

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

**Propriedades Magnéticas e Elétricas da Ferrita de Cobre dopada  
com Chumbo**

**Vander Alkmin dos Santos Ribeiro**

**Novembro de 2015  
Itajubá**

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

**Vander Alkmin dos Santos Ribeiro**

**Propriedades Magnéticas e Elétricas da Ferrita de Cobre dopada  
com Chumbo**

**Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como requisito parcial ao título de Doutor em Materiais para Engenharia.**

**Área de concentração:** Materiais Não Metálicos

**Orientador:** Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva.

**Novembro de 2015  
Itajubá**

Ribeiro, Vander Alkmin dos Santos

Propriedades Magnéticas e Elétricas da Ferrita de Cobre Dopada  
com Chumbo– Itajubá: UNIFEI, 2015.

116p.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Itajubá, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva.

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

**Vander Alkmin dos Santos Ribeiro**

**Propriedades Magnéticas e Elétricas da Ferrita de Cobre Dopada  
com Chumbo**

Tese aprovada por banca examinadora em 06 de novembro de 2015, conferindo ao autor o título **de Doutor em Ciências em Materiais para Engenharia.**

**Banca Examinadora:**

**Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva (Orientador).**

**Prof. Dr. Rero Marques Rubinger**

**Prof. Dr. Francisco Moura Filho**

**Prof. Dr. Antonio Carlos da Cunha Migliano**

**Prof. Dr. Carlos Alberto Reis de Freitas**

**Itajubá**

**2015**

## DEDICATÓRIA

*A Deus, pela saúde, fé e perseverança que tem me dado,*

*A meus pais, a quem honro pelo esforço com o qual mantiveram seus filhos,*

*A meus amigos, pelo incentivo a busca de novos conhecimentos,*

*A todos os professores e professoras que muito contribuíram para a minha formação, dos quais tenho boas lembranças.*

## **AGRADECIMENTOS**

As pessoas que fizeram parte desta minha trajetória de 4 anos na Universidade Federal de Itajubá.

A meus pais, que sempre primaram pela minha Educação. Obrigado Sr. Manoel Alkmin Ribeiro e Sra. Loide Claudia José dos Santos por, além de me oferecerem a oportunidade de estudar, sempre estarem presentes e sou muito feliz por isso.

A todos que me convenceram a continuar os estudos após o Mestrado, mostrando-me a nobre função da Pesquisa: produzir novos conhecimentos.

Aos Professores e sempre Amigos: Manoel Ribeiro da Silva, Adhimar Flávio de Oliveira, Rero Marques Rubinger, Geovani Rodrigues, Claudiney Sales, Valesca Donizete de Oliveira, Roberto C. Corrêa.

Aos funcionários do Laboratório de Materiais e Caracterização estrutural.

As instituições CAPES, FAPEMIG E CNPQ pelo apoio financeiro e, principalmente pelo interesse nesse estudo.

*"Com as perdas, só há um jeito: perdê-las. Com os ganhos, o proveito é saborear cada um como uma fruta boa da estação".*

*(Lya Luft)*

*"A sabedoria dos homens é proporcional não à sua experiência, mas à sua capacidade de adquirir experiência".*

*(George Bernard Shaw)*

# Propriedades Magnéticas e Elétricas da Ferrita de Cobre dopada com Chumbo

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar uma ferrita de chumbo e cobre com a estrutura do espinélio de estequiometria  $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x=0,00; 0,10; 0,20$ ) e subsequente a caracterização da sua microestrutura, e propriedades magnéticas e elétricas das amostras sinterizadas. A ferrita de cobre chumbo e cobre é um material com baixa coercividade magnética, baixa remanência, alta resistividade elétrica e baixa permissividade dielétrica. As ferritas  $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  foram preparadas pelo processo reação em estado sólido e sinterizadas a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  e  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ . Todas foram caracterizadas por difração de raio x, análise térmica termogravimétrica magnética, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, espectroscopia por impedância complexa, caracterização elétrica DC e magnéticas. A partir dos difratogramas, os picos apresentaram espinélio tetragonal até a concentração de  $x=0,20$ . As curvas de histerese mostraram características de materiais magnéticos moles e sua magnetização de saturação aumentou com a concentração de chumbo para as amostras sinterizadas a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  e diminuiu para as amostras sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ . A temperatura de Curie diminuiu com o aumento da concentração de chumbo para as amostras sinterizadas a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  e  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ . Através das medidas de resistividade, as amostras indicaram comportamento de um semicondutor a altas temperaturas. Através do modelo de barreiras de potencial entre os cristalitos, as amostras sinterizadas a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  obedecem a condição  $L_D < L/2$ , o mecanismo de condutividade existem barreiras de potencial entre os cristalitos, exceto a amostra com  $x=0,20$  e todas as amostras sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$  obedecem a condição  $L_D < L/2$ , existem barreiras de potencial entre os cristalitos.

**Palavra Chave:** Ferrita tipo Espinélio, Propriedades Magnéticas, Propriedades Elétricas, Microestrutura.



# Magnetic and Electrical Properties of Copper Ferrite doped Lead

## ABSTRACT

The objective of this study was to synthesize and characterize a lead ferrite and copper with the structure of spinel stoichiometry  $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x=0.00; 0.10; 0.20$ ) and subsequent characterization of their microstructure, and magnetic and electrical properties of the sintered samples. The lead of copper and copper ferrite is a material with low magnetic coercivity, low remanence, high electric resistivity and low dielectric permittivity. The ferrites  $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  were prepared by solid-state reaction and sintered at  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  and  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ . X-ray diffraction, magnetic thermogravimetric thermal analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, complex impedance spectroscopy, electrical characterization and magnetic DC characterized all. From the diffractograms show the peaks of the tetragonal spinel single phase up to a concentration of  $x=0.20$ . The hysteresis curves showed soft magnetic material characteristics and its saturation magnetization increased with the concentration of lead for samples sintered at  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  and decreased in the samples sintered at  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ . The Curie temperature decreased with increasing lead concentration to the samples sintered at  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  and  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ . Through the resistivity measurements, the samples showed a semiconducting behavior at high temperatures. Through the potential barrier between crystallite model, the samples sintered at  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  satisfy the condition  $L_D < L/2$ , there are potential barriers in the region between crystallites, except the sample with  $x=0,20$  and the samples sintered at  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$  satisfy the condition  $L_D < L/2$ , there are potential barriers in the region between crystallites.

**Keywords:** Spinel Ferrite, Magnetic Properties, Electrical Properties, Microstructure.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. Ferritas de cobre e chumbo tipo espinélio .....	1
1.2 Revisão literária .....	2
1.3 Estado da arte .....	3
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
3.1 Ferritas do tipo espinélio.....	4
3.2. Efeito Jahn Teller.....	5
3.3. Síntese dos materiais cerâmicos.....	7
3.3.1. Matéria-prima.....	7
3.3.2. Pesagem e moagem do pó.....	7
3.3.3. Compactação do pó.....	8
3.3.4. Sinterização .....	9
<b>4. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS</b> .....	<b>11</b>
4.1. Momento de dipolo magnético.....	11
4.2. Origem dos momentos de dipolo magnético .....	12
4.3. Tipos de magnetismo dos materiais .....	12
4.3.1. Diamagnetismo .....	12
4.3.2. Paramagnetismo .....	13
4.3.3. Ferromagnetismo .....	14
4.3.4. Ferrimagnetismo .....	14
4.3.5. Antiferromagnetismo .....	15
<b>5. DOMÍNIOS MAGNÉTICOS</b> .....	<b>15</b>
<b>6. CURVA DE MAGNETIZAÇÃO COM CAMPO APLICADO</b> .....	<b>16</b>
6.1 Material magnético mole.....	17
6.2 Material magnético duro .....	18
<b>7. AVALIAÇÃO DE RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA</b> .....	<b>18</b>
<b>8. TEMPERATURA DE CURIE</b> .....	<b>20</b>

<b>9. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....</b>	<b>21</b>
9.1 Lei de Bragg .....	21
9.2 Refinamento pelo método de Rietveld.....	22
9.3 Fatores de qualidade de ajuste .....	23
<b>10. ANÁLISE TERMOMAGNÉTICA.....</b>	<b>24</b>
10.1 Efeito Hopkinson .....	25
<b>11. MICROESTRUTURA NOS MATERIAIS.....</b>	<b>25</b>
11.1. Estrutura do contorno de grão .....	25
11.2. Influência da microestrutura nas propriedades elétricas .....	26
11.3. Influência da microestrutura nas propriedades magnéticas .....	27
11.4. Fases porosas .....	28
11.5. Análise do tamanho de grão obtido pelo método do diâmetro de Feret ..	29
<b>12. PRÍNCÍPIO DE ARQUIMEDES.....</b>	<b>30</b>
12.1 Densidade aparente e porosidade.....	30
<b>13. PROPRIEDADES ELÉTRICAS .....</b>	<b>31</b>
13.1 Bandas de energia dos sólidos.....	31
13.2. Barreiras de potencial entre os cristalitos.....	32
13.3. Modelo de condução elétrica entre os cristalitos .....	35
13.4. Medidas de permissividade elétrica.....	36
13.5. Espectroscopia de impedância.....	39
<b>14. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>41</b>
14.1 Materiais .....	41
14.2. Síntese das ferritas.....	41
14.2.1. Pesagem do pó cerâmico .....	41
14.2.2. Moagem do pó cerâmico .....	41
14.2.3. Prensagem do pó cerâmico .....	41
14.2.4. Sinterização das amostras.....	42
14.3. Métodos de caracterização .....	42
14.3.1. Caracterização por raio x.....	42

14.3.2.	Caracterização magnética .....	42
14.3.3.	Caracterização termomagnética .....	43
14.3.4.	Microscopia eletrônica de varredura .....	43
14.3.5.	Medidas de densidade pelo princípio de imersão por Arquimedes.....	44
14.3.6.	Medidas de resistividade .....	44
14.3.7.	Medidas de impedância complexa e permissividade .....	45
<b>15.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>45</b>
15.1	Discussões da caracterização por difração de raios x.....	45
15.2.	Discussões da caracterização magnética .....	49
15.3.	Discussões da análise termomagnética .....	53
15.4.	Discussões da caracterização elétrica .....	57
15.4.1.	Permissividade elétrica .....	57
15.4.2.	Impedância Complexa .....	60
15.4.3.	Resistividade Elétrica.....	71
15.4.4.	Altura da barreira .....	73
15.5.	Discussões pelo princípio de Arquimedes.....	75
15.6.	Discussões da microestrutura e composição química das amostras sinterizadas.....	78
<b>16.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>93</b>
<b>17.</b>	<b>APLICAÇÕES PARA FERRITA COBRE DOPADA COM CHUMBO .....</b>	<b>95</b>
<b>18.</b>	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>96</b>
<b>ANEXO A-</b>	<b>ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS .....</b>	<b>103</b>
<b>ANEXO B-</b>	<b>ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS .....</b>	<b>104</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura Cúbica do Espinélio: Sítios tetraédricos (amarelo) e sítios octaédricos (azul) [31,32].	5
<b>Figura 2:</b> Representação do efeito Jahn-Teller para a configuração $d^9$ do cobre. [33,34].	6
<b>Figura 3:</b> Óxidos utilizados como matéria prima para síntese da ferrita [42].	7
<b>Figura 4:</b> Representação de um gral de ágata.	8
<b>Figura 5:</b> Esquema de uma prensa uniaxial.	9
<b>Figura 6:</b> Forno utilizado na sinterização das amostras.	9
<b>Figura 7:</b> União entre as partículas durante o processo de sinterização [43].	10
<b>Figura 8:</b> Distribuições do campo magnético conforme indicadas por linhas de força para um circuito de corrente e também para um ímã de barra [43].	11
<b>Figura 9:</b> Momentos de dipolo magnético: Spin e orbital [43].	12
<b>Figura 10:</b> No material diamagnético os momentos dipolos orientados no sentido contrário ao sentido do campo aplicado [43].	13
<b>Figura 11:</b> O paramagnetismo consiste na tendência que os momentos de dipolos magnéticos têm de se alinharem paralelamente com um campo magnético externo [43].	13
<b>Figura 12:</b> Material ferromagnético possui um momento magnético espontâneo mesmo na ausência de um campo magnético [43].	14
<b>Figura 13:</b> Um material ferrimagnético os momentos de dipolos magnéticos dos átomos em diferentes subredes e são opostas [43].	14
<b>Figura 14:</b> Momentos magnéticos de uma amostra, na mesma direção, mas em sentido inverso [43].	15
<b>Figura 15:</b> Esquema dos domínios magnéticos na presença de um campo externo [44].	16
<b>Figura 16:</b> Curva de magnetização em função do campo aplicado [45].	17
<b>Figura 17:</b> Efeitos da temperatura na magnetização de saturação [46].	20

<b>Figura 18:</b> Difração de raio X para os planos de átomos [43].....	21
<b>Figura 19:</b> Identificação da temperatura de Curie pela análise termomagnética da ferrita de cobre dopada com chumbo. ....	25
<b>Figura 20:</b> Comportamento da coercividade com alterações do tamanho de grão, em que $H$ é o campo magnético de amplitude ( $Oe$ ) e $D$ é o diâmetro de grão ( $nm$ ou $\mu m$ ) [58]. ....	27
<b>Figura 21:</b> As variáveis Feret $D_X$ e Feret $D_Y$ são as coordenadas do primeiro ponto da linha que representa do Feret Máximo [62]. ....	29
<b>Figura 22:</b> Representação de diagramas de bandas de energia de um isolante, um condutor e um semiconductor [43].....	32
<b>Figura 23:</b> Barreira de potencial entre os cristalitos [70].....	33
<b>Figura 24:</b> Barreira de potencial nos cristalitos com tensão aplicada [70].....	34
<b>Figura 25:</b> Diagrama de impedância para combinação de circuitos [73].....	39
<b>Figura 26:</b> Esquema do diagrama de impedância idealizado com três semicírculos [74].....	40
<b>Figura 27:</b> Difratomogramas para a ferrita de $Pb_xCu_{(1-x)}Fe_2O_4$ de $x=0,00$ a $x=0,20$ . (●) espinélio tetragonal. ....	46
<b>Figura 28:</b> Difratomogramas para a ferrita de $Pb_xCu_{(1-x)}Fe_2O_4$ de $x=0,00$ a $x=0,20$ . (o) espinélio cúbico ....	47
<b>Figura 29:</b> Ciclo de histerese para as amostras sinterizadas a $800^\circ C/6h$ .....	49
<b>Figura 30:</b> Ciclo de histerese para as amostras sinterizadas a $1000^\circ C/6h$ .....	51
<b>Figura 31:</b> Curvas de magnetização em função temperatura para as amostras sinterizadas a $800^\circ C/6h$ . ....	54
<b>Figura 32:</b> Curvas de magnetização vs temperatura para as amostras sinterizadas a $1000^\circ C/6h$ . ....	56
<b>Figura 33:</b> Variação da permissividade com a frequência de $x=0,00$ a $x=0,20$ sinterizadas a $800^\circ C/6h$ . ....	58
<b>Figura 34:</b> Variação da permissividade ( $\epsilon'$ ) com a frequência de $x=0,00$ a $x=0,20$ sinterizadas a $1000^\circ C/6h$ . ....	59

<b>Figura 35:</b> Diagrama Cole Cole, $Z''$ e $Z'$ com a frequência para a amostra com $x=0,00$ sinterizada a $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	61
<b>Figura 36:</b> Diagrama Cole Cole, $Z''$ e $Z'$ com a frequência para a amostra com $x=0,10$ sinterizada a $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	62
<b>Figura 37:</b> Diagrama Cole Cole, $Z''$ e $Z'$ com a frequência para a amostra com $x=0,20$ sinterizada a $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	63
<b>Figura 38:</b> Diagrama Cole Cole, $Z''$ e $Z'$ com a frequência para a amostra com $x=0,00$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	65
<b>Figura 39:</b> Diagrama Cole Cole, $Z''$ e $Z'$ com a frequência para a amostra com $x=0,05$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	66
<b>Figura 40:</b> Diagrama Cole Cole, $Z''$ e $Z'$ com a frequência para a amostra com $x=0,10$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	67
<b>Figura 41:</b> Diagrama Cole Cole, $Z''$ e $Z'$ com a frequência para a amostra com $x=0,15$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	68
<b>Figura 42:</b> Diagrama Cole Cole, $Z''$ e $Z'$ com a frequência para a amostra com $x=0,20$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	69
<b>Figura 43:</b> Dependência da resistividade com a temperatura nas amostras sinterizadas a $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	71
<b>Figura 44:</b> Dependência da resistividade elétrica com a temperatura nas amostras sinterizadas a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	72
<b>Figura 45:</b> Dependência da resistividade com o inverso da temperatura nas amostras sinterizadas a $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	73
<b>Figura 46:</b> Dependência da resistividade com o inverso da temperatura nas amostras sinterizadas a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	74
<b>Figura 47:</b> Microestrutura e EDS na amostra com $x=0,00$ sinterizada a $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	79
<b>Figura 48:</b> Microestrutura e EDS na amostra com $x=0,10$ sinterizada a $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	80
<b>Figura 49:</b> Microestrutura e EDS na amostra com $x=0,20$ sinterizada a $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	81
<b>Figura 50:</b> Microestrutura e EDS na amostra com $x=0$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .	84

<b>Figura 51:</b> Microestrutura e EDS na amostra com $x=0,05$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ . .....	85
<b>Figura 52:</b> Microestrutura e EDS na amostra com $x=0,10$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .....	86
<b>Figura 53:</b> Microestrutura e EDS na amostra com $x=0,15$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ . .....	87
<b>Figura 54:</b> Microestrutura e EDS na amostra com $x=0,20$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ . .....	88
<b>Figura 55:</b> Micrografia dos cristalitos na amostra com $x=0,00$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ . .....	91
<b>Figura 56:</b> Micrografia dos cristalitos na amostra com $x=0,05$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ . .....	91
<b>Figura 57:</b> Micrografia dos cristalitos na amostra com $x=0,10$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ . .....	92
<b>Figura 58:</b> Micrografia dos cristalitos na amostra com $x=0,15$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ . .....	92
<b>Figura 59:</b> Micrografia dos cristalitos na amostra com $x=0,20$ sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ . .....	93



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Parâmetros de rede para a estrutura do espinélio para amostras sinterizadas a 800°C/6h. ....	48
<b>Tabela 2:</b> Parâmetros de rede para a estrutura do espinélio para amostras sinterizadas a 1000 °C/6h. ....	48
<b>Tabela 3:</b> Valores da magnetização de saturação ( $M_S$ ), coercividade ( $H_C$ ), Magnetização Remanente ( $M_R$ ) e perda por histerese para amostras sinterizadas a 800°C/6h. ....	51
<b>Tabela 4:</b> Magnetização de saturação ( $M_S$ ), coercividade ( $H_C$ ), Magnetização Remanente ( $M_R$ ) e perda por histerese para amostras sinterizadas a 1000°C/6h. ....	52
<b>Tabela 5:</b> Temperatura de Curie para amostras sinterizadas a 800°C/6h. ....	55
<b>Tabela 6:</b> Temperatura de Curie para amostras sinterizadas a 1000°C/ 6h. ....	56
<b>Tabela 7:</b> Circuito equivalente e da permissividade nas amostras sinterizadas a 800°C/6h. ..	70
<b>Tabela 8:</b> Circuito equivalente e da permissividade nas amostras sinterizadas a 1000°C/6h. ....	70
<b>Tabela 9:</b> O tamanho do cristalito ( $L$ ), altura da barreira ( $E_b$ ), constante dieletrica ( $\epsilon$ ) e a concentração de doador ( $N_D$ ), comprimento de Debye ( $L_D$ ) nas amostras sinterizadas a 800°C/6h. ....	74
<b>Tabela 10:</b> Permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ), altura de barreira ( $E_b$ ), a concentração de doador ( $N_d$ ), o tamanho médio de cristalito ( $L$ ), Debye comprimento de triagem ( $L_D$ ) nas amostras sinterizadas a 1000°C/6h. ....	75
<b>Tabela 11:</b> Características físicas nas amostras sinterizadas a 800°C/6h. ....	76
<b>Tabela 12:</b> Características físicas nas amostras sinterizadas a 1000°C/6h. ....	77
<b>Tabela 13:</b> Tamanho médio de grão das amostras sinterizadas a 800°C/6h.....	82
<b>Tabela 14:</b> Tamanho médio de grão nas amostras sinterizadas a 1000°C/6h.....	89

## SIMBOLOGIA

$M_s$ :	Magnetização de saturação
$T_c$ :	Temperatura de Curie
$K$ :	Anisotropia cristalina
$\mu$ :	Permeabilidade
$H_c$ :	Coercividade
$H$ :	Intensidade do campo magnético aplicado
$M_s$ :	Magnetização de saturação
$H_c$ :	Campo coercivo
$M_R$ :	Magnetização remanente
$\mu_0$ :	Densidade volumétrica
$d_{hkl}$ :	Distância interplanar
$\lambda$ :	Comprimento de onda
$2\theta$ :	Ângulo de varredura
$U, V, W$ :	Parâmetros da largura à meia altura
$X^2$ ou $S$ :	Fator de qualidade de ajuste do refinamento
$R_p$ :	Fator de perfil.
$R_{wp}$ :	Fator de perfil ponderado
$R_b$ :	Fator da estrutura
$R_{exp}$ :	Fator esperado
$D$ :	Diâmetro de grão
$D_c$ :	Tamanho crítico

$D_x$ :	Diâmetro mínimo de Feret
$D_y$ :	Diâmetro máximo de Feret
$D_m$ :	Diâmetro médio de Feret
$m_s$ :	Massa seca da amostra
$m_u$ :	Massa úmida da amostra
$m_i$ :	Amostra imersa em água
$D_{H_2O}$ :	Densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida
$D_t$ :	Densidade teórica
$\rho_v$ :	Densidade das amostras não sinterizadas
$E_V$ :	Nível da energia da zona de valência,
$E_C$ :	Nível mínimo da energia da zona de condução
$E_F$ :	Nível de Fermi dentro de grão
$E_{Fn}$ :	Nível de Fermi dentro do material de contorno de grão
$d$ :	Largura da camada da depleção
$\emptyset B$ :	Altura da barreira
$N_t$ :	Densidade superficial de cargas capturadas
$e$ :	Carga do elétron
$n$ :	Concentração de elétrons no região neutra dos cristalitos
$L$ :	Tamanho médio dos cristalitos
$k_B$ :	Constante de Boltzmann
$m^*$ :	Massa efectiva dos portadores de carga
$E_b$ :	Altura da barreira de energia entre os cristalitos
$L_D$ :	Comprimento de difusão de Debye
$\varphi$ :	Ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica
$\omega$ :	Intervalo de frequências
$Re (Z')$ :	Parte real da impedância
$-Im (Z'')$ :	Parte imaginária da impedância
$Z^*$ e $j$ :	Operador imaginário
$\varepsilon'$ :	Parte real da permissividade relativa

$\varepsilon''$ :	Parte imaginária da permissividade relativa.
$C$ :	Capacitância,
$A$ :	Área da amostra,
$d$ :	Espessura
$\varepsilon_0$ :	Constante dielétrica no vácuo
$R_g$ :	Resistências no interior do grão
$R_{bg}$ :	Contorno de grão e
$R_{ef}$ :	Interfacial eletrólito-eletrodo
$M_R/M_S$ :	Perda por histerese
$Z_d$ :	Impedância de Warburg
$R_s$ :	Resistência em série
$C_g$ :	Capacitância do grão
$C_{gb}$ :	Capacitância do contorno de grão
$\varepsilon$ :	Permissividade elétrica
$\rho_V$ :	Densidade das amostras não sinterizadas
$\rho_a$ :	Densidade aparente
$P_a$ :	Porosidade aparente
$SD$ :	Monodomínio
$MD$ :	Multidomínio
$PSD$ :	Pseudomonodomínio
$SP$ :	Superparamagnético
$\rho$ :	Resistividade
$R$ :	Resistor

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Ferritas de cobre e chumbo tipo espinélio

A ferrita de cobre dopada com chumbo é um material com baixo campo coercivo magnético, baixo campo remanente, alta temperatura de Curie, alta permissividade dielétrica e alta resistividade elétrica. Estas características fazem desta ferrita um excelente material na aplicação de núcleos para transformadores e motores e ideal para aplicações em dispositivos de alta frequência [1,2,3,4,5].

As ferritas do tipo espinélio possui fórmula química  $MFe_2O_4$ , onde M é um ion divalente. Os oxigênios formam uma estrutura cúbica simples compacta com 64 sítios de coordenação tetraédrica e 32 sítios de coordenação octaédrica, no qual 8 sítios de coordenação tetraédrica e 16 sítios de coordenação octaédrica são ocupados por cátions [6]. Um cátion divalente tende a ocupar os sítios tetraédricos para a formação de uma estrutura de espinélio normal, enquanto que a ocupação nos sítios octaédricos, formando uma estrutura de espinélio inversa [6]. Um dos efeitos que marcam a dopagem com cobre em sistemas de estrutura de espinélio é a distorção tetragonal que ocorre no parâmetro de rede da célula cúbica do espinélio, ou seja, a célula unitária do espinélio sofre um discreto crescimento em uma das arestas, quando da inclusão de certa quantidade de cobre. O crescimento em uma das arestas muda a simetria do espinélio cúbico para tetragonal, sendo este efeito denominado efeito Jahn-Teller [7,8,9,10].

Na estrutura do tipo espinélio, o  $Cu^{2+}$  tem a preferência em ocupar os sítios tetraédricos ou octaédricos, enquanto que o  $Fe^{3+}$  passa a ocupar os sítios tetraédricos, ocasionando uma distorção tetragonal no espinélio cúbico [11,12,13,14].

As propriedades magnéticas e elétricas destas ferritas são determinadas pela composição química, tamanho de grão e da estrutura cristalina. Por exemplo, a elevada permeabilidade magnética inicial pode ser alcançada apenas em amostras com grande tamanho do grão e com a porosidade residual localizado nos contornos de grão. Trabalhos anteriores mostraram que o tamanho de grão é um dos parâmetros mais importantes que afetam as propriedades magnéticas e elétricas das ferritas [15,16,17].

Trabalhos anteriores mostram que a dopagem das ferritas causam alterações na microestrutura o que proporciona mudanças significativas nas propriedades magnéticas e nas propriedades elétricas. A segregação de impurezas no contorno de grão afetam a resistividade no contorno de grão e nas propriedades magnéticas como a permeabilidade magnética, correntes de Foucault, perda por histerese [18,19,20,21,22].

A dopagem com PbO é uma boa escolha, pois auxilia o crescimento do grão durante a sinterização, e seus baixos níveis trazem benefícios para a densificação e conseqüentemente diminui a porosidade do material [23].

## 1.2 Revisão literária

Mirzaee [15] investigou o efeito da dopagem com 0,00% a 3,20% em peso de PbO na densidade, tamanho de grão, temperatura de Curie e magnetização de saturação na ferrita de Ni-Zn sinterizadas a 1300°C durante 2h. Seus resultados mostraram que a densidade aparente aumentou de 5,15g/cm<sup>3</sup> para 5,30g/cm<sup>3</sup> até a concentração com  $x=1,6%$  em peso e o tamanho do grão cresceu cerca de 17 $\mu$ m para as amostras até  $x=2,4%$  em peso. A temperatura de Curie decresceu de 247°C para 233°C e a magnetização de saturação diminuiu de 78,3emu/g para 71,2emu/g com o aumento da concentração de PbO de  $x=0,00$  para  $x=3,20%$ .

Ullah *et al.* [5] investigou o efeito da dopagem com  $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$  e  $0,20$  de PbO nas propriedades magnéticas da ferrita de Bário sinterizada a 800°C durante 2h. Seus resultados mostraram que a magnetização de saturação e remanência diminuíram de (45,80 $\pm$ 0,75)emu/g para (24,60 $\pm$ 0,60)emu/g e (22,80 $\pm$ 0,60)emu/g para (14,80 $\pm$ 0,40)emu/g, respectivamente. O campo coercivo aumentou de (2280 $\pm$ 40)emu/g para (3820 $\pm$ 40)emu/g com o acréscimo da concentração de PbO de  $x=0,00$  para  $x=0,20$ .

Gaikwad *et al.* [1] investigou o efeito da dopagem com  $x=0,00$  e  $x=0,50$  de PbO nas propriedades magnéticas da ferrita de cobre sinterizada a 900°C durante 8h. Seus resultados mostraram uma magnetização de saturação de 11,646emu/g para a ferrita com  $x=0,00$  e 15,839emu/g para a ferrita com  $x=0,50$  e um campo coercivo de 963,49G para a ferrita com  $x=0,00$  e 983G para a ferrita com  $x=0,5$ .

Hussain *et al.* [24] investigou o efeito da dopagem com  $x = 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$  e  $1,00$  de PbO nas propriedades magnéticas na ferrita de Estrôncio. Seus resultados mostraram que o campo coercivo e remanente decresceram de 4682Oe para 1783Oe e 1833Oe para 1511Oe para as amostras com  $x = 0,00$  a  $x=1,00$ .

Sachelarie *et al.* [25] investigou o efeito da dopagem com  $x=0,30$  a  $x=1,50$  de PbO na densidade da ferrita de NiZn sinterizada a  $1100^{\circ}\text{C}$ , LiZn sinterizada a  $1050^{\circ}\text{C}$  e MgZnCu sinterizada a  $1050^{\circ}\text{C}$ . Seus resultados mostraram que as densidades aumentaram de  $4,1\text{g}/\text{cm}^3$  para  $5,0\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $3,9\text{g}/\text{cm}^3$  para  $4,7\text{g}/\text{cm}^3$  e  $4,2\text{g}/\text{cm}^3$  para  $4,8\text{g}/\text{cm}^3$ , respectivamente.

Rezlescu *et al.* [23] investigou o efeito da dopagem com  $x=0,30\%$  a  $x=4,00\%$  em peso de PbO na densidade e magnetização de saturação na ferrita de Ni-Zn sinterizada na faixa de  $800^{\circ}\text{C}$  a  $1200^{\circ}\text{C}$  durante 3h. Seus resultados mostraram que houve um aumento na densidade com concentrações acima de  $x=0,60\%$  em peso e temperatura de sinterização acima de  $900^{\circ}\text{C}$ . Em  $1100^{\circ}\text{C}$  e  $1200^{\circ}\text{C}$ , a densidade alcançou seus maiores valores de  $4,90\text{g}/\text{cm}^3$  e  $5,05\text{g}/\text{cm}^3$  para amostras com  $x=1,20\%$ . A faixa de dopagem entre  $x=0,00$  a  $x=1,50\%$  em peso ocorreu um aumento da magnetização de saturação e entre  $x=1,50\%$  a  $x=2,10\%$ , a magnetização de saturação diminuiu.

Toplan *et al.* [26] investigou o efeito da dopagem com  $x=2,50\%$  a  $x=10,00\%$  em peso de PbO na densidade da cerâmica de ZnO sinterizada na faixa de  $1000^{\circ}\text{C}$  a  $1300^{\circ}\text{C}$ . Seus resultados mostraram que a densidade da amostra com dopagem de  $x=2,50\%$  em peso aumentou de  $4,52\text{g}/\text{cm}^3$  para  $5,20\text{g}/\text{cm}^3$  com o aumento da temperatura de sinterização de  $1000^{\circ}\text{C}$  para  $1300^{\circ}\text{C}$ . Para as amostras com dopagem de  $x=5,00\%$  e  $x=10,00\%$  em peso de PbO, os valores da densidade diminuíram de  $5,06\text{g}/\text{cm}^3$  para  $4,82\text{g}/\text{cm}^3$  para a amostra com  $x=5,00\%$  em peso de PbO e  $5,14\text{g}/\text{cm}^3$  para  $4,44\text{g}/\text{cm}^3$  para a amostra com  $x=10,00\%$  em peso de PbO com o aumento da temperatura de sinterização de  $1100^{\circ}\text{C}$  para  $1300^{\circ}\text{C}$ .

### 1.3 Estado da arte

Atualmente, existem tentativas de produção de materiais com uso do óxido de chumbo (PbO) para se projetar e obter materiais cerâmicos dielétricos com alta permissividade dielétrica combinada com baixas perdas dielétricas. Esses materiais são empregados em dispositivos de antenas ressoadoras dielétricas cilíndricas para operar na faixa de frequência de microondas compreendida entre  $2,0\text{GHz}$  a  $4,0\text{GHz}$  e dispositivos de microondas compreendido na faixa de  $4,0\text{GHz}$  a  $6,0\text{GHz}$ , e em dispositivos de rádio frequência [27].

As ferritas dopadas com PbO possuem destaque na aplicação em transdução eletromecânica como materiais piezoelétricos que oferecem uma alta pressão por taxa de densidade para dispositivos atuadores com alta estabilidade química e ambiental, e capacidades de operar em altas temperaturas e frequências. Estes materiais piezoelétricos podem ser aplicados em bicos injetor de motor a diesel, sonar e ultrassom [28].

A ferrita com  $x=0,00$  e a ferrita de cobre dopada com chumbo com  $x=0,50$  são investigadas na aplicação de sensores para detecção de gás que incluiu gases tóxicos  $H_2S$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , Gases  $NH_3$ ,  $NO_2$ ,  $Cl_2$  e  $SO_2$  e combustíveis  $H_2$ ,  $CH_4$  e vapores orgânicos inflamáveis. O requisito para a detecção de gases tóxicos e inflamáveis levou a desenvolver um dispositivo de detecção de gás. Os gases contendo enxofre pode resultar em efeitos nocivos á saúde humana, tais como a infecção respiratória e câncer de pulmão. Assim, o  $H_2S$  é prejudicial ao corpo humano e ao ambiente. De acordo com as normas de segurança estabelecidas pela Conferência Americana de Industriais Governamentais Higienistas, o Limite de Valor Limiar de gás  $H_2S$  é de 10ppm. Mesmo em baixa concentração seu efeito sobre o sistema nervoso é muito grave [29,30,1].

## 2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram a obtenção de uma ferrita de cobre dopada com chumbo com a estrutura do espinélio de estequiometria  $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  com  $x=0,00$  a  $x=0,20$  previamente preparados pelo processo reação no estado sólido (método cerâmico convencional de mistura de óxidos), e subsequente a caracterização da sua microestrutura, propriedades magnéticas e elétricas das amostras sinterizadas.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

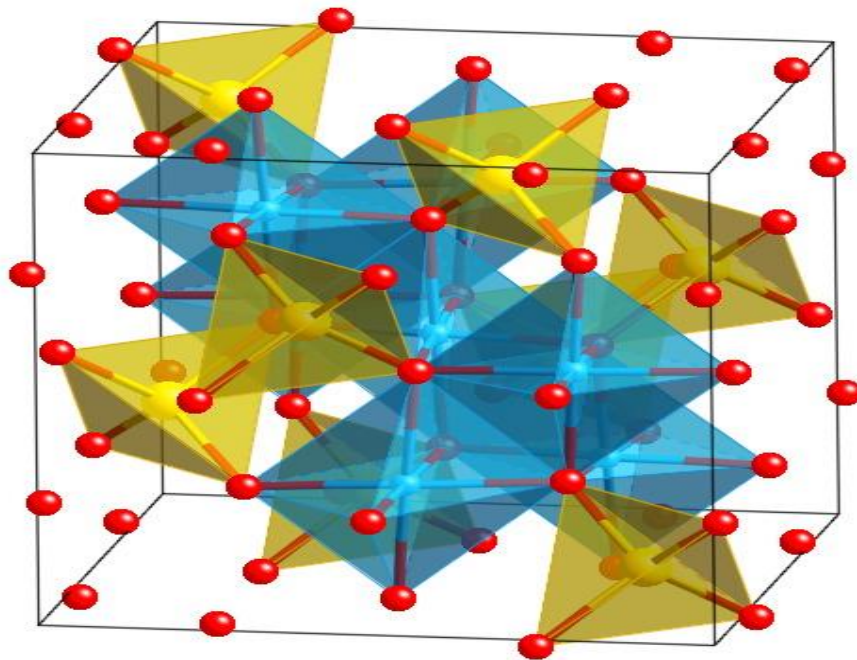
### 3.1 Ferritas do tipo espinélio

As ferritas são classificadas em quatro tipos de acordo com sua estrutura: espinélio, granada, orthoferritas e hexagonais. As ferritas são cerâmicas isolantes que apresentam características de condução elétrica a alta temperatura e propriedades magnéticas importantes.

As ferritas cúbicas do tipo espinélio são óxidos com fórmula química  $MFe_2O_4$ , onde M é um íon metálico divalente. Estes materiais apresentam configuração cúbica do tipo espinélio inverso, e são materiais ferrimagnéticos, cuja composição química é formada por uma mistura dos óxidos.



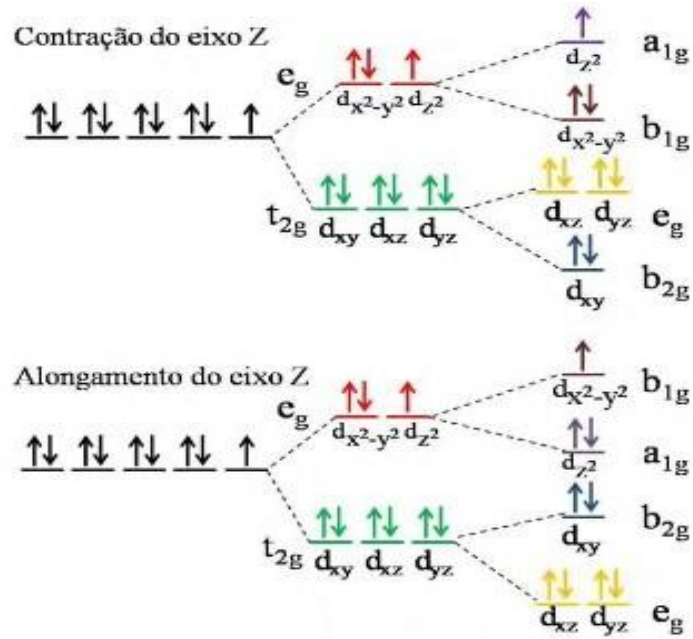
Os oxigênios formam uma estrutura cúbica simples compacta com 64 sítios de coordenação tetraédrica e 32 sítios de coordenação octaédrica, no qual 8 sítios de coordenação tetraédrica e 16 sítios de coordenação octaédrica são ocupados por cátions, conforme apresentado na Figura 1. No espinélio normal, os íons divalentes ocupam os sítios tetraédricos e os íons trivalentes ocupam os sítios octaédricos. Na estrutura de espinélio inverso os sítios de coordenação tetraédrica são ocupados por íons trivalentes, enquanto os sítios de coordenação octaédrica são ocupados por íons trivalentes e divalentes. Os íons divalentes são geralmente maiores do que os íons trivalentes, pois possuem uma alta produção de carga e uma boa atração eletrostática e os sítios octaédricos são geralmente maiores do que os sítios tetraédricos [20].



**Figura 1:** Estrutura Cúbica do Espinélio: Sítios tetraédricos (amarelo) e sítios octaédricos (azul) [31,32].

### 3.2. Efeito Jahn Teller

Um dos efeitos da dopagem com cobre em sistemas de estrutura do espinélio é a distorção no parâmetro de rede da célula cúbica do espinélio, mudando a sua estrutura para tetragonal, denominado de efeito Jahn-Teller. Essa mudança para simetria tetragonal é atribuída à preferência do cobre em ocupar os sítios octaédricos, isto que depende fortemente das técnicas de síntese e subsequente o tratamento de sinterização. A Figura 2 apresenta o efeito Jahn-Teller para a configuração  $d^9$  do cobre em que os orbitais  $t_{2g}$  possuem baixa energia do que os orbitais  $e_g$ . Este é um reflexo da orientação dos orbitais desde  $t_{2g}$  que são dirigidos entre os eixos, enquanto os orbitais  $e_g$  são divididos ao longo dos eixos.



**Figura 2:** Representação do efeito Jahn-Teller para a configuração  $d^9$  do cobre. [33,34].

O cobre com sistema fundamental possui  $3d^9$  de configuração, o último elétron pode ocupar tanto o orbital  $d_{z^2}$  ou  $d_{x^2-y^2}$  de  $e_g$ . Se ele ocupa o orbital  $d_{z^2}$ , a maior parte da densidade dos elétrons será concentrada entre o metal e os dois outros íons sobre o eixo  $z$ . Assim, haverá uma maior repulsão eletrostática associada com estes íons do que com os outros quatro no plano  $xy$ . Esta distribuição assimétrica da densidade de elétrons pode aumentar a energia total do sistema. Para se livrar disso, o complexo sofre um discreto crescimento no eixo  $z$  e, portanto, diminui a simetria. Por outro lado, a ocupação do orbital  $d_{x^2-y^2}$  levaria ao discreto crescimento nos eixos  $x$  e  $y$ . Teoricamente, a degenerescência eletrônica em simetria octaédrica é possível em todas as configurações, exceto  $d^3$ ,  $d^8$ ,  $d^{10}$ , alta rotação  $d^5$  e spin baixo com configuração  $d^6$ .

Em caso de orbitais ocupados  $t_{2g}$ , a distorção Jahn-Teller é muito fraca desde que o conjunto  $t_{2g}$  não aponta diretamente para os ligantes e, portanto, o ganho de energia é muito menor. Por exemplo,  $d^1$ ,  $d^2$ , spin baixo com configuração de  $d^4$  e  $d^5$ ; alta rotação de configuração  $d^7$  [35]. Segundo Maria *et al.* [36] a deformação tetragonal do espinélio é encontrado em altas concentrações de cobre com  $x=0,00$  a  $x=0,30$ .

Darul [37] acrescenta ainda que a estrutura cúbica ( $I41/amd$ ) para o caso da ferrita de cobre pode ser melhor representada por uma deformada tetragonalmente, pertencente ao grupo ( $F41/dm$ ) que seria uma estrutura não-padrão de face centrada. Ele também colocou a partir do efeito Jahn-Teller, que um alongamento no eixo  $Z$  deixaria a célula unitária com  $c/a > 1$  e que uma contração neste levaria ao achatamento da célula  $c/a < 1$ .

Nien Hsun *et al.* [38] investigou a distorção na estrutura de espinélio e concluiu que a formação para a estrutura tetragonal ocorre entre 790°C a 920°C e a 1000°C ocorre uma mudança para estrutura cúbica e 1100°C é ortorrômbica

Nedkov *et al.* [39] também investigou a deformação tetragonal na estrutura do espinélio na ferrita de cobre e conclui que a temperaturas abaixo de 337°C a estrutura é predominantemente cúbica e acima desta temperatura é considerada tetragonal.

Yokoyama *et al* [40] investigou a deformação tetragonal na estrutura do espinélio da ferrita de cobre sob diferentes temperaturas de sinterização e concluiu que a temperatura abaixo de 400°C prevalece a estrutura cúbica e acima desta temperatura ocorre a mudança para a estrutura tetragonal.

### 3.3. Síntese dos materiais cerâmicos

#### 3.3.1. Matéria-prima

A matéria-prima utilizada para a síntese das ferritas são óxidos, conforme ilustra a Figura 3. Para a sua utilização na síntese das ferritas são rigorosamente controlados em termos de distribuição, forma, estrutura do tamanho das partículas, composição química e pureza [41].



**Figura 3:** Óxidos utilizados como matéria prima para síntese da ferrita [42].

#### 3.3.2. Pesagem e moagem do pó

A pesagem dos pós ocorre de acordo com a estequiometria da ferrita. A moagem é realizada no gral de Ágata, conforme apresentado na Figura 4, e com auxílio de um pistilo são moídos por 1h. A moagem no gral de ágata é uma técnica tradicional no processamento de pós, frequentemente utilizada para a redução do tamanho de partículas, ou para a mistura dos pós.

A técnica é amplamente utilizada nos trabalhos industriais e laboratoriais no processamento de fármacos, minérios, fertilizantes, alimentos, metais, tintas, argamassas, materiais refratários, cerâmicas, óxidos, catalisadores [41].



**Figura 4:** Representação de um gral de ágata

### 3.3.3. Compactação do pó

A compactação é realizada com o intuito de atribuir ao pó o formato de pastilhas e consequentemente obter a porosidade desejada. A prensa mais indicada é a isostática, pois oferece maior uniformidade na compactação, ou seja, melhor distribuição da densidade do compacto, mais a técnica mais utilizada é a prensagem em matrizes uniaxiais, devido a sua simplicidade, conforme apresentado na Figura 5. O processo de prensagem isostática é bastante utilizada, principalmente em óxidos cerâmicos, devido as suas vantagens (1) reduz o atrito entre as partículas de pó ou (2) entre as partículas e as paredes da matriz no processo de compactação [41].



**Figura 5:** Esquema de uma prensa uniaxial.

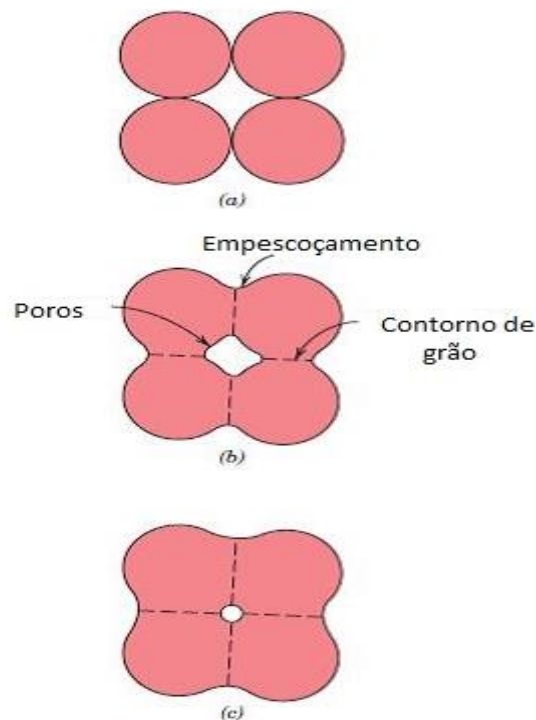
### 3.3.4. Sinterização

Após a compactação, as amostras são sinterizadas a alta temperatura em um forno, conforme apresentado na Figura 6, em condições controladas de taxa de aquecimento, aquecimento, tempo, temperatura, velocidade de resfriamento e atmosfera do ambiente de aquecimento.



**Figura 6:** Forno utilizado na sinterização das amostras.

A temperatura ideal de sinterização é da ordem de  $2/3$  a  $3/4$  da temperatura de fusão da liga. Basicamente, a sinterização é um processo de estado sólido que ocorre a ligação química entre as partículas do pó no sentido de diminuir a porosidade existente do pó compactado, formando um corpo denso, conforme ilustrado na Figura 7. No processo de sinterização, ao se aquecer o material compactado, a uma temperatura maior que a metade da temperatura de fusão do material, tendem a alcançar as propriedades intrínsecas e extrínsecas do material. As propriedades intrínsecas são aquelas não sensíveis às variações da microestrutura. Entre elas, magnetização de saturação ( $M_s$ ), temperatura de Curie ( $T_c$ ) e anisotropia cristalina ( $K$ ) são independentes da microestrutura, uma vez fixada a composição química do material. As propriedades extrínsecas são aquelas altamente sensíveis à microestrutura, tais como a permeabilidade ( $\mu$ ), coercividade ( $H_c$ ). Estas são influenciadas pela técnica de processamento do material, homogeneidade química, tamanho de grão, densidade após sinterização e inclusões não magnéticas, tamanho de poro e distribuição de poros.

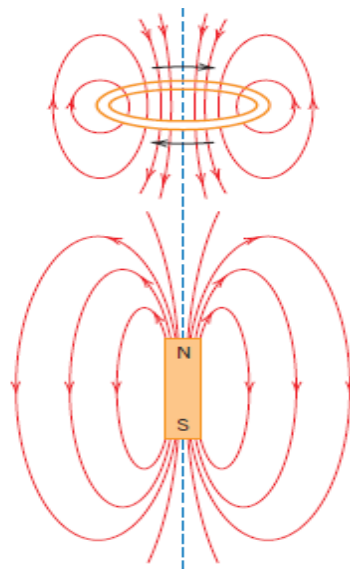


**Figura 7:** União entre as partículas durante o processo de sinterização [43].

## 4. Propriedades magnéticas dos materiais

### 4.1. Momento de dipolo magnético

As forças magnéticas são geradas pelo movimento de partículas carregadas eletricamente; são adicionais a quaisquer forças eletrostáticas que possam prevalecer. A Figura 8 mostra as distribuições do campo magnético, indicadas pelas linhas de força, indicam a direção da força na vizinhança da fonte do campo [43].



**Figura 8:** Distribuições do campo magnético conforme indicadas por linhas de força para um circuito de corrente e também para um ímã de barra [43].

Os momentos de dipolos magnéticos são encontrados nos materiais magnéticos, os quais, em alguns aspectos, são análogos aos dipolos elétricos. Os dipolos magnéticos podem ser tomados como pequenos ímãs de barra compostos por polos norte e sul, em vez de uma carga elétrica positiva e uma negativa. [43].



## 4.2. Origem dos momentos de dipolo magnético

Recorrendo ao modelo clássico de Bohr, podemos supor que cada elétron de um átomo descreve uma órbita aproximadamente circular em torno do núcleo, gerando uma corrente elétrica. Esta corrente elétrica gera um campo magnético idêntico ao que seria criado por um dipolo magnético. Este dipolo equivalente à corrente circular é caracterizado por um momento magnético orbital. Sabe-se que cada elétron gira em torno do seu próprio eixo gerando um campo magnético  $B$ , caracterizado por um momento magnético de spin. Esta contribuição para o momento magnético não tem uma analogia clássica e não pode, por isso, ser calculada classicamente. A Figura 9 mostra os momentos de dipolo magnético orbital e de spin. A resultante dos momentos magnéticos orbitais e de spin associados a todos os elétrons de um átomo é o momento magnético atômico [43].

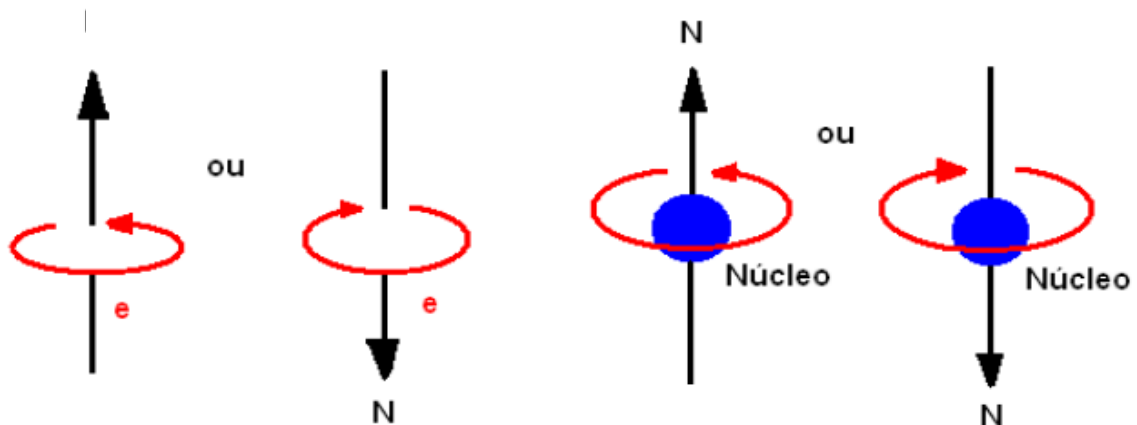


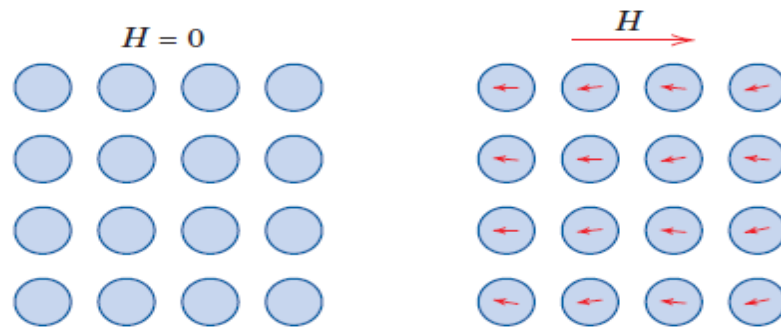
Figura 9: Momentos de dipolo magnético: Spin e orbital [43].

## 4.3. Tipos de magnetismo dos materiais

### 4.3.1. Diamagnetismo

O Diamagnetismo está presente em todos materiais. Quando são submetidos na presença de um campo magnético externo têm-se os seus momentos dipolos orientados no sentido contrário ao sentido do campo aplicado, retirando o campo magnético o material volta ao seu estado inicial, conforme apresentado na Figura 10. Podemos destacar algumas substâncias diamagnéticas como o bismuto, cobre, prata e chumbo [43].

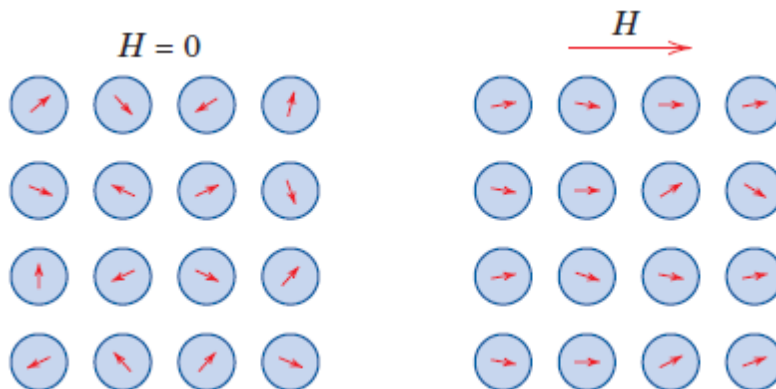




**Figura 10:** No material diamagnético os momentos dipolos orientados no sentido contrário ao sentido do campo aplicado [43].

### 4.3.2. Paramagnetismo

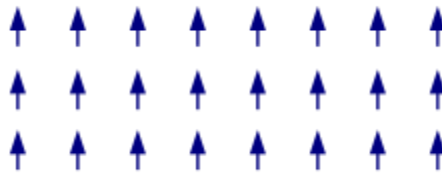
O paramagnetismo consiste na tendência que os momentos de dipolos magnéticos atômicos têm de alinharem paralelamente com um campo magnético externo, conforme apresentado na Figura 11. Este efeito ocorre devido ao spin mecânico-quântico, assim como o momento angular orbital dos elétrons. O paramagnetismo requer que os átomos possuam, individualmente, dipolos magnéticos permanentes, mesmo sem um campo aplicado, o que geralmente implica um átomo desemparelhado com os orbitais atômicos. No paramagnetismo, estes momentos de dipolos magnéticos não interagem uns com os outros e são orientados aleatoriamente na ausência de um campo externo, tendo como resultado um momento líquido zero. O comportamento paramagnético pode também ser observado nos materiais ferromagnéticos que estão acima da temperatura de Curie, e nos antiferromagnéticos acima da temperatura de Néel [43].



**Figura 11:** O paramagnetismo consiste na tendência que os momentos de dipolos magnéticos têm de se alinharem paralelamente com um campo magnético externo [43].

### 4.3.3. Ferromagnetismo

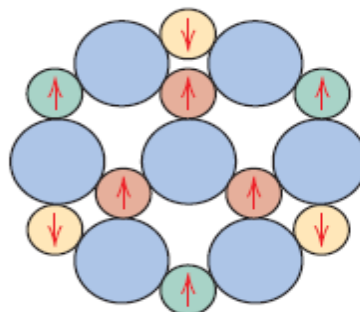
Um material ferromagnético possui um momento magnético espontâneo mesmo na ausência de um campo magnético. A existência de um momento espontâneo sugere que os spins dos elétrons e os seus momentos magnéticos estão arranjados de uma maneira regular, conforme apresentado na Figura 12. Apenas algumas substâncias são ferromagnéticas, as mais comuns são o ferro, níquel, cobalto, alguns compostos de metais de terras raras, e alguns minerais de ocorrência natural, tais como magnetita [43].



**Figura 12:** Material ferromagnético possui um momento magnético espontâneo mesmo na ausência de um campo magnético [43].

### 4.3.4. Ferrimagnetismo

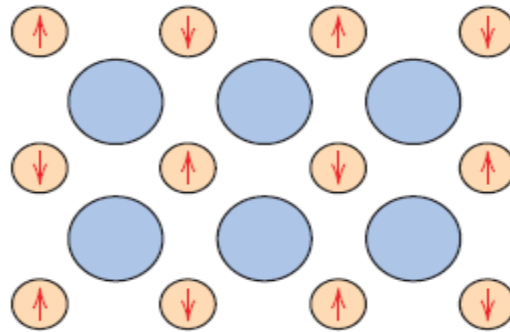
Um material ferrimagnético é aquele em que possui um momento magnético espontâneo mesmo na ausência de um campo magnético, mais os momentos de dipolos magnéticos dos átomos em diferentes subredes são opostas, no entanto, os momentos de dipolos magnéticos são desiguais, conforme apresentado na Figura 13. Um exemplo de materiais ferrimagnéticos são compostos por óxidos de ferro, alumínio, cobalto, níquel e zinco [43].



**Figura 13:** Um material ferrimagnético os momentos de dipolos magnéticos dos átomos em diferentes subredes e são opostas [43].

### 4.3.5. Antiferromagnetismo

O antiferromagnetismo é o ordenamento magnético de todos os momentos magnéticos de uma amostra, na mesma direção, mas em sentido inverso, cancelando-os se têm o mesmo valor absoluto, conforme ilustrado na Figura 14. Geralmente, os antiferromagnetos estão divididos em domínios magnéticos. Em cada um destes domínios, todos os momentos magnéticos estão alinhados. Existe uma propriedade semelhante à dos materiais ferromagnéticos no que diz respeito a altas temperaturas, o ponto no qual o antiferromagnetismo perde suas propriedades e se torna paramagnético é chamado de temperatura de Néel. Ao submeter um material antiferromagnético a um campo magnético intenso, alguns de seus domínios se alinham paralelamente a ele, mas ao mesmo tempo se alinham em paralelo com os domínios vizinhos. Podemos citar alguns exemplos de materiais antiferromagnéticos como o cromo e o manganês [43].



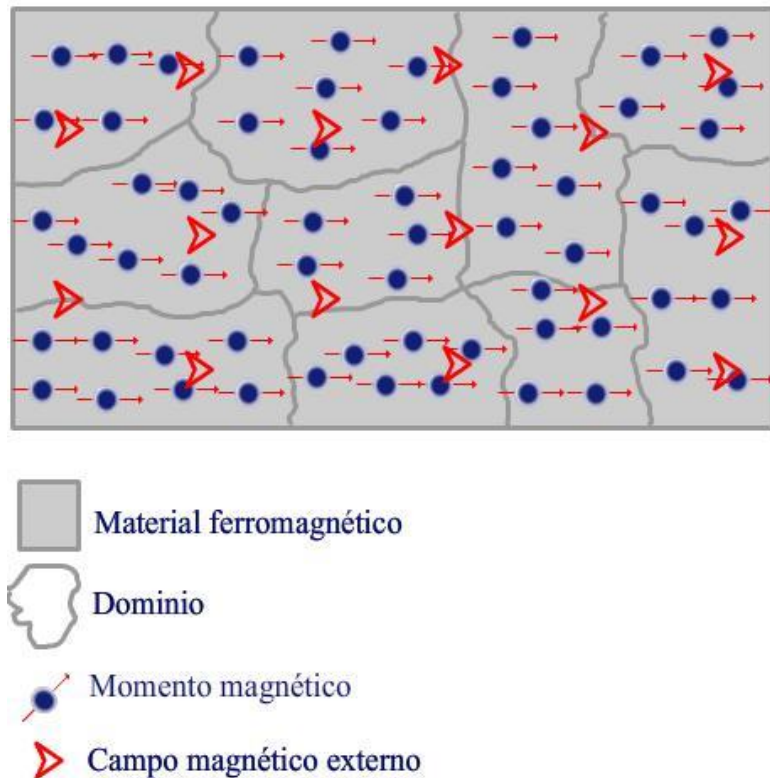
**Figura 14:** Momentos magnéticos de uma amostra, na mesma direção, mas em sentido inverso [43].

## 5. Domínios magnéticos

Os domínios magnéticos são pequenas áreas sobre a estrutura cristalina do material ferromagnético ou ferrimagnético, onde são situados os momentos magnéticos que estão uniformemente alinhados quando submetidos a um campo externo. Estes domínios magnéticos foram chamados de domínio de Weiss, em homenagem a seu descobridor Ernest Weiss.

Weiss, em 1907, descobriu que os momentos magnéticos dos átomos dos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos estão orientados na mesma direção, mesmo na ausência de um campo magnético externo [43].

Os domínios são separados por chamadas paredes de Bloch, em que ocorre a transição com a orientação dos dipolos na presença de um campo externo, conforme apresentado na Figura 15.



**Figura 15:** Esquema dos domínios magnéticos na presença de um campo externo [44].

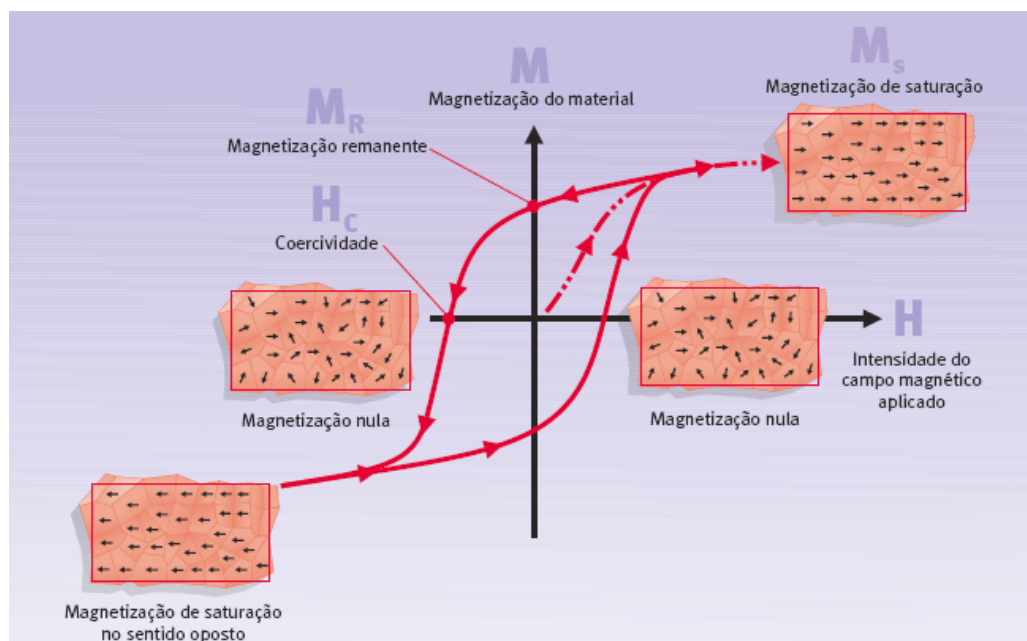
## 6. Curva de magnetização com campo aplicado

A curva de magnetização com o campo aplicado é um gráfico, obtido experimentalmente, que relaciona a magnetização  $M$  com a intensidade do campo magnético aplicado  $H$ , conforme ilustrado na Figura 16. As pequenas setas sugerem a existência de domínios magnéticos no material. As setas representam os momentos magnéticos, algo como ímãs microscópicos responsáveis pela magnetização do material. A curva de magnetização com campo aplicado inicia à medida que a intensidade de  $H$  aumenta, os momentos magnéticos tendem a seguir a orientação do campo externo.

Os momentos magnéticos que apontam no sentido do campo externo produzem a magnetização do material, que cresce até certo limite, conhecido como magnetização de saturação.

Na magnetização de saturação, o campo externo tende a alinhar os momentos de dipolo magnético. Quando o campo  $H$  é reduzido pela reversão da direção de crescimento do campo, a curva não retorna ao seu trajeto original produzindo um efeito de histerese.

Quando o campo externo é nulo, o material ainda exibe uma magnetização, denominada magnetização remanente. Para levar o material ao estado de magnetização nula, é necessário inverter o campo externo e aumentar a intensidade. O ponto onde a magnetização é nula é chamado de campo coercivo ou coercividade. Com a continuação do campo aplicado nessa direção inversa, a saturação é finalmente atingida no sentido oposto.



**Figura 16:** Curva de magnetização em função do campo aplicado [45].

## 6.1 Material magnético mole

Quando um material magnético possui um ciclo de histerese muito estreito, isto indica que é considerado um bom material magnético mole. Esses materiais são caracterizados por uma baixo campo coercivo, ou seja, se desmagnetizam com facilidade e possui uma alta permeabilidade magnética, isto é, possui uma magnetização elevada a partir de um campo aplicado de baixa intensidade [43]. O tamanho e a forma da curva de histerese para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos são de considerável importância prática.

A área dentro de um ciclo representa uma perda de energia magnética por unidade de volume de um material por ciclo de magnetização-desmagnetização; esta perda de energia é manifestada em forma de calor que é gerado dentro de uma amostra magnética e capaz de elevar a sua temperatura.

Os materiais magnéticos moles são usados em dispositivos que são submetidos a campos magnéticos alternantes e nos quais as perdas de energia devem ser baixas; um exemplo familiar consiste de núcleos de transformador. Por esta razão, a área relativa dentro do ciclo de histerese deve ser pequena; ela é caracteristicamente fina e estreita. Conseqüentemente, um material magnético mole deve ter uma alta permeabilidade inicial e uma baixa coercividade. Um material possuindo estas propriedades deve atingir sua magnetização de saturação com um relativamente baixo campo aplicado (isto é, facilmente magnetizado e desmagnetizado) e ainda tem baixas perdas de energia por histerese.

## 6.2 Material magnético duro

Os materiais magnéticos duros possui alta coercividade, materiais magnéticos que quando aplicados campos magnéticos muitos fortes atingem à saturação. São caracterizados por valores elevados do  $H_c$ ,  $M_r$  e alta energia necessária para desmagnetizar um material, correspondente a área do maior retângulo M-H que pode ser construído no interior do segundo quadrante da curva de histerese.

Após a magnetização, os materiais magnéticos duros permanecem com magnetização permanente devido aos elevados valores da  $M_r$  e  $H_c$ . Os materiais magnéticos duros adquiriram a maior importância na tecnologia de fundição e materiais magnéticos do tipo ferro-alumínio-níquel-cobalto, ferro-cobalto-molibdênio, hexaferritas cobalto, elementos de terras raras com cobalto [43].

## 7. Avaliação de resultados da caracterização magnética

Os materiais podem ter momentos de dipolo magnético intrínseco ou podem ter momentos de dipolo magnéticos induzidos pela aplicação de um campo magnético externo.

Na presença de um campo de indução magnética, os dipolos magnéticos elementares, tanto permanentes quanto induzidos, reagirão de forma a produzir um campo de indução próprio que modificará o campo original.

Os momentos de dipolo magnético, que são correntes microscópicas são fontes de indução magnética B [20].

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (3.1)$$

Onde M, denominada magnetização,  $\mu_0$  é a densidade volumétrica de momento de dipolo magnético e H é chamado de intensidade do campo magnético aplicado e está associado somente a correntes macroscópicas.

O momento magnético da amostra por unidade de volume tem a mesma dimensão de H. Em certos materiais magnéticos, observa-se empiricamente que a magnetização M é expressa em Gauss e proporcional ao H. [20]:

$$M = \chi H \quad (3.2)$$

Uma maneira de representar a magnetização é por unidade de massa, indicado por M, que pode ser expressa em emu/g e determinado pela fórmula (3.3) [20]:

$$M = \frac{\text{magnetização}}{\text{Massa}} \quad (3.3)$$

A magnetização de saturação ( $M_s$ ) é calculada pela fórmula (3.4):

$$\frac{M_s(+)+M_s(-)}{2} \quad (3.4)$$

O campo coercivo é expressa em Gauss é calculado pela fórmula (3.5):

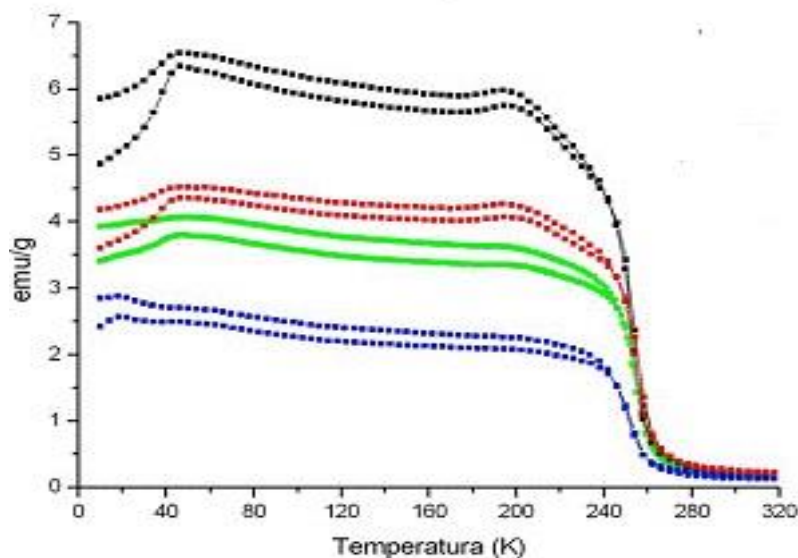
$$\frac{H_C(+)+H_C(-)}{2} \quad (3.5)$$

A magnetização remanescente é calculada pela seguinte fórmula (3.6):

$$\frac{M_r(+)+M_r(-)}{2} \quad (3.6)$$

## 8. Temperatura de Curie

Esta temperatura crítica foi descoberta por Pierre Curie quando efetuava estudos sobre o estado cristalino. A  $T_C$ , ou o Ponto de Curie, é a temperatura na qual um material ferromagnético perde a sua magnetização espontânea com o aumento da temperatura, conseqüentemente tornando-se assim um material paramagnético, porém, este efeito é reversível com a diminuição da agitação térmica. Quando o material alcança a temperatura de Curie, o calor provoca um desalinhamento na organização dos momentos de dipolos magnéticos, conseqüentemente perdem suas propriedades magnéticas. O efeito da temperatura na magnetização de saturação é apresentado na Figura 17.



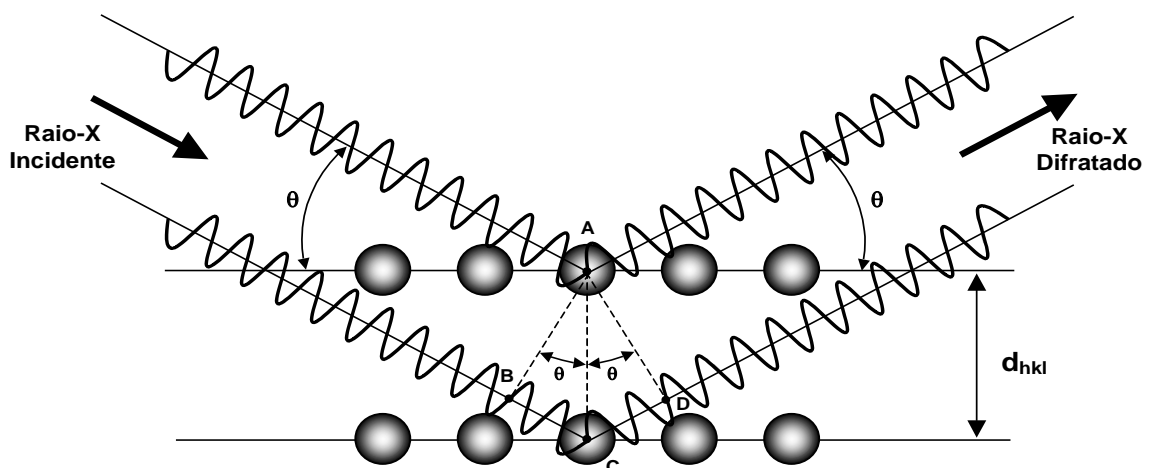
**Figura 17:** Efeitos da temperatura na magnetização de saturação [46].



## 9. Difração de raios x

### 9.1 Lei de Bragg

O conceito de difração de Bragg se aplica igualmente a processos de difração de nêutrons e de elétrons. Ambos os nêutrons e raios x possuem comprimento de onda compatível com as distâncias interatômicas ( $\sim 150\text{pm}$ ), portanto, constituem uma excelente ferramenta para se explorar essa ordem de grandeza de extensão. Considere os dois planos paralelos de átomos na Figura 18 que possuem os mesmos índices de Miller  $h, k$  e  $l$ , e que estão separados por uma distância interplanar  $d_{hkl}$ . Agora, suponha que um feixe de raios x paralelo, monocromático e coerente com comprimento de onda, esteja incidindo sobre esses dois planos, de acordo com um ângulo.



**Figura 18:** Difração de raio X para os planos de átomos [43].

Agora podemos escrever a chamada Lei de Bragg. Utilizando um pouco de trigonometria pode visualizar na Figura 18 que a diferença de caminhos é  $2 d_{hkl} \sin \theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre a direção dos raios-X e o plano de átomos do cristal. A interferência será construtiva, portanto, haverá um feixe difratado apenas no caso em que essa diferença de caminhos for um número inteiro de comprimentos de onda do raio-X. Isto é, se  $2d \sin \theta = n\lambda$  onde ( $n = \text{inteiro}$ ), haverá um feixe difratado. A lei de Bragg é uma condição necessária, porém não suficiente, para a difração por cristais reais.

Ela especifica quando a difração irá ocorrer para células unitárias que possuem átomos situados em outros locais, por exemplo, posições nas faces e no interior das células unitárias, como ocorre com a estrutura cúbica de face centrada e cúbica corpo centrado, atuam como centros de dispersão fora de fase em certos ângulos de Bragg.

O resultado líquido é a ausência de alguns feixes difratados que, de acordo com a equação de Bragg deveriam estar diferentes. Por exemplo, para a estrutura cúbica corpo centrado, a soma  $h+k+l$  deverá ser um número par para que a difração ocorra, enquanto para estrutura cúbica de face centrada, os valores de  $h$ ,  $k$  e  $l$  devem ser todos os números pares ou ímpares.

## 9.2 Refinamento pelo método de Rietveld.

O refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado.

Os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são: a) estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, fator de escala, parâmetros de vibração térmica (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico; b) não estruturais: parâmetros da largura à meia altura  $U$ ,  $V$ ,  $W$ , assimetria, ângulo de difração  $2\theta$ , orientação preferencial.

Desta forma, o método de Rietveld é um método iterativo que envolve o refinamento de um difratograma a partir do ajuste do padrão difratométrico, registrado na forma digitalizada, de uma amostra experimental simples ou com várias fases.

O método pode utilizar um ajuste empírico a partir da forma do pico ou um ajuste a partir dos parâmetros fundamentais que são características experimentais. No ajuste empírico, o método utiliza para modelar a forma do pico funções tais como: de Gauss, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII.

A principal vantagem desse método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, sem grande consumo de tempo, de pessoal e de equipamento, além de eliminar a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos [47,48]. Para realização de análise Rietveld, três condições experimentais são essenciais.

O ângulo de varredura  $2\theta$  poderá ser colocado entre  $15^\circ$  a  $80^\circ$ , possibilitando ao método precisão na determinação dos fatores de temperatura envolvidos; o passo angular deve estar entre  $0,01^\circ$  e  $0,05^\circ$ , possibilitando boa definição dos perfis dos picos difratados e consequente precisão na determinação de parâmetros que dependem de posição e forma dos picos do difratograma. [49].

No ajuste por parâmetros fundamentais de difração de raios X, o método de Rietveld também considera: o comprimento e a largura das fendas de incidência e divergência; o comprimento e a largura da fonte; as fendas Soller; o comprimento e a largura da fenda do detector e o raio primário e secundário do goniômetro.

### 9.3 Fatores de qualidade de ajuste

O critério usado para avaliar um refinamento, ou seja, a convergência dos parâmetros refinados é feito por indicadores estatísticos numéricos utilizados durante o processo de cálculo. É por meio destes indicadores que podem avaliar o andamento do refinamento, podendo optar por prosseguir ou finalizar o processo.

São apresentados alguns indicadores estatísticos usados para estimar a qualidade do ajuste. Existem fatores de qualidade de ajuste, todos em %, e os mais usuais são  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $R_b$  e qualidade do ajuste do refinamento é analisado em dois casos distintos:

- a) O fator de qualidade de ajuste  $\chi^2$ , deve estar próximo de 1 para confirmar um bom refinamento [50].

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (3.7)$$

- b) O indicador de qualidade do ajuste que ao final do refinamento deve estar próximo de 1 (variando entre 1,07 e 1,40), o que confirma bom refinamento [50,51]:

$$S = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right) \quad (3.8)$$

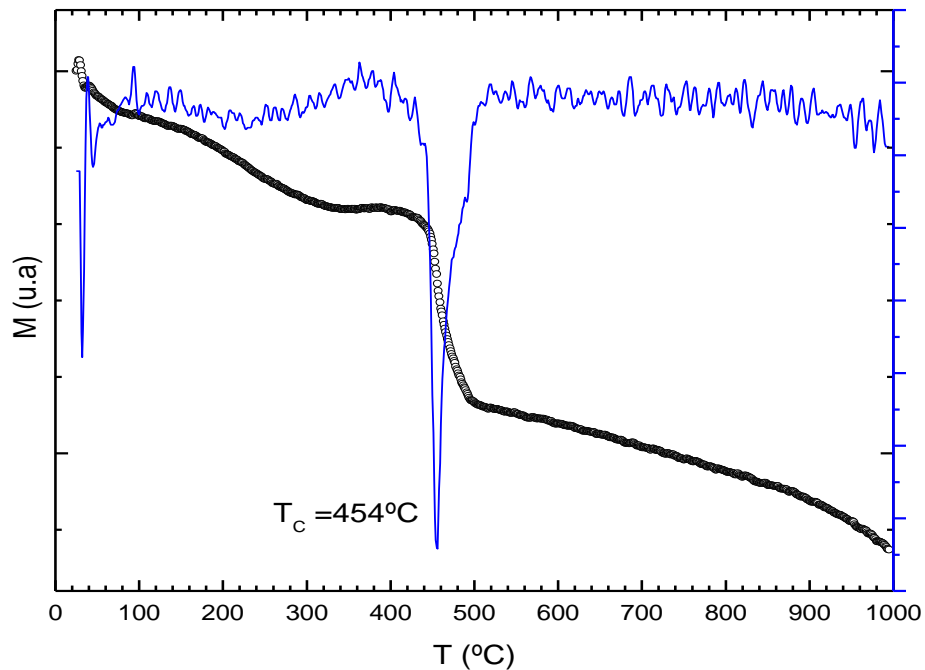
É interessante ressaltar que todos esses fatores de qualidade de ajuste são essencialmente numéricos, e por esse motivo podem não refletir de fato a qualidade de um bom ajuste. É necessário que o usuário possa analisar visualmente os gráficos do refinamento, principalmente averiguar se os picos propostos pelo modelo usado se apresentam no difratograma experimental. Essa rotina de visualização dos gráficos dará ao usuário capacidade de reconhecer falhas de ajuste e/ou experimentais e concluir melhor os refinamentos realizados [50,51].

## 10. Análise termomagnética

A análise termomagnética é uma técnica de análise térmica útil que pode ser utilizado para determinar a temperatura de Curie dos materiais magnéticos.

Quando a amostra é aquecida a altas temperaturas na presença de um campo magnético, a curva exibe uma perda de magnetização acentuada aparente ocorrendo uma mudança drástica, mostrando indícios que o material passa de um comportamento ferromagnético para a um comportamento paramagnético, indicando que naquele ponto está localizado a temperatura de Curie.

O procedimento padrão para a análise termogravimétrica magnética consiste em zerar a balança com o sistema fechado e os cadinhos vazios, antes de aplicar o campo magnético externo. Aplicando um campo magnético externo, o prato da balança com o pó sinterizado obtém uma nova leitura de peso dependente das suas propriedades magnéticas. Com o objetivo de registrar a mudança da magnetização com a temperatura, o peso da amostra com o campo magnético é ajustado para máxima e a temperatura é aumentado. Como o peso magnético é definida como o máximo, a redução na perda de peso pode ser correlacionado com a alteração no momento magnético com a temperatura. A Figura 19 mostra a identificação da temperatura de Curie pela análise termomagnética [52,53].



**Figura 19:** Identificação da temperatura de Curie pela análise termomagnética da ferrita de cobre dopada com chumbo.

## 10.1 Efeito Hopkinson

O efeito Hopkinson caracteriza-se por um pico na curva magnetização em função da temperatura próximo a Temperatura de Curie, e é baseado no movimento das paredes de domínio. Durante o aquecimento, a mobilidade das paredes de domínio aumenta muito na proximidade da temperatura de Curie aumentando a componente da magnetização na direção do campo externo. Com o aumento do campo externo, o pico se alarga e se move para menores valores de temperatura, e desaparece quando a amostra é resfriada na presença do campo [54].

## 11. Microestrutura nos materiais

### 11.1. Estrutura do contorno de grão

O contorno de grão tem um papel importante na microestrutura, desempenha um papel fundamental no crescimento de grão e no limite dos domínios.

Muitos cristais se formam e crescem durante o processo da sinterização. Quando os grãos crescem e aderem uns aos outros, os contornos dos grãos são formados.

O contorno do grão é considerado como a parte mais ativa na microestrutura, uma vez que proporcionam principal via de difusão na sinterização, força para densificação, crescimento de grão e formação dos domínios.

Uma vez que as cerâmicas são sinterizadas a elevadas temperaturas, a solubilidade normalmente diminui à medida que a temperatura desce, alguns elementos serão precipitados ou separados durante o processo de resfriamento, esse efeito é denominado de segregação, que muitas vezes ocorre no contorno do grão. Ao ajustar a segregação, as propriedades dos materiais podem ser melhoradas, até mesmo novos materiais podem ser desenvolvidos.

Além disso, uma segunda fase cristalina ou vítrea pode ser criada no contorno de grão durante o processo de sinterização. Esta fase pode ajudar a reduzir a temperatura de sinterização, ou resistência do crescimento dos grãos para obter estruturas de pequenos grãos [55].

## 11.2. Influência da microestrutura nas propriedades elétricas

Um material policristalino é feito de pequenos cristalitos unidos nas suas superfícies por fronteiras entre os grãos. Portanto, a resistividade dos materiais policristalinos está relacionada com as barreiras de potenciais construído em torno de limites de grão ou entre os cristalitos.

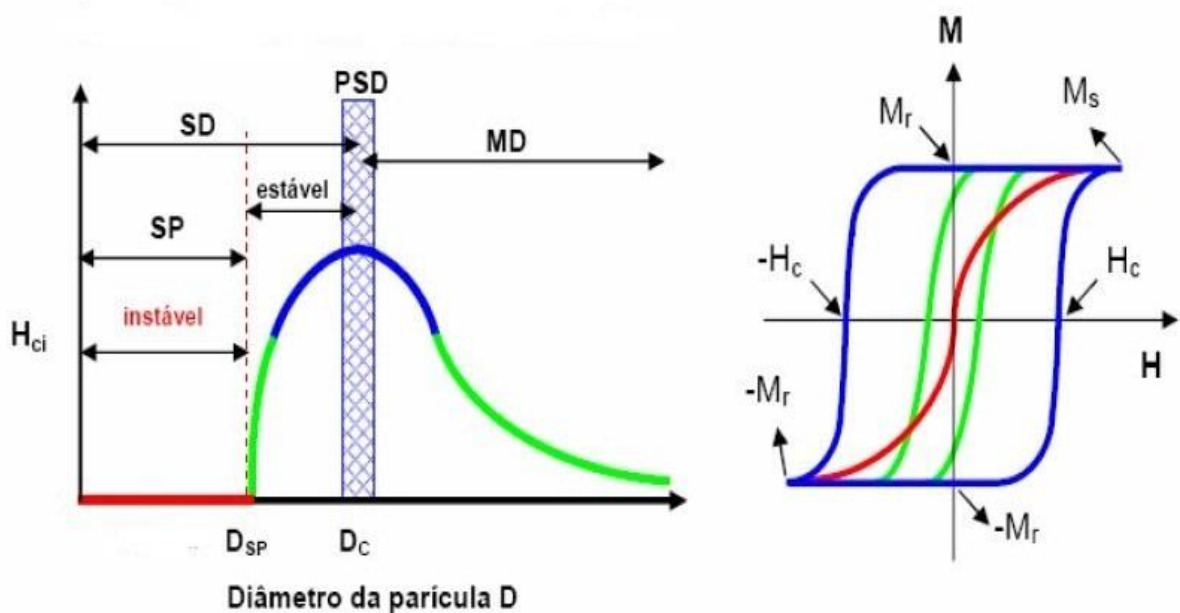
Okazaki [56] constatou que existem campos de polarização nas cerâmicas ferroelétricas. Na faixa de fase ferroelétrica, ou seja, em temperatura abaixo de  $T_C$ , contornos de grão suportam quase todo o campo elétrico aplicado, de modo que o contorno de grão tem a necessidade de ser melhorado para aumentar a rigidez dielétrica de materiais.

Okazaki [56] também investigou que a microestrutura dos termistores PTC (*Positive Temperature Coefficient*) possuem uma segunda fase no contorno de grão e temperaturas abaixo de  $T_C$ , possuem uma alta resistência dielétrica. Portanto, os materiais que não possuem segregação no contorno de grão e temperaturas acima de  $T_C$  possuem uma baixa rigidez dielétrica [56]. A segunda fase e a segregação no contorno de grão são fatores importantes para melhorar as propriedades dielétricas e mecânicas.

Park e Payne [57] investigaram que a resistência de um capacitor de  $\text{SrTiO}_3$  apresenta comportamento ôhmico com o aumento da temperatura, isso ocorre devido na região do contorno do grão apresenta comportamento ôhmico.

### 11.3. Influência da microestrutura nas propriedades magnéticas

Os domínios são grupos de spins alinhados na mesma direção e agem cooperativamente e são separados por paredes de domínios. O movimento de paredes dos domínios é um meio de reverter a magnetização. A investigação experimental da dependência da coercividade com o tamanho de grão, apresentam um comportamento semelhante ao representado esquematicamente na Figura 20.



**Figura 20:** Comportamento da coercividade com alterações do tamanho de grão, em que  $H$  é o campo magnético de amplitude (Oe) e  $D$  é o diâmetro de grão (nm ou  $\mu\text{m}$ ) [58].

Verificou-se que  $H_c$  aumenta com a diminuição de  $D$  a valores de cerca de 40nm, sendo que o aumento de  $H_c$  é proporcional a  $1/D$ .

A razão para isto é que, em pequenas partículas a formação de um fluxo magnético fechado torna-se energeticamente menos favorável de modo a que o tamanho do domínio magnético com uma magnetização uniforme torna-se mais e mais idêntica com o tamanho de grão.

Este tamanho das partículas é definido como o primeiro tamanho crítico  $D_c$ , que é característica de cada material onde os materiais com multidomínios mudam para um material monodomínio.

Isto acarreta a um forte aumento da coercibilidade ou alta remanência, porque uma mudança de magnetização, neste caso, não pode acontecer apenas mudando as paredes de domínio, que normalmente requer apenas um campo magnético fraco. À medida que o tamanho de grão reduz escalas abaixo de 20nm, ocorre a transformação de comportamento ferromagnético ao superparamagnético. No estado superparamagnético, à temperatura ambiente, a energia térmica supera a energia do domínio ou da partícula, o que resulta em histerese nula. Os resultados das seções posteriores mostra esquematicamente como é dividido em relação à  $D$  com a coercividade.

Em grandes partículas, as regiões com Multi-domínios ocorre a mudança de magnetização com o movimento da parede dos domínios e com Monodomínio, abaixo do  $D_c$ , as partículas tornam-se simples domínios.

É neste intervalo que  $H_c$  atinge o máximo com partículas de tamanho menor. À medida que o tamanho das partículas diminui, abaixo  $D_c$ ,  $H_c$  diminui, devido aos efeitos térmicos até atingir o  $D_{sp}$ , neste ponto a coercividade é zero, devido aos efeitos térmicos, que agora são fortes o suficiente para desmagnetizar espontaneamente as partículas. Tais partículas são chamados superparamagnético. Para diâmetros muito pequenos, o momento magnético não é estável, tipicamente abaixo de  $D \sim 3nm$ . Este fenômeno é conhecido como superparamagnetismo. Para um diâmetro intermediário, tipicamente para  $3nm < D < 10nm$ , o momento é estável e a coercividade cresce com  $D$ . Para diâmetros maiores, tipicamente acima de vários  $\mu m$ , o regime é de multidomínio e  $H_c$  diminui com o aumento de  $D$ .

#### 11.4. Fases porosas

A porosidade na microestrutura pode alcançar valores relativos de 25% a 35%, porém algumas cerâmicas geralmente sinterizadas podem conter 5% porosidade. Durante a sinterização, a massa é conduzida por uma energia de superfície para preencher cavidades, de modo a reduzir o volume de poros e ocorrer o aumento da densidade, os poros que estariam abertos seriam reduzidos para formar poros separados e fechados. Alguns poros podem ser eliminados, enquanto alguns seriam deixados no contorno de grão ou dentro dos grãos se a migração dos limites é muito rápida.

Os poros geralmente se encontram distantes dos contornos de grão e dificilmente são eliminados completamente, devido à longa distância para a difusão. Os poros são locais de concentrações de tensões, o que poderia afetar outras propriedades dos materiais.

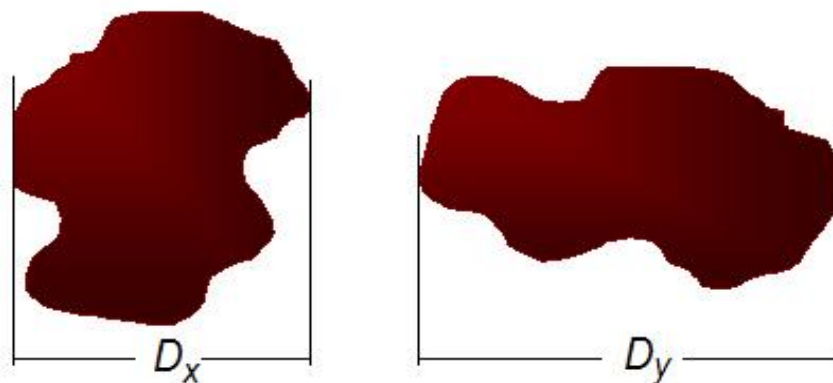


Por exemplo, os poros podem diminuir a magnetização, módulo de elasticidade, resistência à flexão, permeabilidade magnética, coeficiente piezoelétrico. Os poros podem afetar os materiais ferroelétricos e ferromagnéticos, impedindo a formação e movimento dos domínios [55].

Segundo Kadam *et al.* [59] e Chaudhari *et al.* [60], a porosidade afeta o processo de magnetização, porque os poros trabalham como gerador de um campo de desmagnetização, necessitando de um campo magnético muito alto para movimentar as paredes dos domínios.

### 11.5. Análise do tamanho de grão obtido pelo método do diâmetro de Feret

Diâmetro de Feret é uma medida que ganhou importância na análise do tamanho de grão durante 80 anos. É uma forma de caracterizar tamanho, que não depende da posição do objeto na imagem. Apesar da definição aparentemente simples, a evolução do conceito criou um conjunto de medidas. Diâmetro Máximo de Feret e mínimo de passaram a ser usados amplamente como medidas que descrevem comprimento e largura dos grãos. Essa metodologia da análise do grão utilizada no software *Image J* apresenta à análise de maneira individual [61]. A Figura 21 mostram como um grão é considerado na análise através do método de Feret.



**Figura 21:** As variáveis Feret  $D_x$  e Feret  $D_y$  são as coordenadas do primeiro ponto da linha que representa do Feret Máximo [62].

As variáveis Feret  $D_x$  e Feret  $D_y$  são as coordenadas do primeiro ponto da linha que representa do Feret Máximo (que no *Image J* é chamado simplesmente de Feret), conforme Figura 21.

Conforme Walton, 1948, essa metodologia foi desenvolvida mais para desenhar a linha do que qualquer outras aplicações. O FeretAngle é o ângulo formado entre o plano horizontal e a linha do Feret Máximo, no sentido anti-horário. E o Feret Mínimo é a medida perpendicular ao Feret Máximo, que inclui todo o grão e o diâmetro médio de Feret é identificada pela expressão:

$$D_{\text{médio}} = \frac{D_x + D_y}{2} \quad (3.9)$$

É como se desenhássemos duas linhas paralelas ao Feret máximo, uma de cada lado, tangenciando o grão, e medíssemos a distância entre elas. Para esta análise as imagens devem estar binarizadas facilitando a indicação a distância entre duas retas paralelas que tangenciam o objeto, excluindo os grãos dispostos na borda da imagem [61].

## 12. Princípio de Arquimedes

### 12.1 Densidade aparente e porosidade

A porosidade e a densidade aparente são obtidas pelo princípio de Arquimedes, com a imersão do corpo de prova em água destilada, de acordo com a NBR 6220:2011 [63]. A porosidade é definida como o quociente do volume dos poros abertos pelo volume aparente, calculado pelo volume do material sólido mais o volume dos poros abertos e fechados. A densidade de massa aparente, por sua vez, é calculada pela razão da massa seca pelo volume aparente. Utiliza-se uma balança de precisão de quatro dígitos, na qual é acoplado um sistema de medida de massa imersa. A seguinte relação foi empregada pela equação (3.10) [64,65,66]:

$$Da = \left( \frac{ms}{\mu - mi} \right) D_{H_2O} \quad (3.10)$$

Onde: ms foi a massa seca da amostra em g, mu foi a massa úmida da amostra em g, após ela ter permanecido imersa em água durante 24 horas, mi foi a massa da amostra imersa em g em água e  $D_{H_2O}$  foi a densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida em  $g/cm^3$ .

Através deste método, foi possível calcular a porosidade aparente  $P_a$  a partir da equação (3.11) [64,65]:

$$P_a = \left( \frac{\mu - \mu_s}{\mu - \mu_i} \right) \quad (3.11)$$

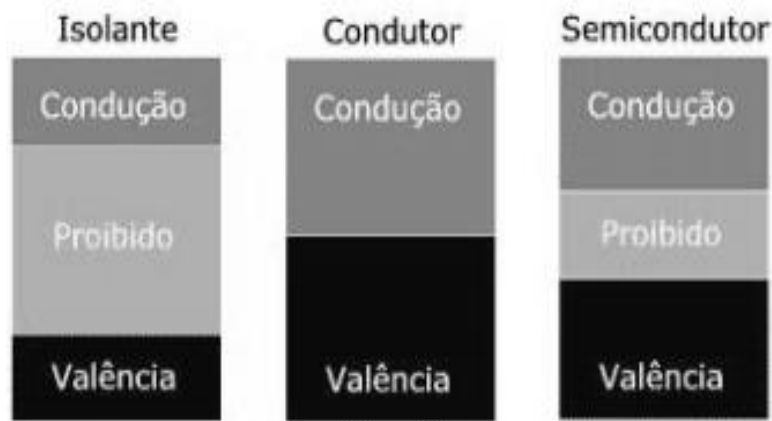
Sendo  $\rho_t$  a densidade teórica. Este valor foi obtido no banco de dados da ficha catalográfica do raios-x para as amostras investigadas. A densidade das amostras não sinterizadas  $\rho_v$  usando a medição em  $\text{g/cm}^3$  foi determinada pelo método geométrico massa em g por volume em  $\text{cm}^3$ .

## 13. Propriedades elétricas

### 13.1 Bandas de energia dos sólidos

É importante primeiramente neste ponto fazer uma distinção entre três tipos fundamentais de sólidos: os isolantes, semicondutores e os metais. Os isolantes são materiais que possuem a última banda de energia completamente cheia. Nestes materiais, a aplicação de um campo elétrico externo não pode alterar o momento total nulo dos elétrons, pois todos estados eletrônicos disponíveis estão ocupados. Portanto não há passagem de corrente elétrica quando o campo elétrico é aplicado. Os metais são aqueles que possuem a última banda de energia semi-ocupada. Neste caso é possível mudar os estados dos elétrons com um campo elétrico, resultando em uma corrente elétrica. Nesta categoria estão os metais alcalinos e os metais nobres. A distinção entre semicondutores e isolantes reside na largura da faixa proibida de energia, nos semicondutores a largura é estreita, tipicamente menor que 2eV, enquanto nos isolantes a largura da faixa proibida de energia é considerada grande, maior que 2eV.

A Figura 22 mostra os diagramas de bandas de energia de um isolante, um semicondutor e um condutor.



**Figura 22:** Representação de diagramas de bandas de energia de um isolante, um condutor e um semicondutor [43].

## 13.2. Barreiras de potencial entre os cristalitos

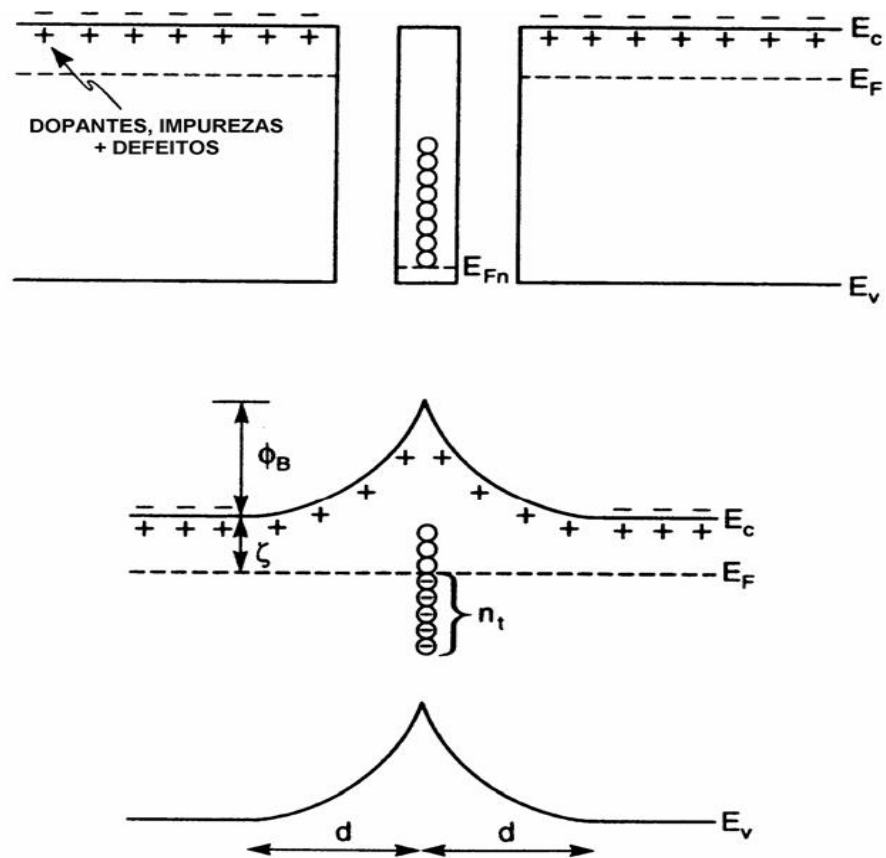
Um material policristalino é feito de pequenos cristalitos que se juntaram a suas superfícies por meio de limites de grão. Portanto, a condutividade dos materiais policristalinos estão relacionados com as possíveis barreiras construída em torno dos cristalitos. De acordo, com o modelo de barreiras de potencial entre os cristalitos, entre os cristalitos podem existir um grande número de defeitos e dopantes, que atuam como armadilhas, conforme apresentado na Figura 23 [67].

A origem da barreira pode ser entendida baseada no experimento hipotético introduzido por Pike [68,69], que considera a formação entre os cristalitos, unindo dois semicondutores idênticos com camada interveniente de material entre os cristalitos. Supõe-se que o material situado entre os cristalitos consista do mesmo material semicondutivo como nos cristalitos, mas que contenha defeitos e dopantes. Como resultado, seu nível de Fermi é diferente nos dois cristalitos, e também tem estados eletrônicos dentro da zona proibida por causa dos defeitos e dopantes. Os três pedaços de material são unidos para formar a região entre os cristalitos. Para atingir o equilíbrio termodinâmico, elétrons fluem até conseguir que a energia livre de Gibbs por elétron tenha o mesmo valor em todos os lugares.

Neste modelo simples, elétrons fluem entre os cristalitos onde serão aprisionados pelos defeitos e dopantes, para aumentar o nível local de Fermi até igualar o valor do material.

No equilíbrio, a energia química ganha pelo elétron que ocupa um estado, é igual à energia eletrostática gasta pelo movimento do elétron do interior entre os cristalitos [70].

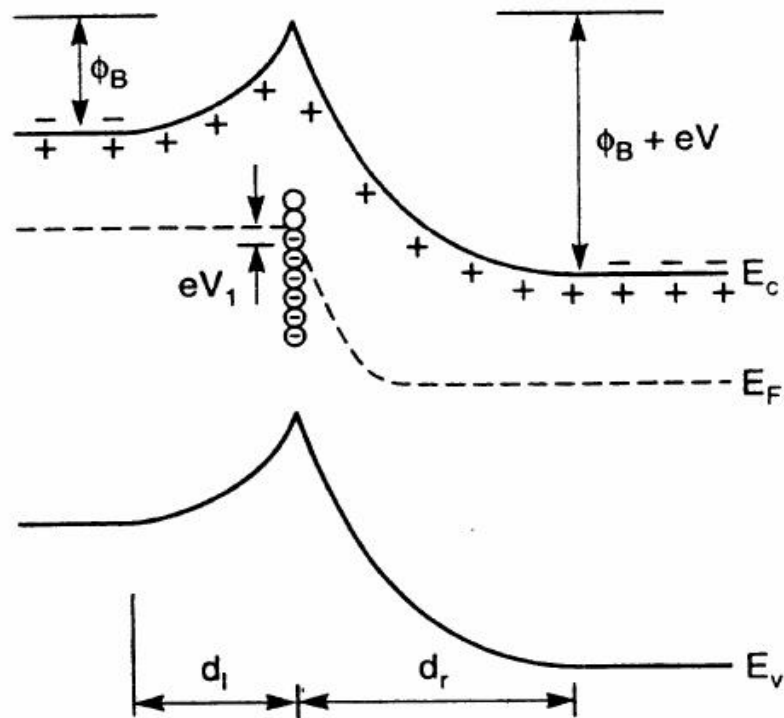
O resultado deste equilíbrio é que os elétrons aprisionados agem como uma folha de carga negativa na região entre os cristalitos e deixam para trás uma camada de doadores positivamente carregados em ambos os lados do contorno, criando um campo eletrostático com uma barreira de potencial entre os cristalitos [70].



**Figura 23:** Barreira de potencial entre os cristalitos [70].

O modelo de barreiras de potencial entre os cristalitos afirma que, quando é aplicada uma tensão, os estados ocupados por armadilhas na região do contorno de grão, criam uma região de deflexão no cristalito e uma barreira de potencial na interface, conforme mostrado na Figura 24. A altura da barreira é dependente da tensão aplicada e da distribuição de energia de estados de interface.

Ela diminui quando a condutividade do grão cresce e se a condutividade do grão é muito baixa, a barreira não existe. Desde que a formação da barreira requer uma diferença de energia dos níveis de Fermi entre os cristalitos e na região entre os cristalitos, se o nível de Fermi é muito baixo, não podem ser preenchidos os estados entre a banda de condução e a banda de valência [70]. Além disso, desde que os cristalitos estejam em série e a condutividade é muito baixa, nesse caso a condutividade do dispositivo é insuficiente para ser útil. Como resultado, destes fatores competitivos, há um nível ótimo da dopagem. A descrição da barreira de potencial apresentada acima é simplificada. As variações espaciais na carga entre os cristalitos e as variações na distribuição espacial de doadores ionizados na região de depleção, causam variações na altura de barreira e na densidade de corrente que flui pela barreira. [70].



**Figura 24:** Barreira de potencial nos cristalitos com tensão aplicada [70].

A presença de um grande número de defeitos entre os cristalitos resulta na formação de estados de armadilhas que são capazes de capturar os portadores de carga. Isso reduz o número de portadores livres capaz da condução elétrica. Depois que os portadores de carga são capturados, as armadilhas se tornam eletricamente carregadas, criando uma barreira de energia potencial, que impede o movimento dos portadores, reduzindo assim a mobilidade dos portadores de carga. Portanto, o contorno de grão desempenha o papel dominante no processo de condução dos materiais policristalinos [67,70].

### 13.3. Modelo de condução elétrica entre os cristalitos

O transporte elétrico em materiais policristalinos é dominado por efeitos de barreiras de potencial entre os cristalitos. O modelo de barreiras de potencial entre os cristalitos, a resistividade  $\rho$  é expressa pela equação (3.12) [71]:

$$\rho = \left( \frac{2\pi m^* K_B T}{L e^2 n} \right) \exp\left( \frac{E_b}{k_B T} \right) \quad (3.12)$$

Onde  $e$  é a carga do elétron,  $n$  é a concentração de elétrons no região neutra dos cristalitos,  $L$  é o tamanho médio dos cristalitos,  $k_B$  é constante de Boltzmann,  $m^*$  é a massa efectiva dos portadores de carga e  $E_b$  é a altura da barreira de energia entre os cristalitos, que pode ser expresso pela equação (3.13) [71]:

$$E_b = \frac{L^2 e^2 N_d}{8\epsilon} \quad (3.13)$$

Onde  $\epsilon$  é a permissividade a baixa frequência e  $N_d$  é a concentração de doadores. Os valores de  $E_b$ , podem ser calculado a partir da inclinação do gráfico  $\ln(\rho T^{-1/2})$  vs  $10^3/T$ . Existem duas possibilidades para a condução nos materiais policristalinos: Se satisfaz a condição  $L/2 > L_D$ , o mecanismo de condutividade não apresenta barreiras, isto provoca mudanças significativas na condutividade do material policristalino.

Se  $L_D < L/2$ , existem barreiras de potencial entre os cristalitos, devido aos estados de armadilha [71]. Os valores de  $L_D$  podem ser calculado pela equação (3.14):

$$L_D = \sqrt{\frac{k_B T \epsilon_0 \epsilon}{e^2 N_D}} \quad (3.14)$$

Onde  $\epsilon$  é a permissividade a baixa frequência. O modelo de barreiras de potencial entre os cristalitos é analisada pelo  $L_D$  em comparação com o metade do tamanho de  $L$ .

### 13.4. Medidas de permissividade elétrica

A espectroscopia de impedância é uma técnica que investiga as propriedades dielétricas dos materiais e vem sendo utilizada como uma técnica importante para a análise do comportamento semicondutor de compostos. Em geral, esses parâmetros são determinados em amostras em forma de discos ou placas, que possuem eletrodos em suas faces, de forma que possam ser analisadas como capacitores paralelos preenchidos com um dielétrico (o material que se deseja caracterizar).

Os eletrodos são depositados nas faces por evaporação, "sputtering" ou pintura (com prata, grafite ou outro material condutor), de forma que fiquem aderidos ao material. Dessa maneira, a medição consiste basicamente em uma medida da capacitância. Um dos desafios para se empregar a espectroscopia de impedância em materiais policristalinos é o desenvolvimento de um porta amostra adequado, em que os mecanismos de polarização dos eletrodos podem interferir e ou "mascarar" os mecanismos de polarização da amostra. Matematicamente, quando o estímulo aplicado é um potencial alternado do tipo:

$$V(t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (3.15)$$

A resposta à excitação é uma corrente elétrica, também alternada na forma:

$$i(t) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (3.16)$$



Em que,  $\varphi$  é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. A impedância do material é então definida, através da generalização da Lei de Ohm, como a razão:

$$Z^* = \frac{V(t)}{i(t)} \quad (3.17)$$

O asterisco indica que as grandezas em questão são números complexos. As propriedades elétricas são obtidas a partir de um conjunto de medidas de  $Z^*$ , tomadas em um intervalo de frequências  $\omega$ . A impedância  $Z^*(\omega)$  pode então ser escrita segundo a equação:

$$Z^*(\omega) = \text{Re}(Z^*) + j \text{Im}(Z^*) = Z'(\omega) - jZ''(\omega) \quad (3.18)$$

Onde  $\text{Re}(Z')$  é a parte real,  $-\text{Im}(Z'')$  a parte imaginária da impedância  $Z^*$  e  $j$  é o operador imaginário  $\sqrt{-1}$ . Assim temos:

$$\text{Re}(Z') = Z'(\omega) = |Z^*| \cos \phi \quad (3.19)$$

$$-\text{Im}(Z'') = Z''(\omega) = |Z^*| \sin \phi \quad (3.20)$$

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3.21)$$

Onde  $Z^*$  representa o módulo de  $Z^*(\omega)$ .

No caso de um material dielétrico, quando um campo elétrico é aplicado, pode produzir dois efeitos: polarização e/ou condução. No primeiro caso, a polarização pode ser eletrônica, iônica, ou pela reorientação local de defeitos que possuem momentos de dipolo. No segundo caso ocorre o movimento de translação de portadores de carga (vacâncias, íons intersticiais). Se o campo que polariza o material é aplicado em modo alternado, os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação. O campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados, originando uma dissipação de energia.

Tal efeito é chamado de relaxação dielétrica, e a grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade complexa dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + \varepsilon''(\omega) \quad (3.22)$$

Onde  $\varepsilon'$  é parte real da permissividade relativa e  $\varepsilon''$  é a parte imaginária da permissividade relativa. A espectroscopia de impedância dos materiais policristalinos permite a separação das contribuições do grão e do contorno de grão, as quais ocorrem em valores de frequência característicos.

O valor da permissividade é muito maior a baixas frequências e decresce com o aumento da frequência, permanecendo constante a altas frequências para todas as amostras, mostrando características de um material com comportamento dielétrico. De acordo, com a teoria de Maxwell-Wagner de dispersão dielétrica, a carga de polarização dielétrica tem sua origem na microestrutura da ferrita através da alta condutividade dos grãos e contornos de grãos, produzida sob a influência de um campo elétrico. A diminuição da permissividade com aumento de frequência do campo elétrico aplicado, pode ser explicada com base no modelo de Koops, no qual assume que as ferritas são compostas de grãos muito condutores separadas por uma camada resistiva entre os contornos do grão. O efeito dos grãos é mais pronunciada a baixa frequência, onde observa-se valores relativamente grandes da constante de permissividade  $\varepsilon$ . A permissividade real  $\varepsilon'$  pode ser calculada pela seguinte fórmula:

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A} \quad (3.23)$$

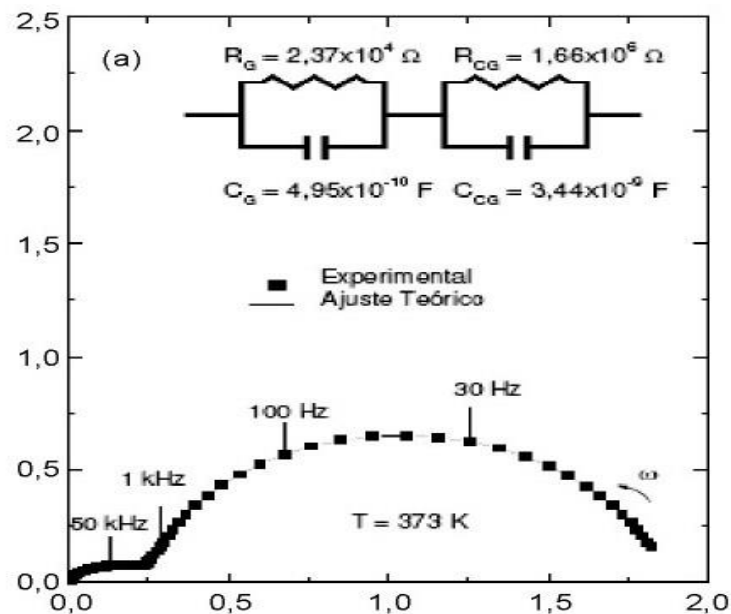
Onde: C é a capacitância, A é a área da amostra, d é a espessura e  $\varepsilon_0$  é a constante dielétrica no vácuo ( $8,85 \times 10^{-12} \text{F/m}$ ). Todos os parâmetros devem estar em unidades SI.

## 13.5. Espectroscopia de impedância

As medidas de espectroscopia de impedância no estudo de eletrólitos sólidos foram inicialmente utilizadas por Bauerle em 1969 para a zircônia-ítria [72]. Ele demonstrou que o diagrama de impedância de uma amostra cerâmica policristalina é constituído por três semicírculos.

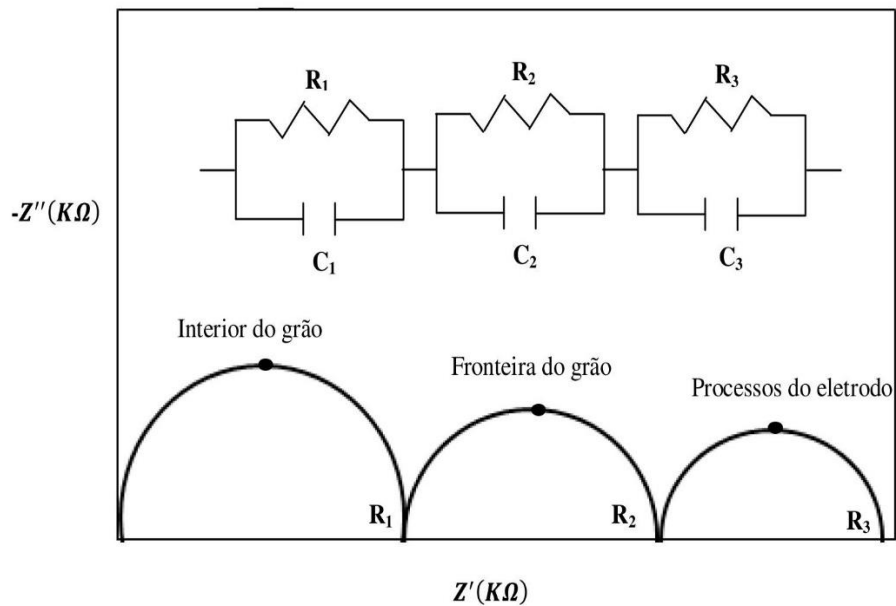
O semicírculo na região de altas frequências está relacionado à condutividade no interior dos grãos, o semicírculo na região de frequência intermediária está relacionado às reações no contornos de grão e o semicírculo na região de baixas frequências está relacionado às reações da interface do eletrodo. A Figura 25 mostra a resposta de circuitos elétricos à uma tensão senoidal, representada no plano complexo, sendo associado a cada semicírculo, um circuito  $RC$  em paralelo.

O circuito elétrico equivalente adotado deve representar as propriedades do sistema devendo ser, portanto, consistente com os processos físicos que ocorrem em uma célula de medida (eletrodo – amostra – eletrodo). Assim, em um diagrama pode-se associar mais de um circuito elétrico equivalente. Em sistemas cerâmico policristalinos o diagrama de impedância pode ser representado por um conjunto de circuitos  $RC$  paralelo, associados em série [72].



**Figura 25:** Diagrama de impedância para combinação de circuitos [73].

A Figura 26 ilustra um diagrama de impedância idealizado com os três semicírculos, no qual é plotado o componente imaginário,  $-Z''$ , da impedância em função do componente real,  $Z'$ .  $R$  representa as resistências no interior do grão  $R_g$ , do contorno de grão  $R_{bg}$  e interfacial eletrodo  $R_{el}$ . Neste diagrama o primeiro semicírculo, junto à origem de abcissas e ordenadas, corresponde à resposta do sistema a altas frequências, sendo característico de fenômenos intragranulares. Os semicírculos do diagrama de impedância permitem obter informações sobre resistência, capacitância, frequência no ponto de máxima amplitude e ângulo de descentralização em relação ao eixo real.



**Figura 26:** Esquema do diagrama de impedância idealizado com três semicírculos [74].

## 14. Materiais e métodos

Neste capítulo serão apresentados a síntese e os métodos de caracterização que foram realizados para o estudo das ferritas.

### 14.1 Materiais

Para sintetizar os pós, foram utilizados  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  e  $\text{CuO}$  da marca Sigma Aldrich com 99,9% de pureza. As ferritas foram preparadas com a estequiometria nominal  $\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , com  $x=0,00$  a  $x=0,20$ ; onde  $x$  é a concentração de Chumbo.

### 14.2. Síntese das ferritas

#### 14.2.1. Pesagem do pó cerâmico

A pesagem dos pós foi realizada no Laboratório de síntese de materiais cerâmicos da Universidade Federal de Itajubá de acordo com a estequiometria da ferrita, através de uma balança analítica eletrônica com precisão de 0,0001 g.

#### 14.2.2. Moagem do pó cerâmico

A ferrita é o produto da mistura de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  e  $\text{CuO}$ . O pó cerâmico foi moído por 1h em um almofariz com auxílio de um pistilo de ágata. Inicialmente, o pó cerâmico foi quebrado em movimentos de prensagem e em seguida, com movimentos rotatórios lentos diminuiu-se o tamanho das partículas do pó.

#### 14.2.3. Prensagem do pó cerâmico

A cavidade do molde foi preenchida com o pó moído de cada óxido e compactado através de uma pressão uniaxial, que é aplicada ao longo de uma única direção. As amostras possuem a configuração do molde e do cursor da prensa através do qual a pressão é aplicada.

A prensa hidráulica utilizada foi da marca Bovenau do laboratório de síntese de materiais cerâmicos aplicando-se uma pressão de 293MPa por 5 minutos, depois aplica-se a mesma pressão por 5 minutos. A amostra é retirada do molde e inserida em um cadinho de alumina para a sinterização.

#### 14.2.4. Sinterização das amostras

Todas as amostras foram sinterizadas a temperatura de 800°C/6h e 1000°C/6h em um forno elétrico tipo Mufla da marca *Jung* situado no Laboratório de síntese de materiais cerâmicos da Universidade Federal de Itajubá com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em ar atmosfera.

### 14.3. Métodos de caracterização

#### 14.3.1. Caracterização por raio x

As amostras sinterizadas foram moídas em forma de pó para a realização da difração de raios-x no laboratório de caracterização estrutural da Universidade Federal de Itajubá. Para a realização das medidas foi utilizado um difratômetro de raios-x.

O experimento foi realizado com  $2\theta$  de 15° até 80°, passo de 0,02°min<sup>-1</sup> e tempo de contagem de 2s para as amostras sinterizadas a 800°C/6h e 1000°C/6h. Com o programa X'Pert HighScore Plus (Versão 2.0.1 Windows) foi possível fazer a identificação dos picos e das fases com base nos arquivos ICSD e o refinamento foi utilizado o programa Full Prof (Versão 3.0 Windows). No presente estudo, adotamos a análise Rietveld da estrutura, o formato do pico do difratograma padrão e das fases foram assumidos a função pseudo-Voigt e o background adotou-se um polinômio com função de grau 6. A qualidade dos refinamentos dos dados experimentais foram verificados com cada um com 10 ciclos usando os seguintes parâmetros: a qualidade do refinamento  $S$ , que devem tender a 1, através dos valores de discrepância Rietveld, ou seja, o fator do perfil ponderado  $R_{wp}$  e o fator esperado  $R_{exp}$ . Os parâmetros cristalográficos refinados foram: grau do polinômio, fator de escala, parâmetro de rede, parâmetros da largura e meia altura, posições atômicas e fator de ocupação atômica, refinados em modo de sequência.

#### 14.3.2. Caracterização magnética

As amostras sinterizadas foram moídas em forma de pó e foram pesadas com 0,05g para a caracterização magnética. As curvas de histerese foram obtidas através de um magnetômetro de amostra vibrante, modelo 7404, para campos magnéticos aplicados até  $\pm 20$ kG, situado no Laboratório de Ensaios Destrutivos e não Destrutivos da Universidade Federal de Itajubá.

O magnetômetro mede o momento magnético na amostra em emu em função de H em Gauss. Os resultados são fornecidos em arquivo de dados (.dat) que podem ser trabalhados no programa Microcal Origin 2015. Os resultados do momento magnético apresentam uma incerteza menor que 1%.

### 14.3.3. Caracterização termomagnética

A caracterização termomagnética do pó sinterizado foi realizado no Laboratório de Biomateriais da Universidade Federal de Itajubá através de um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo TGA-50, com um ímã acoplado para a identificação da temperatura de Curie. O experimento foi realizado com faixa de varredura desde a temperatura ambiente a 1000°C e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em ar atmosfera. A temperatura de Curie foi determinada pela curva de magnetização em função da temperatura através do efeito Hopkinson. Pela análise da derivada  $dM/dT$  temos indícios da  $T_c$  do material. Os resultados da magnetização apresentam uma incerteza menor que 1%.

### 14.3.4. Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram preparadas no laboratório de Materiais da Universidade Federal de Itajubá. Inicialmente, as amostras foram lixadas utilizando lixa de Carbetto de sílcio (SIC Paper) com malha #120 a malha #600 com lubrificação de água corrente. Após planificação da superfície com o lixamento, foram polidas com alumina para obtenção de uma superfície lisa, ou seja, com baixa rugosidade. Para a observação da microestrutura, as amostras foram atacadas termicamente à 70°C abaixo da temperatura de sinterização por 10min.

As amostras foram metalizadas com ouro para a análise da morfologia da microestrutura e dos cristalitos utilizando uma microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo EVO MA15.

A determinação da composição química das amostras foi realizado através de um Espectrômetro de Energia Dispersiva do laboratório de caracterização estrutural da Universidade Federal de Itajubá e a determinação do tamanho de grão foi realizado utilizando o programa ImageJ realizada em micrografia conforme a norma ASTM E 1382-97 [75]. A partir das imagens, fez-se a medida do diâmetro de Feret, que indica a distância entre duas retas paralelas que tangenciam o objeto, excluindo os grãos dispostos na borda da imagem.

As imagens foram analisadas atingindo a contagem média de 1000 grãos por amostra e a incerteza foi calculada através do limite de erro estatístico [76].

As imagens foram analisadas atingindo a contagem de mais de 1000 grãos e utilizou-se o seguinte algoritmo: filtro Find Edges; filtro Make Binary. Após o uso deste procedimento foram aplicadas as operações Dilate e Erode permitindo que o programa interprete cada grão como um objeto único.

#### 14.3.5. Medidas de densidade pelo princípio de imersão por Arquimedes

A densidade aparente das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de imersão utilizando o princípio de Arquimedes (norma ABNT-NBR 6620), utilizando uma balança eletrônica digital da marca Shimadzu, modelo AY220 com precisão de 0,0001g, capacidade máxima de pesagem da balança de 220g situado no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Itajubá.

#### 14.3.6. Medidas de resistividade

Antes da realização da caracterização elétrica DC, as amostras foram lixadas até #600. Começamos com uma lixa malha #220 (e desejamos um acabamento extremamente liso), continuamos com uma lixa malha #320, depois malha #400 e ainda malha #600.

As amostras sinterizadas foram caracterizadas através de um porta amostras com contatos com fios de platina e conectores BNC (Bayonet Neill-Concelman) situado na câmara de um forno tubular da marca Maitec, modelo FTR-1100, situado no laboratório de sensores e dispositivos da Universidade Federal de Itajubá.

A taxa de aquecimento de 2°C/min do forno foi controlada pelo programa *Flycon* da Marca *Flyever*. As medidas de resistividade em função da temperatura foram realizadas utilizando o método de dois pontos e sua aquisição de dados foi utilizado o programa *Labview*.

Conhecendo-se com precisão as dimensões do material, pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico DC aplicado [77].



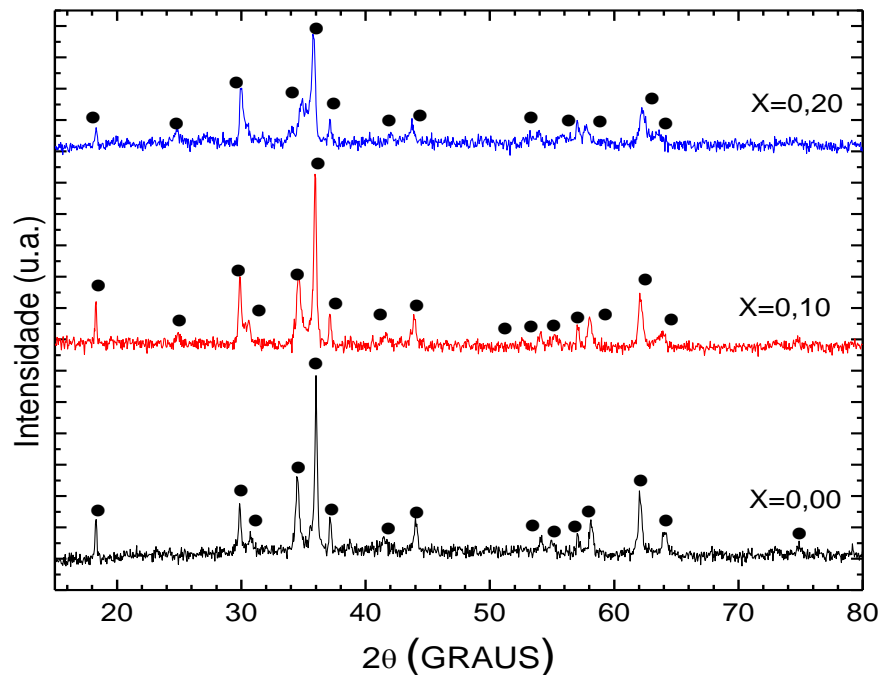
### 14.3.7. Medidas de impedância complexa e permissividade

Antes da caracterização por espectroscopia por impedância complexa, as amostras sinterizadas foram lixadas e polidas e caracterizadas no Laboratório de sensores e dispositivos da Universidade Federal de Itajubá. As amostras são colocadas em um porta-amostra entre dois eletrodos de ouro no formato sanduíche. As medidas de permissividade elétrica e caracterização por impedância das amostras foram realizados na faixa de frequência de 1Hz a 40MHz através de um equipamento da marca Novo Control Technologies, modelo Apha A high Performance Frequency Analyser.

## 15. Resultados e discussões

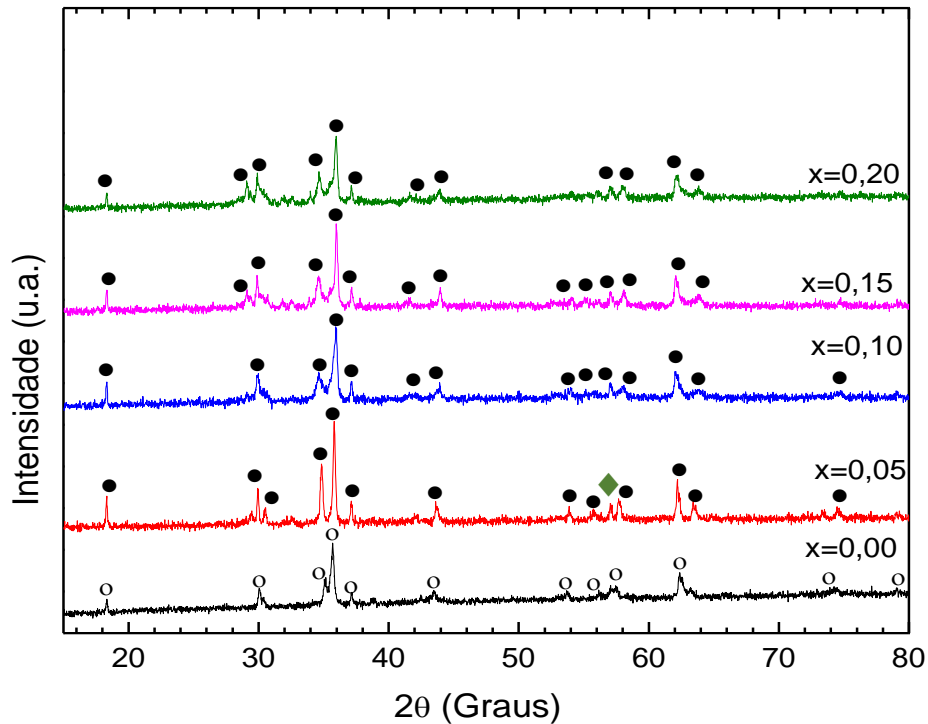
### 15.1 Discussões da caracterização por difração de raios x

As amostras foram caracterizadas por raios-x com estequiometria de  $x=0,00$  a  $x=1,00$  com passo de 0,10 para a identificação da composição estequiométrica com as fases do difratograma que compõem a estrutura do espinélio. Observou-se através dos difratogramas que a composição estequiométrica a ser investigada é de  $x=0,00$  a  $x=0,20$ . A Figura 27 mostra os difratogramas de raios x das amostras sinterizadas a  $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$  com diferentes estequiometrias de  $x=0,00$  a  $x=0,20$ . Através do refinamento dos difratogramas de  $x=0,00$  a  $x=0,20$  observou-se que as fases são formadas exclusivamente pela fase ferrita com estrutura de espinélio com simetria tetragonal (Ficha padrão JCPDF 96-901-1013). Essa transformação da estrutura cúbica para tetragonal no espinélio suspeita-se que as amostras estão sofrendo o efeito Jahn-Teller [38]. O cobre formou uma solução sólida com a ferrita de chumbo de acordo com a equação do estado sólido.



**Figura 27:** Difratogramas para a ferrita de  $\text{Pb}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  de  $x=0,00$  a  $x=0,20$ . (•) espinélio tetragonal.

A Figura 28 ilustra os difratogramas de raios-x das amostras sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$  com diferentes estequiometrias de  $x=0,00$  a  $x=0,20$ . Através do refinamento do difratograma observou-se para a ferrita com  $x=0,00$  que as fases são formadas exclusivamente pela fase ferrita com estrutura de espinélio cúbico (Ficha padrão JCPDS 01-077-0010) e para as amostras com  $x=0,05$  a  $x=0,20$  observou-se que as fases são formadas exclusivamente pela fase ferrita com estrutura de espinélio tetragonal (Ficha padrão JCPDS 34-0425) e também observou-se na amostra com  $x=0,05$  a formação de uma segunda fase da fase líquida de  $\text{PbO}$ . As amostras com  $x=0,10$  a  $x=0,20$  suspeita-se que estão sofrendo o efeito Jahn-Teller [38].



**Figura 28:** Difratogramas para a ferrita de  $Pb_xCu_{(1-x)}Fe_2O_4$  de  $x=0,00$  a  $x=0,20$ . (o) espinélio cúbico (●) espinélio tetragonal e (◆) PbO.

Através do refinamento da estrutura cristalina observou-se uma variação do parâmetro de rede nas amostras em função da percentagem de PbO para as amostras sinterizadas a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  e  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ , conforme apresentado nas Tabelas 1 e 2.

A convergência foi acompanhada por alguns índices calculados ao final de cada ciclo de refinamento e que forneceram um subsídio necessário sobre a estrutura. Esses índices são o  $R_{WP}$  e  $S$ . O indicador numérico  $R_{wp}$  é estatisticamente o mais significativo, pois o numerador é o resíduo a ser minimizado. Além disso, os baixos valores de  $S$  ( $<2$ ) são indicativos de uma boa precisão para os resultados obtidos de refinamento.  $R_{EXP}$  é o valor estatisticamente esperado para o  $R_{WP}$  e o valor de  $S$  apresentou-se para todos os refinamentos entre 1,00 a 1,14. Todos esses índices fornecem subsídios necessários para julgar a qualidade do refinamento.

A Tabela 1 observou-se um aumento do parâmetro de rede “ $a$ ” em função da percentagem de PbO atribuído ao tamanho do raio iônico do  $Pb^{2+}$  ( $1,19\text{Å}$ ) ser maior do que o raio iônico do  $Cu^{2+}$  ( $0,89\text{Å}$ ) [36].

**Tabela 1:** Parâmetros de rede para a estrutura do espinélio para amostras sinterizadas a 800°C/6h.

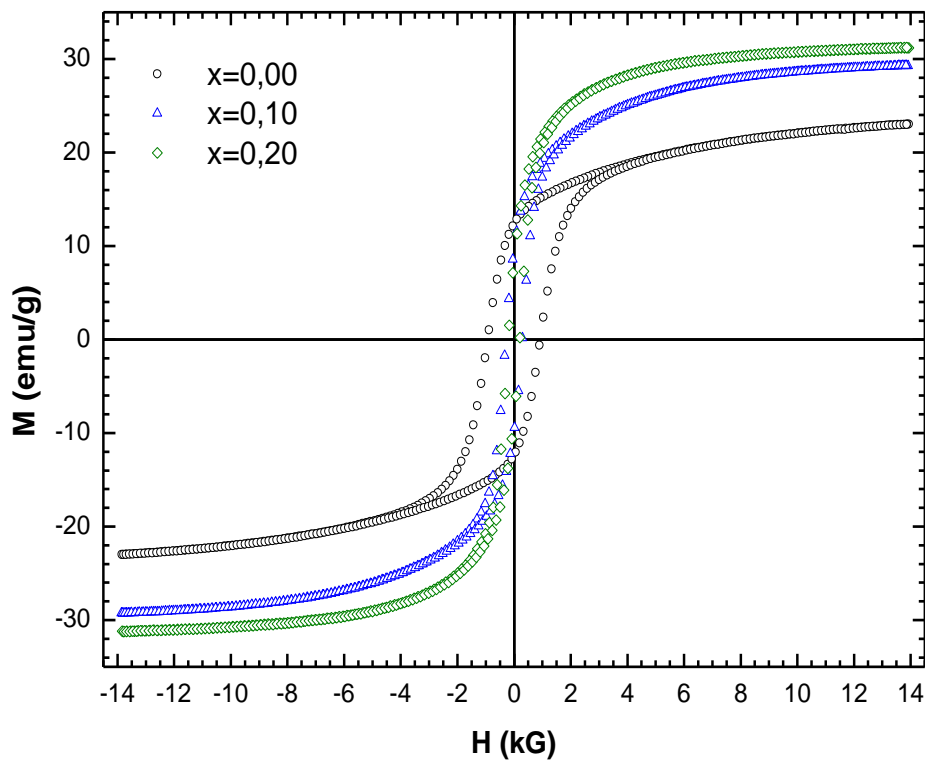
Amostras	a	C	Rwp	Rexp	Fator de Qualidade
x	(Å)	(Å)	(%)	(%)	(S)
0,00	5,81±0,01	8,70±0,01	2,98	2,76	1,07
0,10	5,82±0,01	8,69±0,01	3,94	3,91	1,00
0,20	5,85±0,01	8,58±0,01	3,82	3,51	1,10

**Tabela 2:** Parâmetros de rede para a estrutura do espinélio para amostras sinterizadas a 1000 °C/6h.

Amostras	a	C	Rwp	Rexp	Fator de Qualidade
x	(Å)	(Å)	(%)	(%)	(S)
0,00	8,41±0,01	8,41±0,01	3,71	3,23	1,14
0,05	5,87±0,01	8,63±0,01	3,43	3,41	1,00
0,05	5,89±0,01	4,77±0,01	3,43	3,41	1,00
0,10	5,87±0,01	8,63±0,01	3,60	3,57	1,00
0,15	5,84±0,01	8,68±0,01	3,76	3,57	1,05
0,20	5,82±0,01	8,63±0,01	3,72	3,69	1,00

## 15.2. Discussões da caracterização magnética

Os dados extraídos do magnetômetro de amostra vibrante estão em momento magnético total em (emu) e o campo magnético em (kG). A Figura 29 ilustra as curvas de histerese em função do campo aplicado a temperatura ambiente das amostras sinterizadas a 800°C/6h com  $x=0,00$  a  $x=0,20$ . As curvas de histerese das amostras possuem características de um material magnético mole, comportamento este, que foi atribuído devido aos valores menores que 1000G do  $H_c$  e área interna estreita.



**Figura 29:** Ciclo de histerese para as amostras sinterizadas a 800°C/6h.

A Tabela 3 apresenta os resultados da  $M_s$ ,  $H_c$ ,  $M_R$  para as amostras sinterizadas a 800°C/6h. Os resultados da  $M_s$  aumentaram de 23emu/g para a ferrita com  $x=0,00$  para 31,19emu/g para a ferrita com  $x=0,20$ .

Nas amostras com  $x=0,00$  a  $x=0,20$  suspeita-se que o aumento da  $M_s$  para a amostra sinterizada a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  possa ter ocorrido devido a dois fatores: (i) diminuição da porosidade intergranular (no contorno de grão) [78] e/ou (ii) aumento do tamanho médio de grão [59,60]. A ausência dos poros facilita o deslocamento reversível das paredes dos domínios na direção do campo magnético aplicado, contribuindo para o aumento da magnetização.

Segundo Kadam *et al.* [59] e Chaudhari *et al.* [60], a porosidade afeta o processo de magnetização, porque os poros trabalham como gerador de um campo de desmagnetização, necessitando de um campo magnético muito alto para movimentar as paredes dos domínios. A magnetização aumenta pela facilidade do deslocamento reversível da parede dos domínios, e, para ocorrer esse deslocamento é necessário que a energia do campo externo aplicado seja maior que a energia de fixação da parede.

Segundo Torquato *et al.* [6] o tamanho de grão também está relacionado com a  $M_s$ . Assim, quanto maior o tamanho de grão, menor será a área de contorno de grão e mais fácil será o deslocamento da parede de domínios; conseqüentemente, maior será a  $M_s$ .

Observa-se também que a  $M_R$  decresceu de  $12,33\text{emu/g}$  para a amostra com  $x=0,00$  para  $8,21\text{emu/g}$  para a amostra com  $x=0,20$ . A diminuição da  $M_R$  ocorreu devido a substituição do  $\text{Pb}^{2+}$  pelo  $\text{Cu}^{2+}$  [79,80].

Observa-se que o  $H_C$  decresceu de  $922,52\text{G}$  para a amostra com  $x=0,00$  para  $203,73\text{G}$  para a amostra com  $x=0,20$ . O decréscimo do  $H_C$  da amostra com  $x=0,00$  para  $x=0,20$  suspeita-se que tenha ocorrido aumento do tamanho de grão com o acréscimo de  $\text{PbO}$ . As amostras com  $x=0,10$  a  $x=0,20$  observa-se que não houve um decréscimo significativo no valor do  $H_C$ .

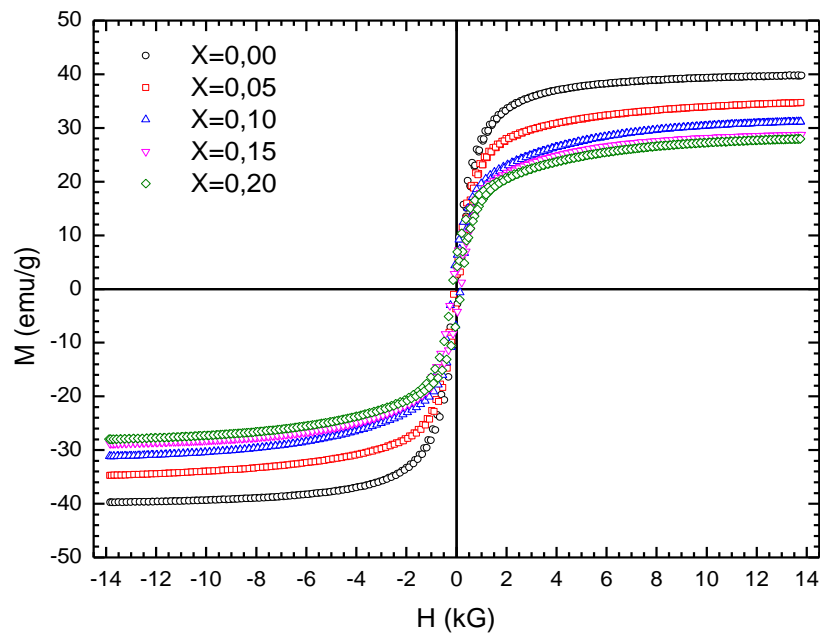
Comparando os resultados da  $M_s$  da tabela 3 com os resultados obtidos por Gaikwad *et al.* [1] observa-se que o valor da  $M_s$  de  $23,00\text{emu/g}$  para a amostra com  $x=0,00$  foi maior que a  $M_s$  de  $11,65\text{emu/g}$  para a amostra com  $x=0,00$  obtido por Gaikwad e o resultado do  $H_C$  de  $922,52\text{G}$  para a amostra com  $x=0,00$  na Tabela 3 esta proximo do resultado obtido do  $H_C$  de  $963,49\text{G}$  obtido por Gaikwad *et al.* [1].

**Tabela 3:** Valores da magnetização de saturação ( $M_S$ ), coercividade ( $H_C$ ), Magnetização Remanente ( $M_R$ ) e perda por histerese para amostras sinterizadas a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$ .

Amostras	$M_S$	$H_C$	$M_R$	$M_R/M_S$
x	(emu/g)	(G)	(emu/g)	
0,00	23,00	922,52	12,33	0,53
0,10	29,23	289,77	9,75	0,33
0,20	31,19	203,73	8,21	0,26

A Figura 30 mostra as curvas de histerese em função do campo aplicado a temperatura ambiente das amostras sinterizada a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$  com  $x=0,00$  a  $x=0,20$ .

As curvas possuem características de um material magnético mole, comportamento este, que foi atribuído devido aos valores menores que  $1000\text{G}$  do  $H_C$  e área interna estreita.



**Figura 30:** Ciclo de histerese para as amostras sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ .

A Tabela 4 mostra os resultados da  $M_S$ ,  $H_C$  e  $M_R$  para as amostras sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ . Observa-se que  $M_S$  decresceu de  $39,73\text{emu/g}$  para a amostra com  $x=0,00$  para  $34,70\text{emu/g}$  para a amostra com  $x=0,20$  e a  $M_R$  decresceu de  $6,44\text{emu/g}$  para a ferrita com  $x=0,00$  para  $4,60\text{emu/g}$  para a ferrita com estequiometria  $x=0,20$ .

Suspeita-se que o decréscimo da  $M_s$  e  $M_R$  com o acréscimo de PbO ocorreu devido ao aumento da porosidade e a substituição do  $Pb^{2+}$  pelo  $Cu^{2+}$  [79,80].

A Tabela 4 observa-se também que  $H_C$  aumentou de 74,31G para a amostra com  $x=0,00$  para 181,91G na amostra com  $x=0,20$ . De acordo com a teoria de Stoner–Wohlfarth, o  $H_C$  dos materiais magnéticos está relacionado com a constante anisotrópica magneto-cristalina e a  $M_s$  [5]. A tabela 4 observa-se que a  $M_s$  diminuiu e o  $H_C$  aumentou com a concentração de chumbo. Quando dopamos um material, a anisotropia magneto-cristalina é afetada e conseqüentemente pode aumentar seu campo coercivo [5].

**Tabela 4:** Magnetização de saturação ( $M_s$ ), coercividade ( $H_C$ ), Magnetização Remanente ( $M_R$ ) e perda por histerese para amostras sinterizadas a 1000°C/6h.

Amostras	$M_s$	$H_C$	$M_R$	$M_R/M_s$
x	(emu/g)	(G)	(emu/g)	
0,00	39,73	74,31	6,04	0,15
0,05	34,70	112,14	5,97	0,17
0,10	31,13	142,68	5,76	0,18
0,15	28,75	165,94	5,26	0,18
0,20	27,99	181,91	4,60	0,16

Comparando os resultados do  $H_C$  das amostras sinterizadas a 800°C/6h com as amostras sinterizadas a 1000°C/6h observa-se um decréscimo do  $H_C$  de 922,52G para a ferrita com  $x=0,00$  sinterizada a 800°C/6h para 74,31G para a ferrita com  $x=0,00$  sinterizada 1000°C/6h. Houve também um decréscimo do  $H_C$  de 289,77G para a amostra com  $x=0,10$  sinterizada a 800°C/6h para 142,68G para amostra com  $x=0,10$  sinterizada 1000°C/6h e 203,73G para a amostra com  $x=0,20$  sinterizada a 800°C/6h para 181,91G a ferrita com  $x=0,20$  sinterizada a 1000°C/6h. Este decréscimo ocorreu devido ao aumento no tamanho de grão das amostras sinterizadas a 800°C/6h para as amostras sinterizadas a 1000°C/6h. Sabe-se que os grãos crescem com o acréscimo da temperatura de sinterização, e grãos maiores tendem a consistir um maior número de paredes de domínios. A magnetização causado pelo movimento da parede de domínio requer menos energia do que a exigida pela rotação de domínio.



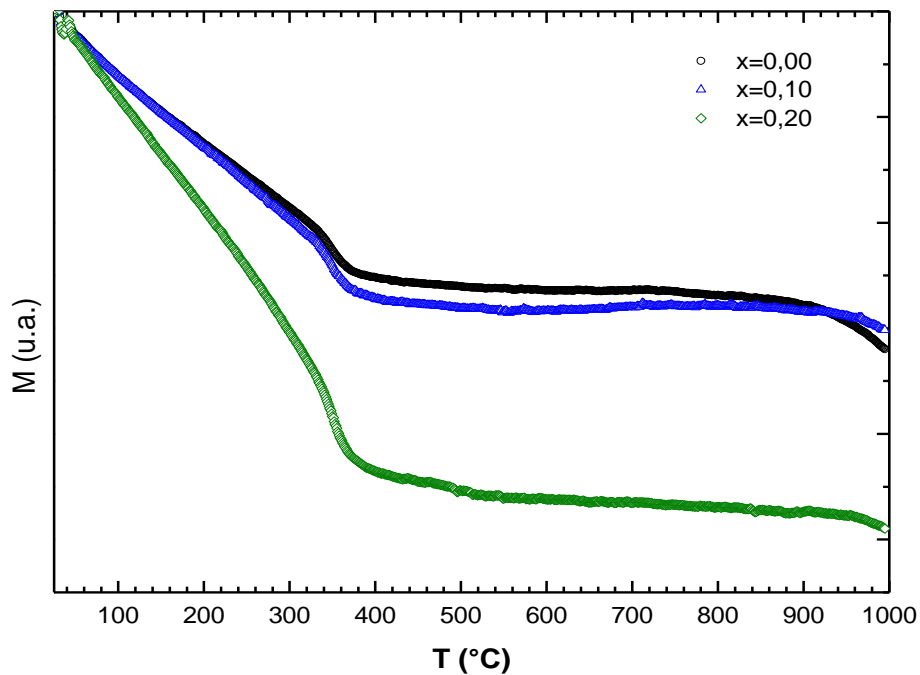
À medida que o número de paredes aumentam com o tamanho de grãos, a contribuição do movimento da parede de magnetização é maior do que o domínio de rotação. Portanto, as amostras com grãos maiores deverão ter uma coercividade baixa.

Comparando os resultados da  $M_S$  das amostras sinterizadas a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  com as amostras sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$  observa-se um aumento da  $M_S$  de  $23,00\text{emu/g}$  para a ferrita com  $x=0,00$  sinterizada a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  para  $39,73\text{emu/g}$  para a amostra com  $x=0,00$  sinterizada a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$  e de  $29,23\text{emu/g}$  para a amostra com estequiometria  $x=0,10$  sinterizada a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  para  $31,13\text{emu/g}$  para a amostra com  $x=0,10$  sinterizada a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ . Suspeita-se que o aumento da  $M_S$  para as amostras sinterizadas a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  para as amostras sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$  ocorreu devido ao aumento do tamanho de grão com o aumento da temperatura de sinterização. Segundo Torquato *et. al.* [6] a  $M_S$  aumenta pela facilidade do deslocamento reversível da parede dos domínios, e, para ocorrer esse deslocamento é necessário que a energia do campo externo aplicado seja maior que a energia de fixação da parede. Assim, quanto maior o tamanho médio dos grãos, menor será a área de contorno de grão e mais fácil será o deslocamento da parede de domínios; conseqüentemente, maior será a magnetização. Então, a magnetização apresenta uma dependência direta com o tamanho médio dos grãos. Entretanto, observa-se um decréscimo no resultado da  $M_S$  de  $31,19\text{emu/g}$  para a amostra com  $x=0,20$  sinterizada a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  para  $27,99\text{emu/g}$  para a amostra com  $x=0,20$  de sinterizada a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ . Suspeita-se que o decréscimo da  $M_S$  para a amostra com  $x=0,20$  ocorreu devido a substituição do  $\text{Pb}^{2+}$  pelo  $\text{Cu}^2$  [5].

### 15.3. Discussões da análise termomagnética

A Figura 31 ilustra as curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra com  $x=0,00$  a  $x=0,20$  sinterizadas a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  para a identificação da temperatura de Curie. Inicialmente, aplica-se um campo magnético externo na amostra, gerando assim a leitura da sua massa. A massa da amostra é ajustada para uma perda de massa máxima e a temperatura é aumentada para  $1000^\circ\text{C}$  [81]. Uma vez que o valor máximo da massa é definido como a magnetização máxima e a perda de massa pode ser relacionado com a alteração da magnetização com a temperatura [81].

A temperatura Curie do sistema pode ser identificada pelo ponto do cruzamento por uma tangente de uma linha traçada a partir da taxa inicial de mudança de magnetização a baixa temperatura e por outra tangente de uma linha a uma temperatura elevada ou pela derivada da curva de magnetização [82].



**Figura 31:** Curvas de magnetização em função temperatura para as amostras sinterizadas a 800°C/6h.

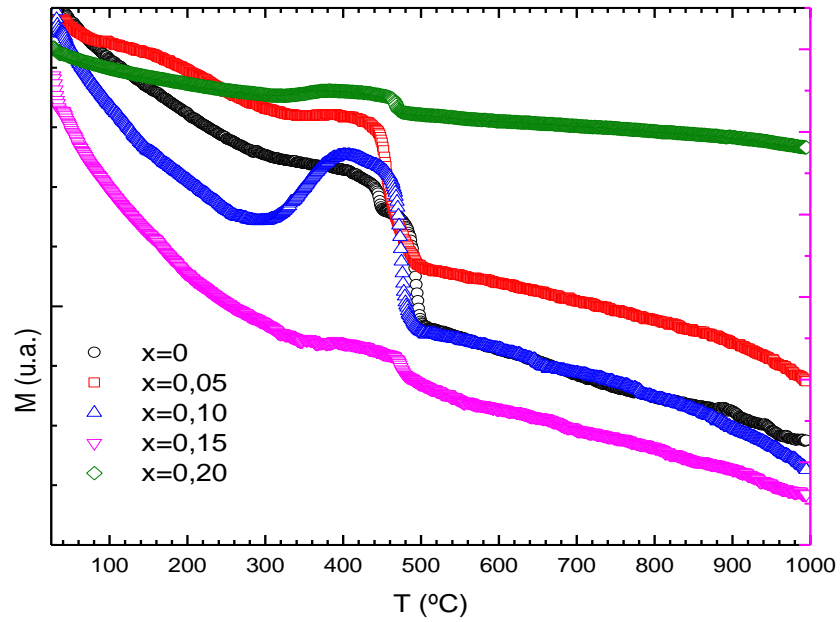
A Tabela 5 mostra que a temperatura de Curie nesses materiais decresceram de 348,53°C na amostra com  $x=0,00$  para 347,00°C na amostra com  $x=0,20$ . A temperatura de Curie diminuiu em função da percentagem de PbO devido a substituição do  $Pb^{2+}$  por  $Cu^{2+}$ . Mazen [83] investigou a temperatura de Curie para a ferrita com  $x=0,00$  e identificou um valor de 396°C.

A diminuição da temperatura de Curie com a concentração é visualizada em alguns trabalhos com ferritas de lítio e zinco [84], níquel e cádmio [85], cobalto e cádmio [86] e lítio e cádmio [87].

**Tabela 5:** Temperatura de Curie para amostras sinterizadas a 800°C/6h.

Amostras	T <sub>C</sub>
X	(°C)
0,00	348,53
0,10	348,48
0,20	347,00

A Figura 32 ilustra as curvas de magnetização em função da temperatura para as amostras de  $x=0,00$  a  $x=0,20$  sinterizadas a 1000°C/6h na presença de um campo magnético. A medida que as amostras são aquecidas na presença de um campo magnético verifica-se em uma faixa de temperatura uma perda de magnetização acentuada, denominado de efeito Hopkinson. O efeito Hopkinson caracteriza-se por um pico na curva magnetização em função da temperatura próximo a Temperatura de Curie, e é baseado no movimento das paredes de domínio. Durante o aquecimento, a mobilidade das paredes de domínio aumenta muito na proximidade da temperatura de Curie aumentando a componente da magnetização na direção do campo externo [54]. Para a amostra com  $x=0,00$  observa-se dois comportamentos distintos: (i) a temperatura de 447°C há indícios de transformação de fase da estrutura cúbica para tetragonal devido a distorção Jahn-Teller [88]. Segundo Balagurov et al. [88] a transição estrutural da fase cúbica para a fase tetragonal na amostra com  $x=0,00$  ocorre em temperatura aproximada de 440°C e (ii) a temperatura de 493°C suspeita-se da temperatura de Curie. Akhter et al. [89] investigou a ferrita com  $x=0,00$  e identificou um valor da temperatura de Curie de aproximadamente 470°C.



**Figura 32:** Curvas de magnetização vs temperatura para as amostras sinterizadas a 1000°C/6h.

A Tabela 6 mostra que a temperatura de Curie das amostras diminuíram de 493°C na ferrita com  $x=0,00$  para 469°C na ferrita com  $x=0,20$ . A temperatura de Curie diminuiu com o acréscimo de PbO devido a substituição do  $Pb^{2+}$  por  $Cu^{2+}$ .

**Tabela 6:** Temperatura de Curie para amostras sinterizadas a 1000°C/ 6h.

Amostras	$T_c$
x	(°C)
0,00	493
0,05	480
0,10	474
0,15	473
0,20	469

Comparando os resultados da temperatura de Curie das amostras sinterizadas com o aumento da temperatura de sinterização, observa-se um aumento da temperatura de Curie de 348,53°C na ferrita com  $x=0,00$  sinterizada a 800°C/6h para 493°C na ferrita com  $x=0,00$  sinterizada a 1000°C/6h. Houve também um aumento de 348,48°C na ferrita com  $x=0,10$  sinterizada a 800°C/6h para 474°C na ferrita com  $x=0,10$  sinterizada a 1000°C/6h e 347°C para a ferrita com  $x=0,20$  sinterizada a 800°C/6h para 469°C na ferrita com  $x=0,20$  sinterizada a 1000°C/6h. Segundo Kader *et al.* [90] a baixa temperatura de sinterização, as dimensões dos grãos são pequenos e seu acoplamento magnético é muito fraco. Com o aumento da temperatura de sinterização o acoplamento magnético aumenta refletindo no aumento da temperatura de Curie.

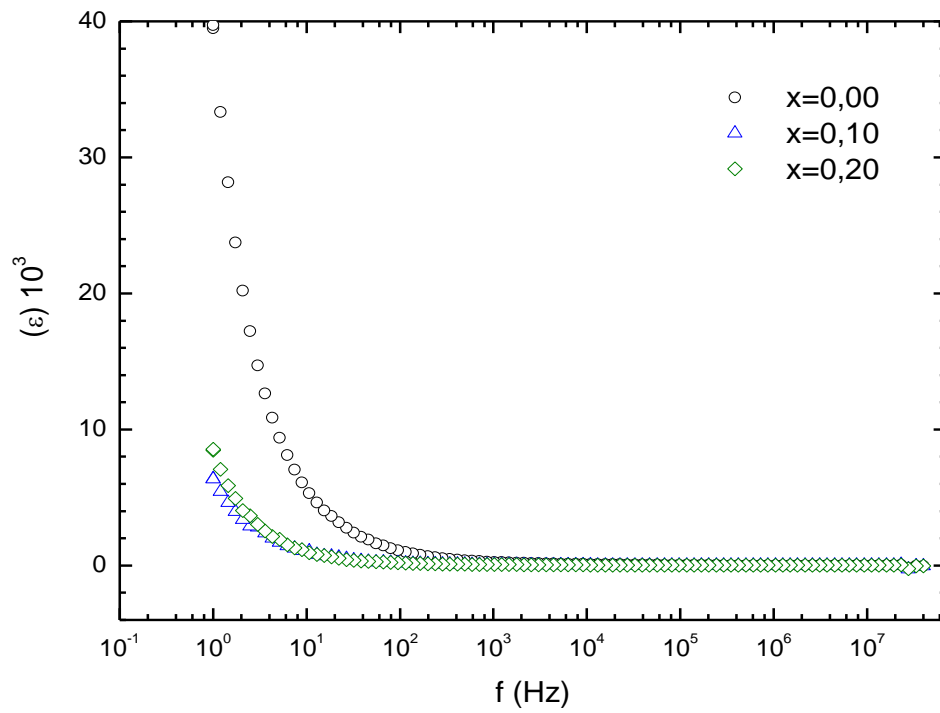
## 15.4. Discussões da caracterização elétrica

### 15.4.1. Permissividade elétrica

As Figuras 33 e 34 ilustram a variação da permissividade elétrica em função da frequência para a amostra com  $x=0,00$  a  $x=0,20$  sinterizadas a 800°C e 1000°C/6h.

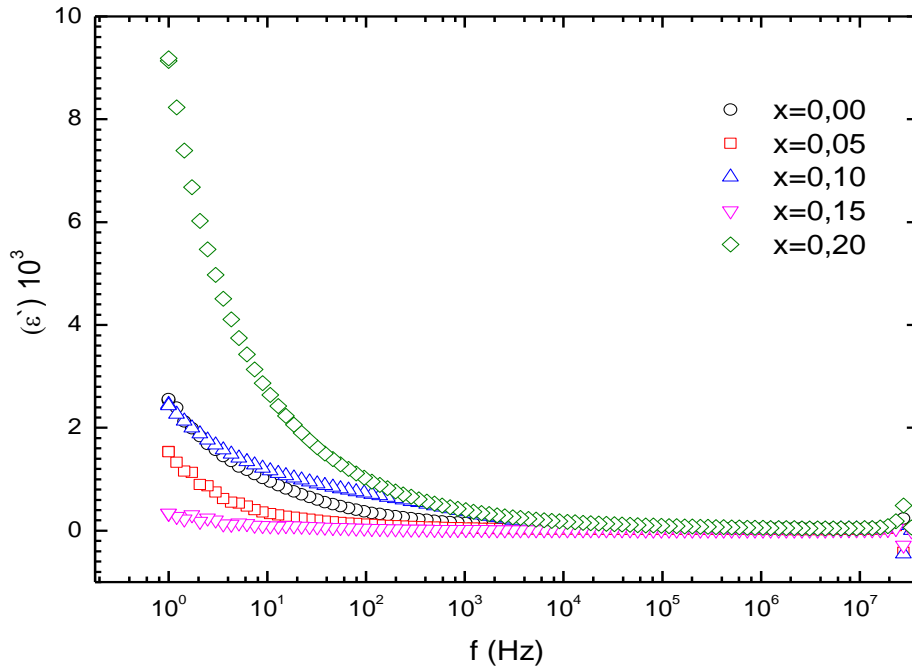
Observa-se que o valor da permissividade elétrica é muito maior a baixas frequências e decresce com o aumento da frequência, permanecendo constante a altas frequências para todas as amostras. O decréscimo da permissividade elétrica com aumento de frequência, é explicado no modelo de Koops, no qual assume que as ferritas são compostas de grãos muito condutores separados por uma camada resistiva entre os contornos do grão. O alto valor da permissividade a baixa frequência está relacionado com o contorno de grão e a alta frequência, a permissividade é resultado dos grãos que têm um pequeno valor de permissividade [91,92]. Um portador de carga em um dielétrico leva um tempo finito para alinhar seus dipolos paralelamente a um campo elétrico alternado. Quando a frequência aumenta, em um determinado ponto os portadores de carga não pode manter-se com o campo alternado e conseqüentemente resulta em uma redução da permissividade do material até tornar-se constante. [93].

A Figura 33 mostra que o aumento da concentração de PbO promove uma diminuição da permissividade dielétrica de  $40 \times 10^3$  na amostra com  $x=0,00$  para  $8,55 \times 10^3$  na amostra com  $x=0,20$ . Segundo Ullah *et al.* [5], a diminuição da permissividade ocorreu devido a substituição de  $Pb^{2+}$  pelo  $Cu^{2+}$ .



**Figura 33:** Variação da permissividade com a frequência de  $x=0,00$  a  $x=0,20$  sinterizadas a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$ .

A Figura 34 ilustra a Variação da permissividade ( $\epsilon'$ ) com a frequência de  $x=0,00$  a  $x=0,20$  sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ .



**Figura 34:** Variação da permissividade ( $\epsilon'$ ) com a frequência de  $x=0,00$  a  $x=0,20$  sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ .

Comparando os resultados da permissividade das amostras sinterizadas a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  com as amostras sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$  observa-se uma diminuição da permissividade dielétrica de  $40 \times 10^3$  na amostra com  $x=0,00$  sinterizada a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  para  $2,55 \times 10^3$  na amostra com  $x=0,00$  sinterizada a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ . Entretanto observou-se um aumento da permissividade de  $2,43 \times 10^3$  na amostra com estequiometria  $x=0,10$  sinterizada a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  para  $6,36 \times 10^3$  na amostra com  $x=0,10$  sinterizada a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$  e  $8,55 \times 10^3$  na amostra com  $x=0,20$  sinterizada a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$  para  $9,18 \times 10^3$  na amostra com  $x=0,20$  sinterizada a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ .

Segundo Choudhury *et al.* [94] o aumento do valor da permissividade elétrica com o aumento da temperatura de sinterização ocorre devido a redução parcial de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  durante o processo de sinterização.

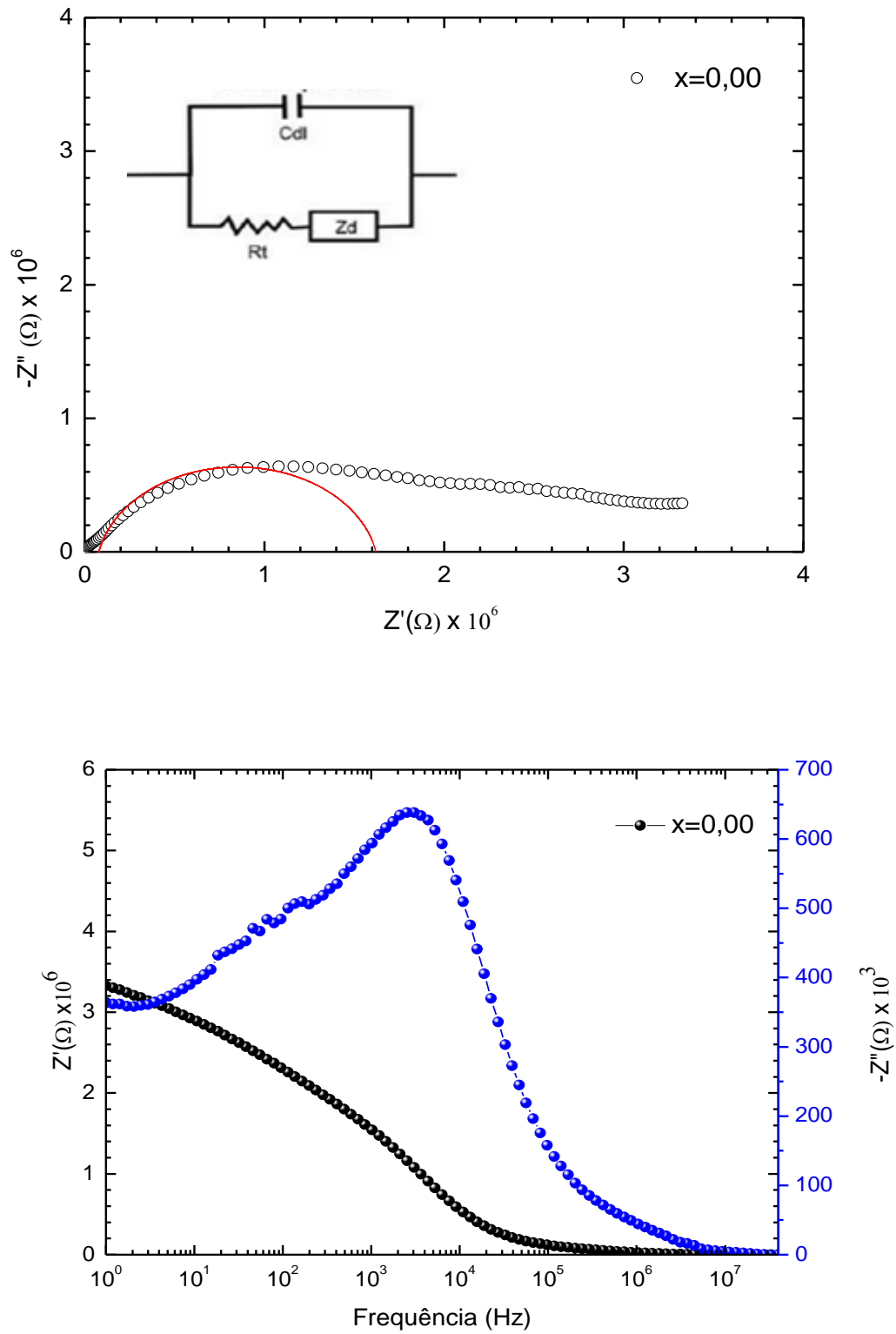
### 15.4.2. Impedância Complexa

As Figuras 35 a 37 mostram os dados experimentais plotados da impedância do componente imaginário  $-Z''$  em função do componente real  $Z'$  com seu ajuste teórico. Os pontos no diagrama representam os dados experimentais, enquanto a linha contínua representa o ajuste. Pode-se verificar a influência dos efeitos dos grãos e contorno de grão nas propriedades dielétricas das amostras sinterizadas a  $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ . Os espectros de impedância, na faixa de frequência aplicada, permitem a observação dos componentes resistivos por meio dos semicírculos de alta e média frequência, sendo o semicírculo de alta frequência referente a resistividade do grão e o semicírculo de média frequência referente a resistividade do contorno de grão. Em baixa frequência as propriedades estão relacionadas ao eletrodo e não serão abordadas neste trabalho. Todos os diagramas de impedância para amostras sinterizadas a  $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$  apresentaram forma característica consistido de um semicírculo, que são atribuídos à resistividade dos grãos. O circuito equivalente utilizado para o ajuste dos dados foi composto por um único circuito RC em paralelo, em série com uma impedância de Warburg  $Z_d$ .

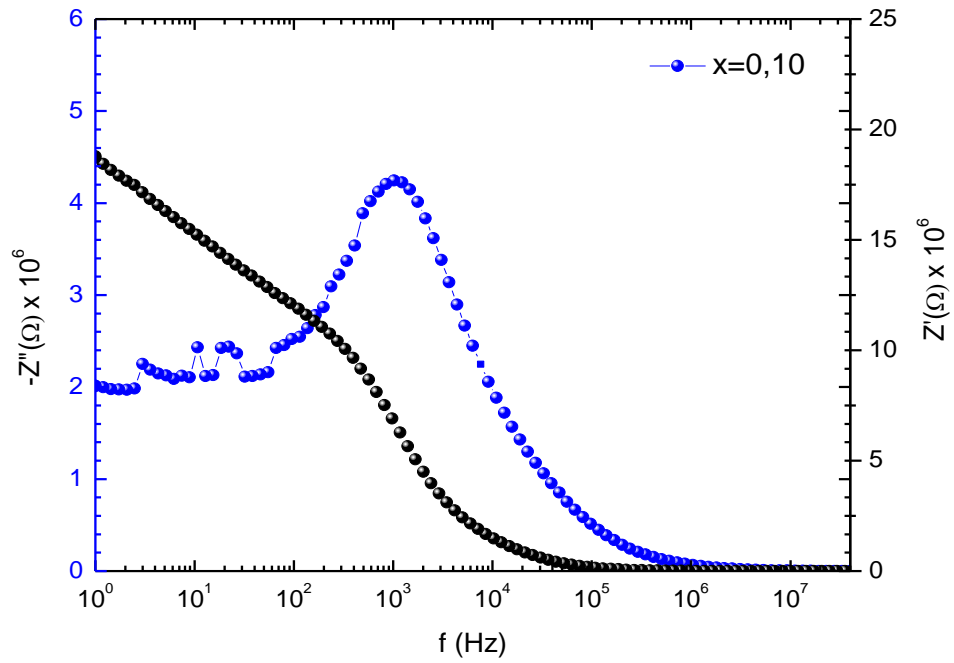
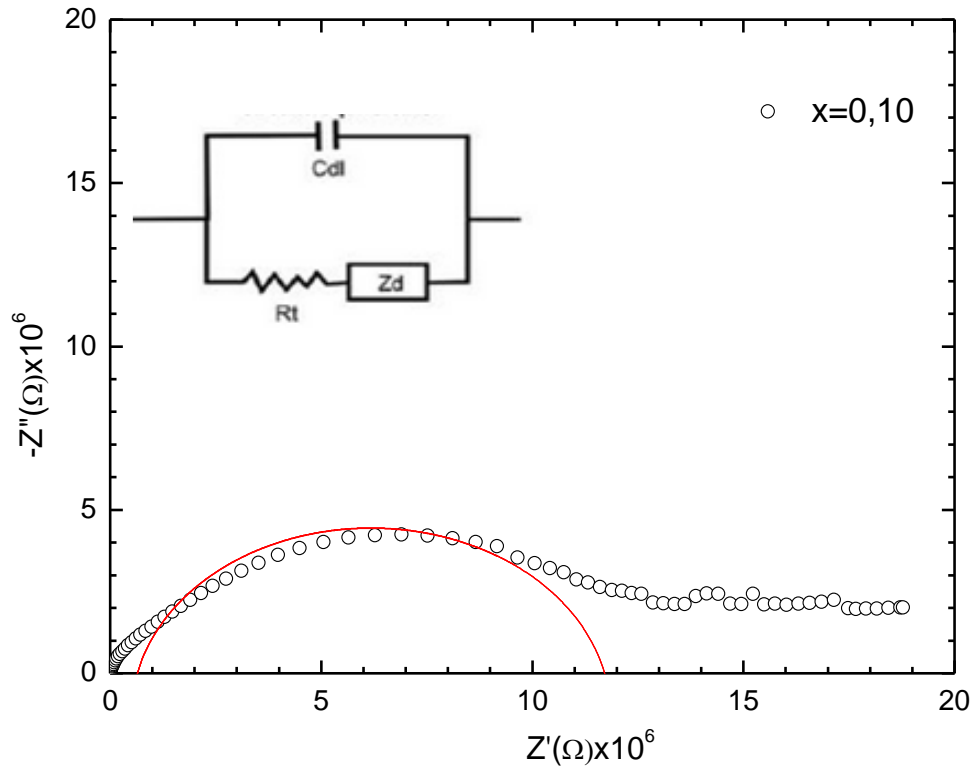
As Figuras 35 a 37 ilustram os dados experimentais da curva de  $-Z''$  e da curva de  $Z'$  em função da frequência. Nas Figuras 35 a 37 observa-se que a medida que aumenta a concentração de PbO ocorre o aumento de elétrons para a banda de condução na impedância do componente  $-Z''$  a baixa frequência. Nas Figuras 35 a 37 observa-se a diminuição da impedância do componente  $Z'$  em função do aumento da frequência, sendo que este comportamento favorece o aumento da condutividade do material.

Nas Figuras 35 a 37 mostram que as curvas de  $-Z''$  apresentam picos relaxação dielétrica em baixa frequência e o valor de  $-Z''$  tende a zero. De modo diferente do formalismo do módulo elétrico, a impedância imaginária está associada a processos de armazenamento de energia, consequentemente altos valores de  $-Z''$  indicam baixos valores de capacitância, ou menor tendência ao armazenamento de carga. A análise dos diagramas das Figuras 35 a 37 mostra também que os picos em  $-Z''$  deslocam para menores frequências à medida que aumenta a concentração de PbO.

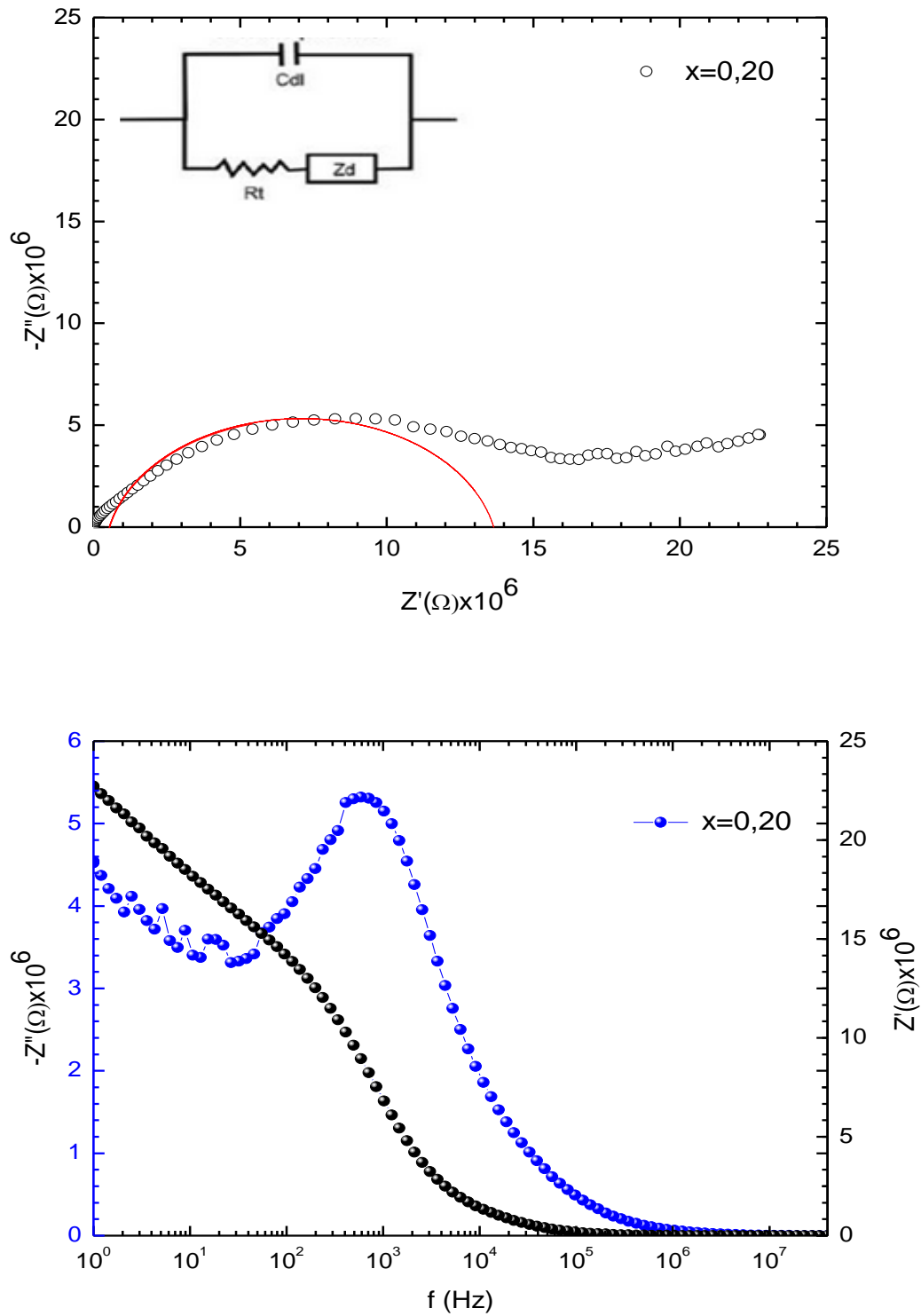




**Figura 35:** Diagrama Cole Cole,  $Z''$  e  $Z'$  com a frequência para a amostra com  $x=0,00$  sinterizada a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$ .



**Figura 36:** Diagrama Cole Cole,  $Z''$  e  $Z'$  com a frequência para a amostra com  $x=0,10$  sinterizada a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$ .



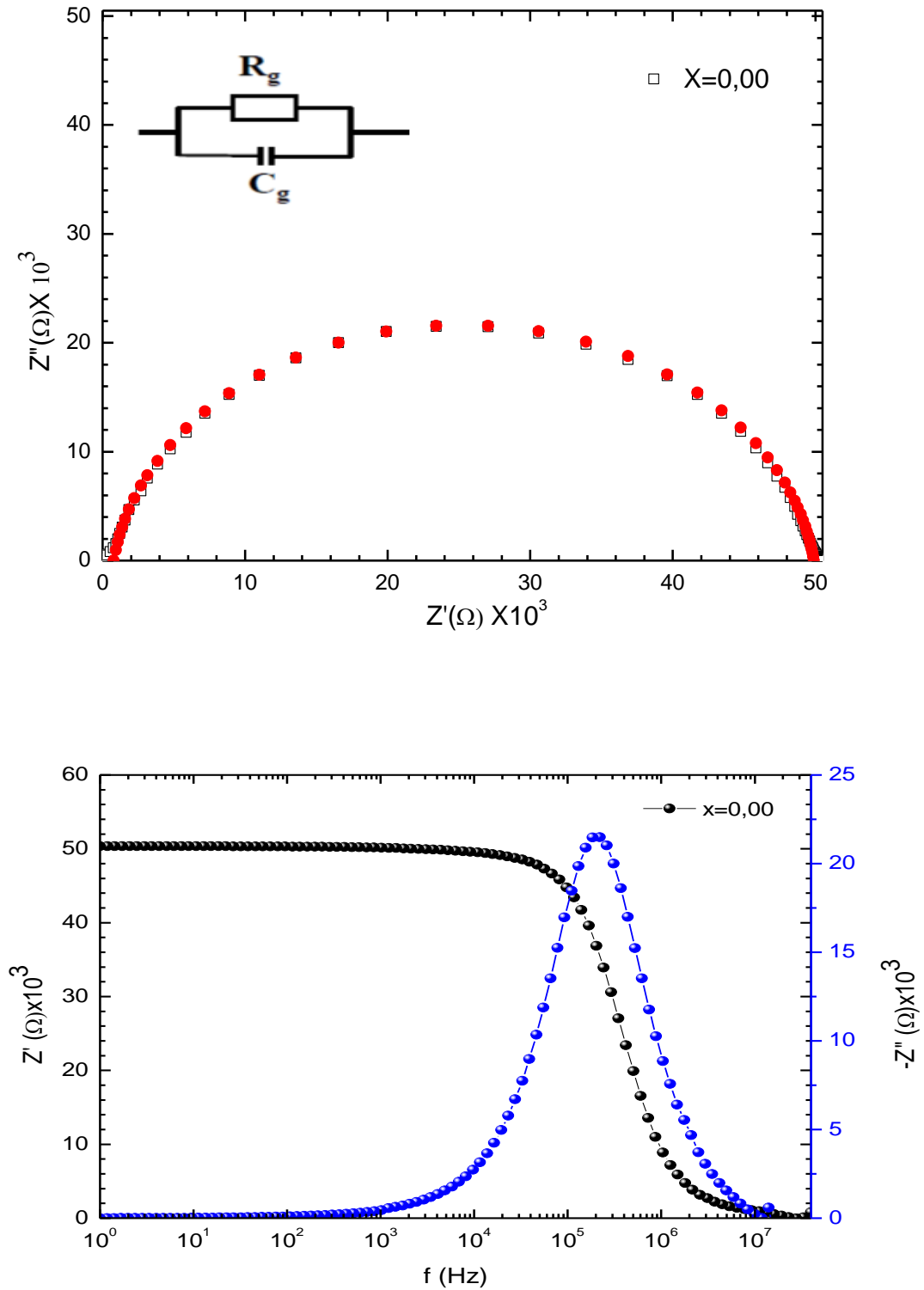
**Figura 37:** Diagrama Cole Cole,  $Z''$  e  $Z'$  com a frequência para a amostra com  $x=0,20$  sinterizada a  $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .

A partir dos dados experimentais plotados no diagrama de impedância das Figuras 38 a 42 pode-se verificar a influência dos efeitos dos grãos e do contorno de grão nas propriedades dielétricas nas amostras sinterizadas a 1000°C/6h. Este fato, geralmente resulta na presença de dois semicírculos separados no gráfico da impedância do componente  $Z'$  em função do componente  $-Z''$ , onde um representa o efeito dos grãos em altas frequências, enquanto o outro representa o efeito do contorno de grão em baixa frequências. Este tipo de comportamento elétrico pode ser explicado através do circuito equivalente RC que consiste na combinação paralela de circuitos RC conectados em série. Estes semicírculos iniciam a partir da origem, indicando que não há  $R_s$  ligada ao circuito equivalente RC.

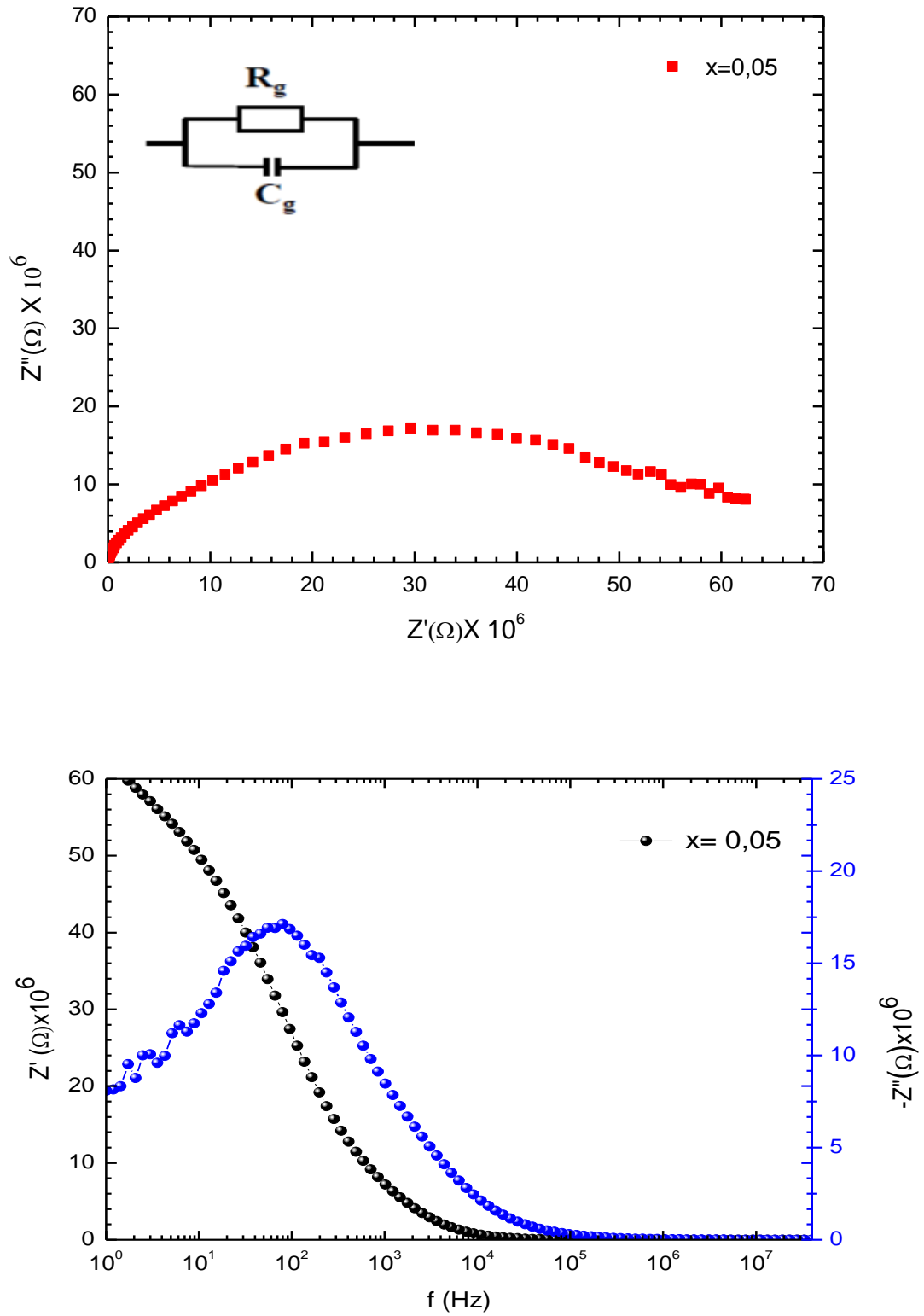
Para a amostra com  $x=0,00$  a  $x=0,20$  sinterizadas a 1000°C/6h apresentam apenas um semicírculo, mostrando que na região de alta frequência, representa a contribuição do grão, exceto a amostra com  $x=0,10$  e  $x=0,15$ . Para a amostra com  $x=0,10$  e  $x=0,15$  observa-se um semicírculo de alta frequência, atribuído aos efeitos capacitivos e resistivos dos grãos e um semicírculo de baixa frequência devido ao bloqueio dos portadores efeito do contorno de grão.

Os efeitos de polarização de eletrodo que apareceram apenas na região de baixas frequências não foram considerados neste estudo. Cada um desses semicírculos estão associados com a resposta elétrica de uma região nas amostras. Isto indica que as propriedades dielétricas das amostras estão relacionadas com as contribuições da condutividade, do grão e contorno de grão implícitos na curva de impedância. Os diagramas apresentam um único semicírculo descentralizado. O grau de separação ou definição das contribuições de grão e contorno de grão, sobre o diagrama de impedância, está relacionado com a frequência de relaxação ou valor mais frequente para frequência de relaxação  $f$ , definida como:  $f = 1/(2\pi RC)$ .

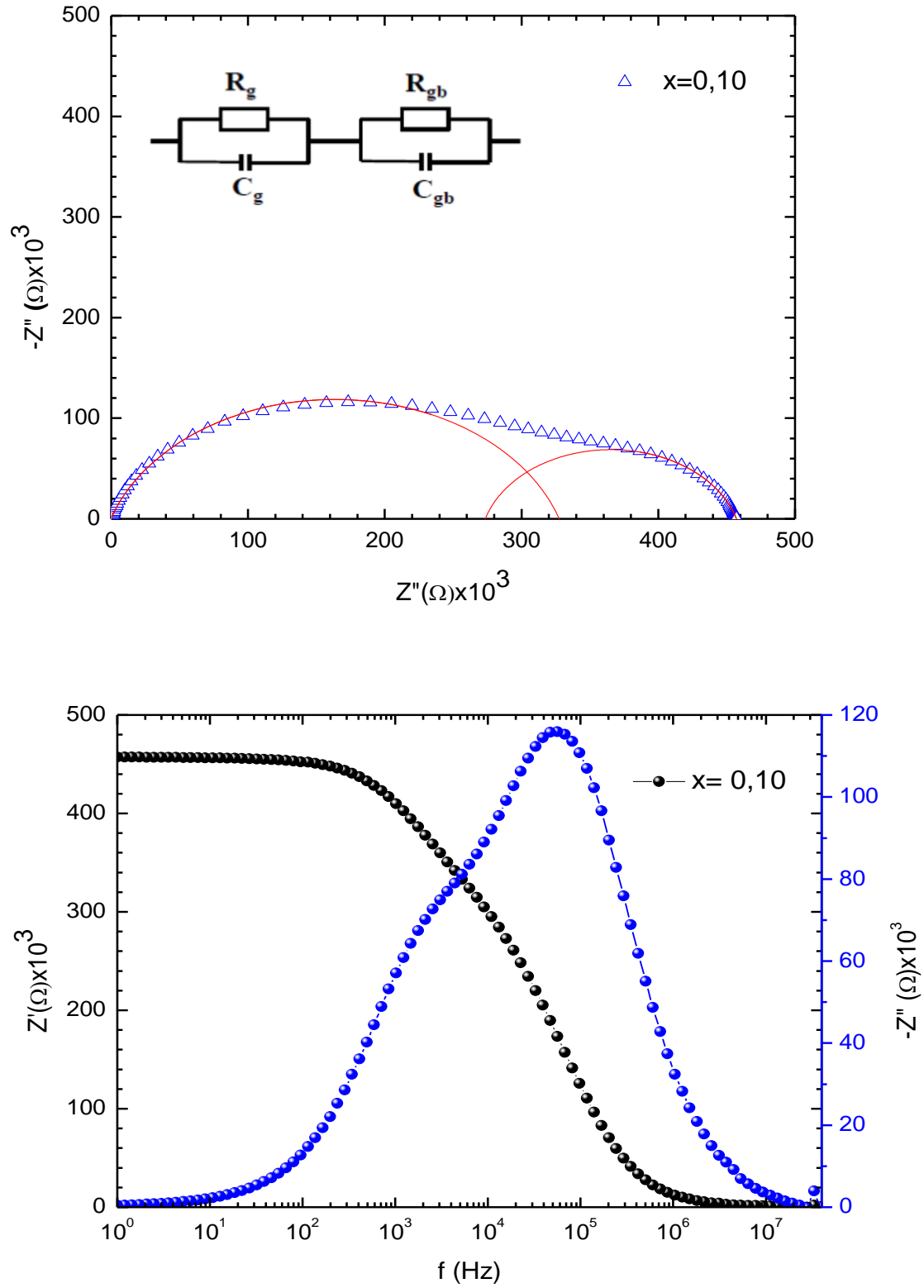
As Figuras 38 a 42 mostram os dados experimentais da curva de impedância  $-Z''$  e da curva de impedância  $Z'$  em função da frequência. Nas Figuras 38 a 42 observa-se que a amostra com  $x=0,05$ ;  $x=0,15$  e  $x=0,20$  possui elétrons para a banda de condução na impedância do componente  $-Z''$  a baixa frequência. Nota-se a diminuição da impedância do componente  $Z'$  em função do aumento da frequência, sendo que este comportamento favorece o aumento da condutividade do material. Nas Figuras 38 a 42 indicam que as curvas de impedância  $-Z''$  apresentam picos em baixa frequência e o valor de  $-Z''$  tende a zero.



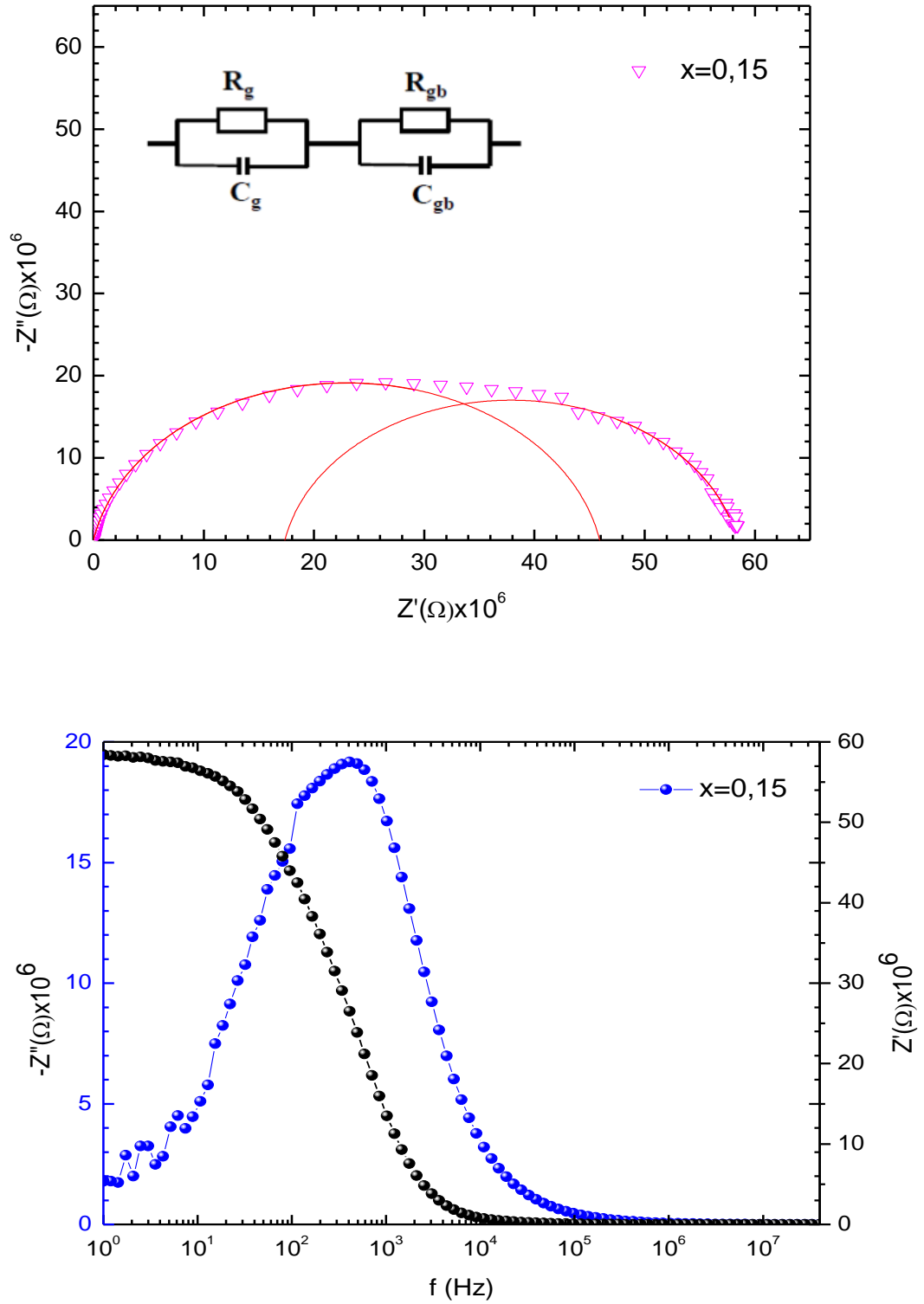
**Figura 38:** Diagrama Cole Cole,  $Z''$  e  $Z'$  com a frequência para a amostra com  $x=0,00$  sinterizada a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ .



**Figura 39:** Diagrama Cole Cole,  $Z''$  e  $Z'$  com a frequência para a amostra com  $x=0,05$  sinterizada a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$

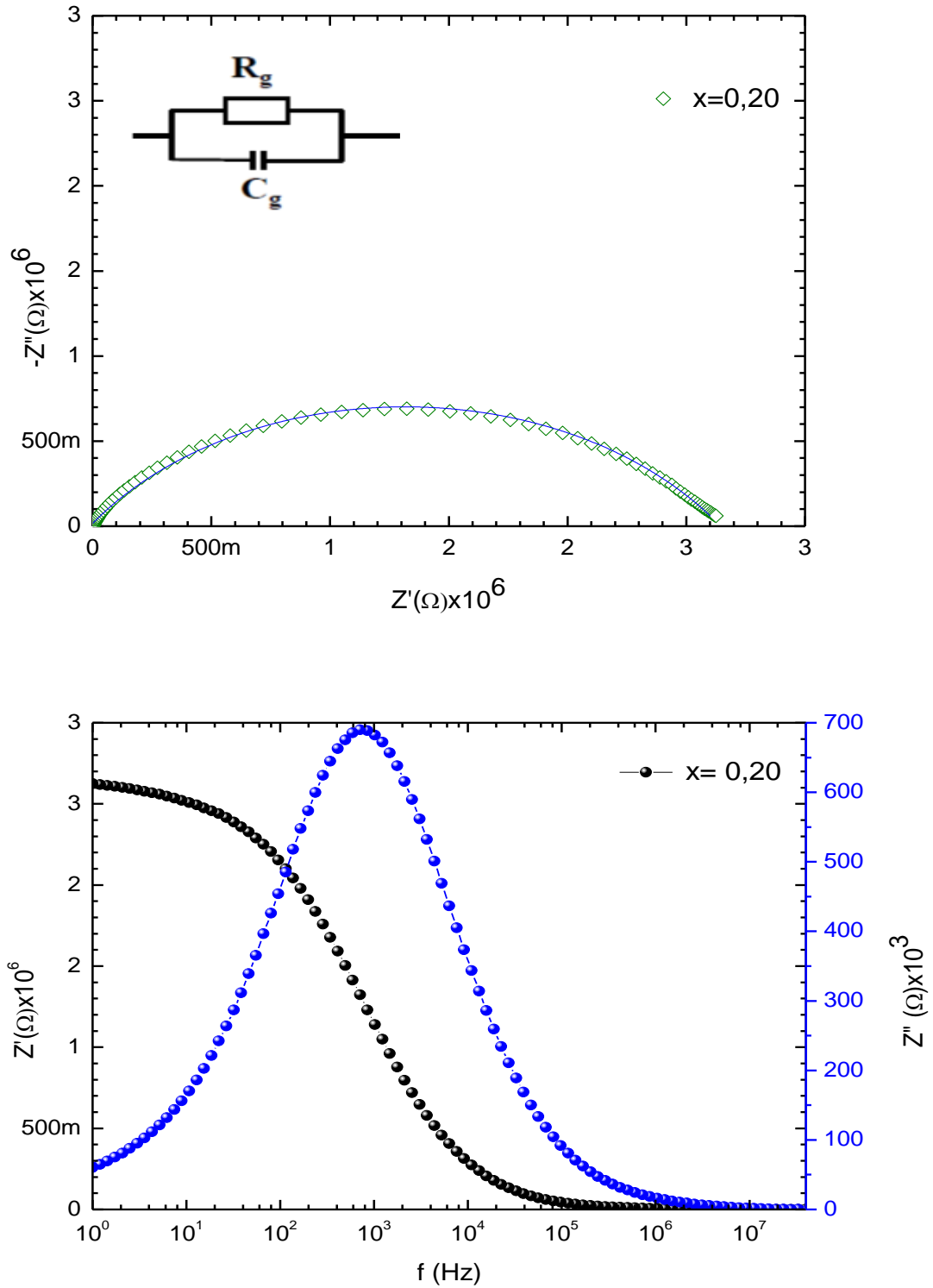


**Figura 40:** Diagrama Cole Cole,  $Z''$  e  $Z'$  com a frequência para a amostra com  $x=0,10$  sinterizada a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ .



**Figura 41:** Diagrama Cole Cole,  $Z''$  e  $Z'$  com a frequência para a amostra com  $x=0,15$  sinterizada a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ .





**Figura 42:** Diagrama Cole Cole,  $Z''$  e  $Z'$  com a frequência para a amostra com  $x=0,20$  sinterizada a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ .

Para tanto os parâmetros, R, X<sub>o</sub> e W foram identificados através do ajuste nos semicírculos no gráfico da impedância do componente Z' em função do componente -Z'' para as amostras sinterizadas a 800°C/6h e 1000°C/6h e calculamos os valores da permissividade elétrica.

As Tabelas 7 e 8 mostram os valores para o circuito equivalente com a valores de C<sub>g</sub> e C<sub>gb</sub>, ε, ρ e R.

**Tabela 7:** Circuito equivalente e da permissividade nas amostras sinterizadas a 800°C/6h.

x	R <sub>∞</sub> (Ω)	R (Ω)	C (F)	ε	ρ (Ω.m)
0,00	6,42x10 <sup>4</sup>	1,57x10 <sup>6</sup>	1,35x10 <sup>-13</sup>	1007,93	2,40x10 <sup>4</sup>
0,10	5,12x10 <sup>5</sup>	1,13x10 <sup>7</sup>	1,10x10 <sup>-13</sup>	662,11	1,42x10 <sup>5</sup>
0,20	4,02x10 <sup>5</sup>	1,34x10 <sup>7</sup>	1,16x10 <sup>-13</sup>	595,12	1,76x10 <sup>5</sup>

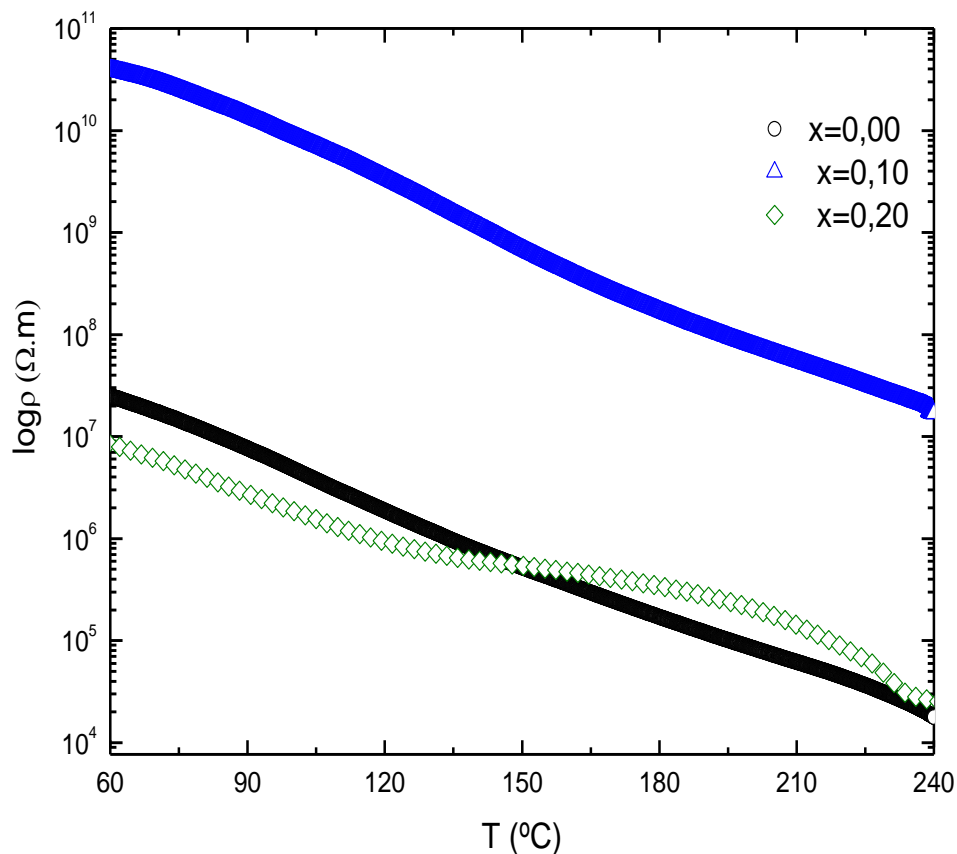
**Tabela 8:** Circuito equivalente e da permissividade nas amostras sinterizadas a 1000°C/6h.

x	R <sub>∞</sub> (Ω)	R (Ω)	C (F)	ε	ρ (Ω.m)
0,00	5,89x10 <sup>2</sup>	4,95x10 <sup>4</sup>	1,44x10 <sup>-13</sup>	254,74	8,06x10 <sup>2</sup>
0,05	4,89x10 <sup>2</sup>	8,00x10 <sup>7</sup>	1,40x10 <sup>-13</sup>	2292,85	1,27x10 <sup>6</sup>
0,10	6,01x10 <sup>2</sup>	3,45x10 <sup>5</sup>	1,44x10 <sup>-13</sup>	735,36	5,62x10 <sup>3</sup>
0,10	6,01x10 <sup>2</sup>	1,91x10 <sup>5</sup>	1,44x10 <sup>-13</sup>	17663,61	3,12x10 <sup>3</sup>
0,15	1,19x10 <sup>2</sup>	4,67x10 <sup>7</sup>	1,49x10 <sup>-13</sup>	361,05	7,87x10 <sup>5</sup>
0,15	1,19 x10 <sup>2</sup>	4,18x10 <sup>7</sup>	1,49x10 <sup>-13</sup>	132,19	7,04x10 <sup>5</sup>
0,20	1,22 x10 <sup>3</sup>	3,21x10 <sup>6</sup>	1,53x10 <sup>-13</sup>	10789,97	5,57x10 <sup>4</sup>

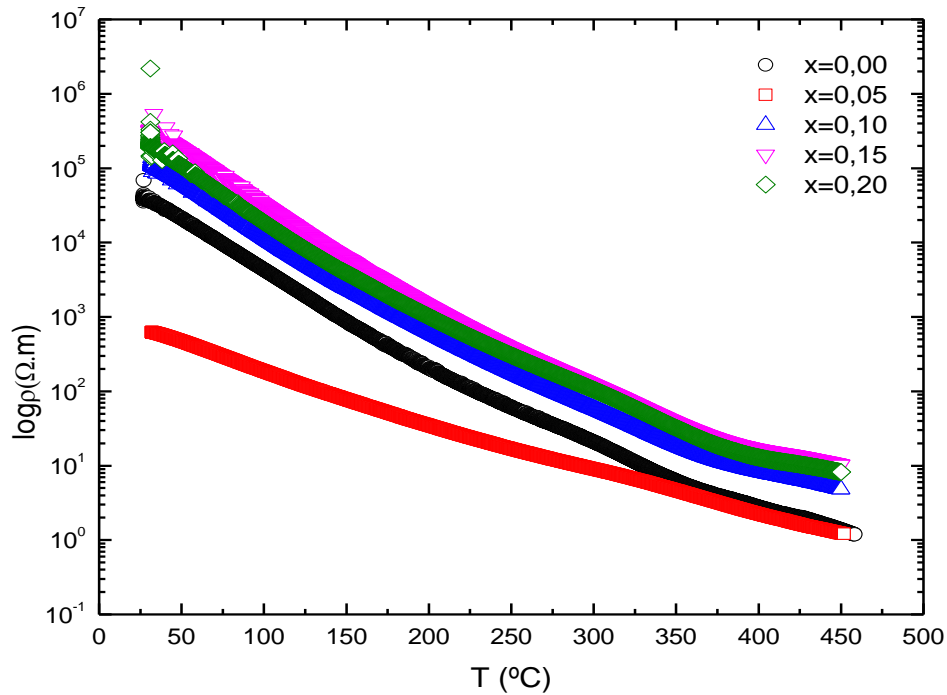
### 15.4.3. Resistividade Elétrica

As Figuras 43 e 44 ilustram a variação da resistividade elétrica em função do inverso da temperatura. Em geral, todas as amostras investigadas mostram que a resistividade diminui com um aumento da temperatura, o que indica um comportamento de um semicondutor das ferritas.

Comparando os resultados da resistividade elétrica com o acréscimo de PbO para as amostras sinterizadas a 800°C/6h, observa-se um aumento da resistividade de  $4,28 \times 10^7 \Omega \cdot m$  na amostra com  $x=0,00$  para  $5 \times 10^{10} \Omega \cdot m$  para a amostra com  $x=0,10$ . Observa-se também que os resultados da resistividade elétrica na amostra com  $x=0,00$  a  $x=0,20$  não houve variação significativa da resistividade elétrica [19].



**Figura 43:** Dependência da resistividade com a temperatura nas amostras sinterizadas a 800°C/6h.



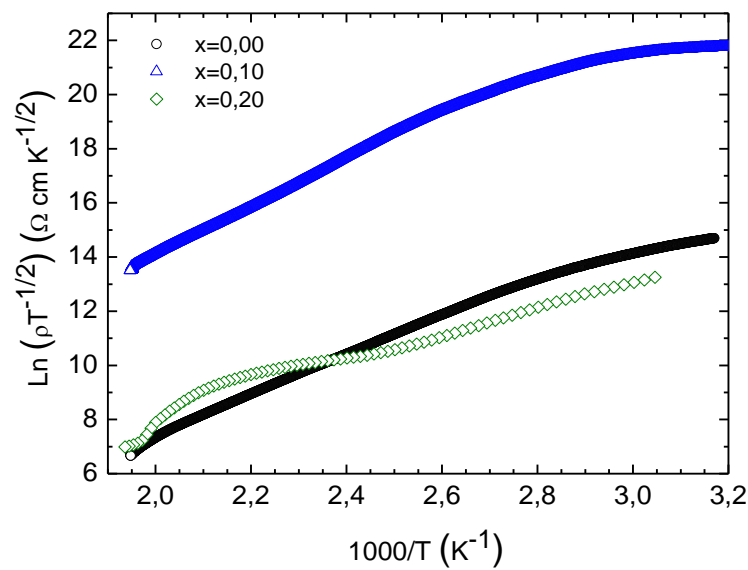
**Figura 44:** Dependência da resistividade elétrica com a temperatura nas amostras sinterizadas a 1000°C/6h.

Comparando os resultados da resistividade elétrica das amostras sinterizadas a 800°C/6h com as amostras sinterizadas a 1000°C/6h observa-se um decréscimo da resistividade elétrica de  $4,28 \times 10^7 \Omega \cdot m$  na amostra com  $x=0,00$  sinterizada a 800°C/6h para  $4,42 \times 10^4 \Omega \cdot m$  na amostra com  $x=0,00$  sinterizada a 1000°C/6h.

Também observou-se um decréscimo da resistividade elétrica de  $4,99 \times 10^{10} \Omega \cdot m$  na amostra com  $x=0,10$  sinterizada a 800°C/6h para  $1,62 \times 10^5 \Omega \cdot m$  na amostra com  $x=0,10$  sinterizada a 1000°C/6h e um decréscimo da resistividade elétrica de  $1,03 \times 10^7 \Omega \cdot m$  na amostra com  $x=0,20$  sinterizada a 800°C/6h para  $4,21 \times 10^5 \Omega \cdot m$  na amostra com  $x=0,20$  sinterizada a 1000°C/6h. O decréscimo da resistividade elétrica com o aumento da temperatura de sinterização ocorreu devido a dois fatores como: (i) diminuição da porosidade e (ii) aumento do tamanho dos grãos. A junção desses dois fatores acarretam ao aumento na área da seção transversal do grão, provocando assim uma diminuição da resistência da amostra [95].

#### 15.4.4. Altura da barreira

Considerando  $\varepsilon$  em baixa frequência identificado através dos gráficos do diagrama de impedância nas Figuras 35 a 37, podemos proceder à análise do modelo de barreira de potencial entre os cristalitos. A partir das curvas da dependência da resistividade com o inverso da temperatura para as amostras sinterizadas a 800°C/6h, conforme mostrado na Figura 45, os valores de  $E_b$  foram calculados a partir dessas dependências lineares e seus valores são apresentados na Tabela 9.



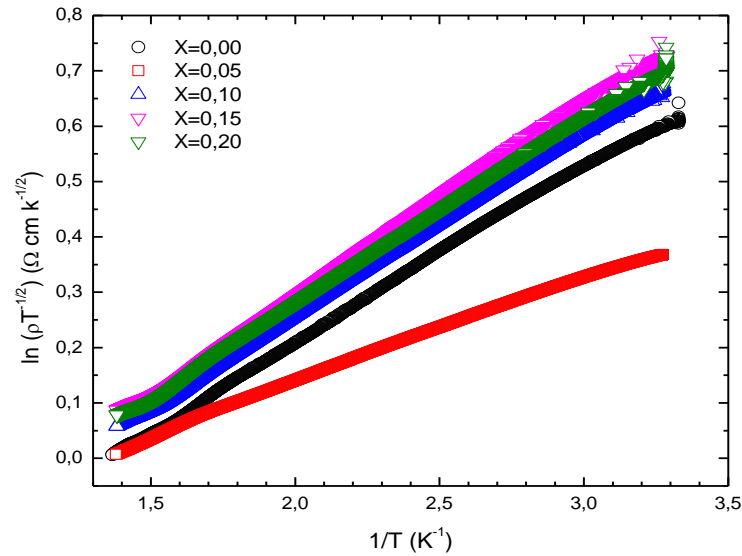
**Figura 45:** Dependência da resistividade com o inverso da temperatura nas amostras sinterizadas a 800°C/6h.

Em seguida, pode-se determinar  $N_D$  usando a equação (2.12). Identificando os valores de  $N_D$ , os valores de  $L_D$  podem ser calculados pela equação (2.13) e são mostradas na Tabela 9. Comparando os resultados de  $L_D$  e  $L$  das amostras com  $x=0,00$  a  $x=0,10$  concluiu-se que satisfaz a condição  $L_D < L/2$ , existem barreiras de potencial na região entre os cristalitos, devido os estados de captura na interface, exceto a amostra com estequiometria  $x=0,20$  satisfaz a condição  $L_D > L/2$ , não existem barreiras de potencial entre os cristalitos.

**Tabela 9:** O tamanho do cristalito ( $L$ ), altura da barreira ( $E_b$ ), constante dieletrica ( $\epsilon$ ) e a concentração de doador ( $N_D$ ), comprimento de Debye ( $L_D$ ) nas amostras sinterizadas a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$ .

x	$\epsilon$	$E_b$ (mev)	$N_d$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$L_D$	$L/2$	$L$ (nm)
0,00	1007,93	15,53	$8,94 \times 10^{23}$	41,59	49,40	98,88
0,10	662,11	19,63	$7,15 \times 10^{23}$	31,60	42,00	84,04
0,20	595,12	17,28	$1,45 \times 10^{24}$	41,50	28,00	56,02

A partir das curvas da dependencia da resistividade com o inverso da temperatura para as amostras sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ , conforme mostrado da Figura 46, os valores de  $E_b$  foram calculados a partir dessas dependências lineares e seus valores são apresentados na Tabela 10.



**Figura 46:** Dependência da resistividade com o inverso da temperatura nas amostras sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ .

Agora, considerando a  $\epsilon$  a baixa frequência na Tabela 10 nos diagramas de impedância das Figuras 38 a 42, podemos proceder à análise do modelo de potencial entre os cristalitos. Em seguida, pode-se determinar  $N_D$  usando a equação (2.12). Identificando os valores de  $N_D$ , os valores de  $L_D$  podem ser calculados e são mostrados na Tabela 10. As amostras com  $x=0,00$  a  $x=0,20$  satisfazem a condição  $L_D < L/2$ , existem barreiras de potencial entre os cristalitos, devido os estados de captura na interface.

**Tabela 10:** Permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ), altura de barreira ( $E_b$ ), a concentração de doador ( $N_d$ ), o tamanho médio de cristalito ( $L$ ), Debye comprimento de triagem ( $L_D$ ) nas amostras sinterizadas a 1000°C/6h.

x	$\epsilon$	$E_b$ (mev)	$N_d$ ( $m^{-3}$ )	$L_D$	$L/2$	$L$ (nm)
0,00	254,74	15,53	$4,90 \times 10^{23}$	23,54	29,86	59,72
0,05	2292,85	19,63	$2,11 \times 10^{24}$	20,94	48,46	96,92
0,10	735,37	17,27	$2,22 \times 10^{24}$	22,33	25,14	50,29
0,15	132,19	16,05	$1,65 \times 10^{23}$	23,15	37,68	75,36
0,20	10789,97	17,78	$1,58 \times 10^{25}$	22,00	36,53	73,06

## 15.5. Discussões pelo princípio de Arquimedes

A influência do acréscimo da concentração de chumbo sobre as características físicas, densidade das amostras não sinterizadas  $\rho_v$ , densidade aparente  $\rho_a$  e porosidade aparente  $P_a$  e de suas respectivas densidades relativas nas amostras sinterizadas a 800°C/6h são apresentadas na Tabela 11. Os valores da densidade a verde aumentaram de 1,15g/cm<sup>3</sup> para a amostra com  $x=0,00$  para 3,03g/cm<sup>3</sup> na ferrita com  $x=0,20$ . Os resultados ( $\rho_v/\rho_t$ ) foram superiores a 50%, o que mostra que em todos os sistemas investigados houve uma boa densificação, exceto para a amostra com  $x=0$  observa-se valor de ( $\rho_v/\rho_t$ ) de 21,30%. Após a sinterização observou-se que a densidade aparente aumentou de 3,07g/cm<sup>3</sup> na amostra com  $x=0,00$  para 3,70g/cm<sup>3</sup> para a amostra com  $x=0,20$  mostrando que os valores de densidade alcançados foram muito baixos.

Observou-se também que houve um decréscimo na porosidade de 14,00% para a amostra com  $x=0,00$  para 10,6% para a amostra com  $x=0,20$ . Os valores da densidade aparente com a densidade teórica ( $\rho_a/\rho_t$ ) aumentaram de 57,00% na amostra com  $x=0,00$  para 68,70% na amostra com  $x=0,20$ ; mostrando densificação nas amostras durante o processo de sinterização.

De uma maneira geral, o aumento da percentagem de chumbo contribuiu para a diminuição da porosidade intergranular, pois sua ausência facilita o deslocamento reversível das paredes dos domínios na direção do campo magnético aplicado, sendo um dos fatores que também contribuíram para o aumento da magnetização de saturação [96,97,98,25].

Segundo Kadam *et al.* [59] e Chaudhari *et al.* [60] a porosidade afeta o processo de magnetização, porque os poros trabalham como gerador de um campo de desmagnetização, necessitando de um campo magnético muito alto para movimentar as paredes dos domínios.

**Tabela 11:** Características físicas nas amostras sinterizadas a 800°C/6h.

Amostras	Amostras não sinterizadas		Amostras sinterizadas			
	$x$	$\rho_v$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_v/\rho_t$ (%)	$\rho_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_a/\rho_t$ (%)	$P_a$ (%)
	0,00	1,15	21,30	3,07	57,00	14,00
	0,10	2,78	52,00	3,41	63,20	12,20
	0,20	3,03	56,00	3,70	68,70	10,60

Densidade teórica ( $\rho_t$ ): 5,39 g/cm<sup>3</sup>- (Ficha padrão JCPDF 96-901-1013).

A influência da concentração de chumbo sobre as características físicas, densidade a verde ( $\rho_v$ ), densidade aparente ( $\rho_a$ ) e porosidade aparente ( $P_a$ ) e de suas respectivas densidades relativas nas amostras sinterizadas a 1000°C/6h são apresentadas na Tabela 12.

Os valores da densidade a verde aumentaram de 2,31g/cm<sup>3</sup> na amostra com  $x=0,00$  para 2,88g/cm<sup>3</sup> na amostra com  $x=0,20$ . Os resultado da densidade a verde com a densidade teórica ( $\rho_v/\rho_t$ ) da amostra com  $x=0,20$  foi superior a 50%, o que mostra que houve uma boa densificação, exceto para a amostra com  $x=0,00$  a amostra com  $x=0,15$ .

Após a sinterização, observou-se que a densidade aparente ( $\rho_a$ ) diminuiu de 5,00g/cm<sup>3</sup> na amostra com  $x=0,00$  para 4,66g/cm<sup>3</sup> na amostra com  $x=0,20$ . O decréscimo da densidade aparente com a percentagem de PbO ocorreu devido ao aumento da espessura da camada de fase líquida rica em PbO que durante o processo de sinterização reduz a taxa do mecanismo de difusão entre os grãos. Com o aumento da espessura da camada da fase líquida rica em PbO localizada entre o contorno de grão, conseqüentemente a força de capilaridade entre os grãos diminuem a densificação durante a sinterização [99].

Observou-se também que os valores da densidade aparente com a densidade teórica ( $\rho_a/\rho_t$ ) diminuíram de 92,25% na amostra com  $x=0,00$  para 86,45% na amostra com  $x=0,20$  e seus resultados mostram que houve uma boa densificação durante a sinterização.



Observou-se também que houve uma aumento na porosidade de 1,62% na amostra com  $x=0,00$  para 9,41% na amostra com  $x=0,05$ . Para concentrações acima de  $x=0,05$  observou-se que não houve uma variação significativa na porosidade com o aumento da concentração de chumbo.

**Tabela 12:** Características físicas nas amostras sinterizadas a 1000°C/6h.

Amostras $x$	Amostras não sinterizadas		Amostras sinterizadas		
	$\rho_v$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_v/\rho_t$ (%)	$\rho_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_a/\rho_t$ (%)	$P_a$ (%)
0,00	2,31	42,61	5,00	92,25	1,62
0,05	2,62	48,61	4,93	91,46	9,41
0,10	2,67	49,53	4,87	90,35	7,21
0,15	2,67	49,53	4,66	86,45	6,42
0,20	2,88	53,43	4,66	86,45	8,22

Densidade teórica ( $\rho_t$ ): 5,39g/cm<sup>3</sup> - (Ficha padrão JCPDS 34-0425).

Densidade teórica ( $\rho_t$ ): 5,42g/cm<sup>3</sup>- (Ficha padrão JCPDS 01-077-0010).

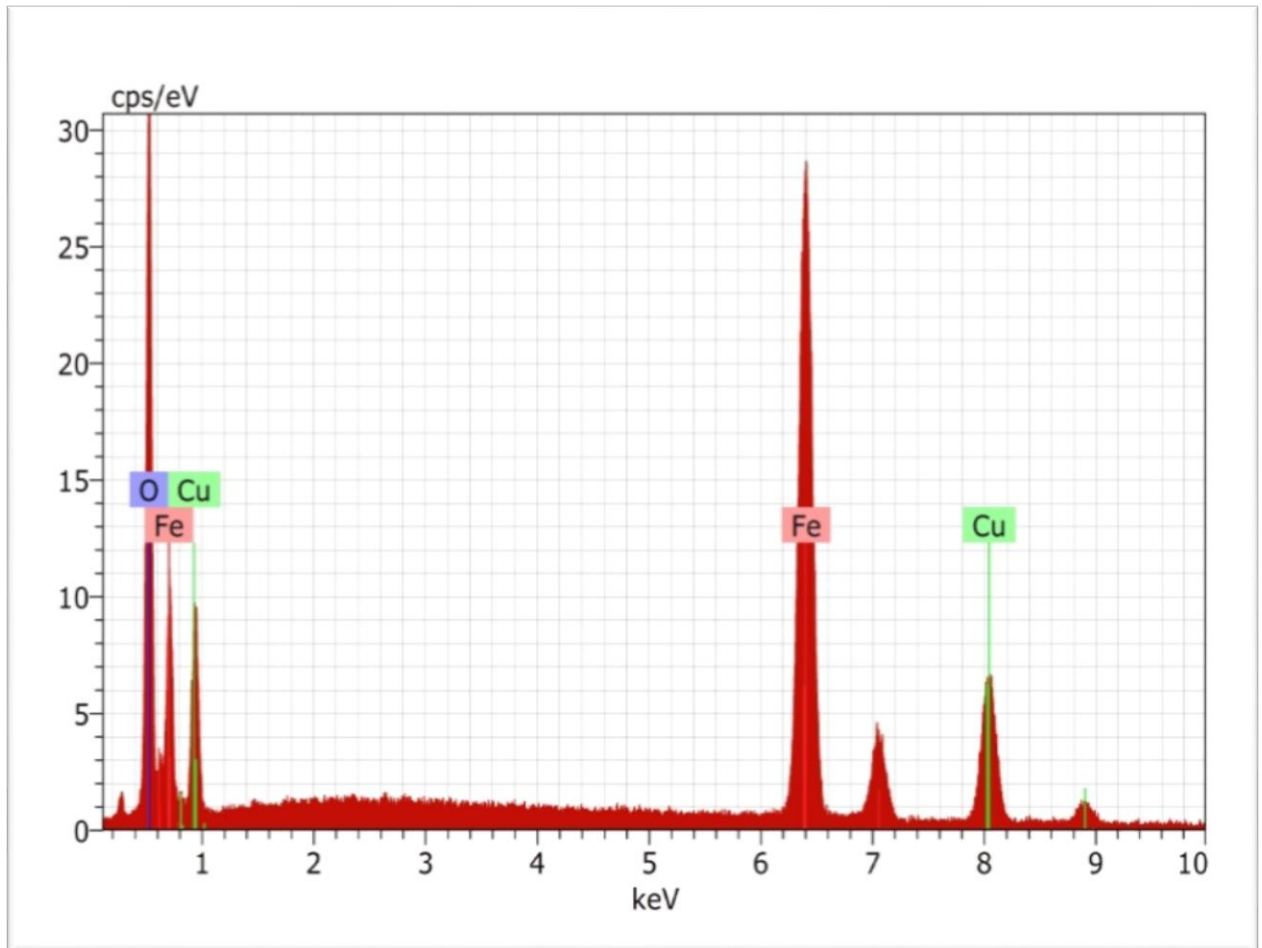
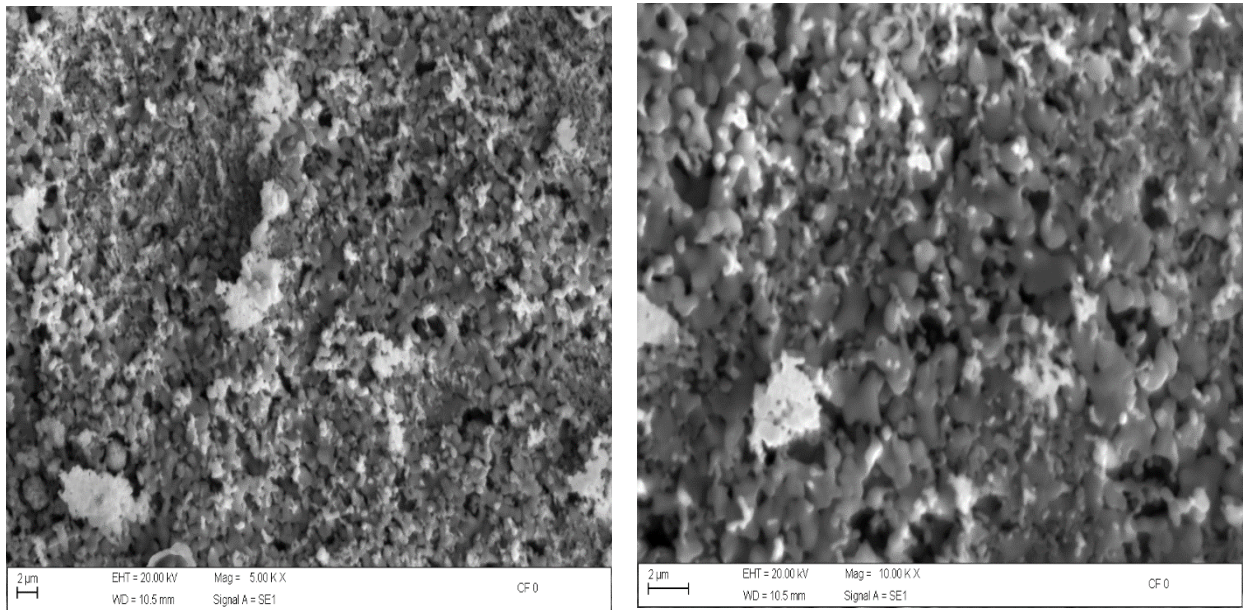
Comparando os resultados da densidade aparente nas amostras sinterizadas a 800°C/6h com as amostras sinterizadas a 1000°C/6h observou-se um aumento da densidade aparente de 3,07g/cm<sup>3</sup> na amostra com  $x=0,00$  sinterizada a 800°C/6h para 5,00g/cm<sup>3</sup> na amostra com  $x=0,00$  sinterizada a 1000°C/6h.

Observa-se também um aumento de 3,41g/cm<sup>3</sup> na amostra com  $x=0,10$  sinterizada a 800°C/6h para 4,87g/cm<sup>3</sup> na amostra com  $x=0,10$  sinterizada a 1000°C/6h e 3,70g/cm<sup>3</sup> na amostra com  $x=0,20$  sinterizada a 800°C/6h para 4,66g/cm<sup>3</sup> na amostra com  $x=0,20$  sinterizada a 1000°C/6h.

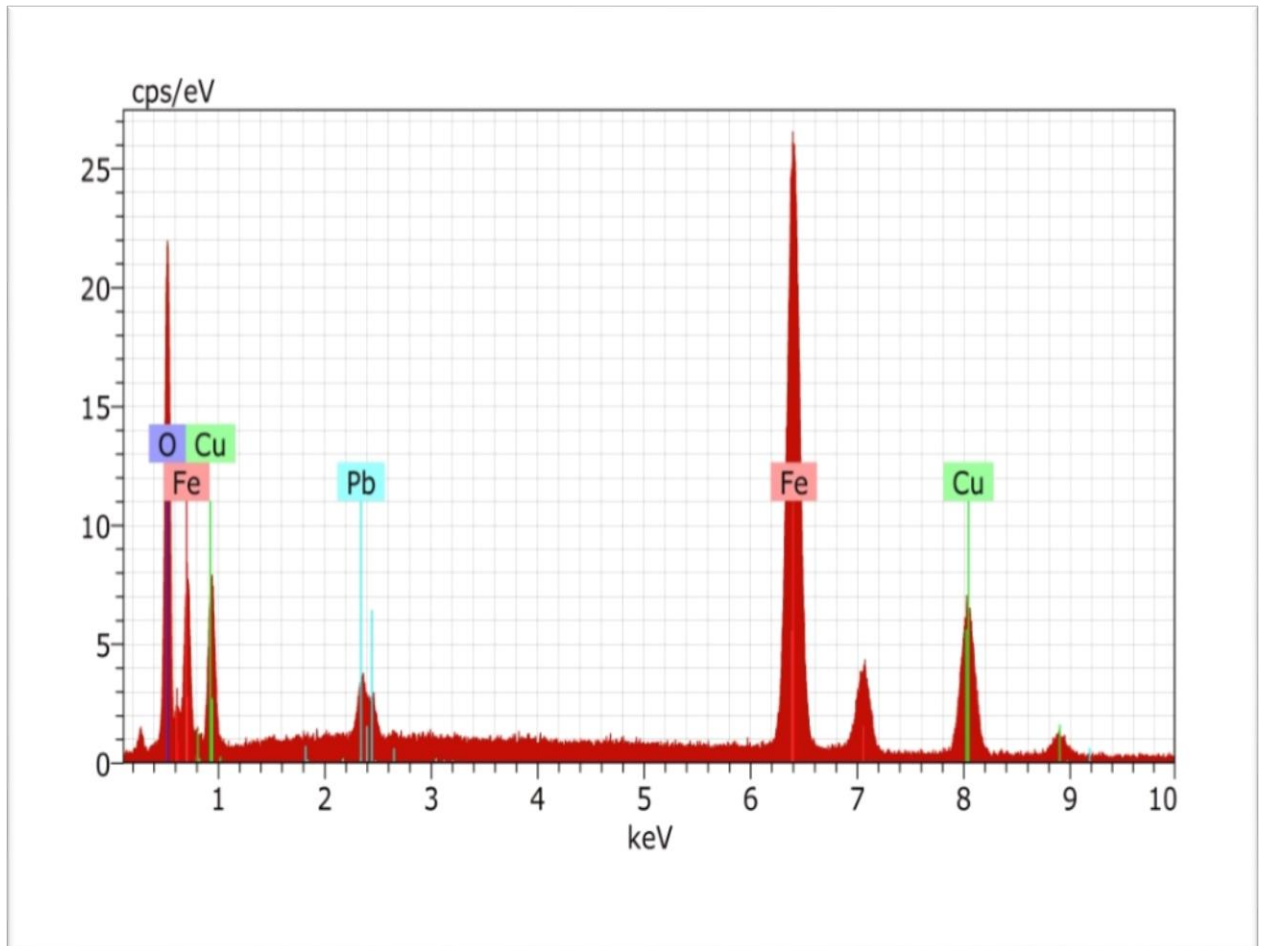
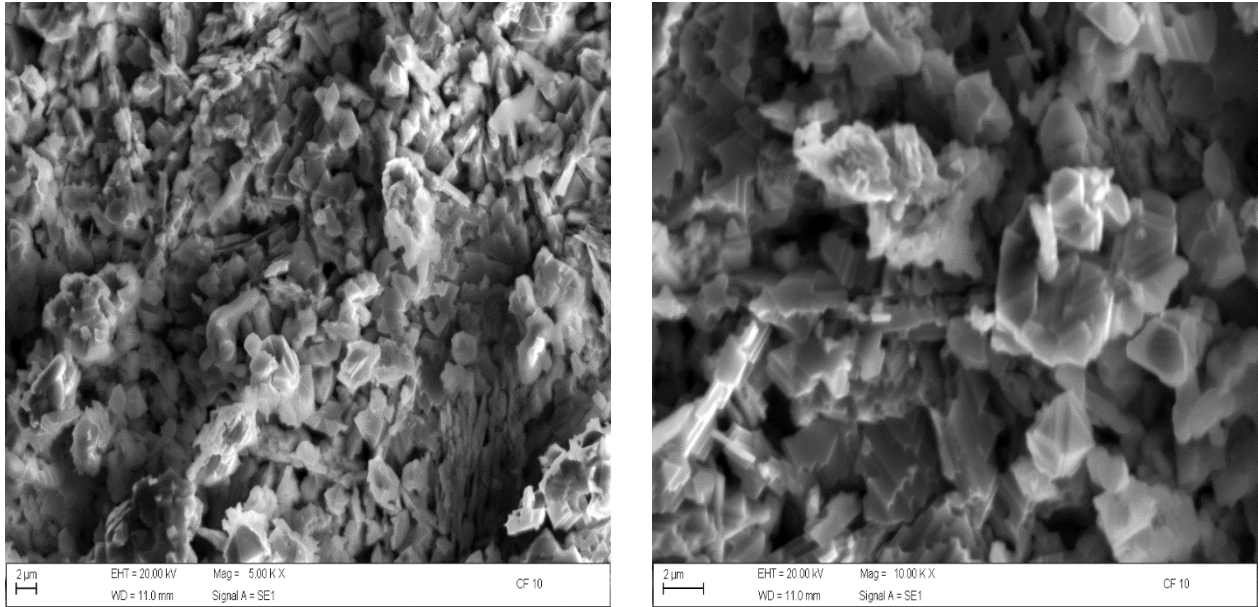
## 15.6. Discussões da microestrutura e composição química das amostras sinterizadas

As Figuras 47 a 49 ilustram as micrografias da amostra com  $x=0,00$  a amostra com  $x=0,20$  e o EDS para as amostras sinterizadas a  $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ . Pode-se notar a tendência de formação de cristais finos para formar mini ou macro-aglomerados com formas, tamanhos e a presença de poros irregulares. A alta aglomeração, é atribuído a característica magnética que o material possui, dessa forma, a atração entre as partículas tende a formar aglomerados. Observa-se também que as amostras são formadas por partículas de tamanhos variados e com morfologia esférica. Observa-se também que a adição de  $\text{PbO}$  acarretou no crescimento no tamanho dos grãos.

Os aglomerados, no entanto, foram observados com o programa *ImageJ*, que possui ferramentas favoráveis a observação de figuras científicas. A composição química das amostras após a sinterização foram investigadas através de energia dispersiva de raios-X. Os espectros revelam a presença de  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{O}^{-2}$  e não há vestígios de qualquer pico diferente dos picos elementares dos elementos da ferrita, revelando que o estequiometria composicional das ferritas não foi afetado. Os espectros mostram claramente a substituição de chumbo nas amostras. A intensidade do pico correspondente ao chumbo cresce à medida que aumenta a concentração de  $\text{PbO}$  nas amostras, enquanto que a intensidade do pico correspondente ao cobre diminui.

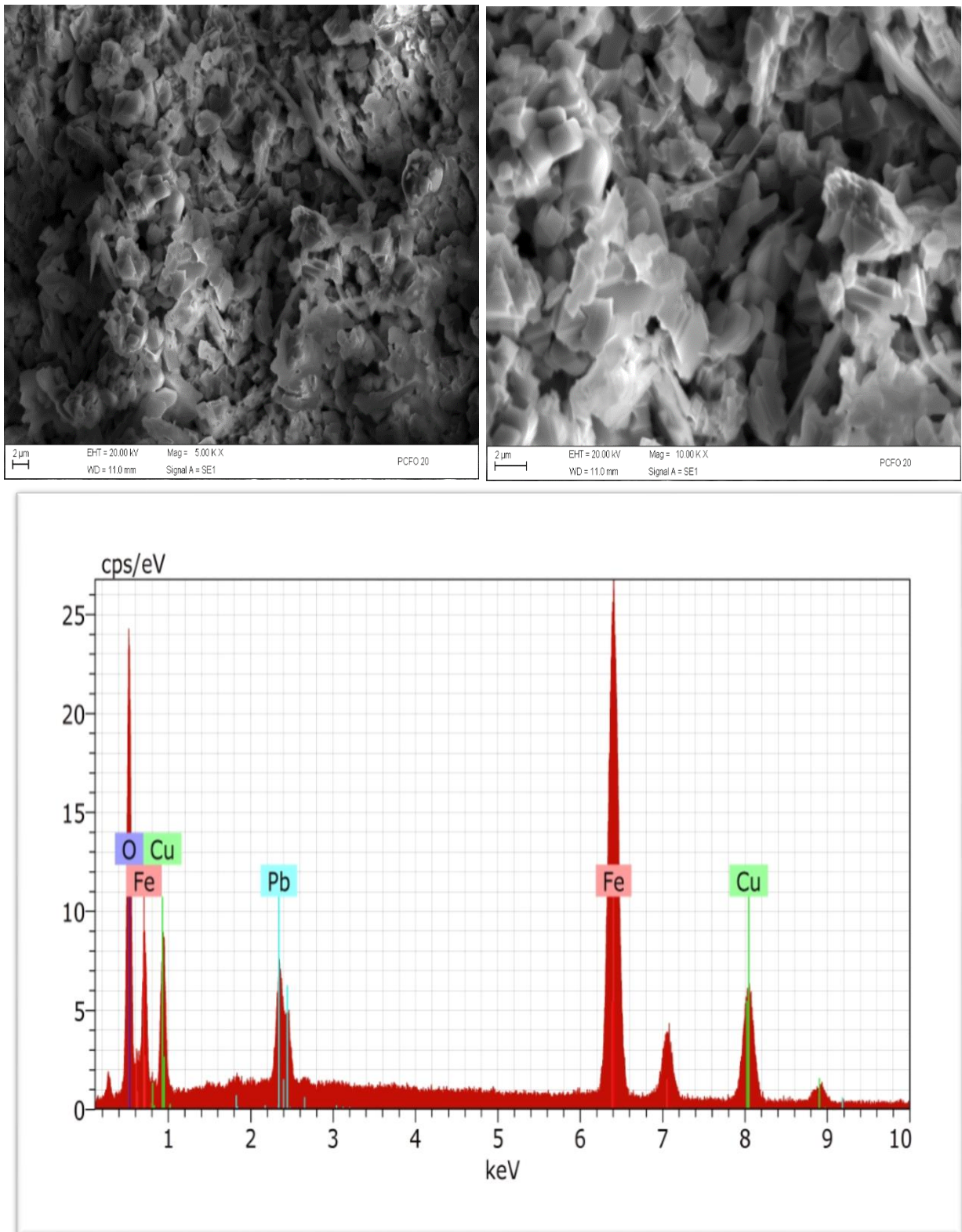


**Figura 47:** Microestrutura e EDS na amostra com  $x=0,00$  sinterizada a  $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .



**Figura 48:** Microestrutura e EDS na amostra com  $x=0,10$  sinterizada a  $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .





**Figura 49:**Microestrutura e EDS na amostra com  $x=0,20$  sinterizada a  $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .

A Tabela 13 mostra o tamanho médio de grão na amostra com  $x=0,00$  a amostra com  $x=0,20$  sinterizadas a  $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$

**Tabela 13:** Tamanho médio de grão das amostras sinterizadas a  $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$

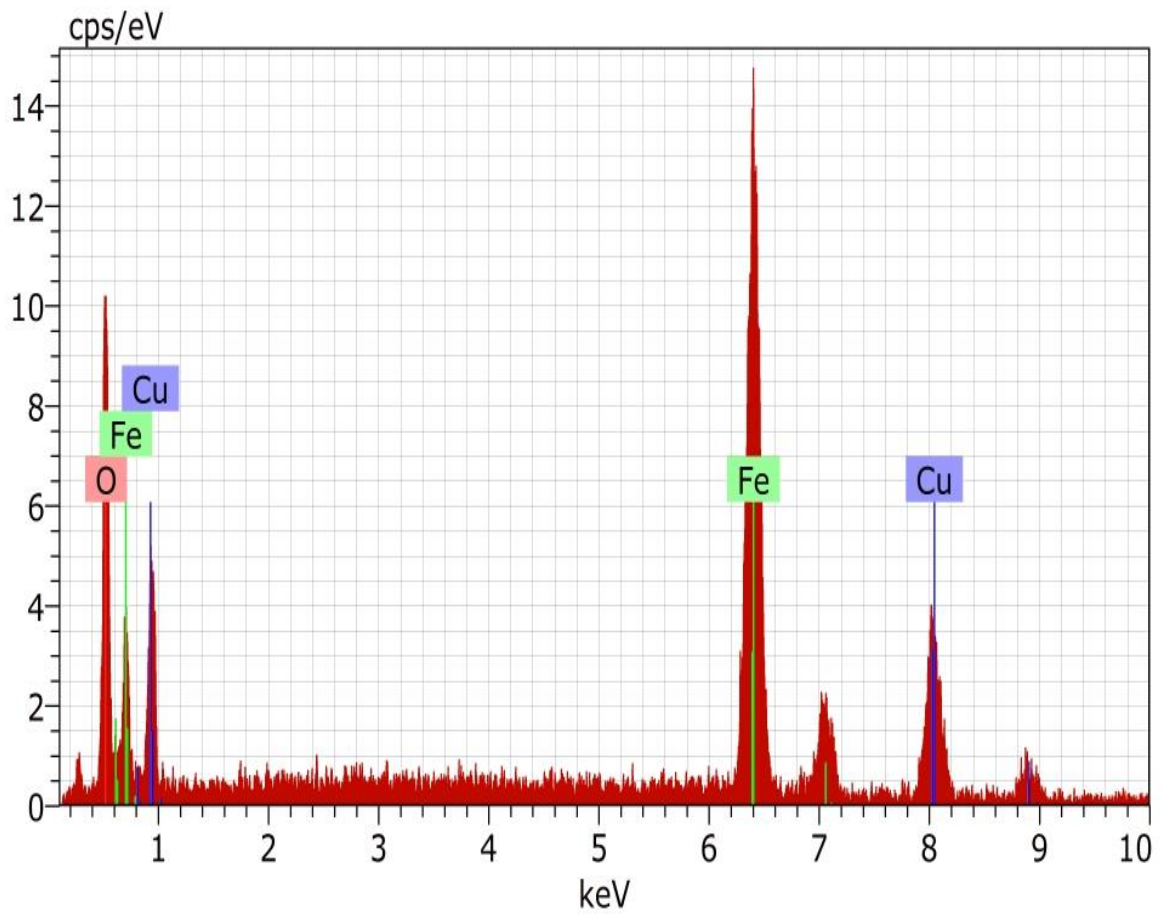
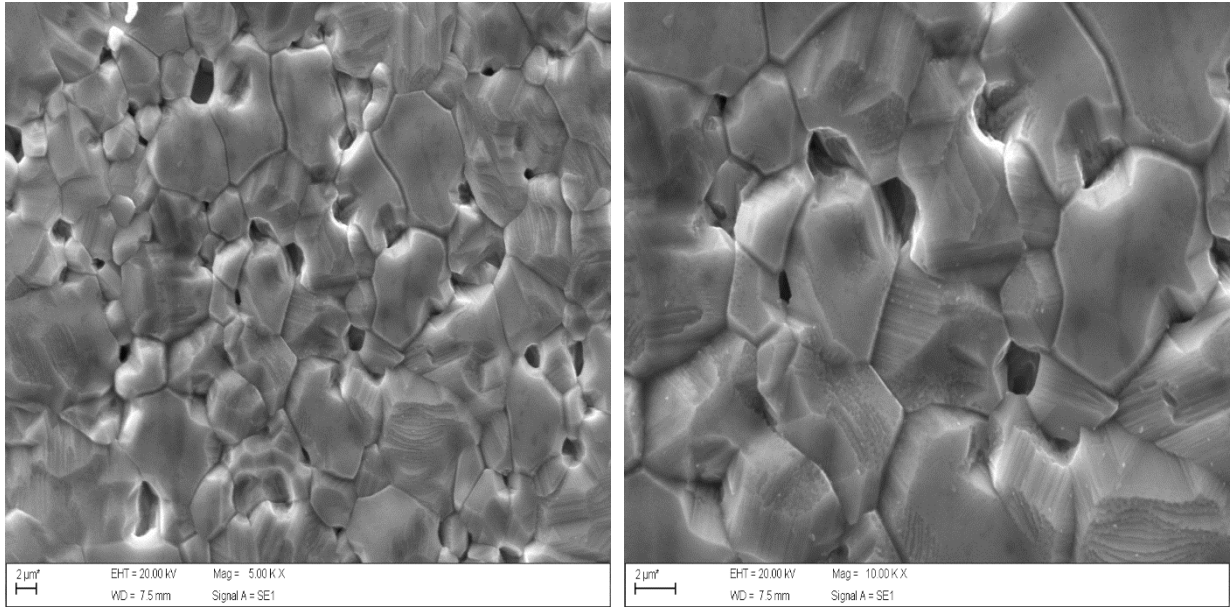
Amostras	Tamanho médio de grão
x	( $\mu\text{m}$ )
0,00	$0,55\pm 0,06$
0,10	$0,62\pm 0,14$
0,20	$0,57\pm 0,11$

Observa-se um aumento do tamanho médio de grão de  $(0,55\pm 0,06)\mu\text{m}$  da amostra com  $x=0,00$  para  $(0,62\pm 0,14)\mu\text{m}$  da amostra com  $x=0,10$ . Entretanto, observa-se que não houve variação significativa do tamanho de grão da amostra com  $x=0,10$  para a amostra com  $x=0,20$ . A dopagem com PbO nas amostras auxiliou no aumento do tamanho de grão durante a sinterização. O aumento do tamanho de grão é um dos fatores que explicaria o decréscimo do  $H_c$  de  $922,52\text{G}$  para a amostra com  $x=0,00$  para  $289,77\text{G}$  na amostra com  $x=0,10$ . Quando se compara as amostras com  $x=0,10$  e  $x=0,20$  observa-se que não houve variação significativa no tamanho de grão, fato que explicaria um pequeno decréscimo do  $H_c$  de  $289,77\text{G}$  na amostra com  $x=0,10$  para  $203,73\text{G}$  na amostra com  $x=0,20$ . Segundo IDZA *et al.* [100] o  $H_c$  é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão para grãos com multidomínios. Observou-se também que o aumento do tamanho de grão de  $(0,55\pm 0,06)\mu\text{m}$  para a amostra com  $x=0,00$  para  $(0,62\pm 0,14)\mu\text{m}$  da amostra com  $x=0,10$  auxiliou no aumento da  $M_s$  de  $23\text{emu/g}$  na amostra com  $x=0,00$  para  $31\text{emu/g}$  na amostra com  $x=0,10$ . Apesar da pequena variação do tamanho de grão para a amostra com  $x=0,10$  e  $x=0,20$  observa-se aumento da magnetização de saturação de  $29,23\text{emu/g}$  na amostra com  $x=0,10$  para  $31,19\text{emu/g}$  na amostra com  $x=0,20$ .

Outro fator que contribui para o aumento da  $M_s$  nas amostras é a diminuição da porosidade de  $14,00\%$  na amostra com  $x=0,00$  para  $10,60\%$  na amostra com  $x=0,20$ . Estudos realizados na microestrutura mostram que o PbO possui temperatura de fusão de  $880^{\circ}\text{C}$  e acima desta temperatura ocorre a formação de fase líquida no contorno de grão [25,26].

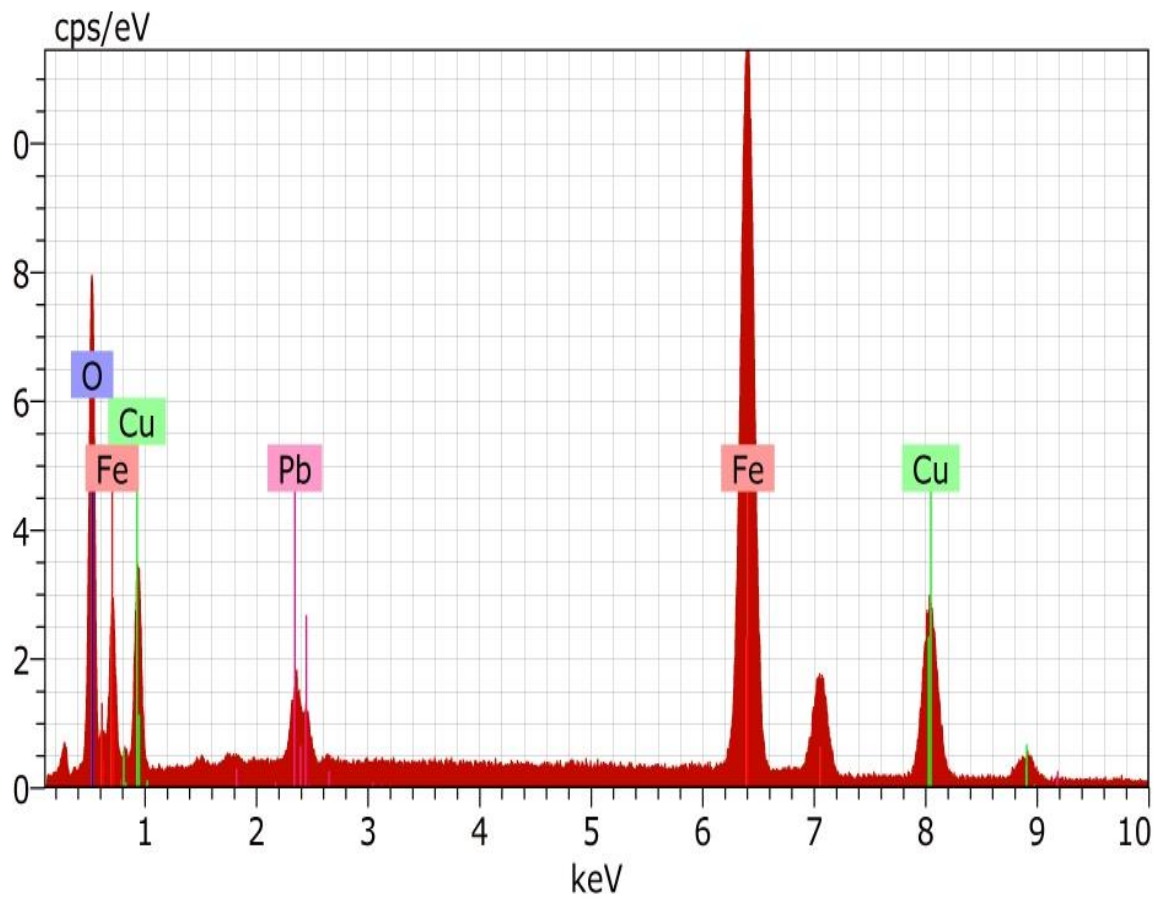
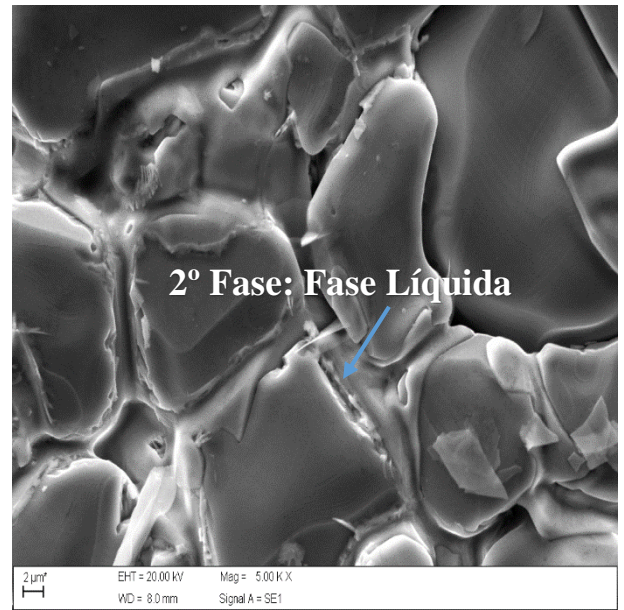
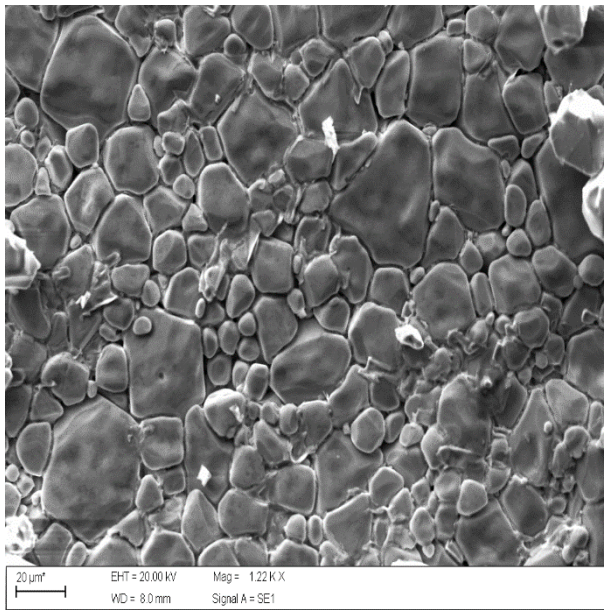
Durante a sinterização, a fase líquida em PbO tende a mover-se para o contorno de grão e promove um rápido crescimento nos grãos da ferrita. Entretanto, com o aumento da percentagem de PbO ocorre o aumento da espessura da camada da fase líquida rica em PbO, dificultando a difusão entre os grãos e conseqüentemente ocorre um aumento na porosidade [25,26]. O desenvolvimento da microestrutura com PbO pode ser relacionado com a cinética de crescimento dos grãos geralmente representado pela expressão  $D^n - D_0^n = k_0 t \exp(-\frac{Q}{t})$ , onde  $D$  é o tamanho do grão no instante  $t$ ,  $D_0$  é o tamanho de grão inicial,  $n$  é o expoente cinética de crescimento dos grãos e  $Q$  é a energia de ativação aparente [101,102]. Quando o tempo e temperatura são constantes, o tamanho de grão final está relacionada com a energia de ativação  $Q$  associado ao crescimento de grão. Qualquer aditivo na microestrutura pode acarretar a segregação no contorno de grão devido a sua fusão, afetando a energia do contorno de grão e, portanto, a força motriz do crescimento de grão [102].

As Figuras 50 a 54 mostram as micrografias das amostras da ferrita com  $x=0,00$  a  $x=0,20$  sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ . Nas micrografias observa-se que ocorreram a formação de fase líquida entre os grãos das amostras com  $x=0,05$  a  $x=0,20$ . A partir da amostra com  $x=0,05$  de dopante, a presença da fase secundária de PbO ao redor dos grãos, conforme observado nas Figura 51, inibindo o crescimento do grão. Neste caso observa-se que com o acréscimo de PbO aumentou a espessura da camada da fase líquida rica em PbO diminuindo a densidade aparente das amostras [103,104,15].

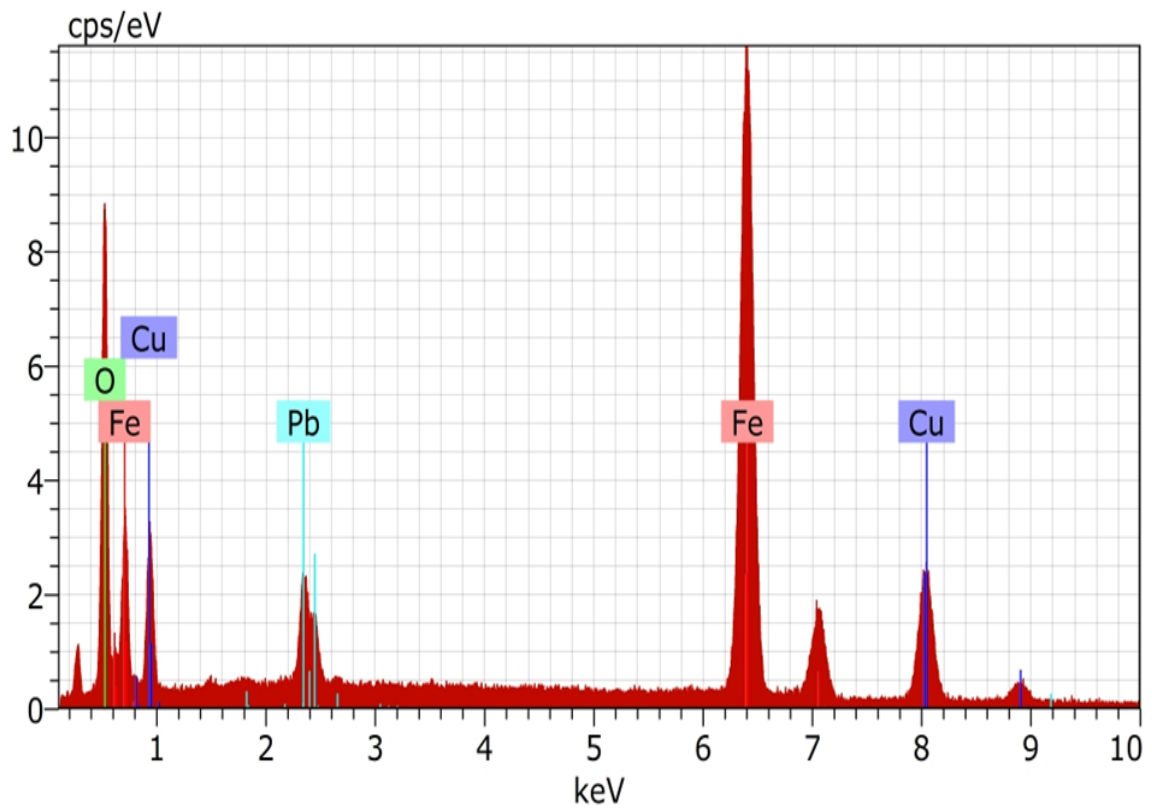
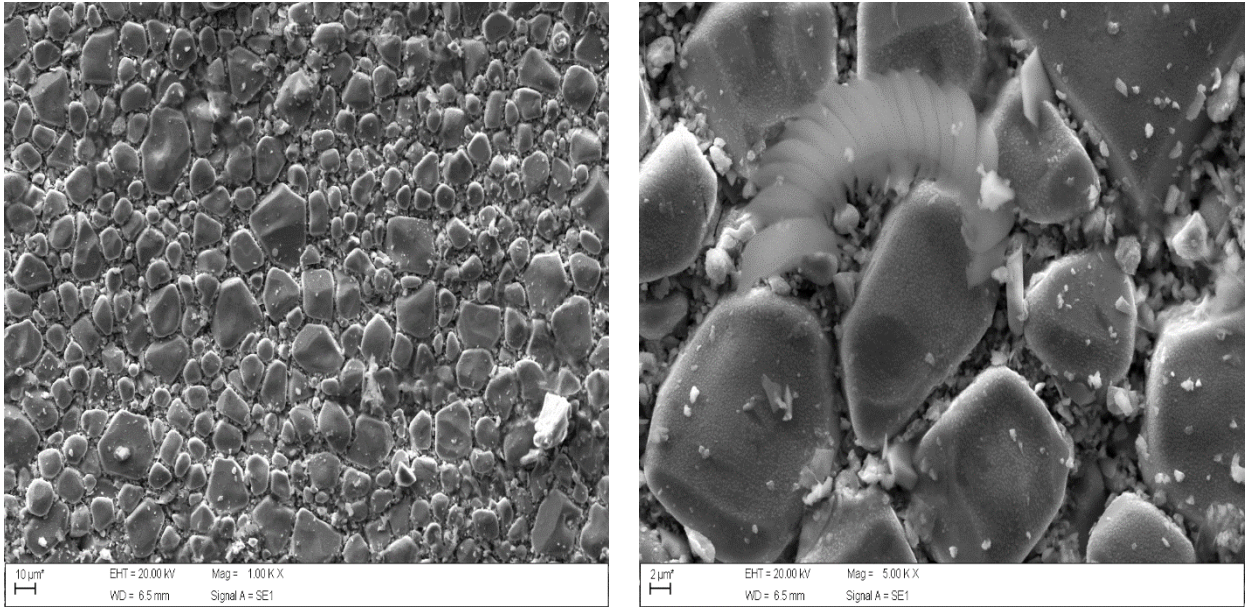


**Figura 50:** Microestrutura e EDS na amostra com  $x=0$  sinterizada a 1000°C/6h.



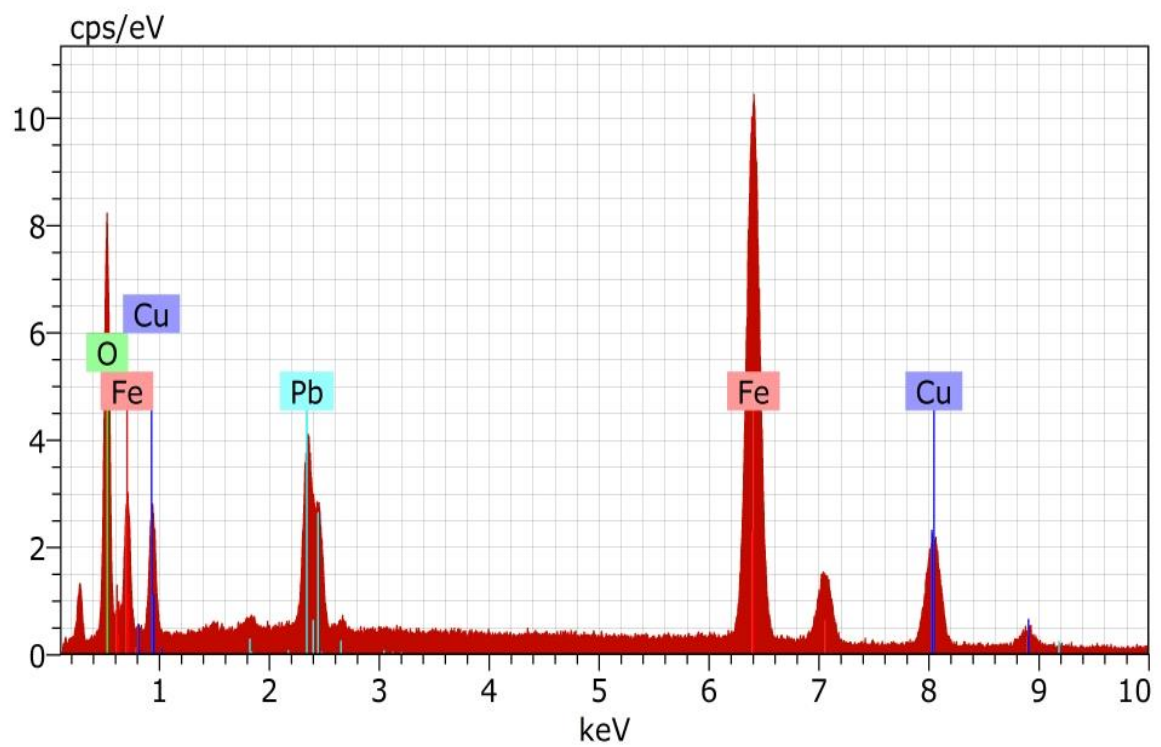
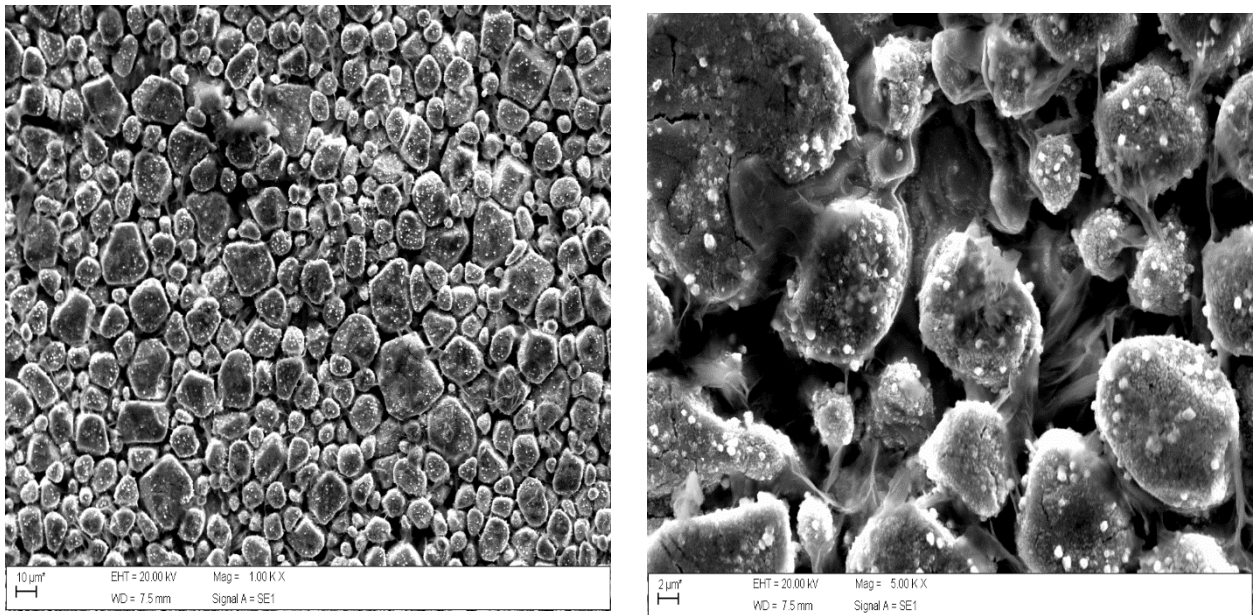


**Figura 51:** Microestrutura e EDS na amostra com  $x=0,05$  sinterizada a 1000°C/6h.

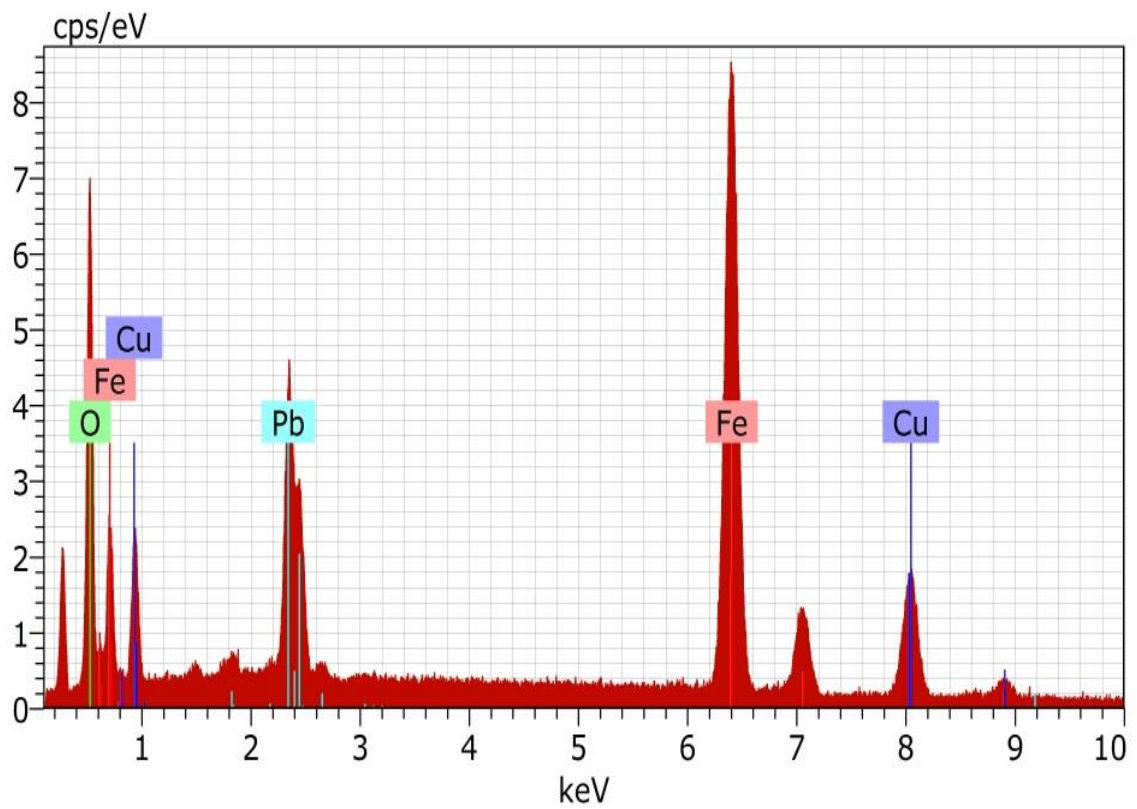
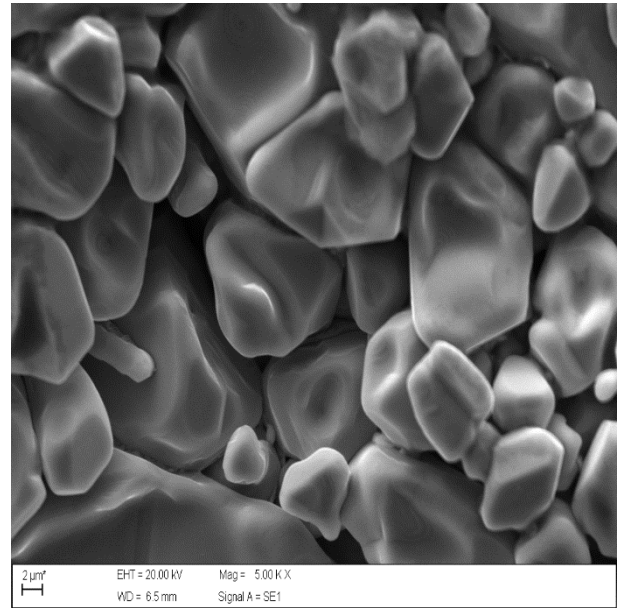
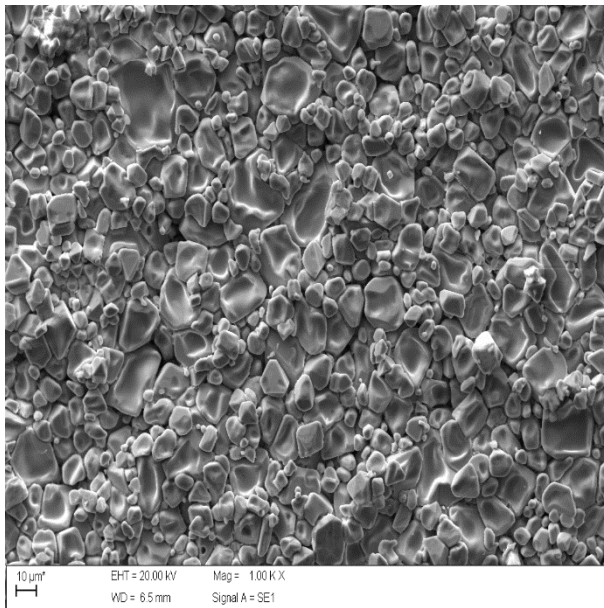


**Figura 52:** Microestrutura e EDS na amostra com  $x=0,10$  sinterizada a  $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .





**Figura 53:** Microestrutura e EDS na amostra com  $x=0,15$  sinterizada a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ .



**Figura 54:** Microestrutura e EDS na amostra com  $x=0,20$  sinterizada a  $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .

A Tabela 14 mostra o tamanho médio de grão para a amostra com  $x=0,00$  a  $x=0,20$  sinterizadas a  $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .

**Tabela 14:** Tamanho médio de grão nas amostras sinterizadas a  $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$

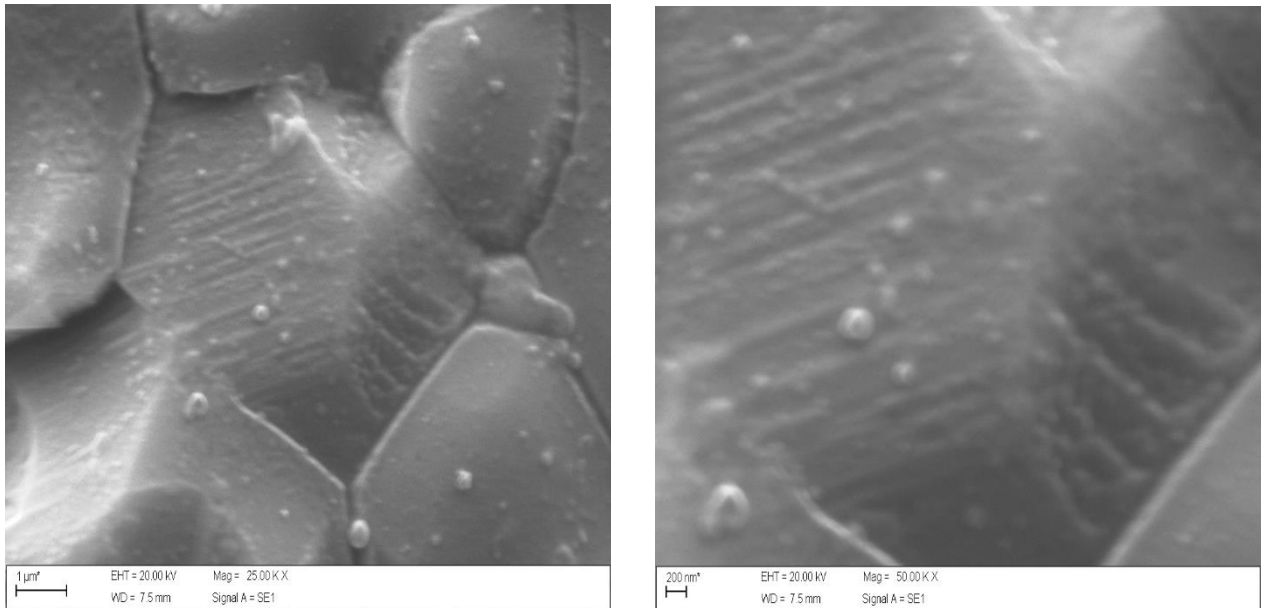
Amostras	Tamanho médio de grão
x	( $\mu\text{m}$ )
0	$0,79\pm 0,11$
0,05	$1,03\pm 0,21$
0,10	$0,81\pm 0,07$
0,15	$1,04\pm 0,05$
0,20	$0,79\pm 0,05$

Analisando a Tabela 14 observa-se que não houve variação significativa no tamanho médio de grão na amostra com  $x=0,00$  para a amostra com  $x=0,20$ . Isso ocorre devido que a amostra com  $x=0,05$  de dopante, a presença da fase secundária de  $\text{PbO}$  ao redor dos grãos, conforme observado nas inibindo o crescimento do grão.

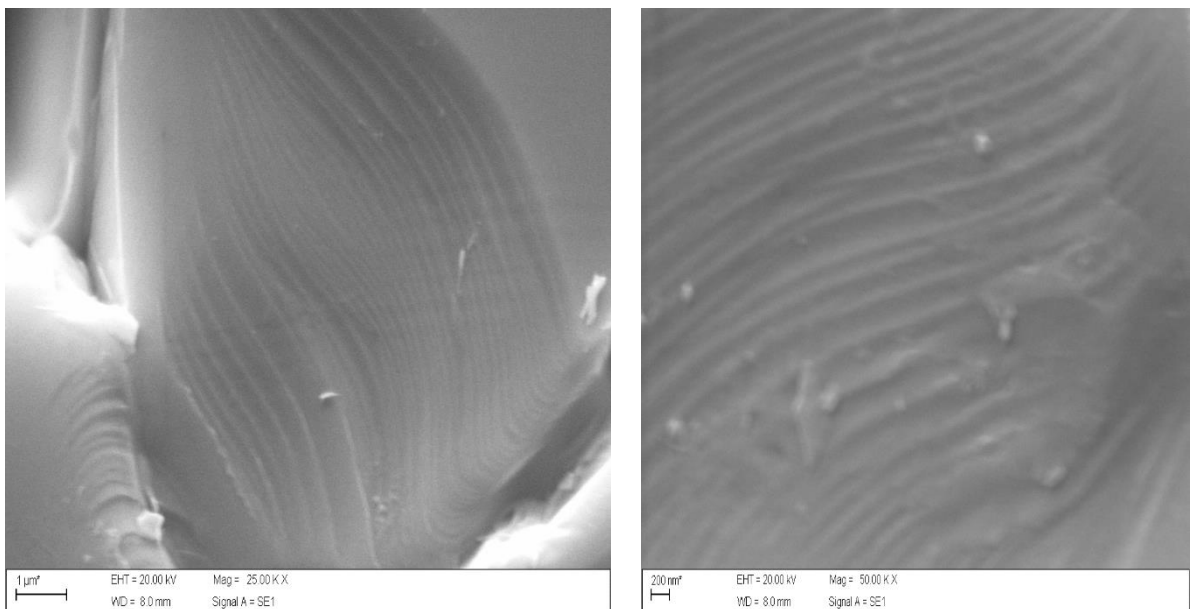
Nas amostras observou-se que a  $M_s$  magnetização decresceu de  $39,73\text{emu/g}$ , na amostra com  $x=0,00$ , para  $27,99\text{emu/g}$ , na amostra com  $x=0,20$ . A  $M_s$  apresenta uma dependência com a característica extrínseca do material como o tamanho de grão e também com a característica intrínseca do material como a composição e a distribuição dos cátions na rede espinélio [105,6]. Neste caso, o decréscimo da  $M_s$  de  $39,73\text{emu/g}$ , na amostra com  $x=0,00$  para  $27,99\text{emu/g}$ , na amostra com  $x=0,20$  ocorreu devido que a característica intrínseca da composição nas amostras investigadas prevaleceu sobre a característica extrínseca, que no caso depende das variáveis de processamento, como é o caso do tamanho de grão [105,6].

As Figuras 55 a 59 mostram as micrografias com ampliação de 25000X e 50000X para a amostra com  $x=0,00$  a  $x=0,20$  sinterizadas a  $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .

Nas micrografias observa-se claramente a formação de cristalitos em forma de plaquetas irregulares em dimensões nanométricas. Dentro de cada cristalito os átomos são arranjados de maneira periódica, permanecendo com a mesma estrutura cristalina e podem ser considerados como pequenos cristais isolados. Segundo Gleiter [106] as regiões entre cristalitos adjacentes são denominadas de contorno de grão, no caso de materiais com dimensões nanométricas, ou seja, para materiais com dimensões reduzidas que são formados por partículas de tamanhos nanométricos. O contorno de grão é uma estrutura complexa constituída por uma pequena camada de átomos desorientados, isso acontece porque nessa região ocorre a transição entre diferentes orientações nas vizinhanças dos cristalitos. Com isso, o contorno de grão é uma região onde podemos observar uma quebra na periodicidade da rede, e caracterizado por um grande número de defeitos ocasionados por ligações atômicas incompletas. No que diz respeito à condução elétrica, a região do contorno de grão apresenta uma menor mobilidade eletrônica comparada com a região interna do cristalito. O transporte elétrico na amostra com  $x=0,00$  a amostra com  $x=0,20$  estão relacionados ao mecanismo de espalhamento de portadores de carga na região interna entre os cristalitos [107].

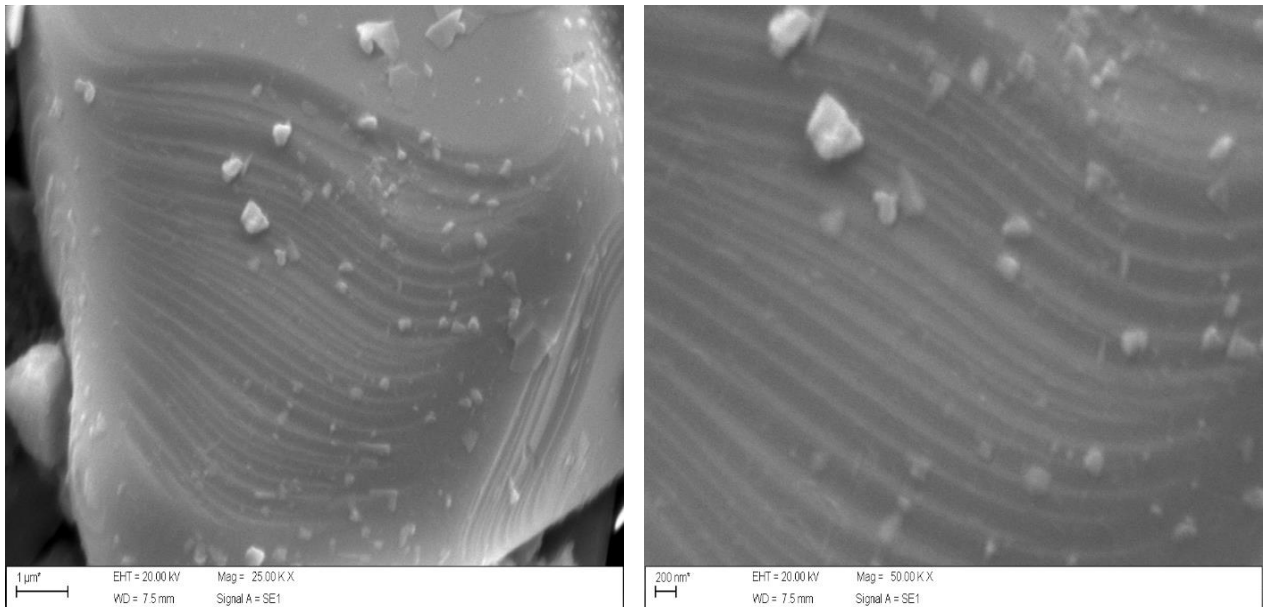


**Figura 55:** Micrografia dos cristalitos na amostra com  $x=0,00$  sinterizada a  $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .

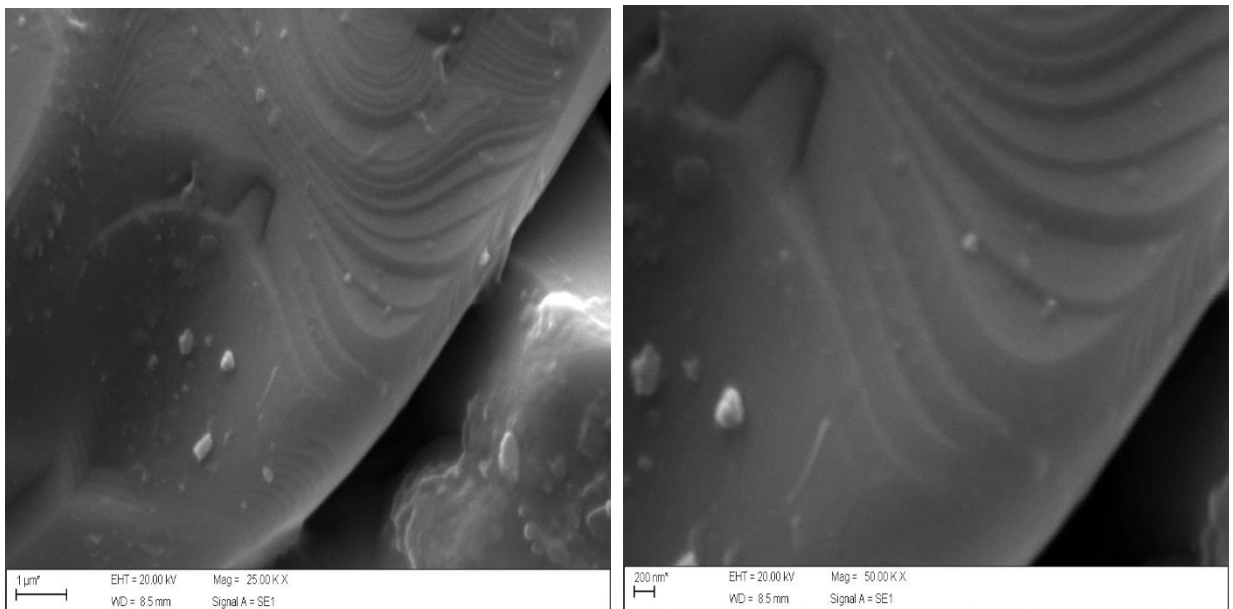


**Figura 56:** Micrografia dos cristalitos na amostra com  $x=0,05$  sinterizada a  $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .



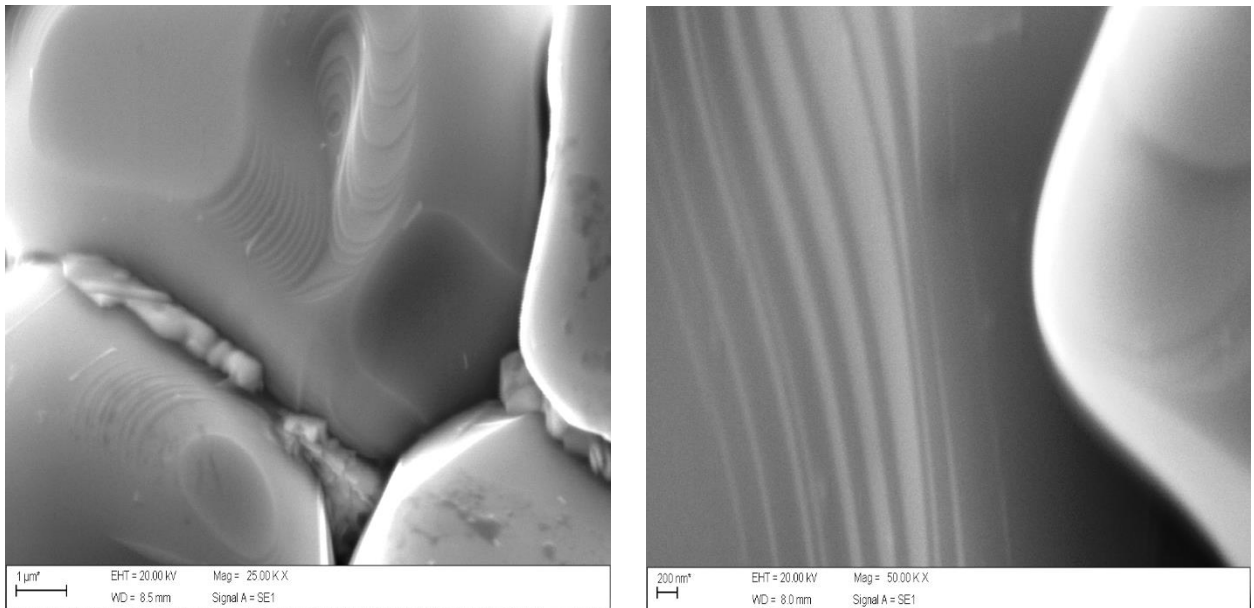


**Figura 57:** Micrografia dos cristalitos na amostra com  $x=0,10$  sinterizada a  $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .



**Figura 58:** Micrografia dos cristalitos na amostra com  $x=0,15$  sinterizada a  $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .





**Figura 59:** Micrografia dos cristalitos na amostra com  $x=0,20$  sinterizada a  $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ .

## 16. Conclusões

- Os difratogramas das amostras com  $x=0,00$  a  $x=0,20$  para as amostras sinterizadas a  $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$  apresentaram uma única fase com a estrutura do espinélio com simetria tetragonal.
- As amostras com  $x = 0,10$  a  $x=0,20$  sinterizadas a  $800^{\circ}\text{C}/6\text{h}$  apresentaram um aumento da magnetização de saturação com o acréscimo de  $\text{PbO}$  devido à diminuição da porosidade intergranular (no contorno de grão) e aumento do tamanho de grão e um decréscimo do campo coercivo resultante também do aumento do tamanho de grão. Entretanto, observa-se um decréscimo da magnetização remanente e temperatura de Curie com o acréscimo de  $\text{PbO}$  devido à substituição do  $\text{Pb}^{2+}$  pelo  $\text{Cu}^{2+}$ . As curvas da histerese demonstraram características de um material magnético mole.
- As amostras investigadas apresentaram uma alta resistividade elétrica e seus resultados diminuíram com um aumento da temperatura, o que indica um comportamento de um semicondutor nestas ferritas.

- Aplicando o modelo de barreira de potencial entre os cristalitos nas amostras sinterizadas com 800°C/6h verificou-se que satisfaz a condição  $L_D < L/2$  nas amostras com  $x=0,00$  a  $x=0,10$  confirmando a presença de barreiras de potencial na região entre os cristalitos, devido os estados de armadilhas da superfície. Entretanto, a amostra com  $x=0,20$  satisfaz a condição  $L_D > L/2$  confirmando a ausência de barreiras de potencial na região entre os cristalitos.
- Os difratogramas de raios-x das amostras sinterizadas a 1000°C/6h com diferentes estequiometrias de  $x=0,00$  a  $x=0,20$ . Através do refinamento do difratograma observou-se para a ferrita com  $x=0,00$  que as fases são formadas exclusivamente pela fase ferrita com estrutura de espinélio com simetria cúbica e para as amostras com  $x=0,05$  a  $x=0,20$  observou-se que as fases são formadas exclusivamente pela fase ferrita com estrutura de espinélio com simetria tetragonal e a amostra com  $x=0,05$  há formação de uma segunda fase de PbO.
- As amostras com  $x=0,10$  a  $x=0,20$  sinterizadas a 1000°C/6h apresentaram um decréscimo da magnetização de saturação, magnetização remanente e temperatura de Curie com o acréscimo de PbO. A fase líquida rica em PbO moveu-se para o contorno de grão e promoveu um rápido crescimento nos grãos da microestrutura da ferrita. Entretanto, com o acréscimo de PbO ocorreu um aumento da espessura da camada da fase líquida rica em PbO acarretando um aumento na porosidade, conseqüentemente uma diminuição da magnetização de saturação.
- O decréscimo da magnetização remanente e a temperatura de Curie para as amostras sinterizadas a 1000°C/6h ocorreram devido a substituição do  $Pb^{2+}$  pelo  $Cu^{2+}$ . A dopagem com PbO aumentou o campo coercivo das amostras sinterizadas a 1000°C/6h devido a anisotropia magneto-cristalina do material.
- Aplicando o modelo de barreira de potencial entre os cristalitos nas amostras com  $x=0,00$  a  $x=0,20$  sinterizadas a 1000°C/6h verificou-se o mecanismo por condução por barreiras de potencial para amostras satisfaz a condição com  $L_D < L/2$ . confirmando a presença de barreiras de potencial na região entre os cristalitos, devido os estados de armadilhas da superfície.

## 17. Aplicações para ferrita cobre dopada com chumbo

Possui grande aplicação tecnológica em núcleos de transformadores para alta frequência com baixa perda magnética, atinge a saturação com campo relativamente pequeno, alta permeabilidade, baixo campo coercivo e baixa remanência.

Para a aplicação em sensores para detecção de gases tóxicos um parâmetro de grande relevância é a investigação da seletividade da ferrita com  $x=0,00$  e a ferrita de cobre dopada com chumbo com gases redutores, tais como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}$  a diferentes temperaturas de operação.

Para a aplicação em indutores de alta frequência a relação típica da impedância do indutor da ferrita com a frequência submetida nota-se que a impedância atinge o máximo e começa cair com o aumento da frequência. Em teoria, a impedância do indutor continuaria aumentar com o aumento da frequência, no entanto, os grânulos possuem enrolamentos internos onde o início da bobina (entrada) é muito próximo do final (saída) e nessa área há uma capacitância eletrostática (como se um pequeno capacitor estivesse presente). A corrente em alta frequência passa mais facilmente através dele fazendo com que a impedância do indutor tenha menos efeito (a conta encontra-se na região capacitiva) e, por isso que quanto maior a frequência, mais a impedância diminui.

Para aplicação em capacitores em alta frequência apresentaram capacitância com boa estabilidade e precisão, sendo útil para as aplicações de frequência mais elevada. Devido ao material paraelétrico utilizado para estabilizar a capacitância, sua permissividade relativa é inferior a 600 a alta frequência, em capacitores são normalmente encontrados na faixa de pF. Como resultado, eles também têm frequências ressonantes mais elevadas associadas à sua indutância parasita inerente devido à sua geometria planar.

## 18. Sugestão para trabalhos futuros

Com os resultados obtidos na realização deste trabalho, assim como o conhecimento adquirido no desenvolvimento do estudo, pode-se sugerir o seguinte trabalho a ser desenvolvido.

- Caracterização piezoelétrica e ferroelétrico para as amostras sinterizadas a 800°C/6h e 1000°C/6h.
- Sinterizar as amostras com temperaturas acima de 1200°C e realização da caracterização magnética, difração por raio x, caracterização elétrica, impedância complexa, microestrutural, análise termomagnética, caracterização piezoelétrica e ferroelétrico.
- Recentemente, sob o ponto de vista da saúde humana e ambiental, pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de substituir o uso do elemento chumbo devido ao seu efeito na saúde e seu impacto no meio ambiente. Um grande candidato promissor é a substituição com o elemento bismuto, pois é um interessante material multiferrítico com grande interesse para o desenvolvimento das próximas gerações de dispositivos digitais de memória eletrônica e o desenvolvimento de materiais piezoelétricos e ferroelétricos e piezoelétricos livres de chumbo, sendo ambientalmente favorável. A ferrita de bismuto é um dos candidatos, por ser um material ferroelétrico com temperatura de Curie ( $T_C$ ) relativamente alta  $\approx 1000\text{K}$  e por exibir comportamento antiferromagnético com temperatura de Neel ( $T_N$ )  $\approx 643\text{K}$ . Estas características fazem com que este material apresente um grande valor de polarização espontânea podendo ser aplicados em sensores, atuadores e transdutores priorizados.
- As perspectiva futura é a substituição do chumbo pelo bismuto de uma ferrita com estequiometria  $\text{Cu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0,00; 0,10; 0,20; 0,30$ ) sinterizada a temperaturas acima de 1000°C e a realização da caracterização magnética, difração por raio x, caracterização elétrica, impedância complexa, microestrutural, análise termomagnética, caracterização piezoelétrica e ferroelétrico.

## APÊNDICE A- Produção bibliográfica

### 1) RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

- a) Da Silva, M. R.; **RIBEIRO, V. A. S.**; V. D. de Oliveira; PERES, M. L.; RUBINGER, R. M.; RODRIGUES, G. Magnetic and electrical properties of copper- aluminate ferrites. In: **XII encontro da SBPMAT, 2013, Campos de Jordão**. Magnetic and electrical properties of copper- aluminate ferrites, 2013. v. 1. p. 1-1.
- b) V. D. de Oliveira; CORREA, R. C.; da Silva, M. R.; MENDONCA, C. S. P.; **RIBEIRO, V. A. S.**; RODRIGUES, G. Propriedades Magnéticas do óxido de manganês dopado com cobre. In: Propriedades Magnéticas do óxido de manganês dopado com cobre, 2013, Itabira. Propriedades Magnéticas do óxido de manganês dopado com cobre, 2013. v. 1. p. 1-1.
- c) MENDONCA, C. S. P.; **RIBEIRO, V. A. S.**; da Silva, M. R.; RODRIGUES, C. A.; MELO, M. L. N. M.; CORREA, E. O.; SILVA, E. M.; V. D. de Oliveira. Magnetic Behavior Of Duplex Steel Submitted To Aging Treatment. In: **xii encontro SBPMAT, 2013, Campos de Jordão**. Magnetic Behavior Of Duplex Steel Submitted To Aging Treatment. v. 1. p. 1-1.
- d) V. D. de Oliveira; RIBEIRO, L. H.; VICENTE, T. A.; da Silva, M. R.; **RIBEIRO, V. A. S.** Synthesis, Magnetic and Electrical Characterization of Manganese-Copper ferrites. In: **XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2012, Aguas de Lindoia**. Synthesis, magnetic and electrical characterization of manganese-copper ferrites. São Paulo: Editora SBF, 2012. v. 1. p. 232-232.
- e) V. D. de Oliveira; da Silva, M. R.; **RIBEIRO, V. A. S.**; MENDONCA, C. S. P. Caracterização magnética de ferrita espinélio de chumbo e cobre. In: **VIII encontro de física, 2012, Itajubá**. Caracterização magnética das ferritas espinélio de chumbo e cobre, 2012.

- f) V. D. de Oliveira; Ribeiro, L. H.; VICENTE, T. A.; **RIBEIRO, V. A. S.**; da; PERES, M. L. Synthesis, magnetic and electrical characterization of manganese-copper ferrites. In: **56º congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba**. Synthesis, magnetic and electrical characterization of manganese-copper ferrites, 2012. v. 1. p. 1-1.

## 2) Resumos publicados em anais de congressos

- a) **RIBEIRO, V. A. S.**; da; RUBINGER, R. M.; OLIVEIRA, A. F.; MENDONCA, C. S. P.; V. D. de Oliveira. Microestrutura, propriedades magnéticas e elétricas da ferrita de  $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ . In: **IV SIDTecS - Simpósio de Desenvolvimento, Tecnologias e Sociedade, 2014, Itajubá**. Microestrutura, propriedades magnéticas e elétricas da ferrita de  $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ , 2014. p. 1-1.
- b) MENDONCA, C. S. P.; **RIBEIRO, V. A. S.**; da; RUBINGER, R. M.; OLIVEIRA, A. F.; V. D. de Oliveira. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ELÉTRICAS DA FERRITA DE  $MgGa_{2-x}Fe_xO_4$ . In: **IV Simpósio de Desenvolvimento, Tecnologias e Sociedade - SIDTecS em parceria com o II Workshop em Engenharias de Materiais, 2014, Itajubá**. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ELÉTRICAS DA FERRITA DE  $MgGa_{2-x}Fe_xO_4$ , 2014. p. 1-1.
- c) da Silva, M. R.; CORREA, E. O.; MENDONCA, C. S. P.; **RIBEIRO, V. A. S.**; V. D. de Oliveira; MELO, M. L. N. M. Influência da deformação plástica nas propriedades Magnéticas de um aço Duplex SAF 2205. In: **IX Escola Brasileira de Magnetismo, 2013, Vitória-ES**. Influência da deformação plástica nas propriedades Magnéticas de um aço Duplex SAF 2205. 2013., 2013. v. 1. p. 1-1.
- d) MENDONCA, C. S. P.; da Silva, M. R.; RODRIGUES, C. A.; SOUZA, A.; SILVA, G.; V. D. de Oliveira; **RIBEIRO, V. A. S.** Relação das Propriedades magnéticas com o processo de laminação de um aço duplex. In: **II Workshop de Tecnologia, 2013, Itabira**. Relação das Propriedades magnéticas com o processo de laminação de um aço duplex, 2013. v. 1. p. 1-1.

- e) da Silva, M. R.; MENDONCA, C. S. P.; RIBEIRO, V. A. S.; V. D. de Oliveira. Propriedades elétricas e magnéticas da ferrita de CuAlFeO. In: **57 congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal**. Propriedades elétricas e magnéticas da ferrita de CuAlFeO. P1-1.
- f) V. D. de Oliveira; CORREA, R. C.; da Silva, M. R.; MENDONCA, C. S. P.; RIBEIRO, V. A. S.; RODRIGUES, G. Comportamento magnético de óxido de mangânes dopado com níquel. In: **II Workshop de tecnologia, 2013, Itabira**. Comportamento magnético de óxido de mangânes dopado com níquel, 2013. v. 1. p. 1-1.
- g) V. D. de Oliveira; RIBEIRO, L. H.; VICENTE, T. A.; Ribeiro, V. A. S.; da Silva, M. R.; RIBEIRO, V. A. S. Synthesis, Magnetic and Electrical Characterization of Manganese-Copper ferrites. In: **XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2012, Aguas de Lindoia**. Synthesis, magnetic and electrical characterization of manganese-copper ferrites. São Paulo: Editora SBF, 2012. v. 1. p. 232-232.
- h) V. D. de Oliveira; RIBEIRO, L. H.; VICENTE, T. A.; RIBEIRO, V. A. S.; da; PERES, M. L. Synthesis, magnetic and electrical characterization of manganese-copper ferrites. In: **56º congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba**. Synthesis, magnetic and electrical characterization of manganese-copper ferrites, 2012. v. 1. p. 1-1.

### 3) Apresentações de trabalho

- a) RIBEIRO, V. A. S.; da; RUBINGER, R. M.; OLIVEIRA, A. F.; MENDONCA, C. S. P.; V. D. de Oliveira. Microestrutura, propriedades magnéticas e elétricas da ferrita de  $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ . 2014. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).

**b) RIBEIRO, V. A. S.**; MENDONCA, C. S. P.; V. D. de Oliveira; RIBEIRO, L. H.; RUBINGER, R. M.; PERES, M. L.; RODRIGUES, G. Magnetic and electrical properties of Ferrite  $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ . 2013. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

#### 4) OUTRAS PARTICIPAÇÕES

**a) RIBEIRO, V. A. S.** Avaliador de pôster do XX Congresso de Pesquisa - Propriedade Intelectual. 2013. Universidade Federal de Itajubá.

#### 5) Projetos de pesquisa

**2012 - Atual** - Desenvolvimento de cerâmicas com aplicações em encapsulamento de sensores em RF e micro-ondas, radome e biossensores.

Descrição: O objetivo deste projeto é desenvolver ferritas de  $Co_2Z$  com adições de óxidos de cobre, bário e manganês que, conforme literatura são promissoras para a área aeroespacial com aplicações em sensores e radome. A principal meta deste trabalho é a análise do comportamento eletromagnético das ferritas para utilização em encapsulamento de sensores na faixa de RF e micro-ondas, bem como avaliar seu emprego em radome espaciais, fugindo dos compósitos convencionais à base de silicatos. Neste sentido, ferramentas computacionais, que utilizam os métodos de diferenças finitas no domínio do tempo (DFDT) e difração geométrica (GD), serão utilizadas para o estudo e avaliação das microestruturas obtidas, considerando as propriedades eletromagnéticas medidas do arranjo microestrutural, formado pelos grãos de ferrita e regiões intersticiais. As análises computacionais dessas estruturas serão realizadas na faixa de frequência de 50 MHz a 2 THz, faixa de frequência de interesse militar e civil. Os parâmetros de julgamento da síntese das ferritas serão estabelecidos em termos de sua microestrutura e de suas propriedades eletromagnéticas. Um analisador de rede vetorial e um analisador de impedância serão empregados para a obtenção de medidas de permeabilidade e permissividade complexas, na faixa de frequência de 40 Hz a 40 GHz. Na faixa do infravermelho longínquo (THz) será empregado um espectrômetro de infravermelho.



Situação: Em andamento; Natureza: Pesquisa. Alunos envolvidos: Mestrado acadêmico:(4) Doutorado:(5)

Integrantes: Manoel Ribeiro da Silva - Coordenador / Marcelo Robert Fonseca Gontijo - Integrante / Fabiana Faria de Araújo - Integrante / Carlos Alberto Reis Freita - Integrante / Antonio Carlos da Cunha Migliano - Integrante / Yasmara Conceição De Polli Migliano - Integrante / Vera Lúcia Othéro de Brito - Integrante / Leonardo Violim Lemos - Integrante / Rodrigo Gabas Amaro de Lima - Integrante / Alan Fernando Ney Boss - Integrante / Mayara dos Santos Amarante - Integrante / Stéphanie Alá Cunha - Integrante / Marcelo Lima Peres - Integrante / **Vander Alkmin dos Santos Ribeiro** - Integrante / Alexandra Sciani Negreiros - Integrante / Vinicius André Rodrigues Gomes - Integrante.

#### 6) Artigos completos publicados em periódicos

- a) MENDONCA, C. S. P.; **RIBEIRO, V. A. S.**; da Silva, M. R.; V. D. de Oliveira; RODRIGUES, C. A.; MELO, M. L. N. M.; CORREA, E. O.; SILVA, E. M. Influência do tratamento térmico de envelhecimento a 850°C na microestrutura e nas propriedades mecânicas e magnéticas do aço Duplex UNS S31803. **Revista Matéria (UFRJ)**, v. 18, p. 1373-1381, 2013.

#### 7) Artigos aceitos para publicação em periódicos

- a) **RIBEIRO, V. A. S.**; RODRIGUES, G.; PEREIRA, A. C.; OLIVEIRA, A. F.; MENDONCA, C. S. P.; V. D. de Oliveira; CORREA, R. C.; da. Investigação das propriedades magnéticas e microestrutura da ferrita de chumbo e cobre. **Revista Cerâmica** (São Paulo. Impresso), 2015.
- b) **V. A. S. Ribeiro**, A. C. Pereira, A. F. Oliveira, C. S. P. Mendonça, M. R. da Silva. Evaluation of microstructure and magnetic properties of copper ferrite doped with lead sintered with liquid phase. **Revista Matéria**, 2015.

## 8) Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- a) MENDONCA, C. S. P.; da Silva, M. R.; RODRIGUES, C. A.; V. D. de Oliveira; **RIBEIRO, V. A. S.**; SOUZA, A.; SILVA, G.; MELO, M. L. N. M. Relação das propriedades magnéticas com o processo de laminação de um aço dúplex. In: **VII congresso nacional de Engenharia mecânica, 2014**, Uberlândia. Relação das propriedades magnéticas com o processo de laminação de um aço dúplex. v. 1. p. 1-1.
- b) MENDONCA, C. S. P.; R., da Silva, M.; RODRIGUES, C. A.; V. D. de Oliveira; **RIBEIRO, V. A. S.**; SILVA, E. M.; SILVA, G.; SOUZA, A. comportamento magnético e mecânico do aço inoxidável dúplex submetido ao processo de deformação plástica. In: **VII congresso nacional de Engenharia mecânica, 2014, Uberlândia**. Comportamento magnético e mecânico do aço inoxidável dúplex submetido ao processo de deformação plástica, 2014. v. 1. p. 1-1.
- c) Da Silva, M. R.; MENDONCA, C. S. P.; **RIBEIRO, V. A. S.** Influência do tratamento térmico nas propriedades magnéticas do aço inoxidável ferrítico aisi-444. In: **III congresso argentino de engenharia mecânica, 2012**, Bueno Aires. Influência do tratamento térmico nas propriedades magnéticas do aço inoxidável ferrítico aisi-444. 2012.
- d) MENDONCA, C. S. P.; **RIBEIRO, V. A. S.**; da Silva, M. R. Influência do tratamento térmico nas propriedades magnéticas do aço inoxidável ferrítico aisi-444. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville - SC**. Influência do tratamento térmico nas propriedades magnéticas do aço inoxidável ferrítico aisi-444, 2012. V. 1. P. 1-1.

## ANEXO A- ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

**Cerâmica - ISSN-0366-6913** [www.scielo.br/ce](http://www.scielo.br/ce)

*Órgão oficial da Associação Brasileira de Cerâmica*

S. Paulo, 23 de Julho de 2015

**Referência: 1927**

**Título: Investigação das propriedades magnéticas e microestrutura da ferrita de chumbo e cobre.**

**(Investigation of the magnetic properties and microstructure of lead and copper ferrite)**

**Autores: V. A. S. Ribeiro, G. Rodrigues, A. C. Pereira, A. F. Oliveira, C. S. P. Mendonça, V. D. de Oliveira, R. C. Correa, M. R. da Silva**

**Recebido 22/04/2015. Revisado ...-.... Aceito 22/07/2015.**

Este artigo foi **aceito** para publicação. Após edição do texto, será programado para um dos próximos números da revista **Cerâmica**.

Agradecemos a colaboração

Atenciosamente

R. Muccillo

Editor

Cerâmica

## ANEXO B- ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS



---

### Re: Revista Matéria

1 mensagem

---

**Revista Materia** <materia@labh2.coppe.ufrj.br>  
Para: Vander Alkmin <vanderalkmin@gmail.com>

Seg, 28 de set de 2015 às 2:13 PM

Prezado Vander,  
confirmo o recebimento.

Atenciosamente,

**Monique Araújo Santos**

Editoria Revista Matéria

Laboratório de Hidrogênio – COPPE | UFRJ

Tel: +55 (21) 3938-8791

E-mail: [materia@labh2.coppe.ufrj.br](mailto:materia@labh2.coppe.ufrj.br)

Site: [www.labh2.coppe.ufrj.br](http://www.labh2.coppe.ufrj.br)

**REVISTAMATÉRIA**

Boa tarde! Monique, em anexo envio a confirmação de autoria e direitos de publicação para a revista Matéria, do artigo -2608.

Cordialmente!

Vander

Em 21 de setembro de 2015 15:08, Revista Materia <[materia@labh2.coppe.ufrj.br](mailto:materia@labh2.coppe.ufrj.br)> escreveu:

Prezado Vander A.,  
confirmo o recebimento.

Informo que o artigo foi aprovado para futura publicação na revista Matéria!

Atenciosamente,

## REFERÊNCIAS

- [1] V. B. Gaikwad, S. S. Gaikwad, S. S. Gaikwad, R. D. Nikam, "Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Cu and Pb," *Sensors & Transducers*, vol. 134, no. 11, pp. 132-142, 2011.
- [2] R. Tebble, D. J. Craik, "Magnetic Materials," *Wiley Interscience*, p. 345, 1969.
- [3] C. Heck, "Magnetic Materials and their applications," *Butterworth*, p. 407, 1974.
- [4] D. R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*, 6th ed.: Thomson Cengage, 2010.
- [5] Z. Ullah, S. Atiq, S. Naseem, "Influence of Pb doping on structural, electrical and magnetic properties of Sr-hexaferrites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 555, no. 5, pp. 263-267, 2013.
- [6] R. A. Torquato; F. A. Portela; L. Gama; D. R. Cornejo; S. M. Rezende; R. H. G. A. Kiminami; A. C. F. M. Costa, "Avaliação da microestrutura e das propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre," *Cerâmica*, vol. 54, no. 329, pp. 55-62, 2008.
- [7] S. M. Hoque, M. Samirullah, F.A. Khan, M.A. Hakim, D.K. Saha, "Structural and magnetic properties of Li-Cu mixed spinel ferrites.," *Physica B*, vol. 406, no. 9, pp. 1799 – 1804, 2011.
- [8] Q. m. Wei, J. b. Li, Y. J. Chen, Y. S. Han, "X ray study of cation distribution in  $NiMn_{1-x}Fe_{2-x}O_4$ ," *Materials Characterization*, vol. 47, no. 3–4, pp. 247-252, 2001.
- [9] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, "Electronic properties of transition metal oxides: Distortions from cubic symmetry," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 3, no. 1-2, pp. 20-29, 1957.
- [10] Y. Mastai, *Crystalization in Spinel Ferrite Nanoparticles.*, 2012.
- [11] K.S.R.C. Murthy, S. Mahanty, J. Ghose, "Phase Transition studies on copper ferrite," *Mat. Res. Bull.*, vol. 22, no. 12, pp. 1665-167, 1987.

- [12] H. Yang, J. Yan , Z. Lu , X. Cheng , Y. Tang, "Photocatalytic activity evaluation of tetragonal  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles for the  $\text{H}_2$  evolution under visible light irradiation," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 476, no. 1, pp. 715–719, 2009.
- [13] Z. Ping, Y. Bo, Z. Lei, "Mechanism of oxygen releasing of copper ferrite in the formation of the corresponding oxygen-deficient compound," *Science in China Series B: Chemistry*, vol. 52, no. 1, pp. 101-108, 2009.
- [14] J. Plocek, A. Hutlová, D. Nižňanský, J. Buršík, J.L. Rehspringer, Z. Mička, "Preparation of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposite by the sol-gel method," *Materials Science-Poland*, vol. 23, no. 3, p. 697, 2005.
- [15] O. Mirzaee, "Influence of  $\text{PbO}$  and  $\text{TiO}_2$  additives Influence of  $\text{PbO}$  and  $\text{TiO}_2$  additives properties of Ni–Zn soft ferrites," *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, vol. 26, no. 2, 2014.
- [16] T. Anjaneyulu, P. Narayana Murthy, Sk. Md. Rafi, Sk. Bademiya, G. Samuel John, "Effect on magnetic properties of zinc doped nano ferrites synthesized by precursor or method," *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, vol. 19, pp. 37-43, 2013.
- [17] M. Niyafar, H. Shalilian, A. Hasanpour, H. Mohammadpour, "Effect of Copper Substitution on Structural and Magnetic Properties of NiZn Ferrite Nanopowders," *Journal of Magnetism*, vol. 18, no. 4, pp. 391-394, 2013.
- [18] R. R. Corrêa, C. W. Pachoal, J. L. P. Dominici, "Preparação e caracterização da hexaferrita de bário," *cerâmica*, vol. 59, no. 352, pp. 518-521, 2013.
- [19] S.A. Mazen, "Tetravalent ions substitution in Cu-ferrite, structure formation and electrical properties.," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 62, no. 2, pp. 131–138, 2000.
- [20] M. R. da Silva, "Materiais Magneticos Diluidos e Ferroeletricos Modificados," Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Tese de Doutorado 1998.

- [21] Z. Xiao, S. Jin, X. Wang, W. Li, J. Wang, C. Liang, "Preparation, structure and catalytic properties of magnetically separable Cu–Fe catalysts for glycerol hydrogenolysis.," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 16598–16605, 2012.
- [22] A.M.El-Sayed, "Electrical Conductivity of Nickel-Zinc and Cr Substituted Nickel-Zinc Ferrites," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 82, no. 3, pp. 583-587, 2003.
- [23] N. Rezlescu, L. Sachelarie , E. Rezlescu , C. L. Sava , P.D. Popa, "Influence of PbO on microstructure and properties of a NiZn ferrite," *Ceramics International*, vol. 29, no. 1, pp. 107-111, 2003.
- [24] S. Hussain, N. A. Shah, A. Maqsood, A. Ali, M.Naeem, W.A. A.Syed, "Characterization of Pb-doped Sr-Ferrites at Room Temperature," *J Supercond Nov Magn*, vol. 24, no. 4, pp. 1245–1248, 2011.
- [25] L. Sachelarie, C. Doroftei, E. Rezlescu, "Microstructure and magnetic and electrical properties of low-temperature sintering Ni-Zn, Li-Zn and Mg-Zn-Cu ferrites without and with addition of lead oxide," *Journal of optoelectronics and advanced materials*, vol. 12, no. 4, pp. 864 - 867, 2010.
- [26] H. Ö. Toplan, H. Erkalfa, O. T. Özkan, "The effect of the PbO addition on the sintering of ZnO," *Ceramics*, vol. 3, no. 47, pp. 116-119, 2003.
- [27] J. S. de Almeida, "Estudo dos efeitos da adição de chumbo e bismuto nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica BiNbO<sub>4</sub> e suas aplicações em rádio frequência e antenas," DEPARTAMENTO DE FÍSICA, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Tese de Doutorado 2011.
- [28] E. Aksel, J. L. Jones, "Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators," *Sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 1935-1954, 2010.
- [29] N. S. Chen, X. J. Yang, E. S. Liu, J. L. Huang, "Reducing gas-sensing properties of ferrite compounds MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Cu, Zn, Cd, Mg)," *Sensors and Actuators B*, vol. 66, no. 1-3, pp. 178-180, 2000.

- [30] Z. Sun, L. Liu, D. Zeng Jia, W. Pan, "Simple synthesis of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles as gas sensing materials," *Sensors and Actuators B*, vol. 125, no. 1, pp. 144-148, 2007.
- [31] CrystalMaker. Disponível em: < <http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl2O4.html> > Acesso em: 29 Dez 2015.
- [32] M. D. P. da Silva, "Síntese e caracterização de espinélios  $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  pelo método precursores poliméricos," Universidade Federal do Maranhão, São Luís, Dissertação de Mestrado 2012.
- [33] L. M. Moreira; J. C. Ribelatto; H. Imasato, "Conformações distorcida e planar do anel porfirínico em complexos e hemoproteínas: propriedades físico-químicas e implicações espectroscópicas," *Quím. Nova*, vol. 27, no. 6, 2004.
- [34] J. M. de Andrade, "Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotérmico assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica," Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Dissertação de mestrado 2012.
- [35] V.A. Shapovalov, H. Szymczak, S. Piechota, V.V. Shapovalov, "Jahn-Teller Effect in Copper-Doped Spinel Group," *J. Phys. IV France*, vol. 7, no. C1, pp. 243-244, 1997.
- [36] K. H. Maria, S. Choudhury, M. A. Hakim, "Structural phase transformation and hysteresis behavior of Cu-Zn ferrites," *International Nano Letters*, vol. 42, no. 3, pp. 1-10, 2013.
- [37] J. Darul, "Thermal instability of the tetragonally distorted structure of copper-iron materials," *Zeitschrift für Kristallographie Supplements*, vol. 2009, no. 30, pp. 335-340, 2009.
- [38] N. H. Lia, S. L. Lo, C. Hsieh, "Stabilization and phase transformation of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  sintered from simulated copper-laden sludge.," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 190, no. 15, pp. 597-603, 2011.



- [39] Nedkov, I. Vandenberghe, R.E. Marinova, T. Thailhades, P. Merodiiska, T. Avramova, "Magnetic structure and collective Jahn–Teller distortions in nanostructured particles of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 3, pp. 2589-2596, 2006.
- [40] M. Yokoyama, A. Nakamura, T. Sato, K. Haneda, "Jahn–Teller effect in ultrafine copper ferrite particles," *J. Magn. Soc.Jpn.*, vol. 22, pp. 243-245, 1998.
- [41] V. Chiaverini, *Metalurgia do pó*, 4th ed. São Paulo: ABM - assoc. bras. de metalurgia, 2001.
- [42] Astrall indústria química ltda. astrallquimica. Disponível em: <<http://www.astrallquimica.com.br/oxidodeferrocastanho.php>> Acesso em 29 Dez 2015.
- [43] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Ciência Engenharia de Materiais - Uma Introdução*, 8th ed. São Paulo: LCT, 2012.
- [44] K. Madrid, M. Romero, S. Maldonado, O. del Cid. Ferromagnetismo. Disponível em: <<http://fisicacontemporanea.wordpress.com/que-son/>> Acesso em 29 Dez 2015.
- [45] Carlos Alberto dos Santos. (2009) ciencia hoje. Disponível em: <<http://cienciahoje.uol.com.br/colunas/do-laboratorio-para-a-fabrica/histerese-magnetica-perdas-e-ganhos>> Acesso em 29 Dez 2015.
- [46] C. S. Alves , M. A. B. Mendes, M. A. Bolanho, T. S. Doce, C.C. Colucci, "Efeitos da Deformação Cristalina Sobre as Propriedades Magnéticas de Ligas  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$  em Função da Absorção de Hidrogênio Intersticial," *Revista Matéria*, vol. 10, no. 1, pp. 135 – 141, 2005.
- [47] E. Fancio, "Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X," Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado 1999.
- [48] A. C. G. Filho, "Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de ferritas de níquel-zinco obtidas por reação de combustão," Universidade Federal da Paraíba, João pessoa, Dissertação de Mestrado 2009.

- [49] É. J. Kinast, "Refinamento estrutural com o método Rietveld: Implementação e ensaios com programa fullProof," Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- [50] J.A. Gomes, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J. Mestnik-Filho, R. Itri, J. Depeyrot, "Rietveld structure refinement of the cation distribution in ferrite fine particles studied by X-ray powder diffraction," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 289, pp. 184–187, 2005.
- [51] S. Bid, S.K. Pradhan, "Characterization of crystalline structure of ball-milled nano-Ni–Zn-ferrite by Rietveld method," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 84, no. 2-3, p. 2004, 2004.
- [52] P. Dager, J. C. Trócher, E. Ortiz, "Observación de la temperatura de Curie en el TGA Y medida de la contribución magnética al calor específico del Níquel," *Revista Colombiana de física*, vol. 36, no. 1, pp. 6-9, 2004.
- [53] S.G. Lee, S.J. Kwon, "Saturation magnetizations and Curie temperatures of Co-Zn Y-type," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 153, no. 3, pp. 279-284, 1996.
- [54] F. P. M. Rouxinol, "Propriedades Magnéticas de Filmes de Ligas Gd-Cr," Unicamp, Campinas, Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin – Unicamp 2008.
- [55] Q. Yin, B. Zhu, H. Zeng, *Microstructure, Property and Processing of Functional Ceramics*. New York: Springer, 2010.
- [56] K. Okazaki, "Grain boundary research activities in Japan, in Advances in Ceramics," *The American Ceramic Society Inc*, vol. 1, pp. 23–38, 1981.
- [57] D. Park H, D. A. Payne, "Characterization of internal boundary layer capacitors Based Upon Barium-Titanate and Strontium-Titanate," University of Illinois at Urbana-Champaign, University of Illinois at Urbana-Champaign, Dissertação de mestrado 1981.
- [58] G. A. L. Martinez, "Síntese de nanopartículas magnéticas com elevada magnetização de saturação e estabilidade química," Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, dissertação de mestrado 2013.

- [59] R. H. Kadam, A. Karim, A. B. Kadam, A. S. Gaikwad, S. E. Shirsath, "Influence of Cr<sup>3+</sup> substitution on the electrical and magnetic properties of Ni<sub>0.4</sub>Cu<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles," *International Nano Letters*, vol. 28, no. 2, pp. 1-5, 2012.
- [60] M.V. Chaudhari, S. E. Shirsath, A.B. Kadam, R.H. Kadam, S.B. Shelke, D.R. Mane, "Site occupancies of Co–Mg–Cr–Fe ions and their impact on the properties of Co<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 552, pp. 443–450, 2013.
- [61] L. F. C. de Sá, "Técnicas e implementação de rotinas para caracterização microestrutural de materiais com grãos equiaxiais," Programa de Mestrado Profissional em Materiais , Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, Dissertação de Mestrado 2011.
- [62] Mário Caetano. Tamanho das partículas e sua distribuição. Disponível em: <[http://ctborracha.com/?page\\_id=3592](http://ctborracha.com/?page_id=3592) > Acesso em: 29 Dez 2015.
- [63] ABNT NBR 6220:2011, "Materiais refratários densos conformados — Determinação do volume aparente, densidade de massa aparente porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida," São Paulo, Norma Brasileira 2011.
- [64] V. J. da Silva, "Síntese por Reação de Combustão, Sinterização e Caracterização de Ferritas Ni-Zn Dopadas com Cromo," Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Dissertação de Mestrado 2007.
- [65] R. A. M. Meneses, "Microestrutura e Propriedades Elétricas da Zircônia dopada com óxidos mistos de Terras raras para aplicação como eletrólito sólido em sensores de oxigênio," Universidade de Brasília, Brasília, Tese de doutorado 2013.
- [66] L. Koshimizu, M. R. Morelli, "Adição de grafite na conformação de substratos cerâmicos porosos processados por rolos a frio," *cerâmica*, vol. 58, no. 348, pp. 516-520, 2012.
- [67] A. Yildiz, N. Serin, M. Kasap, T. Serin, D. Mardare, "The thickness effect on the electrical conduction mechanism in titanium oxide thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 493, no. 1-2, pp. 227–232, 2010.

- [68] G.E. PIKE, "Semiconducting polycrystalline ceramics," *Materials science and technology*, vol. 11, pp. 731-754, 2006.
- [69] Clarke, "Varistor ceramics," *Journal of the American Ceramic*, vol. 82, no. 3, pp. 485-502, 1999.
- [70] G. Branković, "Fenômenos de contorno de grão em cerâmicas a base de SnO<sub>2</sub>," Universidade Estadual Paulista, Araraquara, Tese de doutorado 2002.
- [71] D. Mardare, N. Iftimie, M. Crisan, M. Răileanu, A. Yildiz, T. Coman, K. Pomoni, A. Vomvas, "Electrical conduction mechanism and gas sensing properties of Pd-doped TiO<sub>2</sub> films," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 7, pp. 1774–1779, 2011.
- [72] R. L. Grosso, "Densificação e condutividade elétrica da zircônia," Ciências na Área de tecnologia nuclear, Ipen, Dissertação de Mestrado 2012.
- [73] S. Lanfredi, R. L. Grosso, A. C. Antunes, S. R. M. Antunes, M. A. L. Nobre, "Comportamento elétrico a alta temperatura de termistor cerâmico alfa-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com coeficiente de temperatura negativo," *Cerâmica*, vol. 54, no. 332, pp. 443-450, 2008.
- [74] P. C. C. Daza, "Determinação da condutividade iônica de eletrólitos sólidos à base de ZrO<sub>2</sub>:3%mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> codopada com um concentrado de terras raras," Departamento de Engenharia mecânica, Universidade de Brasília, Dissertação de mestrado em ciências mecânicas 2012.
- [75] ASTM STANDARD E 1382, 1997, "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis," ASTM International, West Conshohocken, ASTM International 1997.
- [76] R. F. Marcomini, D. M. P. F de Souza, "Caracterização microestrutural de materiais cerâmicos utilizando o programa de processamento digital de imagens "Image J"," *Cerâmica*, vol. 57, pp. 100-105, 2011.
- [77] E. M. Giroto, I. A. Santos, "Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente," *Quím. Nova*, vol. 25, no. 4, pp. 639-647, 2002.

- [78] A. S. Fawzi, "Effect of sintering temperature on structural, electrical, magnetic hysteresis and magnetoelectric effect on (x)  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  + (1-x) PLZT composite by Co-precipitation method," *Advances in Applied Science Research*, vol. 5, no. 2, pp. 577-589, 2012.
- [79] P. Smitha, P.K. Pandey, S. Kurian, N.S. Gajbhiye, "Mossbauer studies and magnetic properties of spinel lead ferrite," *Hyperfine Interact*, vol. 184, no. 1-3, pp. 129-134, 2008.
- [80] F. S. Tehrani; V. Daadmehr, A. T. Rezakhani; R. Hosseini, Akbarnejad; S. Gholipour, "Structural, magnetic, and optical properties of zinc- and copper- substituted nickel ferrite nanocrystals.," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 25, no. 7, pp. 2443-2455, 2012.
- [81] R. Desai, V. Davariya, K. Parekh, R. V. Upadhyay, "Structural and magnetic properties of size-controlled  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles and magnetic Fluids," *Pramana journal of physics*, vol. 73, no. 4, pp. 765-780, 2009.
- [82] B. Boyanov, "Synthesis and determination of curie temperature of ferrites from the systems  $\text{BaO-CoO-ZrO-Fe}_2\text{O}_3$ ," *journal of university of chemical technology and metallurgy*, vol. 41, no. 1, pp. 61-64, 2006.
- [83] S.A. Mazen, "Electrical conductivity and Thermoelectric power and of Cu-Ti ferrite," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 195, no. 1, pp. 148-155, 1999.
- [84] Z. C. Xu, "Magnetic anisotropy and Mossbauer spectra in disordered lithium-zinc," *J. Appl. Phys*, vol. 93, no. 4746, pp. 4746-4749, 2003.
- [85] S. K. Natha, K. H. Maria, S. Noora, S. S. Sikder, S. M. Hoque, M. A. Hakim, "Magnetic ordering in Ni-Cd ferrite," *J. Magn. Mater*, vol. 324, no. 13, pp. 2116-2120, 2012.
- [86] Saroaut Noora, M.A. Hakim, S.S. Sikder, S. Manjura Hoque, Kazi Haniem Maria, Per Nordblad, "Magnetic behavior of  $\text{Cd}^{2+}$  substituted cobalt ferrites," *J. Phys. Chem. Solid*, vol. 73, no. 2, pp. 227-231, 2012.

- [87] S. Akhter, M. A. Hakim, "Magnetic properties of cadmium substituted lithium," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 2-3, pp. 399–403, 2010.
- [88] A. M. Balagurov, I. A. Bobrikov, M. S. Maschenko, D. Sangaa, V. G. Simkin, "Structural phase transition in  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  spinel," *Crystallography Reports*, vol. 58, no. 5, pp. 696-703, 2013.
- [89] S. Akhter, D. P. Paul, Md. Abdul Hakim, S. Akhter, S. Manjura Hoque, H. N. Das, "Magnetic Properties of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  Ferrites with the Variation of Zinc Concentration," *Journal of Modern Physics*, vol. 3, no. 5, pp. 398-403, 2013.
- [90] S. S. Kader, D. P. Paul, S. M. Hoque, "Effect of Temperature on the Structural and Magnetic Properties of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Nano Particle Prepared by Chemical Co-Precipitation Method," *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturi*, vol. 2, no. 1, pp. 5-8, 2014.
- [91] S. A. Rahman, "Temperature, Frequency and Composition Dependence of Dielectric Properties of Nb Substituted Li-ferrites," *Egypt. J. Solids*, vol. 29, no. 1, 2006.
- [92] S. C. Chaudhari, R. N. Patil, "Dielectric behavior and A. C. Conductivity in Cu-Ti Ferrites," *Advances in Applied Science Research*, vol. 6, no. 3, pp. 3848-3854, 2012.
- [93] H. Farooq, M. Raza Ahmad, Y. Jamil, A. Hafeez, Z. Mahmood, T. Mahmood, "Structural and Dielectric Properties of Manganese Ferrite Nanoparticles," *Journal of Basic & Applied Sciences*, vol. 8, pp. 597-601, 2012.
- [94] S. Choudhury, M. A. Bhuiyan, S. M. Hoque, "Effect of Sintering Temperature on Apparent Density and Transport Properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ : Synthesized from Nano Size Powder of  $\text{NiO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ," *Int. Nano Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 111-116, 2011.
- [95] F. L. Zabetto, A. J. Gualdi, J. A. Eiras, A. J. A. de Oliveira, D. Garcia, "Influence of the Sintering Temperature on the Magnetic and Electric Properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  Ferrites," *Materials Research*, vol. 15, no. 3, pp. 428-433, 2012.

- [96] M. Cerqueira, R.S. Nasar, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, "Sintering and characterization of PLZT (9/65/35)," *Ceramics International*, vol. 26, no. 1, pp. 231-236, 2000.
- [97] N. Rezlescu, E. Rezlescu, "Effect of PbO on the properties of ferrite compound  $\text{Ni}_{0.36}\text{Zn}_{0.64}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ," *Powders & Grains*, pp. 659-661, 2005.
- [98] L. Zhou, A. Zimmermann, Y.Ping Zeng, F. Aldinger, "Effects of PbO content on the sintering behavior, microstructure, and properties of La-doped PZST antiferroelectric ceramics," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 15, no. 3, pp. 145-151, 2004.
- [99] K. Janghorban, H. Shokrollahi, "Influence of  $\text{V}_2\text{O}_5$  addition on the grain growth and magnetic properties of Mn–Zn high permeability ferrites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 308, no. 2, pp. 238–242, 2007.
- [100] I.R. Idza, M. Hashim, N. Rodziah, I. Ismayad, A.R. Norailiana, "Influence of evolving microstructure on magnetic hysteresis characteristics in polycrystalline nickel zinc ferrite  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ," *Materials Research*, vol. 47, pp. 1345–1352, 2012.
- [101] R. J. Brook, "Pore-Grain Boundary Interactions and Grain Growth," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, no. 1, pp. 56-57, 1969.
- [102] G. C. Jain, B. K. Das, N.C. Goel, "Grain Growth During Sintering of Mn—Zn-Fe Ferrites," *Indian J. Pure Appl. Phys*, vol. 14, no. 87, 1976.
- [103] R. M. German, P. Suri, S. J. Park, "Review: liquid phase sintering," *Journal of Materials Science*, vol. 44, pp. 1-39, 2009.
- [104] J. Marchi, "Sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de carbeto de silício com aditivos óxidos utilizando planejamento de experimentos," Autarquia associada à Universidade de São Paulo, Tese de doutorado, IPEN, São Paulo, Tese de doutorado 2003.

- [105] A. C. F. M Costa; ; M. R. Morelli, R. H. G. A Kiminami, "Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm," *Cerâmica*, vol. 49, no. 311, pp. 168-173, 2003.
- [106] H.Gleiter, "Nanostructured materials: basics concepts and microstructure," *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 1-29, 2000.
- [107] M. A. L. Pinheiro, "Mecanismo de transporte elétrico excitados termicamente em SnO<sub>2</sub> dopados com Ce," Universidade Estadual Paulista, Bauru, Dissertação de Mestrado 2008.