

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

***Dissertação de Mestrado***

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
CERÂMICOS OBTIDOS PELOS PROCESSOS  
DE COPRECIPITAÇÃO E SOL-GEL**

**Autora: Juliana Batista da Silva**

**Orientador: Nelcy Della Santina Mohallem**

**BELO HORIZONTE**

**1998**

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
CERÂMICOS OBTIDOS PELOS  
PROCESSOS DE COPRECIPITAÇÃO  
E SOL-GEL**

***Juliana Batista da Silva***

UFMG/ICEx/DQ - 356

D - 247

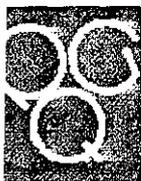
*Juliana Batista Da Silva*

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
CERÂMICOS OBTIDOS PELOS PROCESSOS  
DE COPRECIPITAÇÃO E SOL-GEL**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Físico-Química.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
BELO HORIZONTE**

**1998**

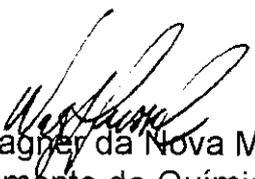


**“Caracterização de Materiais Cerâmicos Obtidos pelos Processos de  
Coprecipitação e Sol-gel”**

**Juliana Batista da Silva**

Dissertação aprovada pela Banca Examinadora constituída pelos Doutores:

  
Nelcy Della Santina Mohallem (Orientadora)  
Departamento de Química - UFMG

  
Wagner da Nova Mussel  
Departamento de Química – UFMG

  
Fernando Soares Lameiras  
CDTN

Belo Horizonte, 08 de junho de 1998

**Este trabalho foi realizado sob a orientação de Nelcy Della Santina Mohallem, no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.**

***Aos meus pais, exemplos de seres humanos para mim e a meus irmãos, João e Dana, pelo apoio e amizade.***

## AGRADECIMENTOS

---

Este trabalho é resultado do incentivo e da colaboração de muitas pessoas que me ajudaram direta ou indiretamente. Gostaria de agradecer pela grandeza com que souberam compreender o sentido da minha luta.

À Deus – Quando busquei a verdade e a força, minha vida mudou por completo, e prossegui. Porque houve uma linguagem através do silêncio que apontou o que eu deveria fazer.

À minha família, que está sempre presente em todos os momentos de minha vida. Este trabalho é fruto, principalmente, do incentivo e força que vocês me deram.

Em particular gostaria de destacar algumas pessoas:

À Nelcy Della Santana Mohallem, minha orientadora, pela amizade, incentivo e confiança depositados em mim.

À Eliana Aparecida Nonato e Renata Vilela Cecílio, pela amizade, força e pelas conversas proveitosas do dia a dia.

Ao Paulo Henrique Duarte, pela amizade e pelas aulas de computação.

À Lúcia Auler, pela compreensão, estímulo e amizade.

À Sandra Oberdá, pelo carinho e amizade.

Ao Roberto Pellacani e Helena Palmieri, pela confiança em mim depositada.

À Fernanda Vieira, pela amizade e pela ajuda incansável para obter os resultados apresentados.

Ao Roberto Ananias, pelas ajudas frequentes.

Ao Claudinei Calado e Hállen Daniel, pela amizade e pelas caronas.

Ao Walter de Brito, pelas contribuições valiosas nas análises de raios X.

À bibliotecária Lenira e a secretária da pós-graduação Paulete, pela atenção e disponibilidade para comigo.

Aos Colegas do Departamento de Química, laboratório de Novos Materiais, pelo apoio.

À Direção do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN/CNEN, que viabilizou esta pesquisa, através de sua política de formação e treinamento de pessoal.

Aos amigos do CDTN, pela convivência agradável e pela ajuda.

Aos meus amigos, pela amizade e estímulo que me foram vitais.

**“Nunca considerem seus estudos como  
um dever, mas como a invejável  
oportunidade de aprender a conhecer  
a influência libertadora da beleza  
do reino do espírito para a sua  
própria alegria e para benefício  
da comunidade a que pertencerá  
o trabalho posterior de vocês.”**

***Albert Einstein***

## LISTA DE FIGURAS

---

---

<b>FIGURA 1</b> -	Comportamento dos domínios quando em presença de campo magnético.....	28
<b>FIGURA 2</b> -	Distribuição dos momentos magnéticos para os íons $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Fe}^{3+}$ em uma célula unitária de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	30
<b>FIGURA 3</b> -	Variação da magnetização de um material ferrimagnético com o campo aplicado: (a) material inicialmente desmagnetizado; (b) curva de histerese.....	32
<b>FIGURA 4</b> -	Curva de magnetização para materiais moles e duros.....	33
<b>FIGURA 5</b> -	Célula unitária das ferritas da classe de espinélio.....	37
<b>FIGURA 6</b> -	Etapas do processo sol-gel.....	48
<b>FIGURA 7</b> -	Fluxograma do processo de obtenção das ferritas pelo processo de coprecipitação.....	51
<b>FIGURA 8</b> -	Fluxograma do processo de obtenção do composto pelo processo sol-gel.....	53

- FIGURA 9** - Isotermas de adsorção física..... 57
- FIGURA 10** - Amostras de pós cerâmicos de (a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e das pastilhas de (c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e (d)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ..... 62
- FIGURA 11** - Difratoformas de raios X de amostras de ferrita de cobalto calcinadas a (a)  $250^\circ\text{C}$ , (b)  $550^\circ\text{C}$ , (c)  $750^\circ\text{C}$ , (d)  $950^\circ\text{C}$  ( $\square$ )  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (O) padrão de quartzo..... 68
- FIGURA 12** - Difratoformas de raios X de amostras de ferrita de níquel calcinadas a (a)  $250^\circ\text{C}$ , (b)  $550^\circ\text{C}$ , (c)  $750^\circ\text{C}$ , (d)  $950^\circ\text{C}$ ; ( $\square$ )  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , (O) padrão de quartzo e ( $\Delta$ )  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ..... 69
- FIGURA 13** - Espectros de infravermelho de amostras de ferrita de cobalto calcinadas a (a)  $80^\circ\text{C}$ , (b)  $250^\circ\text{C}$ , (c)  $550^\circ\text{C}$ , (d)  $750^\circ\text{C}$  e (e)  $950^\circ\text{C}$ ..... 72
- FIGURA 14** - Espectros de infravermelho de amostras de ferrita de níquel calcinadas a (a)  $80^\circ\text{C}$ , (b)  $250^\circ\text{C}$ , (c)  $550^\circ\text{C}$ , (d)  $750^\circ\text{C}$  e (e)  $950^\circ\text{C}$ ..... 73
- FIGURA 15** - Isotermas de adsorção e dessorção de ferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  preparados pelo processo de coprecipitação (a) sem calcinar, (b) calcinada à  $250^\circ\text{C}$ , (c)  $550^\circ\text{C}$ , (d)  $750^\circ\text{C}$  e (e)  $950^\circ\text{C}$ ..... 77
- FIGURA 16** - Isotermas de adsorção e dessorção de ferritas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  preparados pelo processo de coprecipitação (a) sem calcinar, (b) calcinada à  $250^\circ\text{C}$ , (c)  $550^\circ\text{C}$ , (d)  $750^\circ\text{C}$  e (e)  $950^\circ\text{C}$ ..... 80

- FIGURA 9** - Isotermas de adsorção física..... 57
- FIGURA 10** - Amostras de pós cerâmicos de (a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e das pastilhas de (c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e (d)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ..... 62
- FIGURA 11** - Difratoformas de raios X de amostras de ferrita de cobalto calcinadas a (a)  $250^\circ\text{C}$ , (b)  $550^\circ\text{C}$ , (c)  $750^\circ\text{C}$ , (d)  $950^\circ\text{C}$  ( $\square$ )  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (O) padrão de quartzo..... 68
- FIGURA 12** - Difratoformas de raios X de amostras de ferrita de níquel calcinadas a (a)  $250^\circ\text{C}$ , (b)  $550^\circ\text{C}$ , (c)  $750^\circ\text{C}$ , (d)  $950^\circ\text{C}$ ; ( $\square$ )  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , (O) padrão de quartzo e ( $\Delta$ )  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ..... 69
- FIGURA 13** - Espectros de infravermelho de amostras de ferrita de cobalto calcinadas a (a)  $80^\circ\text{C}$ , (b)  $250^\circ\text{C}$ , (c)  $550^\circ\text{C}$ , (d)  $750^\circ\text{C}$  e (e)  $950^\circ\text{C}$ ..... 72
- FIGURA 14** - Espectros de infravermelho de amostras de ferrita de níquel calcinadas a (a)  $80^\circ\text{C}$ , (b)  $250^\circ\text{C}$ , (c)  $550^\circ\text{C}$ , (d)  $750^\circ\text{C}$  e (e)  $950^\circ\text{C}$ ..... 73
- FIGURA 15** - Isotermas de adsorção e dessorção de ferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  preparados pelo processo de coprecipitação (a) sem calcinar, (b) calcinada à  $250^\circ\text{C}$ , (c)  $550^\circ\text{C}$ , (d)  $750^\circ\text{C}$  e (e)  $950^\circ\text{C}$ ..... 77
- FIGURA 16** - Isotermas de adsorção e dessorção de ferritas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  preparados pelo processo de coprecipitação (a) sem calcinar, (b) calcinada à  $250^\circ\text{C}$ , (c)  $550^\circ\text{C}$ , (d)  $750^\circ\text{C}$  e (e)  $950^\circ\text{C}$ ..... 80

- FIGURA 17** - Amostras de compósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  a (a)  $110^\circ\text{C}$  e (b)  $1000^\circ\text{C}$ ;  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (c)  $110^\circ\text{C}$  e (d)  $1000^\circ\text{C}$ ..... 84
- FIGURA 18** - Difratogramas de compósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  preparados pelo processo sol-gel e densificados a (a)  $500^\circ\text{C}$ , (b)  $800^\circ\text{C}$  e (c)  $1000^\circ\text{C}$ ; ( $\square$ )  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (+)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (O) padrão de quartzo e ( $\Delta$ )  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ..... 86
- FIGURA 19** - Difratogramas de compósitos de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  preparados pelo processo sol-gel, densificados a (a)  $400^\circ\text{C}$ , (b)  $500^\circ\text{C}$  e (c)  $1000^\circ\text{C}$ ; ( $\square$ )  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , (O) padrão de quartzo..... 87
- FIGURA 20** - Isotermas de adsorção e dessorção de compósitos de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  preparados pelo processo sol-gel, densificados a (a)  $400^\circ\text{C}$ , (b)  $500^\circ\text{C}$  e (c)  $1000^\circ\text{C}$ ..... 89
- FIGURA 21** - Isotermas de adsorção e dessorção de compósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  preparados pelo processo sol-gel, densificados a (a)  $500^\circ\text{C}$ , (b)  $800^\circ\text{C}$  e (c)  $1000^\circ\text{C}$ ..... 92

## LISTA DE TABELAS

---

---

<b>TABELA 1</b> – Comparação entre alguns processos de produção de pós cerâmicos.....	43
<b>TABELA 2</b> – Características estruturais das amostras de cobalto estudadas em várias temperaturas.....	74
<b>TABELA 3</b> – Raio dos poros da ferrita de cobalto .....	75
<b>TABELA 4</b> – Características estruturais das amostras de níquel estudadas em várias temperaturas.....	78
<b>TABELA 5</b> – Raio dos poros da ferrita de níquel .....	79
<b>TABELA 6</b> – Evolução do momento magnético por unidade de massa ( $\text{Am}^2/\text{Kg}$ ) e da magnetização espontânea ( $\text{A/m}$ ) das ferritas de cobalto tratadas em diferentes temperaturas de calcinação.....	81
<b>TABELA 7</b> – Evolução da momento magnético por unidade de massa ( $\text{Am}^2/\text{Kg}$ ) e da magnetização espontânea ( $\text{A/m}$ ) das ferritas de níquel tratadas em diferentes temperaturas de calcinação.....	82

<b>TABELA 8</b> – Densidades e magnetizações das pastilhas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ sinterizadas.....	83
<b>TABELA 9</b> – Características estruturais das amostras do compósito dopado com ferrita cobalto estudadas em várias temperaturas.....	88
<b>TABELA 10</b> – Raio dos poros do compósito dopado com ferrita de cobalto.....	89
<b>TABELA 11</b> – Características estruturais das amostras do compósito dopado com ferrita de níquel estudadas em várias temperaturas.....	90
<b>TABELA 12</b> – Raio dos poros do compósito dopado com ferrita de níquel .....	91

## LISTA DE GRÁFICOS

---

---

- GRÁFICO 1** – Comparação da variação estequiométrica das ferritas de cobalto sintetizadas com o valor teórico..... 65
- GRÁFICO 2** – Comparação da variação estequiométrica das ferritas de níquel sintetizadas com o valor teórico..... 65

## SUMÁRIO

---

---

RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
CAPÍTULO I	
I.1 - INTRODUÇÃO.....	21
I.2 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	22
I.2.1 - Tipos de magnetismo.....	27
I.2.1.1 - Ferromagnetismo.....	27
I.2.1.2 - Antiferrimagnetismo.....	28
I.2.1.3 - Ferrimagnetismo.....	29
I.2.1.4 - Diamagnetismo.....	30
I.2.1.5 - Paramagnetismo.....	30
I.2.2 - Histerese.....	31
I.2.3 - Influência da temperatura no comportamento magnético.....	32
I.2.4 - Materiais duros e moles.....	33

<b>I.3 - MATERIAIS CERÂMICOS.....</b>	<b>34</b>
<b>I.3.1 - Considerações gerais.....</b>	<b>34</b>
<b>I.3.2 - Cerâmicas magnéticas.....</b>	<b>35</b>
<b>I.3.3 - Ferritas de cobalto.....</b>	<b>38</b>
<b>I.3.4 - Ferritas de níquel.....</b>	<b>39</b>
<b>I.3.5 - Materiais compósitos.....</b>	<b>40</b>
<b>I.4 - PROCESSOS DE OBTENÇÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>I.4.1 - Processo convencional.....</b>	<b>41</b>
<b>I.4.2 - Processos não-convencionais.....</b>	<b>42</b>
<b>I.4.2.1 - Coprecipitação.....</b>	<b>43</b>
<b>I.4.2.2 - Processo sol-gel.....</b>	<b>45</b>
<b>CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL</b>	
<b>II.1 - PREPARAÇÃO DOS PÓS.....</b>	<b>50</b>
<b>II.1.1 - Síntese das ferritas por coprecipitação.....</b>	<b>50</b>
<b>II.1.2 - Síntese dos compósitos dopados com ferritas de cobalto e de níquel.....</b>	<b>52</b>

<b>II.2 - CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>54</b>
<b>II.2.1 - Fluorescência de raios X.....</b>	<b>54</b>
<b>II.2.2 - Difração de raios X.....</b>	<b>54</b>
<b>II.2.3 - Espectroscopia na região do infravermelho.....</b>	<b>55</b>
<b>II.2.4 - BET - Adsorção de gases.....</b>	<b>55</b>
<b>II.2.5 - Magnetismo.....</b>	<b>60</b>
<b>CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	
<b>III.1 - FERRITAS.....</b>	<b>62</b>
<b>III.2 - COMPÓSITOS.....</b>	<b>84</b>
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>94</b>
<b>PROPOSIÇÕES.....</b>	<b>97</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>99</b>

---

## RESUMO

---

Na tentativa de se obter materiais para uso tecnológico com características cada vez melhores, vários processos não convencionais vêm sendo desenvolvidos por pesquisadores do mundo todo. Neste trabalho foi utilizado o processo de coprecipitação para produzir pós cerâmicos ultrafinos de ferritas de cobalto e de níquel e o processo sol-gel para a preparação de compósitos, que são combinações de materiais distintos, onde as ferritas estão dispersas em uma matriz amorfa de sílica.

A evolução estrutural e morfológica, tanto dos pós cerâmicos como dos compósitos, foi estudada por técnicas de fluorescência e difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, análise de área superficial, densidade e porosidade. A evolução do comportamento magnético destes materiais também foi avaliado, e verificou-se um aumento da magnetização espontânea das ferritas com o aumento da temperatura de calcinação. Os compósitos apresentaram magnetização espontânea somente em temperaturas de calcinação acima de 1000°C.

Este trabalho mostra a possibilidade de se obter materiais magnéticos em várias formas, desde pós cerâmicos ultrafinos até compósitos altamente porosos.

## ABSTRACT

---

---

In an attempt to obtain materials for technological use with the best possible characteristics, several non-conventional processes have been developed by researchers all over the world. In this work, coprecipitation process has been used to produce ultrafine cobalt and nickel ferrite ceramic powders and the sol-gel process was used for the preparation of composites, which are combinations of distinct material in which the ferrites are dispersed in an amorphous silica matrix.

The structural and morphological evolution, both of ceramic powders and of composites has been studied with X-ray fluorescence and diffraction, infrared spectroscopy techniques and analyses of superficial area, density and porosity. The evolution of the magnetic behavior of these materials has also been evaluated and it has shown an increase in spontaneous magnetization of these ferrites with the increase of calcination temperature. The composites have presented spontaneous magnetization only after calcination at temperatures above 1000°C.

This work shows the possibility of obtaining magnetic materials in various forms, from ultrafines ceramic powders to highly porous composites.

## CAPÍTULO I

## I.1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem-se observado um crescimento significativo do mercado brasileiro para os produtos cerâmicos avançados, seguindo uma tendência mundial.

Estes materiais podem ser visualizados como substâncias ou combinações destas, conhecidas ou desenvolvidas a partir da incorporação dos princípios das ciências dos materiais - conhecidos ou induzidos - à preparação, fabricação e utilização de antigas ou novas aplicações de materiais industriais, apresentando sempre, novos critérios nas suas concepções. Tais materiais vêm surgindo, dentro da realidade industrial de nossos dias, num ritmo acelerado.

Como insumos para a produção de bens, os materiais desempenham papel de ponta na inovação e modernização tecnológica e na produtividade industrial.

Entre as diversas cerâmicas avançadas com grande potencial de desenvolvimento encontram-se os materiais magnéticos que desempenham um importante papel na tecnologia moderna, pois encontram aplicações em um grande número de produtos e processos industriais dos mais variados setores. Essas aplicações vão desde dispositivos com funções muito simples, como os pequenos ímãs permanentes, a inúmeros componentes sofisticados utilizados na indústria eletro-eletrônica. Uma aplicação interessante destes materiais é a gravação magnética, usada em computadores, gravadores de som, equipamentos acionados por cartões magnéticos, etc, para armazenamento não volátil de informação. No setor eletro-eletrônico, os materiais magnéticos são suplantados em volume de aplicação apenas pelos semi-condutores, tendo importância econômica quase tão grande quanto estes, e sendo essenciais em muitos dispositivos e equipamentos.<sup>1</sup>

Uma classe de materiais magnéticos muito importantes é a das ferritas, que são óxidos ferrimagnéticos com uma estrutura cristalina tipo espinélio. Algumas de suas propriedades magnéticas como baixa coersividade e alta permeabilidade dão a elas grande importância tecnológica, com a vantagem de serem usadas em volume bem menor do que os materiais magnéticos metálicos, para se obter determinada propriedade magnética.

Devido ao crescente estudo e compreensão dos processos de magnetização, grandes melhoras nas propriedades de ferritas têm ocorrido, esforços não foram poupados para otimizar as propriedades com base na demanda de cada aplicação. Estudos importantes têm sido desenvolvidos com o objetivo de se otimizar os métodos de síntese e obter melhoras nas características magnéticas das ferritas.

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  pelo processo de coprecipitação e compósitos  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  dispersas em matriz de sílica pelo processo sol-gel, bem como a caracterização das propriedades química, morfológica e magnética destes materiais.

## **I.2 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS <sup>14</sup>**

O magnetismo está associado ao fenômeno pelo qual um material tem o poder de atrair e influenciar outro material. Os fenômenos magnéticos foram os primeiros a despertar a curiosidade do homem sobre o interior da matéria. A primeira utilização prática foi a bússola, baseada na propriedade de uma agulha em se orientar na direção do campo magnético terrestre. Os fenômenos magnéticos ganharam uma dimensão muito maior a partir do Século XIX, com a descoberta de

sua correlação com a eletricidade. Em 1820, Oersted descobriu que uma corrente elétrica passando por um fio também produzia efeito magnético, mudando a orientação da agulha de uma bússola. Mais tarde Ampère formulou a lei que relaciona o campo magnético criado com a intensidade da corrente do fio. O efeito recíproco, pelo qual um fio com corrente sofre a ação de uma força produzida pelo campo criado por um ímã permanente foi descoberto em seguida. Em 1831, Faraday e Henry descobriram que um campo variável podia induzir uma corrente elétrica num circuito. No final do Século XIX estes três fenômenos eram perfeitamente compreendidos e já tinham inúmeras aplicações tecnológicas, como o motor e o gerador elétrico.

As propriedades magnéticas dos materiais são uma consequência dos momentos magnéticos associados com os elétrons individuais. Cada elétron em um átomo possui momentos magnéticos que se originam de duas fontes: o movimento do orbital eletrônico e o spin eletrônico, sendo este o mais importante. A unidade em que se mede este momento magnético é chamada magneton de Bohr, que é definida como:

$$1\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} = 9,2732 \cdot 10^{-24} \text{ J.T.}^{-1} \quad (1)$$

onde  $e/m$  é a carga elementar (próton ou elétron),  $h$  a constante de Planck e  $c$  a velocidade da luz.

Quando se trabalha com materiais sólidos, o momento magnético de spin total por íon pode ser dado pela relação:

$$m = n_B \mu_B \quad (2)$$

onde  $n_B$  é o número de spins desemparelhados.

A grandeza que representa o estado magnético de um material é o vetor magnetização que é definido como o momento de dipolo magnético por unidade de volume:

$$M = \frac{1}{V} \sum_i m_i \quad (3)$$

onde a unidade é A/m.

A magnetização máxima possível para um material, ou magnetização de saturação,  $M_s$ , de um material ferri ou ferromagnético representa a magnetização que resulta quando todos os dipolos magnéticos no sólido estão mutualmente alinhados com o campo externo. A magnetização de saturação é igual ao produto do momento magnético de cada átomo e o número de átomos presentes:

$$M_s = N \cdot \mu_B \quad (4)$$

$$N = \frac{n_B}{V_C} \quad (5)$$

onde  $V_C$  é o volume da célula unitária.

O campo magnético pode ser expresso por duas grandezas: indução magnética ( $B$ ) ou a intensidade do campo magnético ( $H$ ). Enquanto  $H$  está relacionado com a corrente que cria o campo,  $B$  depende tanto da corrente quanto da magnetização do meio.

Indução magnética ou densidade de fluxo magnético, denotada por  $B$ , representa a magnitude do campo interno de uma substância que está sujeito a um campo  $H$ . Está relacionado com o número de linhas que passa por uma determinada superfície, de acordo com a relação:

$$\phi = \oint B \cdot dA \quad (6)$$

onde  $\phi$  é o fluxo magnético e sua unidade é Weber (Wb) = 1N.m/A

A densidade de fluxo e o campo magnético estão relacionados de acordo com a equação:

$$B = \mu H \quad (7)$$

$B$  tem a unidade de Tesla (T).

O parâmetro  $\mu$  é chamado permeabilidade magnética de unidade N/A<sup>2</sup>.

No vácuo

$$B_0 = \mu_0 H \quad (8)$$

Onde  $\mu_0$  é chamada permeabilidade no vácuo.

Vários parâmetros podem ser usados para descrever as propriedades magnéticas dos sólidos. Uma delas é a permeabilidade relativa:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (9)$$

que é a medida do grau com que o material pode ser magnetizado, ou que o campo B pode ser induzido na presença de um campo externo H, suficientemente forte que promova a saturação.

A magnetização (M) de um sólido está relacionada com B pela expressão:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (10)$$

A grandeza M é proporcional ao campo aplicado como segue:

$$M = \chi_m H \quad (11)$$

onde  $\chi_m$  é chamado de susceptibilidade magnética.

A susceptibilidade magnética se relaciona com a permeabilidade relativa de acordo com a expressão:

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (12)$$

e é adimensional.

## I.2.1 - TIPOS DE MAGNETISMO<sup>1,5,6</sup>

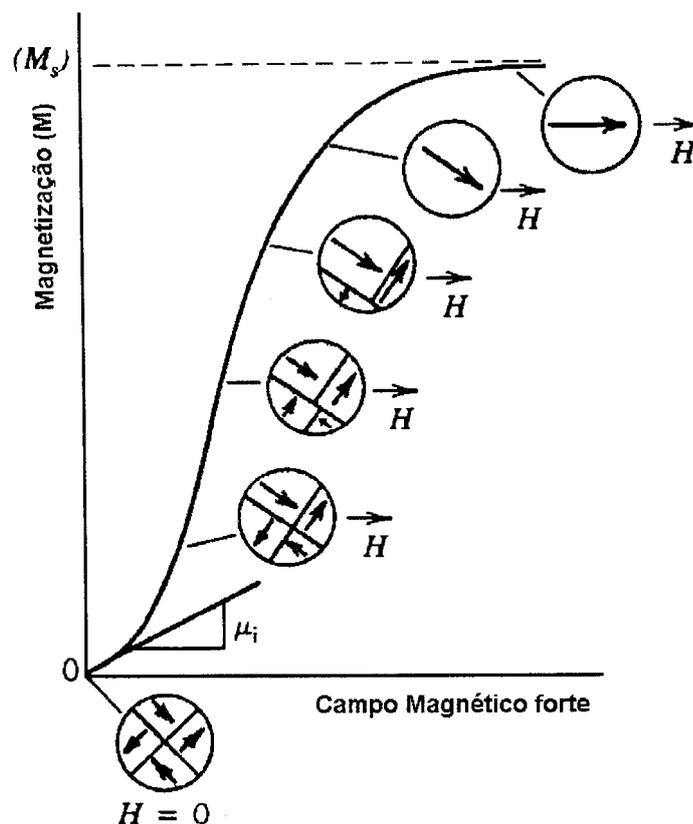
### I.2.1.1 - Ferromagnetismo

O ferromagnetismo é uma propriedade apresentada por certas substâncias que possuem magnetizações elevadas mesmo na ausência de campos magnéticos externos. Efeitos magnéticos de larga escala que resultam em materiais comercialmente importantes ocorrem em átomos ou íons de poucos elementos, como Fe, Co, Ni e algumas terras raras.

Em materiais contendo estes elementos, há um grande desenvolvimento do efeito spin atômico, o qual é causado pela interação cooperativa de grandes números destes spins, produzindo uma região onde todos os spins são alinhados paralelamente e atribuindo-lhes uma magnetização permanente. Apresentam uma suscetibilidade bastante alta, da ordem de grandeza de  $10^6$ .

As regiões dos materiais através das quais o efeito cooperativo se estende são chamados domínios magnéticos. Em um domínio, o número total de spins de átomos ferromagnéticos são orientados paralelamente. Os limites entre os domínios vizinhos são chamados de paredes do domínio. Os domínios apresentam tamanho microscópico e um pedaço macroscópico de um material poderá ter um grande número de domínios, e todos com orientações de magnetização diferentes. A magnitude do campo magnético total é a soma de todas as magnetizações dos domínios. Se um campo magnético é aplicado, o material pode ser completamente polarizado ou saturado. Durante o curso do processo, as paredes do domínio vão desaparecer e a magnetização da amostra fica alinhada com o campo aplicado intenso. A FIG. 1 refere-se ao comportamento

dos domínios quando uma material magnético é colocado em presença de uma campo magnético intenso.



**FIGURA 1** – Comportamento dos domínios quando em presença de campo magnético intenso

### 1.2.1.2 - Antiferrimagnetismo

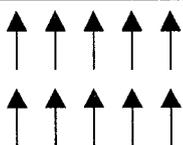
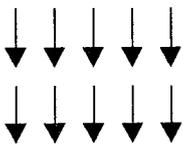
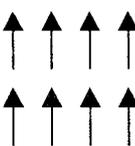
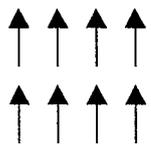
Nos materiais que apresentam o fenômeno do antiferrimagnetismo, o acoplamento dos momentos magnéticos resultam de um alinhamento antiparalelo igual, fazendo com que estes momentos magnéticos se cancelem resultando numa magnetização líquida nula.

### 1.2.1.3 - Ferrimagnetismo

Um material ferrimagnético apresenta um tipo de magnetismo onde os momentos magnéticos dos íons têm a tendência também de se alinharem no sentido antiparalelo. Formam-se assim no cristal duas sub-redes, uma com uma orientação do momento magnético e outra com orientação oposta. Os dois momentos são diferentes em grandeza e o cristal tem um momento magnético permanente. Distingue-se do ferromagnetismo, em que os vetores momento magnético são paralelos, e do antiferrimagnetismo, em que os momentos magnéticos são antiparalelos, mas com o mesmo módulo.

Os princípios do ferrimagnetismo podem ser ilustrados com as ferritas cúbicas. Um exemplo é a magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que pode ser escrita como  $\text{Fe}^{+2}\text{O}^{2-}(\text{Fe}^{+3})_2(\text{O}^{2-})_3$  em que os íons de Fe se encontram na razão 1:2. O momento magnético para os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  correspondem, respectivamente, a 4 e 5 magnetons de Bohr e os íons de  $\text{O}^{2-}$  são magneticamente neutros. Existem dois tipos de posição que os íons de ferro podem ocupar. Metade dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  se situam no sítio octaédrico e a outra metade se situa no sítio tetraédrico. Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  se encontram no sítio octaédrico. Os momentos de spins destes íons estão representados na FIG. 2. Os spins dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , no sítio octaédrico, estão alinhados paralelamente um ao outro. Porém, no sítio tetraédrico, estes íons estão dispostos no sentido

antiparalelo em relação aos do sítio octaédrico. Então, os momentos de todos os íons  $\text{Fe}^{3+}$  se cancelam, não contribuindo para a magnetização do sólido. Assim a magnetização de saturação destas ferritas é devido somente aos íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Uma célula unitária cúbica de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  contém 8  $\text{Fe}^{2+}$  e 16  $\text{Fe}^{3+}$  e seu parâmetro de rede é 0,839nm. Utilizando as equações (2), (4) e (5) podemos obter a magnetização teórica da magnetita. Esta magnetização é igual a  $5,0 \times 10^5 \text{ A/m}$ .<sup>5</sup>

Cátion	Sítio octaédrico	Sítio tetraédrico	Momento magnético
Fe <sup>3+</sup>			0
Fe <sup>2+</sup>		-	

**FIGURA 2** – Distribuição dos momentos magnéticos para os íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> em uma célula unitária de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

#### 1.2.1.4 - Diamagnetismo

É o tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema, onde o magnetismo só existe quando um campo magnético externo é aplicado. A permeabilidade relativa é menor que uma unidade e a susceptibilidade magnética é negativa, da ordem de  $-10^{-5}$ .

#### 1.2.1.5 - Paramagnetismo

Ocorre em materiais que têm momentos magnéticos atômicos permanentes, porém isolados uns dos outros. Na ausência de campo externo os materiais têm magnetização nula, pois os momentos magnéticos dos íons contendo elétrons

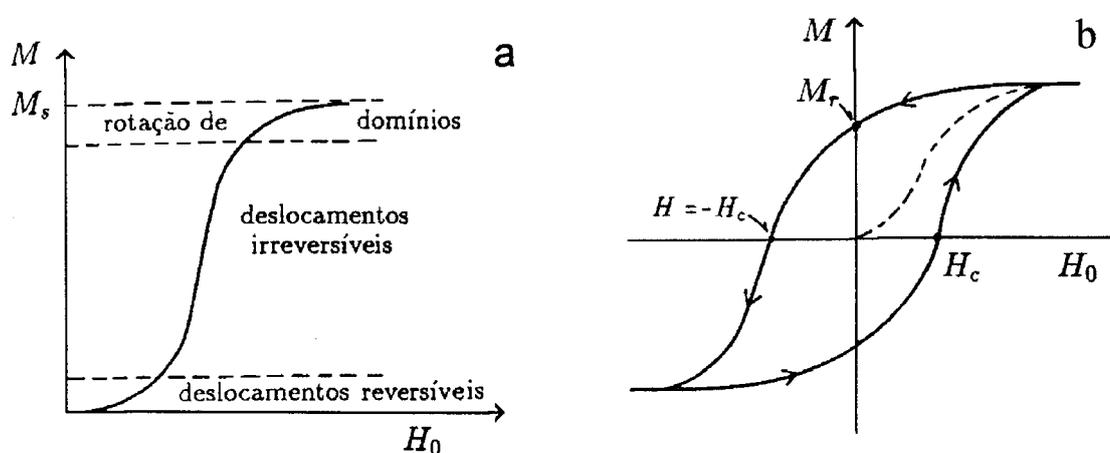
desemparelhados são arranjados aleatoriamente. O alinhamento ocorre apenas com a aplicação do campo magnético. Para estas substâncias a permeabilidade relativa é maior que uma unidade e a susceptibilidade magnética é positiva com ordem de grandeza de  $10^{-5}$  a  $10^{-2}$ .

### 1.2.2 – HISTERESE<sup>1,5</sup>

A forma da curva de magnetização em função do campo aplicado é determinada pelo comportamento dos domínios. A FIG. 3 mostra o comportamento da magnetização  $M$  com a variação do campo  $H$ . A curva a corresponde a um material inicialmente desmagnetizado, chamado de virgem. Para pequenos valores de campo, o aumento inicial da magnetização é devido ao deslocamento reversível das paredes dos domínios. Se o campo for retirado, os domínios voltam à configuração inicial. Com um aumento maior do campo, a magnetização cresce em razão dos deslocamentos das paredes, porém esses deslocamentos tornam-se irreversíveis devido às imperfeições no material. Finalmente, com valores mais elevados de campo, ocorre a rotação de domínios até a saturação completa da magnetização em todo o material. A curva b mostra o comportamento da magnetização  $M$  com a variação do campo  $H$  após o material ter sido saturado. Quando  $H$  diminui,  $M$  não retorna pela mesma curva do material virgem, por causa das rotações e deslocamentos irreversíveis dos domínios. Em consequência, mesmo com  $H=0$ , há um valor finito de  $M$ , chamado magnetização remanescente,  $M_r$ . Ela resulta do aprisionamento de certas paredes que fazem os domínios

favoráveis prevalecerem sobre os desfavoráveis. Se  $H$  aumenta no sentido oposto,  $M$  diminui gradualmente e somente com um valor  $H=-H_c$ , chamado campo coercivo, a magnetização é anulada. A curva b, chamada curva de histerese do

material, mostra a variação de  $M$  num ciclo completo de variação de  $H$ . A forma da curva é determinante no tipo de aplicação de um material magnético.



**FIGURA 3** - Variação da magnetização de um material ferrimagnético com o campo aplicado: (a) material inicialmente desmagnetizado; (b) curva de histerese

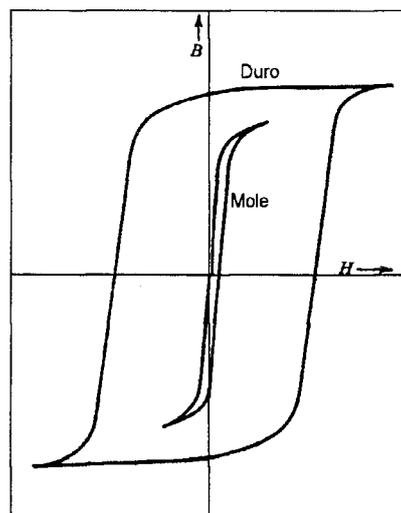
### 1.2.3 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO<sup>1,3,5</sup>

A temperatura também pode influenciar as características magnéticas dos materiais. O aumento da temperatura de um material resulta num aumento das vibrações térmicas dos átomos, causando um desalinhamento dos dipolos. Isto resulta num decréscimo da magnetização de saturação e torna-se nula acima de um certo valor  $T_c$ , chamado temperatura de Curie. Acima desta temperatura o material torna-se paramagnético.

### 1.2.4 - MATERIAIS DUROS E MOLES<sup>1,3</sup>

Um magneto é classificado como mole se parte da sua magnetização desaparece quando o campo magnético é retirado. Este desaparecimento ocorre por causa da não conservação da orientação magnética dos átomos individuais. As paredes do domínio retornam depois do campo ser removido, desorganizando a orientação magnética. Conseqüentemente, os materiais magneticamente moles possuem alta permeabilidade inicial e baixa coersividade. Materiais desse tipo são usados principalmente em aparelhos que necessitam de campos magnéticos alternados, como os transformadores.

Um material magnético duro é utilizado como magnetos permanentes. Apresentam uma maior resistência a desmagnetização. Possuem alta coercividade, alta densidade de fluxo e baixa permeabilidade inicial. A FIG. 4 mostra uma curva de magnetização característica para materiais duros e moles.



**FIGURA 4** - Curva de magnetização para materiais moles e duros.

## I.3 - MATERIAIS CERÂMICOS

### I.3.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os materiais cerâmicos são compostos inorgânicos, geralmente formados a partir de ligações iônicas e/ou covalentes entre elementos metálicos e não metálicos. Abrangem uma grande variedade de substâncias, tais como vidro, isolantes dielétricos, materiais magnéticos, refratários para altas temperaturas, etc.<sup>7</sup>

Podem ser divididos em duas classes:<sup>2,7,8</sup>

- Cerâmicas tradicionais que são, geralmente, produzidas a partir de matérias-primas de ocorrência natural e processadas de maneira convencional que consiste na mistura e calcinação de precursores sólidos. Os materiais mais utilizados, obtidos com este processo, são utensílios domésticos, refratários, vidros de janela, onde nem sempre se necessita de uma alta homogeneidade dos pós e de controle microestrutural muito rigoroso.
- Cerâmicas avançadas que são aquelas que apresentam um interesse particular, porque possuem propriedades únicas e especiais. As propriedades são fundamentalmente determinadas pelas matérias-primas e pelo processo de síntese. As cerâmicas avançadas podem ser produzidas por métodos não convencionais que permitem o controle da porosidade, estrutura do cristal e tamanho do grão, obtendo-se um produto de qualidade superior.

Uma classe de cerâmicas avançadas muito importante para a eletrônica é a das ferritas. Os primeiros estudos sobre ferritas datam de 1909 e 1928. Em 1930 obteve-se magnetos permanentes baseados em ferritas de cobalto. No laboratório da Phillips desenvolveu-se estudos da estrutura cristalina e das propriedades magnéticas das ferritas. Uma outra importante descoberta, foi a publicação em 1948, de um artigo sobre ferrita de zinco, que não apresentava propriedade magnéticas. Quando incorporadas às ferritas de Co, Cu, Mg, Ni e Mn, obtinham-se materiais de elevadas permeabilidades magnéticas. As necessidades crescentes da indústria eletrônica de materiais com alta resistividade em aplicações como núcleos de transformadores para televisores e para aceleradores de prótons, intensificaram os estudos sobre estes materiais. No período de 1947 a 1957, a pesquisa nesta área se desenvolveu bastante com importantes descobertas, como a obtenção de ferritas de terras raras para dispositivos de memória de computadores. Desde então vem sendo bastante pesquisada a classe das ferritas e suas utilizações.<sup>9,10,11</sup>

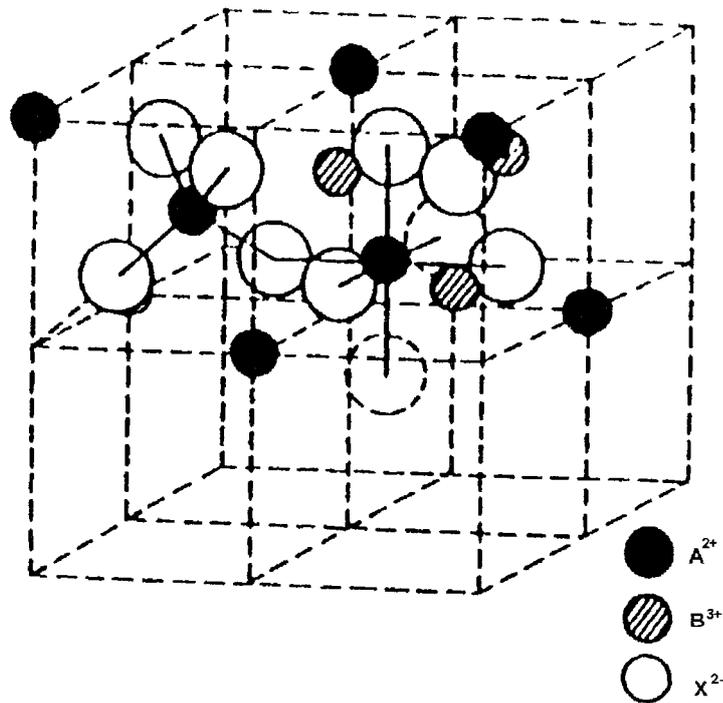
### **I.3.2 - CERÂMICAS MAGNÉTICAS**

As ferritas são óxidos magnéticos com estrutura cristalina semelhante ao espinélio natural<sup>7,8</sup> formuladas para se obter propriedades magnéticas especiais. Suas propriedades decorrem da existência de íons magnéticos, como Fe, Ni, Co e Mn. Sua estrutura complexa origina a distribuição de spins opostos uns aos outros, mas várias de suas propriedades são semelhantes as dos ferromagnetos, como a rapidez de resposta da magnetização e a alta resistividade. Esta última permite que elas sejam usadas em aplicação a altas frequências, inclusive na faixa de microondas, porque não desenvolvem correntes parasitas, que são responsáveis pelo aquecimento e perda de energia nos metais ferromagnéticos.<sup>1</sup>

Estes materiais possuem alta permeabilidade e são também chamados materiais magnéticos moles, sendo utilizados para criar um alto fluxo magnético a partir de uma corrente elétrica, ou então para produzir uma grande indução magnética devido a um campo externo variável. Essas propriedades devem ser alcançadas com requisitos diversos de variação no tempo e no espaço e com um mínimo de dissipação de energia.

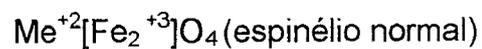
Em dispositivos de frequência acima de 10 KHz as perdas por correntes parasitas não permitem o uso de ferro, aço ou ligas metálicas. São então utilizadas ferritas, cuja resistividade é bastante alta. As principais aplicações desses materiais são em transformadores e indutores de alta frequência utilizados em equipamentos eletrônicos, estocagem de dados para memórias de computador, dispositivos de microondas usados em telecomunicações e em radar, bem como em cabeças de gravação magnética. A superfície e as propriedades da ferritas apresentam grandes vantagens para catálise e eletrocatalise. As propriedades físico-químicas das ferritas aumentam a sua atividade catalítica devido a distribuição dos cátions nos sítios octaédricos e tetraédricos.<sup>2,12,13</sup>

A fórmula geral das ferritas é  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ , onde Me representa um ou mais metais de transição divalentes (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, e Zn). A estrutura consiste de 8 unidades de  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  (FIG. 5). Os átomos de oxigênio estão arranjados em empacotamento cúbico, com os sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos ocupados por cátions dos metais de transição. A preferência pelos sítios pode ser explicada com base no raio iônico e no tamanho dos sítios. Os íons bivalentes são, geralmente, maiores que os trivalentes, assim como os sítios octaédricos são maiores que os tetraédricos. Portanto, íons bivalentes preferem sítios octaédricos.<sup>2,3</sup>



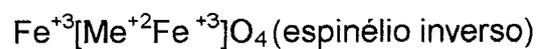
**FIGURA 5** - Célula unitária das ferritas da classe de espinélio

Para definir a localização de cátions em sítios octaédricos ou tetraédricos, adota-se a seguinte convenção:



Onde os íons nos sítios octaédricos estão dentro dos colchetes.

Quando o íon férrico ocupar tanto sítios tetraédricos quanto os sítios octaédricos, dependendo dos outros cátions presentes vai resultar no espinélio inverso.



A escolha de determinado íon divalente é feita de acordo uma aplicação específica. Para materiais em que se deseja grande magnetização líquida, íons metálicos com maior número de elétrons desemparelhados são escolhidos e estes íons devem ser posicionados na rede cristalina de forma a contribuir positivamente para a magnetização líquida do sólido.

### I.3 .3 – FERRITAS DE COBALTO

As ferritas de cobalto apresentam um considerável interesse industrial devido a sua atividade catalítica, estabilidade estrutural, resistência e suas propriedades magnéticas e elétricas. Vários estudos sobre métodos de obtenção e as propriedades magnéticas destas ferritas vêm sendo publicados. Em 1981, E. MATIJEVIC et al <sup>14</sup>, produziram ferritas de cobalto coprecipitando hidróxidos de ferro e cobalto a temperatura de 90<sup>0</sup>C. Em 1985, R. R. RAJARAN <sup>12</sup>, obteve  $\text{Co}_x\text{Fe}_{x-1}\text{O}_4$  através da coprecipitação de cloretos de Fe e Co com NaOH em diferentes estequiometrias. Ferritas de cobalto também foram obtidas por processo hidrotermal por S. KOMARNENI et al <sup>15,16</sup>, K. HANEDA <sup>17</sup> e T. D. LEE <sup>18</sup> obtiveram  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  por coprecipitação e realizaram estudos das propriedades magnéticas usando a técnica Mössbauer. As propriedades magnéticas de compósitos dopados com ferrita de cobalto também foram reportados por A. MALATS i RIERA et al <sup>19</sup>. Um estudo catalítico de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi feito por E. A. HASSAN <sup>13</sup>, em 1994. Estudos de Mössbauer e infravermelho foram feitos por HEMEDA <sup>20</sup> para um sistema de  $\text{Co}_{x-1}\text{Cd}_x\text{Fe}_{x-1}\text{O}_4$ .

As ferritas de cobalto apresentam uma estrutura de espinélio inverso com fórmula  $(\text{Fe}^{3+})[\text{Co}_1^{2+}\text{Fe}_1^{3+}]\text{O}_4$ . Os íons de  $\text{Co}^{2+}$  e metade dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  estão distribuídos no sítio octaédrico e a outra metade dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  se encontram no sítio

tetraédrico. Os spins dos 8 íons de  $\text{Fe}^{3+}$ , do sítio octaédrico, se cancelam com os spins dos 8 íons de  $\text{Fe}^{3+}$  do sítio tetraédrico. Com isso o momento magnético resultante é devido exclusivamente aos íons de  $\text{Co}^{2+}$ . Como o íon  $\text{Co}^{2+}$  possui 3 elétrons desemparelhados, seu momento magnético será igual a  $8 \times 3\mu_B$  por célula unitária. O comprimento da célula unitária da ferrita de cobalto é  $a = 0,83919\text{nm}$ . Utilizando as equações 4 e 5 podemos então obter a magnetização de saturação teórica desta ferrita ( $M_s$ ) que é igual a  $3,76 \cdot 10^5 \text{ A/m}$ .

### I.3 .4 – FERRITAS DE NÍQUEL

As ferritas de níquel são materiais cerâmicos que possuem estrutura de espinélio, e portanto são magneticamente moles, o que lhes confere uma vasta faixa de aplicações na tecnologia de catálise, eletrocatalise e eletrônica. A obtenção e caracterização destes materiais têm sido investigados com diferentes pontos de vista. Estudos das propriedades magnéticas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  de diferentes tamanhos obtidas por coprecipitação e tratadas a diferentes temperaturas foram estudadas por K. HANEDA et al <sup>21</sup>. V. S. RAO et al <sup>22</sup> estudaram as temperaturas de formação e cristalização de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Em 1988, S. KOMARNENI et al <sup>15,16</sup> obtiveram ferritas através do processo hidrotermal, a partir de nitratos. Y. SUI et al <sup>23</sup> e S. MUSIC et al <sup>24</sup> produziram ferritas pelo processo de coprecipitação. RIBEIRO et al <sup>25</sup> obtiveram e caracterizaram ferritas de níquel obtidas por coprecipitação. As propriedades morfológicas e superficiais das ferritas de níquel foram reportadas por G. B. McGARVEY et al <sup>26</sup>.

As ferritas de níquel apresentam estrutura do tipo espinélio inverso, onde os íons  $\text{Fe}^{+3}$  estão igualmente distribuídos entre os sítios tetraédricos e octaédricos e os íons  $\text{Ni}^{+2}$  se localizam nos sítios octaédricos. O composto pode ser representado

pela fórmula  $(\text{Fe}^{3+})[\text{Ni}_1^{2+}\text{Fe}_1^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ . A contribuição magnética para a ferrita será apenas devido ao níquel, que possui 2 elétrons desemparelhados na última camada e como ele possui 8 íons em cada célula temos que o seu momento magnético será  $16\mu_B$ . Utilizando as equações 4 e 5 e considerando o comprimento da célula unitária como  $a = 0,8339\text{nm}$ , teremos que sua magnetização de saturação teórica é igual a  $2,56 \cdot 10^5 \text{ A/m}$ .

### **I.3.5 - MATERIAIS COMPÓSITOS<sup>5,27-30</sup>**

Compósitos são combinações de dois ou mais materiais consistindo de uma fase contínua que é a matriz, e uma segunda fase que, quando combinadas, podem formar estruturas desejadas, de modo que se evidencie propriedades importantes que cada componente apresenta. A dopagem de materiais é uma ferramenta tecnológica de grande utilidade por permitir alterações substanciais nas propriedades dos materiais através da incorporação de pequenas quantidades de outro componente.

Um compósito é considerado como um material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de todas as fases constituintes de tal forma que uma melhor combinação de propriedades seja alcançada.

Os materiais compósitos apresentam uma diversidade enorme de aplicações que abrange tanto o campo de cerâmica avançada como também o campo dos materiais utilizados convencionalmente. Eles podem ser basicamente usados em aplicações óticas, como filtros, materiais luminescentes, coletores de luz, em catálise, biomateriais, sensores de gases.

As propriedades magnéticas de materiais nanocristalinos dispersos em matrizes vítreas, porosas ou não, têm atraído a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos. Compósitos assim preparados podem ter suas propriedades magnéticas evidenciadas quando comparadas com as de materiais obtidos por maneiras convencionais. Esses compósitos apresentam também outras propriedades bastante interessantes como atividade catalítica, estabilidade estrutural, alta resistência e alta estabilidade, dependendo do tipo e concentração do componente utilizado.

Pelo processo sol-gel é possível obter compósitos, através da incorporação de pequenas quantidades de diferentes componentes em uma matriz, que pode ser vítrea ou cristalina, porosa ou não, com homogeneidade em nível molecular.

## **I.4 - PROCESSOS DE OBTENÇÃO**

### **I.4.1 - PROCESSO CONVENCIONAL<sup>2,8,31</sup>**

O processo convencional consiste da mistura de proporções estequiométricas de precursores sólidos (sais ou óxidos inorgânicos) para se obter uma composição uniforme. A mistura é geralmente feita com água. Esta mistura é submetida a calcinação a uma temperatura de aproximadamente 1000<sup>o</sup>C, levando a formação inicial das ferritas. Esta etapa não é essencial, mas oferece certas vantagens como o aumento da homogeneidade do material e a redução de trincas durante a etapa de sinterização. O produto pré-sinterizado é moído para que se possa obter um produto mais homogêneo, melhor controle de densidade e crescimento do

grão durante a sinterização. O material moído é prensado e submetido a sinterização numa temperatura de aproximadamente 1300°C.

#### **I.4.2 - PROCESSOS NÃO-CONVENCIONAIS**

Os processos não convencionais são aqueles que não envolvem as operações de mistura, calcinação e moagem de precursores sólidos ou matérias-primas brutas. Verifica-se que a qualidade dos pós cerâmicos depende essencialmente do método de elaboração dos pós e que os métodos químicos são os mais adequados para a obtenção de pós que satisfaçam as condições necessárias à produção de pós cerâmicos. Esses métodos se sobressaem pela maior facilidade no controle da porosidade, da estrutura do cristal e do tamanho de grão que são os fatores que influenciam diretamente as propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas finais do material. Alguns destes métodos estão representados na TAB.1.<sup>32</sup>

**TABELA 1** - Comparação entre alguns processos de produção de pós cerâmicos.

Processos	Convencional	Sol-gel	Coprecipitação	Hidrotermal
Custo	Baixo	Alto	Moderado	Moderado
Estado de desenvolvimento	Comercial	Pesquisa e desenvolvimento	Comercial e demonstração	Pesquisa
Controle composicional	Fraco	Excelente	Bom	Excelente
Controle morfológico	Fraco	Moderado	Moderado	Bom
Reatividade do pó	Fraca	Boa	Boa	Boa
Pureza (%)	<99,5	>99,9	>99,5	>99,5
Etapa de calcinação	Sim	Sim	Sim	Não
Etapa de moagem	Sim	Não	Sim	Não

#### I.4.2.1 – Coprecipitação<sup>33-35</sup>

Na coprecipitação, sais metálicos em solução aquosa são misturados e depois de uma completa homogeneização, é adicionado um agente precipitante, que pode ser NaOH, NH<sub>4</sub>OH, etc. Com a elevação do pH do meio é, então, obtida a ferrita.

O precipitado é lavado com água deionizada para retirada das impurezas e após a lavagem uma pequena quantidade de base orgânica é adicionada para que os pós que se encontrem em suspensão, devida a forças de repulsão eletrostáticas, decantem. Após a decantação das partículas, retira-se a água e o material é mantido em estufa por 24 horas e depois é calcinado. A etapa de calcinação é importante para eliminar impurezas e promover um melhor cristalização do material.

Para se obter pós cerâmicos por coprecipitação é necessário que todos os compostos precursores a serem misturados sejam solúveis em água e que quando misturados em solução, também não haja precipitação antecipada de nenhum dos cátions.

Os materiais obtidos são, geralmente, compactados e submetidos ao processo de sinterização<sup>8</sup>. A sinterização é definida como processo no qual pós compactados se densificam sob tratamento térmico. Durante a sinterização ocorrem variações tanto nas partículas do pó, quanto na estrutura dos poros. A massa permanece constante, porém o tamanho dos grãos aumenta e os poros variam em tamanho, forma e volume total.

As propriedades dos materiais cerâmicos, como a permeabilidade magnética, estão relacionadas diretamente com a microestrutura e composição química. O aumento do tamanho de partícula leva a um aumento da permeabilidade magnética do material. O objetivo principal da sinterização é produzir, na menor temperatura e menor tempo possíveis, um material policristalino denso com microestrutura controlada.

### I.4.2.2 - Processo sol-gel<sup>36-39</sup>

O processo sol-gel permite a preparação de materiais em várias formas como pós, filmes finos, monólitos, etc. Consiste basicamente na transformação de um sol, que é uma dispersão de partículas coloidais estável em um líquido, em um gel que pode ser definido como um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais e uma fase líquida.

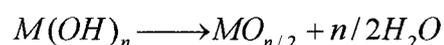
No processo sol-gel, os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos. As soluções alcoólicas são sujeitas a fenômenos de hidrólise e policondensação em presença de água, levando à formação de uma rede tridimensional de partículas coloidais.

As reações que regem esses fenômenos podem ser escritas da seguinte maneira:

Reação de hidrólise



Reação de policondensação



Onde R representa um grupo alquil e M é um metal. A reação de hidrólise substitui um grupo alcóxido (OR) por um grupo hidroxila (OH). Essa reação é mais rápida e completa quando são utilizados catalisadores, como ácidos minerais, ácido acético, amônia, etc. Tanto a hidrólise quanto a condensação são mais rápidas em pH baixos.

O processo envolve uma série de etapas distintas:

**Mistura:** o alcóxido é diluído em álcool e mantido em agitação a temperatura ambiente. O processo inicia-se com a mistura de uma solução alcóolica de água e catalisador com alcóxido metálico. Ocorre a reação de hidrólise responsável pela formação das ligações MOH. As ligações MOH, então, reagem para formar ligações M-O-M, liberando água, numa reação de condensação. Estas unidades estruturais M-O-M se ligam a unidades vizinhas e criam partículas coloidais de  $MO_2$  formando o sol. A concentração de água, o tipo e a concentração de catalisador e a temperatura de processo são variáveis que devem ser controladas com cuidado.

**Gelificação:** envolve o crescimento e agrupamento de unidades poliméricas para formar uma rede contínua que se estende através do líquido. Quando os polímeros em solução crescem através das reações de condensação, eles se unem para formar uma rede tridimensional de partículas que estenderão por toda a solução. Este ponto representa a transição sol para gel e é conhecido pelo grande aumento na viscosidade da solução.

O tempo necessário para a gelificação é variável e depende de vários fatores, tais como concentração de álcool, quantidade de água, pH e temperatura.

**Envelhecimento:** o processo de mudança na estrutura e propriedades do gel que ocorrem após a gelificação é conhecido como envelhecimento. As reações químicas que causam a gelificação continuam mesmo após o ponto de gel ser estabelecido, produzindo resistência, dureza e contração da rede.

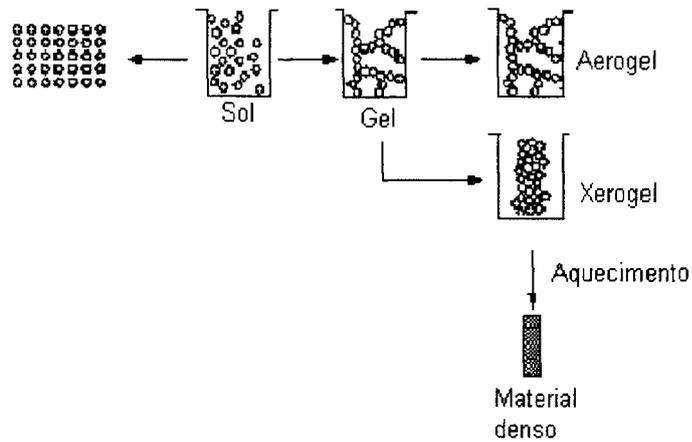
Secagem: durante a secagem, ocorre a remoção do líquido contido nos poros do gel. O gel pode ser considerado seco quando não ocorre perda de peso com o aumento da temperatura.

A secagem pode ser feita de duas maneiras. A mais simples consiste em evaporar o solvente, lentamente, a pressão e temperatura ambiente, produzindo os chamados xerogéis, que são géis de densidade maiores. A secagem do gel ocorre em três estágios. Durante o primeiro estágio, a diminuição do volume do gel é igual ao volume de líquido perdido por evaporação. A rede do gel é deformada pelas forças de capilaridade, que causam contração do material. O segundo estágio começa quando as contrações não ocorrem mais. O gel se torna opaco. No terceiro estágio, o líquido restante evapora dentro dos poros e é removido por difusão de seu vapor até a superfície. Este tipo de secagem pode dar origem a tensões capilares que pode resultar em trincas ou quebra total do material.

O outro método que pode ser utilizado é a secagem supercrítica. O gel é colocado numa autoclave e a temperatura e pressão são elevadas até acima do ponto crítico do solvente, eliminando assim o problema das forças capilares, já que neste ponto não existe nenhuma descontinuidade entre a fase líquida e a fase gasosa, levando a formação de aerogéis que possuem densidades muito baixas.

Tratamento térmico: o último estágio refere-se à transformação dos géis em materiais densos. Os géis, após a secagem, ainda possuem uma grande porosidade e uma certa quantidade de água e radicais orgânicos. O tratamento térmico deve assegurar a eliminação dos poros e dos radicais indesejáveis, possibilitando o uso do material a uma dada temperatura, sem que ocorram mudanças significativas na sua estrutura.

A FIG. 6 ilustra as etapas do processamento sol-gel.



**FIGURA 6** – Etapas do processo sol-gel

Este processo apresenta certas vantagens sob o método convencional, como baixa temperatura de preparação, controle da estrutura do gel, produção de géis multicomponentes, porém requer o uso de matérias-primas de alto custo.

## **CAPÍTULO II**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

## II.1 - PREPARAÇÃO DOS PÓS

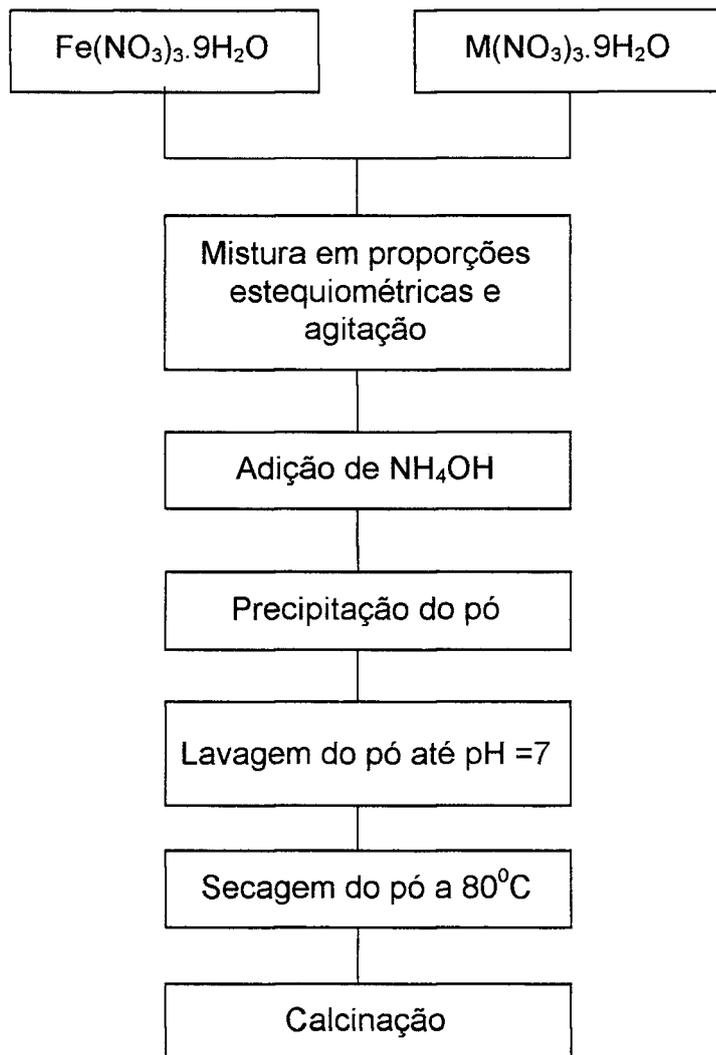
### II.1.2 - Síntese dos pós cerâmicos por coprecipitação

A técnica de coprecipitação facilita o controle composicional e granulométrico do material, além do baixo custo de produção, quando comparado aos das outras técnicas.

Os precursores utilizados na preparação dos pós cerâmicos de cobalto e de níquel foram reagentes analíticos. As ferritas foram preparadas dissolvendo-se nitratos de cobalto ou níquel e de ferro em água deionizada, mantendo-se a proporção molar de cobalto ou níquel para ferro de 1:2. A solução aquosa foi agitada durante uma hora, para homogeneização e a precipitação foi induzida através do aumento do pH devido a adição de amônia à mistura. Foram adicionadas concentrações variadas de  $\text{NH}_3$  (0,14; 0,20; 0,27; 0,40 e 0,54 mol), na tentativa de se obter ferritas com composição de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . A agitação deve ser constante e cuidados devem ser tomados quando o pH for superior a 9, pois neste ponto a solução torna-se muito viscosa e a homogeneização do sistema fica comprometida.

O precipitado formado foi lavado com água deionizada para neutralização do pH do sobrenadante, para remoção de sais indesejáveis responsáveis por variações microestruturais e posteriormente com etanol para evitar aglomerados. A separação das fases líquida e sólida foi feita por centrifugação e o pó obtido foi seco a  $80^\circ\text{C}$  por 24 horas e calcinado a várias temperaturas ( $250^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  e  $950^\circ\text{C}$ ) por um período de duas horas.

Os pós produzidos por coprecipitação, foram submetidos a compactação numa prensa automática (CDTN), utilizando uma pressão de 4000Kgf/cm<sup>2</sup>. As pastilhas obtidas possuíam dimensões finais de cerca de 11,2 mm de diâmetro e de 1,88 mm de espessura. A sinterização foi feita a 1000<sup>o</sup>C por três horas, ao ar, sob taxa de aquecimento de 50<sup>o</sup>C/min. A FIG. 7 mostra um esquema simplificado do método para a obtenção das ferritas.

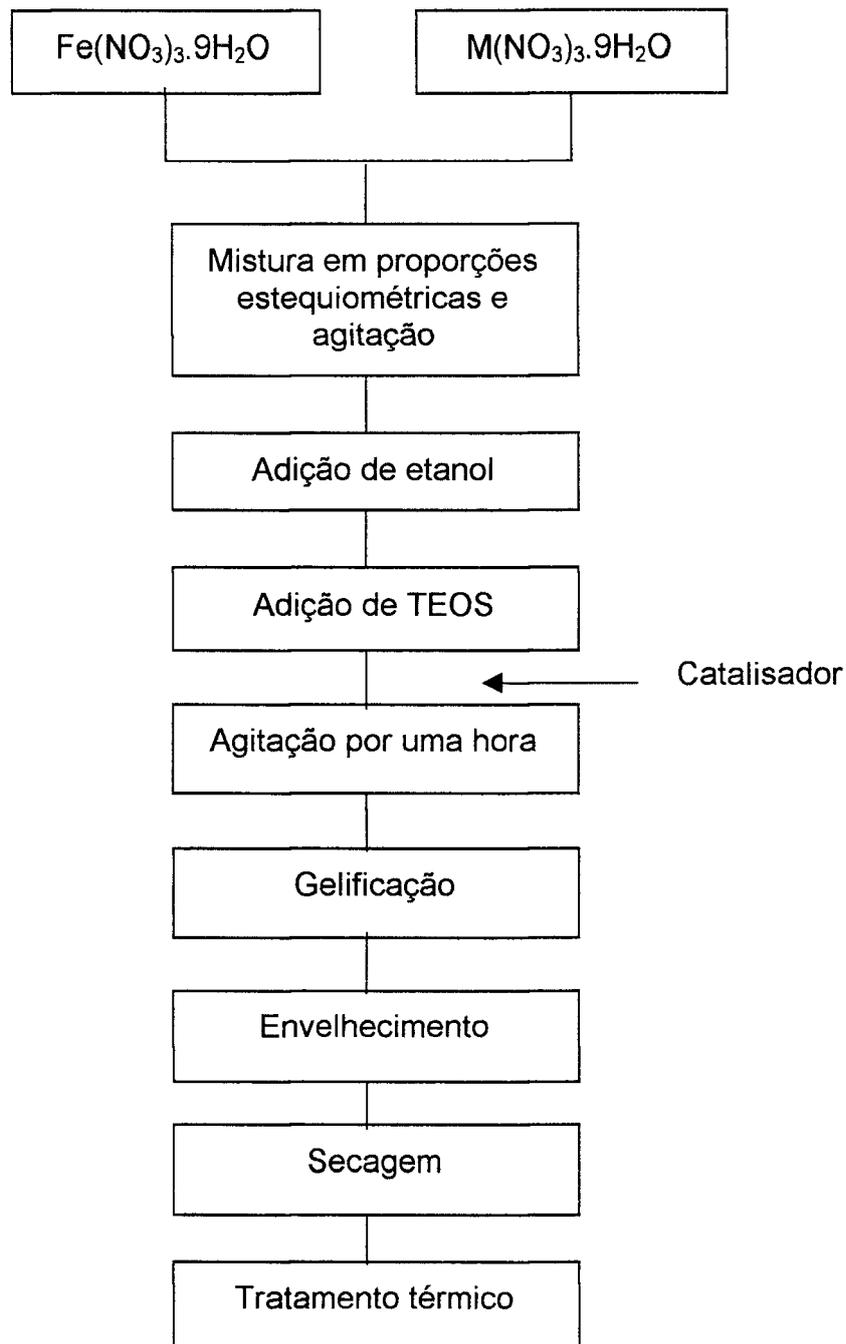


**FIGURA 7** – Fluxograma de obtenção das ferritas pelo processo de coprecipitação

M= Co ou Ni

### II.1.3 - Síntese dos compósitos dopados com ferrita de cobalto e ferrita de níquel

Os sais de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidos em água deionizada obtendo-se uma solução límpida. A esta solução adicionou-se álcool etílico, tetraetilortossilicato e algumas gotas de ácido nítrico, sob agitação. A quantidade de catalisador bem como de água adicionado é importante para que ocorra as reações de hidrólise e condensação. A quantidade molar de TEOS, etanol, água e ferrita foi de 0,03; 0,1; 0,3 e 0,0043 mol, respectivamente. A mistura foi agitada continuamente durante uma hora à temperatura ambiente. O sol foi, então, transferido para um recipiente de plástico e ficou em repouso até a gelificação. O tempo necessário para a gelificação é variável e depende de vários fatores, tais como a quantidade de etanol e água, o pH e a temperatura. Neste trabalho, a gelificação ocorreu em 48 horas à temperatura ambiente. Os géis obtidos foram submetidos ao envelhecimento, em estufa, à temperatura  $40^\circ\text{C}$  até que o gel venha a não aderir mais na parede do recipiente. Então permaneceu, durante 24 horas, à temperatura de  $60^\circ\text{C}$ . Após este tempo, a temperatura do forno foi aumentada, lentamente, para  $110^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 24 horas. O gel seco foi submetido ao processo de densificação, em várias temperaturas, durante duas horas, e escolhidas as amostras densificadas a 400, 500 e  $1000^\circ\text{C}$  para compósitos de ferritas de níquel e 800 e  $1000^\circ\text{C}$  para os compósitos de ferritas de cobalto, para estudos de caracterização. A FIG. 8 mostra um esquema simplificado do método utilizado para a obtenção dos compósitos dopados com ferritas.



**FIGURA 8** – Fluxograma de obtenção do compósito pelo processo sol-gel

M= Co ou Ni

## **II.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS**

A caracterização de um material é de fundamental importância para o controle do processo e das propriedades finais do material. Foram utilizadas técnicas como a fluorescência e difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e adsorção de gases para monitorar a estrutura dos materiais. Foram feitas também medidas de magnetização em um magnetômetro portátil.

### **II.2.1 - Fluorescência de raios X<sup>40</sup>**

A técnica de fluorescência de raios X foi utilizada para verificação da estequiometria das ferritas obtidas. Foi utilizado o aparelho RIGAKU, modelo Geigerflex-2037.

### **II.2.2 - Difração de raios X<sup>40</sup>**

A técnica foi utilizada na determinação das fases existentes nos pós cerâmicos e nos compósitos para comprovação da cristalinidade e da ausência de subprodutos. Utilizou-se, para isso, um difratômetro RIGAKU, modelo Geigerflex-3034, com tubo de cobre, tensão de 40Kv, corrente de 30mA, constante de tempo igual a 1s e velocidade do goniômetro de 8<sup>o</sup> 2 $\theta$ /min. Os difratogramas foram obtidos utilizando quartzo como padrão.

Os materiais na forma de p e os compósitos foram também submetidos à difração de raios X para determinação do tamanho de partícula.

O tamanho das partículas foi calculado de acordo com a equação de Cullity:<sup>40</sup>

$$B = \frac{0,9 \cdot \lambda}{t \cdot \cos \Theta} \quad (13)$$

onde B é a largura à meia altura,  $\Theta$  é o ângulo de Bragg,  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $t$  é o tamanho da partícula.

### II.2.3 - Espectroscopia na região do infravermelho<sup>41</sup>

A espectroscopia de infravermelho foi empregada para caracterizar as mudanças químicas que ocorreram nas amostras de ferritas durante o tratamento térmico. Os espectros foram obtidos em um equipamento Perkin-Elmer, modelo 2838, utilizando iodeto de césio, CsI, como veículo, na região de 200 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.2.4 - BET - Adsorção de gases<sup>42,43</sup>

A determinação da área superficial específica e da porosidade das amostras foram feitas usando o equipamento Autosorb - Quantachrome NOVA 1200, o qual é composto por um sistema de adsorção automatizado que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção. As amostras foram desgaseificadas por 3

horas a 100°C antes de cada ensaio. O erro do equipamento é de 7,5%.

O gráfico de fluxo do gás adsorvido ( $W$ ) versus pressão relativa ( $P/P_0$ ), a temperatura constante, é referido como uma isoterma de adsorção. As isotermas podem ser agrupadas em cinco classes, conhecidas como classificação BET, mostradas na FIG. 9. As isotermas do tipo I ( isotermas de Langmuir) são caracterizadas por um aumento inicial rápido da quantidade adsorvida à medida que se aumenta a pressão do gás. Esses isotermas são característicos de materiais microporosos. A partir de determinada pressão, observa-se a tendência a um valor limite correspondente à monocamada completa. Nas do tipo II, a parte inicial corresponde à formação de monocamada, quando o sólido é não poroso, ou inclui a formação de monocamada e condensação capilar no caso de sólido macroporoso. A partir de  $P$  ocorre adsorção de camadas múltiplas. As isotermas do tipo III são raras. A adsorção inicial é lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas. À medida que se aumenta a área ocupada, aumenta a adsorção de multicamadas. A isoterma do tipo IV ocorre em caso de condensação capilar em mesoporos. Nas do tipo V, a adsorção inicial é lenta e ocorre no caso de condensação capilar quando mesoporos estão presentes.

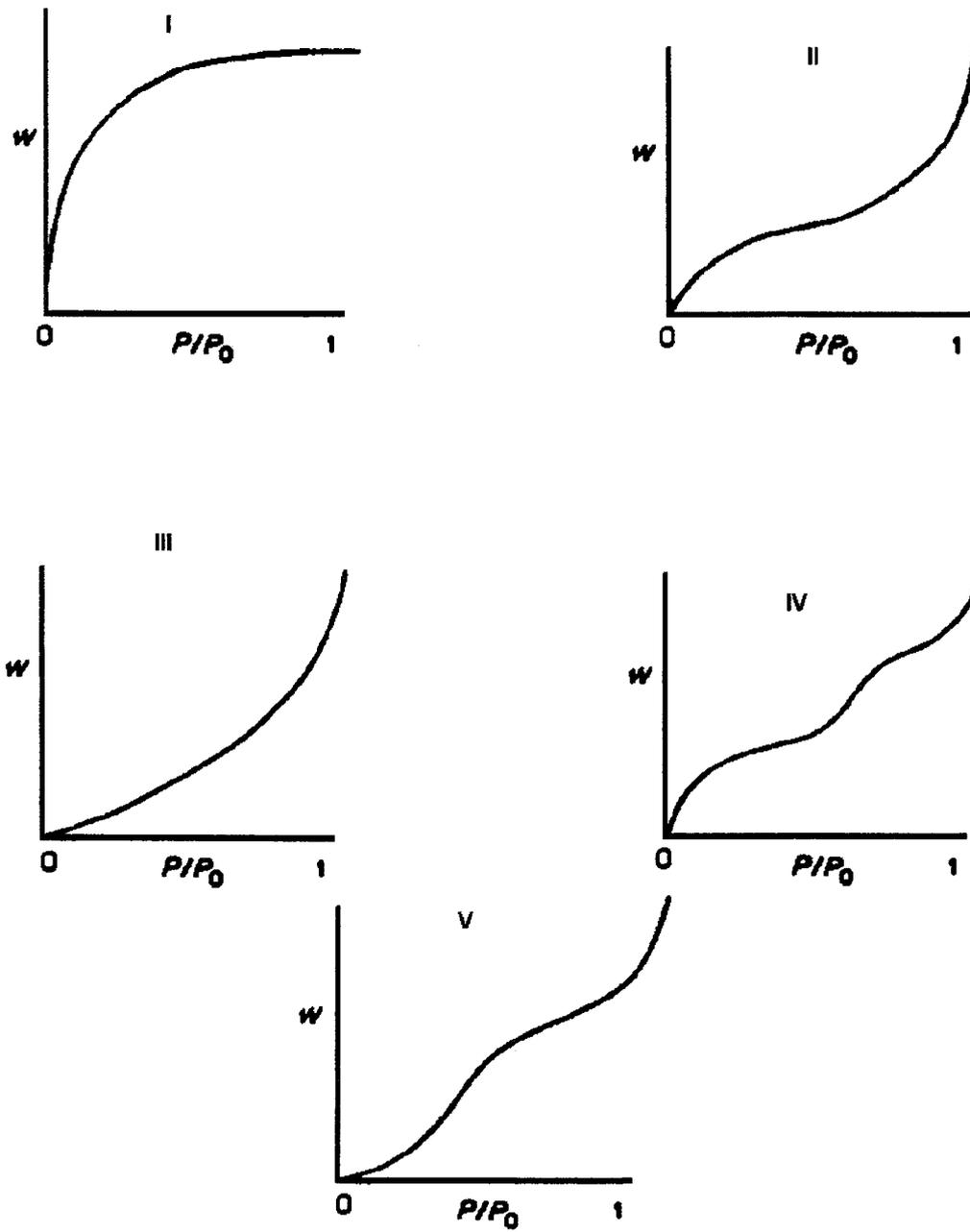


FIGURA 9 – Isothermas de adsorção física

A determinação da área superficial de materiais sólidos faz uso da equação BET (teoria de Brunauer, Emmett e Teller):

$$\frac{1}{W[(P/P_0)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (14)$$

onde  $W$  é o peso do gás adsorvido a uma pressão relativa  $P/P_0$  e  $W_m$  é o peso do adsorbato constituindo uma monocamada da superfície. O termo  $C$ , denominado constante de BET, está relacionado à energia de adsorção da primeira camada adsorvida.

A equação BET requer um gráfico linear de  $1/[W(P/P_0)-1]$  versus  $P/P_0$

O procedimento padrão do método BET para multipontos requer um mínimo de três pontos na faixa de pressão relativa apropriada. O peso de uma monocamada de adsorbato  $W_m$  pode então ser obtido a partir da inclinação  $s$  e intercepto  $i$  do gráfico BET. Da equação 14, temos:

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (15)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (16)$$

Então, o peso da monocamada  $W_m$  pode ser obtida pela combinação das equações 15 e 16.

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad (17)$$

A segunda etapa na aplicação do método BET é o cálculo da área superficial. Isso requer um conhecimento da área molecular de seção transversal  $A_{cs}$  da molécula do adsorbato. A área superficial total  $S_t$  da amostra pode ser expressa como:

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (18)$$

onde  $N$  é o número de Avogrado e  $M$  é o peso molecular do adsorbato. O nitrogênio é o gás mais usado para determinações de áreas superficiais uma vez que sua molécula é muito pequena e pode envolver todos os picos e depressões correspondendo à rugosidade superficial das partículas e entrar nos poros abertos, cobrindo toda a superfície.

A área superficial específica  $S$  do sólido pode ser calculada a partir da área superficial total  $S_t$  e do peso da amostra  $W$ , de acordo com a equação:

$$S = \frac{S_t}{W_t} \quad (19)$$

A análise da ferrita através do BET possibilitou, também, ter uma idéia do tamanho da partícula do pó. Esta avaliação foi possível utilizando a área superficial específica em conjunto com os resultados de densidade, determinados por picnometria. A relação usada foi:

$$t_{BET} = \frac{F}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (20)$$

onde  $t_{BET}$  é o tamanho da partícula,  $F$  é o fator de forma, que considerando as partículas de ferritas esféricas será igual -a 3 e  $\rho$  é a densidade.

### II.2.5 - Magnetismo

Medidas de magnetização foram realizadas nos pós calcinados e nos compósitos, à temperatura ambiente, em um magnetômetro portátil, pertencente à EMBRAPA, desenvolvido no Departamento de Física Pura e Aplicada da Universidade de Dublin, Irlanda, por J. M. D. Coey, et al.<sup>44</sup>, que mede a tensão induzida, num circuito elétrico, quando o momento magnético é variado.

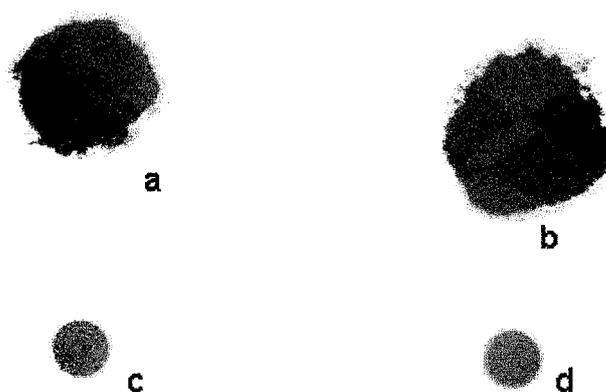
## **CAPÍTULO III**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### III.1 - FERRITAS

#### III.1.1 - Geral

As ferritas de cobalto secas apresentaram uma coloração marrom e após aquecimento esta cor se tornou mais escura. As ferritas de níquel apresentaram uma coloração verde escuro que tornou-se marrom após as calcinações. As pastilhas de ambas as ferritas se apresentaram com coloração cinza.



**FIGURA 10** - Amostras de pós cerâmicos de (a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e das pastilhas de (c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e (d)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

### III.1.2 - Análise por fluorescência de raios X

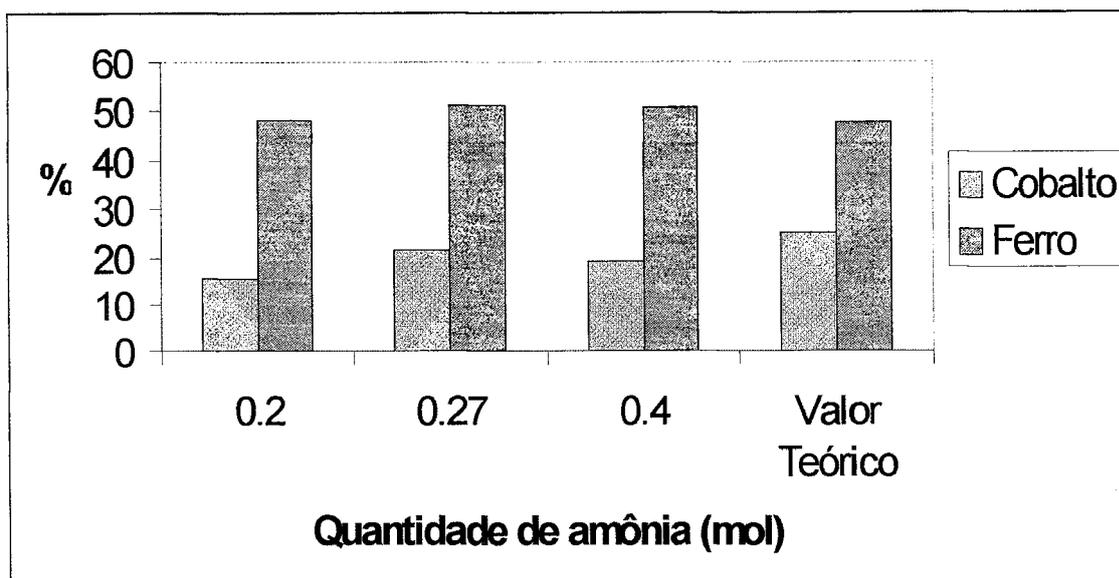
Quando se utiliza a técnica de coprecipitação para a obtenção de ferritas, usando amônia como agente precipitante, é preciso considerar a perda dos íons metálicos necessários para uma precipitação estequiométrica. Vários fatores influenciam o equilíbrio de precipitação de compostos insolúveis, como o pH, temperatura e equilíbrio de complexação. Para determinadas faixas de pH, a amônia forma complexos estáveis com muitos íons metálicos, inclusive  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ .<sup>45</sup> A baixas concentrações de amônia não se verifica a precipitação completa dos íons e a altas concentrações observa-se uma perda significativa de íons devido à formação de complexos amino, alterando a estequiometria desejada. Para garantir a composição estequiométrica das ferritas, foi feito um estudo da quantidade de amônia, onde variou-se sua proporção molar quando adicionada à solução precursora. Foi utilizado 0,14; 0,20; 0,27; 0,40 e 0,54 mol de  $\text{NH}_3$ .

Através de análises feitas por fluorescência de raios X, verificou-se que quando quantidades muito pequenas (0,14 mol) de amônia foram utilizadas para a coprecipitação, o pH atingido não foi suficiente para provocar a precipitação completa das ferritas. Para quantidades maiores foi observado a precipitação completa da ferrita e para valores muito altos de amônia (0,54 mol) observou-se uma perda significativa dos íons de Ni e Co por complexação levando a formação de uma grande quantidade de magnetita.

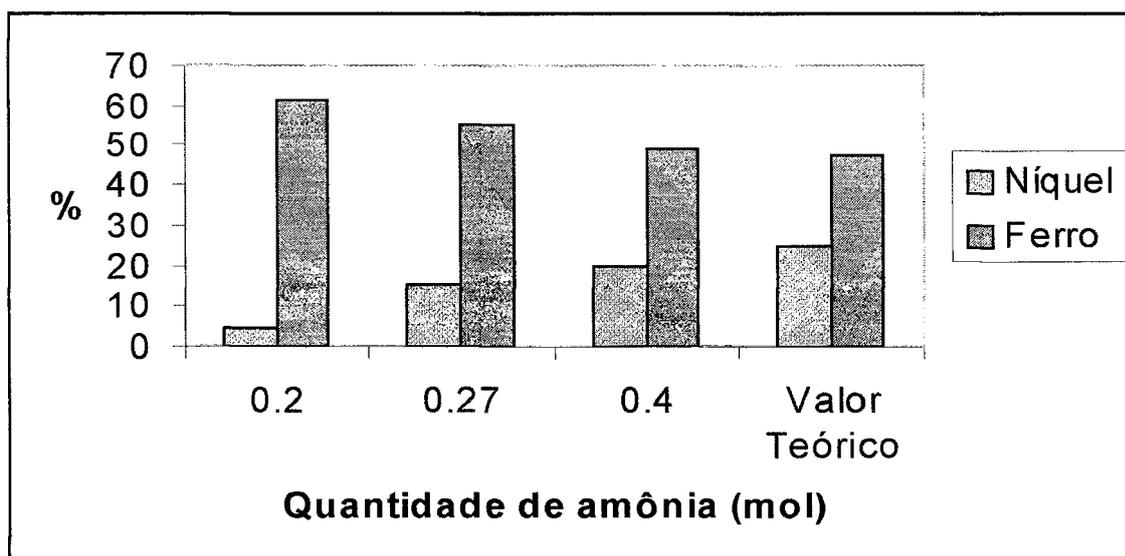
De todas as amostras preparadas, com diferentes quantidades de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , foram escolhidas somente 2 amostras para o estudo. Esta escolha foi baseada nas análises de fluorescência de raios X, que mostraram que apenas estas possuíam percentagens de cobalto ou níquel e ferro adequadas para a formação de ferritas com a estequiometria desejada.

Para as ferritas de cobalto, as amostras preparadas com 0,27 mol de amônia se aproximam mais da estequiometria desejada,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , como pode ser verificado no GRAF. 1.

Para as ferritas de níquel a amostra que apresenta uma estequiometria mais próxima foi aquela onde utilizou-se 0,40 mol de amônia, como pode ser verificado no GRAF. 2.



**GRÁFICO 1** - Comparação da variação estequiométrica das ferritas de cobalto sintetizadas com o valor teórico



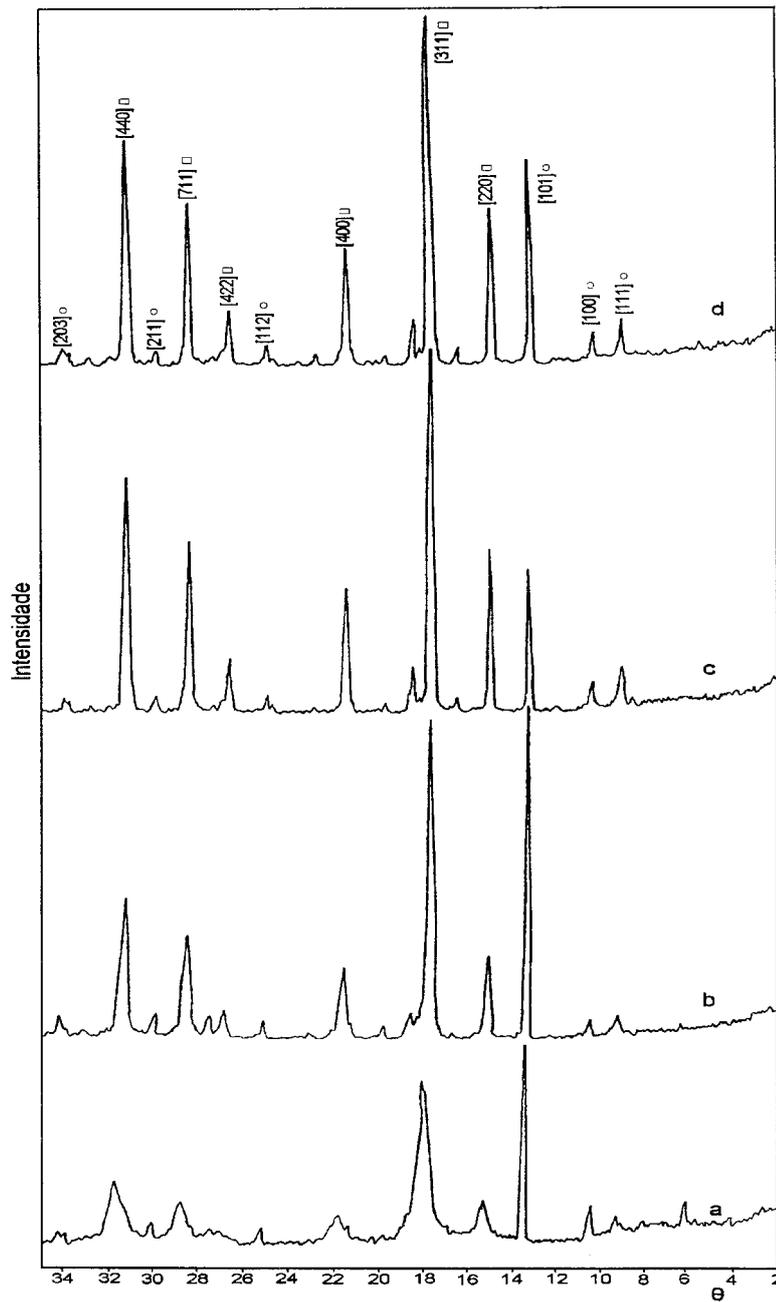
**GRÁFICO 2** - Comparação da variação estequiométrica das ferritas de níquel sintetizadas com o valor teórico

### III.1.3 - Análise por difração de raios X

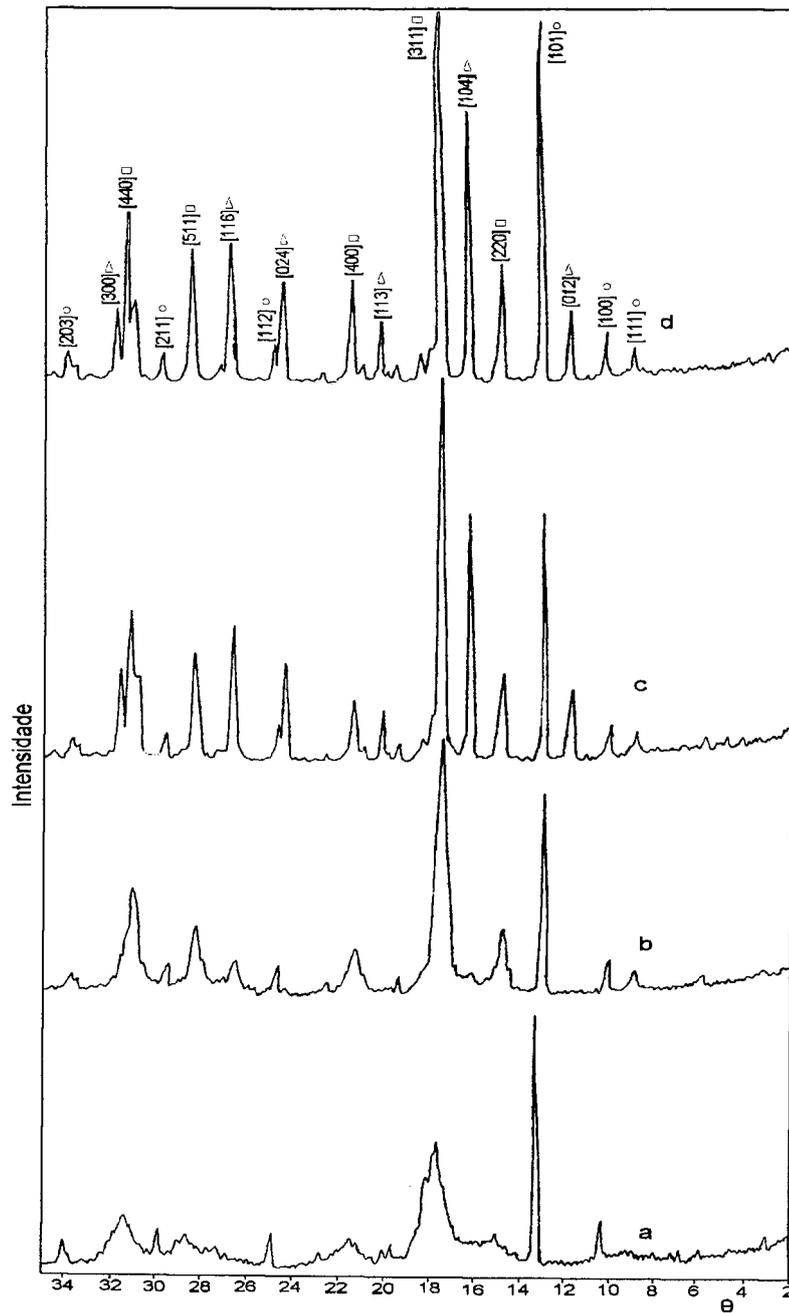
A caracterização das fases das ferritas foi feita por difração de raios X. A FIG. 11 mostra os difratogramas característicos das ferritas de cobalto preparadas por coprecipitação e calcinadas em temperaturas de 250°C, 550°C, 750°C e 950°C. Como pode ser visto, a cristalização da ferrita de cobalto ocorreu em temperatura de calcinação acima de 250°C. O difratograma do pó calcinado mostra picos característicos de um material completamente cristalino. Não se evidencia a formação de fases referentes a impurezas. Pode-se observar um aumento na intensidade dos picos da ferrita com o aumento de temperatura, que é devido ao aumento da cristalinidade e do tamanho das partículas durante o processo. Estes tamanhos foram estimados através dos difratogramas e se encontram na faixa de 17, 37, 94 e 100 nm para as amostras calcinadas nas temperaturas de 250, 550, 750 e 950°C, respectivamente.

A FIG. 12 mostra os difratogramas característicos das ferritas de níquel preparadas por coprecipitação e também calcinadas em temperaturas de 250°C, 550°C, 750°C e 950°C. Como na ferrita de cobalto, a cristalização da ferrita de níquel ocorreu em temperatura de calcinação acima de 250°C. Observa-se que as intensidades dos picos também aumentam com o aumento da temperatura de calcinação. Notamos, porém, o aparecimento de picos característicos de hematita a 750°C. Diante deste fato, podemos afirmar que o precipitado obtido era formado por uma mistura de ferrita de níquel e magnetita, que a alta temperatura se transforma em hematita. Os picos característicos de magnetita e da ferrita de níquel se sobrepõem.

O tamanho dos cristalitos que foram estimados através destes difratogramas variaram de 10 nm para ferrita calcinada a 250<sup>o</sup>C e 25 nm para a calcinada a 550<sup>o</sup>C. Para as temperaturas de 750<sup>o</sup>C e 950<sup>o</sup>C não foi possível estimar o tamanho das partículas devido a presença de hematita que interfere nas medidas.



**FIGURA 11** - Difratomogramas de raios X de amostras de ferrita de cobalto calcinadas a (a) 250°C, (b) 550°C, (c) 750°C, (d) 950°C  
 (□)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (°) padrão de quartzo



**FIGURA 12** - Difratomogramas de raios X de amostras de ferrita de níquel calcinadas  
 a (a) 250°C, (b) 550°C, (c) 750°C, (d) 950°C  
 (◻)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , (O) padrão de quartzo e (△)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

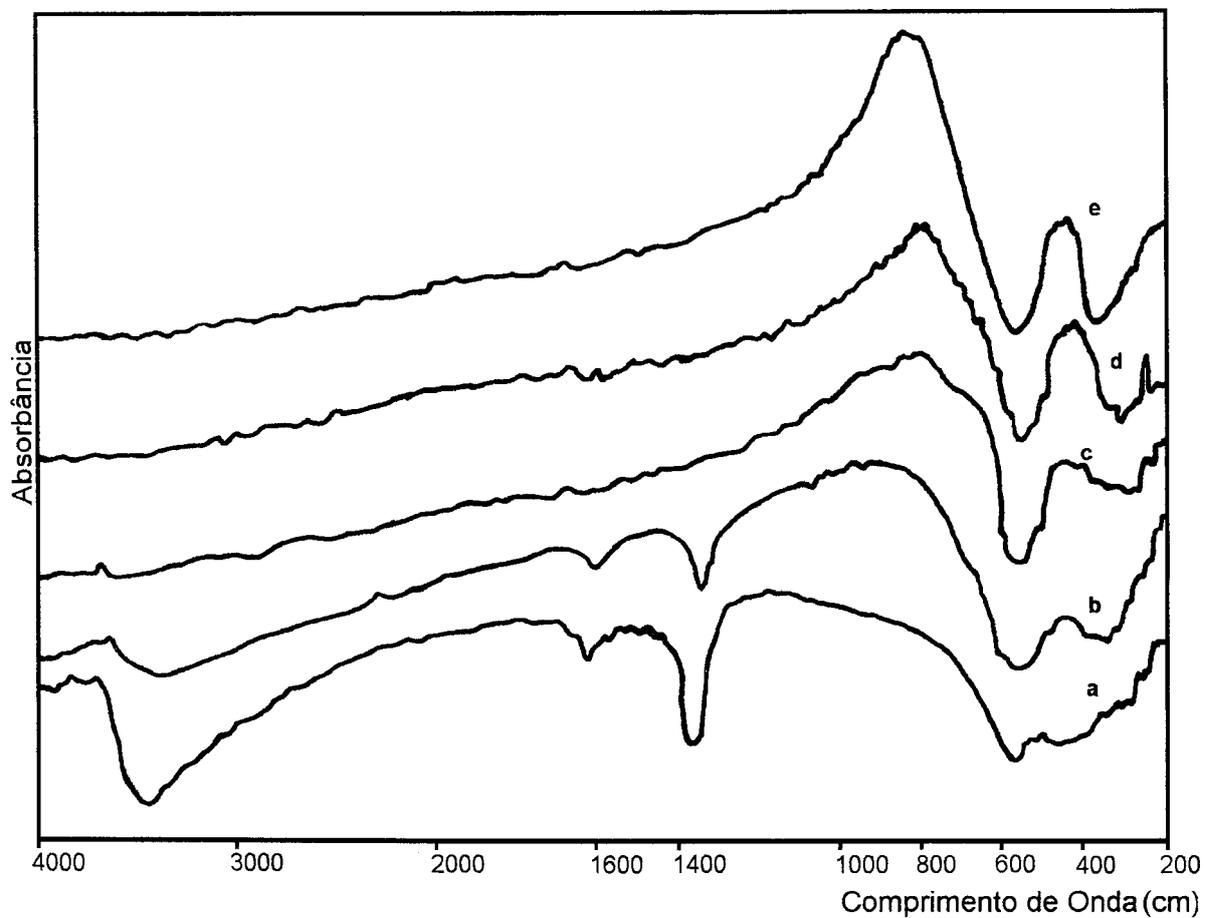
### III.1.3 - Análise por espectroscopia de infravermelho

Waldron<sup>46</sup> estudando o espectro de infravermelho de ferritas designou bandas de altas frequências para o grupo tetraédrico e bandas de baixas frequências para o grupo octaédrico. Para as ferritas de cobalto as bandas de altas frequências se encontram na região de  $575\text{ cm}^{-1}$  e para as bandas de baixas frequências se encontram em  $374\text{ cm}^{-1}$ . Para as ferritas de níquel as bandas de alta e baixa frequências se encontram nas regiões de  $587\text{ cm}^{-1}$  e  $396\text{ cm}^{-1}$ .<sup>20,47</sup>

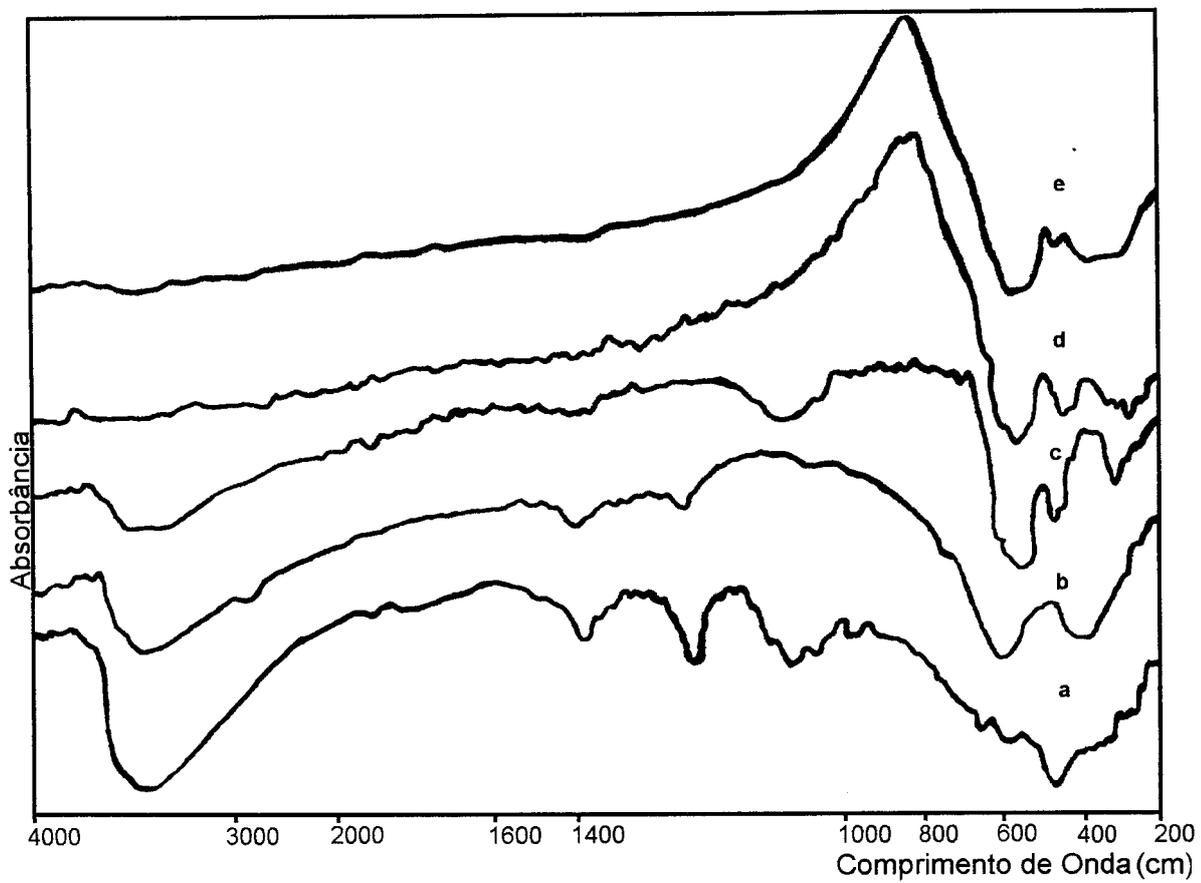
A FIG. 13 mostra a evolução dos espectros vibracionais na região do infravermelho do precipitado com a temperatura de calcinação, para a amostra de ferrita de cobalto feita com 0,27 mol de amônia. As bandas características de vibração ( $3500\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ ) e de deformação ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) da água aparecem de forma bem intensa no espectro a (amostra sem calcinação) e desaparecem no espectro das amostras calcinadas a  $950^{\circ}\text{C}$ , ao mesmo tempo que surgem as bandas característica da ferrita de cobalto ( $580\text{ cm}^{-1}$  e  $370\text{ cm}^{-1}$ ). No espectro a nota-se a presença de nitrato ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ), que desaparece com o aumento da temperatura de calcinação.

A FIG. 14 mostra a evolução dos espectros vibracionais na região do infravermelho do precipitado com a temperatura de calcinação, para as amostras de níquel feitas com 0,40 mol de amônia e calcinadas a várias temperaturas. As bandas características de vibração e de deformação da água aparecem de forma bem intensa no espectro a (amostra sem calcinação) e desaparecem no espectro das amostras calcinadas a  $950^{\circ}\text{C}$ , ao mesmo tempo que surgem as bandas de vibração metal-óxido característica da ferrita de níquel ( $590\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ ). No espectro a nota-se a presença de nitrato ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ), que também desaparece

com o aumento da temperatura de calcinação e uma banda característica de NiO em torno de  $470\text{cm}^{-1}$ . No espectro da amostra calcinada a  $250^{\circ}\text{C}$  temos somente as bandas características da ferrita de níquel. Porém, com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma mudança na localização destas bandas devido a presença da hematita ( $550$ ,  $475$  e  $380\text{cm}^{-1}$ ). Nos espectros c e d podemos identificar somente uma banda característica de hematita, em torno de  $460\text{ cm}^{-1}$ , sendo que as outras duas se misturam com as bandas de vibração características da ferrita de níquel, concordando com a literatura<sup>47</sup>. No espectro e as bandas se alargam devido a densificação do material.



**FIGURA 13** - Espectros de infravermelho de amostras de ferrita de cobalto calcinadas a (a) 80°C, (b) 250°C, (c) 550°C, (d) 750°C e (e) 950°C



**FIGURA 14** - Espectros de infravermelho de amostras de ferrita de níquel calcinadas a (a) 80°C, (b) 250°C, (c) 550°C, (d) 750°C e (e) 950°C

### III.1.4 - Análise de área superficial

A técnica BET, juntamente com a densidade dos pós cerâmicos, possibilitou avaliar a área superficial e a porosidade das ferritas de cobalto para as diferentes temperaturas de calcinação.

A TAB. 2 mostra os valores das propriedades estruturais obtidas pela técnica BET para as amostras de ferritas de cobalto a várias temperaturas de calcinação. A baixas temperaturas de calcinação observa-se áreas superficiais relativamente grandes, o que faz destes materiais apresentarem importantes propriedades catalíticas. Com o aumento da temperatura, observa-se a diminuição da área superficial bem como do volume total dos poros, o que é de se esperar já que está ocorrendo um aumento do tamanho das partículas das ferritas.

**TABELA 2** – Características estruturais das amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  estudadas em várias temperaturas

<b>Ferrita de cobalto</b>	<b>Densidade <math>\text{g/cm}^3</math></b>	<b>Área Superficial Específica <math>(\text{m}^2/\text{g})</math></b>	<b>Volume Total de Poros <math>(10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g})</math></b>
Sem calcinar	1,8	153	104
250°C	1,5	126	138
550°C	3,1	25	58
750°C	4,3	9	17
950°C	4,8	1	1

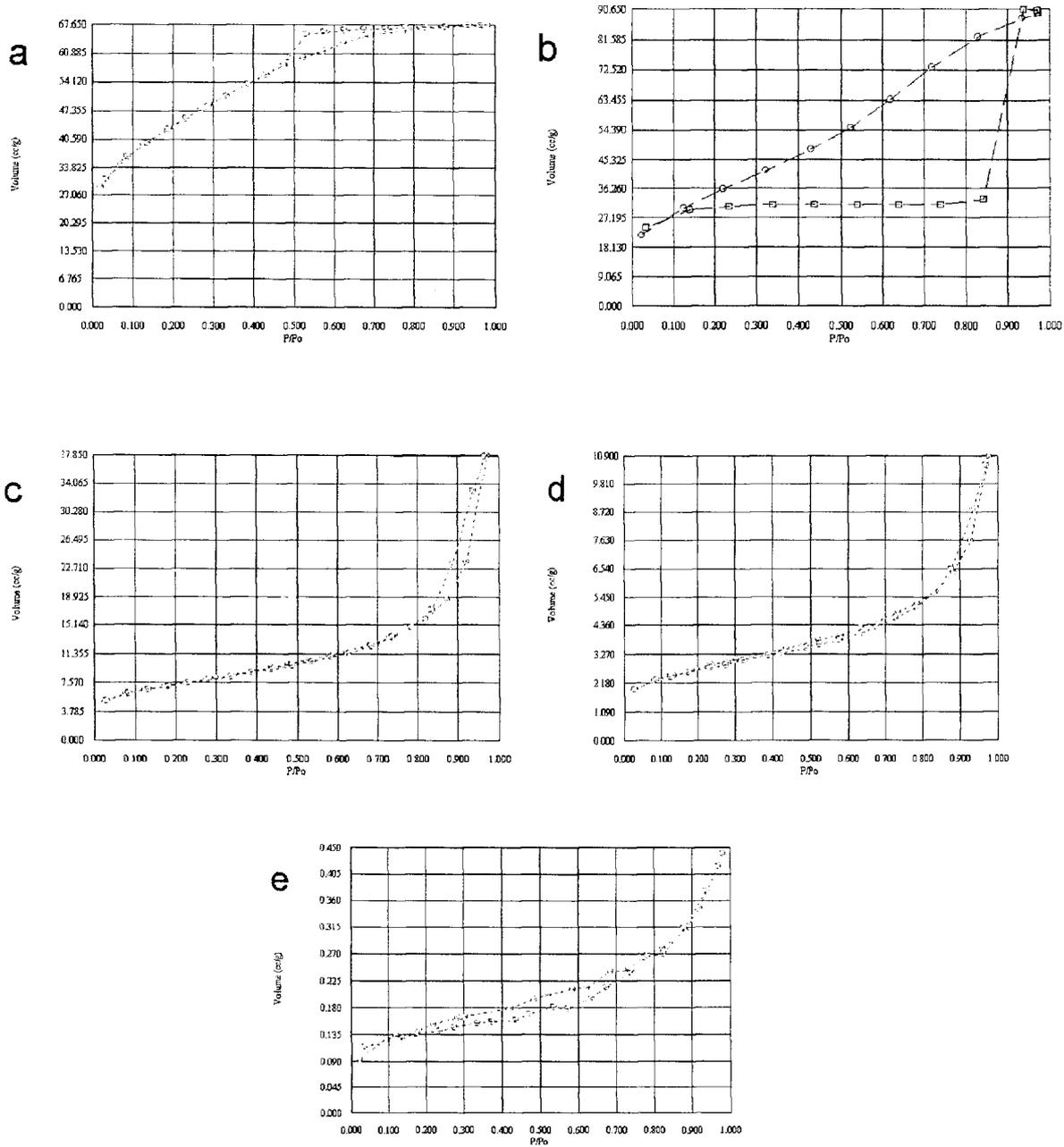
O raio médio dos poros apresenta algumas características importantes para a ferrita de cobalto. Podemos verificar (TAB. 3) que os raios são pequenos a baixa temperatura de calcinação, pois o material ainda está em fase de cristalização. Estes raios aumentam em temperaturas de calcinação por volta de 500°C, quando o material se encontra já cristalizado e diminui para temperaturas maiores devido sua densificação.

**TABELA 3 – Raio médio dos poros da ferrita de cobalto**

<b>Ferrita de cobalto</b>	<b>Raio médio dos poros (Å)</b>
Sem calcinar	14
250°C	22
550°C	46
750°C	35
950°C	27

A área superficial juntamente com a densidade obtidos possibilitaram determinar os tamanhos de partícula do pós cerâmicos produzidos. A estimativa foi feita utilizando a equação 20. Verificamos que as partículas se encontram na faixa de 16, 39, 77 e 625 nm para as amostras calcinadas nas temperaturas de 250, 550, 750 e 950°C. Podemos observar que estes resultados estão em acordo com a estimativa de tamanho de partículas feitas por difração de raios X até a temperatura de 750°C. Para a temperatura de 950°C o material se torna muito densificado, tornando-se difícil uma medida precisa do tamanho da partícula pelo método BET

Quanto à morfologia, a ferrita de cobalto apresentou microporosidade a 250°C, que evoluiu para uma ausência de porosidade a 950°C. A evolução morfológica desta ferrita pode ser observada na FIG. 15.



**FIGURA 15** - Isothermas de adsorção e dessorção de ferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  preparados pelo processo de coprecipitação (a) sem calcinar, (b) calcinada à  $250^\circ\text{C}$ , (c)  $550^\circ\text{C}$ , (d)  $750^\circ\text{C}$  e (e)  $950^\circ\text{C}$

A TAB. 4 mostra os valores das propriedades estruturais obtidas pela técnica BET para as amostras de ferritas de níquel a várias temperaturas de calcinação. A mudança da área superficial com o aumento de temperatura está consistente com o aumento da densidade e a diminuição da porosidade do material.

**TABELA 4** – Características estruturais das amostras de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  estudadas em várias temperaturas

Ferrita de níquel	Densidade $\text{g/cm}^3$	Área Superficial Específica $(\text{m}^2/\text{g})$	Volume Total de Poros $(10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g})$
Sem calcinar	2,9	246	172
250 <sup>o</sup> C	3,3	143	153
550 <sup>o</sup> C	4,2	56	130
750 <sup>o</sup> C	4,6	4	6
950 <sup>o</sup> C	4,9	2	3

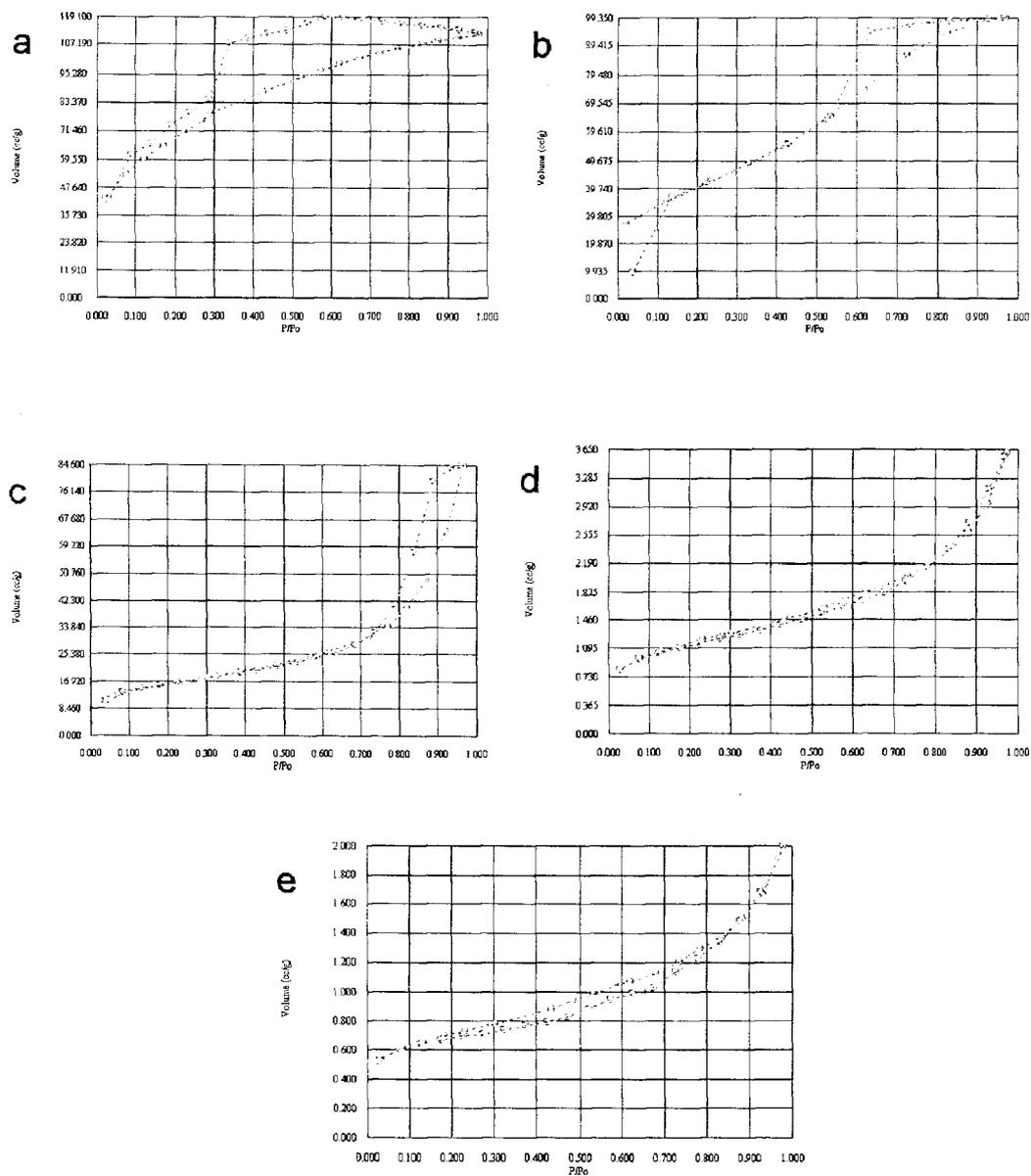
A TAB. 5 mostra o raio médio de poros encontrados na ferrita de níquel com a variação de temperatura e verificamos o mesmo comportamento encontrado para a ferrita de cobalto.

**TABELA 5** – Raio médio dos poros da ferrita de níquel

<b>Ferrita de níquel</b>	<b>Raio médio dos poros (Å)</b>
Sem calcinar	14
250°C	21
550°C	46
750°C	28
950°C	26

O tamanho de partículas encontrados para as ferritas de níquel se encontraram na faixa de 6, 13, 160 e 300 nm para as amostras calcinadas nas temperaturas de 250, 550, 750 e 950°C, porém como estas ferritas se encontram misturadas a magnetita observamos uma diferença no tamanho das partículas em relação às medidas feitas por difração de raios X. Para a temperatura de 750 e 950°C o material se torna muito densificado, tornando-se difícil uma medida precisa do tamanho da partícula pelo método BET.

A similaridade da forma das isotermas das ferritas de níquel com as isotermas de ferritas de cobalto pode ser devido a similaridade da natureza física da superfície e da forma dos poros. A ferrita de níquel (FIG. 16) apresenta as isotermas *a* e *b* características de materiais porosos e em *e* temos um isoterma característico de material não poroso.



**FIGURA 16** - Isothermas de adsorção e dessorção de ferritas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  preparados pelo processo de coprecipitação (a) sem calcinar, (b) calcinada à  $250^\circ\text{C}$ , (c)  $550^\circ\text{C}$ , (d)  $750^\circ\text{C}$  e (e)  $950^\circ\text{C}$

### III.1.5 - Magnetização

A TAB. 6 mostra a evolução magnética das amostras de ferritas de cobalto obtidas por coprecipitação, utilizando 0,27 mol de  $\text{NH}_3$ .

**TABELA 6** - Evolução do momento magnético por unidade de massa ( $\text{Am}^2/\text{Kg}$ ) e da magnetização espontânea ( $\text{A/m}$ ) das ferritas de cobalto tratadas em diferentes temperaturas de calcinação.

Temperaturas	Momento magnético	Magnetização
80°C	20,0	$3,6 \cdot 10^4$
250°C	25,9	$3,8 \cdot 10^4$
550°C	49,7	$1,5 \cdot 10^5$
750°C	54,5	$2,3 \cdot 10^5$
950°C	60,3	$2,9 \cdot 10^5$

Com o aumento da temperatura de calcinação a ferrita de cobalto apresenta um comportamento que condiz com os difratogramas, ou seja, a magnetização acompanha a evolução do tamanho das partículas. O aumento da temperatura de calcinação leva a uma diminuição dos domínios menos favoráveis e uma melhor cristalização, logo, a resultante dos momentos magnéticos alinham-se de forma a aumentar o valor da magnetização total.

A TAB. 7 mostra a evolução magnética das amostras de ferritas de níquel obtidas por coprecipitação, utilizando-se 0,40 mol de  $\text{NH}_3$ . A magnetização aumentou com o aumento da temperatura de calcinação, acompanhando o aumento do tamanho de partículas, verificado por difratometria de raios X. Em  $550^\circ\text{C}$  o material apresenta uma magnetização maior devido a contribuição da magnetita que se formou junto a ferrita. A partir de  $750^\circ\text{C}$  ocorreu uma diminuição da magnetização devido a transformação da magnetita em hematita. Este fato está de acordo com a literatura<sup>48</sup>.

**TABELA 7** - Evolução do momento magnético por unidade de massa ( $\text{Am}^2/\text{Kg}$ ) e da magnetização espontânea ( $\text{A/m}$ ) das ferritas de níquel tratadas em diferentes temperaturas de calcinação.

Temperaturas	Momento magnético	Magnetização
80°C	5,9	$1,7 \cdot 10^4$
250°C	13,8	$4,5 \cdot 10^4$
550°C	31,8	$1,3 \cdot 10^5$
750°C	22,2	$1,0 \cdot 10^5$
950°C	25,9	$1,2 \cdot 10^5$

### III.1.6 – Pastilhas sinterizadas

Na TAB. 8 são apresentados os resultados de densidade a verde e depois de sinterizadas a 1000<sup>0</sup>C das pastilhas das ferritas de cobalto e de níquel

**TABELA 8** -- Densidades e magnetização das pastilhas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinterizadas.

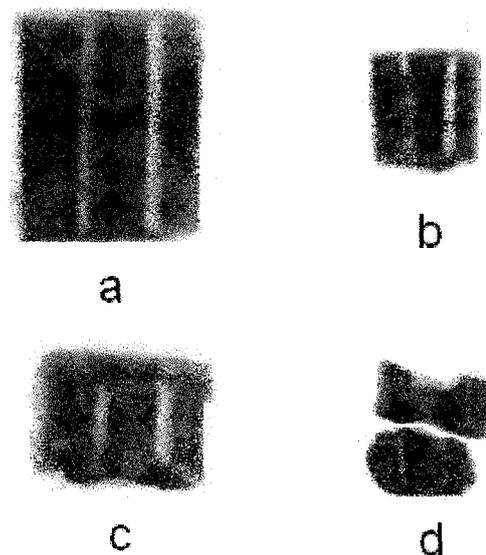
Amostras	Densidade a verde (% da teórica)	Densidade após sinterização (% da teórica)	Magnetização (A/m)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	67	92	2,2.10 <sup>5</sup>
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60	99	1,6.10 <sup>5</sup>

Verificamos que a magnetização destas pastilhas se encontram menores que os pós calcinados a 950<sup>0</sup>C, que é devido ao material estar compactado, o que torna mais difícil o movimento das paredes dos domínios.

## III.2 – COMPÓSITOS

### III.1.1 - Geral

Os compósitos após secagem, apresentaram forma e tamanho definidos pelo molde utilizado, sem heterogeneidades macroscópicas. O compósito de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  apresentou uma coloração esverdeada e após densificados esta coloração se tornou marrom e o material apresentou contração no seu volume inicial. O compósito de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  apresentou uma coloração marrom clara e após densificado esta coloração se tornou marrom escuro e o material apresentou contração no seu volume inicial.



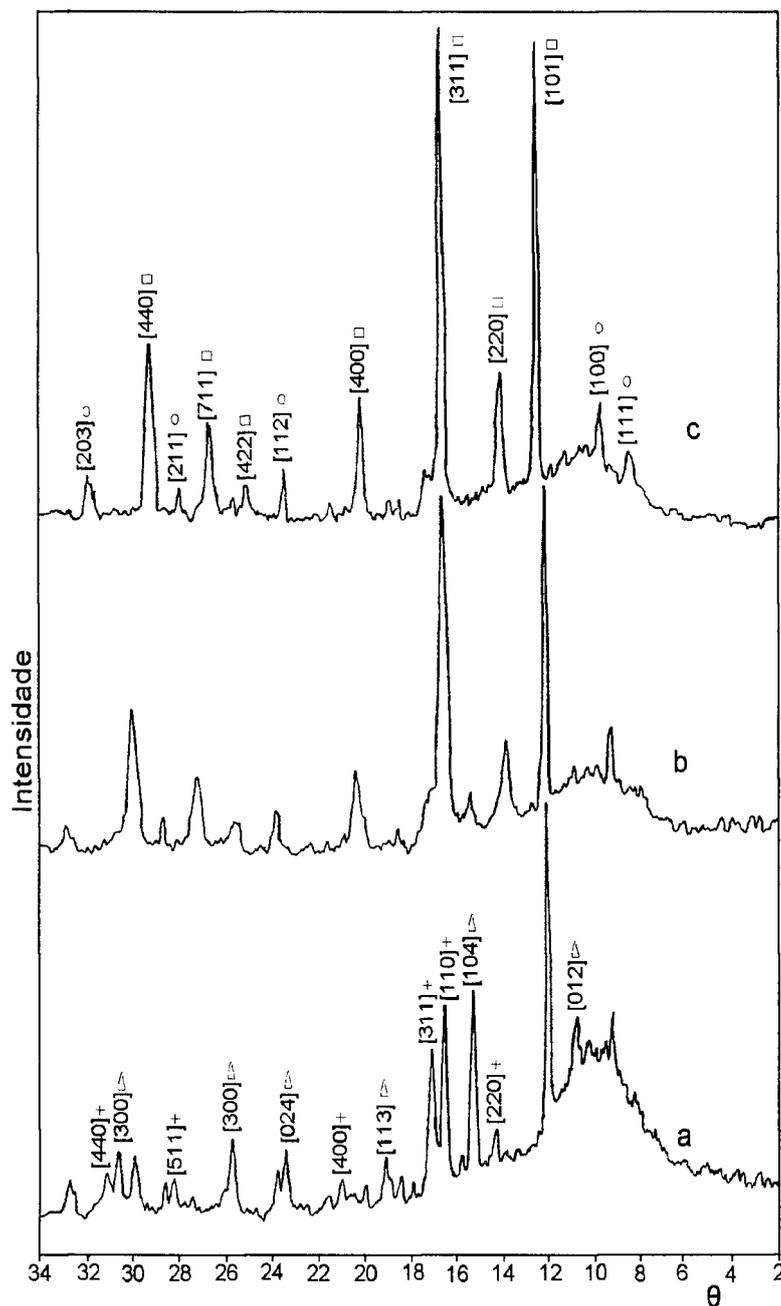
**FIGURA 17** - Amostras de compósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  a (a)  $110^\circ\text{C}$  e (b)  $1000^\circ\text{C}$ ;  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (c)  $110^\circ\text{C}$  e (d)  $1000^\circ\text{C}$

### III.2.2 - Análise por difração de raios X

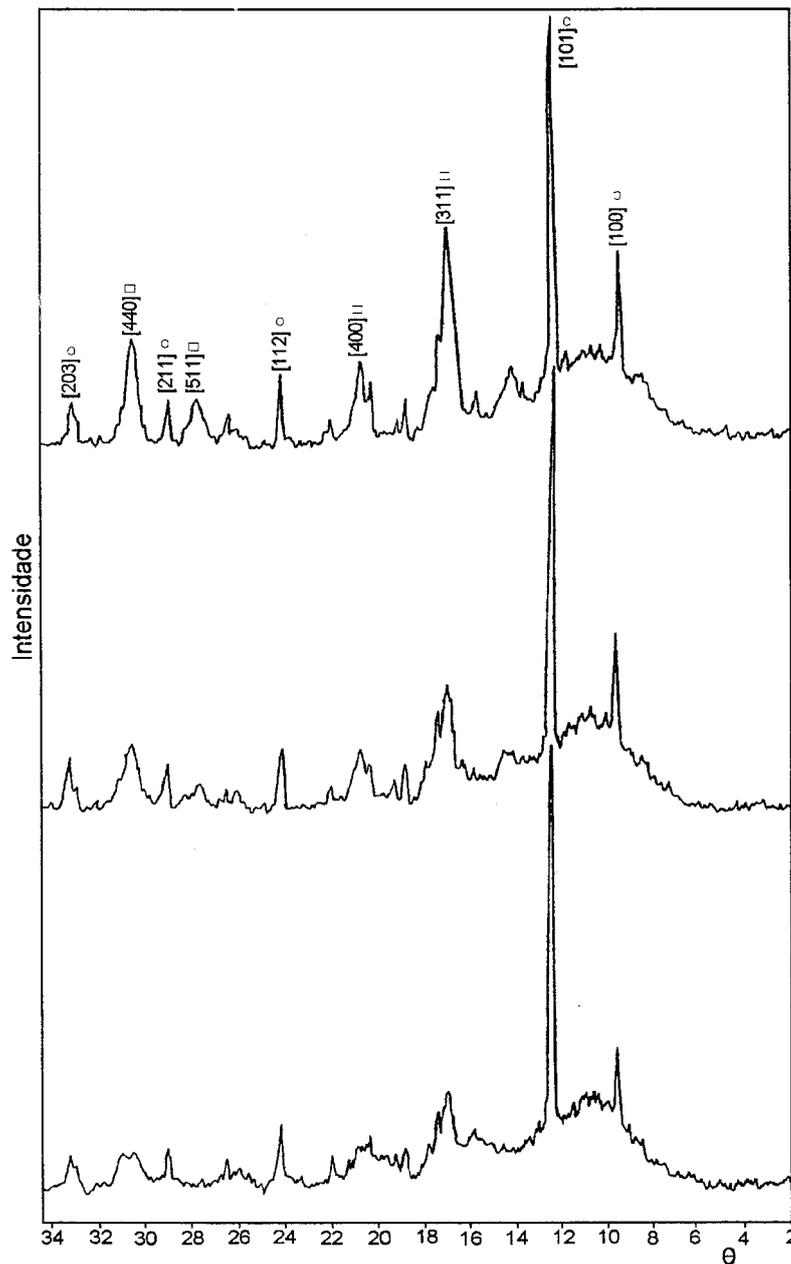
A FIG. 18 apresenta os difratogramas dos compósitos de ferritas de cobalto tratados termicamente a 500°C, 800°C e 1000°C. Amostras de compósitos tratadas a 110°C se mostram totalmente amorfas. A 500°C verifica-se a formação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e a temperaturas superiores a 800°C evidencia-se a formação de partículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dispersas em matriz amorfa. Os tamanhos de partícula foram estimados através dos difratogramas e se encontram na faixa de 31 e 46 nm para as amostras densificadas nas temperaturas de 800 e 1000°C, respectivamente. Nota-se que ocorre um aumento do tamanho acompanhando o comportamento das intensidades dos picos nos difratogramas.

Os compósitos dopados com ferrita de níquel foram tratados termicamente a 400°C, 500°C e 1000°C, evidenciando a formação de partículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dispersas em matriz amorfa a 400°C (FIG. 19). Com o aumento da temperatura de densificação para 1000°C foi verificado apenas o crescimento e cristalização destas partículas dispersas ainda em matriz amorfa. Os tamanhos destas partículas foram também estimados, se encontrando na faixa de 17, 24 e 22 nm para as amostras densificadas nas temperaturas de 400, 500 e 1000°C, respectivamente.

As partículas de ferritas dispersas na matriz de sílica se mostraram bem menores do que aquelas obtidas por coprecipitação, mesmo quando densificadas a altas temperaturas. Os compósitos apresentam difratogramas idênticos aos dos pós cerâmicos puros de ferritas de cobalto preparados por coprecipitação mais uma parte amorfa referente a matriz de sílica. No caso do compósito dopado com ferrita de níquel, não observamos a formação da hematita.



**FIGURA 18** - Difratomogramas de compósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  preparados pelo processo sol-gel e densificados a (a)  $500^\circ\text{C}$ , (b)  $800^\circ\text{C}$  e (c)  $1000^\circ\text{C}$ ; ( $\square$ )  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (+)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (O) padrão de quartzo e ( $\Delta$ )  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



**FIGURA 19** - Difractogramas de compostos de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> preparados pelo processo sol-gel, densificados a (a) 400°C, (b) 500°C e (c) 1000°C; (□) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (O) padrão de quartzo

### III.2.3 - BET

A TAB.9 mostra os valores de área superficial e porosidade obtidas pela técnica BET para os compósitos dopados com ferrita de cobalto a 800°C e 1000°C. Verificamos que ao aumentarmos a temperatura de densificação ocorre uma diminuição da área superficial e uma pequena variação no raio dos poros (TAB. 10), porém não é tão acentuada como para a ferrita pura.

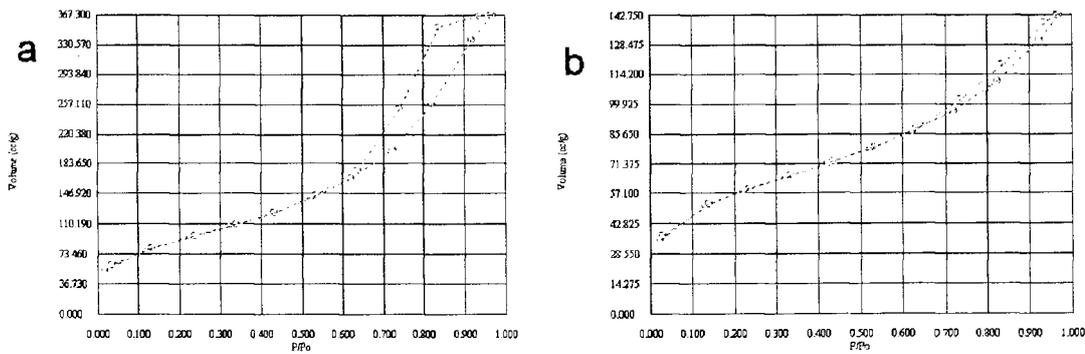
**TABELA 9** – Características estruturais das amostras de cobalto estudadas em várias temperaturas

<b>Compósito de ferrita de cobalto</b>	<b>Densidade g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Área Superficial Específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume Total de Poros (10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g)</b>
800°C	2,5	322	566
1000°C	2,7	195	219

**TABELA 10** – Raio médio dos poros do compósito dopado com ferrita de cobalto

Compósito de ferrita de cobalto	Raio médio dos poros (Å)
800°C	35
1000°C	23

As isotermas das amostras dos compósitos de cobalto densificados a 800°C e a 1000°C (FIG. 20) são característicos de materiais com microporosidade.



**FIGURA 20** - Isotermas de adsorção e dessorção de compósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  preparados pelo processo sol-gel, densificados a (a) 800°C e (b) 1000°C.

A TAB. 11 mostra os valores de área superficial e porosidade obtidas pela técnica BET para os compósitos dopados com ferrita de níquel a várias temperaturas de densificação. Verifica-se que com o aumento de temperatura a área superficial diminui, e de 500°C para 1000°C ocorre uma queda significativa da área superficial devido ao processo de densificação, como é de se esperar. Mesmo assim, o compósito mostra-se altamente poroso quando comparado com a ferrita.

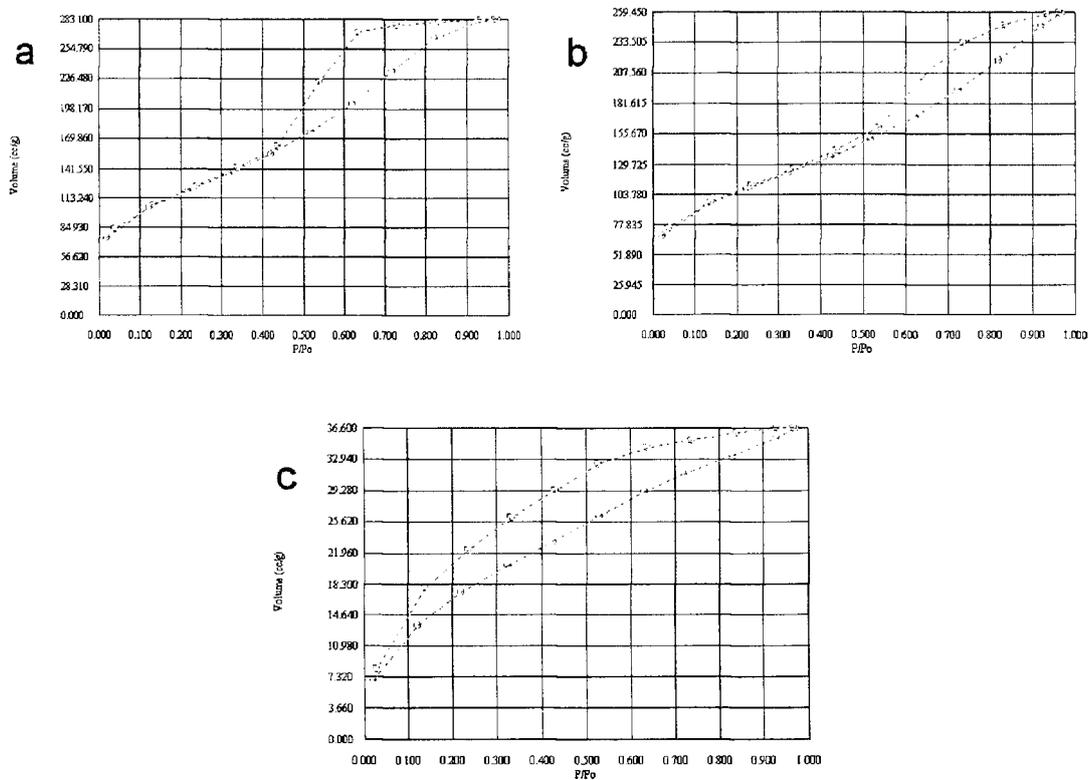
**TABELA 11** – Características estruturais das amostras de níquel estudadas em várias temperaturas

<b>Compósito de ferrita de níquel</b>	<b>Densidade g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Área Superficial Específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume Total de Poros (10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g)</b>
400°C	1,3	411	437
500°C	2,0	346	399
1000°C	4,0	64	56

**TABELA 12** – Raio dos poros do compósito dopado com ferrita de níquel

<b>Compósito de ferrita de níquel</b>	<b>Raio médio dos poros (Å)</b>
400°C	21
500°C	22
1000°C	17

Quanto à morfologia, o compósito de níquel apresentou isoterma característicos de materiais porosos (FIG. 21).



**FIGURA 21** - Isothermas de adsorção e dessorção de compósitos de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  preparados pelo processo sol-gel, densificados a (a)  $400^\circ\text{C}$ , (b)  $500^\circ\text{C}$  e (c)  $1000^\circ\text{C}$

### III.2.4 - Magnetização

As medidas de magnetização dos compósitos de cobalto e compósitos de níquel foram de  $6,8 \cdot 10^4$  e  $5,1 \cdot 10^4$  A/m, respectivamente, para as amostras densificadas à temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ . Nestas medidas foram consideradas a quantidade de ferrita contida em cada amostra. O material densificado a temperaturas menores de  $1000^\circ\text{C}$  não se apresentaram magnéticas, devido ao tamanho das partículas dispersas serem muito pequenas. Segundo a literatura,<sup>27</sup> partículas na faixa de tamanho de 15 nm apresentam caráter superparamagnético.

## **CONCLUSÕES**

Com este trabalho mostramos a possibilidade de se obter pós cerâmicos de ferritas de cobalto e ferritas de níquel pelo processo de coprecipitação. Mostramos também a possibilidade de preparação de compósitos, formados por partículas de ferritas dispersas em matriz amorfa de sílica, pelo processo sol-gel.

Os pós cerâmicos de ferritas de cobalto se mostraram ultrafinos, puros e cristalinos a temperaturas superiores a 250°C. Com a evolução da temperatura de tratamento térmico foi observado o aumento da cristalinidade e tamanho de partículas, acompanhados pelo aumento da magnetização, que a 950°C foi de  $2,9 \cdot 10^5$  A/m. Como era de se esperar, observou-se também a diminuição da porosidade acompanhada pela densificação do material.

Os pós cerâmicos de ferritas de níquel tiveram um comportamento bastante similar ao da ferrita de cobalto. Porém, juntamente com a fase de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  formou-se uma fase relativa a magnetita, que a altas temperaturas se transformou em hematita. Devido aos efeitos desta transformação, observamos um comportamento diferente na magnetização, que aumentou até 550°C e se reduziu com o surgimento da hematita. A temperatura de calcinação de 950°C observamos uma magnetização de  $1,2 \cdot 10^5$  A/m, que é contribuição somente da ferrita de níquel. A formação de magnetita pode também ser observado nos difratogramas e espectros de infravermelho.

Foi feito também um estudo prévio da temperatura de sinterização para os pós de ferritas compactados e observamos que para pastilhas de ferrita de níquel sinterizadas a 1000°C por três horas a densificação ficou bem próxima da teórica (99%). O mesmo não ocorreu com as pastilhas de ferrita de cobalto, que chegaram a 92% da densidade teórica.

Pelo processo sol-gel foi possível obter ferritas de alto grau de homogeneidade, livre de impurezas, o que não se observa na obtenção de ferritas de níquel pelo processo de coprecipitação.

Os compósitos obtidos foram formados por partículas nanométricas de ferrita dispersas em uma matriz de sílica. A formação da ferrita de cobalto na matriz de sílica se deu a temperatura de densificação de 800°C e a ferrita de níquel se formou em temperatura de densificação de 400°C. Somente a 1000°C estes materiais começaram a mostrar um caráter magnético, com magnetização igual a  $6,8 \cdot 10^4$  e  $5,1 \cdot 10^4$  A/m, para os compósitos  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , respectivamente. Estas medidas de magnetização se apresentam bem menores que para as ferritas puras e é devido ao tamanho das partículas muito pequenos. Apesar de ter sido densificado a altas temperaturas, os compósitos, tanto de ferrita de cobalto como de ferrita de níquel, apresentam alta porosidade e área superficial quando comparado com as ferritas obtidas, o que os torna materiais interessantes para a área de catálise.

## PROPOSIÇÕES

Finalizando, deixamos aqui algumas sugestões de continuidade deste trabalho, para melhor esclarecimento das propriedades dos materiais obtidos:

- Estudos mais apurados sobre a sinterização das pastilhas das ferritas, com o objetivo de determinar as menores temperaturas e tempos possíveis para obtenção de materiais compactados satisfatórios.
- Variação da concentração de ferritas na matriz de sílica e estudo do comportamento das propriedades magnéticas dos compósitos obtidos.
- Estudos mais apurados de magnetização, para obtenção de outros parâmetros de magnetização como campo coersivo e permeabilidade magnética das ferritas e dos compósitos.
- Estudos catalíticos nas ferritas e nos compósitos de cobalto e níquel, para verificação do potencial catalítico destes materiais.
- Análise nos pós cerâmicos e nos compósitos por microscopia ótica, microscopia de força atômica e aniquilação de pósitrons para obtenção de informações complementares sobre a microestruturas destes materiais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 1 - REZENDE, S. M. *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*. Recife, 1996.
- 2 - SNELLING, E. C., GILES A. D. *Ferrites for Inductors and Transformers*, 2<sup>a</sup>. ed. NY, 1986.
- 3 - SNELLING, E. C. *Ferrites lineat aplicacions*. IEEE Spectrum, v. 12, p. 42, January, 1972.
- 4 - WEST, A. R. *Solid state chemistry and it applications*. Wiley sons, N.Y., 1984.
- 5 - CALLISTER, W. D. *Materials science and engeneering: na introduction*. 4<sup>a</sup> ed., John Wiley and Sons, N.Y., 1996.
- 6 - HALLIDAY & RESNICK. *Fundamentos de Física*. 4<sup>a</sup> ed., v. 2
- 7 - REYNOLDS III, T. G. Ferrite magnetic ceramic. In BUCHANAN, R. C. *Ceramics Materials for electronics*. Marcel Dekker, Inc., N.Y.
- 8 - KINGERY, W. D. et al. *Introdution to Ceramics*. 2<sup>a</sup> ed. John Wiley and Sons, N.Y., 1975.
- 9 - STOPPELS, D. *Developments in soft magnetic power ferrites*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 160, n. 27, p. 214-8, 1993.

- 10 - ISHINO, K., NARUMIYA, Y. *Development of Magnetic Ferrites: Control and Application of Losses*. Ceramic Bulletin, v. 66, n. 10, 1987.
- 11 - BROCKMAN, F. G. *Development of ferrites and other ferromagnetic oxide ceramics*. Am. Cer. Soc. Bull., v.56, n. 2, p. 216-8, 1977.
- 12 - RAJARAM, R. R., SERMON, P. A. *Adsorption and catalytic properties of  $Co_xFe_{3-x}O_4$  spinels*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., v. 81, p.2577-91. 1985.
- 13 - HASSAN, E. A., ABD EL-SALAAM, K. M., SAID, A. A., ABD EL-WAHAB, M.M. *Structure and electronic effects of cobalt ferrites,  $Co_xFe_{3-x}O_4$  on catalytic decomposition of isopropyl alcohol*. Collect. Czech. Chem. Commun. v. 59, p. 1939-49, 1994.
- 14 - TAMURA, H. and MATIJEVIC, E. *Precipitation of Cobalt Ferrites*. Journal of Colloid and Interface Science. v. 90(1), 1982.
- 15 - KOMARNENI, S., FREGEAU, E., BREVAL, E., ROY, R. *Hydrothermal preparation of ultrafine ferrites and their sintering*. J. Am. Ceram. Soc. v. 71, n. 1, p. C26 - C28, 1988.
- 16 - KOMARNENI, S.; ELIZABETA, F.; J. Amer. Ceram. Soc. 71(1988)C26.
- 17 - HANEDA, K. and MORRISH, A.H. *Noncollinear magnetic structure of  $CoFe_2O_4$  small particles*. J. Appl. Phys.; v. 63 (8); 1988
- 18 - LEE, T.D., KIM, E. C. AND PARK, S. J. *Mossbauer study on the distribution change and charge conversion of cations in  $CoFe_2O_4$* . Journal of Materials Science Letters; v. 12; 361-362; 1993.
- 19 - MALATS I RIERA, A., POURROY, G. POIX, P. *Magnetic properties of a new metal-ferrite composite*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 125, p. 125-28, 1993.
- 20 - HEMEDA, O. M., AMER, M. A.  *$^{57}Fe$  Mossbauer and infrared studies of the system  $Co_{1-x}Cd_xFe_2O_4$* . Hyperfine Interactions, v. 96, p. 99-109, 1995.

- 21 – HANEDA, K. and MORRISH, A.H. *Magnetic structure of small NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles*. J. Appl. Phys.; v. 52 (3); 1981.
- 22- RAO, V. S., RAJENDRAN, S., MAITI, H. S. *Thermal transformations of iron(III)-nickel(III) mixed oxide gels*. Journal of Materials Science. v. 19, p. 3593-3601, 1984.
- 23 – SUI, Y. XU, D. P., ZHENG, F. L. SU, W. H. *Electron spin resonance study NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosolids compacted under high pressure*. J. Appl. Phys. v. 80 (3), 1996.
- 24 – MUSIC, S., POPOVIC, S., DALIPI, S. *Formation of oxide phases in the system Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –NiO*. Journal of Materials Science. v. 28, p. 1793-1798, 1993.
- 25 – RIBEIRO, F. L., JANASI, S. R., JAFELICCI, M. *Síntese e caracterização de ferritas*. Anais do 41<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, 1994.
- 26 – MCGARVEY, G. B. OWEN, D. G. *Control of the morphology and surface properties of nickel ferrite*. Journal of Materials Science. v. 33, p. 35-40, 1998.
- 27 - CHATTERJEE, A., PRADHAN, S. K., DAS, D., CHAKRAVORTY, D. *Synthesis of nanocrystalline nickel-zinc ferrite by the sol-gel method*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 27, p. 214-18, 1993.
- 28 - CHATTERJEE, A., DAS, D., CHAKRAVORTY, D. *Mossbauer spectra of nanocrystalline Fe and Fe-Cr particles in sol-gel-derived SiO<sub>2</sub> glass*. Appl. Phys. Lett. v. 57, n. 13, 1990.
- 29 - VIART, N., NIZHANSKY, D., REHSPRINGER, J. *Magnetic study of silica/iron oxide nanocomposites synthesized by a sol-gel method*. 7th International conference on ferrites Bordeaux, France, 1996.
- 30 - LIOU, S. H., CHIEN, C. L. *Granular metal films as recording media*. Appl. Phys. Lett. v. 52, n. 6, 1988.

- 31 - MOHALLEM, N. D. S. *Preparação de pós cerâmicos pelo processo hidrotermal*. Anais do 36<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, 1989.
- 32 - DAWSON, W. J.; *Hidrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders*; Ceramic Bulletin; Vol. 67 (10); 1988.
- 33 - TSENG, T. Y., LIN, T. C. J. *Mater. Sci. Lett.* V.8, p.261-2, 1989.
- 34 - RIBBY, E. B., KEHR, W. D., MELDRUM, C.B. *Preparation of coprecipitated NiZn ferrite*. IEEE Transactions on Magnetics, v. MAG-20, n. 5, p. 1506-7, 1984.
- 35 - VAN VLACK. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1983.
- 36 - MOHALLEM, N. D. S., SANTOS, D. I., AEGERTER, M. A. *Fabricação de sílica vítrea pelo método sol-gel*. Cerâmica, v.32, n. 197, p.109-16, 1986.
- 37 - HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., *O processo sol-gel: uma visão físico-química*. Química Nova, v. 18, n.2, 1995.
- 38 - BRINKER, C. J. & SCHERER, G. W. *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press Inc., 1990.
- 39 - HENCH, L. *Chemical processing of advanced materials.*, John Wiley and Sons, N.Y., 1992.
- 40 - CULLITY, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. 2<sup>a</sup> ed. Addison, California, 1978.
- 41 - SMITH, A. L. *Applied infrared spectroscopy*. 1<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, N.Y., 1979.
- 42 - LOWELL, S., SHIELDS, J. E. *Power surface area and porosity*. 2<sup>a</sup> ed., John Wiley, N. Y., 1984.

- 43 – BRUANAUER, S., EMMET, P., TELLER, E. J. *Amer. Chem.*, v. 60, p.309, 1938.
- 44 – COEY, J. M. D., FABRIS, J. D. *Revista de Física Aplicada e instrumentação*. V. 7, p. 25-30, 1992.
- 45 - VOGEL, A. I. *Química analítica qualitativa*. Mestre Jou, SP., 1981.
- 46 - WALDRON, R.D. *Infrared Spectra of Ferrites*. *Physical Review*, v. 99, n.6, 1955.
- 47 - JOSYULU, O. S., SOBHANADRI, J. *The Far-Infrared Spectra of Some Mixed Cobalt Zinc Ferrites*. *Phys. Stat. Sol.*, v. 65, 1981.
- 48 - PASSOS, A.C., SILVA, A.C.L., VALENTE, G. C., MOHALLEM, N.D.S. *Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica* (1995)774.