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

A Síntese e Caracterização Magnética e Elétrica da Ferrita de Manganês

Valesca Donizeti de Oliveira

Itajubá, Maio de 2016

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

Valesca Donizeti de Oliveira

A Síntese e Caracterização Magnética e Elétrica da Ferrita de Manganês

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: Não metais: Polímeros e cerâmicas.

Orientador: Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva

Itajubá, Maio de 2016 Itajubá

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

Valesca Donizeti de Oliveira

### A Síntese e Caracterização Magnética e Elétrica da Ferrita de Manganês

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia de Materiais em 25 de Maio de 2016, como parte dos requisitos para a obtenção do Exame de Título de **Doutor em** *Materiais para Engenharia.* 

#### Banca Examinadora:

Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira - Unifei Prof. Dr. Geovani Rodrigues -Unifei Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva-Unifei Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares-UFF Prof. Dra. Sandra Aparecida Martins e Silva -FEPI

ltajubá 2016

## Dedicatória

Ao senhor Victor Elias de Oliveira e a senhora Maria Donizeti da Silva Oliveira.

### Agradecimentos

Ao meu Orientador, Professor Manoel Ribeiro da Silva pela competência, dedicação, paciência e amizade.

Aos Professores da Universidade Federal de Itajubá, Rero Marques Rubinger, Geovani Rodrigues, Dr.Gilbert Silva, Adhimar Flávio Oliveira, Francisco Moura Filho pelo apoio e valiosas sugestões, que contribuíram para a elaboração e escolha deste trabalho.

Aos funcionários dos laboratórios de engenharia mecânica da UNIFEI.

Aos amigos e colegas de pesquisa Aldo de Oliveira Silva, Claudiney de Sales Pereira Medonça, Maria Fernanda Xavier Pinto Medeiros, Roberto Carlos Corrêa, Suelen de Castro, Sandra Aparecida Martins e Silva e Vander Alkmin dos Santos Ribeiro, pelo permanente incentivo, colaboração, amizade, momentos de lazer e inesquecível convívio profissional.

Aos Institutos de Engenharia Mecânica e Física e Química da UNIFEI, representado pelos seus dedicados Professores e Funcionários, pela oportunidade que me concedeu na realização deste trabalho, e aos amigos desse Instituto, pelo convívio profissional. Também agradeço aos funcionários e colegas da Unifei-Campus Itabira.

Ao meu pai e minha mãe, que sempre me incentivaram na formação e no desenvolvimento cultural. E também, aos meus Irmãos Victor Elias de Oliveira Júnior e Vanessa Natacha da Silva Oliveira pelo apoio e incentivo.

### Resumo

**Oliveira, V.D** (**2016**), A Síntese e Caracterização Magnética e Elétrica da Ferrita de Manganês, Itajubá - MG, 86p. Tese (Doutorado em Materiais para Engenharia) - Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá.

Os materiais cerâmicos de alto desempenho têm sido tema de relevantes pesquisas, devido suas vantagens e propriedades que podem ser manipuladas e amplamente modificadas. E sendo assim de grande interesse tecnológico e científico. As ferritas tipo espinélios são comercialmente interessantes devido às suas propriedades elétricas, magnéticas e custo. Neste estudo experimental, amostras de ferritas de manganês-cobre (Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) foram obtidas pelo método de reação estado-sólido com os óxidos de manganês, cobre e ferro. A ferrita Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tem a uma estrutura cúbica compacta. O parâmetro de rede aumentou com o acréscimo de Mn entre x=0,4 e 0,5. Neste trabalho, foi avaliado o estudo na dependência das propriedades elétrica e magnética da ferrita manganês-cobre com a concentração de manganês. As ferritas apresentadas neste trabalho exibiram o comportamento semicondutor com resistividade entre  $10^{5}(\Omega.m)$  a  $10^{7}(\Omega.m)$ . Da análise da resistividade elétrica em função de temperatura obtivemos a relação p~ $(T^{-1/2})$ . O mecanismo de condução nas ferritas se dá por barreiras de potencial localizados nos limites do cristalito se dá em uma região ( $T_1 = 450$ K), pois a condição de  $L_D < L/2$  foi satisfeita com barreiras de energia de cerca de 0,5eV. As medidas magnéticas confirmaram suas características de material ferrimagnético mole, com tendência a um paramagnético ideal indicando uma possível aplicação na medicina como transporte de fármacos e contraste de imagens.

#### Palavras-chave

Ferritas de Mn-Cu, Propriedades magnéticas, Comportamento elétrico.

### Abstract

Oliveira, V.D (2016), The Synthesis and Magnetic and Eletric Characterization of Manganese Ferrite, Itajubá - MG, 86p. Thesis (Dr. in Materials Engineering) - Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá.

The high-performance ceramic materials has been the subject of significant research, due to its advantages and properties that can be manipulated and modified widely. Are therefore of great technological and scientific interest. The spinel type ferrites are commercially interesting because their electrical and magnetic properties. In this experimental study, samples of coppermanganese ferrites (Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) were obtained by solid-state reaction with the oxides of manganese, copper and iron method. The ferrite MnxCu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> has a compact cubic structure. The lattice parameters increase with increase of Mn and x = 0.4 and 0.5. In this study, we evaluated the study the dependence of the electrical and magnetic properties of manganesecopper ferrite with the concentration of manganese. The ferrites presented in this work exhibited semiconductor behavior with resistivity between  $10^5$  ( $\Omega$ .m) to  $10^7$  ( $\Omega$ .m). From the analysis of the electrical resistivity function of temperature obtained  $\rho \sim (T^{-1/2})$ . The potential barriers for driving model the boundaries of the crystallites is ensured by the ratio of the Debye length smaller than the average size of the crystallite ( $L_D < L/2$ ) was satisfied with about 0,5eV energy barriers. The magnetic measurements confirm their magnetically soft material characteristics, tending to an ideal paramagnetic indicating a possible application in medicine as transport drugs.

#### Keywords

Manganese-copper ferrite, Magnetic properties, Electrical behavior.

# Sumário

SUMÁRIO	Ι
SIMBOLOGIA	IV
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	Х
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações Iniciais	1
1.2 Motivação e Justificativas para o Trabalho	2
1.3 Objetivos	4
CAPÍTULO 2	5
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 Ceramicas Magnéticas	5
2.1.1 Ferritas	6
2.1.2 Espinélio	6
2.1.3 Distribuição de Cátions em Espinélio	9
2.2 Materiais Magnéticos	12
2.2.1 Histerese	15
2.2.2 Magnetismo em Espinélios	17
2.2. 3 Magnetômetro de Amostra Vibrante	19
2.2.4 Termomagnetometria	19
2.3 Materiais Elétricos	21
2.3.1 Potencial de Barreira nos contornos de grãos	23
2.3.2 Mecanismo de condução elétrica pelo o contorno de grãos	24
2.3.3 Capacitância e Permissividade	25
2.4 Difração de Raios X	30
MATERIAS E MÉTODOS	32
3.1 Materiais	32
3.2 Processamento Cerâmico	33

	ii
3.3 Metodologia	36
3.4 Caracterizações	36
3.4.1 Caracterização Magnética	37
3.4.2 Caracterização por Termogravimétrica	37
3.4.3 Difração de Raios X	38
3.4.4 Densidade Relativa das Cerâmicas	38
3.4.5 Caracterização Elétrica	39
3.4.6 Distribuição de Partículas	41
3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	42
CAPÍTULO 4	44
RESULTADOS E DISCUSÕES	44
4.1 Resultados dos Precursores	44
4.2 Difração de Raios X	45
4.2.1 Difratograma de raios X para as ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,30≤x≤0,55)	46
4.2.2 Difratograma de raios X para as ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,40≤x≤0,50)	46
4.3 Densidades Relativas	50
4.4 Microscopia Eletrônica	51
4.5 Comportamento Magnético	57
4.5.1 Propriedade magnéticas para as ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (x=0,0; 0,25; 0,50; 0,75	
e 1,00)	57
4.5.2 Propriedade magnéticas para as ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,30≤x≤0,50)	59
4.5.3Propriedade magnéticas para as ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,40≤x≤0,50)	60
4.5.4 Determinação da Temperatura de Curie	62
4.6 Comportamento Elétrico	63
CAPÍTULO 5	69
CONCLUSÕES E ETAPAS FUTURAS	69
5.1 Conclusões	69
5.2 Sugestões Para Trabalho Futuro	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

	iii
APÊNDICE A	82
UNIDADES MAGNÉTICAS	82
APÊNDICE B	84
FICHAS SEGURANÇA QUÍMICA	84
B.1 Óxido de Manganês II	84
B.2 Óxido de Cobre II	85
B.3 Óxido de Ferro III	86

# Simbologia

Símbolo	Nomeclatura	Unidade
a	Parâmetro de rede	Μ
A	Sítio tetraédrico	
$A_s$	Área de seção transversal	m <sup>2</sup>
В	Sítio Octaédrico	
$B_M$	Indução magnética	Т
С	Constante de Weiss	
CCC	Cúbico de Corpo Centrada	
CFC	Cúbico de Face Centrada	
Ср	Capacitância	F
$d_{hkl}$	Distância intraplanar	m
$d_L$	Densidade do líquido	Kg/m <sup>3</sup>
DA	Densidade aparente	Kg/m <sup>3</sup>
Dt	Densidade teórica	Kg/m <sup>3</sup>
Dv	Densidade a verde	Kg/m <sup>3</sup>
е	Carga elementar do elétron	С
Ε	Nível de energia	V/m
$E_b$	Altura da energia de barreira	V
Fesp	Fator de perfil esperado	
Fwp	Fator de perfil esperado	
Н	Campo magnético externo aplicado	A/m
$H_C$	Campo coercitivo	Oe
i	Parâmetro de inversão	
j	Número imaginário	
L	Comprimento	m
$L_D$	Comprimento de blindagem Debye	m

т	Massa	Kg
<i>m</i> *	Massa efetiva dos portadores	
М	Magnetização	emu
$M_S$	Magnetização de saturação	emu/g
$M_R$	Magnetização remanente	emu/g
M'	Íon com carga positiva	
n	Concentração de elétrons	/m <sup>3</sup>
$N_d$	Concentração de doadores	m <sup>3</sup>
Q	Carga elétrica	С
<b>R</b> <sub>tet</sub>	Distâncias de cátions-ânions no sítio tetraédrico	m
Roct	Distâncias de cátions-ânions no sítio tetraédrico	m
S	Fator de qualidade do refinamento	
Т	Temperatura	°C
T <sub>C</sub>	Temperatura de Curie	°C
и	Parâmetro posicional	m
V	Tensão aplicada	V
x	Concentração de manganês	
Ζ	Impedância	Ω
ε	Permissividade elétrica	
λ	Comprimento de onda	m
ρ	Resistividade elétrica	$(\Omega.m)$
σ	Condutividade elétrica	$(\Omega.m)^{-1}$
$\theta_{\rm C}$	Temperatura de crítica	°C
$\theta_N$	Temperatura de Néel	°C
$\mu_{\rm m}$	Permeabilidade magnética	
χm	Susceptibilidade magnética	
ω	Frequência angular	Hz

## Abreviaturas

- BC Banda de Condução
- BP Banda Proibida
- BV Banda de Valência
- EDS Energia Dispersiva de raios X
- IEM Instituto de Engenharia Mecânica
- IFQ Instituto de Física e Química
- IRM Imagens por Ressonância Magnética
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- MKS Sistema de medidas Metro-Quilôgrama-Segundo
- SE Elétrons Secundários
- TGAM Análise Termogravimétrica Magnética

# Lista de Figuras

Figura 2.1 - Representação da estrutura de espinélio da Ferrita $Cu_{0,50}Mn_{0,50}Fe_2O_4$ : a) sítio	
tetraédricos e octaédricos; b) ligações entre atómos	2
Figura 2.2 - Estrutura de espinélio	6
Figura 2.3 - Arranjo atômico dos sítios: a) tetraédricos; b) octaédricos em espinélios	7
Figura 2.4- Relação de fases em um sistema binário CuFe2O4-MnFe2O4	8
Figura 2.5 - Representação do ânion no espinélio	9
Figura 2.6 - Representação dos vizinhos mais próximos: a) sítio de oxigênio; b) sítio B; c)	
sítio A	10
Figura 2.7 - Orientação dos dipolos magnéticos nos materiais magnéticos: a)	
paramagnetismo b) antiferromagnetismo; c) ferromagnetismo; d) ferrimagentismo	12
Figura 2.8 - Curva de magnetização para materiais diamagnético, paramagnético e	
antiferromagnético	14
Figura 2.9 - Curva de magnetização para materiais ferrimagnético e ferromagnético	14
Figura 2.10 - Curva de magnetização e histerese	16
Figura 2.11 - Equipamento típico usado em termomagnetometria	20
Figura 2.12 - Diagramas esquemáticos dos níveis de energia dos materiais elétricos	22
Figura 2.13 - Representação esquemática de barreira de potencial presente em regiões de	
contornos de grãos: $E_{\rm V}$ -nível da energia banda de valência, $E_{\rm C}$ -nível mínimo da energia da	
banda de condução, $E_{\rm F}$ -nível de Fermi dentro de grão, $E_{\rm Fn}$ -nível de Fermi dentro do material	
de contorno de grão, $E_b$ altura da barreira	23
Figura 2.14 - Representação da impedância Z em coordenadas utilizando coordenadas	
retangulares e polares	26

Figura 2.15 - Arco de impedância distorcido
Figura 2.16- Esquema do diagrama de impedância idealizado com três semicírculos
Figura 3.1 - Ciclo de sinterização da ferrita Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Figura 3.2 - Fluxograma do processamento cerâmico adotado neste trabalho
Figura 3.3 - Magnetômetro de Amostra vibrante: A) - Fonte de corrente, (B) - Computador,
(C) Lock-in (vibrador 50/60 Hz), (D) - Eletroímã
Figura 3.4 - Arranjo experimental da câmara para a disposição da amostra utilizado
Figura 3.5 - Arranjo experimental utilizado na caracterização elétrica
Figura 3.6 - Equipamento de análise de capacitância
Figura 3.7 - Granulômetro de difração a laser: A- parte ótica; B-recirculador; Turbotrac
Figura 3.8 - Microscópio Eletrônico de Varredura
Figura 4.1 - Curva de distribuição granulométrica das ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
(0,40≤x≤0,50)
Figura 4.2 - Difratograma de difração de raios X das ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,30≤x≤0,55)
Figura4.3 – Difratogrma de difração de raios X das ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
(0,40≤x≤0,50)
Figura 4.4 - Pico de maior intensidade (311) das ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,40≤x≤0,50)
Figura 4.5 - Parâmetro de rede das ferritas $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4(0,40 \le x \le 0,50)$
Figura 4.6 - Micrografia da ferrita Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : x=0,40
Figura 4.7 - Micrografia da ferrita Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : x=0,42
Figura 4.8 - Micrografia da ferrita Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : x=0,44
Figura 4.9- Micrografia da ferrita Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : x=0,46
Figura 4.10 - Micrografia da ferrita Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : x=0,48
Figura 4.11 - Micrografia da ferrita Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : x=0,50
Figura 4.12 - Análise qualitativa e quantitativa por EDS da ferrita $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ : a) 0,40;
b) 0,42
Figura 4.13 - Análise qualitativa e quantitativa por EDS da ferrita Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : a) 0,44 ;
b) 0,46
Figura 4.14 - Análise qualitativa e quantitativa por EDS da ferrita Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : a) 0,48 ;
b) 0,50
Figura 4.15 - Curva de magnetização á temperatura ambiente das ferritas Cu <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
(x=0,25;0,50; 0,75; 1,00)
Figura 4.16 - Curva de magnetização á temperatura ambiente das ferritas Cu <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
(x=0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50 e 0,55)
\[

Figura 4.17 - Curva de magnetização á temperatura ambiente das ferrita Cu <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
(0,40≤x≤0,50)	64		
$Figura \ 4.18 \ - \ An {a} lise \ Termogravim {e} trica \ magnética \ das \ ferritas \ Mn_x Cu_{1-x} Fe_2 O_4$			
(0,40≤x≤0,50)	66		
Figura 4.19 - Curvas de resistividade elétrica das ferritas $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ (0,40 $\leq$ x $\leq$ 0,50)	64		
Figura 4.20 - Espectro de impedâncias para ferrita MnxCu1-xFe2O4: a) 0,40; b) 0,42	66		
Figura 4.21 - Espectro de impedâncias para ferrita MnxCu1-xFe2O4: a) 0,44; b) 0,46	67		
Figura 4.22 - Espectro de impedâncias para ferrita MnxCu1-xFe2O4: a) 0,48; b) 0,50	67		
Figura 4.23 - Dependência da resistividade elétrica pela temperatura através da relação			
ln( $\rho T^{-1/2}$ ) vs. 10 <sup>3</sup> /T para as ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,40 $\leq$ x(0,50)	68		

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Coordenadas dos íons em uma célula elementar de espinélio			
Tabela 2.2 - Classificação dos materiais magnéticos	15		
Tabela 3.1 - Relação dos reagentes usados na preparação dos pós			
Tabela 3.2 - Massa dos reagentes usados na preparação de 1g de ferrita	33		
Tabela 4.1 - Análise granulométrica das ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,40≤x≤0,50)	44		
Tabela 4.2 - Refinamento do Parâmetro de rede das ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,40≤x≤0,50)	49		
Tabela 4.3 - Densidade relativa das ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,40≤x≤0,50)	50		
Tabela 4.4 - Porcentagem atômica dos elementos das ferritas $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$			
(0,40≤x≤0,50)	57		
Tabela 4.5 - Parâmetros da curva de magnetização das ferritas Cu <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (x=0,00;			
0,25;0,50, 0,75, 1,00)	58		
Tabela 4.6 - Parâmetros da curva de magnetização das ferritas Cu <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (x=0,30; 0,35;			
0,40; 0,45; 0,50 e 0,55)	60		
Tabela 4.7 - Parâmetros da curva de magnetização das ferritas Cu <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
(0,40≤x≤0,50)	61		
Tabela 4.8- Temperatura de transição magnética das ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,40≤x≤0,50)	63		
Tabela 4.9- Parâmetros da condução elétrica em corrente alternada das ferritas Mn <sub>x</sub> Cu <sub>1-</sub>			
$_{x}Fe_{2}O_{4}(0,40 \le x \le 0,50)$	66		
Tabela 4.10 - Parâmetros da condução elétrica das ferritas $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ (0,40 $\leq x \leq 0,50$ ) :			
permissividade elétrica ( $\epsilon$ ), tamanho médio do cristalito ( $L/2$ ), comprimento de blindagem			
Debye $(L_D)$ , concentração de doadores $(Nd)$ e altura da energia da barreira			
( <i>E</i> <sub><i>b</i></sub> )	68		
Tabela A.1 - Conversão de equações magnéticas	82		
Tabela A.2 - Conversão de unidades magnéticas	83		

### Capítulo 1

# INTRODUÇÃO

### **1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

As cerâmicas avançadas são materiais projetados e sintetizados individualmente com uma aplicação específica de modo a otimizar um conjunto particular de propriedades requeridas. Cerâmicas avançadas incluem cerâmicas com aplicações elétricas [1], eletrônicas [2], óticas e magnéticas[3]. Cerâmicas avançadas podem incluir as ferramentas de corte cerâmicas [4], os materiais para implantes de biocerâmicas[5], os revestimentos para o ônibus espacial (e outros materiais que funcionam como barreiras térmicas aeroespaciais)[6], blindagem cerâmica [7], materiais para janelas aeroespaciais [8], fibras óticas [9], dielétricos com alta permissividade para capacitores[10], materiais para selagem[11], substratos multicamadas[12], materiais eletro-óticos[13], cerâmicas supercondutoras[14], combustíveis nucleares cerâmicos[15], uma ampla variedade de recobrimentos cerâmicos, eletrólitos sólidos para baterias de alta temperatura, células combustível[16], materiais magnéticos, materiais termistores, varistores, e assim por diante [17].

Algumas cerâmicas magnéticas são referidas como ferritas. O termo ferrita designa cerâmica com óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como principal componente. O interesse comercial por ímãs cerâmicos iniciou-se na década de 1930 com a apresentação de uma patente japonesa descrevendo aplicações de ferritas de cobre e cobalto. O maior segmento do mercado de cerâmicas magnéticas é de ferritas duras (ímãs permanentes). Essas ferritas são usadas em

diversas aplicações, incluindo motores elétricos, para-brisas em automóveis, selos de porta refrigeradora, alto-falantes, cartões magnéticos. As ferritas de fácil magnetização são denominadas ferritas moles. As ferritas moles são usadas em televisores, rádios, telefones, sistema de ignição eletrônica, núcleos de transformadores, discos de memórias, iluminação fluorescente de alta frequência, etc [18].

## **1.2 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVAS PARA O TRABALHO**

A ferrita de manganês apresenta estrutura cristalográfica de espinélio (grupo espacial Fd3m). Esta estrutura cristalina pode ser descrita como um arranjo cúbico compacto de átomos de oxigênio, com íons divalentes ocupando sítios tetraédricos, ou também designado de sítio na posição *A*, e íons trivalentes situados em sítios octaédricos (posição *B*) [19,20]. Devido à ocupação de cátions em sítios específicos, pode-se reescrever a fórmula genérica da ferrita de manganês como ( $Mn_{1-x}Fe_x$ ) [ $Mn_xFe_{2-x}$ ]O4, no qual os termos em parênteses indicam sítios tetraédricos, enquanto os colchetes referem-se ao sítios octaédricos. O índice *x* representa o chamado grau de inversão, definido como a fração de sítios tetraédricos ocupados por cátions Fe<sup>+3</sup> [21]. A Figura 2.1 representa a localização dos sítios tetraédricos e octaédricos e as ligações entre os atómos de cobre, manganês e oxigênio da ferrita Cu<sub>0,50</sub>Mn<sub>0,50</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 2.1**- Representação da estrutura de espinélio da Ferrita  $Cu_{0,50}Mn_{0,50}Fe_2O_4$ : a) sítio tetraédricos e octaédricos; b) ligações entre atómos. [22].

Na forma de "*bulk*", estas ferritas se encontram com grau de inversão de 20%, ou seja, a

estequiometria se apresenta como  $(Mn_{0,8}Fe_{0,2})$   $[Mn_{0,2}Fe_{1,8}]$  O<sub>4</sub>. De outra maneira, uma fração de 20% de íons Mn<sup>+2</sup> ocupam a posição B ao longo dos íons Fe<sup>+3</sup>. Nanopartículas deste material pode apresentar um elevado grau de inversão acima de 60% [23].

Ferritas de manganês são utilizadas em microondas, aplicações de gravação magnética, como precursores de ferritas Mn-Zn e também em bioengenharia. Essas ferritas podem ser sintetizadas por vários processos [24,25].

O uso de diferentes formas de óxido de ferro em aplicações em bioengeharia tem sido foco de muitos estudos nos últimos anos. Tais aplicações incluem os corantes celulares diagnóstico [26], agentes de contraste para imagens de ressonância magnética (IRM) [27], hipertermia magnética para tratamento de tumores [28] e transporte de fármacos [29]. Os óxidos de ferro apresentam baixa toxicidade *in vivo* e a possibilidade de controlar sua magnetização. A biocompatibilidade e o transporte de fármacos em locais específicos, também conhecido por "*drug delivery*", são fatores importantes para uso de nanoferritas para o tratamento de câncer [30]. Na escala nanométrica, elas não permanecem magnetizadas após a remoção de um campo magnético externo devido às suas propriedades superparamagnéticas[31].

Atualmente, nanopartículas de ferrita de manganês receberam uma maior atenção para a sua aplicação como agentes de contraste negativo em imagens por ressonância magnética (IRM). A natureza superparamagnética de nanopartículas MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é muito útil em IRM para a detecção de tumores, assim como, a definição de locais não saudáveis ou de edemas e hemorragias [32]. A nanoferrita de manganês com revestimento de dextrano (polissacarídeo) apresenta-se biocompatível e seu uso é restrito devido à perda de revestimentos intracelulares em um curto período de tempo [33].

Outra aplicação para as ferritas de manganês-cobre são como sensores de gases. Atualmente, a nanoferrita de manganês dopada com cobre é utilizada com sensor de gás liquefeito de petróleo. Estes sensores mostram se eficientes com a detecção do gás entre 10s a 20s com uma concentração de 1000ppm de gás em até uma temperatura de até 300°C. O comportamento magnético de elevada magnetização de saturação (~64 emu/g) e campo de corte (~150G) são caracteristicas fundamentais para a eficiência do sensor [34,35].

### **1.3 OBJETIVOS**

Sintetizar ferritas de Mn-Cu por reação de estado-sólido e subsequentes caracterizações estruturais, magnética e elétrica. Destacam-se os seguintes objetivos específicos:

• Caracterização estrutural dos pós por diferentes técnicas: difração de raios X, para identificação de fase estrutural e parâmetro de rede; microscopia eletrônica de varredura para avaliar morfologia e espectroscopia de raios X por dispersão de energia para quantificar os elementos presentes.

• Avaliar as propriedades magnéticas dos pós de ferritas Mn-Cu por meio de medidas magnéticas; de curvas de magnetização e variação da intensidade de magnetização com a temperatura e a determinação da temperatura de Curie (TC).

• Avaliar o comportamento elétrico das ferritas Mn-Cu por meio de medidas em regime de corrente contínua e alternada.

### Capítulo 2

# **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

## 2.1 CERÂMICAS MAGNÉTICAS

Há diversas aplicações para os materiais magnéticos, tais como, telecomunicações (micro-ondas e antenas), sistema de distribuição de energia (transformadores), motores elétricos, gravação de dados (discos rígidos, cartões magnéticos). Os materiais magnéticos desempenham um papel expressivo nos dias atuais. Os materiais magnéticos são divididos em materiais magnéticos metálicos e materiais de óxido magnético (cerâmica) [36].

Aplicações de magnetismo começaram com as cerâmicas. O primeiro material magnético descoberto era a pedra *Lode* que agora é conhecido por magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). A magnetita era encontrada em muitas partes do mundo e era importante para a fabricação de aços. A palavra magneto é de origem grega e deriva da colônia de Magnesia. Atualmente, grandes depósitos de magnetita são encontrados em regiões da Suécia e Nova York. O poder da pedra lode é conhecido há muito tempo. Sócrates a 400 antes de nossa era aproximou um anel de ferro abaixo da pedra guia e observou a atração entre eles. Naturalmente, a magnetita apresenta o estado magnetizado permanente [17].

O óxido complexo, que contém íons de ferro trivalente como o elemento principal, é geralmente chamado de ferrita.

### 2.1.1 Ferritas

As ferritas são ferrimagnéticas, tal como inicialmente proposto por Néel em 1948 [37]. As ferritas podem ser classificadas de acordo com a sua estrutura cristalina. Elas se dividem em cúbicas ou espinélios, hexagonais e granadas. E também, são classificadas pelo comportamento magnético em duras ou moles.

As ferritas hexagonais são utilizadas em motores elétricos de automóveis, cartões magnéticos de crédito, etc. As ferritas granadas como isolantes e absorvedores de microondas. As ferritas cúbicas são utilizadas em núcleos de memórias entre outras aplicações da engenharia eletroeletrônica [17].

As propriedades magnéticas são muito sensíveis à microestrutura dos grãos, por exemplo, tamanho e homogeneidade, geometria e contornos, porosidade e sua distribuição. Há três categorias para ferritas em função de sua coercividade. Geralmente, a maior parte das aplicações das ferritas ditas duras apresentam força coercitiva maior de 1,5kOe. As ferritas moderadas apresentam tal propriedade entre valores de 100Oe a 1500Oe. Por último, as ferritas macias ou moles apresentam coercividade muito baixa (<10Oe). As Ferritas moles podem ser classificadas em duas categorias em função da intensidade da frequência em alta e baixa [38].

### 2.1.2 Espinélio

O exemplo clássico de espinélio é o aluminato de magnésio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Caracteriza-se como espinélio normal o arranjo de cátions bivalentes nos oito interstícios tetraédricos e os cátions trivalentes nos dezesseis interstícios octaédricos. Os espinélios inversos são aqueles que apresentam os cátions bivalentes nas oito posições tetraédricas, enquanto os cátions trivalentes ocupam igualmente as oito posições intersticiais tetraédricas e octaédricas. A Figura 2.2 representa a localização dos sítios na célula unitária.



B-interstício octaédrico A-interstício tetraédrico

Figura 2.2- Estrutura de espinélio [21].

A série de óxidos de fórmula geral de M'X<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com cátions M<sup>'</sup> e X bivalentes e trivalentes, respectivamente. A distribuição dos cátions bivalentes e trivalentes nas posições de interstícios determina a natureza do espinélio normal, inverso e misto. A estrutura de espinélio contém um modelo básico de cúbico de face centrada de íons de oxigênio. Os íons de oxigênio limitam sua proximidade uns dos outros, de tal forma que há espaços, nos interstícios para os cátions [38]. A estrutura cúbica compacta tem um grande número de átomos ou íons associados a cada ponto da rede. A rede CFC é constituída por células unitárias que contém um total de 56 íons, sendo 32 íons de oxigênio, 16 cátions octaédricos e 8 cátions tetraédricos. Os pesquisadores Bragg e Nishikawa determinaram de forma independente em 1915 a estrutura de espinélio [17]. A Figura 2.3 ilustra a disposição dos sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura de espinélios.



Figura 2.3 - Arranjo atômico dos sítios: a) tetraédricos; b) octaédricos em espinélios [39].

Recentemente, fala-se em uma categoria intermediária para os espinélios. Esta categoria ocorre quando cátions bivalentes e trivalentes ocupam as posições intersticiais tetraédricas e octaédricas em compostos que apresenta um grau de inversão. A ocupação dos interstícios dependerá do grau de inversão. Designa-se como grau de inversão como o desvio da composição estequiométrica. A fórmula estrutural genérica para a ferrita tipo espinélio pelo parâmetro inversão é  $[M_{1-i}Fe_i]^A[M_iFe_{(2-i)}]^BO_4$ , no qual os valores entre colchetes representam a ocupação média dos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) e *i* o parâmetro de inversão. Os espinélios normais assumem o parâmetro de inversão *i*=0. Os espinélios invertidos ocorrem para *i*=1. Enquanto, os espinélios mistos ou intermediários assume a seguinte condição 0 < i < 1[40].

As considerações de eletroneutralidade levam a três tipos básicos de espinélio, de acordo com as combinações das valências dos cátions em M'X<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:  $M^{+2}X_2^{+3}O_4^{-2}$ (2-3),  $M^{+4}X_2^{+2}O_4^{-2}$ (4-2) e  $M^{+6}X_2^{+1}O_4^{-2}$ (6-1) [18]. Outras possibilidades podem ser deduzidas a partir dessas combinações pela substituição formal. Os óxidos espinélios são geralmente preparados em altas temperaturas por reação de estado-sólido entre os óxidos simples. Uma vasta gama de espinélios apresentam temperaturas de sinterização cerca de 800°C à 1500°C neste tipo de produção, dependendo do tipo de cátions.

A formação do espinélio por reação estado-sólido é particularmente lenta porque todos os íons  $Fe^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  e  $Mn^{+2}$  difundem-se vagorasamente ao longo do processo de sinterização. Defeitos são formados, particularmente em sítios de vacâncias nos quais íons adjacentes podem entrar. Altas temperaturas por períodos prolongados são necessárias para que os íons tenham energia térmica suficiente para, ocasionalmente, vibrarem ou saltarem de um sítio para dentro de uma vacância adjacente ou interstício [41].

A Figura 2.4 representa o diagrama de fases para a ferrita manganês-cobre. Trata-se de uma representação de um sistema binário de ferritas de cobre e manganês [42].



Figura 2.4 - Relação de fases em um sistema binário CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [42].

### 2.1.3 Distribuição de Cátions em Espinélio

A hipótese de que os íons de oxigênio formam uma estrutura cúbica compacta é aceita. Os sítios tetraédricos são menores que os octaédricos nessa estrutura e em outros óxidos tipo espinélio. Em consequência, todos os sítios tetraédricos estão expandidos devido ao deslocamento igual dos quatro íons de oxigênio na diagonal do cubo. A posição do ânion não possui simetria fixa, podendo variar ao longo da direção [111], o que da margem para um parâmetro livre, denominado parâmetro posicional *u*. O deslocamento dos ânions de sua posição ideal é permitido ao longo do corpo correspondente a diagonal do cubo que permite uma melhor adequação das posições dos cátions M' e X [37,43]. A Figura 2.5 representa tal disposição dos íons dos espinélios a partir do parâmetro *u*.



Figura 2.5 - Representação do ânion no espinélio.

As coordenadas dos íons para uma estrutura espinélio são expressas na Tabela 2.1. Para a estrutura cúbica de face centrada apresenta-se o parâmetro *u* ideal igual a 3/8. Os óxidos de estrutura espinélio apresentam o parâmetro u  $\neq$  3/8. Para um valor de *u* igual 0,250 ocorre a formação exata de uma estrutura cúbica. Em consequência, a coordenação tetraédrica regular é definida para um poliedro sobre o sítio 8a (ponto de simetria  $\overline{4}3m$ ) e um octaedro regular sobre os sítios 16d (m3m) [44]. Pelo modelo de esferas rígidas o parâmetro posicional *u* deve aumentar de forma linear com a diferença dos raios dos íons M' e X . [43]. Os vizinhos mais próximos de ambos os sítios são ilustrados na Figura 2.6.

Íons	coordenadas
8 íons no sítio M'	(0,0,0);(1/4,1/4,1/4)
16 íons no sítio X	(5/8,5/8,5/8);(5/8,7/8,7/8);(7/8,7/8,5/8);(7/8,5/8,7/8)
32 íons de Oxigênio	$(u,u,u);(u,\bar{u},\bar{u});(1/4-u,1/4-u,1/4-u);(1/4-u,1/4+u,1/4+u)$
	$(\bar{u}, u, \bar{u});(\bar{u}, \bar{u}, u);(1/4+u, 1/4-u, 1/4+u);(1/4+u, 1/4+u, 1/4-u)$

 Tabela 2.1- Coordenadas dos íons em uma célula elementar de espinélio [36].



Figura 2.6 - Representação dos vizinhos mais próximos: a) sítio de oxigênio; b) sítio B; c) sítio A[29].

Como *u* aumenta, os íons de oxigênios deslocam ao longo de uma direção [111], fazendo com que o sítio tetraédrico se expande, que provoca a degeneração dos sítios octaédricos de simetria 3m [44]. No entanto, todas as seis distâncias de ligação octaédricas permanecem as

mesmas. Tomando um comprimento de uma célula unitária *a*, as distâncias de cátions-ânions, R, são dadas por:

$$R_{tet} = a\sqrt{3(u-1/8)}$$
(2.1)

$$R_{oct} = a\sqrt{(3u^2 - 2u + 3/8)}$$
(2.2)

Designa-se por  $R_{tet}$  o comprimento da ligação tetraédrica, ou seja, a distância média entre centros de um cátion coordenado e um ânion mais próximo. De maneira análoga se estabelece  $R_{oct}$  o comprimento da ligação octaédrica.

A consideração mais importante parece ser o tamanho relativo, do íon comparado com o tamanho do sítio ocupado. Os íons bivalentes são geralmente maiores que os íons trivalentes (porque a carga maior produz maior atração eletrostática e por isso atrai as órbitas exteriores para dentro). Os sítios octaédricos também são maiores do que o tetraédrico. Portanto, seria razoável supor que os íons trivalentes (como Fe<sup>+3</sup>) situam-se em sítios tetraédricos e íons bivalentes situam-se em sítios octaédricos. Os menores cátions com valência  $\leq 4$ , no entanto, encontram-se apenas na coordenação tetraédrica, enquanto os cátions monovalentes que ocorrem principalmente em espinélios  $M^{+6}X_2^{+1}O_4^{-2}$  (6-1) estão confinados aos sítios octaédricos. Verificou-se que praticamente qualquer cátion com raio dentro dos limites de 0,4Å a 1Å podem ser incorporados na estrutura de espinélios e a maioria deles pode ocorrer em ambas às posições octaédricas e tetraédricas [43].

A distribuição dos íons, em especial os cátions, em espinélios é função da composição, da temperatura e pressão. A preferência por posições tetraédricas e octaédricas pelos cátions depende de alguns fatores como: variação da composição da solução sólida, carga e raio dos íons, polarização do ânion (oxigênio), energia de estabilização [45,46,47].

Rana et al. [48] determinaram a estrutura cristalina, o parâmetro posicional do oxigênio e a distribuição dos cátions para a ferrita Mn-Cu. A distribuição catiônica dos íons divalentes entre os sítios A e B mostrou que estes têm um papel importante nas propriedades magnéticas destes materiais. Alguns resultados para as amostras indicaram que os íons Cu<sup>+2</sup> e Mn<sup>+2</sup> têm forte preferência por sítios octaédricos, uma vez que ambos os íons pertencem à família de espinélios invertidos.

## 2.2 MATERIAIS MAGNÉTICOS

Materiais magnéticos são classificados pela sua resposta quando exposto ao um campo magnético externo. A descrição da orientação dos momentos magnéticos nos materiais ajuda a identificar as diferentes formas de magnetismo observado na natureza. Os materiais de magnetização espontânea são classificados em ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos. Os materiais de magnetização induzida são descritos como paramagnéticos e diamagnéticos. Gráficos de magnetização ou indução versus campo aplicado são chamados de curvas de magnetização e também são características dos diferentes tipos de materiais magnéticos. A Figura 2.7 mostra os diferentes tipos de materiais magnéticos em função da ordenação dos dipolos magnéticos.



**Figura 2.7 -** Orientação dos dipolos magnéticos nos materiais magnéticos: a) paramagnetismo b) antiferromagnetismo; c) ferromagnetismo; d) ferrimagnetismo [49].

Diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo e está presente em todos os materiais, que só persiste enquanto um campo magnético externo estiver aplicado. Na ausência de campo externo, os átomos de um material diamagnético têm momento nulo. A magnitude do momento magnético induzido pelo campo externo é extremamente pequena e sua direção é oposta à direção do campo aplicado. O diamagnetismo é mais evidenciado em materiais tais como gases inertes, muitos metais, elementos não metálicos (B, Si, P e S), muitos íons e seus sais, moléculas diatômicas de hidrogênio e nitrogênio (H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>), compostos orgânicos e água [49].

Na ausência de um campo magnético externo, as orientações magnéticas dos momentos são aleatórias, de tal modo que uma parte de material não possui nenhuma magnetização macroscópica líquida. Estes dipolos atômicos são livres para girar, e o paramagnetismo resulta do alinhamento preferencial, por meio de rotação, com um campo externo [50]. A susceptibilidade magnética (χm) dos materiais paramagnéticos diminui com o aumento da temperatura segundo a relação:

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta_C} \tag{2.3}$$

no qual C refere-se a constante de Weiss,  $T \in \theta_C$  designam as temperaturas de análise e critica, respectivamente. A Equação 2.3 é conhecida à Lei de Curie-Weiss. Alguns materiais paramagnéticos que seguem esta lei tornam-se ferromagnéticos abaixo de uma temperatura critica  $\theta_C$  quando submetido à magnetização espontânea.

Certos materiais metálicos possuem um momento magnético permanente na ausência de um campo externo, apresentando magnetizações elevadas e permanentes. Estas são as características de ferromagnetismo. Os principais elementos de materiais ferromagnéticos são: ferro  $\alpha$  (CCC), cobalto, níquel e gadolínio. Algumas ligas e compostos de manganês, tais como MnBi e Cu<sub>2</sub>MnAl, também apresentam ferromagnetismo. Os materiais ferromagnéticos podem apresentar valores de susceptibilidade magnética elevada. Eles apresentam temperatura crítica, denominada temperatura de Curie, T<sub>C</sub> [49].

Dipolos magnéticos de átomos que apresentam alinhamento ordenado e direcionado, como consequência da estrutura de elétrons são características de materiais ferromagnéticos. Em outro grupo, o resultado do acoplamento antiparalelo apresenta momento magnético permanente, mas eles estão arranjados de modo que os íons adjacentes têm momentos opostos ou antiparalelos é denominado antiferromagnetismo. Os materiais antiferromagnéticos apresentam temperatura crítica, denominada temperatura de Néel ( $\theta_N$ ). A susceptibilidade dos materiais antiferromagnéticos é da mesma ordem de grandeza dos materiais paramagnéticos [51].

Por fim, o último grupo de materiais magnéticos é ferrimagnético. Alguns materiais cerâmicos também apresentam forte magnetização permanente, denominado ferrimagnetismo. As características macroscópicas do ferromagnetismo e do ferrimagnetismo são similares. As diferenças encontram-se na origem do momento magnético [49].

As curvas de magnetização para materiais diamagnético, paramagnético e antiferromagnético em função do campo aplicado estão representadas na Figura 2.8.



Figura 2.8 - Curva de magnetização para materiais diamagnético, paramagnético e antiferromagnético [52].

A Figura 2.9 mostra a curva de magnetização para materiais ferrimagnético e ferromagnético. A magnetização de saturação ocorre acima de um determinado campo aplicado, um aumento no campo causa um aumento muito pequeno na magnetização. A curva de magnetização para estes materiais é também de chamada de curva de magnetização [52].



**Figura 2.9-** Curva de magnetização para materiais ferrimagnético e ferromagnético [52].

De maneira simplificada, os principais parâmetros nas cinco classes de materiais magnéticos são apresentados na Tabela 2.2. Entre eles destacam-se a susceptibilidade magnética, magnetização espontânea e a presença de uma temperatura critica.

Classe	Temperatura critica	susceptibilidade	Temperatura Variação de χ <sub>m</sub>	Magnetização espontânea	Momentos de dipolos permanentes
Diamagnético	nenhuma	-10 <sup>-6</sup> a -10 <sup>-5</sup>	constante	nenhuma	ausente
Paramagnético	nenhuma	$+10^{-5} a + 10^{-3}$	$\chi = C/T$	nenhuma	sem interação
Ferromagnético	T <sub>C</sub>	grande	abaixo da T <sub>C</sub> com $\gamma = C/(T - \theta)$	abaixo	com alinhamento
			$\chi = 0/(1-0)$		paralelo
			$\operatorname{com}  \theta \approx \theta_{\scriptscriptstyle C}$		
Antiferromagnético	Av	+10 <sup>-5</sup> a +10 <sup>-3</sup>	Abaixo da θ <sub>N</sub> com	nenhuma	com alinhamento antiparalelo
	ΟŅ		$\chi = C / (T \pm \theta)$		
			$\operatorname{com}  \theta \neq \theta_{N}$		
Ferrimagnético	Tc	grande	abaixo da T <sub>C</sub> com	abaixo	com alinhamento antiparalelo de
	-0	5	$\chi = C / (T \pm \theta)$		magnitude diferente
			$\operatorname{com}  \theta \neq \theta_{C}$		

Tabela 2.2 - Classificação dos materiais magnéticos [18].

### 2.2.1 Histerese

Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos apresentam um comportamento magnético interessante. Após serem magnetizados, não perdem facilmente sua magnetização M, a não ser quando forem aquecidos até temperatura de Curie ou se a eles for aplicado um campo magnético H com sentido contrário ao sentido da magnetização. O gráfico de densidade de fluxo magnético  $B_M$  (ou M) versus H traçado que é chamado um ciclo de histerese. Figura 2.10 apresenta as curvas de magnetização, tanto em termos de  $B_M$  (linha cheia a partir da origem, primeiro quadrante) e M (linha tracejada).



Figura 2.10 - Curva de magnetização versus campo magnético aplicado.

Se *H* é reduzido a zero depois de atingir a indução de saturação ou magnetização de saturação no sentido positivo, a indução do material  $B_S$  irá diminuir a  $B_R$ , chamado remanência ou indução residual. Estendendo este conceito,  $M_S$  irá diminuir a  $M_R$ , define-se  $M_R$  como magnetização remanescente. Se o campo aplicado é então invertido, inverte-se a corrente de magnetização da bobina, a indução diminui para zero quando o campo negativo aplicado é igual à coercividade  $H_C$ . Este é o campo inverso necessário para "forçar" o material voltar a condição de indução ou magnetização zero. Se o processo de magnetização inicial é interrompido em algum ponto intermediário, tal como o campo correspondente é invertido e depois reaplicado, a indução será representada por uma histerese menor. Se o campo inverso é ainda mais aumentado, a direção de saturação inversa será atingida em  $-B_S$  e também se o campo for reduzido a zero e aplicada no sentido original, a indução seguirá a curva passando pelos pontos  $-B_S + B_R$  e por fim  $+B_S$ . Dessa maneira, a curva tracejada resultará em curva de histerese maior [50].

As grandezas magnéticas geram confusão em termos do sistema *cgs-uem* (centímetro – grama - segundo - unidade eletromagnética) quando comparadas ao sistema internacional de medidas *MKS*. No apêndice A, a tabela de conversão entre os dois sistemas de medidas é apresentada.

### 2.2.2 Magnetismo em Espinélios

As propriedades magnéticas estão relacionadas aos íons, principalmente os íons metálicos de transição em particular os 3d<sup>n</sup>. Os elétrons externos "d" destes íons podem ser considerados como praticamente localizados em quase todos os óxidos de espinélios.

Os óxidos espinélios representam um exemplo clássico de uma estrutura cristalina, o que permite um tipo especial de ordem magnética chamada ferrimagnetismo. Na verdade, os espinélios foram os primeiros materiais em que à existência de tal ordenamento magnético era reconhecido por Néel [52]. Ele cunhou a palavra ferrimagnetismo e elaborou a teoria do campo molecular para explicar esse tipo de ordem. Até à descoberta do ferrimagnetismo, as propriedades magnéticas dos espinélios, então conhecidos, como magnetita, foram classificados como ferromagnéticos. A dificuldade, no entanto, foi compreender os momentos magnéticos de baixa intensidade, os desvios da Lei de Curie-Weiss e algumas outras peculiaridades [53,54].

O caso mais simples de ferrimagnetismo é um sistema com duas sub-redes, onde todos os sítios de coordenação octaédrica constituem a sub-rede (B) e de maneira semelhante todos os sítios tetraédricos compõem a sub-rede (A). Estes sítios são cristalograficamente não equivalentes e quando ambos contêm íons paramagnéticos em concentração suficientemente alta o ferrimagnetismo pode ocorrer. O ferrimagnetismo é uma ampla classe de materiais que inclui materiais com duas sub-redes ou mais, e também, outras configurações de momentos atômicos como triangular, espiral e etc. O intenso campo eletrostático de curto alcance faz com que as interações magnéticas sejam responsáveis pela ordenação magnética [55].

As propriedades magnéticas de ferrimagnetos de fase espinélio são ricas e complexas. O acoplamento ferrimagnético em sistemas com cátions em sítios em A (tetraédrico) e B (octaédrico) envolvem a interação entre os sítios A-A e B-B proposto primeiramente por Néel. Mais interações de intercâmbios são necessárias para descrever sistemas multivalentes com A ou B (ou ambos). Se os cátions constituintes são distribuídos em ambos os sítios tetraédricos e octaédricos, há uma variedade de espinélios com sistemas de momentos atômicos de dipolos não necessariamente colineares o que resulta em uma estrutura de spin denominado Yafet-Kittel. A desordem na distribuição de cátions de sítios tetraédricos e octaédricos em espinélios magnéticos podem influenciar as propriedades magnéticas fundamentais tais como a magnetização de saturação, temperaturas de ordenação ferrimagnética, acoplamento de troca [56].

O modelo de Néel é descrito resumidamente a seguir, e baseia em um modelo simplificado composto de íons magnéticos idênticos divididos de maneira desigual entre as subredes A e B. Considere-se o caso mais simples de duas sub-redes, que tem os momentos magnéticos antiparalelos e desiguais. A desigualdade pode ser devido a:

• Diferentes elementos em diferentes sítios;

• Mesmos elementos em diferentes estados iônicos;

• Campos cristalinos diferentes que levam a diferentes momentos eficazes para íons que têm o mesmo spin.

Yafet-Kittel [56] foram os primeiros a encontrar a solução das dificuldades encontradas no modelo de Néel. Eles consideraram outras subdivisões dos sítios A e B e o arranjo colinear dos spins. Eles promoveram o arranjo triangular dos spins nas sub-redes. A existência do antiferromagnetismo em cada um dos dois sítios, separadamente a 0K. As deficiências do modelo Néel [56]:

1) Os valores de magnetização de saturação de muitas ferritas que são encontrados podem ser muito mais baixos do que os previstos pelo modelo Néel.

 Algumas curvas de magnetização versus temperatura apresentam declives finitos em OK o que não pode ser explicado por este modelo.

Baseia-se no pressuposto de que a interação A-B predomina sobre as interações A-A e
 B-B, que não é aplicável a todos os casos.

O ordenamento magnético em espinélio é descrito principalmente pela teoria de campo, que considera as interações de troca em cátions. A troca de longo alcance pode ser descrida por elétrons de transição que saltam de cátions magnéticos e ânions de oxigênio. Considere um elétron a partir de íon de oxigênio que é temporariamente excitado e transferido para um íon de transição metálico adjacente. As posições relativas dos átomos A e B próximo de seus ânions vizinho do oxigênio são muito importantes para troca de longo alcance forte, que é dependente tanto o ângulo de ligação cátion-ânion-cátion e a distância interatômica entre os cátions e ânions. Em óxidos metálicos, os cátions são separados por distâncias relativamente grandes, e as interações magnéticas de principal interesse são aquelas em que um ânion é um elemento intermediário. Tais mecanismos indiretos de troca são ótimos se os dois cátions estão localizados em lados opostos de um ânion [57].

A ferrita de cobre-manganês  $Cu_{l-x}Mn_xFe_2O_4$  com concentração de x variando de 0,00 a 0,80 teve seu comportamento magnético avaliado pela técnica de Mössbauer. A síntese ocorreu pelo método usual de sinterização de óxidos. As distribuições de cátions Fe em sítios *A* e *B* foram determinadas. Para as ferritas com elevados teores de manganês apresentam parte do íon

Mn<sup>+3</sup> no sítio B, juntamente com uma quantidade igual de ferro divalente. Essas mesmas ferritas têm uma estrutura de spins colineares e as composições com elevados teores de cobre têm uma pequena inclinação na estrutura dos spins [58].

### 2.2.3 Magnetômetro de Amostra Vibrante

O magnetômetro de amostra vibrante (MAV) criado por S. Forner em 1955 é provavelmente o equipamento de medidas magnéticas mais versátil e usado por apresentar bom desempenho, simplicidade de funcionamento e baixo custo. Este equipamento é o VSM (Vibrating Sample Magnetometer) [59]. O MAV é constituído de uma fonte de corrente que fornece energia elétrica através de suas bobinas. O eletroímã gera um campo magnético em uma dada região onde a amostra é posicionada [60].

Ele baseia-se na variação de fluxo de uma bobina quando uma amostra magnetizada vibra com uma dada frequência perto dele. A amostra, geralmente um pequeno disco, ou na forma de pó colocada em porta-amostras, está ligado à extremidade de uma haste não magnética, a outra extremidade do qual está fixa a um alto-falante ou algum outro tipo de vibrador mecânico. O campo magnético oscilante da amostra em movimento provoca um campo eletromagnético alternado nas bobinas de detecção, cuja amplitude é proporcional ao momento magnético da amostra[59].

Este pequeno campo eletromagnético é amplificado, normalmente com um *lock-in*, amplificador que é sensível apenas aos sinais da frequência de vibração. O aparelho é calibrado com uma amostra conhecida de momento magnético, geralmente de níquel, que tem de ser do mesmo tamanho e forma que a amostra a ser medida, e também deve ser de permeabilidade semelhante [50].

### 2.2.4 Termomagnetometria

Termomagnetometria tem sido usado para determinar a temperatura de Curie  $T_C$  dos materiais, e por outro lado, para definir a escala de temperatura para estudos termogravimétricos usando materiais com  $T_C$  bem definidas. A termomagnetometria é oficialmente definida como uma "técnica em que magnetizção da substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma temperatura controlada". A termomagnetometria refere-se à
aplicação de um campo magnético com aquecimento da temperatura da amostra. As mudanças observadas na massa são proporcionais às alterações na magnetização. Sob estas condições, a temperatura de transição magnética é evidenciada pela diminuição ou aumento da variação de massa, induzido pelo campo magnético [61].

O equipamento geralmente utilizado para fazer tais determinações é representado na Figura 2.11. O campo magnético gerado pelo eletroímã pode facilmente removido do dispositivo clássico de termogravimetria.



Figura 2.11 - Equipamento típico usado em termomagnetometria [60].

A força magnética atua sobre a amostra como uma "massa magnética equivalente" capaz de alterar sua massa aparente na curva resultante da análise termogravimétrica. O ímã pode ser localizado acima ou abaixo da amostra promovendo um "ganho de massa" ou "perda de massa", respectivamente, na curva resultante da análise termogravimétrica . Essas mudanças de "massa" é devido à atração de quaisquer fases magnéticas que podem ser produzidas, de forma permanente, temporária ou reversivelmente, devido à formação de fases, provenientes de decomposição, reação ou transições magnéticas simples [62].

A temperatura de transição magnética  $T_C$ é determinada pela interseção de retas tangentes da mudança de magnetização a baixa temperatura e alta temperatura. Pela análise diferencial

da magnetização pela temperatura é possível estimar a sua temperatura de transição magnética [63].

## 2.3 MATERIAIS ELÉTRICOS

Os materiais sólidos de acordo com a resistividade elétrica são classificados em três grupos: condutores, semicondutores e isolantes. Os metais são bons condutores, tendo tipicamente resistividade na ordem de  $10^{-6}(\Omega.cm)$ . Em outro extremo, estão os materiais com resistividades elevadas, que varia entre  $10^{14}(\Omega.cm)$  e  $10^{18}(\Omega.cm)$ , estes são isolantes elétricos. Materiais com resistividade intermediarias, geralmente a partir de  $10^{-2}(\Omega.cm)$  e  $10^{-5}(\Omega.cm)$  são denominados semicondutores [36,49].

Há um grande número de aplicações para materiais cerâmicos nos quais as propriedades de condução elétrica são importantes. Materiais semicondutores são usados como elementos de aquecimento por resistência, dispositivos eletrônicos como fotocélula, transistores, termistores, detectores e moduladores. Umas aplicações igualmente importantes das cerâmicas são como isolantes elétricos; porcelanas e vidros são usados para isolantes de baixa e alta tensão (voltagem) [36].

Os materiais têm seu comportamento elétrico representado pelo diagrama de bandas de energia ou faixas de energia. Este diagrama trata-se de uma representação qualitativa. Um conjunto de níveis discretos de energia permissíveis ao qual denominamos "banda". Qualifica-se de banda de valência (BV) como um conjunto de níveis energéticos discretos permissíveis aos elétrons de valência, enquanto a banda de condução (BC) refere-se aos elétrons livres dotados de energia mais alta. Constituindo-se em uma verdadeira barreira de potencial entre as duas citadas bandas, existe a banda proibida que reúne os níveis proibidos aos elétrons de valência em direção aos níveis da banda de condução [64]. A Figura 2.12 representa de maneira esquemática das bandas de energias para os metais, isolantes e condutores.



Figura 2.12 - Diagramas esquemáticos dos níveis de energia dos materiais elétricos.

O cristal se comporta como um isolante se todas as bandas de energia permitidas estão totalmente cheias ou totalmente vazias, porque nesse caso nenhum elétron pode se mover em reposta a aplicação de um campo elétrico. O cristal se comporta como um semicondutor ou semimetal se uma ou mais bandas está quase cheia ou quase vazia [65]. Os materiais semicondutores apresentam banda de valência preenchida e banda de condução vazia.

Em baixas temperaturas as propriedades eletrônicas dos semicondutores são determinadas pelas impurezas. As impurezas podem ser dos tipos doadores ou receptores. As impurezas doadoras podem ser facilmente comparadas em cristal pela doação de um elétron para a banda de condução [66]. Denomina-se buraco (ou lacuna) o estado de energia obtido quando um elétron é excitado para a banda de condução, ele deixa um nível de energia desocupado na banda de valência. Esse estado de energia é conhecido como buraco e tem características de transporte elétrico similares às de um elétron na banda de condução, porém comportando-se como um portador de carga positiva. Quando um receptador é ionizado, um buraco é liberado, o que exige uma determinada energia. No modo como são apresentados habitualmente os diagramas de banda de energia, um elétron sobe ao ganhar energia, enquanto um buraco desce ao ganhar energia [65].

#### 2.3.1 Potencial de Barreira nos Contornos de Grão

Este modelo deve ser aplicável em materiais que contêm contornos de grãos com alta resistência elétrica. A origem da barreira pode ser entendida de maneira hipotética pela formação do contorno de grão, unindo dois semicondutores de grãos idênticos com uma camada interveniente de mesmo material [67]. A Figura 2.13 representa de maneira esquemática esta barreira entre dois grãos. A formação da camada resistiva presente nas regiões de contornos de grão, que envolvem os grãos semicondutores, resulta na criação de barreiras de potencial que impedem a passagem de elétrons [68].



**Figura 2.13** - Representação esquemática de barreira de potencial presente em regiões de contornos de grãos:  $E_{B_V}$ -nível da energia banda de valência,  $E_{B_C}$ -nível mínimo da energia da banda de condução,  $E_{F}$ -nível de Fermi dentro do grão,  $E_{Fn}$ -nível de Fermi dentro do material do contorno de grão,  $E_b$  altura da barreira [68].

Esta barreira é formada por cargas entre faces originadas por defeitos na rede cristalina e pela presença de dopantes nos contornos de grão. As cargas interfaciais mudam o nível de Fermi nas vizinhanças dos contornos de grão. A presença destes defeitos altera significativamente a energia da banda proibida. Em consequência, o contorno de grão possuirá um nível de Fermi diferente do exibido pelos grãos e, portanto, uma densidade de estados eletrônicos, diferente dos grãos [69].

A elevada temperatura de sinterização de cerâmicas promovem a diminuição da solubilidade e alguns elementos serão precipitados durante o resfriamento, chamado de segregação, que muitas vezes ocorre no contorno do grão. Durante o resfriamento da amostra a partir de tratamentos a altas temperaturas, em atmosferas oxidantes ou a baixas taxas de resfriamento, ocorre a segregação de doadores e aceitadores para junto das regiões de contornos de grãos [68]. A densidade de estados aceitadores, N<sub>d</sub>, presentes junto à barreira depende

fortemente de parâmetros de processamento, temperaturas de sinterização e de tratamento térmico, taxas de resfriamento, além de outros fatores cinéticos [70].

A temperatura de sinterização acima da temperatura de Curie é esperada com o aumento da barreira de potencial que previne o fluxo de portadores de carga, explicando a alta resistividade elétrica observada acima da temperatura de transição ferroelétrica. Em temperaturas inferiores a temperatura de Curie, a barreira é total ou parcialmente neutralizada pela polarização dos contornos relativa a fase ferroelétrica do material [71].

O surgimento da barreira potencial impede o movimento de transportadores, e por consequência, reduz a mobilidade dos portadores de carga. Portanto, o contorno de grão afeta fortemente a condutividade elétrica dos sólidos policristalinos [72].

### 2.3.2 Mecanismo de condução elétrica pelo contorno de grão

A resistividade elétrica,  $\rho$ , é uma propriedade elétrica dos materiais. No mecanismo de condução elétrica pelo contorno de grão, a variável resistividade é uma função exponencial da temperatura, bem como outras informações correlatas. Neste método, a condutividade é do tipo [73]:

$$\rho = \left(\frac{2\pi m^* K_B T}{(L/2)e^2 n}\right) \exp\left(\frac{E_b}{k_B T}\right)$$
(2.4)

no qual, designa-se por *e* como a carga elementar do elétron (1,916.10<sup>-19</sup>C),  $k_B$  a constante de Boltzmann (8,617.10<sup>-5</sup> eV/K), *n* a concentração de elétrons nos cristalitos, *L*/2 é o tamanho médio dos cristalitos, *m*<sup>\*</sup> a massa efetiva dos portadores de carga e  $E_b$  é a altura da barreira de energia no contorno do grão [73]. A massa efetiva é uma maneira conveniente de descrever o movimento de cargas em cristais,principalmente po levar em consideração as diferentes bandas de energia, para as diferentes direções, já que é ependente da energia [65].

A ativação térmica, através dos quais os elétrons localizados saltam para uma região de estados estendidos e aí participam dos processos de condução do material, a altura da barreira potencial no contorno do grão é expresso por [73]:

$$E_B = \frac{\left(L/2\right)^2 e^2 N_D}{8\varepsilon} \tag{2.5}$$

25

no qual, designa-se por  $\varepsilon$  permissividade a baixa frequência,  $N_d$  a concentração de estados doadores.

A altura da barreira de potencial é muito influenciada pela condutividade do grão. Quando há um aumento na condutividade dos grãos a altura da barreira decresce e, portanto, a condutividade através do contorno também aumenta levando ao colapso total da barreira. Os valores dessa altura  $E_b$ , pode ser calculado a partir da inclinação do gráfico ln ( $\rho T^{-1/2}$ ) vs 10<sup>3</sup>/T.

$$L_D = \sqrt{\frac{k_B T \varepsilon_0 \varepsilon}{e^2 N_D}}$$
(2.6)

A equação (2.6) apresenta o comprimento (blindagem) de Deybe,  $L_D$ . A condição  $L_D < L/2$  estabelece que barreiras de potencial existem na região do contorno de grão.

#### 2.3.3 Impedância e Permissividade

A constante dielétrica ou permissividade  $\varepsilon$  do material compara a capacidade de armazenamento de cargas do material com aquela do vácuo entre as placas de mesma geometria sob a ação de um campo elétrico aplicado de mesma intensidade [74,75]. Através da espectrometria de impendância é possível determinar a permissivade. A impedância refere-se a passagem de uma corrente alternada I quando uma tensão aplicada em circuito V conforme equação (2.7). Ela apresenta uma magnitude e fase, diferente da resistência, que aprensenta somente magnitude.

$$Z = \frac{V}{I} \tag{2.7}$$

A impedância pode ser escrita na forma de número complexo onde a componente real (Z') tem caráter resistivo ou dissipativo de um indutor e a parte imaginária (Z") tem caráter reativo correspondente ao armazenamento de energia nos campos elétricos de um capacitor. A impedância pode ser representada em um plano cartesiano onde podemos utilizar tanto as

coordenadas retangulares ou polares, para definirmos suas partes real e imaginária, e o valor do módulo de *Z*, como pode ser visualizado na Figura 2.14.



**Figura 2.14** – Representação da impedância Z em coordenadas utilizando coordenadas retangulares e polares.

Em geral, Z é esboçada em função da frequência f ou frequência angular  $\omega$ , como definido acima. A representação polar pode ser escrita  $Z(\omega) = |z|e^{j\theta}$ que pode ser representada de forma retangular através da equação de Euler  $e^{j\theta} = \cos(\theta) + j \operatorname{sen}(\theta)$ . O gráfico de Nyquist é dado pelo negativo da parte imaginária da impedância em função da parte real da impedância obtidas em função da frequência [74].

Para analisar as diferentes associações de circuitos elétricos, analisa-se um circuito equivalente formado pela associação de um resistor R em paralelo com um capacitor C<sub>p</sub>. Essa associação geralmente é usada junto com outros componentes em série para representar de um material dielétrico.

$$Z = \frac{R}{1 + \omega C_p R_j} = \frac{R - \omega C_p R^2 j}{1 + R^2 \omega^2 C_p^2} = \frac{R}{1 + R^2 \omega^2 C_p^2} - \frac{\omega C_p R^2}{1 + R^2 \omega^2 C_p^2}$$
(2.8)

$$Z' = \frac{R}{1 + R^2 \omega^2 C_p^2}$$
(2.9)

$$Z'' = \frac{\omega C_p R^2}{1 + R^2 \omega^2 {C_p}^2}$$
(2.10)

Para a elaboração do gráfico Nyquist, assim como, a sua análise são necessárias algumas considerações. Se fizermos X=Z' e Y=Z'', temos as seguintes relações:

$$1 + \omega^2 R^2 C_p^2 = \frac{R}{X}$$
(2.11)

$$\omega = \frac{1}{RC} \sqrt{\frac{R}{X} - 1}$$
(2.12)

Usando as equações (2.12) e (2.13) na equação (2.10) para obter a relação de Y.

$$Y = \frac{1}{RC} \sqrt{\frac{R}{X} - 1} \frac{R^2 C_p}{R/X}$$
(2.13)
$$\left(X - \frac{R}{2}\right)^2 + Y^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2$$
(2.14)

Através das relações de X e Y, estabelece-se a equação de um arco de circunferência de R/2. E assim, é possível estabelecer um arco de circunferência com Z' e Z''. O gráfico de Nyquist para o circuito de resistor R em paralelo com um capacitor Cp está representado na Figura 2.15.



Figura 2.15 – Arco de impedância distorcido [53].

Por simplicidade, considera-se caso limite para altas frequências. Em altas frequências, obtém-se a seguinte relação:

$$Z' = \frac{R}{2} = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C_p^2}$$
(2.16)

$$1 + \omega^2 R^2 C_p^2 = 2 : \omega R C_p = 1 \tag{2.17}$$

O tempo de relaxação ( $\tau$ ) está relacionado com o tempo requerido para a reorientação dos dipolos. Essa reorientação ocorre porque o potencial aplicado é alternado. A frequência de relaxação é associdada a um pico, no qual se estabelece a relação para a capacitância. O tempo de relaxação não apresenta apenas um valor, mas está continuamente distribuído. Dessa forma, o centro do arco é deslocado para baixo do eixo real por causa de elementos distribuídos no sistema material-contato [75]. A Figura 2.12 ilustra tal situação.

$$\tau = RC_p \, \therefore \, C_p = \frac{1}{\omega R} \tag{2.18}$$

A variação na capacitância  $C_p$  é o reflexo direto da constante dielétrica do material. Uma carga elétrica é acumulada em cada placa do capacitor e é diretamente proporcional à tensão aplicada V e a área das placas A<sub>s</sub> e inversamente proporcional á distância L entre elas. Desta maneira é possível determinar a permissividade através da impedância. A relação entre permissividade do meio dielétrico  $\varepsilon_d$  com permissividade no vácuo é ( $\varepsilon_d/\varepsilon_0$ ) é a permissividade relativa  $\varepsilon$ , que frequentemente é chamada constante dielétrica, é maior que a unidade, para qualquer dielétrico  $\varepsilon$ >1 e representa o incremento na capacidade de armazenamento de carga pela inserção de um meio dielétrico entre as placas. Apresenta-se a seguinte fórmula para o cálculo da capacitância de um capacitor de placas paralelas e idênticas, com dielétrico uniforme. A relação entre as capacitâncias do sistema com o vácuo e com o dielétrico:

$$\frac{C_p}{C_{P0}} = \frac{\varepsilon_d \left(\frac{A_s}{L}\right) V}{\varepsilon_0 \left(\frac{A_s}{L}\right) V} = \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_0} \therefore C_p = \varepsilon C_{p0}$$
(2.19)

O diagrama de impedância pode ser representado por um conjunto de circuitos RC (resistor-capacitor) em paralelo, associados em série para materiais cerâmicos[76]. A Figura 2.16 é uma representação do espectro de impedância para as cerâmicas policristalinas considerando as resistências no interior do grão, do contorno de grão e interface do eletrodo.



Figura 2.16 – Esquema do diagrama de impedância idealizado com três semicírculos[76].

### 2.4 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X consiste em incidir um feixe monocromático de raios X sobre um material e detectar os raios que são refletidos pelos planos de baixa concentração atômica sob um determinado ângulo, obedecendo à seguinte relação [77,78]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}sen\theta \tag{2.20}$$

esta equação (2.20) é conhecida como Lei de Bragg e os ângulos para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg. Onde n = número inteiro;  $d_{hkl}$  = distância interplanar;  $\lambda$  = comprimento de onda do feixe monocromático;  $\theta$  = ângulo de difração.

O método de Rietveld faz uso do método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis apresentem muito próximos dos perfis medidos. O método de Rietveld inclui vários parâmetros: parâmetros da célula unitária, parâmetos de perfil, parâmetros globais e de intensidade. Os parâmetros da célula unitária relacionam as coordenadas atômicas (x, y, z), as dimensões da célula, tamanhos de cristalitos, deslocamentos atômicos, defeitos e discordâncias. Enquanto, os parâmetos de perfil englobam a largura das reflexoes e geometria do pico. Os parâmetros globais relacionam com a radiação emitida e absorvida. Os parâmetros de intensidade incluem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões dos difratogramas padrão e observado [79].

No ajuste empírico, o refinamento Rietveld utilizam algumas funções como Gauss, Lorentziana, Voigt, pseudo-Voigt e Pearson VII para ajustar a forma do pico. A função pseudo-Voigt, é uma aproximação analítica da função de Voigt, que por sua vez é o produto da convolução de uma função gaussiana e de uma função lorentziana. Esta função é muito recomendada para o refinamento devido à estabilidade de refinamento e por permitir identificar uma provável presença de uma distribuição bimodal de tamanho do cristalito [80].

A largura completa à meia altura do pico,  $\beta$  (*Full Width at Half Maximum FWHM*) varia com 2 $\theta$  devido às condições experimentais e pelas características físicas da amostra: tamanhos do cristalito, microdeformação da rede e falhas de empilhamento. E constitui um parâmetro fundamental para determinar o tamanho do cristalito pela equação de Scherrer [78]:

$$L = \frac{0.91\lambda}{\beta \cos\theta}$$
(2.21)

onde *L* é o tamanho cristalino perpendicular (hkl) plano,  $\lambda$  o comprimento de onda de raio X utilizado,  $\beta$  largura total a metade do valor máximo do pico de difração (FWHM) e  $\theta$  a posição angular do pico.

A avaliação do refinamento do difratograma experimental é feita pelos parâmetros do fator de perfil  $F_p$ , fator de perfil ponderado  $F_{wp}$  e fator de perfil de Bragg  $F_{Bragg}$ . Normalmente, a ordem de grandeza de Fwp situa-se entre 10 % e 20% para refinamentos com raios X [81]:

$$F_{p} = 100 \left( \frac{\sum_{i} |y_{i}(obs) - y_{i}(calc)|}{\sum_{i} |y_{i}(obs)|} \right)$$
(2.22a)

$$F_{wp} = 100 \left( \frac{\sum_{i} |y_{i}(obs) - y_{i}(calc)|^{2}}{\sum_{i} |y_{i}(obs)|^{2}} \right)^{1/2}$$
(2.22b)  
$$F_{Bragg} = 100 \left( \frac{\sum_{i} |I_{i}(obs) - I_{i}(calc)|}{\sum_{i} |I_{i}(obs)|} \right)$$
(2.23c)

onde  $y_i$  (*obs*) e  $y_i$  (*calc*) são as intensidades observadas e calculadas no i-ésimo ponto do difratograma; wi é o valor ponderado das intensidade;  $I_i$  (*obs*) e  $I_i$  (*calc*) são as intensidades integradas observadas e calculadas no i-ésimo ponto do difratograma.

### Capítulo 3

# **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 MATERIAIS**

Para a obtenção das amostras cerâmicas utilizadas neste estudo foi empregado o método tradicional de mistura de óxidos, que consiste na mistura de precursores óxidos que entram na composição de cada cerâmica. Os compostos químicos utilizados para a obtenção das amostras possuem pureza analítica (P.A). A Tabela 3.1 apresenta os óxidos utilizados no trabalho, assim como, a pureza dos mesmos fornecidas pelos fabricantes. A ficha técnica de cada óxido utilizado é apresentada no apêndice B.

Reagentes	Fórmula Química	Pureza(%)
Óxido de Manganês II	MnO	99,00
Óxido de Ferro III	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99
Óxido de Cobre II	CuO	99,99

Tabela 3.1- Relação dos reagentes usados na preparação dos pós.

As ferritas de fórmula química  $M_{1-x}D_xFe_2O_4$ , onde *M* e *D* são os íons divalentes, sendo D o íon substitucional. A estequiometria foi determinada pela equação (3.1):

$$(1-x)CuO + xMnO + Fe_2O_3 \rightarrow Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$$
(3.1)

por conveniência, adota-se a nomenclatura MCF para designar as ferritas de cobre- manganês. Estas designações referem-se às amostras obtidas pela equação 3.1 juntamente com a concentração *x*. A Tabela 3.2 apresenta a massa necessária de óxidos para a produção de uma grama para ferrita MCF com concentração de  $0,40 \le x \ge 0,50$ .

Amostras	Fe <sub>2</sub> O3	MnO	CuO	Massa
	(g)	(g)	(g)	molar
				total
				(g/mol)
MCF40	0,67724	0,12034	0,20242	235,789
MCF42	0,67774	0,12645	0,19581	235,617
MCF44	0,67823	0,13257	0,18920	235,444
MCF46	0,67873	0,13869	0,18258	235,272
MCF48	0,67923	0,14483	0,17594	235,100
MCF50	0,67972	0,15098	0,16930	234,928

Tabela 3.2- Massa dos reagentes usados na preparação de 1g de ferrita.

## 3.2 PROCESSAMENTO CERÂMICO

As ferritas foram obtidas através de reação de estado-sólido. Inicialmente, os precursores foram pesados em balança analítica com precisão de 0,1mg de maneira a obter a composição correta das amostras segundo a equação 3.1. Busca-se a redução de possíveis grãos e uma melhor homogeneização dos óxidos de partida em almofariz de ágata por 60 minutos.

A compactação dos pós consiste na prensagem do pó em um molde (cilíndrico), originando um corpo no formato desejado e com resistência suficiente para o manuseio através de pastilhas. Aplica-se pressão unidirecional de 40MPa sobre o pistão que atuará sobre os pós contidos em uma matriz (pastilhador). Inicialmente, aplica-se uma pré carga de 1ton por 30 segundos e por fim aplica-se uma carga de 2ton por 2 minutos. Cada série de amostras é constituída por 4 pastilhas de massa aproximada 0,5g. Cada pastilha tem dimensões aproximadas de diâmetro de 8mm e espessura de 3mm.

A última etapa é a sinterização, que consiste em pós compactados que são submetidos a uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão até suas partículas aderirem umas as outras, promovendo uma mudança microestrutural deste material. Esta etapa promove a densificação da fase.

A Figura 3.1 representa o gráfico da temperatura em função do tempo correspondente à temperatura curva de sinterização pelo método convencional em forno mufla para as ferritas obtidas a partir do óxido de manganês, óxido de cobre e óxido de ferro. A taxa de aquecimento é de 3°C/min em uma atmosfera ambiente. A Figura 3.2 representa de maneira simplificada o fluxograma as etapas envolvidas no processamento cerâmico através de seus dispositivos.



Figura 3.1 - Ciclo de sinterização da ferrita Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



Figura 3.2 - Fluxograma do processamento cerâmico adotado neste trabalho.

### **3.3 METODOLOGIA**

Este trabalho destina-se na busca da melhor estequiometria para as ferritas  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ . Para um melhor controle das cerâmicas produzidas, as pastilhas de ferritas de manganês-cobre foram codificadas em MCF.

Incialmente o trabalho, busca-se obter a estrutura cúbica de espinélio para as ferritas MCF, e por consequência, realiza-se as demais caracterizações. E assim, restringir a faixa de concentração do teor de manganês que tiver o melhor resultado magnético, ou seja, maior Magnetização de Saturação M<sub>s</sub> e baixo Campo de Corte H<sub>c</sub> e Magnetização Remanente M<sub>R</sub>.

Três diferentes sistemas de concentração da ferrita MCF foram preparados pela técnica de cerâmica convencional nas mesmas condições (Figura 3.2). A primeira série destina-se com teorores com x = (0,25; 0;50; 0;75 e 1,00). Restringindo os teores da concentração de Mn a partir de análise magnética, determina-se uma segunda série de x = (0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; e 0,55). Por fim, a última série de ferritas de manganês-cobre foi realizada com concentração (x=0,40; 0,42; 0,44; 0,45; 0,46; 0,48 e 0,50). Esta última série por apresentar valores de relevância na caracterização magnética, intensificou se as diferentes caracterizações para esta tercerira série.

## 3.4 CARACTERIZAÇÕES

A seguir, as principais técnicas utilizadas neste trabalho, de caracterização microestrurural, elétrica, magnética e termomagnética serão apresentadas.

### 3.4.1 Caracterização Magnética

Os resultados da caracterização magnética foram obtidos por um magnetômetro de amostra vibrante MAV. Utilizou-se um Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) de marca Lake Shore, modelo 1707 do Departamento de Física e Química (DFQ) da Universidade Federal de Itajubá para a caracterização magnética. Este equipamento está representado na Figura 3.3.



**Figura 3.3** - Magnetômetro de Amostra vibrante: (A) - Fonte de corrente, (B)- Computador, (C) vibrador 50/60Hz, (D) - Eletroímã.

O comportamento magnético é obtido pela curva de magnetização M versus campo magnético H. As propriedades magnetização de saturação, coercitividade e magnetização de remanência são obtidas por esta curva em temperatura ambiente com campo magnético de intensidade 14kG. As propriedades magnéticas que foram obtidas para um conjunto de amostra na forma de pó de massa aproximada de 0,05g.

### 3.4.2 Caracterização por Termogravimetria

A temperatura de transição magnética (temperatura de Curie) foi avaliada através da análise termogravimétrica magnética, com uma varredura de temperatura de 25°C a 600°C, com

taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio. A caracterização termomagnética do pó de massa aproximada de 0,0010g sinterizado foi realizado no Laboratório de Biomateriais da Universidade Federal de Itajubá.

#### 3.4.3 Difração de Raios X

O equipamento utilizado para a análise foi o Difratômetro de Raios X, Panalytical X'pert PRO. A radiação utilizada foi K<sub>a</sub> do Cu ( $\lambda$ =1,5418Å) com varredura 15° e 80°, passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 segundos. As fases cristalinas foram identificadas através do software Xpert High Score. O parâmetro de rede *a*, foi determinado pelo refinamento de Rietveld pelo software FullProf. Os valores obtidos para as amostras foram determinados pela função modificada pseudo-voigt. O refinamento das amostras ocorreu com 20 iterações. Os difratogramas obtidos foram realizados no laboratório de Caracterização Estruural do IEM/Unifei. Uma pastilha foi quebrada e moída, de maneira que a amostras foi analisada na forma de pó para cada estequiometria analisada.

#### 3.4.4 Densidade Relativa das Cerâmicas

A densidade relativa das amostras analisadas consiste em fazer a relação entre a densidade aparente utilizando o princípio de Arquimedes. A densidade relativa de um sólido é definida como a relação da massa do corpo sólido e a massa de um volume igual de um líquido. O Princípio de Arquimedes descreve que todo corpo, parcial ou totalmente submerso em um líquido, fica sujeito a uma força de empuxo do líquido, de direção vertical, de baixo para cima, e com intensidade igual ao peso do líquido deslocado no centro de gravidade do volume do fluido deslocado [82].

O cálculo da densidade aparente pode ser feito com os seguintes aparatos: balança de precisão, um termômetro e o conjunto experimental específico (tripé de suporte apoiado na balança e haste de suporte da amostra com apoio no prato da balança) [83]. A equação (3.2) representa a densidade de sólido poroso:

$$D_C^P = \left(\frac{m_C^P}{m_U - m_{AP}^P}\right) d_L \tag{3.2}$$

no qual designa-se  $m_C^P$ : massa do corpo sólido seco;  $m_U$ : massa do corpo sólido poroso com poros preenchidos com o líquido (massa úmida);  $m_{AF}^P$ : massa aparente do corpo sólido poroso (massa imersa) e  $d_L$ : densidade do líquido.

A densidade aparente das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de imersão utilizando o princípio de Arquimedes (norma ABNT-NBR 6620). Incialmente medese a massa da pastilha a seco em temperatura ambiente. Esta mesma pastilha é imersa em água destilada por 24 horas e por seguinte determina-se a massa úmida. Por fim, determina-se a massa aparente da pastilha com poros preenchidos, assim como a temperatura da água. Desda maneira é possível determinar a densidade aparente da pastilha através da equação (3.2). Utilizou-se uma balança Shimadzu AY220 com situado no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Itajubá.

#### 3.4.5 Caracterização Elétrica

Para a caracterização elétrica foram realizadas medidas em corrente contínua e alternada. Para tanto, foram utilizados uma fonte Keithley 2400 associada a um forno com controle de temperatura a fim de obter a variação da resistividade do conjunto de amostras estudados. Para obter a permissividade foi utilizado espectômetro de impedânica de marca GW INSTEK que varreu as frequências de 10<sup>-2</sup> a 10<sup>-7</sup>Hz obtendo os valores de impedância reais e complexas. A fim de obter de capacitância equivalente do circuito para o cálculo da permissividade.

O forno para medidas em corrente contínua possui um controle de temperatura via interface de comunicação serial que permite a programação das rampas de aquecimento. No interior do forno é inserido um porta-amostra apresentado na Figura 3.4. Neste, existe 4 contatos elétricos e um termopar permitindo uma medida de resistividade e temperatura da amostra com uma maior precisão. Tal arranjo se encontra presente no Laboratório de Caracterização Elétrica do IFQ/Unifei.



Figura 3.4- Arranjo experimental da câmara para a disposição da amostra utilizada.

O sistema usa um multímetro *Keithley* modelo 2100 que atua como amperímetro e uma fonte medidora de alta tensão e precisão marca *Keithley* modelo 2400. Estes dispositivos apresentam as seguintes configurações nominais de tensão e corrente 100µV até 1100V e 100fA até 100mA, respectivamente. Para o controle automatizado de aquisição de dados, este instrumento possui interface IEEE-488 padrão. A Figura 3.5 ilustra a disposição dos equipamentos utilizados na caracterização elétrica em corrente contínua.



Figura 3.5- Arranjo experimental utilizado na caracterização elétrica.

Avaliou-se a resistividade elétrica a temperatura ambiente (~300K) até 750K, com um gradiente de temperatura de 5K/min a o longo do ensaio.

As medidas em corrente alternada foram realizadas por meio de espectômetria de impedância. Utilizou-se um espectômetro de impedânica de marca GW INSTEK e modelo

LCR-8101G conforme Figura 3.6. Mediu-se a capacitância para determinar a permissividade elétrica de cada amostra analisada.



Figura 3.6- Equipamento de análise de capacitância.

#### 3.4.6 Distribuição de Partículas

A utilização da técnica de espalhamento de luz pela granulometria permite a medição de partículas com tamanhos de escala nanométrica até a escala milimétrica. Nos casos em que as partículas são opacas e maiores que o comprimento de onda da luz, pode ser usado a aproximação de espalhamento de luz. O tamanho de partícula altera a intensidade e o ângulo do feixe de luz espalhado. Com a utilização de luz monocromática (coerente), ou seja, laser, o ângulo de espalhamento é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula (assume-se a forma esférica). O menor tamanho de partícula passível de detecção deve ser pelo menos duas vezes o comprimento de onda do laser [84].

Neste método, um conjunto de lentes, detectores fotoelétricos e um microprocessador irão captar a intensidade da energia espalhada e transformá-la em distribuição volumétrica das partículas, assumindo-se, a princípio, que as partículas têm formato esférico [85].

A distribuição das partículas do pó não sinterizado foi determinado pelo granulômetro por difração a laser, fabricado por Microtac (modelo Bluewave M3551) conforme Figura 3.7. Esse aparelho é constituido de uma parte ótica (A), recirculador automático de pequeno volume (200ml) para amostras líquidas (B), dispositivo para a maioria dos materiais secos podendo operar com mínima quantidade de amostra (C). O equipamento utilizado situa-se no

Laboratório de Caracterização Estrutural do IEM/Unifei. As amostras foram dispersas em água. Como é desconhecido o índice de refração para esta ferrita. Adotou-se o valor de 1,667 [86], pois trata-se do índice de refração para o espinélio padrão MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. As amostras analisadas por esta técnica foram dispersas em álcool isopropílico e submetidas à agitação por ultrassom durante 180s para desaglomeração.



**Figura 3.7-** Granulômetro de difração a laser: A- parte ótica; B-recirculador; Turbotrac.

#### 3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise morfológica das pastilhas foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura MEV. Esta técnica permite uma excelente visualização das amostras, através de imagens de suas superfícies. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico marca *ZEISS*, modelo *EVO MA 15* acoplado ao Laboratório de Caracterização Estrutural do IEM – Unifei conforme ilustrado Figura 3.8. No caso das cerâmicas estudadas, para que isso aconteça, foi necessário que o material fosse recoberto com uma camada fina de ouro, um material que seja condutor. As imagens foram obtidas no modo de elétrons secundários (SE) e utilizou-se microanálise por EDS (Energia Dispersiva de raios X) para análise dos elementos presentes na superfície da amostra.



Figura 3.8 – Microscópio Eletrônico de Varredura.

## Capítulo 4

# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## **4.1 RESULTADOS DOS PRECURSORES**

A Tabela 4.1 apresenta de forma simplificada a distribuição granulométrica da série de ferrita  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4 \mod 0,40 \le x \le 0,50$ . A massa específica obtida pela relação da massa com os parâmetros geométricos das pastilhas não sinterizadas é conhecida como densidade a verde, e também é apresentado nesta mesma Tabela 4.1.

Amostra	Diâmetro	Distribuição G	volume)	Massa	
	Médio	Tamanho de pa		específica	
	(µm)	<2µm	2 a 12 µm	$>12 \ \mu m$	(Dv)
					$(g/cm^3)$
0,40	24,31	47,5	46,9	5,6	3,341±0,024
0,42	12,64	55,3	44,7		3,427±0,021
0,44	12,54	56,5	42,3	1,2	3,209±0,020
0,46	13,94	-	59,8	40,2	3,269±0,020
0,48	12,51	55,9	44,1		3,389±0,022
0,50	12,15	58,1	41,9		3,309±0,021

**Tabela 4.1** - Análise granulométrica das ferritas Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,40≤x≤0,50).

As curvas acumulativas de distribuição de tamanho de partículas são apresentadas na Figura 4.1 para série MCF 40-50.



Figura 4.1- Curva de distribuição granulométrica das ferritas Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,40≤x≤0,50).

A curva relativa à mistura dos pós mostra um comportamento coerente com as curvas relativas aos seus precursores. A maioria das partículas (distribuição granulométrica em 50%) está na faixa de tamanhos (diâmetros equivalentes) entre 2µm a 12µm, entretanto, este comportamento é uma estimativa da distribuição granulométrica resultante da homogeneização dos pós durante a etapa de mistura mecânica. Para as demais series é esperado este mesmo comportamento, pois todas as amostras têm os mesmos precursores de partida descritos na Tabela 3.1.

## 4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

#### 4.2.1 Difratogramas de raios X para as ferritas Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,30≤x≤0,55)

Os difratogramas de raios X das amostras de ferritas Mn-Cu <sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,30≤x≤0,55) são apresentados na Figura 4.2.



**Figura 4.2-** Difratograma de raios X das ferritas Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,30≤x≤0,55).

Os difratogramas destes compostos apresentam os mesmos conjuntos de picos [ (11 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (3 3 3) e (4 4 0) ], típicas das estruturas básicas, tanto do MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como do CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Isomorfismo é a propriedade de variar a composição química sem alterar a estrutura cristalina. É possível ocorrer substituição dentro da estrutura cristalina de íons de mesma afinidade química e de raios iônicos semelhantes.

O parâmetro de rede aumenta com o acréscimo do íon de Mn<sup>2+</sup> de 8,42Å a 8,48Å para a ferrita MCF 30 e MCF55, respectivamente. Tal comportamento promove o deslocamento das posições dos picos da esquerda para a direita para a esquerdada amostra MCF 50 em relação amostra MCF30 [87].

#### 4.2.2 Difratogramas de raios X para as ferritas Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,40≤x≤0,50)

Os difratogramas de raios X das amostras de ferritas de Mn-Cu com concentração  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  (0,40 $\leq x \leq 0,50$ ) são apresentados na Figura 4.3.



**Figura 4.3-** Difratograma de raios X das ferritas Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,4≤x≤0,50).

A Figura 4.3 mostra os picos do difratograma observados para  $(0,40 \le x \le 0,50)$  que correspondem à estrutura de espinélio de grupo espacial Fd-3m de ficha cristalográfica padrão (JCPDS: 01-074-2072). Trata-se de um óxido de cobre-manganês-ferro de estequiometria Mn<sub>0,50</sub>Cu<sub>0,50</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Este deslocamento da posição dos picos para a esquerda e para a direita é a consequência do aumento e diminuição do parâmetro de rede, respectivamente, devido ao maior raio iônico do Mn<sup>2+</sup> em relação ao Cu<sup>2+</sup>. A Figura 4.4 ilustra tal comportamento por meio de uma linha vertical no pico de maior intensidade, ou também, designado de pico 100%. É observado o deslocamento deste pico para esquerda, indicando o aumento do parâmetro de rede. Este comportamento está presente em todos os picos.



**Figura 4.4-** Pico de maior intensidade (311) das ferritas  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  (0,40 $\leq x \leq 0,50$ ).

Os valores do parâmetro de rede indicam uma tendência de aumento em função do aumento do teor de Mn devido à diferença de raios iônicos entre  $Mn^{+2}$  (0,66 Å) [88] e Cu<sup>+2</sup> (0.57Å) [89]. Para estas composições que tenha sido esperado um aumento linear do parâmetro de rede com manganês, a Figura 4.5 ilustra tal comportamento. O aumento do parâmetro de rede com a composição pode ser explicada com base na lei de Vegard [90]. Essa lei explica que a variação linear no parâmetro de rede *a* da célula unitária em soluções sólidas em função do tamanho dos átomos ou íons presentes. No caso estamos substituindo o íon Cu<sup>2+</sup> com o íon Mn<sup>2+</sup>. O parâmetro de rede tem o carater crescente, o que pode ser atribuído ao deslocamento de alguns íons Fe<sup>3+</sup> do sítio tetraédrico para o sítio octaédrico das ferritas de maior composição [91]. Os parâmetros de rede encontrados estão entre *a*=8,41Å e *a*=8,50Å para a ferrita de cobre e manganês, respectivamente. Os valores do parâmetro de rede obtidos em todas as amostras estão em boa concordância com os relatados na literatura [90]. Os valores médios de *L* situam no intervalo de 30nm a 40nm. Estes valores são válidos para a aplicação do modelo de condução limitada por potencial de barreiras localizado nos limites do cristalito.



**Figura 4.5** - Parâmetro de rede da ferrita das ferritas  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  (0,40<x $\leq$  0,50).

Na Tabela 4.2 observa-se um crescimento do parâmetro de rede *a* com o aumento da concentração de Mn. O tamanho do cristalito *L* é obtido através da equação de Scherrer (equação 2.21) para o pico de maior intensidade (311). Os parâmetros de refinamentos utilizados  $F_{esp}$ ,  $F_{wp}$  e *S* estão apresentados na tabela a seguir.

Amostra	а	L	Fesp	$F_{wp}$	$S = F_{wP}/F_{esp}$
	$(\mathring{A})$	<i>(nm)</i>			
0,40	8,43445	77,52	3,52	5,30	1,51
0,42	8,43589	69,52	3,44	5,51	1,61
0,44	8,43897	65,88	3,39	5,21	1,54
0,46	8,44133	64,18	3,15	5,00	1,59
0,48	8,44397	64,82	3,18	5,00	1,57
0,50	8,44751	74,26	3,23	4,99	1,54

**Tabela 4.2** - Refinamento do Parâmetro de rede das ferritas  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  (0,40 $\leq x \leq 0,50$ ).

No presente trabalho o fator de qualidade S variou de 1,51 - 1,61 e são satisfatórios. Além disso, os baixos valores de S menores que 2 são indicativos de uma boa precisão para os resultados obtidos de refinamento Rietveld [92].

### **4.3 DENSIDADES RELATIVAS**

Para avaliar o efeito da densificação das amostras foram calculadas as porcentagens da densidade teórica pela densidade aparente (Da/Dt) e pela densidade a verde (Dv/Dt). A densidade final refere-se à densidade da pastilha sinterizada. Para tanto, foram medidos o diâmetro e a altura de todas as amostras, assim como as suas respectivas massas. A densidade aparente foi realizada pelo método de Arquimedes. A densidade da água utilizada é de 0,9983g/cm<sup>3</sup> à temperatura de 19,5°C. A Tabela 4.3 apresenta os resultados para as densidades a verde e aparente, assim como a densidade relativa. A densidade teórica de referência é obtida pela ficha cristalográfica ICSD 01-074-2072, para o grupo espinélio de óxido de cobremanganês-ferro de 5,25g/cm<sup>3</sup>.

Amostra	Densidade Final	Densidade	Densidade	Densidade
	$(g/cm^3)$	Aparente (DA)	relativa	relativa
		$(g/cm^3)$	(DA/Dt)	(Dv/Dt)
			%	%
MCF 40	4,160±0,028	4,5244±0,0002	88,2	63,6
MCF42	4,193±0,033	4,6239±0,0002	88,1	65,3
MCF44	4,088±0,027	4,6114±0,0002	87,8	61,1
MCF45	4,233±0,028	4,8024±0,0002	91,5	62,3
MCF46	4,150±0,031	4,6563±0,0002	88,7	64,6
MCF48	4,169±0,030	4,5742±0,0002	87,1	63,0
MCF50	4,189±0,032	4,5777±0,0002	87,2	63,6

**Tabela 4.3** - Densidade relativa das ferritas Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,40≤x≤0,50).

A diminuição do volume das amostras se dá como consequência da densificação da cerâmica durante a sinterização, a qual, por sua vez, determina o nível de porosidade. Isto é verificado comparando as densidades da cerâmica verde com a cerâmica sinterizadas para a mesma estequiometria com os mesmos precursores. A densidade a verde e aparente não apresentaram mudanças significativas com o aumento da concentração de manganês. Os valores de densidade a verde relativa foram superiores a 60%. Os valores de densidade relativa foram superiores a 87% condizentes com o processo de presagem uniaxial. Estes resultados mostram que para todos os sistemas estudados houve uma boa densidade de compactação.

## 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Nas Figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 são apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de pastilhas das ferrita  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  (0,40 $\leq x\leq$ 0,50). A determinação da composição química das amostras foi realizada através de um Espectrômetro de Energia Dispersiva acoplado ao MEV de pastilhas não metalizadas através de imagens por elétrons retroespalhados.



Figura 4.6- Micrografia da ferrita Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: x=0,40.



Figura 4.7- Micrografia da ferrita Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: x=0,42.



Figura 4.8- Micrografia da ferrita Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: x=0,44.



Figura 4.9- Micrografia da ferrita Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: x=0,46.



Figura 4.10- Micrografia da ferrita Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: x=0,48.



**Figura 4.11-** Micrografia da ferrita Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : x=0,50.

Todas as micrografias revelam a presença de poros. Observam-se partículas que se apresentam na forma de tetradecaedros regulares de tamanho uniforme, formados por octaedros com seis vértices truncados para todas as amostras. Ainda nessa fase do processo temos poros que assumem a forma de canais interconectados, que são os poros abertos. Desda maneira, observa-se que as partículas em escala micrométrica. Os poros apresentam arranjos desordenados irregulares, compreendidos em uma ampla variedade de tamanhos. Deseja-se cerâmicas porosas com a aplicação material biocerâmico, não é desejável uma elevada densificação. Para a obtenção de cerâmicas com estrutura porosa o processo de sinterização é interrompido no final do estágio inicial, com surgimento de poros abertos. No estágio inicial ocorre um rearranjo das partículas e a conseqüente formação de "pescoços" a partir das regiões de contato entre as partículas adjacentes, com redução da área superficial livre e do tamanho e forma de poros.

Nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 são mostrados os espectros de EDS referentes às imagens citadas anteriormente, onde podem ser confirmados de maneira semi-quantitativa os elementos constituintes das ferritas  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ . Os espectros ilustram a presença de todos elementos presentes nas amostras.



(a)

(b)

**Figura 4.12-** Análise qualitativa e quantitativa por EDS da ferrita  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ : a) 0,40 ; b) 0,42.


**Figura 4.13-** Análise qualitativa e quantitativa por EDS da ferrita  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ : a) 0,44 ; b) 0,46.



**Figura 4.14-** Análise qualitativa e quantitativa por EDS da ferrita Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: a) 0,48 ; b) 0,50.

Observa-se que não há o aparecimento nenhum outro elemento estranho em todas as amostras. A presença de picos intensos dos elementos Fe+<sup>3</sup>,  $Mn^{+2}$ ,  $Cu^{+2} e O^{-2} e$  indicam a formação do composto  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ . A Tabela 4.4 apresenta-se os resultados semiquantitativos do espectro EDS da microanálise de raios X desconsiderando a presença do elemento oxigênio, pois este elemento é muito leve (massa atômica 15,9994u±0,0004u). Apresenta-se a relação dos elementos Mn/Cu experimental para cada composição nominal das amostras.

Amostra	Mn	Cu	Fe	Mn/Cu
	(%)	(%)	(%)	(%)
MCF 40	12,45±0,32	20,28±0,52	65,3±1,4	38,04±0,14
MCF42	14,34±0,34	19,75±0,54	65,9±1,4	42,06±0,18
MCF44	$13,05\pm0,36$	14,81±0,52	66,6±1,5	44,12±0,19
MCF46	$13,83\pm0,37$	19,79±0,52	66,4±1,4	46,84±0,17
MCF48	15,37±0,33	17,00±0,53	67,4±1,5	47,48±0,20
MCF50	16,20±0,29	16,63±0,58	67,2±1,4	49,34±0,21

**Tabela 4.4** - Porcentagem atômica dos elementos das ferritas MnxCu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,40≤x≤0,50).

O resultado confirma a presença dos elementos Mn, Cu, Fe e O nas amostras. Os valores da porcentagem atômica condizem com a com a estequiometria teórica esperada para todas as ferritas de Mn-Cu.

### **4.5 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO**

As propriedades magnéticas das ferritas de Cu-Mn foram obtidas através do magnetômetro de amostra vibrante em temperatura ambiente com campo magnético de 14kG.

# 4.5.1 Propriedades Magnéticas para as ferritas Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x=0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00)

A Figura 4.15 representa a cruva de magnetização M em função do campo externo aplicado H e parâmetros magnéticos estão representados na Tabela 4.5. Os módulos de magnetização de saturação (M<sub>S</sub>), coercitividade (H<sub>C</sub>) e magnetização de remanência (M<sub>R</sub>) são obtidos a partir das curvas de magnetização.



**Figura 4.15** - Curva de magnetização á temperatura ambiente das ferritas  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ (x=0,25; 0,50; 0,75; 1,00).

**Tabela 4.5**- Parâmetros da curva de magnetização das ferritas  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  (x=0,25;0,50, 0,75; 1,00).

Amostra	Ms	M <sub>R</sub>	H <sub>C</sub>	Massa
	(emu/g)	(emu/g)	(G)	(g)
MCF25	52,454	1,832	28,822	0,11550
MCF50	59,597	2,319	33,253	0,10120
MCF75	42,067	4,648	87,266	0,06965
MCF100	16,327	1,670	54,938	0,12850

Este resultado é a condição inicial para a busca de uma estequiometria que forneça uma elevada magnetização de saturação na ordem 60emu/g e baixa magnetização remanente e baixo campo coercitivo na ordem de 30G. Os resultados mostraram que a magnetização de saturação máxima foi obtida nas amostras MCF25 e MCF50. Também, nessas amostras é observada a associação do menor campo de corte e menor magnetização remanente. Por essa razão, determinou-se uma nova série de ferritas de Mn-Cu a partir dessa condição. Avaliou-se então a ferrita  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  com concentração (0,30 $\leq$ x $\leq$ 0,55).

Uma série de ferritas tipo espinélio de estequiometria  $Mn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ , com x=0,00; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 foram preparadas pelo método padrão de cerâmica. Avaliou-se o efeito

da variação da composição nas propriedades magnéticas: susceptibilidade, magnetização de saturação ( $M_s$ ), temperatura de Curie ( $T_c$ ) e momentos magnéticos ( $M_B$ ) na ferrita Mn-Cu. Por aumento do teor de Cu 0,00 a 0,50, a magnetização de saturação aumenta enquanto a temperatura Curie diminui. Em novo aumento nos teores de Cu, x>0,50 uma tendência decrescente em  $M_s$  é exibido, enquanto a temperatura  $T_c$  diminui. Este efeito pode ser parcialmente relacionado aos baixos momentos magnéticos dos íons Cu<sup>+2</sup> [48].

#### 4.5.2 Propriedades Magnéticas para para as ferritas Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,30≤x≤0,55)

A Figura 4.16 representa a curva de magnetização M em função do campo externo aplicado H e parâmetros magnéticos estão representados na Tabela 4.6. Os valores para a intensidade de  $M_S$ ,  $H_C$  e  $M_R$  são obtidos a partir das curvas M versus H.



**Figura 4.16**- Curva de magnetização á temperatura ambiente das ferritas  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  (x=0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50 e 0,55).

Amostra	Ms	M <sub>R</sub>	H <sub>C</sub>	Massa
	(emu/g)	(emu/g)	(G)	(g)
MCF30	47,645	4,549	49,315	0,09204
MCF35	49,659	3,016	49,691	0,09204
MCF40	52,829	2,566	39,367	0,08609
MCF45	53,015	3,091	44,498	0,09230
MCF50	47,783	3,423	51,3748	0,09306
MCF55	49,160	3,300	51,6465	0,09320

**Tabela 4.6** - Parâmetros da curva de magnetização das ferritas  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4(x=0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50 e 0,55)$ .

Uma nova avalição é feita com intuito de obter uma estequiometria que forneça os melhores resultados magnéticos de elevada magnetização (~50 emu/g) de saturação e baixa magnetização remanente (~50G) e baixo campo coercitivo (~4emu/g) com comportamento superparamagnético. Os resultados mostraram que a magnetização de saturação máxima foi obtida nas amostras MCF40 e MCF45. A associação do menor campo de corte e magnetização remanente também é observada nessas amostras. Por essa razão, determinou-se uma nova série de ferritas de Mn-Cu com concentração ( $0,40 \le x \le 0,50$ ).

#### 4.5.3 Propriedades Magnéticas para as ferritas Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,40≤x≤0,50)

A Figuras 4.17 representa a curva de magnetização M em função do campo externo aplicado H para as ferritas  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ . Os módulos de  $M_S$ ,  $H_C$  e  $M_R$  são obtidos a partir das curvas de magnetização são apresentados na Tabelas 4.7.



**Figura 4.17** - Curva de magnetização á temperatura ambiente das ferritas  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ ( $0,40 \le x \le 50$ ).

Amostra	Ms	M <sub>R</sub>	H <sub>C</sub>	χм	Massa
	(emu/g)	(emu/g)	(G)		(g)
MCF40	53,940	3,8467	23,132	0,00468	0,04601
MCF42	55,198	3,9886	26,114	0,00430	0,04850
MCF44	55,630	2,5004	16,466	0,00480	0,04780
MCF46	56,062	6,3494	16,337	0,00465	0,04760
MCF48	54,156	3,8489	25,902	0,00467	0,04907
MCF50	53,075	2,8440	22,978	0,00466	0,04957

**Tabela 4.7** - Parâmetros da curva de magnetização das ferritas Cu<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(0,40≤x≤0,50).

Em ambas as séries de ferritas  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  (0,40 $\leq x\leq 0,50$ ), observa-se o mesmo comportamento ferrimagnético. A melhor associação das propriedades magnéticas elevada Ms e baixo M<sub>R</sub> e H<sub>C</sub> é observada na amostra MCF44.

#### 4.5. 4 Determinação da Temperatura de Curie

A Figura 4.18 ilustra a identificação da temperatura de Curie, a temperatura de transição magnética, pela variação da magnetização em função da temperatura pela perda de massa na presença de um campo magnético aplicado das ferritas  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  (0,40 $\leq x \leq 0,50$ ).



**Figura 4.18** - Análise Termogravimétrica magnética das ferritas  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ (0,40 $\leq x \leq 0,50$ ).

Apresenta-se na Tabela 4.8 a temperatura de transição magnética para as ferritas Manganês-cobre. A temperatura de Curie mostra uma tendência de decréscimo com o aumento de manganês. A temperatura de transição magnética  $T_C$  é determinada pela intersecção entre as tangentes das curvas traçadas a partir do ponto a inicial da mudança de magnetização a baixa temperatura e alta temperatura. A temperatura média aproximada para o conjunto de amostras  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4(0,40 \le x \le 0,50)$  é de 350°C.

Amostra	T <sub>C</sub>
	(°C)
MCF40	363
MCF42	360
MCF44	359
MCF46	358
MCF48	351
MCF50	359

**Tabela 4.8** - Temperatura de transição magnética das ferritas Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(0,40≤x≤0,50).

Os perfis das curvas de magnetização, juntamente com os valores positivos encontrados para susceptibilidade revelam um material ferrimagnético mole para todas as amostras. A variação da magnetização de saturação pode ser correlacionada com a distribuição de cátions devido à interação de troca no sítio tetraédrico (*A*) e de íons de coordenação octaédrica (*B*). Tais reduções na  $T_C$  se dão com o aumento de "*x*" e estão associados com aumento do íon Mn<sup>4+</sup> e simultaneamente com redução dos íons Fe<sup>3+</sup> na subrede B. Isto conduz a uma diminuição na interação *AB* o que reduz a magnetização e a consequentemente diminui a temperatura Curie [93]. Outra justificativa seria no qual os íons Cu<sup>2+</sup> e o Fe<sup>3+</sup> movem-se dos sítios tetraédricos para os octaédricos, em contraste que o Mn<sup>2+</sup> passa a ocupar os sítios tetraédricos, de modo a perturbar as interações ferromagnéticas [94,95].

### 4.6 COMPORTAMENTO ELÉTRICO

Para caracterizar eletricamente e definir o modelo de condução limitada por potenciais de barreiras localizados nos limites do cristalito, medidas de resistividade versus temperatura e capacitância versus frequência foram realizadas. As medidas da condutividade elétrica foram realizadas entre as temperaturas a temperatura ambiente a  $350^{\circ}$ C. Medidas em corrente alternada (*ca*) também foram realizadas como a capacitância. Esta propriedade elétrica (*ca*) é

necessária para estimar a permissividade elétrica das amostras. Esta propriedade é parte constituinte para descrever o modelo de condução elétrica limitada por potenciais de barreiras localizados nos limites do cristalito. A permissividade do material,  $\varepsilon$ , é obtido do valor assintótico de medições de impedância à baixa frequência (determinado na faixa entre 1 Hz e 1 MHz). A partir de uma análise mais detalhada dos gráficos ln ( $\rho T^{-1/2}$ ) x 1000/*T* da resistividade ( $\rho$ ) em função da temperatura (*T*) é possível indicar uma grande região linear associado com o modelo de barreira /cristalito.

A Figura 4.19 ilustra o gráfico logarítmico da resistividade ( $\rho$ ) em função da temperatura T das ferritas investigadas até 350°C.



**Figura 4.19** - Curvas de resistividade elétrica das ferritas Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,40≤x≤0,50).

Em todas as amostras, verificou-se que a condutividade do material diminui em função da temperatura. O material apresentou um comportamento semicondutor de acordo com os valores obtidos da resistividade nos quais se encontram na faixa de  $8,5.10^3\Omega$ .m a  $17,5.10^3\Omega$ .m.

As Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 mostram os gráficos Nyquist para as ferritas  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ (0,40 $\leq x\leq 0,50$ ). O eixo das abscissas dos diagramas de Nyquist representa a parte real da impedância e o eixo das ordenadas, a parte imaginária. Os dados de alta frequência correspondem aos pontos do lado esquerdo e os de baixa frequência aos do lado direito nos diagramas de Nyquist.



**Figura 4.20** – Espectro de impedâncias para ferrita  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_{4:}a$ ) 0,40; b) 0,42.



 $\label{eq:Figura 4.21} Figura \ 4.21 - Espectro \ de \ impedâncias \ para \ ferrita \ Mn_x Cu_{1-x} Fe_2 O_{4:a} ) \ 0,44; \ b) \ 0,46.$ 



Figura 4.22 – Espectro de impedâncias para ferrita Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: a) 0,48; b) 0,50.

Através do espectro de impedância é possível determinar a permissividade. As pastilhas cilíndricas são tratadas como capacitores de placas paralelas de área A<sub>s</sub> e através da equação (2.22) determina-se sua permissividade.

**Tabela 4.9** - Parâmetros da condução elétrica em corrente alternada das ferritas  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  $(0,40 \le x \le 0,50)$ :

Amostra	$A_S$	C <sub>p</sub>	3
	$10^{-4}(m^2)$	10 <sup>-11</sup> (F)	
MCF40	1,67	1,23	22,9
MCF42	1,70	8,01	37,5
MCF44	1,72	1,70	28,9
MCF46	1,63	10,3	21,2
MCF48	1,63	2,53	30,7
MCF50	1,69	1,31	18,6

A Figura 4.23 apresenta-se o gráfico do Ln ( $\rho$ T<sup>-1/2</sup>) vs 1000/T para as ferritas manganêscobre. Neste gráfico pode-se observar tendências completamente lineares. Os parâmetros que relacionam o modelo de condução elétrica por cristalitos com barreiras potenciais são apresentados na Tabela 4.10. A fim de obter os parâmetros foram consideradas uma temperatura média de 450K na região linear para cada ferrita.



**Figura 4.23**- Dependência da resistividade elétrica pela temperatura através da relação  $\ln(\rho T^{-1/2})$  vs.  $10^3/T$  para as ferritas  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  (0,40 $\leq x \leq 0,50$ ).

Os valores da energia de barreira  $E_b$  são obtidos pela inclinação da reta,  $N_d$  e  $L_D$  são determinados pelas equações (2.10) e (2.11), respectivamente. Considerando  $\varepsilon$  a baixa freqüência na Tabela 4.9 e os diagramas de impedância das Figuras 4.20, 4.21 e 4.22, pode-se proceder à análise do modelo de potencial entre os cristalitos. O comprimento médio do cristalito L/2 foi determinado pela equação de Scherrer através da técnica de difração de raios X (Tabela 4.2).

Х	3	L/2	L <sub>D</sub>	$N_d$	$E_b$
		(nm)	(nm)	$(10^{17} \mathrm{cm}^{-3})$	(eV)
0,40	22,9	38,76	6,90	9,20	0,44
0,42	37,5	34,76	6,76	15,7	0,45
0,44	28,9	32,94	6,44	13,3	0,47
0,46	21,2	32,09	6,57	9,39	0,49
0,48	30,7	32,41	5,87	17,0	0,43
0,50	18,6	37,13	7,97	5,59	0,49

**Tabela 4.10** - Parâmetros da condução elétrica das ferritas  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  (0,40 $\leq x \leq 0,50$ ): constante dielétrica ( $\epsilon$ ), tamanho médio do cristalito (L/2), comprimento de blindagem Debye ( $L_D$ ), concentração de doadores ( $N_d$ ) e altura da energia da barreira ( $E_b$ ).

Como determinado pelos parâmetros de ajuste na Tabela 4.10, a condutividade elétrica de todas as amostras de ferritas mista de manganês/cobre apresentam barreiras elevadas o suficiente para evitar o transporte de cargas a cruzar as fronteiras cristalito e o baixo comprimento de blindagem  $L_D$  confirma este fato, podemos concluir que o transporte elétrico em ferritas policristalinas é dominado por esses efeitos de fronteira nos contornos de cristalitos. Com energia de barreira na ordem de 0,5eV para as amostras de ferrita  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  aprsentas-se um comportamento semicondutor. A condução limitada por barreiras potenciais localizados nos limites de cristalitos é confirmado por assegurar a relação  $L_D < L/2$ .

### Capítulo 5

## **CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS**

### **5.1 CONCLUSÕES**

As ferritas  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  foram sintetizados por um método convencional de mistura de óxidos. A ferrita  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  tem a uma estrutura cúbica tipo espinélio. A análise de raios X confirmou a formação de uma de fase única para as composições 0,40<x<0,50 e mostrou que o parâmetro de rede "*a*" aumentou linearmente com o aumento do teor de Mn, devido à substituição iônica.

O comportamento da magnetização com o campo magnético aplicado à temperatura ambiente é característico de um material ferrimagnético mole. Estas ferritas mistas tipo espinélio são úteis como dispositivos magnéticos devido ao baixo H<sub>C</sub> e alta magnetização de saturação. A primeira série de ferritas (0,00; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00) apresentou a maior variação nos parâmetros magnéticos, pois esta série foi o passo inicial para a busca da melhor estequiometria da ferrita manganês-cobre. As demais séries apresentaram uma pequena variação para as propriedades magnéticas, já esperadas devido à estreita faixa de teor de manganês proposta no trabalho.

Os valores médios do cristalito L/2 se situam no intervalo de 30nm a 40nm para as ferritas manganês-cobre (0,40<x>0,50). As altas temperaturas verificaram-se que o mecanismo de condução nas ferritas se dá por barreiras de potencial localizados nos limites do cristalito se dá em uma região (T<sub>1</sub> = 450K), pois a condição de L<sub>D</sub><L/2 foi satisfeita. Com barreiras de energia de cerca de 0,5eV, as amostras de ferrita Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentam um

comportamento semicondutor com resistividade entre  $10^5(\Omega.m)$  a  $10^7(\Omega.m)$ , mas com energia de ativação com a resistividade estabelecida por um pré-fator expoente de T<sup>-1/2</sup>.

As ferritas manganês-cobre  $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  (MCF) apresentaram o mesmo mecanismo de condução elétrica, o mesmo comportamento magnético e a mesma estrutura cristalina no intervalo de xentre 0,40 e 0,50. (0,40<x>0,50). O parâmetro de rede aumentou com o acréscimo de Mn entre x=0,4 e 0,5. Os comportamentos elétricos e magnéticos apresentaram pequena variação nos seus parâmetros. A ferrita MCF 44 apresenta a melhor associação entre as propriedades elétricas, magnéticas e microestrutural.

As densidades relativas Da/dt e Dv/Dt são condizentes com a técnica de processamento cerâmico utilizado. Essas relações são satisfatórias para sua aplicação como cerâmicas magnéticas porosas com aplicação em transporte de fármacos, contraste de imagens e outras aplicações em biomedicina. Para isso, é necessário que elas permaneçam magnetizadas após a remoção de um campo magnético externo e apresentam um bom sinal magnético (magnetização de saturação). As ferritas manganês-cobre (0,40<x>0,50) apresentaram valores de magnetização de saturação entre 47(emu/g) a 53 (emu/g). A melhor estequiometria para essa aplicação é a ferrita MCF44 obtida dos precursores óxido de cobre, manganês e ferro.

### 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a síntese da ferrita de manganês-cobre por outros processos de síntese.
- Avaliar a ferrita de manganês com outros elementos substitucionais.

• Utilizar técnicas de espectroscopia de absorção de raios X para estabelecer dados precisos das distâncias interatômicas "cátion-cátion" e "cátion-ânion", bem como a concentração dos íons de transição nos sítios coordenados da estrutura cúbica espinélio.

- Estudar os efeitos de baixas temperaturas (<0°C) do mecanismo de condução elétrica.
- Revestimento polimérico (encapissulamento) da ferrita de manganês- cobre.

• Os ensaios de citotoxicidade representam testes iniciais para avaliar a biocompatibilidade da ferrita de manganês-cobre.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

[1] BROOK R.J. Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials. Oxford, Pergamom Press, 1991.

[2] SOMIYA S. Handbook of Advanced Ceramics. Materials -Applications, Processing, and Properties, 2. ed., Tokyo, Academic Press, 2013.

[3] ORERA, V. M.; MERINO R. I. Ceramics with photonic and optical applications, **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v.54, p.1-10, 2015.

[4] VALENZUELA R. Magnetic Ceramics. Chemistry of Solid State Materials, v. 4, Cambridge University Press, 1994.

[5] BRUNO, D. M.; BRUNO, JASINEVICIUS R. G.; FORTULAN, C. A. Estudo da Aplicação de Insertos de Cerâmica Avançada na Usinagem de Ultraprecisão em Aços Endurecidos, 6º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 11 a 15 de abril, Caxias do Sul, RS, Brasil,p.1-9,2011.

[6] AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; COSTA, A. C. F. M. Materiais cerâmicos utilizados para implantes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.1, p.31-39, 2008.

[7] KORB, L. J. et al. The Shuttle Orbiter Thermal Protection System. **Ceramic Society**, v.60, n.11, p. 1188-1193, 1981.

[8] ALVES, J. T.; ASSIS, J. M. K.; MELO, F. C. L.; LOPES, C. M. A. Produção e caracterização de cerâmicas para blindagem balística. In: 19° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil, p.1993-2001, 2010.

[9] BASHKANSKY, M.; DUNCAN, M. D.; KAHN, M.; LEWIS D.; REINTJES J. Subsurface defect detection in ceramics by high-speed high-resolution optical coherent tomography. **Optics Letters**, v.22, n.1, p.61-63, 1997.

[10] LI, J.; CHO, K.; WU, N.; IGNATIEV A. Correlation between dielectric properties and sintering temperatures of polycrystalline CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v.11, n.3, p.534-541, 2004.

[11] WEIL, K.S.; HARDY, J.S.; RICE, J.P.; KIM, J.Y. Brazing as a means of sealing ceramic membranes for use in advanced coal gasification processes. **Fuel**, v.85, n.2, p.156-162, 2006.

[12] ROCHA, R. M.; SCHEFFLER, M.; GREIL, P.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Obtenção de substratos cerâmicos no sistema Si-Al-O-N-C empregando polissiloxanos e carga de Si e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cerâmica, v.51, n.317, p.2005.

[13] LONDOÑO, F. A.; EIRAS, J. A.; GARCIA, D. Análise da transmissão óptica em cerâmicas ferroelétricas (PB1-xLax)TiO3 (PLT) em função da concentração de lantânio.
 Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, v.31, p. 52-58, 2011.

[14] SANTOS, I. A; ZANIN, A. L.; LENTE, M. H.; ASSIS, S. B.; FAVARETTO, R.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A. Cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT e PLMN-PT: processamento e propriedade. Cerâmica, v.49, n.310, p.92-98, 2003.

[15] FERRAZ, W. B.; SABIONI, A. C. S. Difusão do gadolínio no combustível nuclear UO<sub>2</sub>.Cerâmica, v.52, n. 323, p.143-148, 2006.

[16] FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica,** v. 50, n.316, p.275-290, 2004.

[17] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. Ceramic Materials and Engineering. New York, Springer, 2007.

[18] RICHERSON, W. D. Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Desing. 2 ed., New York, CRC Press, 1992.

[19] ZUO, X.; VITTORIA, C. Calculation of exchange integrals and electronic structure for manganese ferrite. **Physical Review B**, v.66, p.184420-184428, 2002.

[20] RASHAD, M. M. Synthesis and magnetic properties of manganese ferrite from low-grade manganese ore. **Materials Science and Engineering B**, v.127, p.123–129, 2006.

[21] LAZAREVIĆ, Z. Ž.; JOVALEKIĆ, Č.; RECNICK, A.; IVANOVSKID, V. N.; MITRIĆ, M.; ROMČEVIĆ, M. J.; PAUNOVIĆ, N.; CEKIĆ, B. Đ.; ROMČEVIĆ, N. Ž. Study of manganese ferrite powders prepared by a soft mechanochemical route. Journal of Alloys and Compounds, v.509, p.9977–9985, 2011.

[22] Inorganic Crystal Structure Database. Dot.lib. Disponível em <a href="http://icsd.fiz-karlsruhe.de.w31001.dotlib.com.br">http://icsd.fiz-karlsruhe.de.w31001.dotlib.com.br</a>. Acesso em 15 de setembro. 2014.

[23] GOPALAN, E. V.; MALINI, K. A.; SARAVANAN, S.; KUMAR, D. S.; YOSHIDA, Y.;
M. R. ANANTHARAMAN, M. R. Evidence for polaron conduction in nanostructured manganese ferrite. Journal of Physics D: Applied Physics, v.41, p. 185005-185014, 2008.

[24] MIRÓ, A. M. B.; SERNA, P. V.; JESÚS, F. S.; ESCOBEDO, C. A. C.; LUEVANOS, A.
M. Mechanosynthesis and magnetic characterization of nanocrystalline manganese ferrites.
Journal Materials Science: Materials Electron. v.22, p.1046–1052, 2011.

[25] TOPKAYA, R.; KURTAN, U.; BAYKAL, A.; TOPRAK, M. S. Polyvinylpyrrolidone (PVP)/MnFe2O4 nanocomposite: Sol–Gel autocombustion synthesis and its magnetic characterization. **Ceramics International**, v.39, p.5651–5658, 2013.

[26] AZZAZY, H. M. E.; MANSOUR, M. M. H. *In vitro* diagnostic prospects of nanoparticles. Clinica Chimica Acta, v. 403, p.1–8, 2009.

[27] LEE, H.; LEE, E.; KIM, D. K.; JANJ, N. K.; JEONG, Y. Y.; JON, S. Antibiofouling polymercoated superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential magnetic resonance contrast agents for *in vivo* cancer imaging. **Journal of American Chemical Society,** v. 128, p. 7383–7389, 2006.

[28] KIM, T. W.; CHUNG, P. W.; SLOWING, I. I.; TSUNODA, M.; YEUNG, E. S.; Y.LIN,V. S. Structurally ordered mesoporous carbon nanoparticles as transmembrane delivery vehicle in human cancer cells. Nano Letters, v.8, p.3724-372, 2008.

[29] QIN, J.; ASEMPAH, I.; LAURENT, S.; FORNARA, A.; MULLER, R. N.; MUHAMMED, M. Injectable Superparamagnetic Ferrogels for Controlled Release of Hydrophobic Drugs. Advaced Materials, v. 21, p.1354–135, 2009.

[30] WEITSCHIES, W.; BLUME, H.; MÖNNIKES, H. Magnetic Marker Monitoring: High resolution real-time tracking of oral solid dosage in the gastrointestinal tract. **European** Journal of Phamaceutics and Biophamaceutics, v. 74, p. 93-101, 2010.

[31] HE, Y. P.; WANG, S. Q.; LI, C. R.; MIAO, Y. M.; WU, Z. Y.;. ZOU, B. S Synthesis and characterization of functionalized silica-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> superparamagnetic nanocrystals for biological applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38 p.1342–1350, 2005.

[32] D. CARTA; M. F. CASULA; P. FLORIS; A. FALQUI; G. MOUNTJOY; A. BONI; Y.
C. SANGREGORIO; A. CORRIAS, Synthesis and microstructure of manganese ferrite colloidal nanocrystals. Physical Chemistry Chemical Physics, v.12, p. 5074-5083, 2010.

[33] PRADHANA, P.; GIRIB, J.; BANERJEEA, R.; BELLAREA, J.; BAHADURB, D. Preparation and characterization of manganese ferrite-based magnetic liposomes for hyperthermia treatment of cancer. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.311, p.208–215, 2007.

[34] KUMAR, E. R.; RAYAPRAKASH, J.; DEVI, G. S.; REDDY, P.S.P. Synthesis of Mn substituted CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for liquefied petroleum gas sensor applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 191, p.186–191, 2014.

[35] KUMAR, E.R.; RAYAPRAKASH, J.; DEVI, G.S.; REDDY, P.S.P. Magnetic, dielectric and sensing properties of manganese substituted copper ferrite nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials; v.35, p.587–592, 2014.

[36] BRADY, G. S.; CLAUSER, H. R. Materials Handbook. New York, McGraw-Hill, 1991.

[37] SMIT, H. P.; WIJN, J. Ferrites. Eindhoven, Philips Technical Library, 1959.

[38] BAHADUR, D. Current trends in applications of magnetic ceramic materials. **Materials** Science Centre: Indian Institute of Technology, v. 15, p. 431-439, 1992.

[39] RAMAY S. M. Fabrication, Characterization and Structural Study of Ferrites of **Technical Importance**, thesis, University of the Punjab, Lahore, Pakistan, 2008.

[40] CARTA, D.; CASULA, M. F.; FALQUI,A.; CHE, D. LO; MOUNTJOY, G.; SANGREGORIO, C.; CORRIAS, A. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe2O4 (M =Mn, Co, Ni). Journal of Physical Chemistry C, v. 113, p. 8606–8615, 2009.

[41] ZHANG S. ; LEE W. E Refractories Handbook, Spinel-containing refractories CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca, Raton, p. 215-257, 2004.

[42] SUGIMOTO M. Cu-Mn ferrites and those containing other oxides, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, v.12b: Part B: Spinels, p.210-217, 1980.

[43] KRUPIČKA, S.; NOVÁK, P. Ferromagnetic Materials, v.3, Amsterdam, E.P Wohlfarth, 1982.

[44] O'NEILL C. H. S.; NAVROTSKY A. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. **American Mineralogist**, v. 68, p.181-194, 1983.

[45] AREÁN, C. O.; VIÑUELA, J. S. D. Structural Study of Copper-Nickel Aluminate, Journal Solids State Chemistry, v.60, p.1-5, 1985.

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

[47] COOLEY, R. F.; REED, J. S. Equilibrium Cation Distribution in NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels. **Journal American Ceramics Society**, v.55, n. 8, p. 395-398, 1972.

[48] RANA, M. U.; MISBAH, Ul. I.; ABBAS, T. Magnetic interactions in Cu-substituted manganese ferrites, **Solid State Communications**, v. 126, p.129–133, 2003.

[49] PADILHA, A. F. Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades. São Paulo, Hemus, 2007.

[50] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to Magnetic Materials. 2 ed., New Jersey, John Wiley & Sons, 2008.

[51] CHRISTY, R. W.; MILFORD, F. J.; REITZ, J. R Fundamentos da teoria eletromagnética. Rio de Janeiro, Campus, 1988.

[52] SPALDIN, N. Magnetic Materials Fundamentals and Device Applications. Cambrigde, Cambride University Press, 2003.

[53] SLATER, J. C. Atomic Shielding Constants, Physical Review letters, v.36, p. 57-63, 1930.

[54] SLATER, J. C. Cohesion in Monovalent Metals, **Physical Review letters**, v.35, p.509-529,1930.

[55] COSTER, D.; KLAMER, G. H. On the fine structure of X-ray absorption edges and the influence of the polar character of the compound, **Physical**, v.1, p.145-149, 1934.

[56] TRIVEDI, U. N. Study of the influence of magnetic and non-magnetic ion substitution on electrical and magnetic properties of spinel oxides, thesis PhD, Saurashtra University, Rajkot, 2006.

[57] WILLARD, A. M.; NAKAMURA, K.; LAUGHLIN, E. D.; MCHENRY, E. M. Magnetic Properties of Ordered and Disordereded Spinel-phase Ferrimagnets, **Journal American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, pp.3342-3346, 1999.

[58] NARAYANASAMYT, A.; HÄGGSTRÖM, L. Mossbäuer study of copper-manganese ferrites in an external magnetic field, **Journal Physics C: Solid State Physics**, v.16, p.591-602, 1983.

[59] SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F.; CEMICCHIARO R. C. G; TAKEUCHI, Y. A. Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p.106-110, 2000.

[60] ARAÚJO, F. D. F. J. Construção de um magnetômetro Hall para caracterização de partículas magnéticas utilizadas em ensaios imunológicos. Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009.

[61] GALLAGHER, P. K; COLEMAN, E.; JIN, S.; SHERWOOD, R. C Some Applications of Thermolmagnetometry To The Study Of Chromindur Alloys. **Thermochimica Acta**, v.37, p.291-300, 1980.

[62] WARNE, S. St.; GALLAGHER J. P.K. Thermomagnetometry. Thermochimica Acta, v.110, p. 269-279, 1987.

[63] BOYANOV B. Synthesis and determination of curie temperature of ferrites from the systems BaO-CoO-ZrO-Fe2O3, journal of university of chemical technology and metallurgy, v. 41, n. 1, p. 61-64, 2006.

[64] SARAIVA, D. B. Materiais Elétricos. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1983.

[65] KITTEL, C. Introdução à Física do Estado Sólido. Rio de Janeiro, LTC, 2006.

[66] SHKLOSKII, B. I.; EFROS A. L., Eletronic Properties of Doped Semiconductors. New York, Springer-Velarg, 1984.

[67] BRANKOVIĆ, G. Fenômenos de Contôrno de Grão em Cerâmicas à Base de SnO<sub>2</sub>, Araraquara, 2002, 96p. Tese- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista -UNESP, 2002.

[68] MANCINI, M. W.; PAULIN FILHO, P. I. Barreiras de potencial mapeadas por microscopia de força atômica em cerâmicas à base de BaTiO<sub>3</sub> dopadas com lantânio, **Cerâmica**, v.53, p.147-152, 2007.

[69] MARQUES, V. Influência do Óxido de Cromo nas Propriedades Varistoras do Óxido de Estanho, Araraquara, 2003, 85p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista -UNESP, 2003.

[70] DESU, S. B.; PAYNE, D. A. Interfacial segregation in perovskites: 2. experimental evidence, **Journal American Ceramic Society**, v.73, n.11, p.3398–3406,1990.

[71] DESU, S. B.; PAYNE D. A. Interfacial segregation in perovskites: 4. internal boundary layer devices. Journal American Ceramic Society, v.73, n.11, p.3416–3421, 1990.

[72] MONTOYA, A. C. A. **Produção de filmes de Dióxido de titânio para aplicações fotovoltaicas**, Itajubá, 2014, 78p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá,2014. [73] MARDARE, D.; IFTIMIE, N.; CRIŞAN, M.; RĂILEANU, M.; YILDIZ, A.; COMAN,
T.; POMONI, K.; VOMVAS, A. Electrical conduction mechanism and gas sensing properties of Pd-doped TiO<sub>2</sub> films, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 357, n. 7, p. 1774–1779, 2011.

[74] ADLER, R. B.; SMITH, A. C.; LONGINI, R. L. Introduction to Semiconductor Physics. New Iork, John Wiley & Sons, 1964.

[75] CALLISTER, J. W. D. Materials Science and Engineering, Introduction, New York: John Wiley & Sons, 2007.

[76] DAZA, P. C. C. Determinação da condutividade iônica de eletrólitos sólidos à base de Zro2:3%mol y2o3 codopada com um concentrado de terras raras, Brasília, 2012,Departamento de Engenharia mecânica, Universidade de Brasília, Dissertação ( mestrado), 2012.

[77] GUINEBRETIÈRE, R. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials, New York, ISTE, 2007.

[78] CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction, Addition Wesley, Boston, EUA, 1959.

[79] GOBBO, L. A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. Dissertação (Mestrado) -Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

[80] CHEARY, R. W.; COELHO, A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. **Journal of Applied Crystallography**, v. 25, p.109-121,1992.

[81] FERREIRA M. M. C; CUSTÓDIO A. R.; MARCUCCI, M. C. Perfil Cromatográfico de Compostos Fenólicos Presentes na Própolis: uma Avaliação Quimiométrica, 21<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 138, 1998.

[82] SOARES, P. A.T; FERRARO, N. G.; SANTOS, J. I. C. Aulas de Física, 5 ed., v.3, São Paulo, Atual Editora, 1993.

[83] ANNUAL AMERICAN STANDARD TEST METHODS. Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of **burned refractory brick and shapes by boiling water**. Philadelphia, PA: ASTM C20-87, p. 5-7, 1988.

[84] PANINI, C. J. Estudo Comparativo De Métodos De Determinação Do Tamanho De Partícula. Dissertação (Mestrado), INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

[85] BEIRIGO, E. A. Comportamento Filtro-Drenante de Geotêxteis em Barragens de Rejeitos de Mineração. Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM-140/05, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2005.

[86] CHASSERIO, N.; DURAND, B.; GUILLEMET, S.; ROUSSET, A. Mixed manganese spinel oxides: optical properties in the infrared range. **Journal of Materials Science**, v. 42, n.3, p.794-800, 2007.

[87] CORRÊA, R. C. Síntese e caracterizações elétrica e magnética da ferrita de CuMnFe. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2014.

[88] SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallographica, v.A32, p.751–767, 1976.

[89] RANA M. U.; MISBAH-ul-Islam; ABBAS T. Cation distribution in Cu-substituted manganese ferrites. **Materials Letters**, v.41, n.2, p.52–56, 1999.

[90] WHINFREY C. G.; ECKORT D. W.; TAUBER A. Preparation and X-ray diffraction data for some rare earth stannates. **Journal American Chemistry Society**, v.82, n.11, p.2695-2697, 1960.

[91] MCCUSKER L. B; VON DREELE, R. B.; COX D. E.; LOUER, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. Journal of Applied Crystallography, v.32, p.36-50,1999.

[92] BIRAJDAR D. S.; PADAMPALLE, A. S.; JADHAV, K. M, Journal of Biomedical and Bioengineering, v. 1, n.1, p.06-14, 2010.

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

[94] AZAB A.; EL-KHAWAS, E. H. Synthesis and Magnetic anomalies of Copper Manganese ferrite  $Mn_{1-x}CuxFe_2O_4$  ( $0.0 \le x \le 0.7$ ). Journal of Applied Sciences Research, v.9, p.1683-1689, 2013.

[95] JUNG-GANG C., JIAN-JUNG, L.; HAI-FENG, D.; YING-JIE, L. Synthesis and Characterization of Manganese-copper Spinel Ferrite Powders. **Chemical Research in Chinese Universities**, v.2, p.590-593, 2012.

## **APÊNCIDE A**

## **UNIDADES MAGNÉTICAS**

Apresenta-se a conversão de medidas magnéticas entre os sistemas de medidas CGS (centímetro-grama-segundo) e SI (sistema internacional). O sistema internacional baseia-se no Sistema MKS (metro-quilograma-segundo). A Tabela A.1 relaciona equações de grandezas magnéticas entre os dois sistemas. Enquanto, a Tabela A.2 apresenta a conversão de unidades de grandezas magnéticas entre os dois sistemas.

Grandeza	CGS	SI
Força entre polos	$F = \frac{p_1 p_2}{r^2}$	$F = \frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{p_1 p_2}{r^2}$
Campo magnético	$H = \frac{p}{r^2}$	$H = \frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{p}{r^2}$
Indução magnética,	$B = H + 4\pi M$	$B = \mu_0(B + M)$
Energia de dipolos	$E_d = -m.H$	$E = -\mu_0. m. H$
Susceptibilidade	$\chi = \frac{M}{H}$	$\chi = \frac{M}{H}$
Permeabilidade	$\mu = \frac{B}{H} = 1 + 4\pi\chi$	$\mu = \frac{B}{H} = \mu_0 (1 + \chi)$

Tabela A.1- Conversão de equações magnéticas.

A força (*F*) entre dois polos magnéticos  $p_1$  e  $p_2$  é inversamente proporcial ao quadrado da distância, *r*, entre eles. A expressão da energia de dipolos magnéticos  $E_d$  é resultado do produto do produto do momento magnético (*m*) pelo campo magnético aplicado. A magnetização (*M*) é soma de todos os momentos magnéticos por unidade de volume.

	Grandeza	CGS	SI
F		Dina=10 <sup>-5</sup> N	N (newton)
Н		Oe(oersted)=79,58 A/m	A/m (ampere/metro)
В		G(gauss)=10 <sup>-4</sup> T	T(tesla)
Μ		emu/cm <sup>-3</sup> =12,57x10 <sup>-4</sup> Wb/m <sup>2</sup>	Wb/m <sup>2</sup> (weber/metro <sup>2</sup> )
$E_d$		Erg=10 <sup>-7</sup> J	J(joule)
χ		emu/cm <sup>-3</sup> .Oe	Adimensional
μ		(G/Oe)	H/m (henry/metro)

Tabela A.2- Conversão de unidades magnéticas.

## **APÊNCIDE B**

## FICHA SEGURANÇA QUÍMICA

Apresenta-se dados toxicológicos e físico-químico dos óxidos de partida utilizados neste trabalho. Estes dados foram obtidos das fichas de informações de segurança de produtos químicos dos fabricantes destes óxidos.

## **B.1 ÓXIDO DE MANGANÊS II**

**Dados gerais:** Formula: MnO peso molecular: 70,94 g/mol N° Cas [1344-43-0] sinômino: monóxido de manganês classificação GHS: nociso Propriedade Físicas e Químicas: Aspecto: pó Cor: Verde Ponto de fusão/ponto de congelamento > 1650°C Densidade relativa: 5,45 g/cm<sup>3</sup>a 25°C **Toxicidade :** Toxicidade aguda: LD50 (oral, rato): > 2000 mg/kg CL50(inalação, ato) :> 4h-> 5,35 g/ml irrata os olhos- OECD TG 405 Efeitos potenciais para a saúde: Inalação: Pode ser perigoso se for inalado Irratação no aparelho respiratório

Ingestão: Pode ser perigoso se for engolido Pele: Pode ser perigoso se for absorvido pela pele Olhos: Pode causar uma irratação dos olhos.

## **B.2 ÓXIDO DE FERRO III**

#### **Dados gerais:**

Formula: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

peso molecular: 159,69 g/mol

N° Cas [1309-37-1]

sinômino: óxido férrico

classificação GHS: nociso

### Propriedade Físicas e Químicas:

Aspecto: pó

Cor: preto

Odor: inodoro

Ponto de fusão/ponto de congelamento >  $1136^{\circ}C$ 

Densidade relativa: 6,320 g/cm<sup>3</sup>a 25°C

#### Toxicidade:

Toxicidade aguda: LD50 (oral, rato): > 3478 mg/kg

#### Efeitos potenciais para a saúde:

Inalação: Pode ser perigoso se for inalado

Irratação no aparelho respiratório

Ingestão: Pode ser perigoso se for engolido

Pele: Pode ser perigoso se for absorvido pela pele

Olhos: Pode causar uma irratação dos olhos.

## **B.3 ÓXIDO DE COBRE II**

**Dados gerais:** Formula: CuO peso molecular: 79,55 g/mol N° Cas [1317-38-0] sinômino: óxido cúprico classificação GHS: nociso Propriedade Físicas e Químicas: Aspecto: pó Cor: preto Odor: inodoro Ponto de fusão/ponto de congelamento > 1201°C Densidade relativa: 5,120 g/cm<sup>3</sup>a 25°C **Toxicidade:** Toxicidade aguda: LD50 (oral, rato): > 3478 mg/kg Efeitos potenciais para a saúde: Inalação: Pode ser perigoso se for inalado Irratação no aparelho respiratório Ingestão: Pode ser perigoso se for engolido Pele: Pode ser perigoso se for absorvido pela pele Olhos: Pode causar uma irratação dos olhos. Olhos: Pode causar uma irratação dos olhos.