



COMPROMETIDA COM A PROMOÇÃO DO DESENVOLVIMENTO  
DA ENGENHARIA E DAS CIÊNCIAS MECÂNICAS

**VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING**  
**18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil**  
**August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil**

## **ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FERRITAS Ni-Zn PREPARADAS PELO MÉTODO PECHINI**

A. N. Simões<sup>1</sup>, [alluskynha@hotmail.com](mailto:alluskynha@hotmail.com)  
M. C. Silva<sup>1</sup>, [lelinhatjg@hotmail.com](mailto:lelinhatjg@hotmail.com)  
L. S. Neiva<sup>1</sup>, [lsoutoneiva@yahoo.com.br](mailto:lsoutoneiva@yahoo.com.br)  
L. Gama<sup>1</sup>, [lucianna@dema.ufcg.edu.br](mailto:lucianna@dema.ufcg.edu.br)

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, 58.109-970, Bodocongó, Campina Grande – PB.

**Resumo:** A ferrita Ni-Zn é uma das ferritas do tipo espinélio mais estudadas científica e tecnologicamente, principalmente devido às suas aplicações na indústria eletroeletrônica como dispositivo magnético de alta resistividade. Neste contexto, apresentamos a síntese de ferritas Ni-Zn pelo método dos precursores poliméricos, que por sua vez permite o controle estequiométrico, uniformidade e reprodutibilidade das amostras. Neste método as resinas poliméricas com cátions metálicos distribuídos foram pirolisadas a 400°C/1h eliminando parte da matéria orgânica. Depois, os pós foram calcinados as temperaturas de 700°C/1h e 800°C/1h a taxas de aquecimento de 10°C/min. Caracterizações por DRX, MEV, BET e medidas magnéticas foram realizadas para análise dos pós. A análise de difração de raios-X das amostras, mostrou picos de Ni-Zn no padrão estrutural cúbica do espinélio sem segunda fase. O tamanho de cristalito das amostras variou entre 10,5 – 30,8 nm. O MEV mostrou aglomerados macios e homogêneos. Por BET foram determinados o tamanho de partícula que ficou entre 43,1 nm e 73 nm. A amostra calcinada a 700°C foi a que resultou nas melhores características magnéticas. Com isso, podemos concluir que o método Pechini favorece a obtenção de pós cristalinos e nanométricos.

**Palavras-chave:** Método Pechini, ferritas Ni-Zn, propriedade magnéticas

### **1. INTRODUÇÃO**

Ferritas são materiais cerâmicos compostos por uma mistura de óxidos metálicos, que apresentam propriedades magnéticas muito úteis para a indústria de materiais eletrônicos de alta tecnologia (Rane, 1999). Estes materiais vêm sendo estudados desde a década de 30 do século passado, quando pesquisadores japoneses Kato e Takey (1932) mostraram as vantagens das ferritas na substituição do ferro puro em núcleos de transformadores.

A estrutura das ferritas a classifica em quatro grupos: espinélio, hexagonal, granada e ortoferritas (Colleu et. al., 1963), esse último como subdivisão da granada. Essas são classificadas quanto ao seu desempenho magnético em: moles, duras e ferritas de microondas.

As ferritas com estrutura espinélio apresentam como componentes secundários metais de transição bivalentes ou trivalentes e fórmula geral  $MFe_2O_4$ , onde M pode ser íons bivalentes como Mn, Ni, Co, Zn, Fe, Mg, e Cu. Essas ferritas cristalizam com 8 átomos por célula unitária, sendo ferrimagnéticas (ASM, 1991). A estrutura oferece muitas possíveis combinações de cátions que poderão balancear as cargas  $-8$  dos íons de oxigênio. As mais importantes são as (+2, +3) ferro-espinélios, em que o  $Fe_2O_3$  é o maior componente.

As propriedades magnéticas das ferritas estão relacionadas com os elétrons da camada incompleta dos íons de metal de transição. Nessas camadas, os números quânticos orbitais e de spin dos elétrons desemparelhados se combinam com os momentos magnéticos dos demais elétrons. A soma desses momentos dará o momento magnético do átomo (Lee, 1991; Halliday, 1984). As propriedades magnéticas e elétricas das ferritas Ni-Zn permitem um amplo campo de aplicações deste tipo de material em componentes elétricos e eletrônicos, tais como em núcleos de transformadores, cabeçotes de gravação de fitas magnéticas, isoladores, circuladores e outros dispositivos que operam em alta frequência. A literatura também aponta a possibilidade da aplicação deste tipo de ferrita como transdutores magnetoelásticos para a medição de forças e de tensões de compressão (Bienkowski et. al., 1985).

Com o intuito de minimizar as dificuldades apresentadas pelo método de mistura de óxidos, diversos métodos químicos de síntese (Shi et. al., 2000; Costa et. al., 2002) têm sido utilizados em escala de laboratório para a obtenção de ferritas visando, principalmente, o controle da microestrutura e das propriedades magnéticas e elétricas por meio do controle das características dos pós (pureza, homogeneidade química, forma e tamanho médio das partículas). Entre os vários métodos de síntese, a síntese pelo método Pechini tem se destacado como um método alternativo e bastante promissor para a preparação de pós nanométricos de ferritas Ni-Zn. O método Pechini, também conhecido como

método dos complexos poliméricos, é utilizado na obtenção de pós cerâmicos por síntese química. O processo foi originalmente desenvolvido por Pechini, com o intuito de desenvolver pós de óxidos multicomponentes, materiais dielétricos com estequiometria controlada, o que, através do método convencional, é bastante difícil. A idéia fundamental do método Pechini é obter uma distribuição randômica dos cátions, em escala atômica, em uma resina sólida e reduzir a individualidade dos diferentes íons metálicos (Kakihana et. al., 1998). A imobilização de complexos metálicos em uma rede polimérica orgânica rígida pode reduzir a segregação dos metais garantindo, deste modo, a homogeneidade química (Pechini, 1967).

Este trabalho tem por objetivo mostrar a síntese e caracterização estrutural, morfológica e magnética de ferritas Ni-Zn pelo método dos precursores poliméricos.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para a obtenção dos pós de ferrita Ni-Zn pelo método Pechini foram: ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O); etileno glicol (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH); nitrato de níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O); nitrato de zinco (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) e nitrato de ferro (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O). Todos os reagentes envolvidos apresentam elevado grau de pureza.

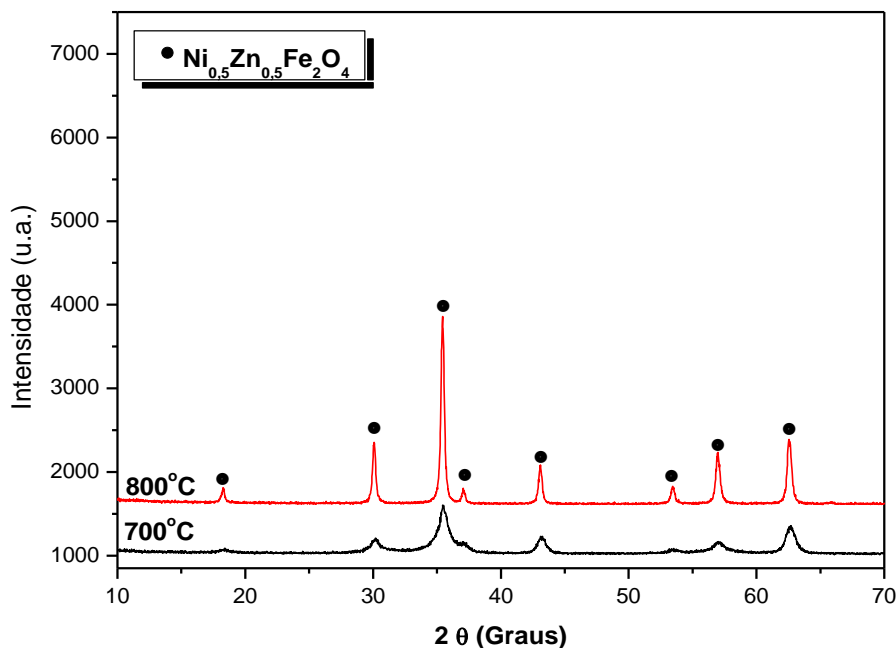
Na obtenção dos pós de Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para uma média de 2g das amostras, seguimos o seguinte procedimento: Em um becker de 250 ml colocamos 200ml de água destilada que foi aquecida a uma temperatura aproximada de 70°C (temperatura controlada por termômetro) em uma placa de aquecimento, iniciamos a adição do ácido cítrico de forma fracionada para que o mesmo dissolvesse completamente. A relação de ácido cítrico/cátions metálicos foi de 3:1 moles, pois segundo Carreno et al (2002), esta relação dá melhor formação e estabilidade do citrato metálico. O sistema foi mantido sob agitação constante auxiliada por um agitador magnético. Posteriormente, adicionamos o nitrato de ferro, nitrato de níquel II hexahidratado e o nitrato de zinco hexahidratado (sais metálicos) respectivamente, também de forma fracionada para melhor homogeneização. Com a completa adição dos reagentes acima citados, adicionamos a quantidade de etileno-glicol a uma razão de 40/60 % em massa em relação ao ácido cítrico determinada pelos cálculos estequiométricos. Posteriormente aumentamos a temperatura da placa até 120°C de forma a dar início, assim, às reações de esterificação e poliesterificação, formando a resina polimérica.

Após a formação da resina polimérica, o material foi pirolisado a uma temperatura de 400°C/1h a uma razão de aquecimento de 10°C/min com intuito de quebrar as ligações do polímero, o que dar origem, como mostrado anteriormente, a resina expandida ou material semicarbonizado, portanto preto, mostrando um reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma. O material da calcinação primária ou pirólise foi desagregado em almofariz e peneirado em peneira de 325 meshes para posterior calcinação nas temperaturas de 700°C/1h e 800°C/1h à razão de aquecimento de 10°C/min, com intuito de produzirmos o óxido de Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Os pós resultantes da calcinação foram caracterizados quanto à determinação das fases formadas e tamanho de cristalito a partir dos dados de difração de raios-X (DRX) usando o difratômetro de raios-X de marca Shimadzu (modelo 6000 radiação Cu-K). A área superficial específica e tamanho de partícula foi determinada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio (BET) usando o equipamento modelo GEMINI-2370 (Micromeritics). A análise da morfologia foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX. O ciclo de histerese magnética dos pós de ferrita Ni-Zn foi obtido por meio de um magnetômetro de gradiente alternado (AGM).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o difratograma de raios-X para Ni-Zn a diferentes temperaturas.



**Figura 1. Difratogramas de raios-X do processo de obtenção de ferritas Ni-Zn pelo Método Pechini**

Os difratogramas de raios-X obtidos mostram que a amostra obtida com temperatura de calcinação de 800°C é bem cristalina devido a formação de picos definidos e intensos, enquanto que a amostra cuja temperatura de calcinação foi de 700°C, se mostrou menos cristalina apenas com a formação discreta dos 8 picos principais do espinélio  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_3\text{O}_4$ , bastante alargados, o que é um forte indicativo da natureza nanométrica das partículas desses pós, com grande parte amorfa. Em ambas as temperaturas de calcinação não se observou a formação de segunda fase caracterizando os pós obtidos como monofásicos. Pode-se observar também que houve uma diminuição do alargamento dos picos com o aumento da temperatura, o que caracteriza o aumento da cristalinidade do pó.

A Tabela 1 mostra o efeito da temperatura no tamanho de cristalito para a fase Ni-Zn.

**Tabela 1. Efeito da temperatura de calcinação no tamanho de cristalito.**

Temperatura (°C)	700	800
Tamanho médio de Cristalito (nm)	10,5	30,8

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, podemos observar que com o aumento da temperatura de calcinação ocorreu um aumento significativo no tamanho de cristalito. Este aumento de tamanho com a temperatura é justificado, pois com o aumento da energia fornecida (calor) as partículas ficam cada vez maiores devido ao efeito de coalescimento por um processo de penetração, por meio dos quais os cristais de menor tamanho são eliminados no processo difusivo.

A Tabela 2 mostra os dados de área superficial, tamanho de partícula e a razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito dos pós obtidos.

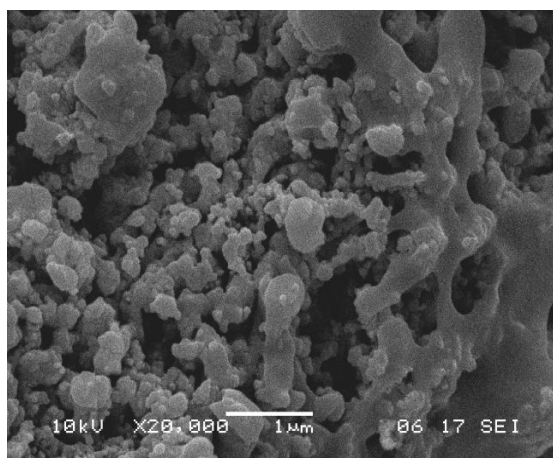
**Tabela 2. Área superficial, tamanho de partícula, tamanho de cristalito e razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito ( $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ ) dos pós obtidos.**

Temperatura (°C)	Área superficial $S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho de partícula (nm)	Tamanho de Cristalito (nm)	$D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$
700	25,9	43,1	10,5	4

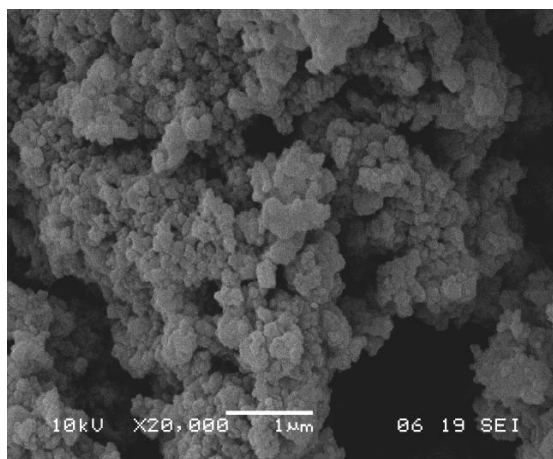
800	15,3	73,0	30,8	2
-----	------	------	------	---

Para os resultados das análises de adsorção/desorção de nitrogênio por BET, podemos observar que os pós apresentam uma diminuição da área superficial com o aumento da temperatura. Consequentemente, houve um aumento do tamanho de partícula, devido ao fato de que maior energia favorece ao processo difusivo do material. De acordo com a relação  $D_{BET}/D_{DRX}$  verificamos que os pós apresentam em torno de 2 a 4 cristalitas por partícula, mostrando que as partículas do sistema em estudo são policristalinas e se aglomeram facilmente devido a alta tensão superficial. Percebemos que o tamanho das partículas são inferiores a 100 nm evidenciando a natureza nanométrica do pó.

A Figura 2 exibe as morfologias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os pós obtidos.



(a)



(b)

**Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura da fase Ni-Zn calcinada à a)700°C e b)800°C**

A micrografia apresentada na Figura 2a, que é o pó calcinado a 700°C, apresenta a formação de partículas sinterizadas e pré-sinterizadas. Isso provavelmente se deve ao fato de que como esses pós possuem tamanho de cristalito bem pequeno (em torno de 10 nm), a energia de calcinação de 700°C já foi suficiente para provocar a sinterização do material. O pó calcinado a 800°C apresenta-se com tamanhos de partículas homogêneas, constituídos de nanopartículas ligadas fracamente, o que indica que os aglomerados são de fácil desaglomeração, podendo ser caracterizados de moles, com formato aproximadamente esférico. Não se observa a presença de material sinterizado.

As Figuras 3 e 4 ilustram a dependência da magnetização de saturação ( $M_s$ ) em função do campo magnético aplicado ( $H$ ) para os pós obtidos.

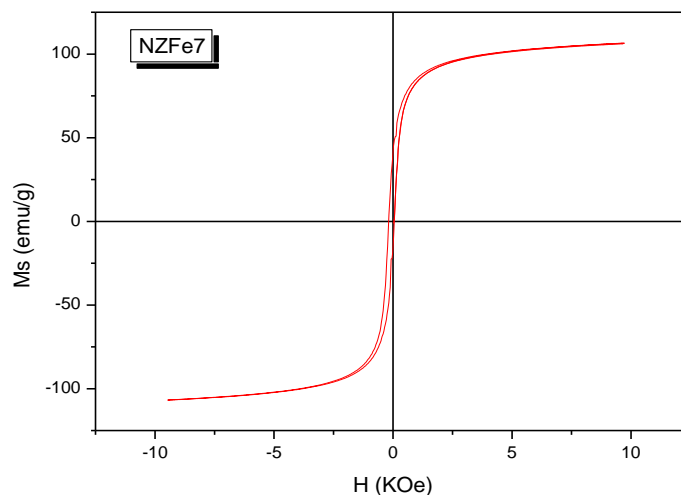


Figura 3. Curva de histerese M-H referentes ao pó calcinado à 700°C

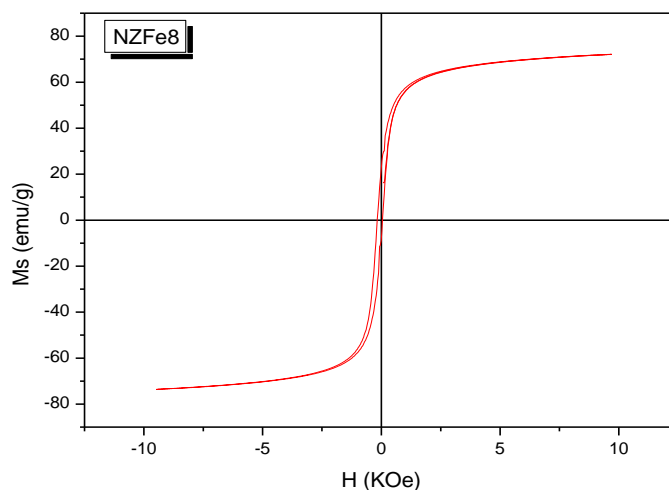


Figura 4. Curva de histerese M-H referentes ao pó calcinado à 800°C

Por meio das curvas de histereses das Figuras 3 e 4 observou-se que os pós produzidos apresentaram características de materiais magnéticos moles, comportamento este, que foi atribuído devido aos valores de magnetização remanente ( $M_r$ ) e coercividade ( $H_c$ ) pequenos, porém diferentes de zero, mostrando assim, a formação completa do ciclo de histerese magnético estreito.

Os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação, magnetização remanente, campo coercivo e perdas por histerese) calculados a partir da curva de histerese encontram-se dispostos na Tabela 3:

Tabela 3. Parâmetros de histerese dos pós obtidos

Temperatura (°C)	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (kOe)	$M_r/M_s$	$W_b$ (emu/g x kOe)
700	106,64	39,83	0,18	0,37	889,41
800	71,97	22,44	0,17	0,31	599,76

Em relação à magnetização de saturação, percebe-se que os valores são elevados e que estão em concordância com o encontrado na literatura para pós de ferrita (Silva, 2007). Para a amostra calcinada à 700°C, com temperatura compatível com a reação de combustão utilizada na síntese do mesmo material e reportado por Vieira (2009), em que a maior magnetização de saturação obtida foi de 75,02 emu/g, observa-se um aumento de magnetização nos pós obtidos pelo método Pechini, o que comprova que a forma de obtenção dos pós influencia diretamente nas propriedades do material. Percebe-se que de uma forma geral o aumento da temperatura tende a diminuir a magnetização de saturação, a magnetização remanente, o campo coercivo e as perdas calculadas pela área do laço de histerese.

Analisando os resultados morfológicos e magnéticos deveria ocorrer um aumento nos parâmetros magnéticos com o aumento da temperatura, pois ao se aumentar a temperatura tende-se a aumentar o tamanho de partícula e o tamanho de cristal. Como maior partícula apresenta uma maior área de domínio, deveria ter ocorrido um aumento da magnetização, o que não foi observado nos resultados obtidos neste trabalho. Portanto, neste caso os fatores intrínsecos (temperatura) prevaleceram em relação aos extrínsecos (microestrutura). As perdas por histerese são menores para ferritas de grãos maiores, devido à dependência da coercividade com o tamanho de grão, ou seja, maior tamanho de grão, menor será a parede de domínio para desmagnetização, conseqüentemente menor será a força coerciva, levando a uma menor área do laço de histerese (Znidarsic et. al., 1996). Porém, deve-se ressaltar também que a magnetização e a permeabilidade dependem das características intrínsecas do material.

#### 4. CONCLUSÕES

A difração de raios-X das amostras mostrou picos primários bem definidos característicos da fase Ni-Zn de estrutura cúbica de espinélio, sem presença de segunda fase. Com a elevação da temperatura houve um aumento no tamanho dos cristalitos que variou de 10,5 à 30,8 nm, o que evidencia o caráter nanométrico do pó. A morfologia do pó mostra a formação de aglomerados moles e de aspecto poroso. O tamanho de partícula foi de 43,1 nm a 73 nm. As ferritas Ni-Zn obtidas resultaram em características magnéticas que permitem o uso desses materiais como magnéticos moles (permeável), sendo a amostra calcinada a 700°C, a que mostrou a melhor característica.

Com tudo isso, podemos afirmar que o método dos precursores poliméricos é viável na obtenção de pós de ferritas Ni-Zn com alta qualidade e características nanométricas.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro.

#### 6. REFERÊNCIAS

- ASM Handbook. 1991, "Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses", Vol. 4, USA.
- Bienkowski, A., 1985, *Physique*, Vol. 46, n. 9, pp. 433.
- Carreno, N. L. V.; Leite, E. R.; Santos, L. P. S.; Lisboa-Filho, P. N.; Longo, E.; Araújo, G. C. L.; Barison, A.; Ferreira, A. G.; Valentine, A.; Probst, L. F. D., 2002, "Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO<sub>2</sub>", *Química Nova*, Vol. 25, n. 6, pp. 935-942.
- Costa, A. C. F. M., Tortella, E., Kaufman, M. J., Morelli, M. R., Kiminami, R. H. G. A., 2002, "[Effect of heating conditions during combustion synthesis on the characteristics of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders](#)", *Journal Materials Science*, Vol. 37, pp. 3569-3572.
- Colleu, M. J.; Mexmain, J., 1963. "Structure et aspect Physico-Chimique des ferrites", *L'Onde Électrique*, Vol. 434, n. 5.
- Halliday, D., Resnick, R., , 1984, "Física", Vol. 4, Livros Técnicos e Científicos, Editora, RJ.
- Kakihana, M.; Okubo, T.; Arima, M.; Nakamura, Y.; Yashima, M.; & Yoshimura, M., 1998, "Polymerized Complex Route to the Synthesis of Pure SrTiO<sub>3</sub> at Reduced Temperatures: Implication for Formation of Sr-Ti Heterometallic Citric Acid Complex", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 12, n.2, pp. 95-109.
- Kato, Y.; Takei, T., 1932, Japan Patent, 98844, In: T, OHIAI, Current Status of Soft Ferrite in Japan. *Journal Physical IV*, France, 1997, C1-27.
- Lee, S. M., 1991, "International Encyclopedia of Composites", Ed. Wiley.
- Pechini, M. P., 1967, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same form a capacitor". Patent, U.S.
- Rane, K. S.; Verenkar, V. M. S.; Sawant, P. Y., 1999, "Hidrazine method of synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> useful in ferrites preparation"; *Journal of Materials Science Materials Electronics*, Vol. 10, pp. 133-140.
- Shi, Y., Ding, J., Yin, H., 2000, "Co<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O nanoparticles prepared by thmechanochemical method", *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 308, pp. 290-295.
- Silva; V. J., 2007, "Síntese por Reação de Combustão, Sinterização e Caracterização de Ferritas Ni-Zn dopadas com cromo", Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais. Centro de Ciências e tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande- PB.

Vieira; D. A., 2009, “Síntese por Energia de Microondas de Ferritas Ni-Zn”, Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais. Centro de Ciências e tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB.

Znidarsic, A., Limpel, M., Drofenik, M., 1996, “Effect of dopants on the magnetic properties of MnZn ferrites for high frequency power supplies”, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 31, nº 2, pp. 950-953.

## **7. DIREITOS AUTORAIS**

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.





**VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING**  
**18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil**  
*August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil*

## **STUDY OF MAGNETIC PROPERTIES OF Ni-Zn FERRITES PREPARED BY THE PECHINI METHOD**

A. N. Simões<sup>1</sup>, [alluskynha@hotmail.com](mailto:alluskynha@hotmail.com)  
M. C. Silva<sup>1</sup>, [lelinhatjg@hotmail.com](mailto:lelinhatjg@hotmail.com)  
L. S. Neiva<sup>1</sup>, [lsoutoneiva@yahoo.com.br](mailto:lsoutoneiva@yahoo.com.br)  
L. Gama<sup>1</sup>, [lucianna@dema.ufcg.edu.br](mailto:lucianna@dema.ufcg.edu.br)

<sup>1</sup>Federal University of Campina Grande, Department of Engineering of Material, Av. Aprígio Veloso 882,  
Cod zip 58.109-970, Campina Grande-PB

**Abstract.** The Ni-Zn ferrite is a type of spinel ferrites most studied scientifically and technologically, mainly due to their applications in the electronics industry as a magnetic device of high resistivity. We present the synthesis of Ni-Zn ferrite by the polymeric precursor, which in turn allows the stoichiometric control, uniformity and reproducibility of the samples. In this method, the polymeric resins with metal cations were pyrolysed at 400°C/1h eliminating the organic matter. Then the powders were calcined at 700°C/1h and 800°C/1h temperatures. Characterizations by XRD, SEM, BET and magnetic measurements were performed for analysis of the powders. The X-rays diffraction results of the samples showed peaks of Ni-Zn in standard cubic spinel structure without second phase. The crystallite size of the samples ranged between 10,5 – 30,8 nm. The SEM showed smooth and homogeneous clusters. Particle size determined by BET were in the range between 43,1 nm and 73 nm. The sample calcined at 700°C was the one that resulted in improved magnetic characteristics. Thus, we conclude that the Pechini method is effective to obtain crystalline powders with nanometric size.

**Keywords:** Pechini method, Ni-Zn Ferrite, magnetic properties