

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - MESTRADO PROFISSIONAL**

**Síntese e caracterizações elétrica e magnética
da ferrita de CuMnFe**

Roberto Carlos Corrêa

Itajubá, Maio de 2014

Dissertação de Mestrado	Roberto Carlos Corrêa	2014
--------------------------------	------------------------------	-------------

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - MESTRADO PROFISSIONAL**

Roberto Carlos Corrêa

**Síntese e caracterizações elétrica e magnética
da ferrita de CuMnFe**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Materiais – Mestrado Profissional.

**Área de Concentração: Desenvolvimento,
Processamento e Caracterização de Materiais.**

**Orientador: Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva
Co-orientador: Prof. Dr. Marcelos Lima Peres**

Maio de 2014

Itajubá - MG

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - MESTRADO PROFISSIONAL**

Roberto Carlos Corrêa

**Síntese e caracterizações elétrica e magnética
da ferrita de CuMnFe**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 08 de maio de 2014, conferindo ao autor o título de ***Mestre em Engenharia de Materiais – Mestrado Profissional***.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva (Orientador) - UNIFEI

Prof. Dr. Marcelos Lima Peres (Co-orientador) - UNIFEI

Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues - UNIFEI

Prof. Dr. Antônio Carlos da Cunha Migliano – IAV ITA

Itajubá2014

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu saúde e determinação para seguir nesta estrada, vencendo as pedras e espinhos deste caminho.

A minha esposa Celina Carvalho Mariano Corrêa a minha filha Isabella Carvalho Mariano Corrêa, pelo incentivo, apoio e compreensão nas horas e dias ausentes.

Aos meus colegas e amigos, Valesca Donizeti de Oliveira, Vander Alkmin dos Santos Ribeiro, Claudiney de Sales Pereira Mendonça, Ângelo de Souza, Luiz Henrique Ribeiro, Suelen de Castro e André Silva Chaves pela ótima convivência, apoio e colaboração neste trabalho.

Especial agradecimento aos meus orientadores, Professor Manoel Ribeiro da Silva e Professor Marcelos Lima Peres, pela atenção, comprometimento e dedicação na construção deste trabalho.

Ao Professor Gilbert Silva e Prof. Geovani Rodrigues pela disponibilização dos equipamentos para caracterização de Raios-X e MEV e também pelo apoio e pelas observações e comentários que muito acrescentaram na construção deste trabalho.

Ao Professor Adhimar Flávio Oliveira pela amizade e pelo incentivo na conclusão deste desafio.

Ao Professor Rero Marques Rubinger, pela disponibilização dos equipamentos para caracterização elétrica das amostras.

Agradeço aos colegas e amigos técnicos do IEM Jonas Mendes, Marcos Cirilo dos Santos e Antonio Benedito da Silva (Toninho) pelo apoio na caracterização no difratômetro de Raios-X, microscopia óptica e MEV.

Agradeço a Universidade Federal de Itajubá e ao Instituto de Física e Química pela oportunidade de realizar este mestrado, subindo mais um degrau na minha carreira profissional.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG pelo apoio financeiro ao Projeto de Pesquisa/desenvolvimento: Produção e caracterização de materiais cerâmicos do tipo ferritas diluídas.

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO

Oliveira, V. D.; Corrêa, R. C.; Ribeiro, L. H.; da Silva, M. R. (2013), Propriedades magnética e elétrica da ferrita de $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica 2013, Natal – RN – Brasil.

Oliveira, V. D.; Corrêa, R. C.; da Silva, M. R.; Peres, M. L.; Rubinger, R. M.; Rodrigues, G.; “*Electrical and Magnetic behavior of manganese-copper ferrites*”, XII Encontro da SBPMat, na área *Advances in New Materials*, 2013, Campos do Jordão – SP – Brasil.

Oliveira, V. D.; Corrêa, R. C.; da Silva, M. R.; Peres, M. L.; Rubinger, R. M.; Rodrigues, G.; (2014), “*Magnetic and electrical characterization of manganese copper ferrites*”. XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, na área Mag – Magnetic Oxides, 2014, Costa do Sauípe - BA – Brasil.

RESUMOS ACEITOS EM CONGRESSOS

Oliveira, V. D.; Corrêa, R. C.; da Silva, M. R.; Peres, M. L.; Rodrigues, G.; “Propriedades magnéticas de óxido de manganês dopado com cobre”, IX Escola Brasileira de Magnetismo, 2013, Vitória – ES – Brasil.

Corrêa, R. C.; Oliveira, V. D.; da Silva, M. R.; Peres, M. L. (2014), “*Production and electrical and magnetic characterization of the ferrite CuMnFe* ”, Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 14º SAM-CONAMET / IBEROMAT 2014, Santa Fé – Argentina.

RESUMO

CORRÊA, R. C. (2014), *Síntese e caracterizações elétrica e magnética da ferrita de CuMnFe*, Itajubá - MG, 105p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Itajubá.

Cerâmicas avançadas desempenham um papel relevante nas áreas científica e tecnológica. Dentre as áreas de aplicações, destaca-se a bioengenharia por meio de aplicativos do dispositivo biossensor e o transporte de fármacos específicos, devido a seu comportamento magnético. As ferritas pertencem a uma classe abundante das cerâmicas magnéticas, sendo óxidos que contém hematita (Fe_2O_3) como componente principal. As amostras com estequiometria $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, foram preparadas pelo método cerâmico convencional e foram relacionados os comportamentos magnético e elétrico com a sua estrutura. A fase encontrada da ferrita de cobre-manganês foi a estrutura cúbica de espinélio. As ferritas de cobre-manganês exibiram comportamento isolante e/ou semicondutor através do modelo de condução por ativação por bandas. As cerâmicas apresentaram características de um material magneticamente mole. A amostra com teor de manganês de 0,4g/mol exibiu propriedades de um material com futuro potencial para aplicação em transporte de fármacos devido ao seu comportamento magnético.

Palavras-chave: Cerâmicas avançadas, ferrita de cobre-manganês, propriedades magnéticas, transporte de fármacos.

ABSTRACT

CORRÊA, R. C. (2014), *Synthesis and characterizations electrical and magnetic of ferrite CuMnFe*, Itajubá - MG, 105p. MSc. Dissertation (Master's Degree in Materials Engineering) - Universidade Federal de Itajubá.

Advanced ceramics play an important role in basic science and also technological applications. Regarding the application areas, the bioengineering dedicates to the development of biosensor for drug delivery, which can make use of magnetic materials for this purpose. The ferrites are a class of abundant magnetic ceramics, and oxides containing hematite (Fe_2O_3) as main component. The samples with the stoichiometry $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ were prepared by conventional ceramic method and the electric and magnetic behaviors are related to its structure. The phase found the copper-manganese ferrite, was the cubic spinel structure. The copper-manganese ferrites exhibited insulating / semiconductor behavior according to the conduction model for activation bands. The ceramics exhibited characteristics of a magnetically soft material and he sample with a manganese content of 0.4g/mol exhibited properties of a material with future potential for application in drug delivery due to their magnetic behavior.

Keywords: Advanced ceramics, copper-manganese ferrite, magnetic properties, drug delivery.

SUMÁRIO

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO	4
RESUMOS ACEITOS EM CONGRESSOS.....	4
1 INTRODUÇÃO	19
1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVAS	21
1.2 OBJETIVOS.....	23
1.3 DELINEAMENTO DO TRABALHO	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 CERÂMICA	24
2.1.1 Propriedades gerais	24
2.1.2 Aplicações de materiais cerâmicos.....	25
2.1.3 Cerâmica Avançada	26
2.2 FERRITA	27
2.2.1 Tipos de estrutura.....	27
2.2.2 Aplicações das ferritas	31
2.2.3 Pesquisas sobre a ferrita de cobre-mangânês	32
2.3 PROCESSAMENTO DE MATERIAL CERÂMICO.....	34
2.3.1 Sinterização	35
2.3.2 Difusão atômica	37
2.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	38
2.4.1 Modelo de condução elétrica nas ferritas	39
2.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	40
2.5.1 Dipolos magnéticos	41
2.5.2 Diamagnetismo e Paramagnetismo	44
2.5.3 Ferromagnetismo	45
2.5.4 Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo	47
2.5.5 Superparamagnetismo	50
2.5.6 Domínios magnéticos.....	51
2.5.7 Curva de histerese	52
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 REAGENTES UTILIZADOS.....	55

3.2	ESTEQUIOMETRIA	55
3.3	SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE FERRITA	56
3.4	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	60
3.4.1	Difração de Raios-X.....	60
3.4.2	Preparação das amostras para análise de microscopia.....	62
3.4.3	Microscopia óptica.....	64
3.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	65
3.4.5	Medidas Magnéticas.....	65
3.4.6	Medidas Elétricas CC.....	66
4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	70
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	70
4.2	MICROSCOPIA ÓPTICA.....	76
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	84
4.4	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	91
4.5	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	95
5	CONCLUSÕES.....	97
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Um sistema hipotético de entrega de droga magnética mostrado em corte transversal: um ímã é colocado no exterior do corpo, a fim de que o seu gradiente de campo magnético possa	21
Figura 1.2 – Nanopartículas revestidas com polímeros.....	22
Figura 2.1 – Estrutura cristalina: Configuração cúbica do espinélio.....	28
Figura 2.2 – Estrutura esquemática do espinélio, esboçando os sítios tetraédricos, sítio A e octaédricos, sítio B.	28
Figura 2.3 – Distribuição dos íons nos sítios na estrutura cúbica de espinélio.	29
Figura 2.4 – Estrutura cristalina cúbica de uma granada do tipo $TR_3Fe_5O_{12}$ (a), com alguns dos sítios octaédricos (b) e tetraédricos (c) do Fe^{3+} representados.....	30
Figura 2.5 – Projeção da célula unitária de ferrita de bário ou estrôncio, mostrando que ela pode ser dividida.....	31
Figura 2.6 – Para um pó compacto, mudanças microestruturais que ocorrem durante a queima.	36
Figura 2.7 – Modelo de duas esferas para estudo da sinterização em fase sólida, onde temos o surgimento do pescoço.	37
Figura 2.8 – Representação esquemática (a) difusão por lacuna (b) difusão intersticial	38
Figura 2.9 – Linhas de força de campo magnético ao redor de um circuito	41
Figura 2.10 – Relações entre H e B em: a) uma espira condutora no vácuo e b) no interior de um material	42
Figura 2.11 – Configuração de dipolo atômico para um material diamagnético com e sem um campo magnético.....	44
Figura 2.12 – Configuração de dipolo atômico para um material paramagnético com e sem um campo magnético.....	45
Figura 2.13 – Alinhamento paralelo no ferromagnetismo.....	46
Figura 2.14 – Magnetização de saturação diminui com a temperatura	46
Figura 2.15 – Alinhamento antiparalelo no antiferromagnetismo.....	47
Figura 2.16 – Alinhamento antiparalelo no ferrimagnetismo.....	48
Figura 2.17 – Variação da coercividade com o diâmetro das partículas, e as curvas de histerese correspondente.....	50
Figura 2.18 – Micrografia da estrutura de domínios de monocristal de níquel.....	51

Figura 2.19 – Ciclo de histerese de um material magnético.....	52
Figura 2.20 – Curvas esquemáticas de magnetização para materiais magnéticos moles e duros.	53
Figura 2.21 – Comparação entre os ciclos de histerese.....	54
Figura 3.1 – Balança analítica eletrônica (Shimadzu AUW220D)	56
Figura 3.2 – Pós-cerâmicos em proporções estequiométricas e um almofariz de ágata	57
Figura 3.3 – Prensa uniaxial (à esquerda) e pastilhador de material cerâmico (à direita).....	57
Figura 3.4 – Forno elétrico tipo mufla modelo EDG 3PS - 1800.....	58
Figura 3.5 – Variação da composição de fase para as amostras tratadas em ar, após a queima.	59
Figura 3.6 – Pastilhas de manganês e cobre sinterizadas	59
Figura 3.7 – Difratorômetro de Raios-X, Panalytical X'pert PRO	61
Figura 3.8 – Lixadeira elétrica Arotec Aropol 2V.....	63
Figura 3.9 – Politriz Struers.....	63
Figura 3.10 – Microscópio óptico com câmera (Infinity one) Zeiss Germany	64
Figura 3.11 – Magnetômetro de amostra vibrante Lakeshore Modelo7404.....	66
Figura 3.12 – Forno elétrico Modelo FE50RP	67
Figura 3.13 – a) Câmara do forno e b) dispositivo porta amostra e conectividade elétrica	67
Figura 3.14 – Tela de configuração do software Flycon e o gráfico do processo.	68
Figura 4.1 – Espectros de difração de raios-X da ferrita de $Cu_{(1-x)}Mn_xFe_2O_4$ obtidas em temperatura ambiente.	70
Figura 4.2 – Picos de mais alta intensidade, plano 311.....	71
Figura 4.3 – Comportamento do tamanho cristalito em função do teor de Mn.....	72
Figura 4.4 – Parâmetro de rede em função do teor de Mn.	73
Figura 4.5 – Densidade calculada D_x , densidade experimental D_a , Parâmetro de rede em função do teor de Mn.....	74
Figura 4.6 – Evolução da porosidade calculada em função do teor de manganês com <i>insert</i> do tamanho cristalito.	75
Figura 4.7 – Micrografia óptica da amostra MCF30 sem ataque térmico, com poros heterogêneos na matriz.	77
Figura 4.8 – Micrografia óptica da amostra MCF35 sem ataque térmico, com poros heterogêneos, porém com diminuição em comparação a amostra anterior.....	77
Figura 4.9 – Micrografia óptica da amostra MCF40 sem ataque térmico, com poros heterogêneos com visível aumento da porosidade em comparação a amostra anterior. ..	78

Figura 4.10 – Micrografia óptica da amostra MCF45 sem ataque térmico, com poros heterogêneos na matriz.	78
Figura 4.11 – Micrografia óptica da amostra MCF50 sem ataque térmico, com aumento da porosidade.	79
Figura 4.12 – Micrografia óptica da amostra MCF55 sem ataque térmico, mostrando pequena diminuição na porosidade em comparação a amostra anterior.	79
Figura 4.13 – Micrografia óptica da amostra MCF30 após ataque térmico, com grãos heterogêneos e porosidade intragranulares e intergranulares	81
Figura 4.14 – Micrografia óptica da amostra MCF35 após ataque térmico, com grãos heterogêneos e porosidade intragranulares e intergranulares	81
Figura 4.15 – Micrografia óptica da amostra MCF40 após ataque térmico, com grãos heterogêneos e porosidade intragranulares e intergranulares	82
Figura 4.16 – Micrografia óptica da amostra MCF45 após ataque térmico, com grãos heterogêneos e porosidade intragranulares e intergranulares	82
Figura 4.17 – Micrografia óptica da amostra MCF50 após ataque térmico, contornos de grãos não revelados.	83
Figura 4.18 – Micrografia óptica da amostra MCF55 após ataque térmico, contornos de grãos não revelados.	83
Figura 4.19 – Microscopia por SE da amostra MCF30 com ampliação 2000x	85
Figura 4.20 – Análise qualitativa e quantitativa por EDS da amostra MCF30 da região mostrada na Figura 4.19.	85
Figura 4.21 – Microscopia por SE da amostra MCF35 com ampliação 2000x	86
Figura 4.22 – Análise qualitativa e quantitativa por EDS da amostra MCF35 da região mostrada na Figura 4.21.	86
Figura 4.23 – Microscopia por SE da amostra MCF40 com ampliação 2000x	87
Figura 4.24 – Análise qualitativa e quantitativa por EDS da amostra MCF40 da região mostrada na Figura 4.23.	87
Figura 4.25 – Microscopia por SE da amostra MCF45 com ampliação 2000x	88
Figura 4.26 – Análise qualitativa e quantitativa por EDS da amostra MCF45 da região mostrada na Figura 4.25.	88
Figura 4.27 – Microscopia por SE da amostra MCF50 com ampliação 2000x	89
Figura 4.28 – Análise qualitativa e quantitativa por EDS da amostra MCF50 da região mostrada na Figura 4.27.	89

Figura 4.29 – a) Microscopia por SE da amostra MCF55 com ampliação 2000x b) Amostra MCF55 com ampliação de 30000x onde temos as partículas isoladas sem coalescência entre elas.	90
Figura 4.30 – Análise qualitativa e quantitativa por EDS da amostra MCF55 da região mostrada na Figura 4.29.	90
Figura 4.31 – Curva de histerese em temperatura ambiente de $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	91
Figura 4.32 – Curva de magnetização em temperatura ambiente de $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, mostrando a região da magnetização de saturação no 1º quadrante para os diferentes teores de manganês.	93
Figura 4.33 – Curva de magnetização em temperatura ambiente de $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, mostrando as regiões de remanecência e coercividade para os diferentes teores de manganês.	94
Figura 4.34 – Comportamentos magnéticos x Teor de manganês da ferrita $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	94
Figura 4.35 – Dependência da temperatura na resistência elétrica da ferrita de Cu-Mn nas diversas composições.	95
Figura 4.36 – As energias de ativação que indicam condução por bandas e observa-se também um <i>gap</i> de energia de condução para as amostras MCF40, MCF50 e MCF55, indicando algum tipo de transição.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Permeabilidade magnética relativa (μ_R) de alguns materiais.....	43
Tabela 2.2 – Propriedades magnéticas de diversas cerâmicas ferrimagnéticas.....	49
Tabela 3.1 – Reagentes usados na preparação dos pós.....	55
Tabela 3.2 – Códigos utilizados na identificação das pastilhas.....	58
Tabela 4.1 – Propriedades estruturais da ferrita $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, a , FWHM, \mathcal{E}_{hkl} , D_x , D_a e Porosidade.	75
Tabela 4.2 – Quantidade de elementos que compõe a Amostra MCF30	85
Tabela 4.3 – Quantidade de elementos que compõe a Amostra MCF35	86
Tabela 4.4 – Quantidade de elementos que compõe a Amostra MCF40	87
Tabela 4.5 – Quantidade de elementos que compõe a Amostra MCF45	88
Tabela 4.6 – Quantidade de elementos que compõe a Amostra MCF50	89
Tabela 4.7 – Quantidade de elementos que compõe a Amostra MCF55	90
Tabela 4.8 – Parâmetros da curva de histerese de ferritas $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas à 1000°C	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å – angström

A – área

a.C – Antes de Cristo

A/m^2 – ampére por metro ao quadrado

B – intensidade do campo magnético induzido

Ba – Bário

B_0 – fluxo magnético no vácuo

°C – Celsius

CCC – cúbica de corpo centrado

CFC – cúbica de face centrada

CO – Monóxido de Carbono

Cu – Cobre

D – distância interplanar

D_c – Diâmetro crítico

DRX – difração de raios-X

E – campo elétrico

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*

SE – Elétron Secundário

Fd-3m – Grupo espacial de simetria

Fe – Ferro

FWHM – *Full width at half maximum*

g – gramas

g/cm^3 – gramas por centímetro cúbico

g/mol – gramas por mol

GPIB – *General Purpose Interface Bus*

H – campo magnético

H/m – Henry por metro

H_C – campo coercivo

I – corrente elétrica

IEM – Instituto de Engenharia Mecânica

IFQ – Instituto de Física e Química

J – densidade de corrente
K – Kelvin
kG – kilogauss
 kgf/mm^2 – Quilograma força por milímetro quadrado
kHz – Kilo Hertz
kV – kilovolts
 l – comprimento
LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural
m – metro
 m^2 – metro ao quadrado
mA – miliampére
mm – milímetro
Mn – Manganês
 M_R – magnetização remanescente
 M_S – magnetização de saturação
nm – nanômetro
O – Oxigênio
Oe – Oersted
ohm.cm – Ohm x centímetro
Pb – Chumbo
PTFE – Politetrafluoretileno ou Teflon
 R – resistência elétrica
SPM – Superparamagnético
Sr – Estrôncio
 T – Temperatura
 T_B – Temperatura de bloqueio
 T_C – Temperatura de Curie
 T_N – Temperatura de Néel
uma – unidade de massa atômica
Unifei – Universidade Federal de Itajubá
V/m – volts por metro
VSM – Magnetômetro de Amostra Vibrante
 Wb/m^2 – Weber por metro ao quadrado

B – metade do valor máximo (FWHM) da difração

\mathcal{E}_{hkl} – tamanho médio do cristalito

m – permeabilidade magnética

μ_0 – permeabilidade magnética no vácuo

μ_R – permeabilidade magnética relativa

μ_i – permeabilidade inicial

ρ – resistividade elétrica

λ – comprimento do feixe de onda do Raio-X

θ – ângulo de Bragg

χ_m – suscetibilidade magnética

$\Omega.m$ – Ohms x metro

Θ – coeficiente Seebeck

1 INTRODUÇÃO

Magnetismo é um fenômeno conhecido há milhares de anos na qual um material exerce uma força atrativa ou repulsiva sobre outros materiais. Entretanto, o estudo dos seus princípios e mecanismos é relativamente recente. Geradores e transformadores de energia elétrica, motores elétricos, rádio, televisão, telefones, computadores e componentes de sistemas de reprodução de som e de vídeo baseiam-se no magnetismo e em materiais magnéticos. O ferro, alguns aços e a magnetita (Fe_3O_4) são exemplos bem conhecidos de materiais que exibem propriedades magnéticas. No entanto, não é totalmente conhecido o fato de todas as substâncias serem influenciadas, em maior ou menor grau, pela presença de um campo magnético (CALLISTER e RETHWISCH, 2010; PADILHA, 1987).

Dentre estes materiais que exibem o fenômeno do magnetismo estão as ferritas que são consideradas uma classe abundante das cerâmicas magnéticas, sendo óxidos que contêm hematita (Fe_2O_3) como componente principal. Elas exibem magnetização espontânea (MITSUO, 1999) e apresentam excelentes propriedades elétricas e magnéticas, tais como: alta permeabilidade inicial (μ_i), baixas perdas magnéticas e alta resistividade elétrica. A condutividade elétrica das ferritas em temperatura ambiente pode variar entre $10^2(\Omega.\text{cm})^{-1} \leq \sigma \leq 10^{-11}(\Omega.\text{cm})^{-1}$. Por exemplo, a magnetita (Fe_3O_4) em temperatura ambiente, tem uma condutividade elétrica de $7.10^{-3}(\Omega.\text{cm})^{-1}$ e a Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4) sinterizado, em temperatura ambiente pode ter uma condutividade elétrica maior que $10^{-6}(\Omega.\text{cm})^{-1}$ (RIBEIRO, V., 2005).

As ferritas podem ser aplicadas em diversos campos tecnológicos e científicos devido à possibilidade de várias combinações de propriedades. A ferrita de cobre-manganês (Cu-Mn) pertence à classe de materiais magnéticos considerados moles, sendo uma cerâmica funcional que é usada em sistemas eletrônicos (LUCKE, ESGUERRA e WRBA, 2004). Este material vem sendo usado por muito tempo como núcleo em transformadores, filtro de ruídos e em cabeças de gravação magnética, telecomunicações e dispositivos de chaveamento (MARINS, 2005).

Uma aplicação recente e bastante promissora destes materiais é na área de bioengenharia, na utilização de biossensores e nas aplicações médicas, assim como o transporte de drogas específicas (TAILHADES, BONNINGUE, ROUSSET *et al.*, 1999).

Um procedimento terapêutico utilizado com uso de partículas magnéticas é a hipertermia, que consiste no aumento da temperatura do corpo em uma região afetada por

tumores cancerígenos, com o objetivo de curá-las. O aumento da temperatura exigido pela hipertermia pode ser obtido com a aplicação de um campo magnético externo com frequência alternada (AC), no qual as partículas magnéticas são aquecidas (RIBEIRO, T., 2008).

Na área biomédica, mais especificamente no campo de transporte de fármacos, é preferível o uso de partículas de ferritas que apresentem comportamento superparamagnético à temperatura ambiente, sem nenhum campo magnético remanente na ausência do campo magnético aplicado (RIBEIRO, T., 2008).

As ferritas cúbicas do tipo espinélio são óxidos com fórmula química $(Me^{2+})[Fe^{3+}]O_4$, neste caso normal, ou inversa $(Fe^{3+})[Me^{2+}Fe^{3+}]O_4$, onde Me é um cátion bivalente podendo ser Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} e Mg^{2+} (BRITO, 2006 *apud* BUCHANAN, 1991).

Neste trabalho serão produzidas as ferritas cúbicas de Cu-Mn pelo processo de estado sólido, que consiste na mistura de pós dos óxidos, compactação e sinterização. As propriedades dos materiais, em particular das ferritas, são fortemente influenciadas pelo grau de pureza dos óxidos a partir das quais são produzidas e microestrutura final.

Neste contexto serão detalhados no capítulo 4 os resultados por meio de caracterizações estruturais, magnéticas e elétricas, avaliando-se qual estequiometria possui as melhores propriedades com potencial para a aplicação em transporte de fármacos. Tais propriedades são alta magnetização de saturação e baixa magnetização remanente e campo coercivo.

1.1 Motivação e justificativas

As drogas terapêuticas são administradas por via endovenosa e são conduzidas para todo o corpo, resultando em efeitos colaterais indesejáveis, como os ataques de drogas em células normais, saudáveis, para além das células de tumor alvo, sendo esta a principal desvantagem da quimioterapia (PANKHURST, CONNOLLY, JONES *et al.*, 2003). O objetivo principal na aplicabilidade do transporte de fármacos com nanopartículas magnéticas é reduzir a quantidade de distribuição da droga, reduzindo assim os efeitos colaterais associados, e a redução da dosagem exigida pela segmentação mais eficiente localizada do medicamento (PANKHURST, CONNOLLY, JONES *et al.*, 2003).

Na terapia por transporte de fármacos, um fármaco é ligado a um transportador magnético e são injetados no paciente através do sistema circulatório. Quando as partículas entram na corrente sanguínea, campos magnéticos externos, de elevado gradiente são usados para concentrar o complexo num local alvo específico dentro do corpo (PANKHURST, CONNOLLY, JONES *et al.*, 2003), como ilustrado na Figura 1.1.

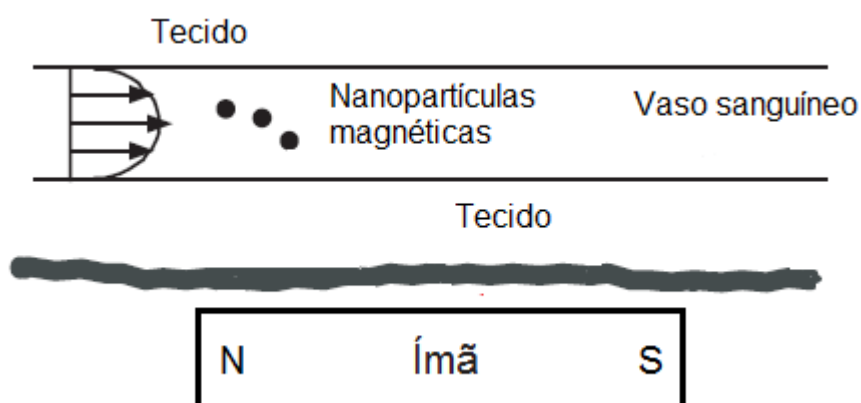


Figura 1.1 – Um sistema hipotético de entrega de droga magnética mostrado em corte transversal: um ímã é colocado no exterior do corpo, a fim de que o seu gradiente de campo magnético possa capturar transportadoras magnéticas fluidas no sistema circulatório.

Fonte: PANKHURST (2003)

Os óxidos metálicos são menos sensíveis à oxidação e, conseqüentemente, proporcionam uma estabilidade na resposta magnética (PANKHURST, CONNOLLY, JONES *et al.*, 2003).

As nanopartículas são revestidas com polímeros, conforme a Figura 1.2, e devem apresentar um comportamento superparamagnético apropriado, ou seja, tenha uma magnetização de saturação alta, magnetização remanente e campo coercivo nulo (RIBEIRO, T., 2008).



Figura 1.2 – Nanopartículas revestidas com polímeros
Fonte: Azevedo (2003)

Entre os diferentes tipos de óxidos magnéticos, os mais amplamente utilizados incluem ferrita de Mn e magnetita (KARIMI, Z., KARIMI, L., SHOKROLLAHI *et al.*, 2013). Recentemente, as ferritas ganharam um destaque no foco da ciência moderna como novas ferramentas de tecnologia devido à sua baixa toxicidade e biocompatibilidade. Na área biomédica, a nanotecnologia tem o potencial de produzir avanços importantes na medicina moderna como em diagnóstico por imagem e terapêutica do câncer e no transporte de fármacos (TÖPFER e ANGERMANN, 2011).

Neste cenário, ao tomar conhecimento sobre o trabalho intitulado “Síntese e caracterização magnética da ferrita cobre-manganês” (OLIVEIRA, RIBEIRO, L., VICENTE *et al.*, 2012), surgiu o interesse em pesquisar detalhadamente este sistema. O trabalho consistiu em sintetizar a ferrita de Cu-Mn com estequiometria $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $x=0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$, onde x é a concentração de manganês, e estudar o seu comportamento elétrico e magnético. Com os resultados obtidos verificou-se que o sistema com as melhores propriedades (magnetização de saturação e campo de corte) foram encontradas nas amostras com 25% e 50% de teor de manganês (OLIVEIRA, RIBEIRO, L., VICENTE *et al.*, 2012). Isto nos levou a restringir a faixa nestas proporções e estudar o teor de manganês que tivesse melhor resultado, ou seja, maior Magnetização de Saturação (M_S) e baixos Campo de Corte (H_C) e Magnetização Remanente (M_R).

Com isso é esperada nesta pesquisa uma possível aplicação biomédica das ferritas de Cu-Mn no transporte de fármacos, na qual se busca uma melhor estequiometria para esta aplicação.

1.2 Objetivos

O objetivo desse trabalho é sintetizar a ferrita de Cu-Mn pelo método cerâmico convencional seguindo a estequiometria $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, onde $x = 0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50$ e $0,55$ em g/mol e caracterizar suas estruturas, propriedades magnéticas e elétricas, verificando assim qual amostra possui as melhores propriedades para uma possível aplicação em transporte de fármacos, tais como alta M_S e baixas M_R e H_C .

1.3 Delineamento do trabalho

Após este capítulo introdutório, será descrita a revisão bibliográfica com informações para dar embasamento à discussão dos resultados.

No capítulo 3 serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados na preparação das amostras da ferrita de Cu-Mn e as principais técnicas de caracterizações utilizadas neste trabalho como a difração de raios-X, microscopia óptica, MEV, caracterização magnética e caracterização elétrica.

No capítulo 4 serão apresentados os resultados relativos as amostras: produção, caracterização, análise e discussão dos resultados.

No capítulo 5 serão relacionadas as conclusões após este trabalho de pesquisa, produção e caracterizações das amostras de ferritas.

No capítulo 6 serão apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão a respeito da ferrita de Cu-Mn e também serão revistos algumas informações sobre a estrutura deste material, propriedades elétricas e magnéticas para dar embasamento à discussão dos resultados.

2.1 Cerâmica

Materiais cerâmicos são materiais inorgânicos que consistem em compostos que são formados entre elementos metálicos e não metálicos. Frequentemente são óxidos, nitretos e carbetos para os quais as ligações interatômicas são totalmente iônicas ou são predominantemente iônicas com alguma natureza covalente. Estes materiais são tipicamente isolantes às passagens de eletricidade e de calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes sujeitos a ataques químicos. Em relação ao comportamento mecânico, cerâmicas são duras, porém frágeis (CALLISTER e RETHWISCH, 2010).

2.1.1 Propriedades gerais

Os materiais cerâmicos são frágeis e a resistência à tração é baixa (aproximadamente 17kgf/mm^2), contudo, sua resistência à compressão é muito mais elevada, cerca de dez vezes maior que a resistência à tração. Por serem frágeis não apresentam ductilidade e sua resistência ao choque é baixa. Também são materiais muito rígidos, isto é, o módulo de elasticidade de um material cerâmico é de aproximadamente 45.500kgf/mm^2 e o seu ponto de fusão é elevado (aproximadamente 1900°C). A condutibilidade térmica e dilatação térmica dependem da composição, estrutura cristalina e textura, mas normalmente, são baixas quando comparados as ligas metálicas e polímeros. Os materiais cerâmicos são inertes e, devido a esta propriedade são altamente resistentes a agentes químicos enquanto que a densidade destes materiais é baixa, aproximadamente de 2g/cm^3 a 3g/cm^3 (CHIAVERINI, 1986), no caso das ferritas podendo chegar à 8g/cm^3 . Também são geralmente considerados maus condutores elétricos e em sua maioria tem aplicação como isolantes, no entanto alguns manifestam comportamento semicondutor e até mesmo supercondutividade abaixo da temperatura de 92K (BARRY e GRANT, 2007).

2.1.2 Aplicações de materiais cerâmicos

Materiais cerâmicos são utilizados desde a antiguidade como objetos de uso domiciliar, como painéis, potes, vasos, louças e utensílios com as mais diferentes finalidades.

As principais aplicações de produtos cerâmicos são:

- Artesanal: utilizada na criação de objetos decorativos e utilitários, incluindo bijuterias e acessórios para adornos;
- Arquitetônica: utilizada na fabricação de telhas, tijolos, azulejos e louças sanitárias.
- Industrial: esta pode ser dividida em vários seguimentos, como:
 - Alvenaria: uso em divisória, isolante acústica e térmica e também protege contra incêndio. Em estruturas de concreto ou aço;
 - Medicina: empregadas no corpo humano são divididas em três classificações de biomateriais: inerte, bioabsorvível e bioativo. Os materiais inertes causam resposta de tecidos mínima ou nula. Materiais ativos estimulam a ligação de novo crescimento ósseo e materiais bioabsorvíveis são incorporados no tecido vizinho. Biocerâmicas: baixos coeficientes de atrito para a lubrificação de próteses de juntas superfícies de válvulas de coração que evitam coagulação do sangue, materiais que estimulem o crescimento ósseo e aqueles que podem prender espécies radioativas para tratamentos terapêuticos;
 - Elétrica: invenção da lâmpada de luz incandescente, em 1879. Desde então a tecnologia da iluminação tem sido caracterizada pela invenção de métodos de aumento da luminosidade e da eficiência das fontes de luz. As cerâmicas possuem diversas propriedades eletrônicas, podendo ser isolantes, semicondutoras, supercondutores, dielétricas e magnéticas.
 - Componentes eletrônicos individuais e circuitos integrados complexos com multicomponentes têm sido fabricados de cerâmicas.
 - Meio ambiente e aeroespacial: as cerâmicas podem ajudar na diminuição da poluição, capturar materiais tóxicos e encapsular resíduos nucleares. Conversores catalíticos dos automóveis e caminhões são feitos de cerâmicas celulares e ajudam a converter gases nocivos como monóxido de carbono CO, em água e hidróxido de carbono. Cerâmicas avançadas estão começando a ser usadas em motores a diesel. As propriedades de leveza e resistência ao desgaste a altas temperaturas conferem resultados de maior eficiência na combustão e significativa economia de combustível.

Além disso, Blocos (tijolos) de cerâmica fornecem blindagem ao aquecimento em naves espaciais atuais, por exemplo, nos usados pelo programa espacial da NASA (KINGERY, BOWEN e UHLMANN, 1976).

2.1.3 Cerâmica Avançada

Com o progresso tecnológico, materiais naturais tornaram-se insuficientes para satisfazer as exigências crescentes em matéria de capacidades e funções de um produto.

Há várias combinações de átomos metálicos e não metálicos que podem ser associados de modo a formar componentes de cerâmica, e também vários arranjos estruturais são geralmente possíveis para cada combinação de átomos. Com isso os cientistas têm intensificado a busca por novos materiais cerâmicos para atender às crescentes necessidades e demandas em diversas áreas de aplicação (LIANG e DUTTA, 2001).

Cerâmicas avançadas representam uma tecnologia importante que tem impacto considerável para uma grande variedade de indústrias e mercados. Considera-se como uma tecnologia com potencial para criar contribuições de alto valor para resolver os desafios do nosso futuro.

O setor de cerâmica avançada compreende as seguintes categorias:

- Cerâmica funcional: cerâmica elétrica, dielétrica, magnética e supercondutora.
- Biocerâmicas: por exemplo, hidroxiapatita e titânia.
- Os revestimentos cerâmicos tais como óxidos, nitretos, carbetos, boretos, cimentos e diamante, como revestimentos, depositado por técnicas, como por exemplo a pulverização, deposição em fase vapor e o revestimento sol-gel.
- Vidros especiais: processado de vidro plano, vidro resistente ao fogo e vidros para optoeletrônica (RÖDEL, KOUNGA, WEISSENBERGER-EIBL *et al.*, 2009).

2.2 Ferrita

Ferrita é um termo usado para a cerâmica que contém Hematita (Fe_2O_3) como um componente principal (BARRY e GRANT, 2007). As ferritas podem apresentar propriedades elétricas e magnéticas interessantes. Há possibilidade de utilizá-las em várias aplicações específicas, devido a sua diversidade de comportamento com combinações de composições químicas e estruturais (ARAÚJO, 2009). Quando falamos ferrita estamos abrangendo também uma grande quantidade de estruturas como, por exemplo, ferrita cúbica (espinélio), ferrita hexagonal (magnetoplumbita) e as ferritas granadas (ortorrômbicas) (RIBEIRO, V., 2005).

2.2.1 Tipos de estrutura

- **Espinélios**

As ferritas cúbicas do tipo espinélio são óxidos com fórmula química $(\text{Me}^{2+})[\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$, neste caso normal, ou inversa $(\text{Fe}^{3+})_2[\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, onde Me é um cátion bivalente podendo ser Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} e Mg^{2+} (BRITO, 2006 *apud* BUCHANAN, 1991).

A estrutura de espinélio é formada por uma célula de 56 átomos, 32 ânions de oxigênio distribuídos numa estrutura cúbica compacta e 24 cátions ocupando 8 dos 64 sítios tetraédricos disponíveis (sítios A) e 16 dos 32 sítios octaédricos disponíveis (sítios B), como ilustrado na Figura 2.1 e Figura 2.2 (VERWEY e HEILMANN, 1947). A relação entre o número de posições tetraédricas ocupadas e o número de posições octaédricas ocupadas é de 1 para 2. Em um espinélio normal, os íons divalentes ocupam as posições tetraédricas, enquanto que os íons Fe^{3+} ocupam as posições octaédricas. Exemplos: ZnFe_2O_4 , CdFe_2O_4 . Em um espinélio invertido, os íons divalentes e trivalentes ocupam cada um a metade das posições octaédricas, enquanto que as posições tetraédricas são ocupadas por íons trivalentes, conforme fluxograma da Figura 2.3. Exemplos: MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , MgFe_2O_4 .

A estrutura espinélio é geralmente descrita pela fórmula MeFe_2O_4 , onde Me refere-se ao metal, que pode ser descrito como um arranjo cúbico compacto de átomos de oxigênio, como Me (valência +2) e Fe (valência +3) em dois sítios cristalográficos diferentes. Estes sítios têm coordenação tetraédrica e octaédrica de oxigênio (MARTIN e PETRIC, 2007).

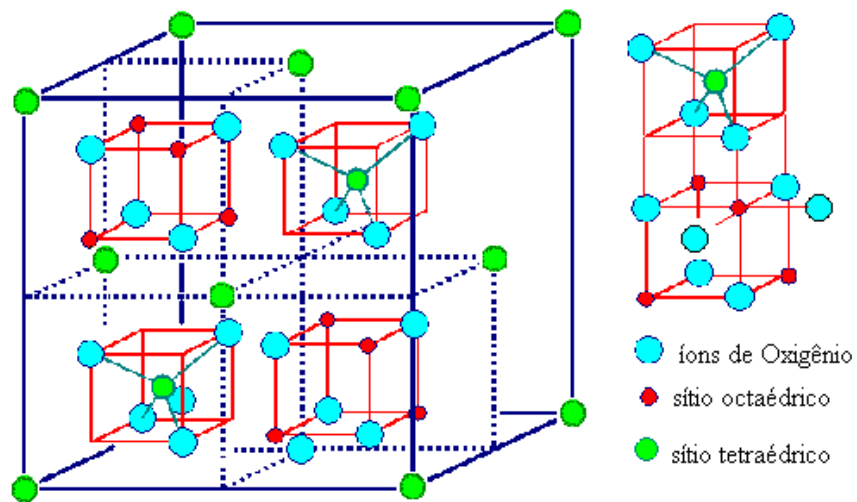


Figura 2.1 – Estrutura cristalina: Configuração cúbica do espinélio
 Fonte: GONTIJO, (2007)

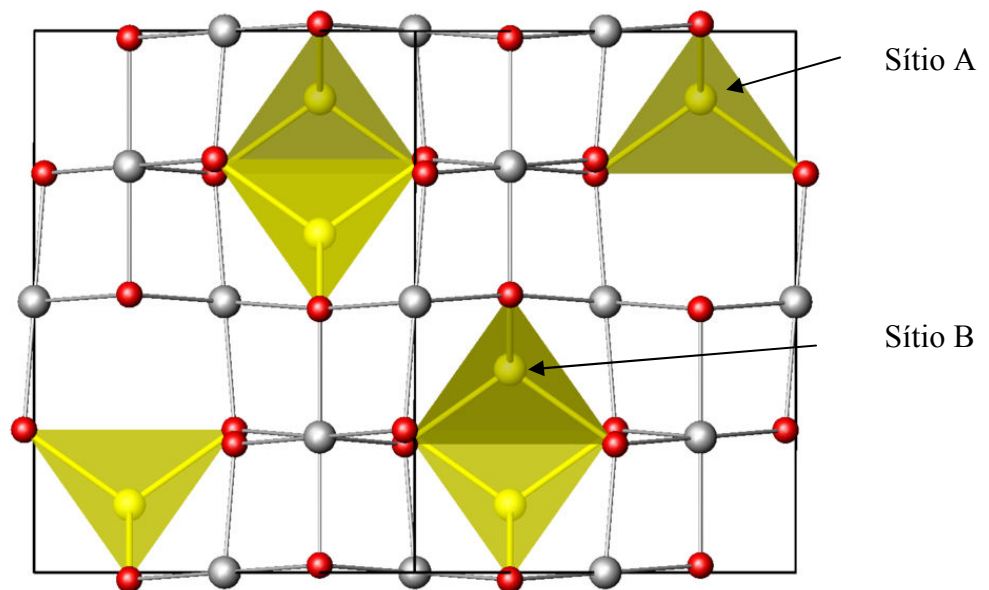


Figura 2.2 – Estrutura esquemática do espinélio, esboçando os sítios tetraédricos, sítio A e octaédricos, sítio B.
 Fonte: GONTIJO, (2007)

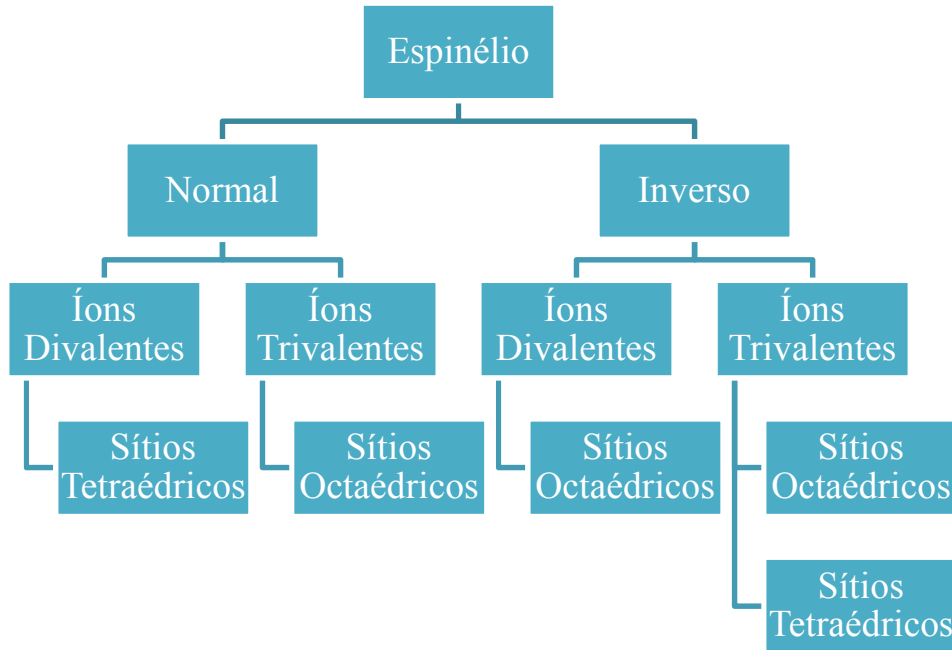


Figura 2.3 – Distribuição dos íons nos sítios na estrutura cúbica de espinélio.
Fonte: D. CARTA *et al.*, (2009)

As ferritas espinélicas são conhecidas como materiais magnéticos "moles", devido a sua característica de alta permeabilidade magnética e facilidade de magnetização quando lhe é aplicado um campo magnético externo (GALVÃO, 2010).

As ferritas moles são utilizadas em núcleos de transformadores ou indutores de baixas perdas, onde a baixa condutividade elétrica inibe o aquecimento por correntes parasitas induzidas, que comumente leva a perdas quando se usa materiais magnéticos metálicos. Um uso especialmente importante das ferritas do tipo espinélio é como partículas dispersas em meios de gravação magnética, tais como fitas magnéticas e discos de memória de computador (ARAÚJO, 2009).

- **Granadas**

A estrutura de granada tem sua fórmula química $Y_3Fe_5O_{12}$, onde Y representa um íon de terra rara tal como samário, európio ou ítrio. Em geral possui simetria cúbica Ia-3d, com 8 fórmulas por célula unitária, totalizando 160 átomos. Os íons maiores ocupam 24 posições em sítio dodecaédricos, enquanto os íons menores estão distribuídos em 16 posições em sítio tetraédricos, e em 24 posições em sítio octaédricos. A Figura 2.4(a) representa a estrutura cristalina de uma granada $TR_3Fe_5O_{12}$ cúbica, b) sítios octaédricos e c) tetraédricos (ZANATTA, 2006; ROVANI, 2010).

Como na estrutura de espinélio a estrutura de granada também é considerada material mole, devido as suas propriedades magnéticas, o que tem feito esses materiais importantes nas aplicações de baixas perdas em microondas (CABRAL, 2005).

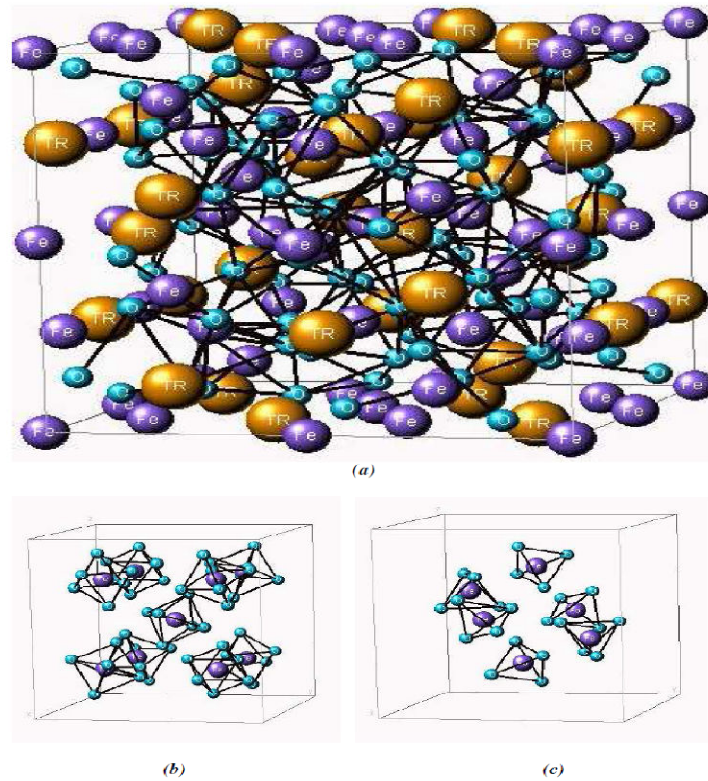


Figura 2.4 – Estrutura cristalina cúbica de uma granada do tipo $TR_3Fe_5O_{12}$ (a), com alguns dos sítios octaédricos (b) e tetraédricos (c) do Fe^{3+} representados.

Fonte: SHALIMAR CALEGARI ZANATTA. (2006)

- **Hexagonais**

As ferritas hexagonais têm sua fórmula química representada $MFe_{12}O_{19}$ na qual M pode ser Ba, Sr ou Pb e são conhecidas como ferritas duras ou magnetos permanentes por que eles são magnetizados por um forte campo aplicado e vão reter essa forte magnetização permanentemente a partir de então. Sua estrutura cristalina é formada por um arranjo hexagonal e baseia-se num empacotamento compacto de íons de oxigênio (O^{2-}) semelhante à magnetoplumbita Pb $(Fe,Mn)_{12}O_{19}$ (CABRAL, 2005).

A célula unitária contém duas unidades de formulação com simetria especular e pode ser dividido em quatro blocos, designado como SRS^*R^* , dispostos como mostrado na Figura 2.5. O asterisco significa que o bloco foi girado em 180° em torno do eixo c . Os blocos s têm a estrutura espinélio, mas são orientados para que a orientação $[111]$ seja paralela ao

eixo c . Uma vez que os blocos R têm uma estrutura romboédrica, em geral a simetria da célula unitária é romboédrica com $a = 0,588$ nm e $c = 2,32$ nm. Esta unidade de célula romboédrica tem um terço do volume da célula unitária hexagonal e tem a mesma simetria. As setas indicam as orientações de *spin* (SMIT e WIJN, 1965; SELEZNEVA, 2008).

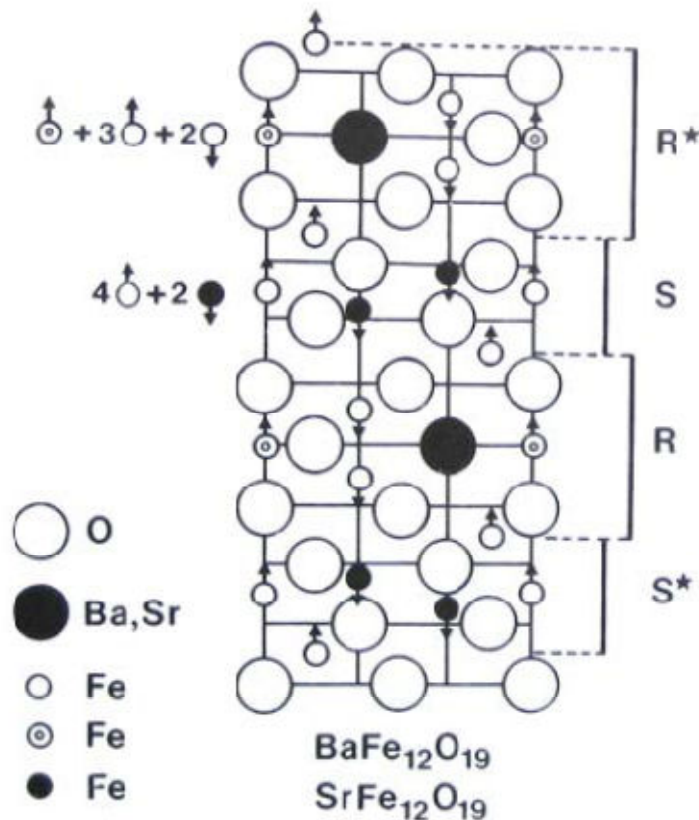


Figura 2.5 – Projeção da célula unitária de ferrita de bário ou estrôncio, mostrando que ela pode ser dividida em quatro blocos designados como R * SRS *

Fonte: SMIT e WIJN, (1965)

2.2.2 Aplicações das ferritas

As ferritas são divididas em duas categorias gerais conforme sua composição. Os compostos moles, que são uma mistura de ferro e metais leves, tais como níquel, alumínio, ou manganês, são utilizados em transformadores elétricos e outros dispositivos que requerem a possibilidade de um campo magnético ser facilmente revertido. Os compostos rígidos de ferrita são compostos de ferro e metais mais duros, como cobalto, bário, estrôncio entre outros. Os compostos de bário são utilizados como isolantes magnéticos e ímãs permanentes

que normalmente são necessários em aplicações de consumo, tais como portas e travas magnéticas (GOUVEIA, 2013).

Em dispositivos de frequência acima de 10kHz as perdas por correntes parasitas não permitem o uso de aços e ligas metálicas. São então utilizados ferritas como as hexagonais, as de espinélio e as granadas, nos quais ainda hoje há grande interesse na área de pesquisa. As principais aplicações desses materiais são em transformadores e indutores de alta frequência, utilizados em equipamentos eletrônicos, dispositivos de microondas usados em telecomunicações e em radar, bem como em cabeças de gravação magnética. O mercado mundial de materiais de alta permeabilidade é da ordem de US\$ 1 bilhão, mas como ocorre com os ímãs permanentes, o mercado de bens que dependem diretamente desses materiais é muito maior (REZENDE, 2013).

As ferritas são normalmente utilizadas como ímãs permanentes, em trincos magnéticos, em motores elétricos, em alto-falantes e como materiais magnéticos nos processos de separação de minérios. Estas aplicações são possíveis devido as suas propriedades magnéticas, tais como: alta temperatura de Curie, boa anisotropia magnética, alta coercividade e resistência a corrosão (GALVÃO, 2010 *apud* ADELSKOLD, 1938).

2.2.3 Pesquisas sobre a ferrita de cobre-manganês

Na literatura poucos trabalhos foram encontrados a respeito da ferrita de Cu-Mn, por isso serão apresentadas a seguir algumas destas pesquisas mais relevantes.

Cervinka e Simsa (1970) investigaram a distribuição dos íons de cobre entre os sítios tetraédricos e octaédricos em duas ferritas de Cu-Mn, por meio de difração de raios-X e medidas de magnetização de saturação. As quantidades de cobre em posições octaédricas para as ferritas de $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram consideradas $(0,28 \pm 0,02)\text{g/mol}$ e $(0,47 \pm 0,03)\text{g/mol}$ respectivamente. Eles concluíram que na substituição de manganês para o ferro na ferrita de Cu-Mn, os íons de cobre tendem a mover-se do sítio tetraédrico para o octaédrico da rede de espinélio.

Rana, Misbah-UI-Islam e Abbas (1999) estudaram a distribuição de cátions em que Cu substitui ferritas de manganês, com o objetivo de estudar a relação entre parâmetros estruturais e a concentração dos íons de cobre substituídos. Eles concluíram que estas ferritas pertencem à família de espinélio misto ou parcialmente inverso.

Ferritas MnFe_2O_4 substituídas por cobre foram preparadas pelo método tradicional de cerâmica considerando a composição $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$). Foi

analisada a microestrutura e discutida a porosidade em função da concentração Cu. Segundo Rana, Misbah-Ul-Islam e Abbas (2003a) a porosidade aumenta com a concentração de Cu, enquanto a coercividade aumenta até $x = 0,50$ e ocorre a diminuição da coercividade acima de $x = 0,50$. Foi relacionada a diminuição da coercividade com tamanho de grão como resultado do movimento da parede de domínio intergranular por causa da grande porosidade.

Rana, Misbah-Ul-Islam e Abbas (2003b) estudaram o efeito da variação da composição de Cu sobre a suscetibilidade magnética, saturação de magnetização (M_S), temperatura de Curie (T_c) e momento magnético (μ_B). Neste trabalho verificou-se que com o aumento da concentração de Cu até $x = 0,50$, M_S aumenta enquanto que a temperatura de Curie diminui. Acima de $x = 0,50$, M_S diminui, enquanto que a temperatura de Curie continua a diminuir. Este efeito foi em parte explicado em relação ao baixo momento magnético de íons Cu^{2+} .

Birajdar, Padampalle e Jadhav (2010) pesquisaram sobre o efeito da substituição de Mn nas propriedades dielétricas da ferrita $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2-2x}$ ($x = 0,0$ a $0,6$) e produzidas pelo método tradicional de cerâmica. As amostras de ferrita cristalizaram em uma única fase de espinélio. A condução elétrica nas ferritas é explicada com base no mecanismo de salto e a resistividade *DC* diminui com o aumento da temperatura. As amostras de ferrita apresentaram um comportamento semicondutor e também foi calculada a energia de ativação a partir dos gráficos do $\log p \times 10^3/T$. A medição da constante dielétrica e perda dielétrica mostraram comportamento crescente com o aumento da temperatura, enquanto que a perda tangente diminuiu com o aumento da temperatura. O coeficiente de Seebeck Θ foi medido em função da temperatura desde a temperatura ambiente até 650°K . A medida mostrou que a substituição de Mn^{4+} tende a converter a ferrita de Cu de um semicondutor do tipo *n* para tipo *p*.

Salah, Moustafa e Ahmed Farag (2012) sintetizaram uma série de amostras de ferrita de $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $0,2 \leq x \leq 0,5$ pelo método de co-precipitação. Através da análise de raios X, foi verificada a formação de uma única fase da estrutura cúbica de espinélio em todas as concentrações. O refinamento *Rietveld* revelou que as amostras em todas as concentrações de Cu pertencem à estrutura normal de espinélio. Com o aumento da concentração de cobre os parâmetros de rede diminuem, levando ao aumento da densidade de raios-x, e isto pode ser devido à diferença de raios iônicos entre Mn^{2+} e Cu^{2+} . A diminuição no tamanho do cristalito com o aumento do teor de cobre é atribuída à maior temperatura de formação.

Cao, Li, Duan *et al.*, (2012) investigaram nanopartículas magnéticas da ferrita $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ onde $x = 0,2$; $0,5$; $0,8$ e $1,0$ e foram sintetizados pelo método de citratos precursores (PECHINI, 1967). As amostras em pó foram caracterizadas por difração de raios-

X, magnetômetro de amostra vibrante (VSM) e de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Os autores concluíram que para as amostras com menores teores de cobre ($x < 0,5$), os íons de cobre têm uma tendência a ocupar e substituir o Fe^{3+} nos sítios tetraédricos (A). Para as amostras com um teor elevado de cobre ($x > 0,5$), mais íons Cu^{2+} entram nos sítios de coordenação octaédrica (B). A transferência de Fe^{3+} dos sítios octaédricos para sítios tetraédricos leva a diminuição da magnetização de saturação. A coercividade máxima é observada para as nanopartículas CuFe_2O_4 devido à anisotropia magnética reforçada pelo efeito Jahn-Teller dos íons de cobre octaédricos. Também foi avaliada a dependência das propriedades magnéticas e distribuição de cátions da temperatura de calcinação nas nanopartículas da ferrita $\text{Mn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, e notou-se que a distribuição de cátions é sensível à temperatura de calcinação.

2.3 Processamento de material cerâmico

Os materiais cerâmicos podem ser fabricados por uma variedade de métodos, alguns dos quais tem suas origens desde a antiguidade. O nosso objetivo é obter um produto sólido de matérias-primas adequadas, com a forma e microestrutura desejada. Os métodos de fabricação estão divididos em três grupos, dependendo se as matérias-primas envolvem uma fase gasosa, uma fase líquida ou uma fase sólida (RAHAMAN, 2007).

Neste trabalho será utilizado o processo de estado sólido, que consiste na mistura de pós, compactação e sinterização. As propriedades dos materiais, em particular das ferritas, são fortemente influenciadas pelo grau de pureza dos óxidos a partir das quais são produzidas e microestrutura final.

As propriedades de um produto estão diretamente relacionadas ao conhecimento das características físico-químicas dos materiais empregados, do cálculo estequiométrico do sistema, e também pelo processo de fabricação, durante o qual a microestrutura final se desenvolve. O papel de cada uma dessas etapas e, principalmente, a inter-relação entre elas no desenvolvimento da microestrutura responsável pelas propriedades finais do material, tem sido objeto de intensos estudos. A preparação de ferrita é feita em sua grande maioria a partir de insumos que necessitam de controle, tanto no processo de obtenção do pó para garantir características importantes (teor de pureza e granulometria), quanto durante a conformação e tratamento térmico para a produção de peças e produtos finais (sinterização) (JÚNIOR, 2007).

A síntese de estado sólido consiste no tratamento térmico de uma mistura de sólidos para obter estequiometria inicial preservada em adequada microestrutura. Estas propriedades

refletem a capacidade de difusão dos íons dentro ou entre as partículas dos sólidos. A extensão de formação do produto depende da área interfacial de contato e da facilidade de difusão dos elementos; estas dependem dos defeitos estruturais, dos contatos de contornos de grão e de impurezas (JÚNIOR, 2007).

Os pós são conformados para facilitar o manuseio após mistura. O objetivo desta etapa do processamento cerâmico é conferir ao pó um formato preliminar e estabelecer os pontos de contato entre as partículas para sua efetiva consolidação durante o tratamento térmico de sinterização. Existem várias técnicas de conformação tais como compactação uniaxial e isostática, colagem de barbotina, moldagem por injeção, extrusão e outras.

A compactação uniaxial consiste na aplicação de pressão sobre um molde contendo o material na forma de pó, através de punções. Podem ocorrer variações na densidade devido ao atrito entre as partículas e as paredes do molde, o que pode ser minimizado ou evitado com o uso de lubrificantes. A forma e a pressão na conformação também são parâmetros importantes, influenciando a microestrutura final. Após a conformação o material é submetido ao processo de sinterização (JÚNIOR, 2007).

2.3.1 Sinterização

Sinterização é um processo em que partículas de pós cristalinos compactados são submetidas a tratamento térmico a temperaturas onde não ocorra fusão do mesmo. Geralmente há união entre as partículas por reação de estado sólido, ou seja, há uma grande movimentação de cargas e um rearranjo atômico, como mostrado na Figura 2.6, sendo que em alguns casos envolve a formação parcial de uma fase líquida. A sinterização é a etapa mais importante na fabricação de peças cerâmicas, pois é quando geralmente ocorre a densificação, que definirá as propriedades destas peças (JÚNIOR, 2007).

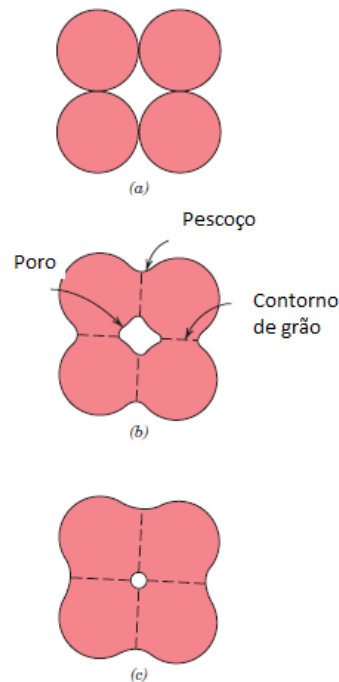


Figura 2.6 – Para um pó compacto, mudanças microestruturais que ocorrem durante a queima.

- a) Partículas de pó depois de pressionado.
- b) Coalescência de partículas e a formação de poros no início da sinterização
- c) Como sinterização prossegue, os poros alteram o tamanho e forma.

Fonte: CALLISTER, (2010)

A sinterização em cerâmicas pode ser dividida em três estágios:

a) Inicial: É caracterizado pela formação de pescoço entre as partículas, por mecanismos de transporte de superfície e/ou volume, conforme a Figura 2.7. O transporte não conduz à densificação da cerâmica, mas apenas a um rearranjo das partículas e no segundo caso o transporte conduzirá a uma densificação inicial por difusão volumétrica e de contorno de grão.

b) Intermediário: É caracterizado por uma alta taxa de retração. Neste estágio, os poros são ainda interconectados, ocorrendo difusão pelos contornos de grão e diminuição de tamanho de poros. É comum ocorrer o crescimento de grãos na parte final do estágio intermediário, sendo possível o isolamento de poros e a lenta taxa de sinterização.

c) Final: É caracterizado pela diminuição de porosidade, aumento da razão de crescimento de grãos e coalescência dos poros com seu consequente arredondamento, de acordo com a Figura 2.6(c). A sinterização é influenciada por vários fatores: tamanho e distribuição de tamanho das partículas, temperatura e tempo de tratamento térmico, atmosfera

e outros. Para o processamento deve-se ter um conhecimento do material para escolher as melhores condições de tratamento (JÚNIOR, 2007).

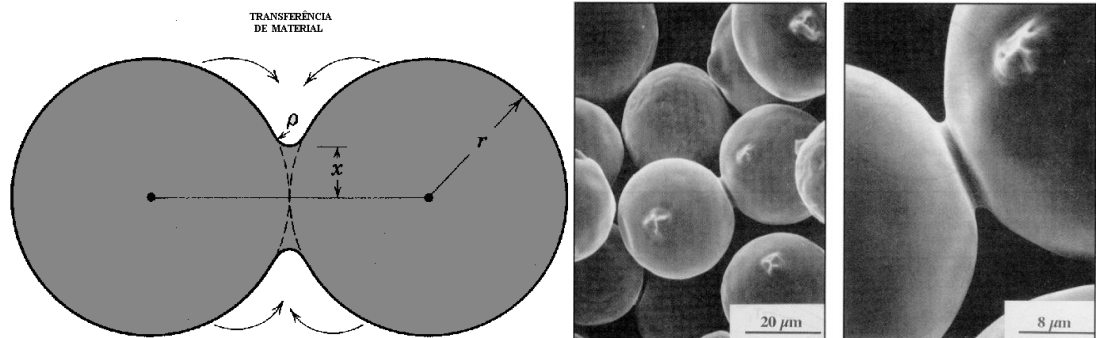


Figura 2.7 – Modelo de duas esferas para estudo da sinterização em fase sólida, onde temos o surgimento do pescoço.

Fonte: REED, (1995)

2.3.2 Difusão atômica

De um ponto de vista atômico, a difusão é a migração dos átomos de um sítio para outro do retículo cristalino ou o transporte de matéria no estado sólido por movimento atômico, induzido por agitação térmica. Os átomos em materiais sólidos estão em movimento constante, mudando rapidamente as suas posições. Para um átomo fazer esse tipo de movimento, deve existir um sítio adjacente vazio e possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas que o une aos seus átomos vizinhos e então causar alguma distorção na rede cristalina durante o deslocamento. A uma temperatura específica, alguns átomos são capazes de realizar movimento por difusão, em virtude das magnitudes das suas energias vibracionais. Esta movimentação aumenta em função do aumento da temperatura e pode haver deslocamento dos átomos através de lacunas ou interstícios, como podemos observar na Figura 2.8 (CALLISTER e RETHWISCH, 2010).

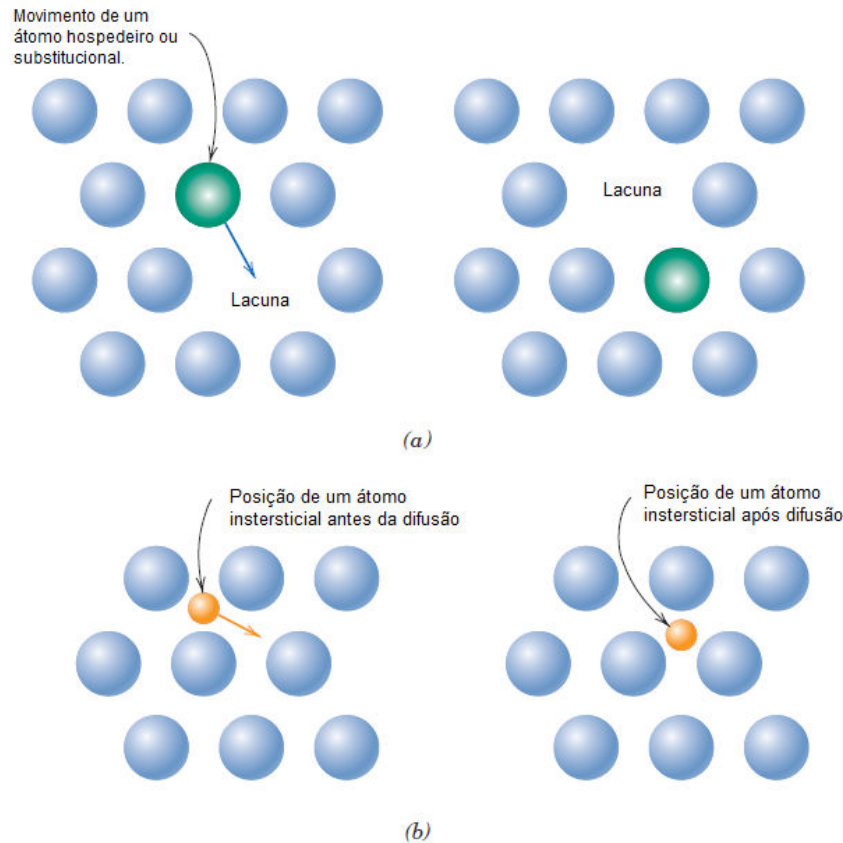


Figura 2.8 – Representação esquemática (a) difusão por lacuna (b) difusão intersticial

Fonte: CALLISTER, (2010)

2.4 Propriedades elétricas

Os materiais cerâmicos são geralmente considerados isolantes elétricos, e realmente um grande número deles são. Desde muitos anos atrás, até os dias atuais, as cerâmicas são usadas para fornecer isolamento e apoio nas linhas de energia que cruzam o país (BARRY e GRANT, 2007).

A distinção entre condutores elétricos e isolantes é feita desde o século XVIII. Embora historicamente a propriedade isolante de cerâmicas tenha sido muitas vezes uma de suas propriedades mais importantes, muitos compostos cerâmicos são realmente muito bons condutores elétricos e alguns são até mesmo supercondutores. A cerâmica mostra a mais ampla gama de propriedades elétricas quando comparada com outras classes de material (BARRY e GRANT, 2007).

A condutividade elétrica das ferritas em temperatura ambiente pode variar entre $10^2(\Omega.\text{cm})^{-1} \leq \sigma \leq 10^{-11}(\Omega.\text{cm})^{-1}$, por exemplo, a Magnetita (Fe_3O_4) em temperatura ambiente, tem uma condutividade elétrica de $7.10^{-3}(\Omega.\text{cm})^{-1}$ e a Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4) sinterizado,

em temperatura ambiente pode ter uma condutividade elétrica maior que $10^{-6}(\Omega.cm)^{-1}$ (RIBEIRO, V., 2005).

2.4.1 Modelo de condução elétrica nas ferritas

Svante August Arrhenius estudou a condutividade elétrica de soluções ácidas, entre os anos de 1880 e 1890, e sugeriu que o mecanismo de condução elétrica em determinadas substâncias ocorria devido à migração de íons e não de elétrons como nos condutores metálicos, como foi verificado anos mais tarde (PASTORE, 2013).

O processo de condução pelo modelo de Arrhenius é caracterizado no modelo de bandas, através dos elétrons termicamente excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) gerando um par elétron-buraco (MZENDA, GOODMAN e AURET, 2002).

Atualmente verifica-se que a condução elétrica ocorre pela migração, de elétrons ou íons, em distâncias da ordem do tamanho dos cristais. Geralmente predomina a condução por um ou outro portador, mas em alguns materiais inorgânicos observa-se a condução eletrônica e iônica simultaneamente (PASTORE, 2013).

Nas ferritas a condutividade é afetada pela mobilidade na qual dependem da temperatura e aumentam com o aumento da mesma. Nos metais, devido às vibrações térmicas e surgimento de lacunas, os quais servem como centros de espalhamento de elétrons, a elevação da temperatura provoca um comportamento inverso (CALLISTER e RETHWISCH, 2010).

A condutividade iônica, derivada de migração de íons, não ocorre em grande extensão na maioria dos sólidos iônicos e covalentes, tal como os óxidos e haletos. Nestes casos, os átomos tendem a permanecer essencialmente fixos em suas posições de retículo e só podem se mover através de defeitos no retículo cristalino. Somente em temperaturas altas, onde a concentração de defeitos torna-se realmente alta e onde os átomos adquirem energia térmica, essa condutividade iônica torna-se apreciável (PASTORE, 2013).

Alguns fatores como tamanho, carga e geometria da estrutura contribuem para a mobilidade iônica. É mais fácil de mover um pequeno íon do que um grande, e um íon altamente carregado vai polarizar e ser polarizado por íons de carga oposta que se movem por eles. Isto irá aumentar a energia de ativação. Algumas estruturas contêm canais que facilitam o movimento dos íons e um grande número de sítios vazios podem ajudar (BARRY e GRANT, 2007).

Outro modelo de condução elétrica nas ferritas é explicado pelo mecanismo de Verwey onde os elétrons saltam entre os cátions com diferentes estados de valência distribuídos aleatoriamente entre os sítios tetraédricos e octaédricos (GONTIJO, 2007).

2.5 Propriedades magnéticas

Magnetismo é um fenômeno na qual um material mantém uma influência ou força atrativa ou repulsiva sobre outros materiais, conhecido há milhares de anos. Entretanto, o estudo dos seus princípios e mecanismos é relativamente recente. Geradores e transformadores de energia elétrica, motores elétricos, rádio, televisão, telefones, computadores e componentes de sistemas de reprodução de som e de vídeo se baseiam no magnetismo e em materiais magnéticos. O ferro, alguns aços e a magnetita (Fe_3O_4), são exemplos bem conhecidos de materiais que exibem propriedades magnéticas. No entanto, não é totalmente conhecido o fato de todas as substâncias serem influenciadas, em maior ou menor grau, pela presença de um campo magnético (PADILHA, 1987; CALLISTER e RETHWISCH, 2010).

O Homem teve seu primeiro contato com o magnetismo através da magnetita, que ocorre naturalmente no estado magnético. Mais tarde, com a redução de minérios de ferro e a obtenção de ferro metálico, pode-se constatar que a magnetita pode atrair e repelir o ferro. A eletricidade e o magnetismo desenvolveram-se como ciências independentes uma da outra até 1820. A descoberta de que a passagem de corrente elétrica cria um campo magnético foi mérito do físico dinamarquês Hans Christian Oersted (1777-1851), dando início a uma nova ciência conhecida atualmente como eletromagnetismo (PADILHA, 1987).

O físico e químico inglês Michael Faraday (1791-1867), foi um de muitos pesquisadores que contribuíram para o desenvolvimento do eletromagnetismo e também inventou o dínamo (1831). As leis atuais do eletromagnetismo foram formuladas pelo físico inglês James Clerk Maxwell (1831-1879). O desenvolvimento do eletromagnetismo continuou com o físico alemão Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894), com o físico inglês Oliver Heaviside (1850-1925), com o físico holandês Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928). Embora o eletromagnetismo clássico seja uma ciência praticamente “completa”, o desenvolvimento de materiais magnéticos com melhores propriedades continua até os dias de hoje (PADILHA, 1987).

2.5.1 Dipolos magnéticos

As forças magnéticas são geradas pelo movimento de partículas carregadas eletricamente. Essas forças magnéticas são adicionais a quaisquer forças eletrostáticas que possam prevalecer. Muitas vezes, torna-se conveniente pensar nas forças magnéticas em termos de campos, isto é, linhas de força imaginárias podem ser desenhadas para indicar a direção da força em posições na vizinhança da fonte do campo. As distribuições do campo magnético conforme indicadas por linhas de força para um circuito de corrente e também para um ímã de barra são mostradas na Figura 2.9 (CULLITY, 1972; CALLISTER e RETHWISCH, 2010).

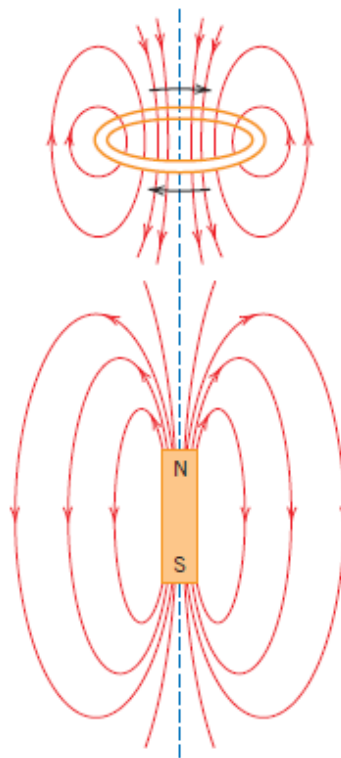


Figura 2.9 – Linhas de força de campo magnético ao redor de um circuito de corrente e também para um ímã de barra
Fonte: CALLISTER, (2010)

Os dipolos magnéticos que são encontrados nos materiais magnéticos podem ser comparados com pequenos ímãs de barra e podem ser representados por meio de setas. No interior de um campo magnético, a força do próprio campo exerce um torque para orientar os dipolos em relação ao campo. Como exemplo pode-se citar a maneira pela qual a agulha de uma bússola magnética se alinha com o campo magnético da Terra (CULLITY, 1972; ASHBY, SHERCLIFF e CEBON, 2007; CALLISTER e RETHWISCH, 2010).

As interações entre um campo magnético externo e os momentos de dipolo magnéticos dos átomos constituintes determinam as propriedades magnéticas de um material.

Os momentos magnéticos, orbital e de spin, estão associados a cada elétron individual. O momento magnético líquido de um átomo é a soma das contribuições de cada um dos seus elétrons, onde existirá um cancelamento dos momentos de spin e orbital dos pares eletrônicos.

A susceptibilidade magnética e a permeabilidade magnética são propriedades que consistem da resposta magnética dos materiais quando são submetidos a um campo magnético externo.

As relações entre o campo magnético aplicado (H) e a intensidade do campo magnético induzido ou densidade de fluxo magnético (B) estão ilustradas na Figura 2.10(b) também é denominado indução magnética e magnetização (CULLITY, 1972; PADILHA, 1987; ASHBY, SHERCLIFF e CEBON, 2007).

Na Figura 2.10(a), um campo magnético H é gerado pela passagem de uma corrente i por uma espira cilíndrica de comprimento l e contendo N voltas. O campo magnético é medido em termos do fluxo magnético no vácuo B_0 (Wb/m^2):

$$B_0 = \mu_0 \cdot H \quad (2.1)$$

Onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo ($4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m), Wb significa Weber, H significa Henry e a unidade de B é Tesla.

A densidade de fluxo magnético B dentro do sólido da Figura 2.10(b) é dada por:

$$B = \mu \cdot H \quad (2.2)$$

Onde μ é a permeabilidade magnética do sólido (H/m).

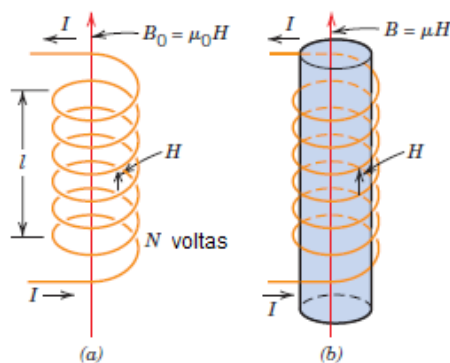


Figura 2.10 – Relações entre H e B em: a) uma espira condutora no vácuo e b) no interior de um material (Adaptado a partir de A. G. Guy, *Essentials o Materials Science*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976).

Fonte: CALLISTER, (2010)

Vários parâmetros podem ser utilizados para descrever as propriedades magnéticas de um material. Um deles é a permeabilidade magnética relativa (μ_R):

$$\mu_R = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.3)$$

Outro parâmetro importante é a suscetibilidade magnética (χ_m):

$$\chi_m = \mu_R - 1 \quad (2.4)$$

As permeabilidades μ e μ_R medem a facilidade com que um campo magnético B pode ser introduzido em um material sob ação de um campo externo H . A Tabela 2.1 apresenta valores de permeabilidade magnética relativa (μ_R) para alguns materiais (CULLITY, 1972; PADILHA, 1987; ASHBY, SHERCLIFF e CEBON, 2007).

Tabela 2.1 – Permeabilidade magnética relativa (μ_R) de alguns materiais

Ferro “puro” (0,1% de impurezas)	$5,0 \times 10^2$
Aço ao silício (4,5% Si)	$1,5 \times 10^3$
Aço ao silício (3,25% Si) com grãos orientados (textura)	$2,0 \times 10^3$
“supermalloy” (79% Ni; 16% Fe; 5% Mo)	$1,0 \times 10^3$
Ferrita cerâmica (Mn, Zn) Fe_2O_4	$1,5 \times 10^3$
Ferrita cerâmica (Ni, Zn) Fe_2O_4	$3,0 \times 10^2$

Fonte: PADILHA, (1987)

Os materiais são classificados de acordo com seu comportamento magnético, como diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo e superparamagnetismo (GALVÃO, 2010).

O superparamagnetismo é uma propriedade exclusiva das nanopartículas magnéticas e será apresentado nos itens seguintes (PANKHURST, CONNOLLY, JONES *et al.*, 2003).

2.5.2 Diamagnetismo e Paramagnetismo

No material diamagnético, devido à inexistência de dipolos magnéticos permanentes, os efeitos magnéticos são fracos e persistem somente enquanto um campo externo é aplicado. Diamagnetismo em um material é percebido quando a susceptibilidade magnética é negativa e aproximadamente em torno de -10^{-5} , ou seja, quando a magnetização induzida (H) por um campo externo é contrária ao campo. Quando os materiais diamagnéticos são expostos a um campo magnético externo, eles são repelidos por este campo. O grafite, o mármore, quartzo e feldspato são os materiais que podemos citar como exemplos (CULLITY, 1972; ASHBY, SHERCLIFF e CEBON, 2007; GALVÃO, 2010).

A susceptibilidade magnética dos materiais diamagnéticos independe da temperatura. Na Figura 2.11 podemos visualizar o comportamento exposto anteriormente.

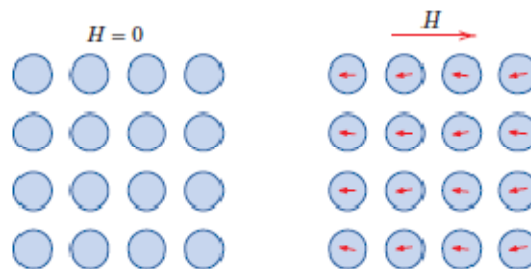


Figura 2.11 – Configuração de dipolo atômico para um material diamagnético com e sem um campo magnético.

Fonte: CALLISTER, (2010)

Em um material paramagnético existe a presença de dipolos magnéticos permanentes onde na ausência de um campo aplicado, os mesmos estão orientados aleatoriamente de forma que a magnetização total é nula (CULLITY, 1972; ASHBY, SHERCLIFF e CEBON, 2007; GALVÃO, 2010).

A susceptibilidade magnética (χ_m) diminui com o aumento da temperatura segundo a relação:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (2.5)$$

Onde C é uma constante e T é a temperatura.

Quando é aplicado um campo magnético externo os dipolos magnéticos se alinham com o campo, mas os movimentos térmicos dos átomos impedem que este alinhamento seja perfeito, conforme a Figura 2.12.

Nos materiais paramagnéticos a susceptibilidade magnética é positiva e pequena, entre $+10^{-5}$ e $+10^{-3}$. Podemos exemplificar o alumínio e o sódio como materiais com comportamento paramagnético (CULLITY, 1972; GALVÃO, 2010).

Os materiais diamagnéticos e os materiais paramagnéticos são considerados não-magnéticos, porque eles exibem magnetização apenas quando um campo externo é aplicado. Também, para ambos, a densidade de fluxo B dentro deles é quase a mesma que existiria se eles estivessem num vácuo (CULLITY, 1972; ASHBY, SHERCLIFF e CEBON, 2007; CALLISTER e RETHWISCH, 2010).

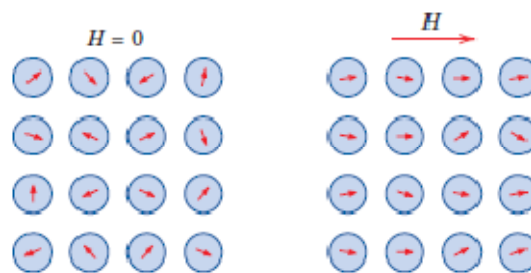


Figura 2.12 – Configuração de dipolo atômico para um material paramagnético com e sem um campo magnético.

Fonte: CALLISTER, (2010)

2.5.3 Ferromagnetismo

A origem do termo ferromagnetismo é devido à importância histórica do ferro como material magnético. No ferromagnetismo os momentos magnéticos são relativamente fortes e os átomos estão adequadamente próximos uns dos outros, fazendo com que haja um alinhamento espontâneo dos átomos adjacentes (VAN VLACK, 2000). Estes materiais possuem momento magnético na ausência de campo externo e apresentam a susceptibilidade magnética alta em torno de 10^6 . Eles apresentam temperatura crítica, temperatura de Curie (T_C), acima da qual perdem o ferromagnetismo e tornam-se paramagnéticos. A susceptibilidade magnética diminui com o aumento da temperatura (T) segundo a *lei de Curie-Weiss* (PADILHA, 1987).

Quando um material ferromagnético está na sua máxima magnetização, denominada magnetização de saturação M_S , os dipolos magnéticos estão alinhados com o campo externo, como mostrado na Figura 2.13. O ferro, cobalto, níquel e alguns dos metais terras-raras, como o gadolínio (Gd) exibem o ferromagnetismo (CALLISTER e RETHWISCH, 2010).

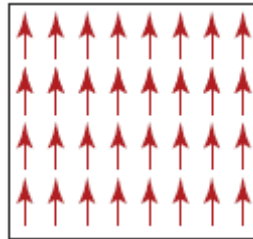


Figura 2.13 – Alinhamento paralelo no ferromagnetismo

Fonte: ASHBY *et al.*, (2007)

No caso em que o material é exposto a uma determinada temperatura (T_C), o alinhamento dos dipolos é alterado e a magnetização diminui como mostrada na Figura 2.14 (ASHBY, SHERCLIFF e CEBON, 2007).

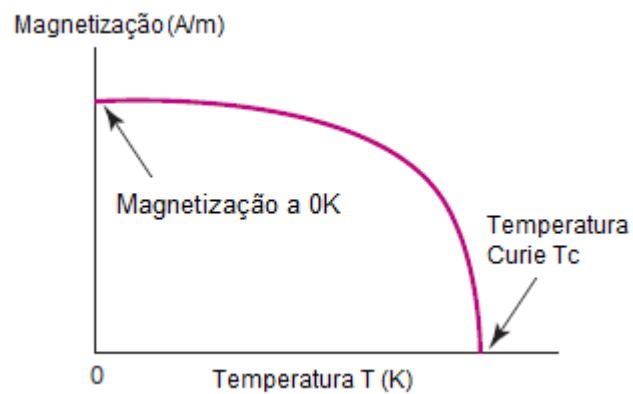


Figura 2.14 – Magnetização de saturação diminui com a temperatura

Fonte: ASHBY *et al.*, (2007)

2.5.4 Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo

Um material é chamado de antiferromagnético quando o pareamento dos momentos magnéticos entre átomos são antiparalelos dentro dos domínios, conforme a Figura 2.15. Os acoplamentos antiparalelos levam a um cancelamento entre os momentos magnéticos (CULLITY, 1972; ASHBY, SHERCLIFF e CEBON, 2007; GALVÃO, 2010).

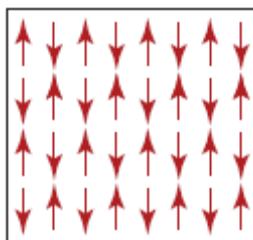


Figura 2.15 – Alinhamento antiparalelo no antiferromagnetismo

Fonte: ASHBY *et al.*, (2007)

O óxido de manganês (MnO) é um material que exibe este comportamento, possui tanto íons de Mn^{2+} como íons de O^{2-} , uma vez que existe um cancelamento total tanto do momento de spin, como do momento orbital. Entretanto, os íons de Mn^{2+} possuem um momento magnético líquido que é de origem predominantemente de spin. Esses íons de Mn^{2+} estão arranjados na estrutura cristalina de modo tal que os momentos de íons adjacentes são antiparalelos. Os momentos magnéticos opostos se anulam, e devido a isto, o material como um todo não possui qualquer momento magnético líquido, ou seja, a soma dos momentos orbital e spin se cancelam (CALLISTER e RETHWISCH, 2010).

A temperatura crítica é denominada Temperatura de Néel (T_N). Nos materiais antiferromagnéticos, quando esta é ultrapassada, os momentos magnéticos são orientados aleatoriamente como nos paramagnéticos. Acima desta temperatura a magnetização e a susceptibilidade magnética diminuem tendendo a zero. Os óxidos MnO , FeO , CoO e NiO são alguns dos materiais que exibem o antiferromagnetismo (GALVÃO, 2010).

Os materiais conhecidos por ferritas apresentam forte magnetização permanente, resposta rápida a magnetização e alta resistividade elétrica, comportamento este denominado ferrimagnetismo. As características macroscópicas do ferromagnetismo e do ferrimagnetismo são similares, o que os distingue são a origem do momento magnético (PADILHA, 1987).

A magnetita tem estrutura de espinélio e comportamento similar ao ferromagnetismo, no entanto possui alinhamento antiparalelo das subredes cristalinas e não se cancelam por completo, semelhantes ao antiferromagnetismo, conforme podemos observar na Figura 2.16,

sendo o momento magnético global diferente de zero (BARRY e GRANT, 2007; GALVÃO, 2010).

Os materiais ferrimagnéticos não possuem elevada magnetização de saturação quando comparada com os materiais ferromagnéticos (GONTIJO, 2007; BARRY e GRANT, 2007). Também apresentam temperatura crítica, (T_C). A susceptibilidade dos materiais ferrimagnéticos é da mesma ordem de grandeza da dos materiais ferromagnéticos e diminui com o aumento da temperatura (PADILHA, 1987; BARRY e GRANT, 2007).

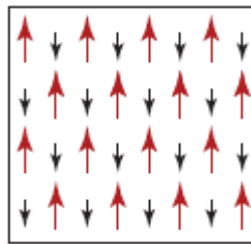


Figura 2.16 – Alinhamento antiparalelo no ferrimagnetismo

Fonte: ASHBY *et al*, (2007)

Na Tabela 2.2 podemos conferir as propriedades de algumas cerâmicas ferrimagnéticas, com estrutura de espinélio, como temperatura de Curie e momentos magnéticos.

Tabela 2.2 – Propriedades magnéticas de diversas cerâmicas ferrimagnéticas

Material	T _C (K)	Momentos calculados (μ_B) [*]			Experimental (μ_B)
		Sítio T	Sítio O	Líquido	
Ferritas de espinélio (A0 . B₂ O₃)					
Fe ³⁺ [Cu ²⁺ Fe ³⁺]O ₄	728	-5	1,73 +5	1	1,30
Fe ³⁺ [Ni ²⁺ Fe ³⁺]O ₄	858	-5	2 +5	2	2,40
Fe ³⁺ [Co ²⁺ Fe ³⁺]O ₄	1020	-5	3 +5	3	3,70–3,90
Fe ³⁺ [Fe ²⁺ Fe ³⁺]O ₄	858	-5	4 +5	4	4,10
Fe ³⁺ [Mn ²⁺ Fe ³⁺]O ₄	573	-5	5 +5	5	4,60–5,0
Fe ³⁺ [Li _{0,5} Fe _{1,5}]O ₄	943	-5	0 + 0,75		2,60
Mg _{0,1} Fe _{0,9} [Mg _{0,9} Fe _{1,1}]O ₄	713	0–4,5	0 + 5,5	1	1,10
Ferritas hexagonais					
BaO : 6Fe ₂ O ₃	723				1,10
SrO : 6Fe ₂ O ₃	723				1,10
Y ₂ O ₃ : 5Fe ₂ O ₃	560				5,00
BaO : 9Fe ₂ O ₃	718				
Granadas					
YIG {Y ₃ } [Fe ₂]Fe ₃ O ₁₂	560			5	4,96
(Gd ₃) [Fe ₂]Fe ₃ O ₁₂	560			16	15,20
Óxidos binários					
EuO	69				6,8
CrO ₂	386				2,00

Fonte: BARRY *et al.*, (2007)* μ_B é o Magneton de Bohr e equivale a $9,27 \times 10^{-24} \text{A}\cdot\text{m}^2$

2.5.5 Superparamagnetismo

O comportamento superparamagnético ocorre em partículas nanométricas, aproximadamente 10nm, com a mudança da direção de magnetização por agitação térmica. Quando as dimensões das partículas do material magnético diminuem para um tamanho crítico D_C , com diminuição da região do domínio, conseqüentemente é formado apenas um monodomínio, ocorrendo a magnetização espontânea em toda a partícula. O material magnético permanece magnetizado em uma única direção, o que favorece a formação de um momento magnético elevado. Com o tamanho da partícula magnética em torno deste valor D_C a coercividade alcança um valor máximo. Em partículas com o tamanho inferior a D_{SP} , o momento magnético é muito influenciado pela flutuação térmica o que provoca a desmagnetização espontânea da partícula, levando a coercividade e a remanecência a zero (CULLITY, 1972; GUIMARÃES, 2006). Na Figura 2.17 é mostrada a variação da coercividade e a curva de histerese correspondente.

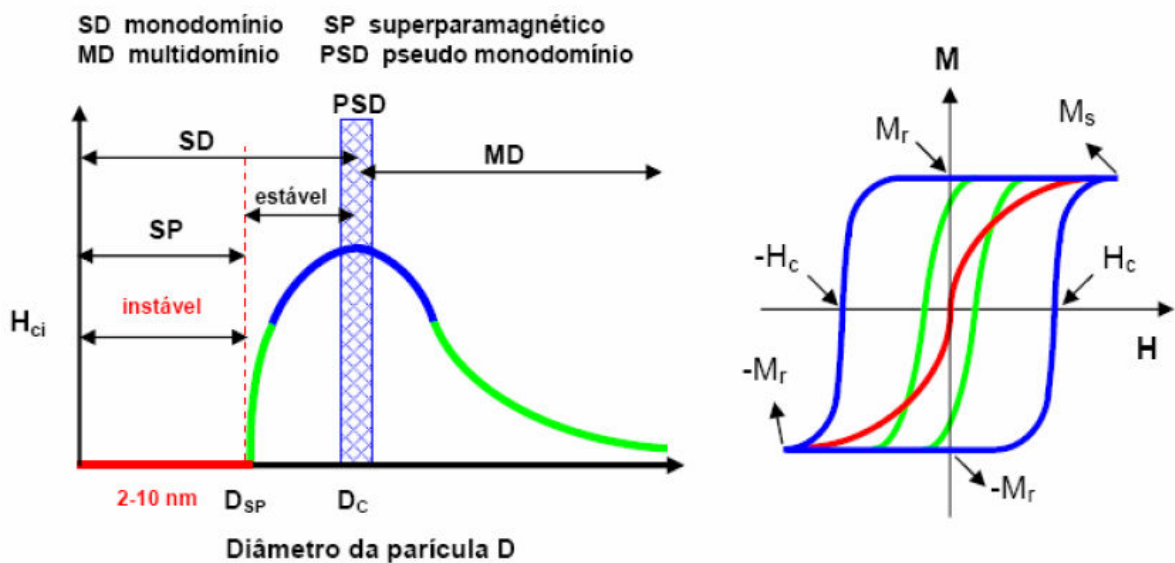


Figura 2.17 – Variação da coercividade com o diâmetro das partículas, e as curvas de histerese correspondente.

Fonte: CULLITY, (1972)

2.5.6 Domínios magnéticos

Qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético que se encontre a uma temperatura abaixo de T_C é composto por regiões chamadas de domínios. Estas regiões possuem o alinhamento dos dipolos magnéticos praticamente perfeitos, porém, os domínios não estão todos alinhados fazendo com que haja um cancelamento dos momentos magnéticos (RESNICK e WALKER, 2009).

Uma micrografia da distribuição dos domínios em um cristal de níquel é mostrada na Figura 2.18. As linhas brancas que aparecem na fotografia são as paredes dos domínios, onde o alinhamento dos dipolos atômicos muda de direção, estes locais são onde ocorrem variações bruscas dos campos magnéticos. Embora os dipolos atômicos em cada domínio estejam alinhados na direção indicada pelas setas, no total o momento magnético resultante pode ser pequeno (RESNICK e WALKER, 2009).

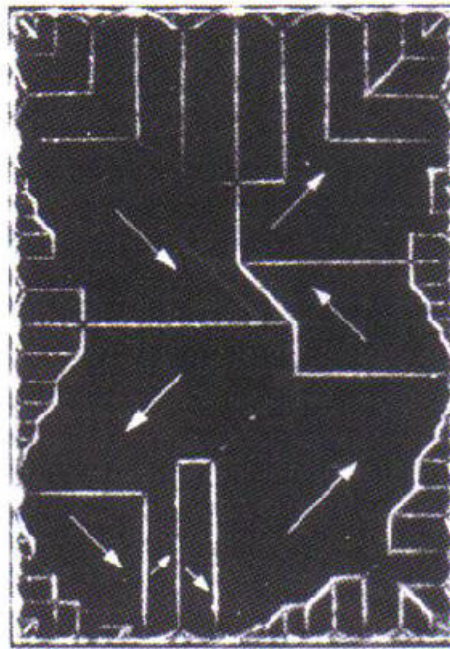


Figura 2.18 – Micrografia da estrutura de domínios de monocristal de níquel

(Cortesia de *Ralph W. Deblois*).

Fonte: RESNICK *et al*, (2009)

2.5.7 Curva de histerese

Curva ou ciclo de histerese é a denominação dada à variação da magnetização (M) de um material em função do campo magnético aplicado H . Em um material ferromagnético, quando um campo é aplicado no material inicialmente desmagnetizado (a), o mesmo tende a atingir o ponto máximo constante M_S . Quando o campo é diminuído, a partir da magnetização de saturação, esta diminui lentamente até um valor residual da magnetização quando o campo aplicado é nulo, denominado de M_R . Se invertermos o sentido do campo, a magnetização continua diminuindo até zerar em um determinado valor de campo, chamado de H_C . Se continuarmos aumentando o campo magnético, a magnetização alcança novamente a saturação, neste caso no sentido inverso onde o temos um ciclo fechado chamado de ciclo de histerese, conforme a Figura 2.19 (RESNICK e WALKER, 2009).

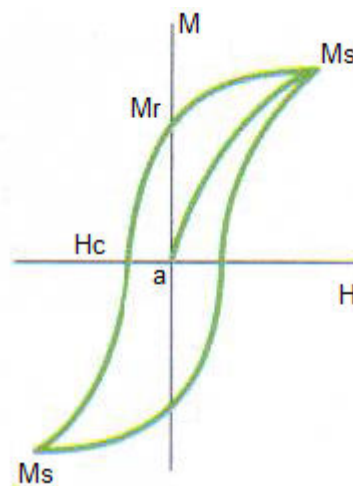


Figura 2.19 – Ciclo de histerese de um material magnético

Fonte: RESNICK *et al.*, (2009)

Através da análise da curva de histerese podemos classificar o material quanto a sua dureza magnética (GALVÃO, 2010). Materiais magnéticos moles apresentam campos coercivos H_C inferiores ao campo magnético aplicado, ou seja, menor que 1kA/m ($12,5\text{Oe}$), em contra partida, um material que possui o campo coercivo maior que 10kA/m (125Oe) é considerado um magnético duro (JILES, 2003).

Em outras palavras, um material magnético mole é fácil de ser magnetizado ou desmagnetizado, ou seja, uma alta magnetização de saturação M_S é produzida por um pequeno

campo aplicado. O campo necessário para a desmagnetização também é pequeno (PADILHA, 1987). Para um melhor entendimento podemos visualizar a Figura 2.20.

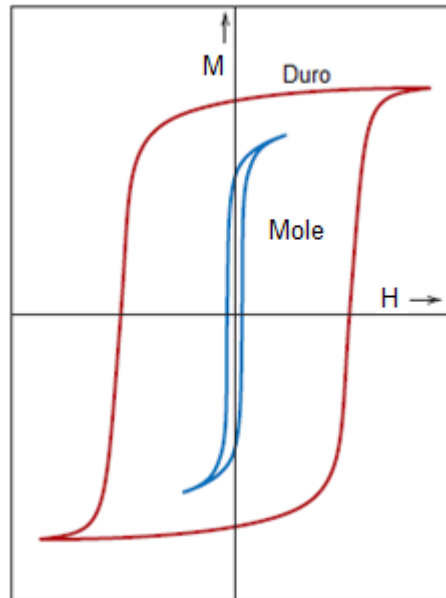


Figura 2.20 – Curvas esquemáticas de magnetização para materiais magnéticos moles e duros.

(A partir de K.M. Ralls, T.H. Courtney e J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, Copyright 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresso por permissão de John Wiley & Sons, Inc.).

Fonte: CALLISTER, (2010)

O comportamento dos materiais magnéticos moles é útil em aplicações que envolvem mudanças contínuas na direção de magnetização. Geradores, motores elétricos e transformadores tem eficiência maior se a magnetização não permanece depois que o campo cai à zero. Para estas aplicações são necessários materiais magnéticos moles de baixa remanência, tais como ferro puro, aço ao silício, *supermalloy* e ferritas cúbicas do tipo espinélio (PADILHA, 1987).

Os materiais magnéticos duros têm sua aplicação em ímãs permanentes, onde é desejável uma curva de histerese ampla, com alto valor de magnetização na ausência de campo externo e um campo externo elevado para que haja desmagnetização (YOUNG e FREEDMAN, 2009). Podemos dar como exemplo as ferritas cerâmicas, samário e cobalto (SmCo_5), ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) e neodímio, ferro e boro (NdFeB).

A maioria dos materiais magnéticos duros é constituída de ferromagnéticos, embora as ferritas com estrutura cristalina hexagonal (por exemplo, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{10}$) também

sejam frequentemente utilizadas (PADILHA, 1987). Na Figura 2.21 podemos ver em detalhes o ciclo de histerese para materiais moles e duros.

O material descrito na Figura 2.21(a) dificilmente se desmagnetiza e poderia ser utilizado em ímãs permanentes. Enquanto o material da Figura 2.21(b) se magnetiza e desmagnetiza com facilidade e seria indicado como material para a memória de computador. Já o material da Figura 2.21(c) seria utilizado em núcleo de transformador ou em outras aplicações em que os quais a histerese seria desejável.

Ainda observando a Figura 2.21(a), podemos verificar alguns pontos relevantes quanto à dureza magnética, ou seja:

- 1- Material magnetizado até a saturação por um campo externo;
- 2- O campo externo é reduzido a zero e a magnetização permanece;
- 3- É necessário um grande campo externo no sentido contrário para reduzir a magnetização à zero;
- 4- Aumentar o campo externo inverso fornece ao material uma magnetização no sentido contrário;
- 5- Esta magnetização permanece, mesmo com o campo externo nulo;
- 6- Aumentar o campo externo no sentido original novamente reduz a magnetização à zero.

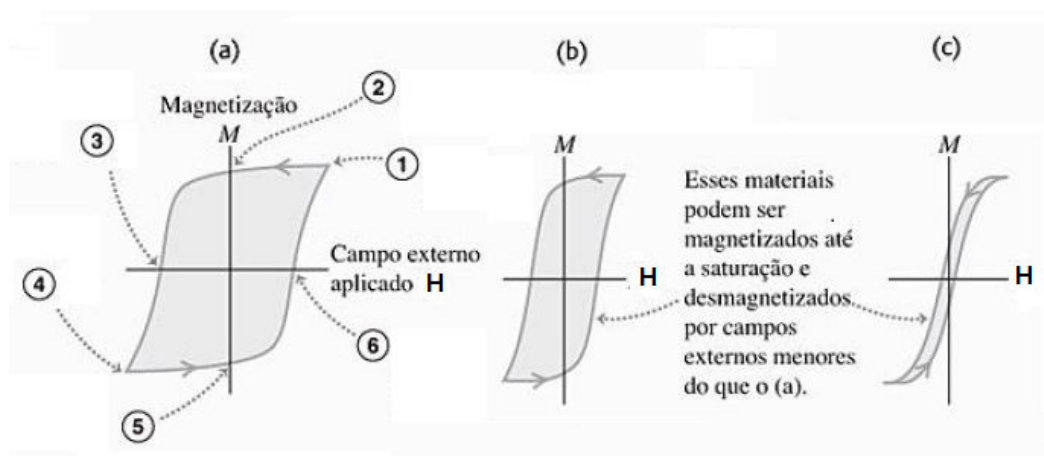


Figura 2.21 – Comparação entre os ciclos de histerese

Fonte: YOUNG *et al.*, (2009)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Serão apresentados neste capítulo os procedimentos experimentais utilizados na preparação das amostras da ferrita de manganês, cobre e ferro e também as principais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho como: difração de raios-X, microscopia óptica, Microscópio Eletrônico de Varredura, caracterizações magnética e elétrica.

3.1 Reagentes utilizados

Para sintetizar os pós pelo processo da metalurgia do pó, foram utilizados como reagentes o óxido de ferro (Fe_2O_3), dióxido de manganês (MnO_2) e óxido de cobre (CuO). Na Tabela 3.1 podemos verificar alguns dados dos mesmos.

Tabela 3.1 – Reagentes usados na preparação dos pós

Nome	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Dióxido de manganês	MnO_2	99,99	Aldrich
Óxido de ferro III	Fe_2O_3	99,99	Vetec
Óxido de cobre	CuO	99,99	Vetec

Fonte: Laboratório de Materiais Cerâmicos IFQ / UNIFEI

3.2 Estequiometria

As ferritas produzidas possuem fórmula química $\text{M}_{1-x}\text{D}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, onde M e D são os íons diamagnéticos e divalentes, sendo D o íon substitucional. As ferritas foram preparadas através da estequiometria $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sendo: $x = (0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50 \text{ e } 0,55)$ em g/mol, onde x é a concentração de manganês.

Dados para o cálculo estequiométrico:

Massa atômica dos elementos:

Mn = 54,938 uma; O = 15,999 uma; Cu = 63,546uma; Fe = 55,845 uma

Massa molar dos reagentes:

CuO = 79,545g/mol; Fe₂O₃ = 159,687g/mol; Fe₂O₄ = 175,686g/mol;

MnO = 70,937g/mol; MnO₂ = 86,936g/mol.

3.3 Síntese das amostras de ferrita

Para a preparação das pastilhas de ferrita, primeiramente, as massas dos pós foram pesadas em suas proporções estequiométricas. Para tal foi utilizada uma balança analítica eletrônica, (Shimadzu AUW220D), capacidade de 220g com precisão de 0,00001g, ilustrada na Figura 3.1. Em seguida foi feita a mistura e moagem em um almofariz de ágata, vide Figura 3.2, com movimentos de rotação helicoidal e com pressão por aproximadamente 1 hora, para termos uma perfeita homogeneidade e granulometria. A homogeneidade dos pós está relacionada com o tamanho e a distribuição das partículas existentes nesse material, parâmetros importantes no processo de síntese, por determinar o mecanismo e a temperatura mínima de calcinação para a formação da cerâmica (LIMA e BERTRAN, 1998).



Figura 3.1 – Balança analítica eletrônica (Shimadzu AUW220D)

Fonte: Laboratório de Materiais Cerâmicos IFQ / UNIFEI



Figura 3.2 – Pós-cerâmicos em proporções estequiométricas e um almofariz de ágata

Fonte: Laboratório de Materiais Cerâmicos IFQ / UNIFEI

Após a moagem, os pós foram colocados em um molde metálico com cavidade de diâmetro de 7 mm (a espessura da amostra depende da quantidade de pó inserida na cavidade), e foram conformados por prensagem uniaxial em uma prensa hidráulica manual, modelo Bovenau (P10ST), com 2 toneladas por 5 minutos. Para cada sistema foram produzidas quatro amostras com a massa aproximada de 0,5g, desta forma foram feitas 24 pastilhas. A Figura 3.3 mostra a prensa uniaxial utilizada, com capacidade de 10 toneladas e o pastilhador.

A peça conformada assume a configuração do molde e do cursor da prensa utilizada, neste caso as pastilhas de cerâmica em verde foram removidas do molde com dimensões aproximadas de 7 mm de diâmetro por 3 mm de espessura.

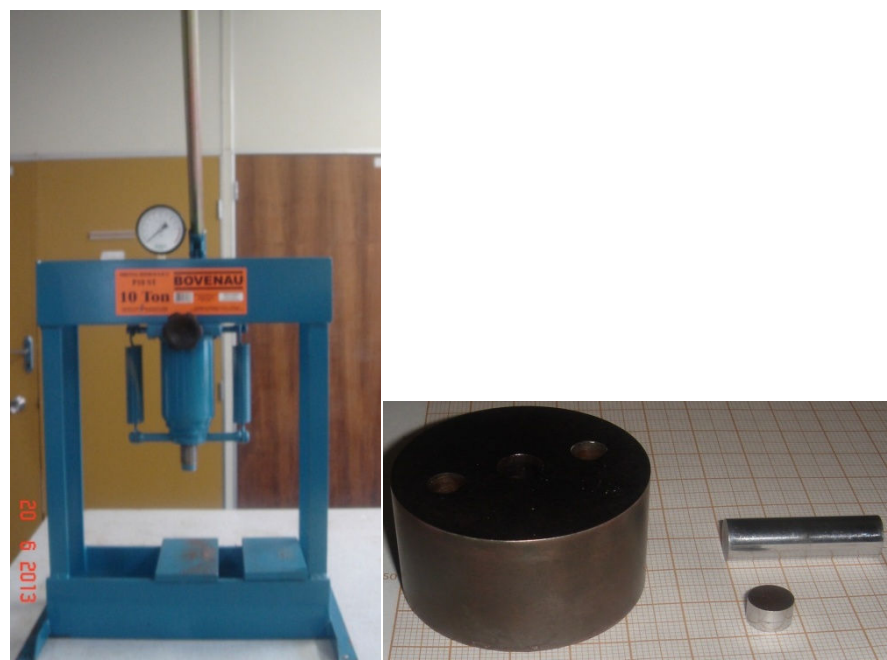


Figura 3.3 – Prensa uniaxial (à esquerda) e pastilhador de material cerâmico (à direita)

Fonte: Laboratório de Materiais Cerâmicos IFQ / UNIFEI

Para um melhor controle dos sistemas produzidos, as pastilhas foram codificadas de acordo a Tabela 3.2:

Tabela 3.2 – Códigos utilizados na identificação das pastilhas

Codificação das pastilhas de ferrita	
MCF30	$\text{Cu}_{0,70} \text{Mn}_{0,30} \text{Fe}_2 \text{O}_4$
MCF35	$\text{Cu}_{0,65} \text{Mn}_{0,35} \text{Fe}_2 \text{O}_4$
MCF40	$\text{Cu}_{0,60} \text{Mn}_{0,40} \text{Fe}_2 \text{O}_4$
MCF45	$\text{Cu}_{0,55} \text{Mn}_{0,45} \text{Fe}_2 \text{O}_4$
MCF50	$\text{Cu}_{0,50} \text{Mn}_{0,50} \text{Fe}_2 \text{O}_4$
MCF55	$\text{Cu}_{0,45} \text{Mn}_{0,55} \text{Fe}_2 \text{O}_4$

A próxima etapa da síntese das amostras é chamada de sinterização, onde as pastilhas em verde foram colocadas em cadinhos de alumina e dispostas em um forno elétrico tipo mufla, forno este que pode ser visualizado na Figura 3.4.

A temperatura de sinterização das pastilhas foi de 1000°C por 12 h em atmosfera não controlada e resfriadas lentamente dentro do forno. A escolha desta temperatura foi com base no diagrama de fase ilustrado na Figura 3.5, pois como pode ser visualizado, na faixa de concentração de Mn na ferrita de cobre na qual foi trabalhada, ou seja, $0,3 \leq x \leq 0,55$ na temperatura de 1000°C, a estrutura formada é do tipo espinélio.



Figura 3.4 – Forno elétrico tipo mufla modelo EDG 3PS - 1800

Fonte: Laboratório de Materiais Cerâmicos IFQ / UNIFEI

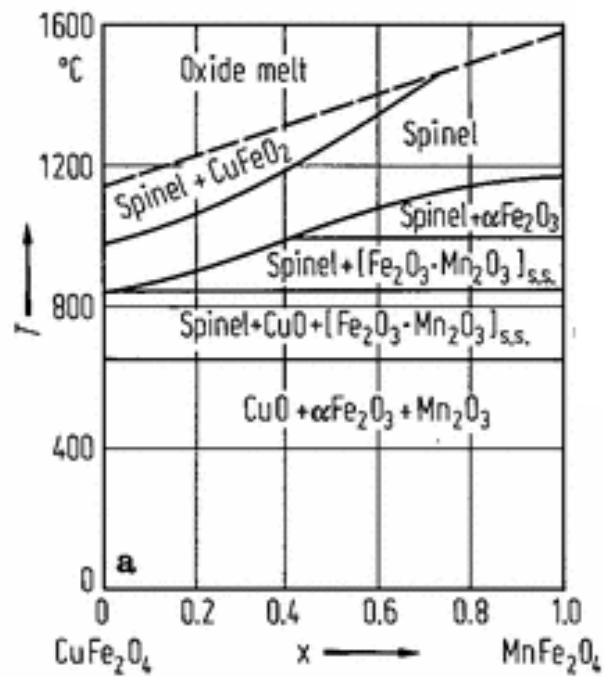


Figura 3.5 – Variação da composição de fase para as amostras tratadas em ar, após a queima.

Fonte: BONNENBERG, *et al.*, (1980)

Na Figura 3.6 são mostradas as seis amostras produzidas da ferrita de manganês e cobre em pastilhas sinterizadas.

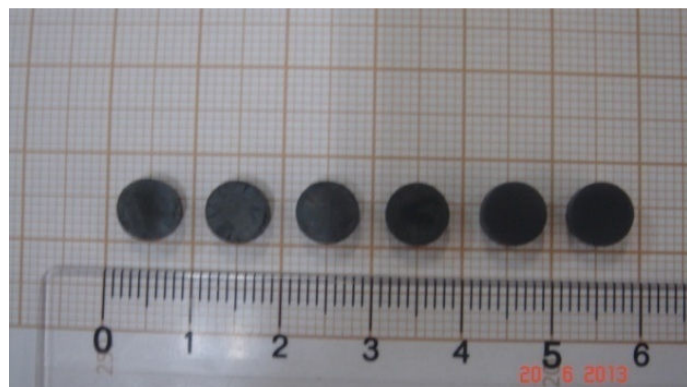


Figura 3.6 – Pastilhas de manganês e cobre sinterizadas

3.4 Métodos de caracterização

Serão apresentados nos itens seguintes os métodos de caracterização que foram utilizados para análise estrutural, propriedades magnéticas e elétricas das ferritas de Manganês e Cobre.

3.4.1 Difração de Raios-X

A difração de raios-X para pós (DRX), é o principal método usado para identificar a composição de fases de materiais cristalinos. O método de DRX é aplicado para materiais sólidos na forma de pós e cerâmicas densificadas, no entanto, uma amostra de pó homogênea deve ser preparada de maneira a minimizar a orientação preferencial dos grãos, textura, largura dos picos, etc. Isto se faz necessário para que se alcance precisão na análise quantitativa do pó.

O difratômetro de Raios-X se baseia na geometria de Bragg-Brentano ao qual define o cálculo dos planos cristalinos, pela Lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$, onde n é um número inteiro que corresponde à ordem de difração, d é uma distância interplanar e θ o ângulo de incidência do feixe de raios-X) (SANTOS, 2005).

Os planos difratores em uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) são aqueles cuja soma dos índices de Miller ($h + k + l$) seja um número par. No caso da estrutura cúbica de face centrada (CFC) os planos difratores são aqueles cujos índices de Miller são todos pares ou todos ímpares (CALLISTER e RETHWISCH, 2010).

Uma pastilha de cada sistema sinterizado foi moída e o pó colocado em uma porta amostra com aproximadamente 0,4g, tendo o cuidado de espalhá-los homogeneamente sobre a superfície para ser analisado no Laboratório de Caracterização Estrutural no Instituto de Engenharia Mecânica da Unifei. O equipamento utilizado para a análise foi o Difratômetro de Raios-X, Panalytical X'pert PRO, tensão 40kV, corrente 40mA. A radiação utilizada foi K_{α} do Cu ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) para ângulos de 2θ entre 15° e 80° , com varredura de passo de $0,05^{\circ}$ e tempo de medida de 2 s/passos. As fases cristalinas foram identificadas através do software Xpert High Score. A Figura 3.7 mostra o Difratômetro de Raios-X do LCE / IEM / Unifei.



Figura 3.7 – Difratorômetro de Raios-X, Panalytical X'pert PRO
 Fonte: Laboratório de Caracterização Estrutural IEM / UNIFEI

O tamanho do cristalito foi calculado pelo comprimento do pico de maior intensidade pela equação de *Scherrer*, conforme a Equação 3.1 (SRIDHAR, RAVINDER e KUMAR, 2012).

$$\mathcal{E}_{hkl} = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Onde \mathcal{E}_{hkl} é o tamanho médio do cristalito da fase investigada, 0,89 é a Constante de Scherrer, λ é o comprimento do feixe de onda dos Raios-X usado, β é a metade do valor máximo (FWHM) da difração e θ é o ângulo de Bragg.

O valor do parâmetro de rede a foi calculado a partir do valor da distância interplanar d , através da Equação 3.2 (SRIDHAR, RAVINDER e KUMAR, 2012).

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.2)$$

Onde a é parâmetro de rede (Å), hkl é o índice de Miller e d é o espaçamento interplanar.

A densidade da amostra utilizando raios-X, D_x (g/cm³), ou seja, densidade teórica foi calculada a partir dos valores do parâmetro de rede a utilizando a Equação 3.3 (SMIT e WIJN, 1965; DAR, BATO, VERMA *et al.*, 2010; JADHAV e PURI, 2010).

$$D_x = \frac{8M}{Na^3} \quad (3.3)$$

Onde δ é o número de moléculas por unidade de célula, M é o peso molecular, N é o número de Avogrado e a é o parâmetro de rede.

A densidade aparente D_a (g/cm^3), ou seja, densidade experimental foi calculada considerando o formato cilíndrico das pastilhas e usando a Equação 3.4 (DAR, BATOO, VERMA *et al.*, 2010; JADHAV e PURI, 2010).

$$D_a = \frac{m}{\pi r^2 h} \quad (3.4)$$

Onde m é a massa, r é o raio e h é a espessura da amostra.

A porcentagem de porosidade é calculada usando a Equação 3.5 (DAR, BATOO, VERMA *et al.*, 2010; JADHAV e PURI, 2010).

$$P = 1 - \frac{D_a}{D_x} \quad (3.5)$$

3.4.2 Preparação das amostras para análise de microscopia

Para a revelação da microestrutura observável por microscopia, as amostras foram desbastadas com lixas d'água e polidas com alumina, posteriormente atacadas termicamente. A seguir serão descritas as etapas desta preparação.

Lixamento:

Na preparação da superfície que se desejava avaliar, foi feito o lixamento com a Lixadeira elétrica Arotec Aropol 2V, vide Figura 3.8, com lixas de carboneto de silício com resfriamento e lubrificação por água.

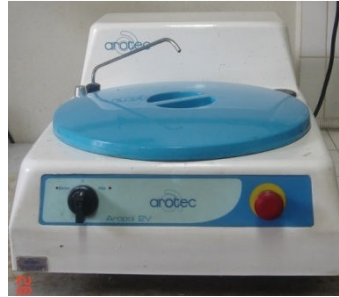


Figura 3.8 – Lixadeira elétrica Arotec Aropol 2V

Fonte: Laboratório de Materiais e Metalurgia - IEM / UNIFEI

Foram utilizadas as lixas de grana grossa até a mais fina, ou seja, 400, 600 e 1200granas/pol², o tempo de lixamento para cada lixa em termos práticos, é o tempo suficiente para eliminar todo risco causado pela lixa anterior.

Antes de passar para a lixa seguinte as amostras foram lavadas com água corrente e aplicado álcool, para evaporação da água, para isso um aplicador de ar quente foi utilizado.

Polimento da amostra

Após confirmação através do microscópio, que a amostra estava perfeitamente lixada, foi feito polimento com disco giratório de feltro em uma politriz Struers e com aplicação de uma solução de alumina.

Ao término do processo, as amostras foram limpas cuidadosamente com álcool e algodão hidrófilo, secando a superfície com ar quente, evitando qualquer contato da superfície preparada.

Para finalizar o polimento, a superfície deve estar como um espelho, e através do microscópio, é verificada se há a presença de algum risco perceptível com um aumento de aproximadamente 100X. Na Figura 3.9 é mostrada a politriz utilizada neste trabalho.



Figura 3.9 – Politriz Struers

Fonte: Laboratório de Materiais e Metalurgia - IEM / UNIFEI

Ataque Térmico:

Ataque Físico é baseado na remoção de átomos da superfície da amostra, através da aplicação de energia suficiente para separá-los da rede atômica adjacente. A energia pode ser fornecida através de calor ou de elevada d.d.p, tendo-se desta maneira o ataque térmico e o catódico respectivamente (Rohde, 2008).

Após a preparação das amostras cerâmicas, lixamento e polimento, foi feito o ataque térmico, no qual as amostras foram colocadas no forno a uma temperatura 100°C abaixo da temperatura de sinterização, ou seja, 900°C por 10 minutos, segundo o procedimento adotado por Taffner, Carle e Schafer, (2004) e Lemos, (2010).

3.4.3 Microscopia óptica

A superfície polida, antes do ataque térmico, foi observada ao Microscópio óptico com câmera (*Infinity one*) Zeiss Germany. Foram selecionadas regiões distintas em cada amostra, com ampliação de 200x para que pudesse ser visualizada a porosidade na área superficial com o auxílio do software *Analysis*. A Figura 3.10, mostra o microscópio utilizado nesta análise.



Figura 3.10 – Microscópio óptico com câmera (Infinity one) Zeiss Germany

Fonte: Laboratório de Materiais e Metalurgia - IEM / UNIFEI

Após o ataque térmico foram analisados os contornos e tamanhos de grãos na superfície da amostra de ferrita, com o objetivo de ser pesquisada a influência do acréscimo de Mn no crescimento de grãos. Foram utilizadas ampliações de 500x.

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de obter dados sobre a morfologia e componentes presentes, as amostras foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Tanto as microscopias quanto as análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas em um MEV Zeiss EVO MA15, com resolução de até 20nm, ampliação de até 1.000.000 vezes e aceleração de voltagem variável de 0,2a 30kV.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do IEM – Unifei. As imagens foram obtidas no modo Elétrons Secundários (SE) e utilizou-se microanálise por EDS para análise dos elementos presentes na superfície da amostra. Para que houvesse uma melhor condutividade elétrica nas amostras, cada amostra foi colocada em porta amostra de alumínio e fixada com fita de carbono e submetidas à metalização com ouro.

As micrografias por SE e o resultado dos elementos presente por EDS serão apresentados no capítulo de resultados.

3.4.5 Medidas Magnéticas

As amostras dos pós foram pesadas em pequenas quantidades e embaladas em fita de PTFE para que pudesse ser acomodada na cápsula que é colocada no magnetômetro. As massas dos pós foram em torno de 0,1g e o equipamento utilizado na caracterização magnética foi um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) Lakeshore Modelo7404.

Antes das medidas foi realizada uma calibração do equipamento com amostra de níquel para que o equipamento tenha um padrão de referência.

O comportamento magnético como, magnetização M em função do campo externo aplicado H e magnetização de remanência foram obtidas através da curva de histerese em temperatura ambiente e com campo magnético de -14kG a +14kG. Todo o processo é controlado por um microcomputador e gerenciado por um programa, também responsável pela aquisição e registro dos dados. Os resultados são fornecidos em arquivo de dados que foram trabalhados no programa Microcal Origin. A Figura 3.11 ilustra o magnetômetro utilizado para a caracterização magnética feita no Laboratório de Ensaios Destrutivos e não destrutivos no IEM – Unifei.



Figura 3.11 – Magnetômetro de amostra vibrante Lakeshore Modelo7404

Fonte: Laboratório Ensaio destrutivo e não destrutivo - IEM / UNIFEI

3.4.6 Medidas Elétricas CC

A caracterização elétrica das ferritas foi feita no Laboratório de Sensores e Dispositivos no Instituto de Física e Química da UNIFEI, e foi utilizado o método de dois pontos. As medidas de corrente (A) em função da tensão (V) foram feitas utilizando o equipamento Keithley 2400 e um multímetro Keithley 2100. O sistema é controlado por um micro computador via placa de aquisição GPIB e um programa em plataforma Labview, cuja função é configurar a fonte medidora e a faixa de tensão a ser medida.

A amostra é colocada na câmara do forno elétrico, modelo FE50RP, em ambiente com nitrogênio, através de uma plataforma porta amostra, garantindo um contato elétrico adequado, através de pressão mecânica dos eletrodos metálicos contra a amostra. Na Figura 3.12 é mostrado o forno utilizado na caracterização elétrica e na Figura 3.13 o dispositivo que acomoda a amostra dentro da câmara do forno e conecta eletricamente com os equipamentos de medidas.

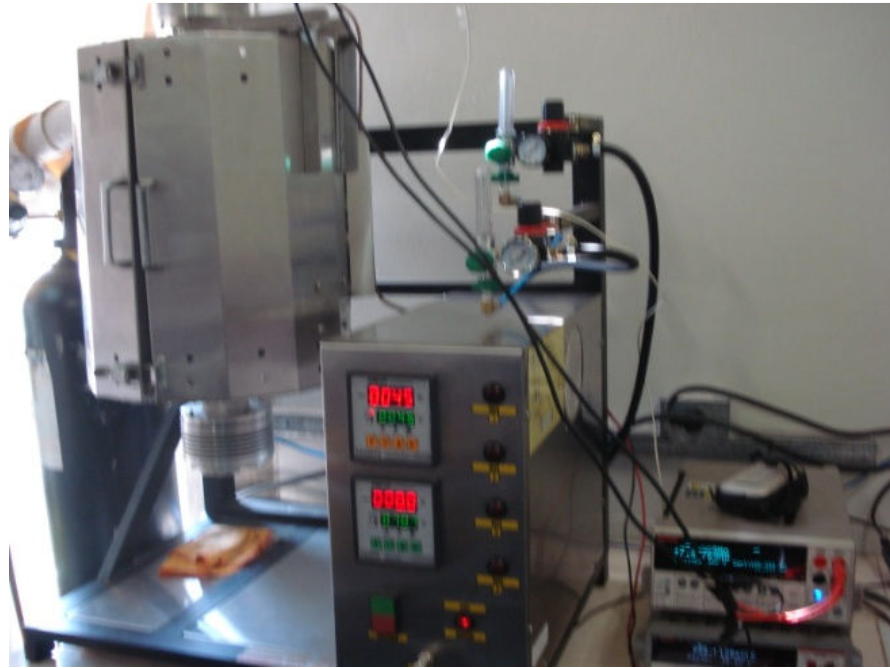


Figura 3.12 – Forno elétrico Modelo FE50RP
 Fonte: Laboratório Sensores e Dispositivos IFQ / UNIFEI

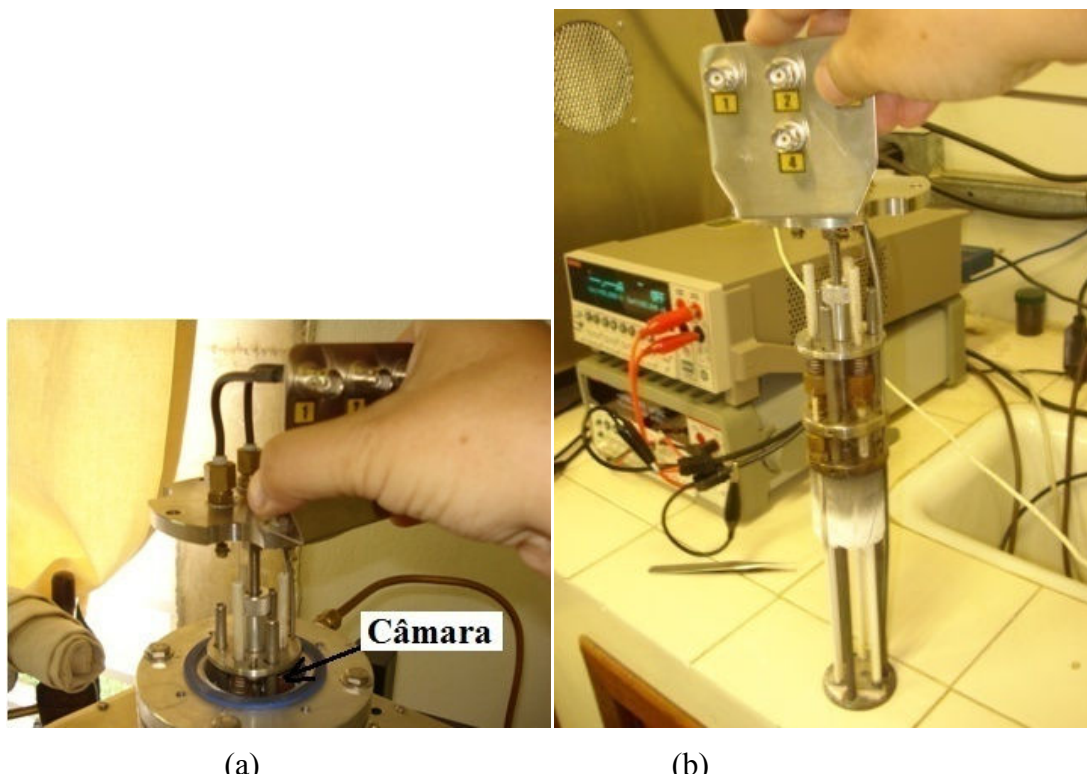


Figura 3.13 – a) Câmara do forno e b) dispositivo porta amostra e conectividade elétrica
 Fonte: Laboratório Sensores e Dispositivos IFQ / UNIFEI

O equipamento Keithley mede a corrente elétrica I(A) da amostra em função da tensão V(V), desta forma foi aplicada uma tensão de 0V a 10V com passo de 5mV com temperatura de 450°C.

A temperatura, taxa de aquecimento e tempo de patamar do forno foram programados utilizando-se o software Flycon que faz a comunicação com o equipamento FE50RP.

A temperatura do forno foi configurada para 450°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min. O tempo de patamar foi estimado para ser suficiente para alternar para o programa que mede a curva I/V na temperatura de 450°C, por este motivo colocamos um valor de 120 minutos. Na Figura 3.14 é mostrada a tela de configuração do software Flycon e o gráfico para acompanhamento do processo, onde pode ser visto ao lado direito do mesmo uma tabela onde na primeira coluna (Set) é configurada a temperatura máxima que se pretende alcançar. Na segunda coluna (Taxa) é configurada a taxa de aquecimento em °C / minuto e na quarta coluna (Perm) é configurado o tempo de patamar em minutos, ou seja, o tempo desejado de permanência na temperatura máxima.

No gráfico de acompanhamento do processo, no centro, a linha azul representa a configuração feita anteriormente, a linha vermelha representa a temperatura do forno durante o processo que também pode ser vista numericamente em vermelho no lado esquerdo, e a linha verde representa a temperatura da amostra que está sendo analisada, que também pode ser visualizada numericamente a sua esquerda em verde.

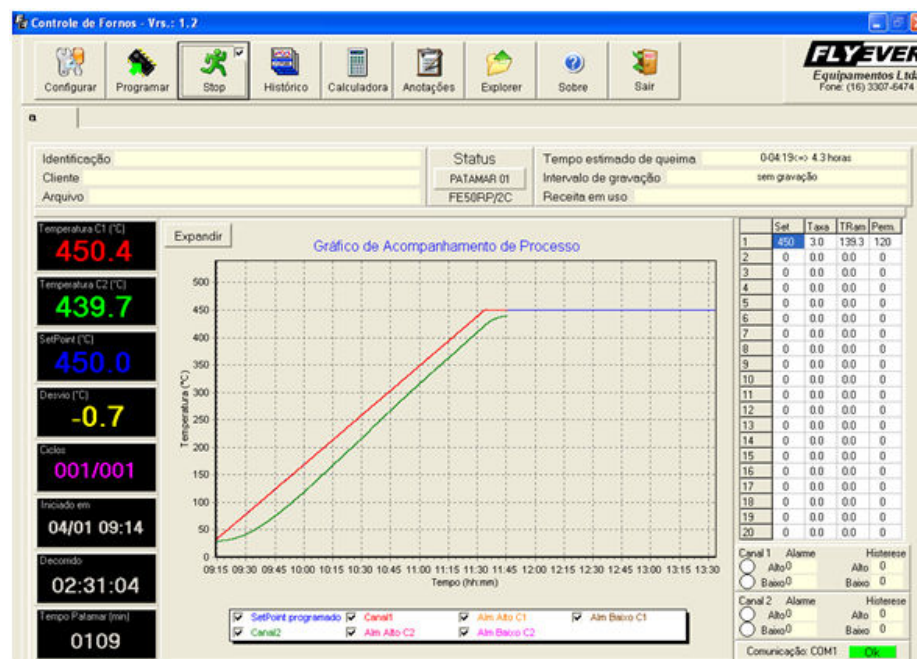


Figura 3.14 – Tela de configuração do software Flycon e o gráfico do processo.

Fonte: Laboratório Sensores e Dispositivos IFQ / UNIFEI

Para analisar quantitativamente o regime de condução por bandas em função da temperatura, é necessária a análise da Equação 3.6

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_c - E_f}{k_B T}\right) \quad (3.6)$$

Sendo ρ a resistividade do material, E_c menor nível de energia da BC, E_f energia de Fermi, k_B constante de Boltzmann e T é a temperatura.

O método normalmente utilizado para identificar o modelo de condução nas amostras de ferrita de Cu-Mn é o método de energia de ativação diferencial (DAE) (RUBINGER, RIBEIRO, G., OLIVEIRA, *et al.*, 2006). Neste trabalho foram realizadas as medidas diretas da resistividade em função da temperatura, na faixa de 28°C à 450°C, na qual através do método, por meio de análise gráfica, a identificação dos possíveis regimes de condução presentes em cada temperatura.

Para calcular a energia de ativação diferencial para os regimes de condução do tipo Arrhenius, ou seja, condução por banda foi utilizada a Equação 3.7, com auxílio do software Origin.

$$DAE = \frac{d(\ln(\rho))}{d(k_B T)^{-1}} \quad (3.7)$$

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Difração de Raios-X

Os espectros de difração de raios-X das seis amostras do sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com as concentrações de manganês pré-determinadas, obtidos com uma radiação de CuK_α à temperatura ambiente, estão ilustrados na Figura 4.1.

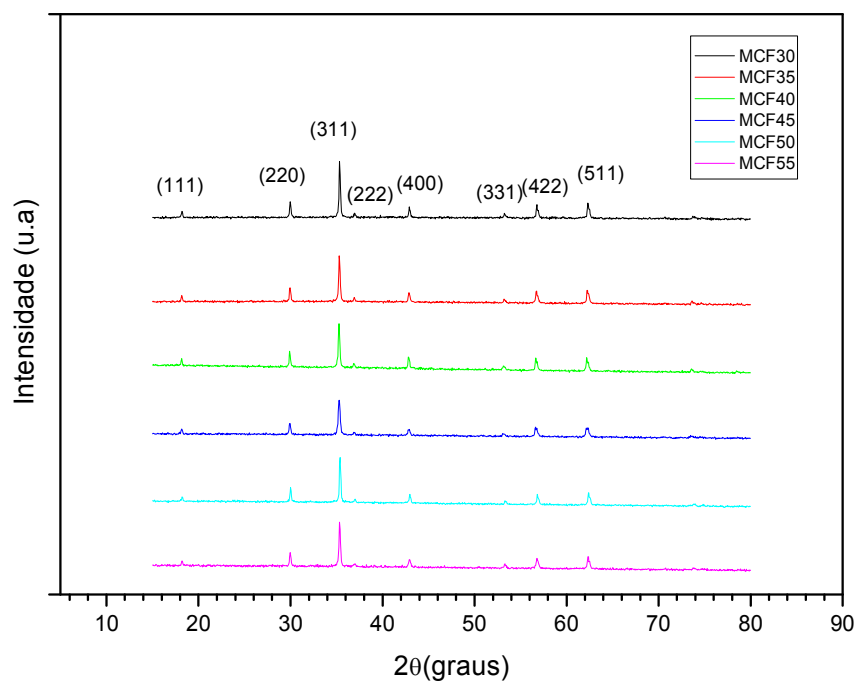


Figura 4.1 – Espectros de difração de raios-X da ferrita de $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtidas em temperatura ambiente.

Os valores (hkl) correspondentes aos picos de difração estão identificados na figura. Os padrões mostram para todos os compostos, os mesmos planos de reflexão com índices de Miller pares e ímpares, ou seja, $(1\ 1\ 1)$, $(2\ 2\ 0)$, $(3\ 1\ 1)$, $(2\ 2\ 2)$, $(4\ 0\ 0)$, $(4\ 2\ 2)$, $(3\ 3\ 3)$ e $(4\ 4\ 0)$, o que confirma a formação monofásica de ferrita cúbica de espinélio do grupo espacial $Fd-3m$, mostrando picos bem definidos e finos (SHACKELFORD, 2008; NASERI, SAION, AHANGAR, *et al.*, 2011).

Com aumento da concentração de Manganês não foi observada nenhuma outra formação de arranjos cristalinos, o que pode ser visto é que no pico com maior intensidade

(311), ocorre um alargamento e a intensidade dos picos diminui. Comportamento que pode ser explicado devido à diminuição do tamanho dos cristalitos das partículas da ferrita.

Esta variação da largura do pico de difração de maior intensidade foi obtida com base no FWHM, dado gerado pelo software de análise de raios-X, *X'Pert HighScore* da Panalytical, disponível na Tabela 4.1.

Na Figura 4.2 o pico de difração relatado anteriormente, é mostrado de forma ampliada para todas as amostras. Também pode ser observado na Figura 4.2 um deslocamento da posição dos referidos picos para a esquerda das amostras MCF35, MCF40, MCF45, tomando como referência o pico da amostra MCF30 e para a direita a amostra MCF50, tendo em vista que a amostra MCF55 se manteve na mesma posição. Este deslocamento da posição dos picos para a esquerda e para a direita é a consequência do aumento e diminuição do parâmetro de rede, respectivamente, devido ao maior raio iônico do Mn^{2+} em relação ao Cu^{2+} , ilustrado no gráfico da Figura 4.4 e Tabela 4.1. Comportamento parecido foi observado por (SANTOS, 2010) quando o material dopado com Mn o pico é deslocado para a esquerda e quando dopado com Co é deslocado para a direita, devido à diferença dos raios iônicos dos elementos Mn^{2+} e Co^{2+} .

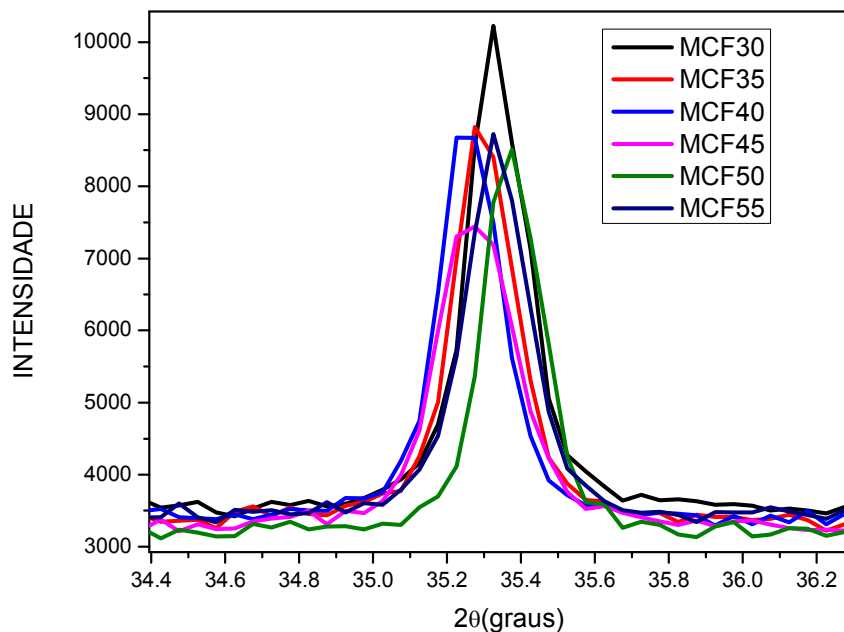


Figura 4.2 – Picos de mais alta intensidade, plano 311.

Como mencionado anteriormente, o tamanho do cristalito diminuiu com o acréscimo do íon de Mn^{2+} em substituição ao íon de Cu^{2+} , mas este comportamento ocorreu até a amostra MCF45 ($x=0,45$ g/mol). Na amostra MCF50 houve um aumento e na MCF55 uma nova redução do tamanho do cristalito.

Os valores médios dos cristalitos foram calculados pela equação de *Debye Sherrer* e verificou-se que os mesmos diminuíram de 71nm a 40nm, como pode ser visto na Figura 4.3 e na Tabela 4.1.

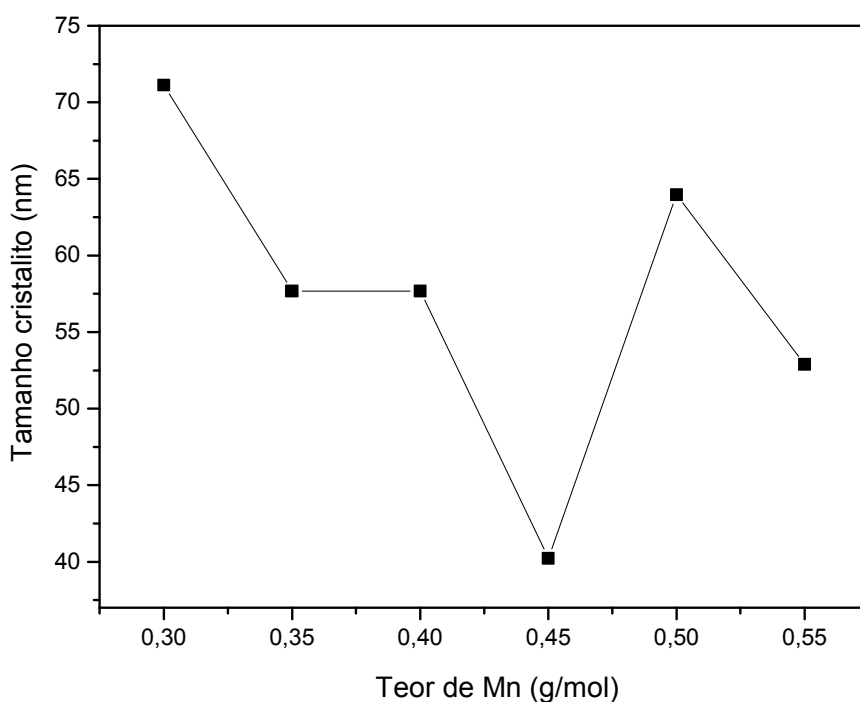


Figura 4.3 – Comportamento do tamanho cristalito em função do teor de Mn.

Os dados obtidos através dos cálculos pela Equação 3.2, demonstram que o parâmetro de rede aumenta com o acréscimo do íon de Mn^{2+} pelo íon Cu^{2+} , de $8,42\text{\AA}$ a $8,48\text{\AA}$. Isto pode ser explicado com base no raio iônico, onde a do Mn^{2+} é $0,83\text{\AA}$ e do Cu^{2+} é $0,73\text{\AA}$ (SHANNON, 1976). Este comportamento ocorre até a amostra MCF45 e logo depois o parâmetro de rede diminui na amostra MCF50 e volta a aumentar na amostra MCF55, como mostrado no gráfico da Figura 4.4 e Tabela 4.1.

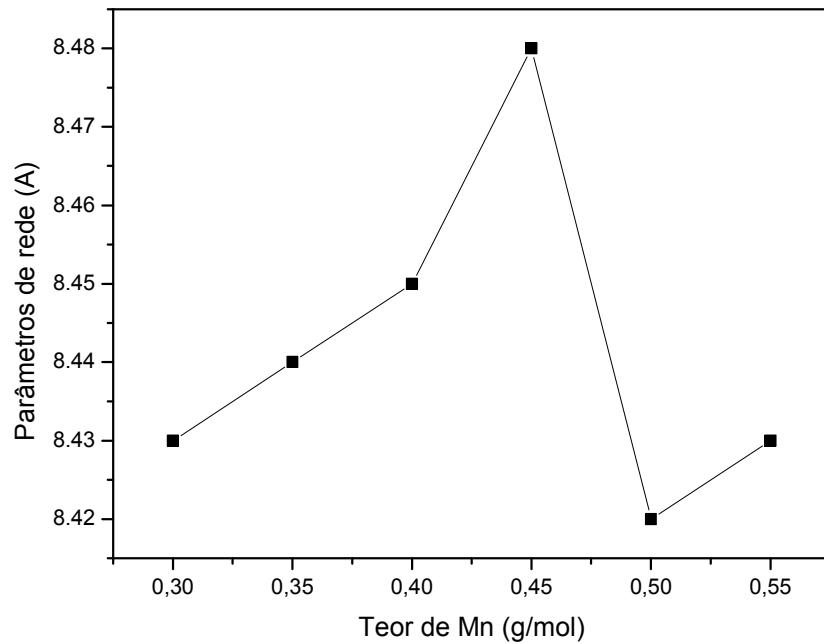


Figura 4.4 – Parâmetro de rede em função do teor de Mn.

As densidades das amostras obtidas por raios-X para todas as seis composições podem ser visualizados na Tabela 4.1, onde se verifica que a densidade decresce com o acréscimo de teor de Mn^{2+} de $5,24g/cm^3$ a $5,12g/cm^3$.

No gráfico da Figura 4.5, podemos notar que a densidade é inversamente proporcional ao parâmetro de rede. E também que a densidade experimental é menor que a densidade de raios-X, devido à existência de poros da amostra, o que depende das condições de sinterização (DAR, BATOO, VERMA *et al.*, 2010).

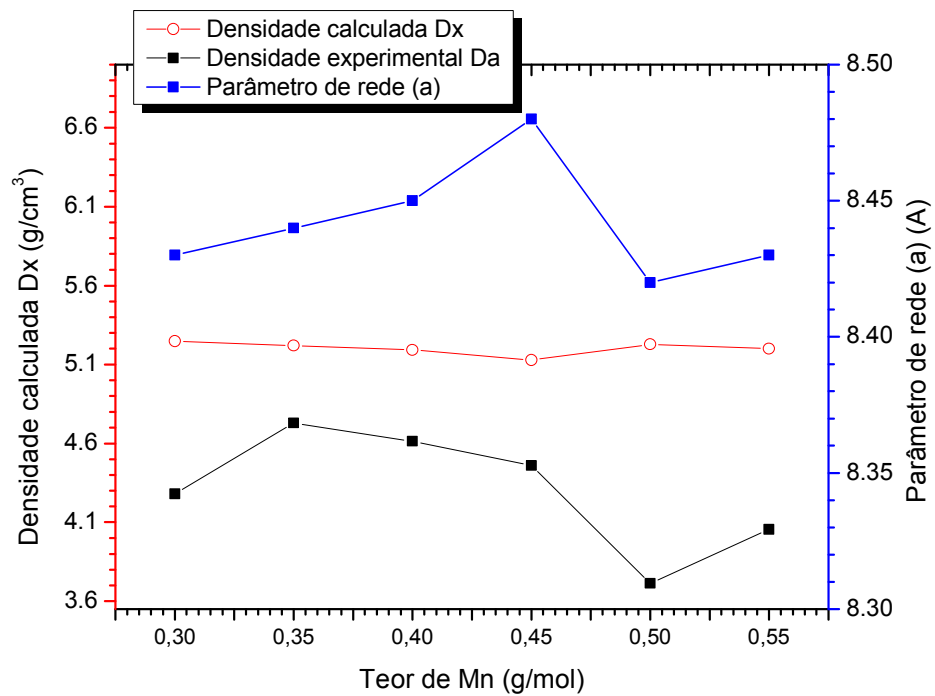


Figura 4.5 – Densidade calculada D_x , densidade experimental D_a , Parâmetro de rede em função do teor de Mn.

A porosidade das amostras aumenta com a substituição do Cu^{2+} pelo Mn^{2+} , este comportamento é devido à baixa densidade de íons Mn^{2+} , ($\text{Mn}=7,44\text{g/cm}^3$ e $\text{Cu}=8,94\text{g/cm}^3$) (CALLISTER e RETHWISCH, 2010). A Figura 4.6 e Tabela 4.1 mostram a variação da porosidade das amostras em função do teor de Mn.

O aumento da porosidade também é explicado em função do tamanho do cristalito. Isso pode ser retratado que com a diminuição do tamanho das partículas, a porosidade aumenta no intervalo de 9,9% a 27,6% (SATTAR, EL-SAYED, EL-SHOKROFY, *et al.*, 2005).

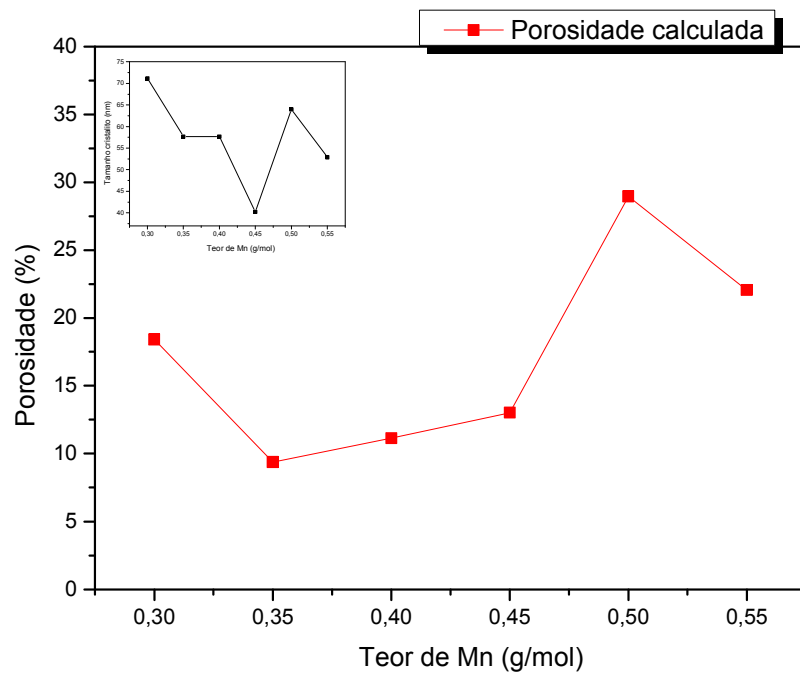


Figura 4.6 – Evolução da porosidade calculada em função do teor de manganês com *insert* do tamanho cristalito.

Tabela 4.1 – Propriedades estruturais da ferrita $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, a , FWHM, \mathcal{E}_{hkl} , D_x , D_a e Porosidade.

Amostra	Parâmetro de rede a (Å)	FWHM (Graus)	Tamanho cristalito \mathcal{E}_{hkl} (nm)	Densidade calculada D_x (g/cm ³)	Densidade experimental D_a (g/cm ³)	Porosidade (%)
MCF30	8,43	0,116	71,17	5,25	4,28	18,4
MCF35	8,44	0,143	57,69	5,22	4,72	9,4
MCF40	8,45	0,143	57,68	5,19	4,61	11,1
MCF45	8,48	0,205	40,24	5,13	4,45	13
MCF50	8,42	0,129	63,96	5,23	3,71	29
MCF55	8,43	0,156	52,89	5,20	4,05	22

4.2 Microscopia óptica

As Figuras 4.7 até Figura 4.12 mostram as imagens da superfície das ferritas de Cu-Mn com diferentes teores de Mn, que foram obtidas por microscopia óptica após polimento e sem ataque térmico, onde se pode ver a matriz, na cor mais clara, e os poros na cor mais escura.

Por meio destas imagens, nota-se um aumento da porosidade em função do acréscimo de íons de Mn^{+2} a partir da amostra MCF35 até a amostra MCF50 e poros heterogêneos em todas as amostras. Tal comportamento está em conformidade com o cálculo teórico da porcentagem de porosidade (Equação 3.5) e mostrado na Tabela 4.1 e Figura 4.6.

Na amostra MCF30 pode ser verificado que existe a formação de poros maiores no centro e nas laterais poros menores, variando entre $10\mu m$ a $70\mu m$, como pode ser observado na imagem da Figura 4.7.

Na Figura 4.8, amostra MCF35, nota-se que houve uma diminuição na porosidade e no tamanho dos poros, variando entre $8\mu m$ a $50\mu m$.

Na amostra MCF40 houve um aumento da porosidade, onde pode ser vista uma concentração de poros maiores nas laterais variando entre $8\mu m$ a $60\mu m$, conforme a Figura 4.9.

Na amostra MCF45 podem ser vistos aglomerados de poros chegando a $(100\pm 10)\mu m$ e também um pequeno aumento nas dimensões dos poros menores chegando a $(12\pm 2)\mu m$, como pode ser visto na Figura 4.10.

Na Figura 4.11, amostra MCF50, houve um aumento da porosidade com tamanhos médios variando de $12\mu m$ a $80\mu m$. Já na amostra MCF55 houve uma pequena diminuição na porosidade, contudo houve um aumento de poros aglomerados como pode ser visto na Figura 4.12. Os tamanhos de poros variam entre $10\mu m$ a $90\mu m$.

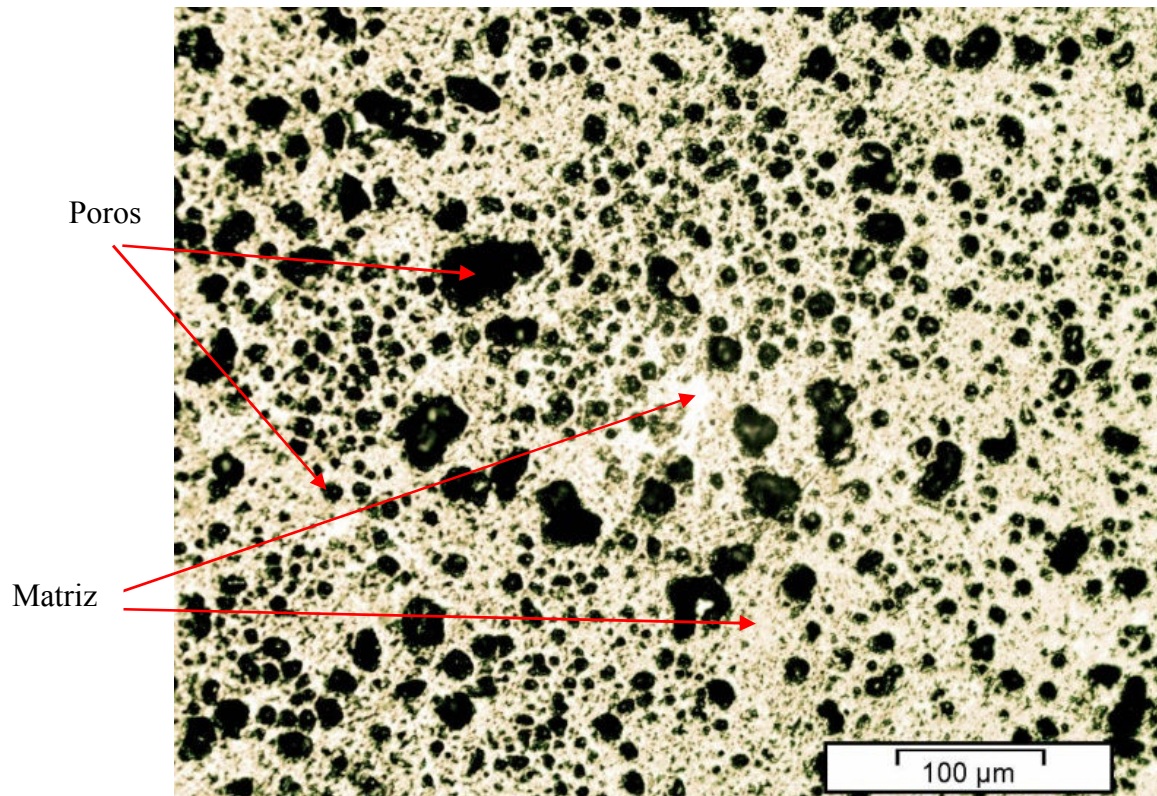


Figura 4.7 – Micrografia óptica da amostra MCF30 sem ataque térmico, com poros heterogêneos na matriz.

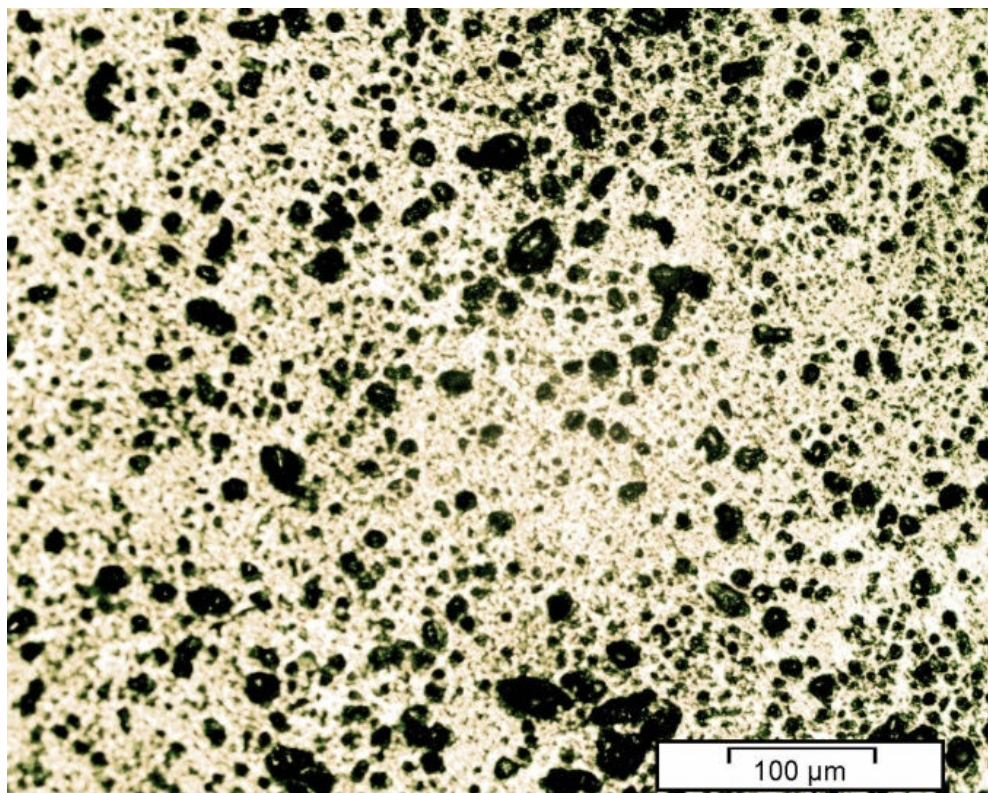


Figura 4.8 – Micrografia óptica da amostra MCF35 sem ataque térmico, com poros heterogêneos, porém com diminuição em comparação a amostra anterior.

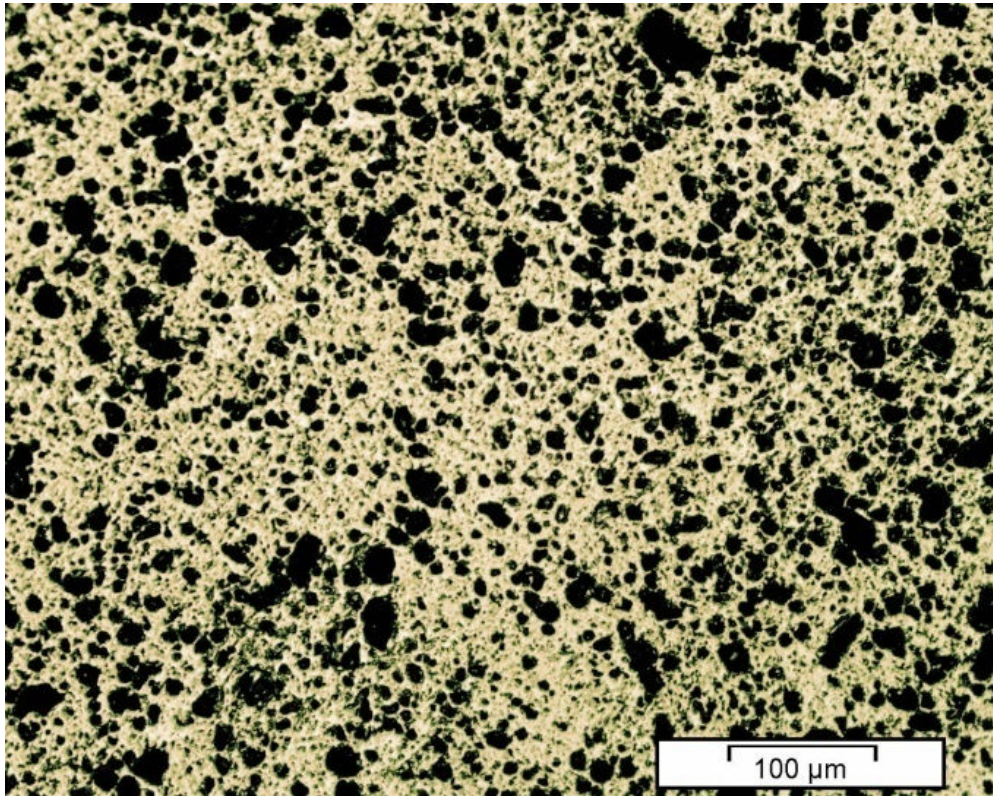


Figura 4.9 – Micrografia óptica da amostra MCF40 sem ataque térmico, com poros heterogêneos com visível aumento da porosidade em comparação a amostra anterior.

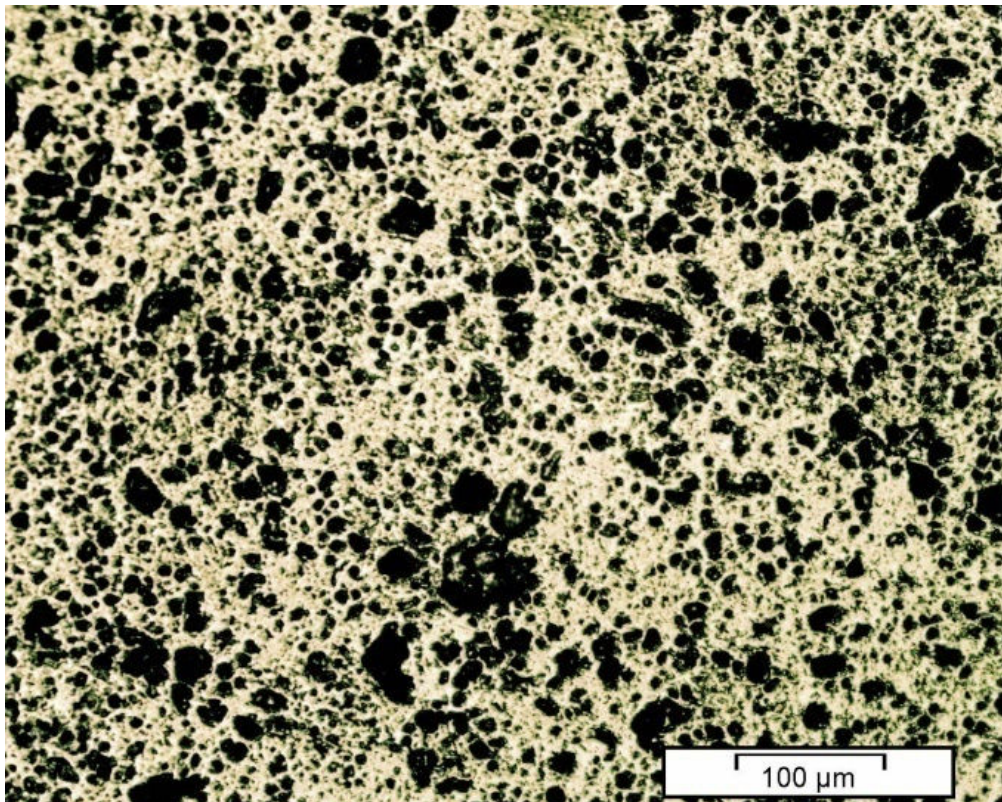


Figura 4.10 – Micrografia óptica da amostra MCF45 sem ataque térmico, com poros heterogêneos na matriz.

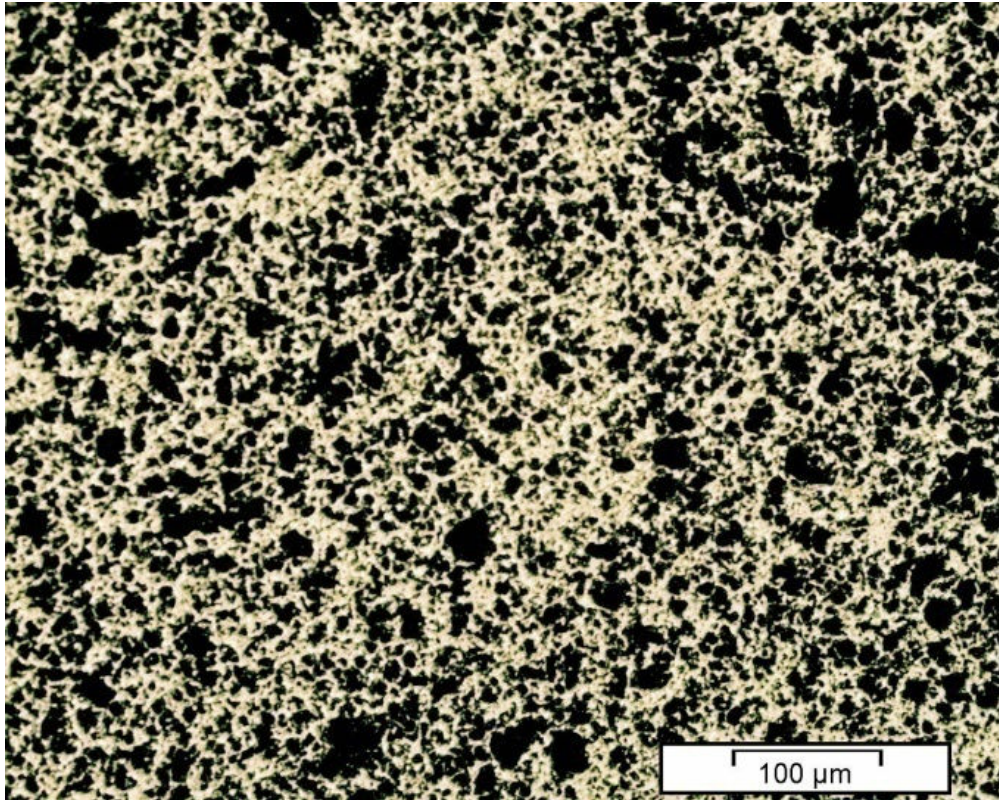


Figura 4.11 – Micrografia óptica da amostra MCF50 sem ataque térmico, com aumento da porosidade.

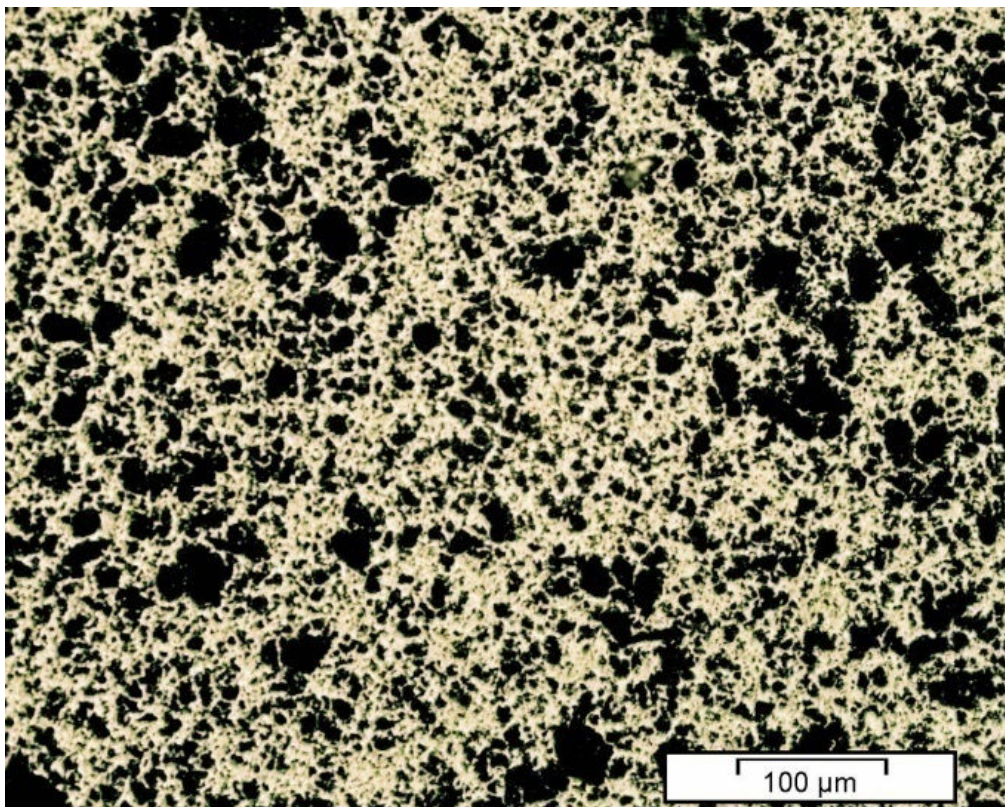


Figura 4.12 – Micrografia óptica da amostra MCF55 sem ataque térmico, mostrando pequena diminuição na porosidade em comparação a amostra anterior.

Na Figura 4.13 até a Figura 4.18, são mostradas as imagens das superfícies das ferritas com ataque térmico, onde foram revelados os contornos de grãos para os diferentes teores de Mn.

Na maioria das micrografias é observada uma superfície com grãos heterogêneos e com poros intergranulares e intragranulares, porém nas amostras MCF50 e MCF55 não foi possível visualizar os grãos e contornos através da micrografia óptica, o que será investigado posteriormente com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura com uma maior ampliação.

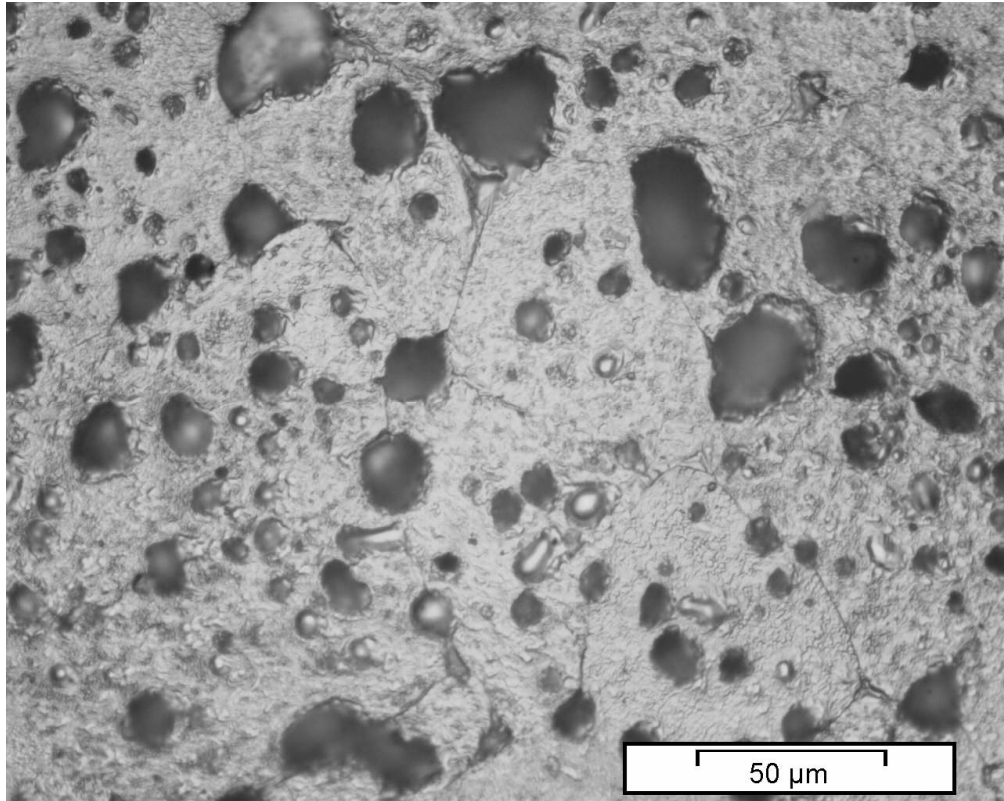


Figura 4.13 – Micrografia óptica da amostra MCF30 após ataque térmico, com grãos heterogêneos e porosidade intragranulares e intergranulares

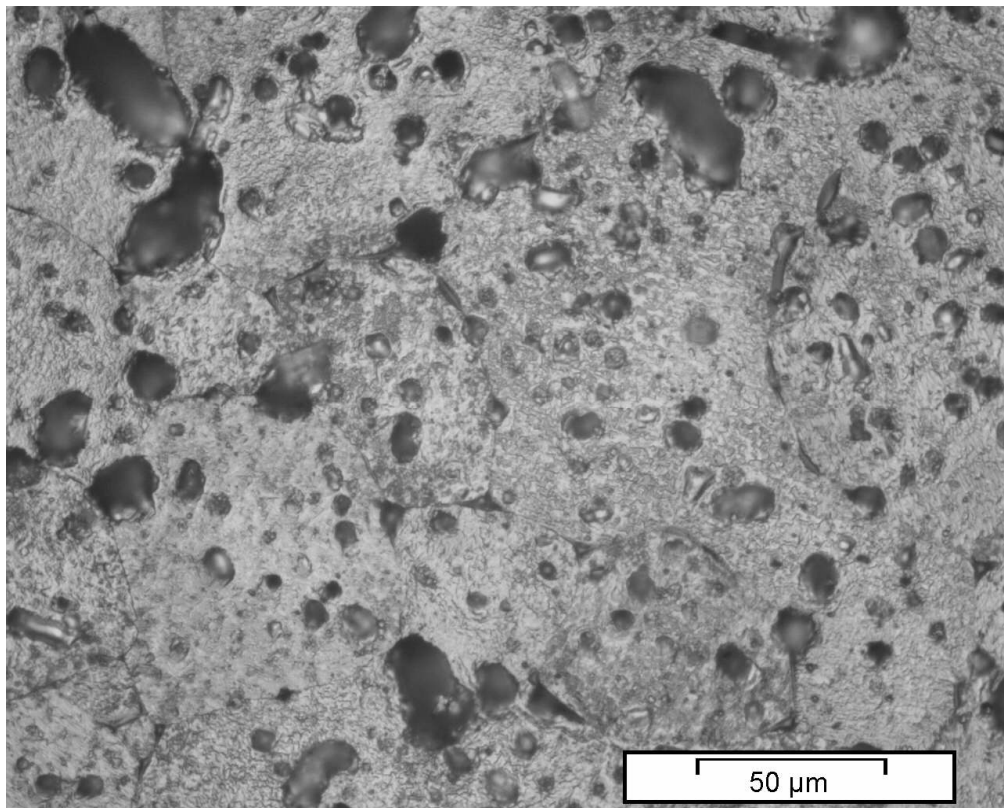


Figura 4.14 – Micrografia óptica da amostra MCF35 após ataque térmico, com grãos heterogêneos e porosidade intragranulares e intergranulares

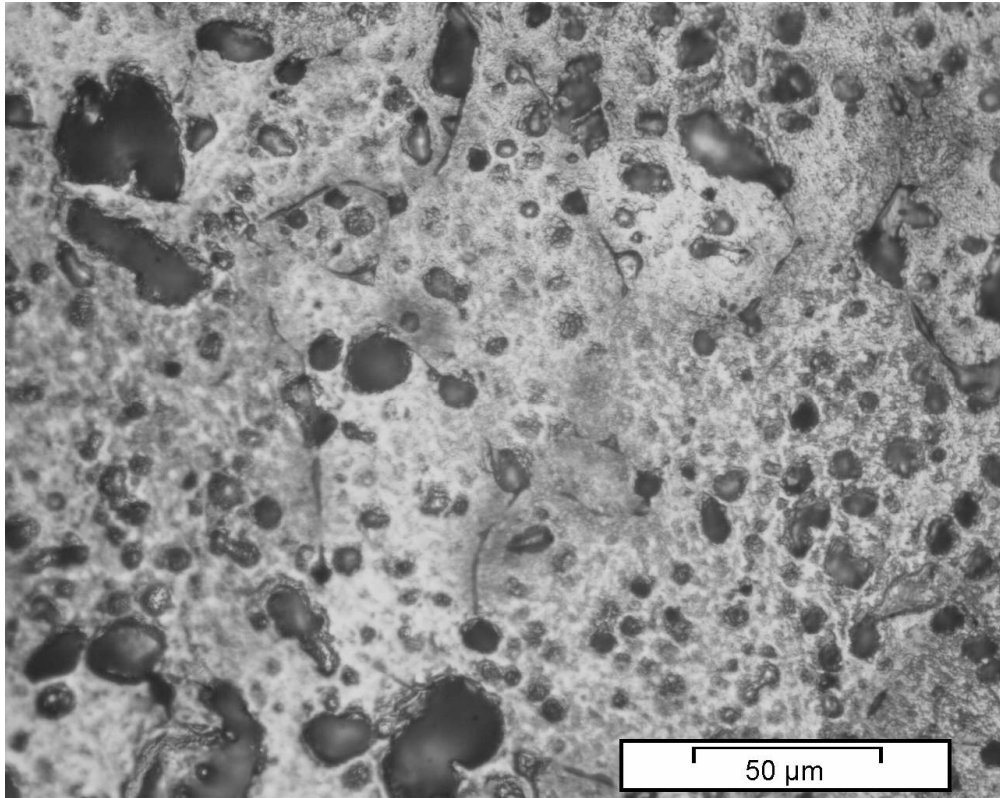


Figura 4.15 – Micrografia óptica da amostra MCF40 após ataque térmico, com grãos heterogêneos e porosidade intragranulares e intergranulares

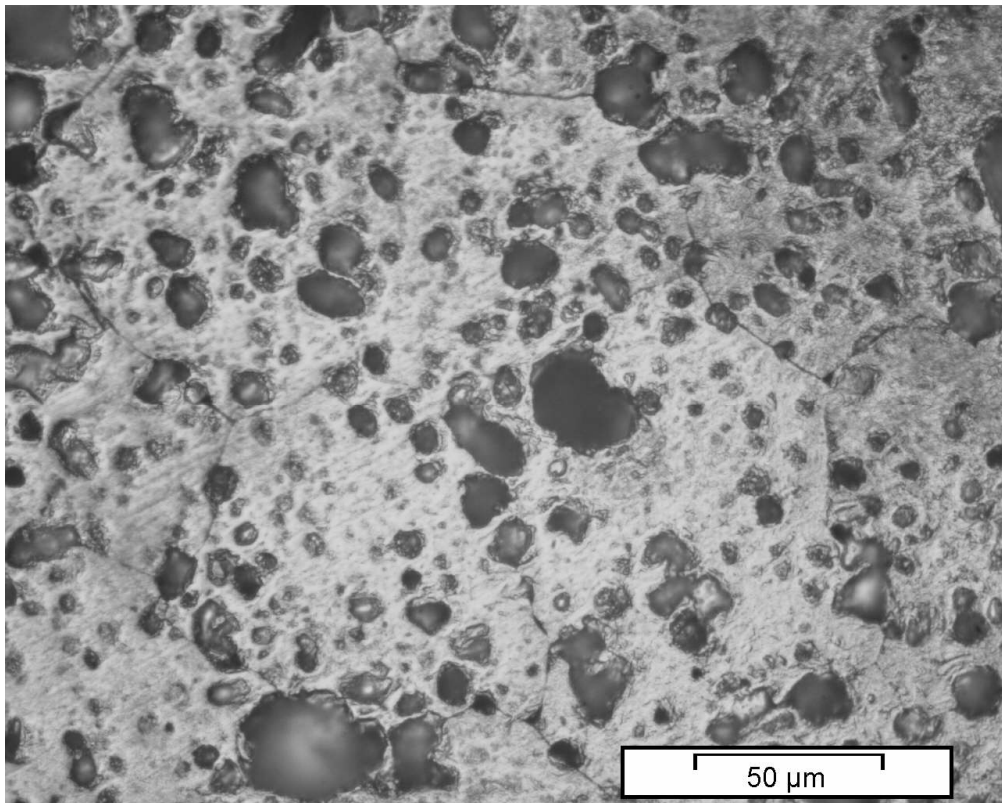


Figura 4.16 – Micrografia óptica da amostra MCF45 após ataque térmico, com grãos heterogêneos e porosidade intragranulares e intergranulares

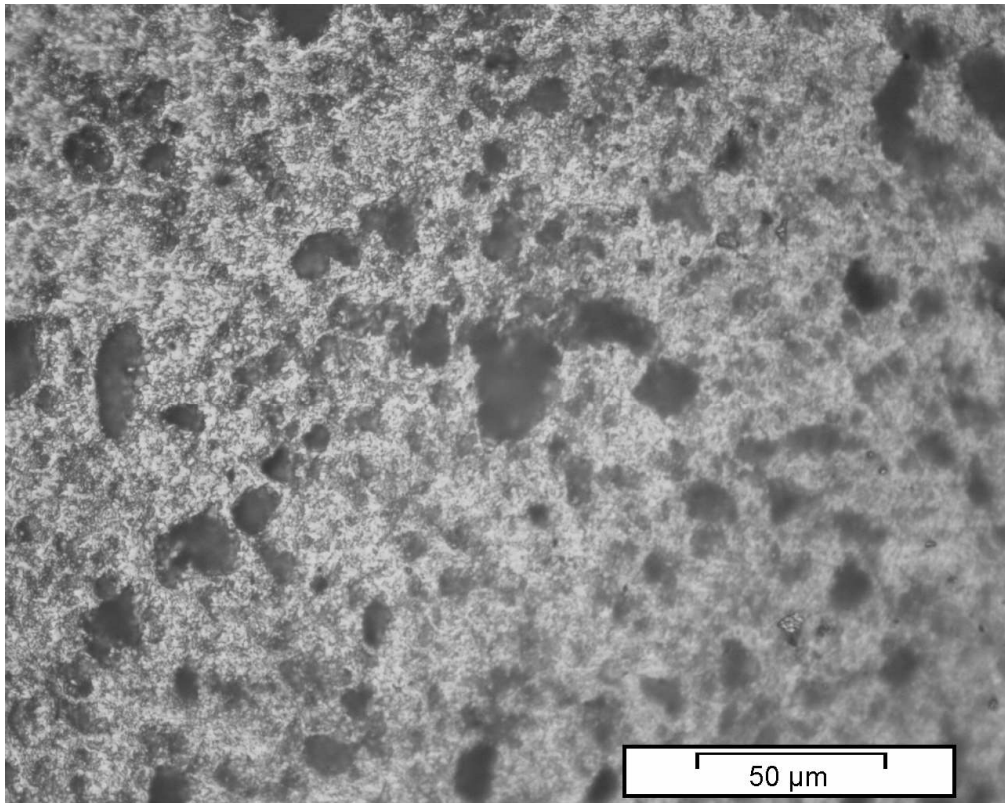


Figura 4.17 – Micrografia óptica da amostra MCF50 após ataque térmico, contornos de grãos não revelados.

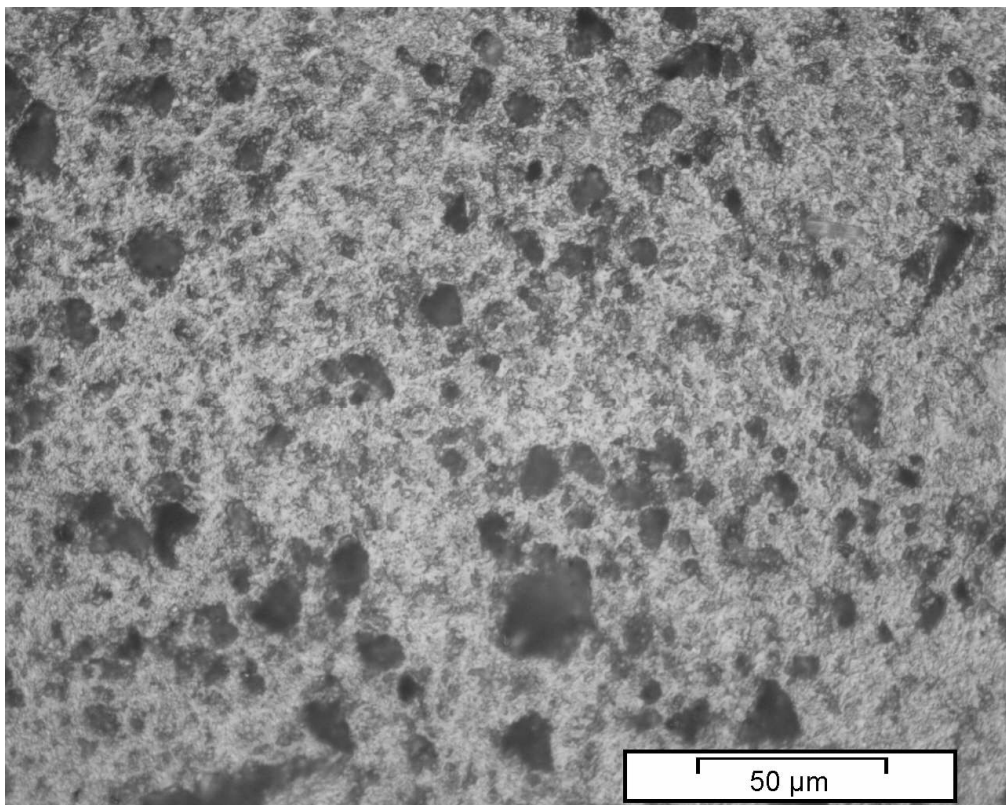


Figura 4.18 – Micrografia óptica da amostra MCF55 após ataque térmico, contornos de grãos não revelados.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Nas Figuras 4.19, 4.21, 4.23, 4.25 e 4.27 são apresentadas as imagens de MEV da superfície das pastilhas de ferrita de Cu-Mn com os diferentes teores de manganês com ampliação de 2000x.

Nas Figuras 4.20, 4.22, 4.24, 4.26, 4.28 e 4.30 são mostradas os espectros de EDS referentes às imagens citadas anteriormente, onde podem ser confirmados qualitativamente e quantitativamente os elementos utilizados na preparação das amostras. Não houve aparecimento de nenhum outro elemento estranho em todas as amostras, comprovando que não ocorreu contaminação na preparação.

Nas Tabelas 4.2 a 4.7 são apresentados as quantidades de elementos presentes nas amostras através da análise de EDS.

Na Figura 4.19 é mostrada a imagem da amostra MCF30, onde pode ser visto que ocorreu uma alta densificação favorecida pela difusão em fase líquida, caracterizada pelas áreas mais lisas e baixa porosidade. Outro ingrediente que favorece a densificação desta amostra é o alto teor de Cu, que intensifica a difusão atômica.

Na Figura 4.21 podem ser observadas na imagem da amostra MCF35 as áreas de contorno de grãos, com poros intragranulares e intergranulares e também é visível a ocorrência de difusão na fase líquida nos contornos de grãos. É notado também um crescimento de grão irregular com tamanhos heterogêneos variando aproximadamente de 5 μ m a 70 μ m.

Na Figura 4.23 é mostrada a imagem da amostra MCF40, também com grãos heterogêneos e porosidade intragranular e intergranular. Os tamanhos de grãos variam entre 15 μ m a 60 μ m.

A Figura 4.25 mostra a imagem da amostra MCF45, onde como na MCF30 não foi possível revelar os contornos de grãos, mas nota-se uma densificação acentuada, e a direita, regiões onde aparecem contornos de grãos.

Na Figura 4.27 e 4.29a são mostradas as amostras MCF50 e MCF55 respectivamente, onde pode ser visto um aumento da porosidade, na qual não houve difusão suficiente para que houvesse a coalescência entre as partículas e conseqüentemente a densificação adequada. Este comportamento é provavelmente devido à temperatura de sinterização não ter fornecido energia suficiente para que ocorresse a difusão atômica entre as partículas. A Figura 4.29b mostra com uma ampliação de 30000x, uma região onde se podem ver as partículas isoladas sem ligação entre elas, confirmando a observação anterior. De acordo com (SRIDHAR,

RAVINDER e KUMAR, 2012), menores teores de Cu exigem maiores temperaturas de sinterização, o que pode ser a causa provável do ocorrido.

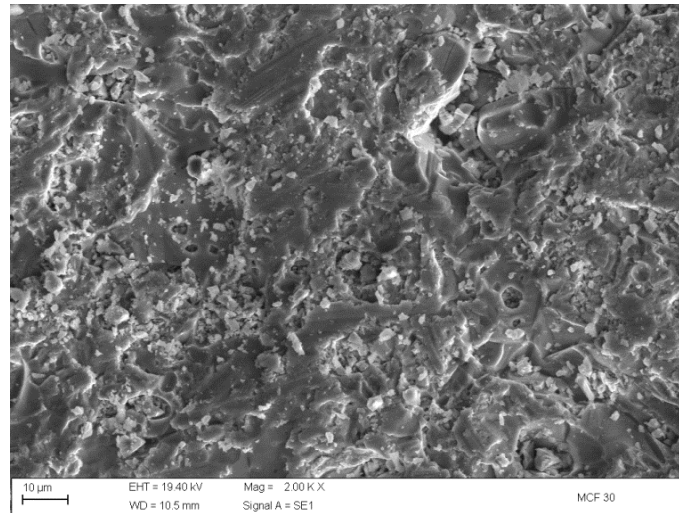


Figura 4.19 – Microscopia por SE da amostra MCF30 com ampliação 2000x

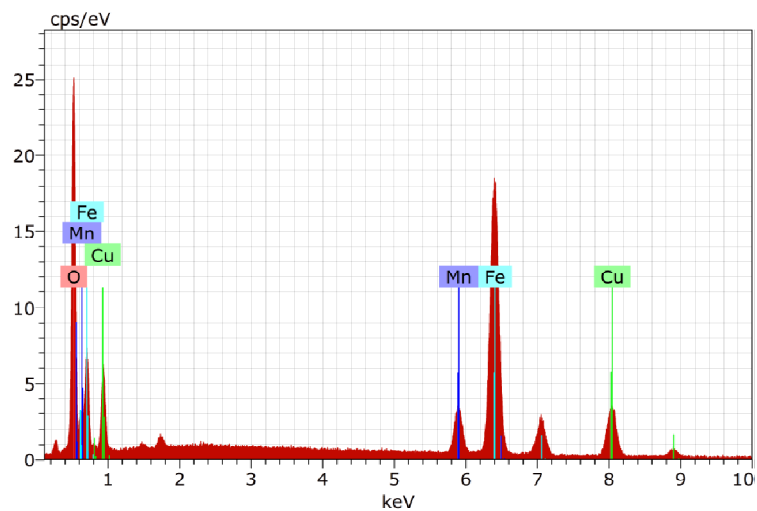


Figura 4.20 – Análise qualitativa e quantitativa por EDS da amostra MCF30 da região mostrada na Figura 4.19.

Tabela 4.2 – Quantidade de elementos que compõe a Amostra MCF30

Elemento	Peso %	Atômica %	Erro Peso %
Oxigênio	25,19	54,78	9,69
Cobre	19,08	10,44	1,78
Manganês	6,40	4,05	0,65
Ferro	49,33	30,72	4,21

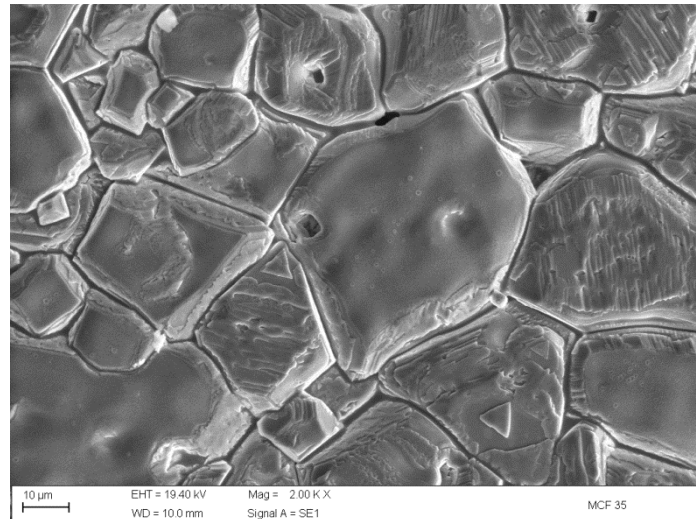


Figura 4.21 – Microscopia por SE da amostra MCF35 com ampliação 2000x

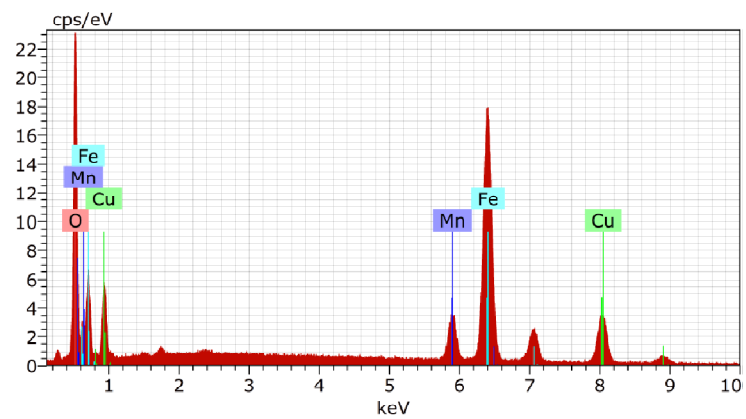


Figura 4.22 – Análise qualitativa e quantitativa por EDS da amostra MCF35 da região mostrada na Figura 4.21.

Tabela 4.3 – Quantidade de elementos que compõe a Amostra MCF35

Elemento	Peso %	Atômica %	Erro Peso %
Oxigênio	24,33	53,66	3,15
Cobre	20,36	11,31	0,63
Manganês	6,76	4,34	0,23
Ferro	48,55	30,68	1,39

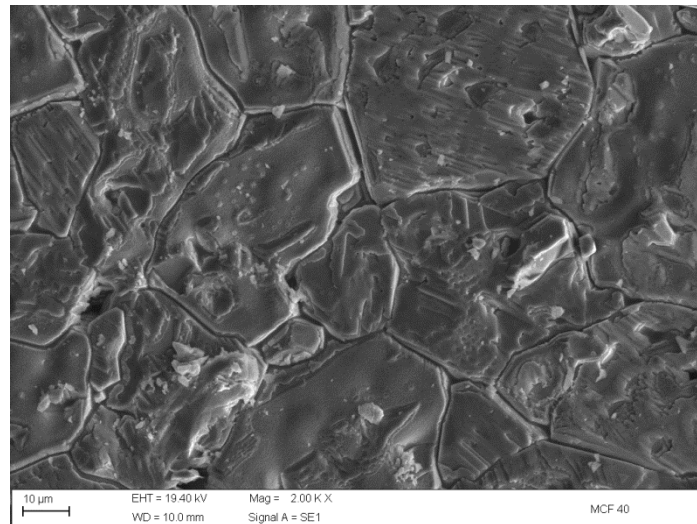


Figura 4.23 – Microscopia por SE da amostra MCF40 com ampliação 2000x

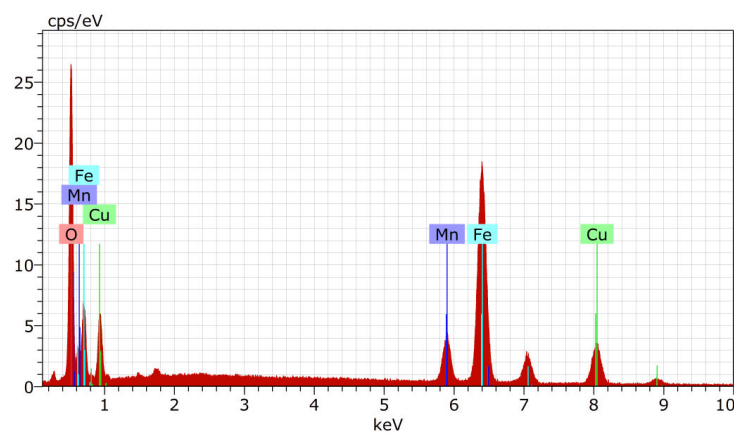


Figura 4.24 – Análise qualitativa e quantitativa por EDS da amostra MCF40 da região mostrada na Figura 4.23.

Tabela 4.4 – Quantidade de elementos que compõe a Amostra MCF40

Elemento	Peso %	Atômica %	Erro Peso %
Oxigênio	26,02	55,82	3,29
Cobre	18,35	9,91	0,57
Manganês	7,80	4,87	0,25
Ferro	48,94	29,39	1,35

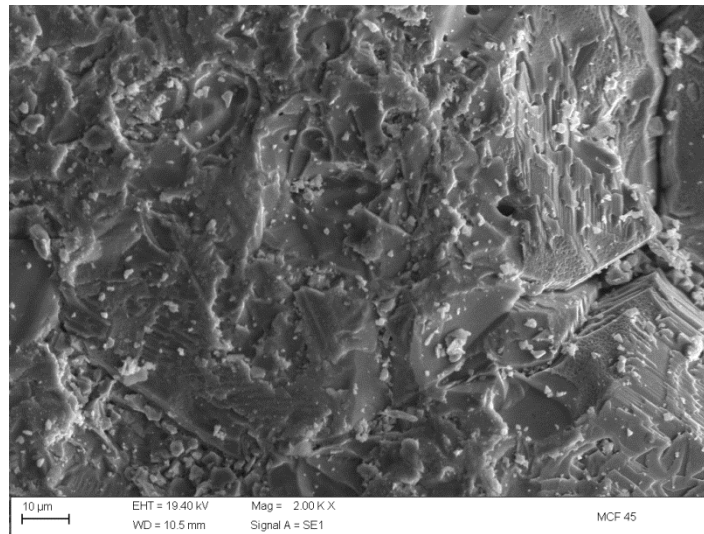


Figura 4.25 – Microscopia por SE da amostra MCF45 com ampliação 2000x

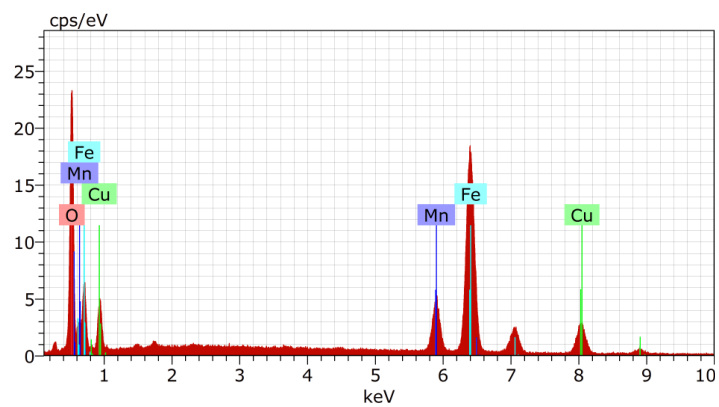


Figura 4.26 – Análise qualitativa e quantitativa por EDS da amostra MCF45 da região mostrada na Figura 4.25.

Tabela 4.5 – Quantidade de elementos que compõe a Amostra MCF45

Elemento	Peso %	Atômica %	Erro Peso %
Oxigênio	24,25	53,36	3,15
Cobre	15,97	8,85	0,51
Manganês	9,77	6,26	0,31
Ferro	50,01	31,53	1,43

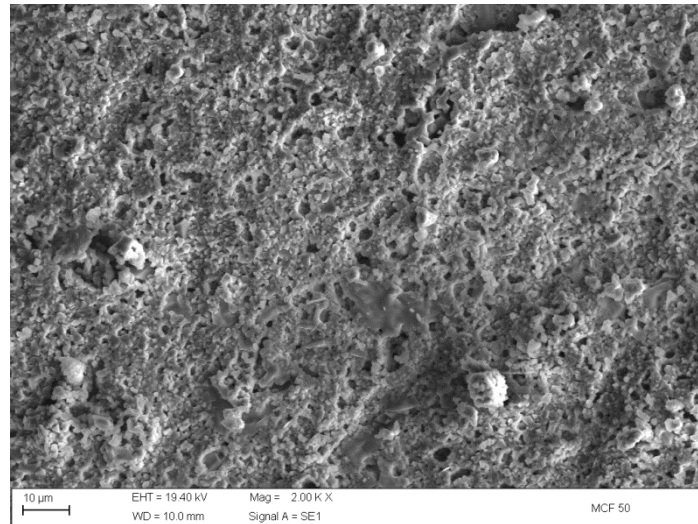


Figura 4.27 – Microscopia por SE da amostra MCF50 com ampliação 2000x

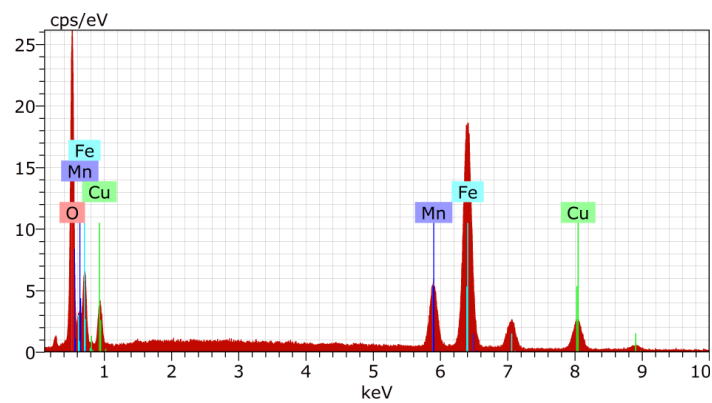


Figura 4.28 – Análise qualitativa e quantitativa por EDS da amostra MCF50 da região mostrada na Figura 4.27.

Tabela 4.6 – Quantidade de elementos que compõe a Amostra MCF50

Elemento	Peso %	Atômica %	Erro Peso %
Oxigênio	25,30	54,69	3,31
Cobre	13,95	7,59	0,46
Manganês	11,02	6,94	0,35
Ferro	49,72	30,79	1,44

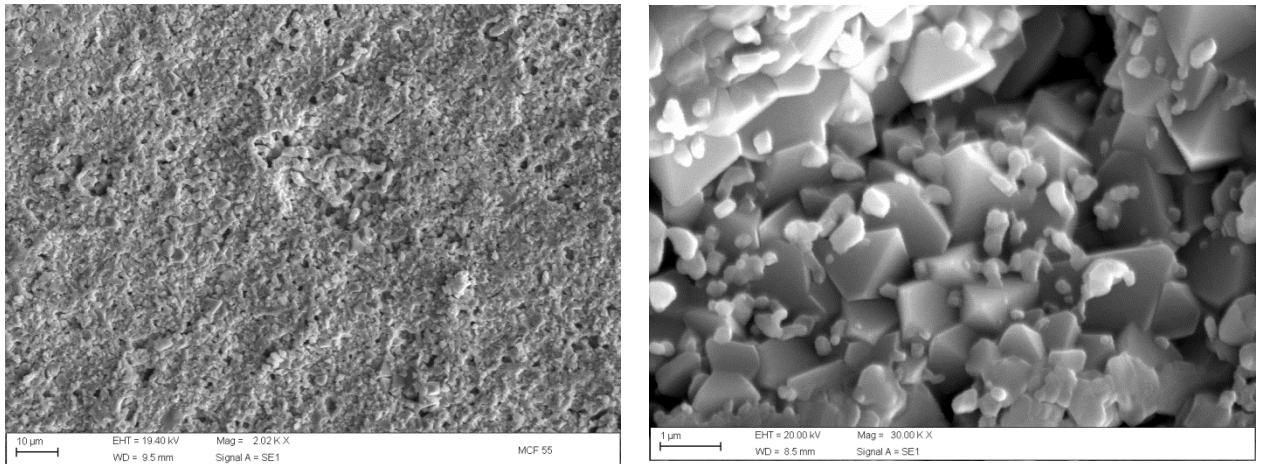


Figura 4.29 – a) Microscopia por SE da amostra MCF55 com ampliação 2000x b) Amostra MCF55 com ampliação de 30000x onde temos as partículas isoladas sem coalescência entre elas.

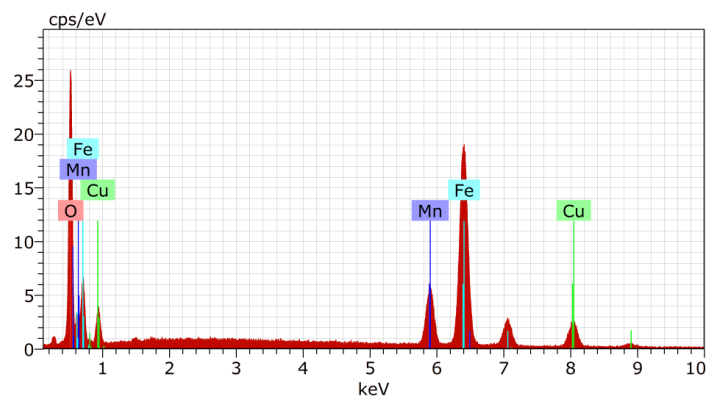


Figura 4.30 – Análise qualitativa e quantitativa por EDS da amostra MCF55 da região mostrada na Figura 4.29.

Tabela 4.7 – Quantidade de elementos que compõe a Amostra MCF55

Elemento	Peso %	Atômica %	Erro Peso %
Oxigênio	25,06	54,33	3,23
Cobre	13,15	7,18	0,43
Manganês	11,49	7,25	0,36
Ferro	50,31	31,24	1,44

4.4 Caracterização magnética

À temperatura ambiente, todas as amostras exibiram ciclo de histerese típica de comportamento magnético, e isto indica que há presença de uma estrutura magnética ordenada. A presença de poros ao longo dos grãos e com o aumento de concentração, resulta em uma redução das propriedades magnéticas (MALLAPUR, 2003). A escolha de uma ferrita para uma determinada aplicação é dependente das suas propriedades magnéticas. Propriedades magnéticas são fortemente dependentes da composição química, da temperatura de sinterização, de tamanho de grão, estrutura cristalina e porosidade do material (CLARK e WOLFHART, 1982).

As propriedades magnéticas das ferritas de Cu-Mn obtida através do magnetômetro de amostra vibrante em temperatura ambiente com campo magnético de 14kG são representadas pela curva de histerese na Figura 4.31, na qual representa a magnetização M em função do campo externo aplicado H . Nesta figura, todas as amostras têm comportamentos perfeitamente de acordo com o esperado, com uma curva de histerese delgada, característica dos materiais magnéticos moles.

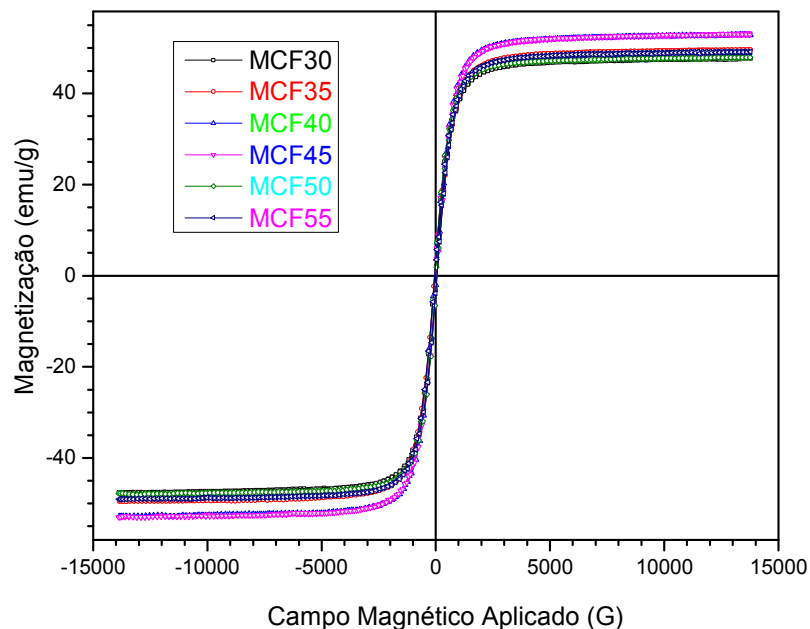


Figura 4.31 – Curva de histerese em temperatura ambiente de $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Os parâmetros magnéticos estão representados na Tabela 4.8, onde temos as intensidades de M_S , H_C e M_R que foram obtidos a partir das curvas de histerese.

Tabela 4.8 – Parâmetros da curva de histerese de ferritas $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas à 1000°C

Amostra	M_S (emu/g)	M_R (emu/g)	H_C (G)
MCF30	47,6	4,6	49,3
MCF35	49,7	3,0	49,7
MCF40	52,8	2,6	39,4
MCF45	53,0	3,1	44,5
MCF50	47,8	3,4	51,4
MCF55	49,2	3,3	51,6

Os resultados mostraram que a magnetização de saturação máxima foi obtida nas amostras MCF45 ($x = 0,45$) e MCF40 ($x=0,40$), o que pode ser confirmado pela Figura 4.32, no entanto a amostra com menor campo de corte e magnetização remanente foi a MCF40. Os estudos mostram também que há um aumento linear da coercividade para $x \geq 0,40$, conforme a Tabela 4.9 e também ilustrado pelo gráfico na Figura 4.33 e 4.34, devido provavelmente a diminuição do tamanho do grão e aumento da porosidade (BUENO, GOMES e NÓBREGA, 1997). Porém deve ser considerada a dependência da composição e ocupação dos cátions na rede de espinélio.

A magnetização de saturação aumenta de acordo com o aumento dos íons de Mn^{+2} em substituição aos íons de Cu^{+2} até a amostra CMF45, quando ocorre uma diminuição na saturação. Na Figura 4.32 este comportamento é mostrado de forma ampliada no gráfico de histerese visto anteriormente na Figura 4.31.

A variação da magnetização de saturação é resultado da distribuição de cátions devido a sua interação de troca dos íons do tetraédrico (A) e octaédrico (B). De acordo com a teoria de Neel (L. Neel, 1948), a magnetização molecular (M) é dada pela diferença entre as magnetizações de MB e MA das sub-redes octaédricos e tetraédricos, respectivamente, no qual a sub-rede B tem uma maior magnetização. Como os íons Cu^{2+} têm um momento

magnético inferior do que íons Mn^{2+} , conseqüentemente, a substituição dos íons Cu^{2+} pelos íons Mn^{2+} nos sítios octaédricos, deverá resultar num aumento da M_S (AZAB, *et al.*, 2013).

No entanto, os resultados experimentais mostram aumento de M_S até $x = 0,45$, e para $x=0,50$ e $x=0,55$ retornam aos valores de M_S encontrados para $x=0,30$ e $x=0,35$ respectivamente. Isso é atribuído a diminuição da magnetização da sub-rede B (AZAB e EL-KHAWAS, 2013). Isto é obtido por dois mecanismos tanto a redução da magnetização da sub-rede B devido à existência de Cu^{2+} com menor momento, ou mais íons Mn^{2+} entram nos sítios A, e mais íons Fe^{3+} são forçados a migrar para sítios A. Com isso o resultado é uma diminuição no momento magnético da sub-rede B (AZAB e EL-KHAWAS, 2013).

Para as amostras com maior teor de cobre, a maioria Cu^{2+} entra nos sítios octaédricos e perturbam as interações ferromagnéticas entre Fe^{3+} (JUN-GANG, JIAN-JUN, HAI-FENG, *et al.*, 2012).

A diminuição da M_S para $x=0,50$ e $x=0,55$ também pode ser justificada pela diminuição do tamanho de grãos e aumento na porosidade, fazendo com que exista maior área de contornos de grãos dificultando o deslocamento reversível das paredes dos domínios magnéticos na direção do campo magnético aplicado (SOTTMAIOR e SANTOS, 2003; COEY, 2010). O aumento da porosidade é mostrado nas micrografias ópticas, Figuras 4.11, 4.12 e nas imagens do MEV nas Figuras 4.27, 4.29 e confirmadas nas Tabelas 4.1 e 4.2.

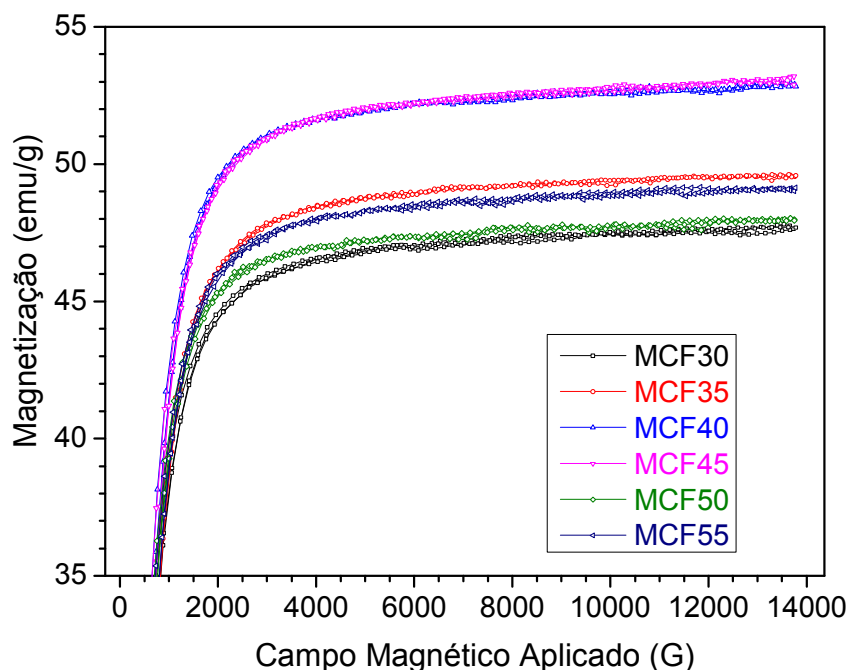


Figura 4.32 – Curva de magnetização em temperatura ambiente de $Cu_{(1-x)}Mn_xFe_2O_4$, mostrando a região da magnetização de saturação no 1º quadrante para os diferentes teores de manganês.

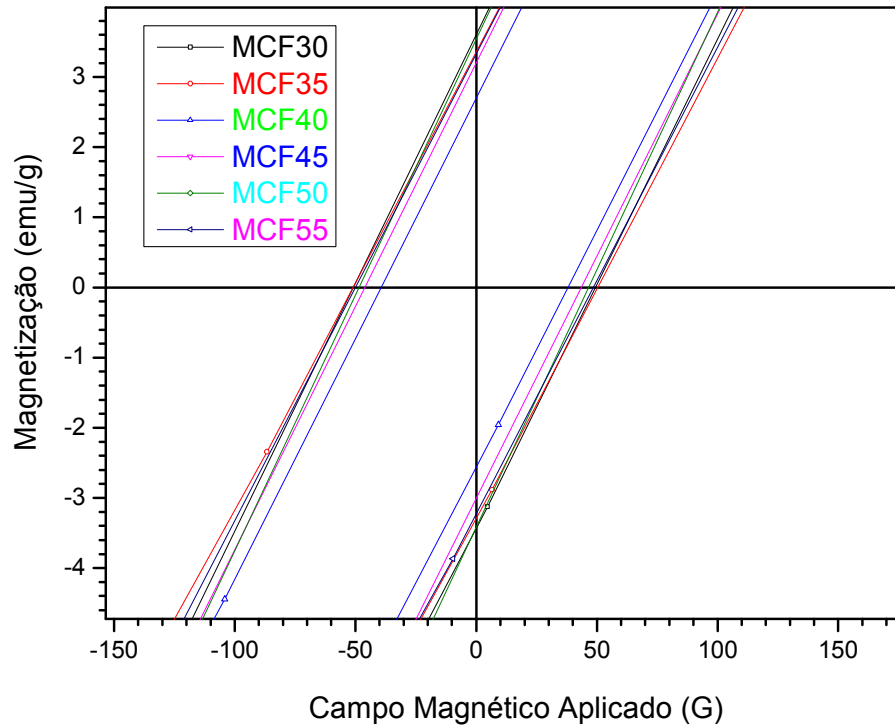


Figura 4.33 – Curva de magnetização em temperatura ambiente de $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, mostrando as regiões de remanescência e coercividade para os diferentes teores de manganês.

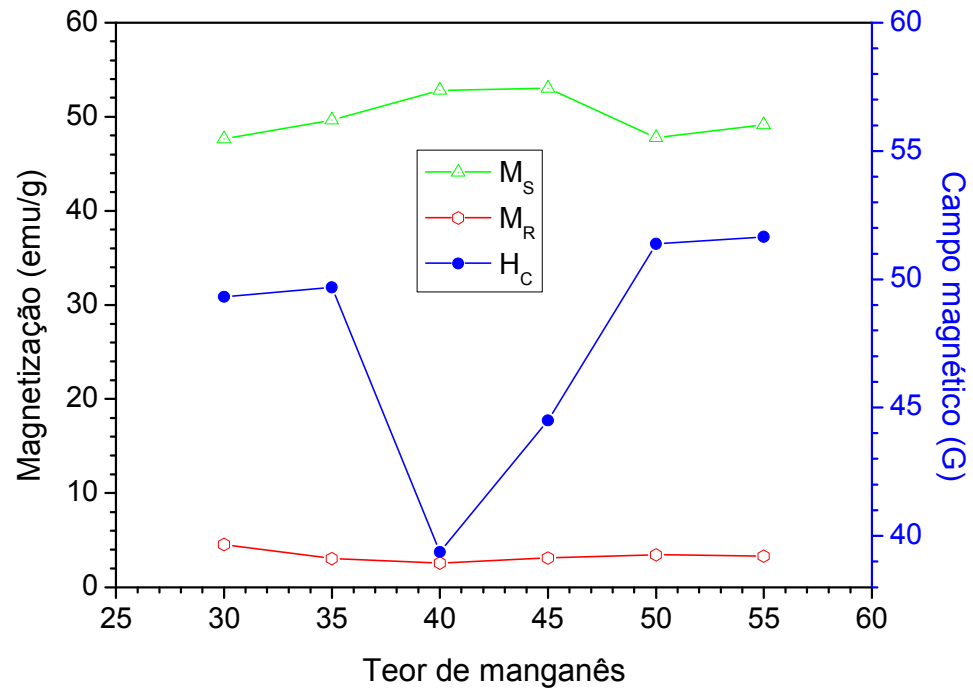


Figura 4.34 – Comportamentos magnéticos x Teor de manganês da ferrita $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

4.5 Caracterização elétrica

Para caracterizar eletricamente e definir o modelo de condução foi utilizada a técnica de energia de ativação diferencial (DAE) que foi descrito no Capítulo 3.

A energia de ativação é a energia mínima necessária para que seja promovida a movimentação de portadores de carga de um estado para outro. Na presença de vibrações da rede ocorre a transferência de elétrons, ocasionada pela aproximação dos íons o suficiente para facilitar esta transferência (JONKER, 1959).

A dependência da temperatura na resistência elétrica da ferrita de Cu-Mn nas diversas composições foi investigada, desde a temperatura ambiente até 450°C e indicou um comportamento isolante / semicondutor com a diminuição da resistência elétrica com o aumento da temperatura, que pode ser observado na Figura 4.35.

A resistividade elétrica das ferritas variou entre 10^6 ohm.m a 10^7 ohm.m, sendo que na temperatura ambiente a amostra menos resistiva foi a MCF45 e a mais resistiva a MCF40.

Podemos notar que com o aumento do teor de Mn a resistividade aumenta a partir da amostra MCF45 e posteriormente MCF30, MCF35 e MCF40 como podem ser visto na Figura 4.35. Este comportamento se deve provavelmente a falta de elétrons livres na qual não foi possível definir nesta pesquisa e que será proposto como trabalho futuro.

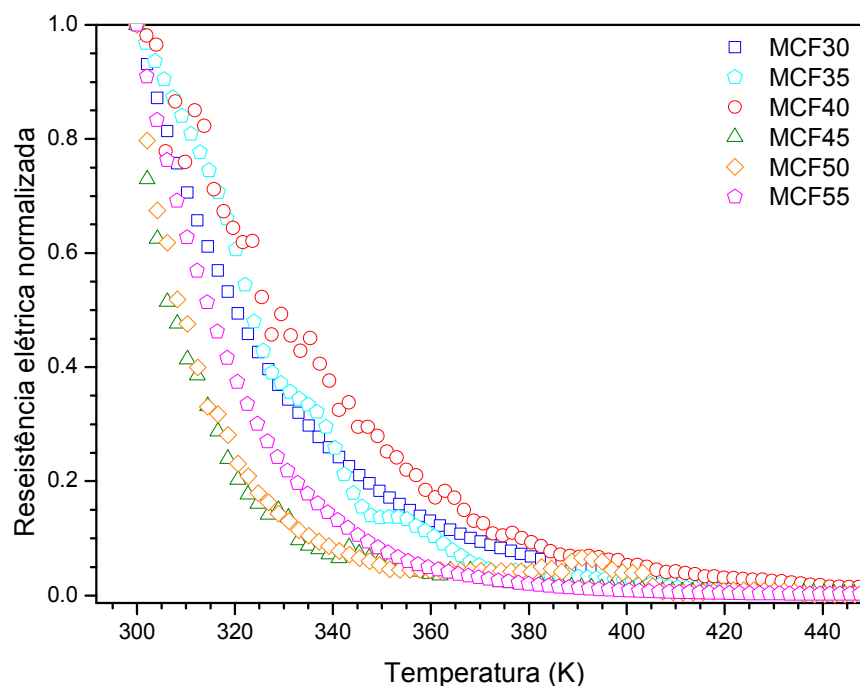


Figura 4.35 – Dependência da temperatura na resistência elétrica da ferrita de Cu-Mn nas diversas composições.

O cálculo da energia de ativação diferencial (DAE) foi feito com base nas curvas de resistividade em função da temperatura conforme a Equação 3.7, e apresentado na Figura 4.36.

As energias de ativação indicam condução por ativação por bandas em grande parte da faixa de temperatura onde as medições foram realizadas. Observa-se também um *gap* de energia de condução para as amostras MCF40, MCF50 e MCF55, indicando algum tipo de transição. Este comportamento é mostrado na Figura 4.36.

A energia de ativação nas amostras MCF30, MCF35 e MCF45 é de aproximadamente 490meV e nas amostras MCF40, MCF50 e MCF55 é de 144meV. Temos então uma variação na energia de ativação de $\sim 346\text{meV}$. O acréscimo de Mn causou o surgimento de defeitos na rede cristalina, provocando um deslocamento no nível de Fermi o que pode ter ocasionado a diminuição da energia de ativação. Esse efeito poderia explicar o aparecimento do *gap* de 346meV observado na figura 4.36.

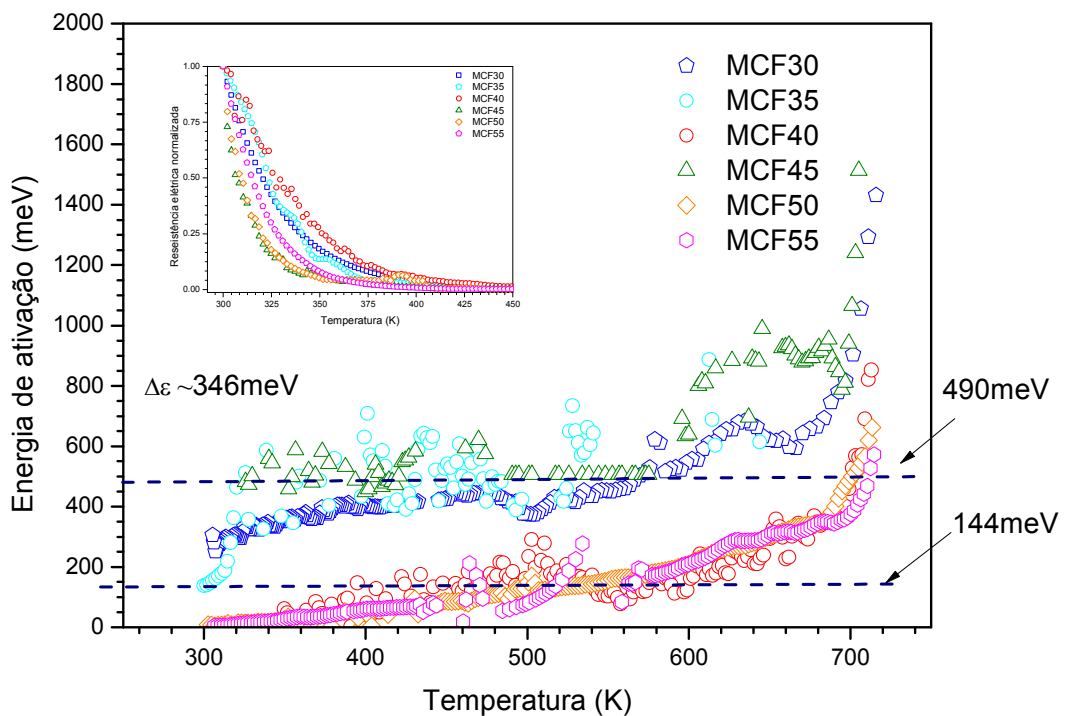


Figura 4.36 – As energias de ativação que indicam condução por ativação por bandas e observa-se também um *gap* de energia de condução para as amostras MCF40, MCF50 e MCF55, indicando algum tipo de transição.

5 CONCLUSÕES

- Os difratogramas de Raios-X indicaram que todos os sistemas possuem uma única fase, sendo identificada a estrutura cúbica compacta de espinélio.
- O aumento do teor de Mn promoveu um aumento no parâmetro de rede e diminuição no tamanho de cristalito até a amostra MCF45, devido ao raio iônico, onde a do Mn^{2+} é $0,83\text{\AA}$ e do Cu^{2+} é $0,73\text{\AA}$. Nas amostras MCF50 e MCF55 houve uma diminuição no parâmetro de rede e aumento no tamanho de cristalito, tendo como causa provável a deficiência na sinterização para estas duas últimas.
- O comportamento da magnetização com o campo magnético aplicado à temperatura ambiente apresenta, para todos os sistemas, características de um material magnético mole.
- O acréscimo da concentração de Mn faz com que ocorra um aumento na magnetização de saturação até a amostra CMF45, e a magnetização remanente diminua até a amostra CMF40. Este comportamento pode ser entendido pelo fato que estas duas amostras possuem maior tamanho de grãos, fazendo com que exista menor área de contornos, facilitando o deslocamento reversível das paredes dos domínios magnéticos na direção do campo magnético aplicado.
- A série avaliada apresentou uma pequena variação para as propriedades magnéticas, já esperadas devido à estreita faixa de teor de manganês proposta no trabalho.
- Todos os sistemas tiveram comportamento isolante / semicondutor, *i.e.*, a diminuição da resistência elétrica com o aumento da temperatura.

- As energias de ativação obtidas da análise das curvas de resistência elétrica indicaram que o principal mecanismo de condução é do tipo condução por bandas. Esta análise também indicou a presença de um *gap* de energia entre as energias de ativação nas amostras com maior concentração de Mn. Essa verificação pode indicar que houve um deslocamento do nível de Fermi com relação à banda de energia onde ocorre o transporte elétrico.
- A amostra CMF40 é um material com futuro potencial para aplicação em transporte de fármacos devido ao seu comportamento magnético.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se que seja verificado:

- Avaliar moagem em alta energia;
- Avaliar sinterizações sucessivas com atmosfera controlada com Oxigênio;
- Caracterizar comportamento magnético em função da temperatura;
- Avaliar medidas elétricas AC;
- Avaliar ocupação dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos;
- Verificar a dinâmica do nível de Fermi em função da concentração de Mn.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADELSKOLD, A; ARKIV. KEMI. **Mineral Geology**, v.12A, p.1-4, 1938.

Apostila do Prof. Regis Almir Rohde. **Metalografia preparação de amostras versão-2.1**, Laboratório de Ensaios Mecânicos e Materiais – LEMMURI. Campos de Santo Ângelo. 2008.

ARAÚJO, F. F. **Análise Física do Composto $BaNb_xFe_{2-x}O_4$** . 2009. 73 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, 2009.

ASHBY, M; SHERCLIFF, H; CEBON, D. **Materials Engineering, Science, Processing and Design**. 1. ed. Chennai, India. Charon Tec Ltd, 2007. 514 p.

AZAB, A; EL-KHAWAS, E. H. Synthesis and Magnetic anomalies of Copper Manganese ferrite $Mn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,7$). **Journal of Applied Sciences Research**, v.9(3), p. 1683-1689, 2013.

BARRY, C. C; GRANT, N. M. **Ceramic Materials Science and Engineering**. 1. ed. Springer, 2007. 776 p.

BIRAJDAR, D. S; PADAMPALLE, A. S; JADHAV, K. M. Study of electrical and dielectric behavior of Mn-doped Copper Ferrite. **Journal of Biomedical and Bioengineering**, v.1, p. 06-14, 2010.

BONNENBERG, D; HEMPEL, K. A; LEFEVER, R. A; MCGUIRE, T. R; PAULUS, M; PHILIPSBORN, H. VON; RUBINSTEIN, M; SUGIMOTO, M; TREITINGER, L.; VAUTIER, R. **Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Part B: Spinel, Fe Oxides, and Fe-Me-O Compounds**. v.12b, p. 210-222, 1980.

BRITO, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p.221-231, Dec. 2006.

BUCHANAN, R. C. **Ceramic Materials for Electronics - Processing, Properties, and Applications**, Marcel Dekker Inc., New York, 1991. 207 p.

BUENO, A. R; GOMES, L. C. F; NÓBREGA, M. C. S. In: 41º Cong. Bras. Cerâm. **Anais...** S. Paulo, SP. p.135-138, 1997.

CABRAL, A. J. O. **Síntese de Hexaferrita de Bário Dopada com Cobalto-Titânio por Moagem Quimicamente Assistida Seguida de Calcinação**. 2005. 164 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, 2005.

CALLISTER JR, W. D; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 8. ed, U.S.A: John Wiley & Sons, Inc., 2010. 885 p.

CAO, J; LI, J; DUAN, H; LIN, Y. Synthesis and Characterization of Manganese-copper Spinel Ferrite Powders. **Chem. Res. Chinese Universities**, v.28 (4), p. 590-593, 2012.

CERVINKA, L; SIMSA, Z. Distribution of copper ions in some copper-manganese ferrites. **J. Phys**, v. 20, p. 470-474, 1970.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica: materiais de construção mecânica 3**. 2.ed. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1986. 388 p.

CLARK, A. E; WOLFHART, E. P. **Ferromagnetic Materials**, 1. ed. Amsterdam, North-Holland, 1982. 531 p.

COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**, Cambridge University Press Cambridge, 2010. 625 p.

CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials**, Addison - Wesley Publishing Company Reading, Mass. - Menlo Park. Ca. - London - Amsterdam - Don Mills, Ontario - Sydney, 1972. 666 p.

DAR, M. A; BATOO, K. M; VERMA, V; SIDDIQUI, W.A; KOTNALA, R. K. Synthesis and characterization of nano-sized pure and Al-doped lithium ferrite having high value of dielectric constant. **Journal of Alloys and Compounds**, v.493, p. 553-560, 2010.

GALVÃO, S. B. **Obtenção de Nanopartículas de Hexaferritas de Bário pelo Método Pechini**. 2010. 98 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010.

GONTIJO, M. R. F. **Investigação das propriedades elétricas e magnéticas no composto $BaNb_xFe_{2-x}O_4$** . 2007. 104 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, 2007.

GOUVEIA, R. **O que são ferritas?** Disponível em: <<http://www.mecanicaindustrial.com.br/conteudo/288-o-que-sao-ferrites>>. Acesso em 03 abril 2013.

GUIMARÃES A. P. **Introdução ao nanomagnetismo**. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2006. 70 p.

JADHAV, R. N; PURI, V. Influence of copper substitution on structural, electrical and dielectric properties of $Ni_{(1-x)}Cu_xMn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**. v.507, p.151-156, 2010.

JILES, D.C. Recent advances and future directions in magnetic materials. **Acta Materialia** v.51, p.5907-5939, 2003.

JONKER, G. H. Analysis of the semiconducting properties of cobalt ferrite. **J. Phys. Chem. Solids**. v.9, p.165, 1959.

JUN-GANG, C; JIAN-JUN, L; HAI-FENG, D; YING-JIE L. Synthesis and Characterization of Manganese-copper Spinel Ferrite Powders. **CHEM. Res. Chinese Universities**, v. 28, p. 590-593, 2012.

JÚNIOR, J. M. F. **Síntese e Caracterização Elétrica de Materiais Cerâmicos com Comportamento Termistor À Base de Óxidos de Manganês, de Níquel e de Cobalto**. 2007. 70 p. Dissertação (Mestrado), IPEN – Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

KARIMI, Z; KARIMI, L; SHOKROLLAHI, H. Nano-magnetic particles used in biomedicine: Core and coating materials. **Materials Science and Engineering C**. v.33, p.2465–2475, 2013.

KINGERY, W. D; BOWEN, H. K; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2.ed. U.S.A: John Wiley & Sons, Inc, 1976. 1032 p.

LEMOS, L. V. **Propriedades eletromagnéticas de amostras policristalinas de CoFe_2O_4 na faixa de RF e microondas**. 2010. 90f. Tese de mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, 2010.

LIANG, Y; DUTTA, S. P. Application trend in advanced ceramic technologies. **Technovation**, v.21, p.61–65, 2001.

LIMA, P. T; BERTRAN C. A. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. **Quím. Nova**, v. 21, n. 5, 1998.

LUCKE, R; ESGUERRA, M; WRBA, J. Process-Related Requirements for the Production of High-Quality Mn-Zn Ferrites. In: **CFI – CERAMIC FORUM INTERNATIONAL**. Göller, p. E32-E36, 2004.

MALLAPUR, M. M. M. **Phil Electrical and Magnetic properties of ME composites**. Thesis Shivaji University, Kolhapur p. 109-146, 2003.

MARINS, S. S. **Síntese de Ferrita de Manganês e Zinco por Moagem Quimicamente Assistida**. 2005. 154 p. Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, 2005.

MARTIN, E. B; PETRIC, A. Electrical properties of copper-manganese spinel solutions and their cation valence and cation distribution. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.68, p.2262-2270, 2007.

MITSUO, S. The Past, Present, and Future of Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v.82, n.2, p.269-280, 1999.

MZENDA, V. M; GOODMAN, S. A; AURET, F. D. Conduction models in polyaniline, the effect of temperature on the current-voltage properties of polyaniline over the temperature range $30 < T \text{ (K)} < 300$. **Synthetic Metals**, v.127, p.285-289, 2002.

NASERI, M. G; SAION, E. B; AHANGAR, H. A; HASHIM, M; SHAARI, A. H. Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, p. 1745-1749, 2011.

OLIVEIRA, V. D; RIBEIRO, L. H; VICENTE, T. A; SILVA, M. R. Síntese e caracterização magnética da ferrita cobre-manganês. In: **XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, Águas de Lindóia, 2012.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia - Microestrutura e Propriedades**. Curitiba – PR: Hemus, 1987. 349 p.

PANKHURST, Q. A; CONNOLLY, J; JONES, S. K; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v.36, p. R167–R181, 2003.

PASTORE, H. O. **Condução Iônica e Eletrólitos Sólidos** <http://chemkeys.com/br/2001/02/18/conducao-ionica-e-eletrolitos-solidos/>, Acesso em: 29 maio 2013.

PECHINI, P. M. US Patent 3. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form April capacitor (OCR)** 330697, 26 Ag 1963, 11 Jul 1967.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2. ed. New York: CRC Press, 2007, 875 p.

RANA, M. U; MISBAH-UL-ISLAM; ABBAS, T. Cation distribution in Cu-substituted manganese ferrites. **Materials Letters**, v. 41, p. 52-56, 1999.

RANA, M. U; MISBAH-UL-ISLAM; ABBAS, T. Magnetic interactions in Cu-substituted manganese ferrites. **Solid State Communications**, v. 126, p. 129-133, 2003.

RANA, M. U; MISBAH-UL-ISLAM; ABBAS, T. The effect of Cu substitution on the microstructure and magnetic properties of $MnFe_2O_4$ ferrite. **Journal of materials science**, v. 38, p. 2037-2041, 2003.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. New York: John Wiley, 1995, p. 658

RESNICK, H; WALKER, J. **Fundamentos de física, volume 3: Eletromagnetismo**. 8. ed. Rio de Janeiro. LTC, 2009. 395 p.

REZENDE, S. M. **Magnetismo e Materiais Magnéticos no Brasil**. Boletim da SBF, n. 3 – Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. <http://www.if.ufrgs.br/pes/lam/Brasil/S_Rezende.html>. Acesso em 04 abril 2013.

RIBEIRO, T. G. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de $MnFe_2O_4$ recobertas com quitosana. Estudos da influência da dopagem com Gd^{3+} nas propriedades estruturais e magnéticas**. 2008. 106 p. Dissertação (Mestrado) Ciência na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. IPEN – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

RIBEIRO, V. A. S. **Propriedades magnéticas e elétricas da ferrita de $MgGa_{(2-x)}Fe_xO_4$** . 2005. 125 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, 2005.

RÖDEL, J; KOUNGA, A. B. N; WEISSENBERGER-EIBL, M; KOCH, D; BIERWISCH, A; ROSSNER, W; HOFFMANN, M. J; DANZER, R; SCHNEIDER, G. Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010–2025, **Journal of the European Ceramic Society**, v.29,p.1549–1560, 2009.

ROVANI, P. R. **Estruturas tipo granada sob alta pressão e temperatura**. 2010. 93 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

RUBINGER, R. M; RIBEIRO, G. M; de OLIVEIRA, A. G; ALBUQUERQUE, H. A; da SILVA, R. L; RUBINGER, C. P. L; RODRIGUES, W. N; MOREIRA, M. V. B. Temperature-dependent activation energy and variable range hopping in semi-insulating GaAs. **Semiconductor Science and Technology**, v. 21, p. 1681-1685, 2006.

SALAH, L. M; MOUSTAFA, A. M; AHMED FARAG, I. S. Structural characteristics and electrical properties of copper doped manganese ferrite. **Ceramics International**, v.38 p. 5605–5611, 2012.

SANTOS, D. A. A. **Nanocristais de ZnO dopados com cobalto e manganês**. 2010. 46 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão – SE, 2010.

SANTOS, M. C. C. **Processamento e Características Piezelétricas de Cerâmicas Utilizadas em Transdutores Eletroacústicos**. 2005. 158 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, 2005.

SATTAR, A. A; EL-SAYED, H. M; EL-SHOKROFY, K. M; EL-TABEY, M. M. Improvement of the Magnetic Properties of Mn-Ni-Zn Ferrite by the Non-magnetic Al^{3+} -Ion Substitution. **Journal of Applied Sciences**, v.5, p. 162-168, 2005.

SAYED, A. M. Electrical conductivity of nickel -Zinc and Cr substituted nickel zinc ferrites. **Materials Chemistry and Physics**, v.82, p. 583-587, 2003.

SELEZNEVA, E. **Magnetoelectric composites based on hexagonal ferrites**. 2008. 73p. Dissertação (Mestrado), Universidade de Aveiro, 2008.

SHACKELFORD, J. F. **Ciências Dos Materiais**, 6. ed. São Paulo, Pearson Prentice Hall, 2008. 546 p.

SHANNON, R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica**, v. A32: p.926-946, 1976.

SIMSA, Z; ANDREJEV, N. The electrical properties of manganese-copper ferrites. **J. Phys**, v.19, p. 1389-1399, 1969.

SMIT, J; WIJN, H. P. J. **Ferritas: propiedades físicas de los oxidos ferrimagneticos en relación con sus aplicaciones técnicas**. Biblioteca Técnica Philips, 1965, 411p.

SOTTMAIOR, J. C. S; SANTOS, L. F. **Cerâmica Magnética – Ferrites e Ferrimagnetismo**, 2003.

SRIDHAR, R; RAVINDER, D; KUMAR, K. V. Synthesis and Characterization of Copper Substituted Nickel Nano-Ferrites by Citrate-Gel Technique. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v.2, p. 192-199, 2012.

TAFFNER, U; CARLE, V; SCHAFER, U. Preparation and Microstructural Analysis of High-Performance Ceramics. **ASM Handbook Metallography and Microstructures**, v.9, 2004.

TAILHADES, P; BONNINGUE, C; ROUSSET, A; BOUET, L; PASQUET, I; S, LEBRUN. About the interesting properties of mixed-valence defect spinel ferrites for mass storage media. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.193, p.148-151, 1999.

TÖPFER, J; ANGERMANN, A. Nanocrystalline magnetite and Mn-Zn ferrite particles via the polyol process: Synthesis and magnetic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p.337-342, 2011.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciências dos Materiais**. 13. ed. São Paulo. Edgar Blüquer, 2000. 427 p.

VERWEY, J. W; HEILMANN, E. L. Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures. **The Journal of Chemical Physics**.v.15, p.174, 1947.

YOUNG, H. D; FREEDMAN, R. A. **Física III – Eletromagnetismo / Young e Feedman**. 12. ed. São Paulo. Addison Wesley, 2009. 408p.

ZANATTA, S. C. **Síntese das granadas GdIG e YIG por moagem de alta energia**. 2006. 188 p. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2006.