3,2 estão ocupados por cátions  $\text{Cu}^{2+}$ . Isto representa um grau de ocupação de 40% das posições octaédricas ocupadas por cátions  $\text{Cu}^{2+}$ . Este resultado está em perfeito acordo com os resultados dos autores referenciados, que afirmam que este sistema deverá sofrer distorção tetragonal ou efeito Jahn Teller.

A Tabela 12 mostra que para este sistema, todos os cátions  $\text{Ni}^{2+}$  localizaram-se em sítios tetraédricos enquanto todos cátions  $\text{Cu}^{2+}$  estão em sítios octaédricos. Dos 8 íons  $\text{Fe}^{3+}$  4,2 estão em sítios octaédricos e 3,8 em sítios tetraédricos,

A Figura 55 mostra o ajustamento do padrão (linha escura) aos resultados experimentais (pontilhado azul) para a amostra Cu0.8 ao término do procedimento de refinamento Rietveld.

**Figura 55** - Ajustamento do padrão aos dados experimentais para a amostra Cu0.8



Fonte: Dados da pesquisa.

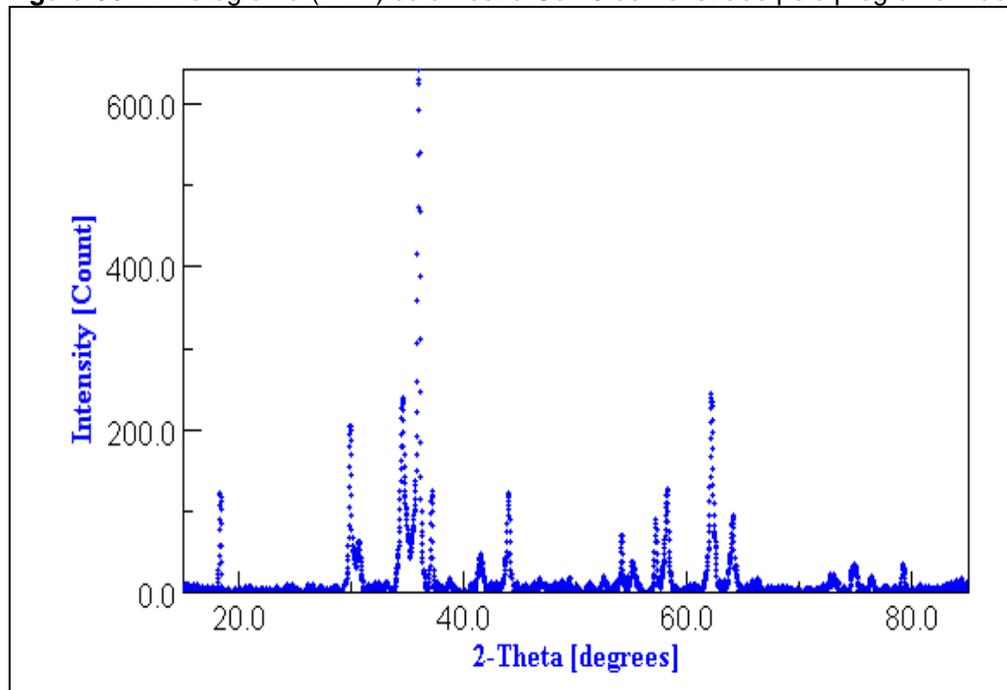
Observa-se na Figura 55 que o processo de refinamento ajustou-se de forma bastante aceitável aos dados experimentais, conseguindo uma boa cobertura dos picos, respeitando os posicionamentos e os alargamentos basais.

Os Parâmetros de cela, que representam as arestas da cela unitária tetragonal, apresentou o valor de  $a$  e  $b = 5,8253 \text{ \AA}$ , e  $c = 8,5693 \text{ \AA}$  e o tamanho de cristalito ficou em  $86,78 \text{ nm}$ . Com base nos valores de  $a$ ,  $b$  e  $c$  observa-se que a distorção da célula unitária foi bastante acentuada sendo o parâmetro  $c$  cerca de 47% maior que os parâmetros  $a$  e  $b$ . Observa-se ainda pelo refinamento da Figura 51 que existe uma pequena contribuição da fase cúbica, uma porcentagem de 3%.

#### 6.1.8 Refinamento da amostra Cu<sub>1,0</sub> (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Na Figura 56 apresenta os resultados experimentais de difração de raios-X para a amostra Cu<sub>1,0</sub>. Pode-se observar claramente, pelo conjunto de picos, que trata-se de um sistema de simetria tetragonal, tal como o da amostra Cu<sub>0,8</sub>

**Figura 56** - Difractograma (DRX) da amostra Cu<sub>1,0</sub> demonstrado pelo programa Maud



**Fonte:** Dados da pesquisa.

Na Tabela 13 serão analisadas as projeções de possibilidades de distribuição dos cátions na rede cristalina para a amostra Cu1.0 a qual representa a ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

**Tabela 13** - Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da amostra Cu1.0

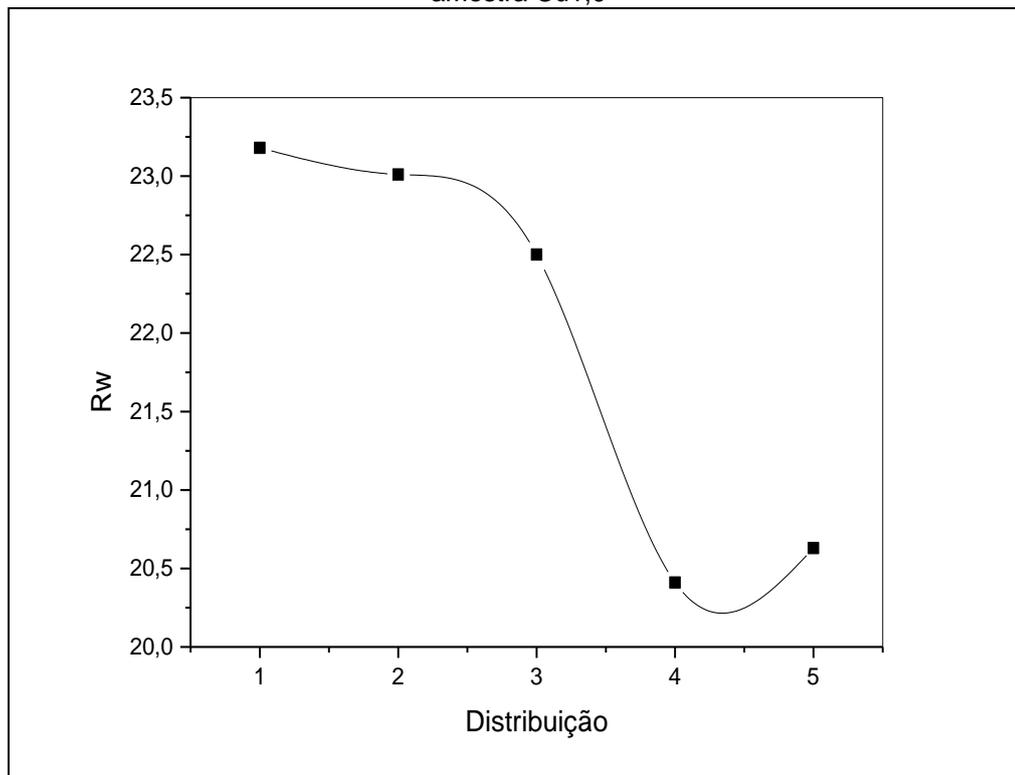
	Distribuição 1	Distribuição 2	Distribuição 3	Distribuição 4	Distribuição 5
$\text{Fe}_{(\text{tetra})}$	3,5	2,5	3	4	2
$\text{Cu}_{(\text{tetra})}$	0,5	1,5	1	0	2
$\text{Fe}_{(\text{octa})}$	4,5	5,5	5	4	6
$\text{Cu}_{(\text{octa})}$	3,5	2,5	3	4	2
Rw	23,18	23,01	22,50	20,41	20,63

**Fonte:** Dados da pesquisa.

Para este sistema o valor de RW da melhor distribuição assumiu um valor de 20,41 enquanto para a amostra Cu0,8 este valor foi de 24,52. Este comportamento pode ser justificado pelo menor grau de complexidade do sistema Cu1,0 que possui apenas 2 cátions ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) enquanto o sistema Cu0,8 apresenta 3 cátions.

Com base nos dados da Tabela 13 foi montado o gráfico da Figura 57 da amostra Cu1.0.

**Figura 57** - Variação do “Rw” com o número de distribuição do Rietveld para a amostra Cu1,0

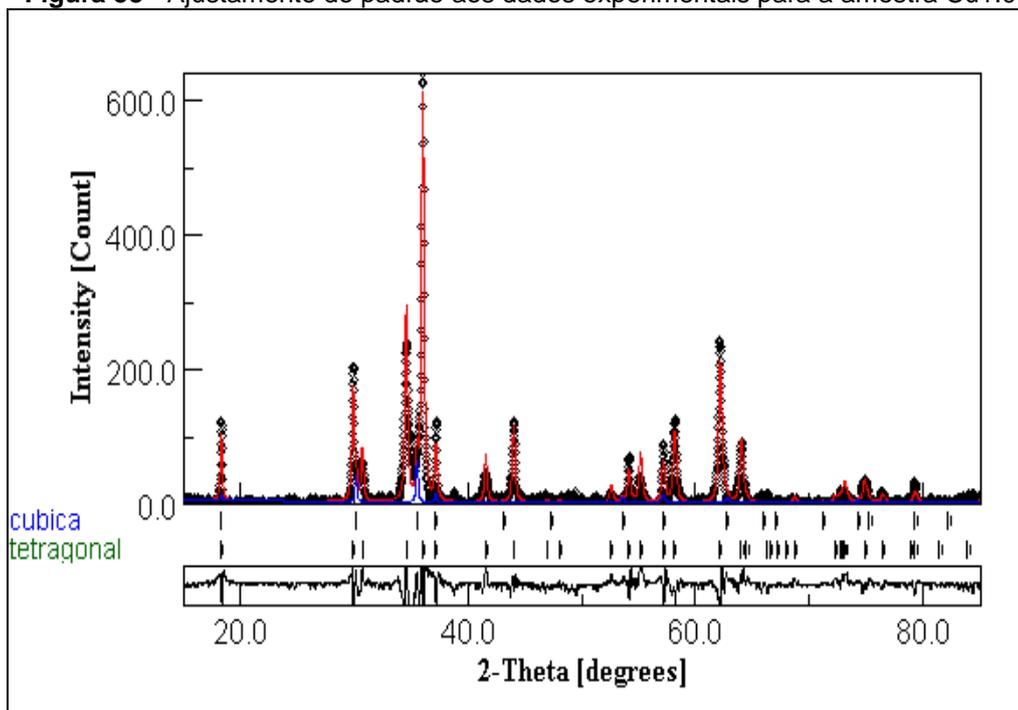


**Fonte:** Dados da pesquisa.

Assim como na amostra Cu0,8 nesta amostra a “distribuição 4” mostra que todos cátions  $\text{Cu}^{2+}$  estão localizados em sítios octaédricos, justificando assim a distorção tetragonal, conforme comentado para a amostra anterior. Os 8 cátions  $\text{Fe}^{3+}$  estão simetricamente dispostos em nos sítios tetraédricos e octaédricos.

A Figura 58 mostra o ajustamento do padrão (linha escura) aos resultados experimentais (pontilhado azul) para a amostra Cu1.0 ao término do procedimento de refinamento Rietveld.

**Figura 58** - Ajustamento do padrão aos dados experimentais para a amostra Cu1.0



Fonte: Dados da pesquisa.

Assim como para o sistema Cu<sub>0,8</sub> observa-se pela Figura 58 que o processo de refinamento ajustou-se de forma bastante aceitável aos dados experimentais, conseguindo uma boa cobertura dos picos, respeitando os posicionamentos e os alargamentos basais.

O Parâmetro **c** de cela, que representa a aresta da cela unitária tetragonal, apresentou o valor de  $a = b = 5,8230 \text{ \AA}$ , e  $c = 8,6941 \text{ \AA}$  e o tamanho de cristalito ficou em 86,78nm. Observa-se para esta amostra, que a distorção tetragonal é maior que para amostra anterior Cu<sub>0,8</sub> que apresentou um grau de distorção de 47%. Neste caso o parâmetro da célula unitária apresenta-se 49% maior que os parâmetros **a** e **b**. Este resultado está de acordo com a teoria da distorção tetragonal, pois neste sistema a ocupação de íons Cu<sup>2+</sup> em sítios octaédricos é de 50% enquanto que para o sistema Cu<sub>0,8</sub> esta ocupação era de 40%. Observa-se ainda pelo refinamento da Figura 51 que existe uma pequena contribuição da fase cúbica, uma porcentagem de 1,6%.

### 6.1.9 Parâmetro de cela

A Tabela 14 apresenta a variação do parâmetro de célula (PC) com o conteúdo de  $\text{Cu}^{2+}$  nas amostras.

**Tabela 14** - Relação do parâmetro de célula (PC) e a composição de  $\text{Cu}^{2+}$  nas amostras

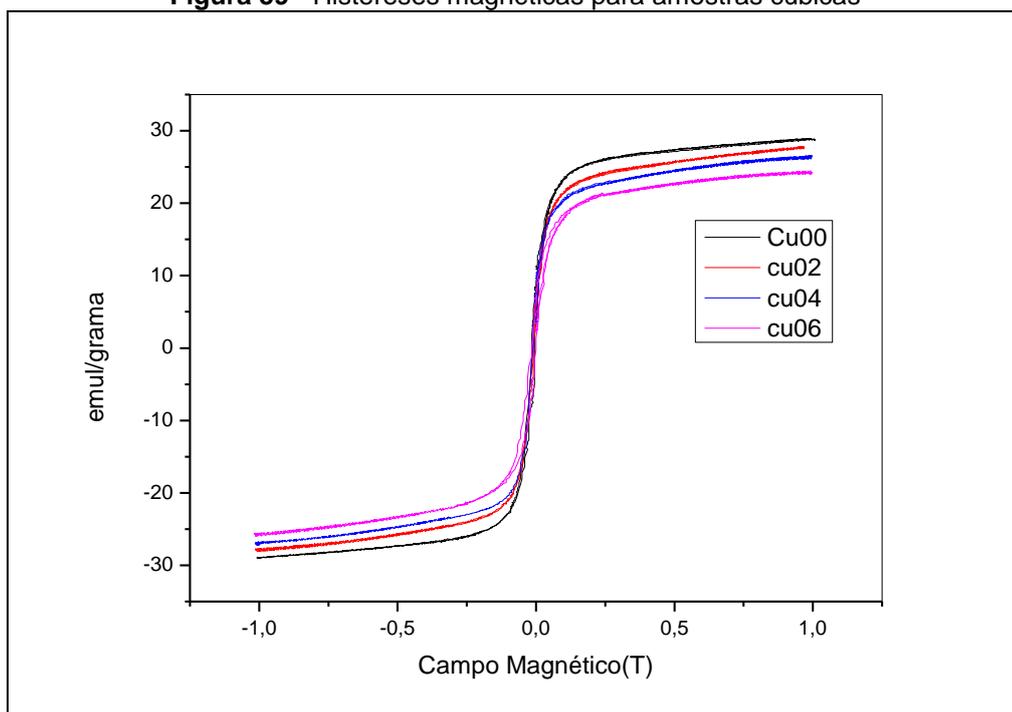
Amostras	PC (Å)	Tamanho de partícula/cristalito (nm)
Cu 0,0	8,335925	11,97
Cu 0,2	8,334991	8,91
Cu 0,4	8,334991	5,11
Cu 0,6	8,340043	22,93
Cu 0,8	a = 5,825386 e c = 8,569323	11,16
Cu 1,0	a = 5,823099 e c = 8,69415	16,33

**Fonte:** Dados da pesquisa.

Observa-se na Tabela 14, nos sistemas cúbicos, de Cu<sub>0,0</sub> a Cu<sub>0,6</sub> parâmetro de cela variou muito pouco, principalmente nas três primeiras amostras. O aumento pouco mais acentuado na amostra Cu<sub>0,6</sub> pode ser atribuído ao maior teor de cobre que por esta em maior quantidade pode forçar uma dilatação nas dimensões da célula e considerando também que este sistema esta na iminência de mudar de fase saindo da cúbica para o tetragonal. As amostras Cu<sub>0,8</sub> e Cu<sub>1,0</sub> apresentam-se no sistema tetragonal.

## 6.2 Histerese Magnética

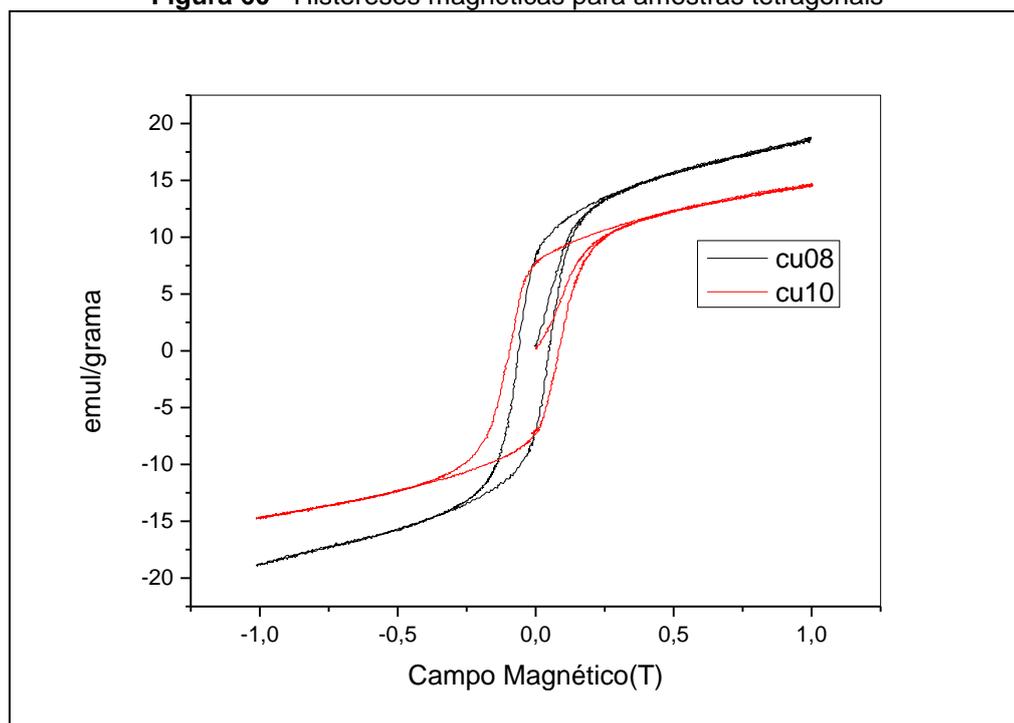
Na Figura 59 são apresentadas as curvas de histereses das amostras obtidas experimentalmente da fase cúbica.

**Figura 59** - Histereses magnéticas para amostras cúbicas

**Fonte:** Dados da pesquisa.

Na Figura 59 são apresentadas as curvas de histereses das amostras obtidas experimentalmente da fase cúbica. Também é observado que as amostras apresentaram curvas de histerese bastante estreitas. Este comportamento é bastante comum em sistemas de simetria cúbica, onde a anisotropia magnetocristalina é negligenciável. Os valores de  $M_r$  (magnetização remanente) e  $H_c$  (campo coercivo) apresentam valores muito baixos que caracterizam materiais magnéticos muito moles (Soft).

Na Figura 60 são apresentadas as curvas de histereses das amostras obtidas experimentalmente da fase tetragonal.

**Figura 60** - Histereses magnéticas para amostras tetragonais

**Fonte:** Dados da pesquisa.

Observa-se na Figura 60 que diferentemente das amostras cúbicas, as amostras do sistema tetragonal apresenta uma histerese que caracteriza um material de dureza intermediária. O comportamento diferenciado das amostras Cu<sub>0,8</sub> e Cu<sub>1,0</sub> pode ser explicado com base na anisotropia magnetocristalina a nível de célula unitária. Neste caso, a anisotropia magnetocristalina decorre da redução do nível de simetria do sistema cristalino das amostras tetragonais, quando comparadas às amostras cúbicas, pois a anisotropia esta relacionada com a resposta de magnetização da amostra em diferentes direções do ângulo de ataque do campo externo aplicado.

A Tabela 15 apresenta a variação da magnetização de saturação experimental ( $M_{Exp}$ ) com o conteúdo de Cu<sup>2+</sup> nas amostras. Observa-se que a amostra Cu<sub>0,0</sub> apresenta o maior valor de magnetização de saturação experimental, enquanto que a amostra Cu<sub>1,0</sub> possui o menor valor de magnetização de saturação experimental.

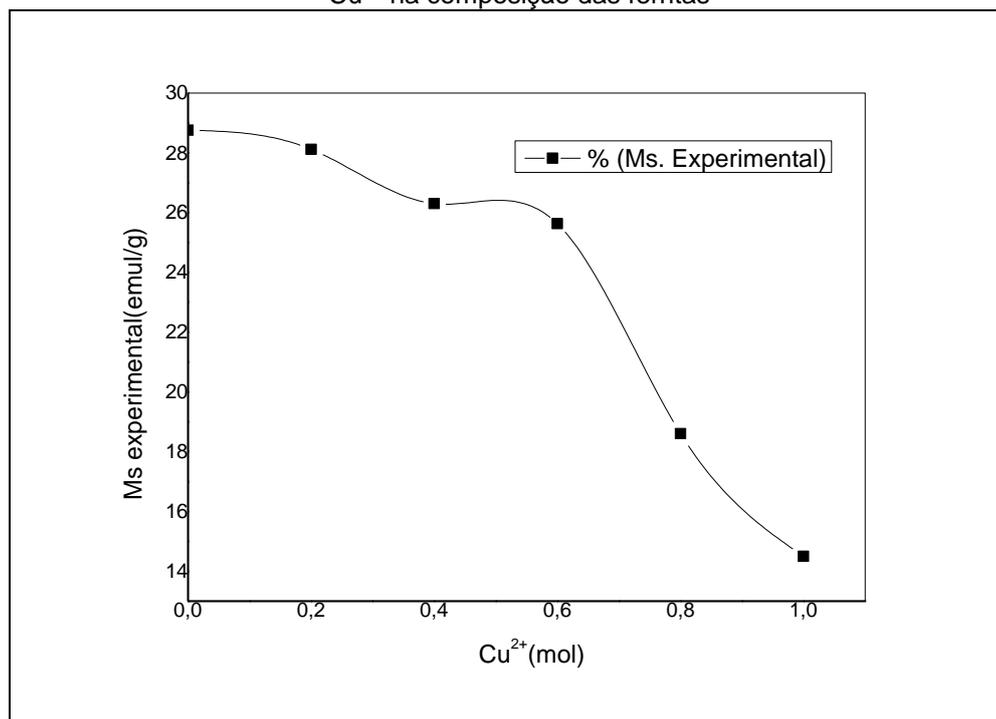
**Tabela 15** - Relação da composição de  $\text{Cu}^{2+}$  e magnetização experimental para ferritas de composição  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Amostras	$M_{\text{Exp}}$ (emu/g)
Cu0.0	28,76
Cu0.2	28,12
Cu0.4	26,31
Cu0.6	25,63
Cu0.8	18,61
Cu1.0	14,52

Fonte: Dados da pesquisa.

Com base na Tabela 15 foi montado o gráfico representado na Figura 61.

**Figura 61** - Variação da magnetização experimental em relação ao incremento de  $\text{Cu}^{2+}$  na composição das ferritas



Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se no gráfico da Figura 61 que o maior valor foi para a amostra Cu0.0 e com o aumento do conteúdo de  $\text{Cu}^{2+}$  os valores de magnetização de saturação experimental tendem a diminuir. Ainda na Figura 61 observa-se que as amostras do sistema espinélio apresentam uma redução na magnetização

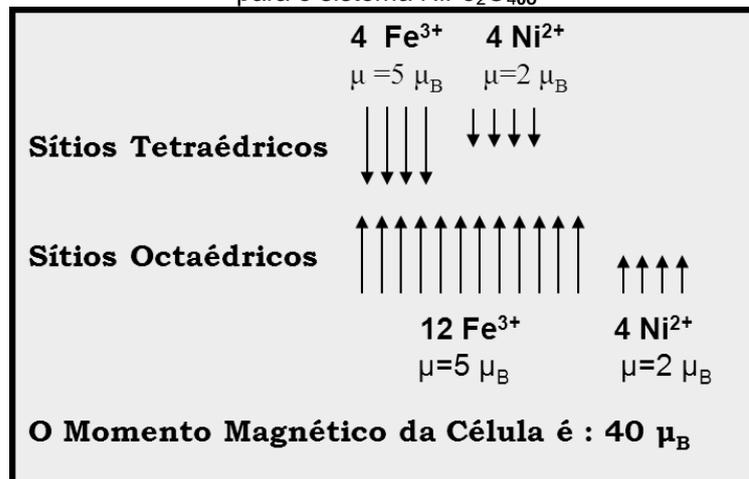
praticamente linear com incremento do conteúdo de cobre. Embora a resultante magnética da cela unitária esteja também relacionada com a distribuição dos cátions na rede cristalina, esta redução já era esperada tendo em vista que enquanto o  $\text{Ni}^{2+}$  possui uma resultante magnética de  $2\mu\text{B}$  o  $\text{Cu}^{2+}$  apresenta resultante magnética de  $1\mu\text{B}$ . Logo a substituição de  $\text{Ni}^{2+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$ , no sistema, tenderá a reduzir a resultante magnética das amostras.

Observa-se também que na Tabela 15 e conseqüentemente na Figura 60 que as amostras do sistema tetragonal apresentam valores de magnetização de saturação um tanto menores que as amostras cúbicas dos 4 primeiros sistemas. Numa análise mais detalhada da Figura 60, que mostra as curvas de histerese das amostras tetragonais, podemos observar que estas não atingem a saturação da magnetização visto que mesmo no valor máximo do campo magnético aplicado a amostras, que o magnetômetro utilizado é capaz de atingir (1 tesla), as amostras não atingiram a saturação magnética. Isto pode ser claramente evidenciado pela observação da inclinação das curvas de histerese quando submetidas ao valor máximo de campo aplicado. Quando uma amostra atinge a saturação magnética a inclinação da curva de histerese deve apresentar valores próximos de zero apresentando uma linha praticamente horizontal. Este comportamento não é observado na Figura 59 indicando que o valor de magnetização das amostras continuaria crescendo caso o equipamento fosse capaz de atingir valores maiores de campo aplicado. Nestes casos ficaria um tanto impróprio considerar os valores máximos de saturação das amostras como "*magnetização de saturação*". Materiais que apresentam esta característica são chamados de super-paramagnéticos.

Com base na distribuição dos cátions, obtidos pelo refinamento Rietveld das análises de difração de raios-X das amostras deste trabalho, foi montada Tabela 16 que apresenta também a magnetização de saturação teórica. O cálculo da magnetização de saturação teórico por cela unitária é obtido somando os momentos magnéticos dos cátions localizados em sítios octaédricos, 16 por cela unitária, subtraindo deste o somatório dos momentos magnéticos dos cátions localizados em sítios tetraédricos, 8 por cela unitária. A Figura 62 ilustra a mostra o cálculo para uma cela unitária de uma ferrita de níquel, como o sistema da amostra  $\text{Cu}_0,0$ , onde neste exemplo, dos 16 cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  12 estão localizados em sítios octaédricos e 4 em tetraédricos e dos 8 sítios cátions de  $\text{Ni}^{2+}$  4 estão em sítios

octaédricos e 4 em tetraédricos. Para esta distribuição a resultante magnética da cela unitária seria de  $[12 \times 5 + 4 \times 2]_{\text{oct}} - [4 \times 5 + 4 \times 2]_{\text{tet}} = 40 \mu_B$ .

**Figura 62** - Distribuição teórica dos cátions na célula unitária para o sistema  $\text{NiFe}_2\text{O}_{400}$



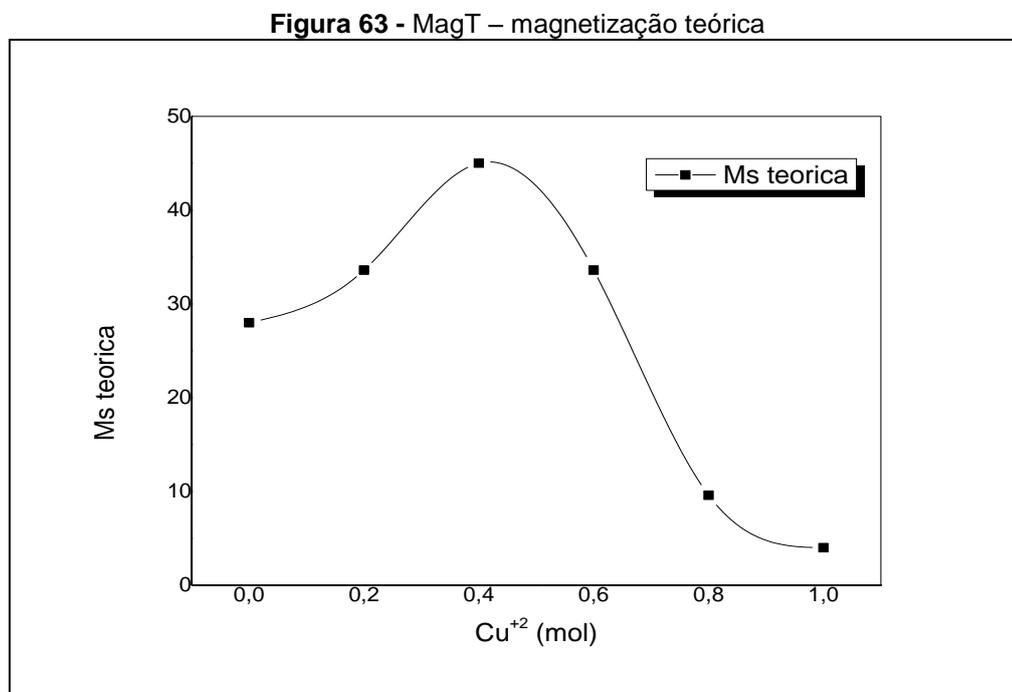
Fonte: Dados da pesquisa.

**Tabela 16** - Distribuição dos cátions obtidas do refinamento Rietveld

Sistemas	Cátions octaédricos			Cátions tetraédricos			Ms teórica ( $\mu_B$ )	Ms Experimental (emu/g)
	Fe	Ni	Cu	Fe	Ni	Cu		
Cu00	10	6	/	6	2	/	28,00	28,76
Cu02	11,2	3,2	1,6	4,8	3,2	0	33,6	27,78
Cu04	12,8	0,2	3	3,2	0,2	0,2	45,02	26,30
Cu06	11,2	1,6	3,2	4,8	1,6	1,6	33,06	24,17
Cu08	4,8	0	3,2	3,2	0,8	0	9,6	18,60
Cu1,0	4	/	4	4	/	0	4,0	14,50

Fonte: Dados da pesquisa.

Com base nos dados de magnetização de saturação teórica da Tabela 17 foi montado o gráfico da Figura 63.



**Fonte:** Dados da pesquisa.

Observa-se pelo gráfico da Figura 63 MagT que entre as amostras do espinélio cúbico, a magnetização teórica aumenta da amostra Cu0,0 até a amostra Cu0,4 e diminui na amostra Cu0,6. Este comportamento pode ser entendido observando que o teor de ferro em sítios octaédrico, que é o principal responsável pela resultante magnética do sistema, aumenta de Cu0.0 a Cu0.4 assumindo os valores 10, 11,2, 12,8 respectivamente e cai para 11,2 na amostra Cu0.6 como pode-se observar na Tabela 16. As amostras do sistema tetragonal, Cu0.8 e Cu1.0, apresenta uma redução na magnetização teórica. A mesma análise pode ser atribuída aos sistemas tetragonais onde a quantidade de íons Fe<sup>3+</sup> em sítios octaédricos apresenta os valores 4,8 e 4 respectivamente para as amostras Cu0.8 e Cu1.0. No caso da amostra Cu1.0, que apresenta a menor resultante magnética dentre as amostras sintetizadas neste trabalho, pode-se perceber pela última linha da Tabela 16 que todo momento magnético deste sistema é oriundo dos cátions Cu<sup>2+</sup> localizados em sítios octaédricos, pois os 4 cátions Fe<sup>3+</sup> dispostos em sítios

octaédricos, estão sendo neutralizados pelos 4 cátions  $\text{Fe}^{3+}$  localizados nos sítios tetraédricos.

A magnetização de saturação de amostras cerâmicas depende basicamente de dois fatores: a distribuição dos cátions na cela unitária da rede cristalina e o tamanho de partícula. A dependência da magnetização de saturação com a distribuição dos cátions na cela unitária já foi discutida quando da análise do quadro da Figura 63.

O segundo fator, o tamanho de partícula, tem influência bastante relevante nos resultados de magnetização de saturação experimental. As considerações teóricas usadas para calcular a resultante magnética da cela unitária no cálculo da Figura 63, referem-se às regiões da partícula que apresentam ordem cristalográfica. Tais regiões podem ser encontradas no interior das partículas. Porém, as regiões de contorno de grão são caracterizadas por insatisfações químicas e cristalográficas. Insatisfações químicas devido a ligações químicas não efetivadas devido à quebra da estrutura cristalina que por outro lado provoca também insatisfações cristalográficas pela descontinuidade da ordem em longo alcance. Com isto as considerações teóricas para o cálculo da magnetização de saturação, não podem ser consideradas de forma rigorosa para regiões de contorno de grão. Desta forma amostras que apresentam área superficial elevada e conseqüentemente tamanho de partícula reduzido, podem apresentar valores de magnetização experimental menor quando comparadas a amostras semelhantes de tamanho de grão maiores.

Neste sentido os pesquisadores E. Ranjith Kumar e Aleksandr S. Kamzin, publicaram trabalho referente a algumas composições de ferritas Mn-Ni, onde observa-se a relação entre o tamanho de partícula e magnetização de saturação de amostras do sistema epinélio. Os autores utilizaram o mesmo método de síntese e o mesmo combustível (ureia) desenvolvido neste trabalho. Os autores relacionaram a quantidade de combustível utilizada na síntese com as propriedades físicas das amostras, relatando seus resultados numa tabela.

**Tabela 17** - Relação do tamanho de partícula com Ms

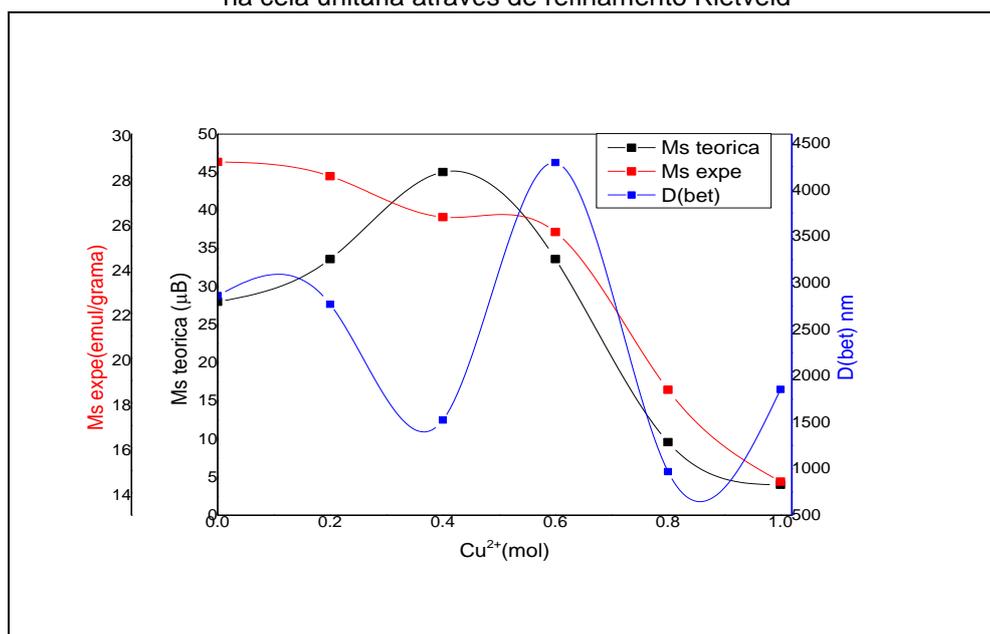
Quantidade de combustível	Mn–NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (fuel ratio 50%)		Mn–NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (fuel ratio 75%)		Mn–NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (fuel ratio 100%)	
	600 °C	900 °C	600 °C	900 °C	600 °C	900 °C
Temperatura Calcinação	600 °C	900 °C	600 °C	900 °C	600 °C	900 °C
Tamanho de partícula (nm)	52	65	56	67	58	75
Magnetização saturação (emu/g)	6,79	26,36	26,40	32,46	29,59	57,37

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Tabela 17 observa-se claramente que o tamanho de partícula segue estreita relação de proporcionalidade com a magnetização de saturação de amostras de sistemas cerâmicos com arranjo cristalino do tipo espinélio.

No gráfico da Figura 64, estão plotados, a magnetização de saturação teórica (*Msteo*), obtida da distribuição dos cátions na cela unitária através do refinamento Rietveld, a magnetização de saturação obtida experimentalmente (*Msexp*) e o tamanho de partícula obtida a partir das medidas de área superficial da análise de adsorção de nitrogênio.

**Figura 64** - Magnetização de saturação teórica obtida da distribuição dos cátions na cela unitária através de refinamento Rietveld



Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se pelo gráfico da Figura 64 que a  $M_{steo}$  sofre um aumento da primeira para a segunda amostra, enquanto a  $M_{sexp}$  diminui um pouco. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que o tamanho de partícula sofreu o leve decréscimo levando a um aumento da área superficial do grão. Como foi comentado no parágrafo anterior, o aumento da área superficial da amostra, aumenta a área de desordem cristalina, o que tem como consequência direta a redução na magnetização de saturação. Desta forma, do ponto de vista da distribuição dos cátions na cela unitária, a amostra Cu0,0 deveria apresentar uma magnetização de saturação experimental ( $M_{sexp}$ ) menor que a amostra Cu0,2. Porém devido ao maior valor da área superficial da segunda amostra (Cu0,2) a  $M_{sexp}$  assume o valor um pouco menor que a amostra Cu0,0, como podemos observar no gráfico da Figura 64.

Da amostra Cu0,2 para a Cu0,4 a magnetização teórica também sugere um aumento, até mais acentuado, enquanto a magnetização de saturação experimental sofre mais um decréscimo. Mais uma vez observa-se que houve uma diminuição, também mais acentuada, no tamanho de partícula o que leva a um aumento da área superficial da amostra. Da mesma forma o aumento na área superficial justifica o fato da  $M_{sexp}$  diminuir enquanto  $M_{steo}$  aumentar no gráfico da Figura 64.

Da amostra Cu0,4 para a amostra Cu0,6 a  $M_{steo}$  apresenta um forte declínio enquanto  $M_{sexp}$  diminui de forma bastante suave. A amostra Cu0,6 apresenta o maior tamanho de partículas entre todos os sistemas estudados neste trabalho. O maior tamanho de partícula ocorre na menor área superficial reduzindo a região de desordem cristalina justificando assim o comportamento da  $M_{sexp}$  no gráfico, que deveria acompanhar a tendência da curva de  $M_{steo}$  caso o tamanho de partículas das amostras Cu0,4 e Cu0,6 fossem semelhantes.

As amostras Cu0,8 e Cu1,0 pertencem ao sistema cristalino tetragonal. Como já foi discutido anteriormente, estas amostras não chegaram a atingir a magnetização de saturação com o campo máximo que o equipamento utilizado consegue aplicar que é de 1 tesla. Neste caso não podemos comparar diretamente  $M_{sexp}$  com  $M_{steo}$ , pois o valor de  $M_{sexp}$  não foi devidamente atingido, como podemos verificar nas Figuras 63 e 64, onde as curvas de histerese magnética não chegaram a apresentar inclinação próxima de zero, o que caracterizaria a saturação magnética. Porém, podemos observar que a  $M_{sexp}$  acompanha a

tendência de declínio de  $M_{steo}$ . Observando o comportamento da curva do tamanho de partícula percebemos que a amostra Cu1,0 apresenta valor maior que o da amostra Cu0,8. Seguindo o raciocínio empregado nas amostras cúbicas anteriores, este aumento do tamanho de partícula, deveria provocar um comportamento um tanto diferenciado entre os gráficos de  $M_{steo}$  e  $M_{sexp}$ . Neste caso poderíamos prever que a  $M_{sexp}$  deveria sofrer um decaimento menor que o decaimento de  $M_{steo}$ , pois o aumento do tamanho de partícula, com relação às amostras Cu0,8 e Cu1,0, reduziria a área de desordem cristalina tendo como consequência o incremento no sinal de  $M_{sexp}$ . Este comportamento deve ser observado caso as amostras tetragonais forem submetidas a um magnetômetro que atinja valores de campo aplicado superiores a 1 tesla.

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de síntese por reação de combustão mostra-se adequado e apresenta ainda outras vantagens como praticidade, rapidez, eficiência.

Podemos observar pelo gráfico que a magnetização teórica e experimental tem influência direta com o tamanho de partícula.

Vimos que as amostras que apresentam área superficial elevada e conseqüentemente tamanho de partícula reduzido.

Apresenta valores de magnetização experimental menor quando comparadas a amostras semelhantes de tamanho de grão maiores.

Em relação à cristalinidade das amostras, a amostra Cu0.0 possui o maior valor dentre todas e há um decréscimo à medida que se aumenta a composição de cobre, com uma diminuição considerável a partir da amostra Cu 0.8 e Cu1.0 devido ao fase tetragonal em maior porcentagem.

As análises magnéticas dos materiais obtidos apresentaram um ciclo de histerese com curvas muito estreitas, ou seja, um perfil de material magnético muito mole, de excelente qualidade para aplicações em diferentes tipos de equipamentos de alta frequência, como por exemplo, em circuitos eletrônicos de aparelhos de comunicação, dispositivos de computadores, entre outros, onde se faz necessário o uso de frequências cada vez maiores.

## **REFERÊNCIAS**

## REFERÊNCIAS

AHAMED, Maqsood; AKHTAR, Mohd Javed; ALHADLAQ , H. A.; KHAN, Majeed; ALROKAYAN, Salman. Comparative cytotoxic response of nickel ferrite nanoparticles in human liver HepG2 and breast MFC-7 cancer cells. **Chemosphere**, 135 (2015) 278–288.

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

ANURADHA, T.V; RANGANATHAN, S.; MIMANI, T.; PATIL, K.C. **Combustion Synthesis of Nanostructured Barium Titanate**, 44: 2237, 2001.

BARROS, B. S. **Reforma a seco e a vapor do metano sobre os precursores catalíticos  $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparados por autocombustão assistida dor micro-ondas**. 2009. 190f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Natal-RN.

BARROS, A. R. B. **Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes**. Florianópolis, UFSC, 2001, Dissertação de Mestrado, 89p.

BAUBET, C.; TAILHADES, P.; BONNINGUE, C.; ROUSSET, A.; SIMSA, Z. Influence of tetragonal distortion on magnetic and magneto-optical properties of copper ferrite films. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 6, p. 863-867, 2000.

BEZERRA, M. J. O. S. *et al.* **Síntese de fase nanocristalina cúbica do tipo espinelio**. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Salvador-BA, 2007.

BLUNDELL, S. J. **Magnetism in Condensed Matter**. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics (OMS IN CMP). New York, USA, 2006.

BOMIO, M. P.; LAVELA, J. L.; TIRADO, J. **Solid State Electrochem**. 12: 729. 2008.

BORGES, P F.; STUYTS, A.; GROENOU, A. B. V. Magnetism, microestrutura and Crystal Chemistry of spinel ferrits. **Materials Science and Engineering**, v. 3, p. 319-331, 1968.

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

CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. **Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment**. Vol. 11 – Structure and Properties of Ceramics. Editor: Michael V. Swain, 1994.

CALLISTER, W. D. J. **Ciências e engenharia de materiais**: Uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora S. A., 2002.

CARDOSO, Lucia Helena Guimarães. **Nanopartículas de Magnesioferritas produzidas pelo método sol-gel/combustão**. Dissertação (Mestrado ciência dos materiais) – Departamento de ciência e tecnologia, Instituto Militar de Engenharia. Curso de Mestrado de Ciência dos Materiais – RJ, Rio de Janeiro, 2008.

CÉLÉRIER, S; LABERTY, C; ANSART, F; LENORMAND, P; STEVENS, P. New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . **Ceram Int.** v. 32. n. 3. 2006. p. 271 – 276.

CESQUINI, R. G. **Síntese de aluminas utilizando-se o MÉTODO sol-gel: caracterização e aplicação em reações de epoxidação**. 2004. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Departamento de Química Inorgânica. Campinas-SP.

CHANDRASEKARAN, G.; SEBASTIAN, P. N. **Magnetic study of  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  mixed ferrites**. *Materials Letters*, Pondicherry University, Pondicherry-605 014, India, 37: 17, 1998.

CHIEN-YIH, T.; KUO-SHUNG, L. A.; I-NAN L. Co-firing process using conventional and microwave sintering technologies for MnZn- and NiZn-ferrites, **Journal of the European Ceramic Society**, 21: 1937, 2001.

COSTA, A. C. F. M. *et al.* Ferritas Ni-Cu-Zn Preparadas por Reação de Combustão: Síntese e Caracterização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2 (1): 10-17, 2007.

CULLITY, B. D. **introduction to magnetic materials**. California. London. Amsterdam. Adisson-Wesly Publisching Company . 1972. p. 666.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Notre Dame, Indiana: Addison-Wesley publishing company, Inc, 1956. 96-102 p.

DESARI, M.; PRASAD, S.; VENKATARAMANI, N. *et al.* **Cubic phase stabilization in sputter deposited nanocrystalline copper ferrite thin films with large magnetization**. Magnetics Conference, 2002. INTERMAG Europe 2002. Digest of Technical Papers. 2002 IEEE International. **Anais...** [S.l.]: IEEE. , 2002

DIAS, J. D.; MARTIN, I. M.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Refletividade de fótons microondas por tintas poliuretânicas aditadas com ferritas de NiZn e MnZn. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, Departamento de Física/Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, SP, 2005.

DIKMEN, S; SHUK, P; GREENBLATT, M; GOCMEZ, H. Hydrothermal synthesis and properties of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-d}$  solid solutions. **Solid State Sci.** v. 4. n. 5. 2008. p. 585 – 590.

DOWNS, R. T.; HALL-WALLACE, M. The American Mineralogist crystal structure database. **American Mineralogist**, v. 88, n. 1, p. 247–250, 2003.

DULIEN, F. A. L. **Porous media**: fluid transport and pore structure. San Diego: Academic Press, 1992.

DUMITRESCU, A. M., BORHAN, A. I., IORDAN, A. R., DUMITRU, I., & PALAMARU, M. N. Influence of chelating/fuel agents on the structural features, magnetic and dielectric properties of Ni ferrite. **Powder Technology**, 268, 95–101. doi:10.1016/j.powtec.2014.08.022

DUNITZ, J. D.; ORGEL, L. E. Electronic Properties of Transition Metal Oxides – II. **Cation Distribution amongst Octahedral and Tetrahedral Sites**. *J. Phys. Chem. Solids*, 3: 318, 1957.

E-AGPS.INFO. Disponível em: <<http://e-agps.info/angelus/cap18/espinelio.htm>>. Acessado em: 12 de Janeiro de 2000 às 15:30 h.

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

ELSHAHAWY, A.M.; MAHMOUD, M.H.; MAKHLOUF, S. A.; HAMDEH, H.H. **Role of Cu<sup>2+</sup> substitution on the structural and magnetic properties of Ni-ferrite nanoparticles synthesized by the microwave-combustion method** *Ceramics, International*, 41 (2015) 11264 – 11271.

FANCIO, E. **Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X**. 1999. 156f, Dissertação (Mestrado em Ciências) – Curso de Pós-Graduação em materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

FU Y. P; WEN S. B; LU C. H. Preparation and characterization of samaria-doped ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells. **J Am Ceram Soc.** v. 91. n. 1. 2008. p. 127 – 131.

GAMA, A. M. **Efeito das proporções de Mn/Zn e Fe/Mn + Zn na temperatura de Curie de ferrites do tipo (Mn+Zn)<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>XO<sub>4</sub>+b**. 2003. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GAMA, L. F. V. **Estudo e Caracterização da Síntese do Espinélio Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Dopado Com Níquel Pelo Método Pechini**; Tese Doutorado DEMa-UFSCar, 2000.

GAO, Jian-ming; ZHANG, Mei; GUO, Min. **Effect of Ni substitution content on structure and magnetic properties of spinel ferrites synthesized from laterite leaching solutions**. Received 20 July 2015; received in revised form 6 August 2015; accepted 6 August 2015.

GEFFCKEN, W; BERGER, E. German Patent, 1939. 736411.

GINGASU, D., MINDRU, I., PATRON, L., & CIZMAS, C.-B. Tetragonal copper ferrite obtained by self-propagating combustion. **Journal of Alloys and Compounds**, 460(1-2), 627–631. doi:10.1016/j.jallcom.2008.

GOLDMAN, A. Magnetic Ceramics (Ferrites), In: Engineered Material Handbook, Metal Park; **ASM International**, 1991, 4: 1161, 1977.

GOODENOUGH, J. B. Magnetism and the Chemical Bond. **Interscience Monographs on Chemistry, Inorganic Chemistry Section**. F. Albert Cotton. Vol I. MIT. Cambridge, MA – USA. 1963. 393 p.

GORTER, E. W. **Philips Research Repts.** 9: 225, 1954.

GUILLAUD, C. *et al.* **J. Phys. Radium.**12: 239, 1951.

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: 076214 (25pp), 2007.

HOGAN, C. L. Ferromagnetic Faraday Effect at microwave frequency and its applications – The Microwave Cylator. **System Tecnology Journal**, 31: 1, 1952.

HONG-WEN, W.; SHONG-CHUNG, K. Crystallization of nanosized Ni–Zn ferrite powders prepared by hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 270: 1, 2004.

HUHEEY, J. E. **Química Inorgánica Principios de Estructura y Reactividad**. México: Editora Harla S.A., 1981.

ISCHIA, G.; WENK, H. R.; LUTTEROTTI, L.; BERBERICH, F. Quantitative Rietveld texture analysis from single synchrotron diffraction images. **J. Appl. Cryst.**; 38(2):377, 2005.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C. A. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture, **Combustio Flame**, 40: 71, 1981.

JIANG, J. Z.; GOYA, G. F.; RECHENBERG, H. R. *J. Phys. Condens. Matter* 11, 1999, 4063.

KAMEOKAA, S. T.; TANABE, A. P.; TSAI, C. **Lett.** 100: 89. 2005.

KAKIHANA, M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.

KHANNA, L., & VERMA, N. K. Size-dependent magnetic properties of calcium ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 336, 1–7. doi:10.1016/j.jmmm.2013.

KIMINAMI, R. H. G. A. Combustión Síntesis of Nanopowder Ceramic Powder. In: **KONA Powder and Particles**; 19: 156, 2001.

KITTEL, C. **Introdução a Física do estado Sólido**. 5<sup>a</sup> Edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1978.

KLUNG, H; ALEXANDER, L. **X-ray diffraction procedure**. New York: Wiley, 1962.

KONDO, K.; CHIBA, T.; YAMADA, S. Effect of microstructure on magnetic properties of Ni–Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 254: 541, 2003.

KUMAR, E. R., KAMZIN, A. S., & PRAKASH, T. Effect of particle size on structural, magnetic and dielectric properties of manganese substituted nickel ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 378, 389–396. doi:10.1016/j.jmmm.2015.

KUMAR, S., KUMAR, P., SINGH, V., KUMAR MANDAL, U., & KUMAR KOTNALA, R. Synthesis, characterization and magnetic properties of monodisperse Ni, Zn-ferrite nanocrystals. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 379, 50–57. doi:10.1016/j.jmmm.2014.

KUMAR, Lawrence; KUMAR, Pawan; NARAYAN, Amarendra; KAR, Manoranjan. Rietveld análise de padrões de DRX de diferentes tamanhos de nanocristalino cobalto ferrite. **International Nano Letters**, 2013, 3:8.

LASTOSKIE, C.; GUBBINS, K.E.; QUIRKE, N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. **J. Physical Chemistry**, 97: 4786, 1993.

LEBOURGEOIS, R.; GANNE, J.P.; PEYRESOUBES, G.; REBERNAK, W.; ADENOT, A.L.; ACHER, O. New ferromagnetic composites for radio-frequency applications. **Journal of Magnetism and magnetic Materials**. 254: 608, 2003.

LEE, J. D. **Química Inorgânica**. 4<sup>a</sup> Ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1997.

LIMA, Ulisandra Ribeiro de. **Otimização da síntese de nanoferritas de nizo dopada com cobre e cobalto**. 2011. 190 f. Tese (Doutorado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

\_\_\_\_\_. **Síntese e caracterização de nanoferritas a 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.

LIU, J., LIU, P., ZHANG, X., PAN, D., ZHANG, P., & ZHANG, M. Synthesis and properties of single domain sphere-shaped barium hexa-ferrite nano powders via an ultrasonic-assisted co-precipitation route. **Ultrasonics Sonochemistry**, 23, 46–52. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.

\_\_\_\_\_.; WANG, L.; LI, F.S. Magnetic properties and Mössbauer studies of nanosized NiFeO particles. **Journal of Materials Science** 40. 2573: 24, 2005.

LONARDELLI, I. *et al.* Texture analysis from synchrotron diffraction images with the Rietveld Method: dinosaur tendon and salmon scale. **Journal of Synchrotron Radiation**. 12(3): 354, 2005.

MANGALARAJA, R. V; ANANTHAKUMAR, S.; MANOHAR, P.; GNANAM F. D. Initial permeability studies of Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub> ferrites prepared by flash combustion technique. **Materials Science and Engineering A**. 355: 320, 2003.

\_\_\_\_\_. Magnetic, electrical and dielectric behaviour of Ni<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared through flash combustion technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 253: 56, 2002.

MANJURA HOQUE, S., SAMIR ULLAH, M., KHAN, F. A., HAKIM, M. A., & SAHA, D. K. Structural and magnetic properties of Li–Cu mixed spinel ferrites. **Physica B: Condensed Matter**, 406(9), 1799–1804. doi:10.1016/j.physb.2011

MARTINS, M.L. **Síntese e caracterização de ferritas de Manganês e Zinco visando aplicação como agente de contraste em diagnóstico médico**. 2011.159 f Monografia (bacharel em física médica) – instituto de biociência, universidade estadual(UNESO) campus Botucatu, Botucatu/SP, 2011.

MAZHAR, U. R.; TAHIR. A. The effect of Zn substitution on microstructure and magnetic properties of Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, V.246, p.110–114, 2002.

MCCLURE, D.S. **The distribution of the transition metal cations in spinels**. J. Phys. Chem. Solids, 3: 311, 1957.

MELO, R. S., SILVA, F. C., MOURA, K. R. M., DE MENEZES, A. S., & SINFRÔNIO, F. S. M. Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 381, 109–115. doi:10.1016/j.jmmm.2015.

MINDRU, I., GINGASU, D., PATRON, L., MARINESCU, G., CALDERON-MORENO, J. M., DIAMANDESCU, L., OPREA, O. Chromium substituted copper ferrites via gluconate precursor route. **Ceramics International**, 41(4), 5318–5330. doi:10.1016/j.ceramint.2015.

MITTAL, V. K.; BERA, S.; SRINIVASAN, M. P.; VELMURUGAN, S.; NARASIMHAN, S. V. **Cation distribution in Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> studied by XPS and Mössbauer spectroscopy**. Solid State Communications, Water and Steam Chemistry Laboratory. Tamil Nadu, India, 137: 6, 2005.

MORADMARD., H. S.; SHAYESTEH, F. P.; TOHIDI, Z.; ABBAS, M. Structural, magnetic and dielectric properties of magnesium dopednickel ferrite nanoparticles **Journal of Alloys and Compounds**, 650 (2015) 116 e 122.

MOUALLEM-BAHOUT, M.; BERTRAND, S.; PEÑA, O. Synthesis and Ni Fe O spinels prepared by a citrate precursor. *Journal of Solid characterization of Zn 1-x x 2 4 State Chemistry*. 178: 1080, 2005.

NEDKOV, I.; VANDENBERGHE, R. E.; MARINOVA, T. *et al.* Magnetic structure and collective Jahn–Teller distortions in nanostructured particles of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 5, p. 2589-2596, 2006.

NÉEL, L. Magnetic Properties of ferrites: Ferrimagnetic and Antiferrimagnetic (in France). **Annuel Physique**. Paris, 3: 137, 1948.

OLIVEIRA, A. L. M. **Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de microondas doméstico**. 2009. 126f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB.

OUMEZZINE, Elaa; HCINI, Sobhi; HLIL, El-Kebir. DHAHRI, Essebti; OUMEZZINE, Mohamed. **Effect of Ni-doping on structural, magnetic and magnetocaloric properties of La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.3</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> nanocrystalline manganites synthesized by Pechini sol–gel method**. *Matériaux*, 2015.

PEELAMEDU, R.; GRIMES, C.; AGRAWAL, D.; ROY, R. Ultralow dielectric constant nickel-zinc ferrites using microwave sintering. **J. Mater. Res.**, 18 (10): 2292, 2003.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. United States Patent Office – 3.330.697, July 1, 1967.

PERUCH, B.M.G. **Adsorção de corantes Têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 1997.

PORTELA, F.; GAMA, L.; OLIVEIRA, J. B. L.; KIMINAMI, R. H. G. A; COSTA, A. C. F. M. **Influence of the Addition of Cu on the Synthesis and Powders Characteristics of Ni<sub>0,5-x</sub>Cu<sub>x</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrites**. Petec, 2003.

RAIS, A., TAIBI, K., ADDOU, A., ZANOUN, A., & AL-DOURI, Y. Copper substitution effect on the structural properties of nickel ferrites. **Ceramics International**, 40(9), 14413–14419. doi:10.1016/j.ceramint.2014.

RANA, M.; ISLAM, M.; ABBAS, T. The Magnetic Interaction in Zn-Substituted Manganese Ferrites. **Solid State Communications**. 99: 43, 1996.

RANGA MOHAN, G.; RAVINDER A.D.; RAMANA, A. V. R. A; BOYANOV, B. S. Dielectric properties of polycrystalline mixed nickel–zinc ferrites. **Materials Letters**, 40: 39, 1999.

RAVINDER, D.; RAVI KUMAR, G.; VENUDHAR, Y. C. High-temperature thermoelectric power studies of copper substituted nickel ferrites, **Journal of Alloys and Compounds**, 2003.

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

REINOSO, R. F.; MOLINA, S. M. **El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental**. Laboratorio de Materiales Avanzados. Departamento de Química Inorgánica. Universidade de Alicante. España, 2004.

REZENDE, S. M. A. **Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. Recife: Editora da UFPE, 1996.

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

REZLESCU, N.; REZLESCU, E.; TUDORACHE, F.; POPA, P. D. Some Spinel Oxide Compounds as Reducing Gas Sensors. **Sensors**, v. 78, n. 4, p. 1134-1142, 2007.

\_\_\_\_\_.; REZLESCU, E.; POPA, P. D.; CRAUS, M. L. L. Copper ions influence on the physical properties of a magnesium-zinc ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, V.182, p.199-206, 1998.

ROBBINS, M.; DARCY, L. Cooperative jahn-teller distortions and site preferences in Cu<sup>2+</sup>-containing spinels. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, n. 4, p. 741-743, 1966.

RODELLA, C. B. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suportados por TiO<sub>2</sub>**. São Carlos, 2001.

SAMPAIO, L. C.; FLÁVIO, G.; CERNICCHIARO, G. R. C.; TAKEUCHI, A. Y. Técnicas de magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Rio de Janeiro. 22: 406, 2000.

SANTOS, L.P.S. **Caracterização óptica e estrutural de PbTiO<sub>3</sub> nanoestruturado obtido por moagem de alta energia**. 2002. Dissertação de Mestrado do Programa de Ciência e Engenharia dos Materiais, USP, São Paulo.

SILVA, F. S. **Obtenção de estruturas híbridas absorvedoras de radiação eletromagnéticas na faixa de microondas aplicadas no setor aeronáutico**. 2000. Dissertação (Mestrado em ciência) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Infra – Estrutura Aeronáutica na Área de Transporte Aéreo e Aeroportos, Divisão de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2000.

SILVA, V. J.; DINIZ, A. P. A.; SANTOS, P. T. A.; VIEIRA, D. A.; COSTA, A. C. F. M.; CORNEJO, D. R.; GAMA, L. Avaliação das características morfológicas e magnéticas de pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo. **Revista Eletrônica de Matérias e Processos**. São Paulo, 1: 9, 2006.

SINNECKER, J. P. Materiais magnéticos duros e materiais ferromagnéticos amorfos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 22: 396, 2000.

SMITH, W. F. **Princípios de ciências e engenharia dos materiais**. 3ª Ed. Lisboa: Editora McGraw – Hill, 1998.

SNOEK, J. L. Magnetic and electrical properties of the binary systems  $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ . **Physical III**, 3: 463, 1936.

SOTTOMAIOR, J. C. S.; SANTOS, L. F. Cerâmica magnética ferrites e ferrimagnetismo. **Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Paulo. 1: 1, 1997.

SRIDHAR, Rapolu; RAVINDER, D.; KUMAR, Vijaya. Temperature-dependence thermoelectric power studies of mixed Ni–Cu nano ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, 645 (2015) 436–442.

STRECKOVA, M.; HADRABA, H.; BURES, R.; FABEROVA, M.; ROUPCOVA, P.; KUBENA, I.; MEDVECKY, L.; GIRMAN, V.; KOLLAR, P.; FUZER, J.; CIZMAR, E. **Chemical synthesis of nickel ferrite spinel designed as an insulating bilayer coating on ferromagnetic particles** **Surface & Coatings Technology**, 270 (2015) 66–76.

SUGIMOTO, M. The Past, Present and Future of Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, 82 (2): 269, 1999.

SUN, Z. P.; LIU, L.; JIA, D.Z.; PAN, W.Y. Sensor. **Actuat. B-Chem.** 125: 144. 2007.

SUN, Ke.; WU, Guohua; WANG, Bo; ZHONG, Qiuyu; YANG, Yan; YU, Zhong; WU, Chuanjian; WEI, Peiwei; JIANG, Xiaona; LAN, Zhongwen. Cation distribution and magnetic property of Ti/Sn-substituted manganese - zinc ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, 650 (2015) 363e369.

TAILHADES, P; VILLETTE, C.; ROUSSET, A. Cation Migration and Coercivity in Mixed Copper–Cobalt Spinel Ferrite Powders. **Journal of State Solid Chemistry**, 141: 56, 1998.

TERAOKA, Y. S.; KAGAWA, C. Surv. Jpn. **Jeferssom Maul.** 2: 155. 1998.  
TOKONAMI, M.; HORIUCHI, H. **On the space group of spinel**,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . *Acta Cryst.* 1980. A36, 122-126.

VALENZUELA, R. **Chemistry of Solid State Materials: Magnetic Ceramics**. New York: Cambridge University Press, v.4, 1994.

VERMA, K., KUMAR, A., & VARSHNEY, D. Effect of Zn and Mg doping on structural, dielectric and magnetic properties of tetragonal  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . **Current Applied Physics**, 13(3), 467–473. 2013. doi:10.1016/j.cap.2012.09.015

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

VITALIJ, Pecharsky; PETER, Zavalij. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials Second**. Edition, 2009.

WANG, S-F.; WANG, Y-R.; YANG, T. C. K.; WANG, P-J. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, V.217, p.35-43, 2000.

WEBB, P.A. *et al.* **Analytical methods in fine particle technology**. Norcross: Micromeritics instrument Corp., 1997.

WONG, C.S. BADRI, K. H. Chemical Analyses of Palm Kernel Oil-Based Polyurethane Prepolymer. **Materials Sciences and Applications**. v.3.2012.p. 78 - 86

XIE, Y. *et al.* Texture analysis of ancient coins with TOF neutron diffraction. **J. Materials Science**, 39(10): 3329, 2004.

XING, Z., JU, Z., YANG, J., XU, H., & QIAN, Y. One-step solid state reaction to selectively fabricate cubic and tetragonal CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode material for high power lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, 102, 51–57. doi:10.1016/j.electacta.2013.

YADAV, R. S., HAVLICA, J., HNATKO, M., ŠAJGALÍK, P., ALEXANDER, C., PALOU, M., ENEV, V. Magnetic properties of Co<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol–gel autocombustion method and its ball milling. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 378, 190–199. doi:10.1016/j.jmmm.2015.

YADOJI, P.; PEELAMEDU, R.; AGRAWAL, D.; ROY, R. Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: comparasion with conventional sintering. **Material Science and Engineering**, B98, 2003, 269-278.

YOKOYAMA, M.; NAKAMURA, A.; SATO, T.; HANEDA, K. J. **Magn. Soc. Jpn.** 22 (Suppl. S1) 243. 1998.

YUE, Z.; ZHOU, J.; LI, L.; WANG, X.; GUI, Z. Effect of copper on the electromagnetic properties of Mg–Zn–Cu ferrites prepared by sol–gel auto-combustion method, **Materials Science and Engineering B**, V.86, p.64–69, 2001.

\_\_\_\_\_; LI, L.; ZHOU, J.; ZHANG, H.; GUI, Z. Preparation and characterization of NiCuZn ferrite nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate–citrate gels. **Materials Science and Engineering B**, V.64, p.68–72, 1999.

ZHANG, Tao; ZHOU, Yuming; BU, Xiaohai; WANG, Yongjuan; QIU, Fengxian. **Controlled fabrication of hierarchical MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel/carbon fiber composites by crystal growth and calcinations processes**. Set, 2015.

ZHANG, G. S; QU, J. H.; LIU, H.J. COOPER, A. T.; WU, R. C. **Chemosphere** **68**, 2007, 1058.

ZHANG, W; LU, T. C; WEI, N; SHI, Y. L; MA, B. Y; LUO, H; ZHANG, Z. B; DENG, J; GUAN, Z. G; ZHANG, H. R; LI, C. N; NIU, R. H. Co-precipitation synthesis and vacuum sintering of Nd:YAG powders for transparent ceramics. **Materials Research Bulletin**. v. 70. 2015. p. 365 – 372.

ZENG, M. CO-precipitation synthesis of iron-containing garnets  $Y_3Al_{5-x}Fe_xO_{12}$  and their magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 393. 2015. p. 370 – 375.

ZHIYUAN, L; MAOREN, X.; QINGQIU Z. Effects of iron deficiency on magnetic properties of  $(Ni_{0,76}Zn_{0,24})O(Fe_2O_3)_{0,575}$  ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 219: 9, 2000.