



Universidade Federal do Ceará

Centro de Ciências

Departamento de Química Analítica e Físico-Química

Área de Concentração: Físico-Química

Curso de Química Bacharelado.

EDUARDO VIANA DE ARAUJO

**SÍNTESE, CARACATERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPIEDADES DIELETRICAS
DE FERRITAS $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.**

Fortaleza

2016

EDUARDO VIANA DE ARAUJO

**SÍNTESE, CARACATERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPIEDADES DIELÉTRICAS
DE FERRITAS $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.**

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílo Almeida Fechine.

Fortaleza

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A688s Araujo, Eduardo Viana de.
Síntese, caracterização e estudo das propriedades dielétricas de ferritas Ni1-Xznxfe2o4 / Eduardo Viana de Araujo. – 2016.
45 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílo Almeida Fechine.

1. Ferrita. 2. Estrutura espinel. 3. Propriedades dialéticas. I. Título.

CDD 540

EDUARDO VIANA DE ARAUJO

**SÍNTESE, CARACATERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPIEDADES DIELÉTRICAS
DE FERRITAS $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.**

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

Aprovado em: 13/12/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC).

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
Universidade Federal do Ceará (UFC).

Tecgº. Dr. Antônio César Honorato Barreto
Universidade Federal do Ceará (UFC).

Aos meus pais, Epitácio e Francisca por todo amor, carinho, apoio e confiança que em mim depositaram.

Aos amigos e familiares que sempre estiveram presente nas horas mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de cursar um ensino superior.

Ao Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira por despertar a minha admiração pela área, me receber em seu grupo de pesquisa, pela orientação no trabalho desenvolvido.

Ao Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine por me receber em seu laboratório como um novo integrante, pela orientação, ensinamentos e per sua disponibilidade.

Aos companheiros de laboratório, pelas experiências e ensinamentos compartilhados.

Ao Marcelo do LOCEM pela paciência e auxílio no trabalho realizado, pelos ensinamentos técnicos e científicos.

Agradeço ao LOCEM por ceder espaço para a realização das medidas necessárias para este trabalho.

Agradeço ao Tecg°. Dr. Antônio César Honorato Barreto pela confiança para a realização desse projeto.

Ao Laboratório de Raios-X pelas medidas realizadas.

Aos familiares, pelo carinho, pelos momentos de união e descontração, pelo apoio emocional e psicológico.

Aos meus amigos, pelo apoio emocional, psicológico, acadêmico, e por todos os momentos felizes e difíceis compartilhados, o que torna a rotina menos cansativa e menos árdua.

Aos meus pais, por tudo que fizeram, desde antes do início deste curso de graduação em Química Bacharelado até os dias atuais, pela compreensão, confiança e por tudo que foi importante durante esta caminhada.

RESUMO

As ferritas são compostos com fórmula molecular do tipo AB_2O_4 (onde A é um cátion divalente em um sítio tetraédrico e B um cátion trivalente em um sítio octaédrico) e geralmente tem estrutura do tipo espinélio. São materiais que apresentam comportamento ferrimagnético. As ferritas podem ser sintetizadas de algumas maneiras, sendo algumas delas: rota da coprecipitação, rota do estado sólido, sonoquímico, sol-gel, hidrotérmico etc. O método de coprecipitação foi a rota escolhida para a síntese das ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$. Quando as ferritas estão em dimensões nanométricas (nanopartículas), as mesmas podem apresentar características superparamagnéticas se tiverem dimensões menores do que o tamanho crítico T_c . Também podem estar como uma cerâmica, com sua devida estrutura cristalina. Esse tipo de material pode ter diversos tipos de aplicações devido as suas propriedades dielétricas e magnéticas. Estas propriedades estão diretamente ligadas ao arranjo cristalino do material, para isso, é utilizado o método de difração de raios-x para a caracterização da estrutural do material. Para a determinação das propriedades dielétricas (permissividade real, imaginária e perda dielétrica) foram realizadas medidas em um espectrômetro de impedância na faixa de radiofrequência e micro-ondas. As cerâmicas podem ressoar a radiação eletromagnética de determinadas frequências em seu interior, dessa forma é possível determinar a frequência do TE_{011} (modo elétrico transversal), essa frequência é determinada pelo método Hakki-Coleman na faixa de micro-ondas. Essa frequência foi utilizada para medir as propriedades de antena do material.

Palavras-chave: Ferrita; Estrutura espinel; Propriedades dielétricas;

ABSTRACT

The ferrites are compounds with molecular formula AB_2O_4 type (where A is a divalent cation in tetrahedral site and B is a trivalent cation in an octahedral site) and generally have a spinel structure. They are materials that show ferrimagnetic behavior. The ferrites can be synthesized in some ways, which are: co-precipitation route, solid-state route, sonochemical, sol-gel, hydrothermal, and some other synthetic routes. The coprecipitation method was the synthetic route chosen to synthesize $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$ ferrites. When the ferrites show nanometric dimensions (nanoparticles), they show superparamagnetic character if they have dimensions smaller than the critical size T_c . They also can be a ceramic, with its due crystalline structure. This kind of material can have many types of applications due its dielectric and magnetic properties. These properties are directly linked with the crystalline arrangement of material, and for this, x-ray diffraction method was used for structural characterization of material. For determination of dielectric properties (real permittivity, imaginary permittivity and dielectric loss) were made measurements in an impedance spectrometer in radiofrequency and microwaves range. Changing in temperature changes the vibrational state of atoms in material structure, which consequently, changes its properties, for this reason, impedance measurements in radiofrequency range was made with system temperature changing. The ceramics can resonate an electromagnetic radiation with some frequencies within it, in this form is possible determine the frequency of TE_{011} (transversal electric mode), this frequency was determined by the Hakki-Coleman method in microwaves range. This frequency was used to measure antenna properties of material.

Keywords: Ferrites; Spinel structure; Dielectric properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de espinel de uma ferrita do tipo (A)[B] ₂ O ₄	17
Figura 2 - Estrutura de magnetoplumbita de ferritas hexagonais do tipo MFe ₁₂ O ₁₉	18
Figura 3 - Estrutura de perovskita para ferritas cúbicas do tipo MFeO ₃	18
Figura 4 - Redes de Bravais.....	19
Figura 5 - Célula unitária de uma estrutura cúbica de face centrada (CFC).....	20
Figura 6 - Sítios tetraédricos e octaédricos em estruturas cúbicas de face centrada (CFC).....	20
Figura 7 - Célula unitária de uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC).....	21
Figura 8 - Sítio tetraédricos de uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC).....	21
Figura 9 - Célula unitária de uma estrutura hexagonal compacta (HC).....	22
Figura 10 - Sítio octaédrico de uma estrutura hexagonal compacta (HC).....	23
Figura 11 - Sistema de coordenadas utilizado para descrever a posição de pontos em uma rede cristalina.....	24
Figura 12 - Sistema utilizados para indicar direções em redes cristalinas.....	24
Figura 13 - Determinação do plano cristalográfico.....	25
Figura 14 - Exemplos de planos cristalográficos.....	25
Figura 15 – Fluxograma da síntese por coprecipitação.....	31
Figura 16 – Peças cilíndricas.....	32
Figura 17 – Difratoograma de raios-x para a ferrita Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	34
Figura 18 – Difratoograma de raios-x para ZnFe ₂ O ₄	35
Figura 19 - Gráfico de Impedância Imaginária versus Impedância Real de 70 °C até 280 °C para a ferrita Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	37
Figura 20 - Gráfico de Impedância Imaginária versus Impedância Real de 280 °C até 450 °C para a ferrita Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	38
Figura 21 – Gráfico de Impedância imaginária versus Impedância real de 80 °C até 350 °C para a ferrita ZnFe ₂ O ₄	38
Figura 22 – Gráfico de Impedância imaginária versus Impedância real de 360 °C até 450 °C para a ferrita ZnFe ₂ O ₄	39
Figura 23 - Gráfico de permissividade dielétrica versus a temperatura para a ferrita Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	39
Figura 24 - Gráfico de permissividade dielétrica versus a temperatura para a ferrita ZnFe ₂ O ₄	40

Figura 25 - Gráfico de $\ln \sigma'$ versus $\frac{1}{T}$ para a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	41
Figura 26 - Gráfico de $\ln \sigma'$ versus $\frac{1}{T}$ para a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros do refinamento pelo método Rietveld para a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	34
Tabela 2 - Parâmetros do refinamento pelo método Rietveld para a ferrita de ZnFe_2O_4	35
Tabela 3 - Valores de permissividade ϵ em micro-ondas para as ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e ZnFe_2O_4	36
Tabela 4 - Tabela 4: Valores de energia de ativação (E_a) para as ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e ZnFe_2O_4	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivo Geral.....	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Cerâmicas.....	17
3.2. Ferritas.....	17
3.3. Sólidos cristalinos.....	19
3.3.1. <i>Célula unitária</i>	19
3.3.1.1. <i>Cúbica de face centrada (CFC)</i>	19
3.3.1.2. <i>Cúbica de corpo centrado (CCC)</i>	21
3.3.1.3. <i>Hexagonal compacta (HC)</i>	22
3.3.2. <i>Pontos cristalográficos</i>	23
3.3.3. <i>Direções cristalográficas</i>	24
3.3.4. <i>Planos cristalográficos</i>	24
3.4. Dielétricos.....	25
3.4.1. <i>Permissividade dielétrica relativa ou constante dielétrica (ϵ)</i>	26
3.4.2. <i>Capacitância (C)</i>	26
3.4.3. <i>Energia de ativação</i>	26
3.5. Caracterização.....	27
3.5.1. <i>Difração de raios-X(DRX)</i>	27
3.5.1.1. <i>Refinamento de estruturas pelo método Rietveld</i>	27
3.6. Medidas dielétricas.....	28
3.6.1. <i>Medidas dielétricas em micro-ondas pela Hakki-Coleman</i>	29
3.6.2. <i>Espectroscopia de Impedância em micro-ondas e radiofrequência</i>	29
3.7. Rotas sintéticas.....	29
3.7.1. <i>Síntese por coprecipitação</i>	29
4. MATERIAIS E MÉTODO	30
4.1. Síntese por coprecipitação.....	30
4.2. Preparo das peças cilíndricas.....	31
4.3. Pintura das peças cilíndricas de baixo perfil.....	32

4.4. Difração de raios-X.....	32
4.5. Medidas dielétricas.....	32
<i>4.5.1. Medidas dielétricas em micro-ondas pela técnica Hakki-Coleman.....</i>	<i>32</i>
<i>4.5.2. Medidas de impedância em radiofrequência.....</i>	<i>33</i>
<i>4.5.2.1. Medidas dielétricas em função da temperatura.....</i>	<i>33</i>
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1. Rendimento da síntese pela rota de coprecipitação.....	33
5.2. Difração de raios-x (DRX).....	33
<i>5.2.1. $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.....</i>	<i>34</i>
<i>5.2.2. $ZnFe_2O_4$.....</i>	<i>35</i>
5.3. Determinação da permissividade dielétrica (ϵ) em micro-ondas.....	36
5.4. Determinação da Energia de ativação (E_a).....	37
6. CONCLUSÕES.....	43
REFERÊNCIAS.....	44

1. INTRODUÇÃO

A ciência e a tecnologia atingiram um patamar que jamais foi imaginado anos atrás. Esse avanço só foi possível devido a descoberta de novos materiais cada vez mais específicos para desempenharem determinadas funções. Com o passar do tempo, cientistas conseguiram manipular a matéria com mais precisão, podendo manipular seu tamanho e composição a fim de obter materiais com propriedades mais vantajosas para cada tipo de aplicação (Mamalis, 2007).

Muito do avanço tecnológico está relacionado a substituição de alguns materiais (metais, polímeros, entre outros) por materiais cerâmicos. Materiais cerâmicos possuem inúmeras aplicações como isolantes elétricos, piezelétricos, semicondutores, entre outras aplicações (Vlack, 1970).

A maioria dos materiais só apresenta algumas propriedades quando estão em uma determinada estrutura cristalina. Por esse motivo, antes realizar-se as medidas das propriedades dielétricas e magnéticas de um material, é necessário fazer sua respectiva caracterização. Essa estrutura só é mantida intacta até uma temperatura de transição de fase. Ao se atingir essa temperatura, o material sofre alteração na estrutura cristalina e tem suas propriedades alteradas.

Com a variação da temperatura, há o aumento de vibração dos átomos, conseqüentemente o aumento da distância entre os mesmo e a distância cristalina, isso faz com que as propriedades sejam alteradas. Alguns equipamentos aquecem enquanto estão em operação e é preciso garantir que o material mantenha sua integridade. Antes de um material ser destinado a cumprir alguma função em algum equipamento, suas propriedades devem ser determinadas com a variação da temperatura.

As propriedades magnéticas e dielétricas de ferritas são bastante estudadas para aplicações em que desempenham função de antena, capacitores, isolantes, entre outras. As propriedades magnéticas e elétricas de uma ferrita magnética variam com a intensidade e direção do campo externo aplicado, por esse motivo, esse tipo de material é utilizado com antena (Liu, 2016).

Os radares e antenas utilizam a região das micro-ondas e da radiofrequência da radiação eletromagnética para desempenharem suas funções. Por esse motivo são realizados testes de impedância nas ferritas, para determinar propriedades dielétricas e magnéticas, com o objetivo de descobrir se suas propriedades são adequadas para esse tipo de função.

A grande variação das propriedades dielétricas e magnéticas dos materiais magnéticos é o que lhes garante essa grande diversidade de funções que os mesmos podem desempenhar. Por esses motivos é necessária a caracterização e determinação de suas propriedades dielétricas e magnéticas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral.

Preparação, caracterização e estudo das propriedades dielétricas de ferritas visando aplicação futura deste material como antenas ressoadoras.

2.2. Objetivos Específicos.

Preparar as ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e ZnFe_2O_4 pela rota de coprecipitação.

Caracterizar o material pela técnica de difração de raios-X (DRX).

Determinar as propriedades dielétricas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

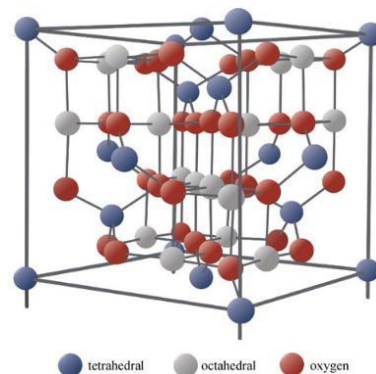
3.1. Cerâmicas.

Cerâmica é o termo utilizado para designar materiais composto por metais e não-metais. É um termo bastante abrangente, englobando vários outros tipos de materiais, como pedra, concreto, isolantes dielétricos, refratários para altas temperaturas, entre outros. Os materiais cerâmicos são cristalinos e formados majoritariamente por ligações iônicas, que são responsáveis por garantir uma elevada estabilidade ao mesmo e também são responsáveis por suas elevadas temperaturas de fusão. Esse tipo de material possui poucos elétrons livres, ou seja, são péssimos condutores elétricos (Vlack, 1970).

3.2. Ferritas.

São óxidos ferrimagnéticos que podem ser encontrados tanto em estruturas cristalinas cúbicas ou hexagonais (Cullity, 2011). As ferritas ainda podem ser subdivididas em quatro subgrupos cristalográficos: espinélio, magnetoplumbita e perovskitas (Lelis, 2003). As ferritas cúbicas apresentam estrutura do tipo espinélio com fórmula geral do tipo $(A)[B]_2O_4$, (pertence ao grupo espacial Fd-3M) em que os íons representados dentro do parênteses (geralmente são íons bivalentes, como Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , entre outros) ocupam os espaços intersticiais tetraédricos, já os íons representados dentro dos colchetes (Fe^{3+}) ocupam os espaços intersticiais octaédricos e os átomos de oxigênio estão localizados em um célula unitária cúbica de face centrada (CFC) (Camilo, 2006).

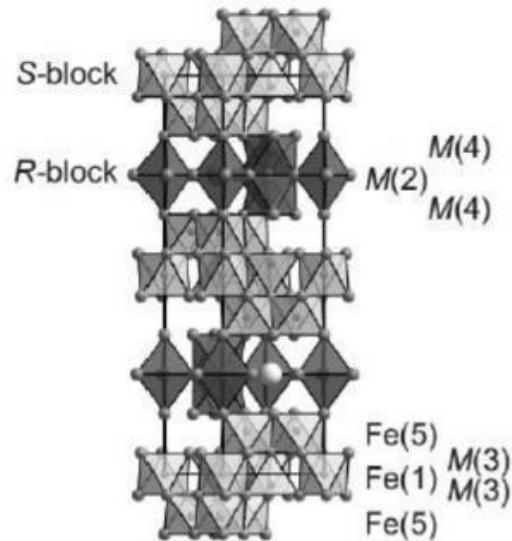
Figura 1: Estrutura de espinel de uma ferrita do tipo $(A)[B]_2O_4$.



Fonte: Sutka & Mezinskis, 2010.

As ferritas hexagonais apresentam estrutura do tipo magnetoplumbita, que possuem fórmula geral $MFe_{12}O_{19}$ (pertence ao grupo espacial $P6_3/mmc$), em que M é um metal com estado de oxidação +2 (Uji et al, 2017).

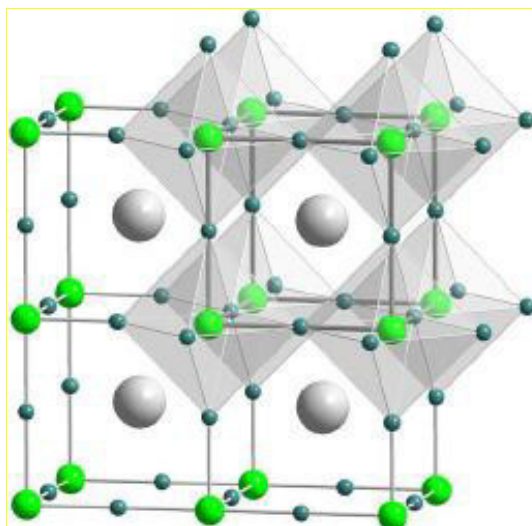
Figura 2: Estrutura de magnetoplumbita de ferritas hexagonais do tipo $MFe_{12}O_{19}$.



Fonte: Research Gate, 2014.

Também existem outras estruturas cúbicas, como é o caso da estrutura do tipo perovskita, com fórmula geral $MFeO_3$ (pertence ao grupo espacial $Pm-3M$), em que M é um metal com número de coordenação igual a 6 (Peña & Fierro, 2001).

Figura 3: Estrutura de perovskita para ferritas cúbicas do tipo $MFeO_3$.



Fonte: Research Gate, 2008.

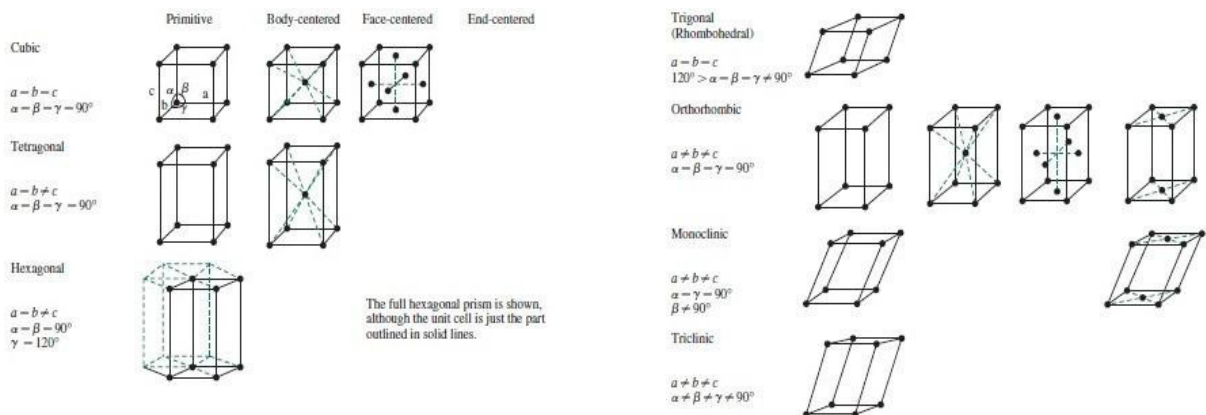
3.3. Sólidos cristalinos.

Um material cristalino é aquele em que os átomos estão posicionados em um arranjo repetitivo ou periódico ao longo de grandes distâncias atômicas; isto é, existe uma ordem de longo alcance, tal que na solidificação, os átomos irão se posicionar em um padrão tridimensional repetitivo, no qual cada átomo está ligado aos seus vizinhos mais próximos (Callister, 2008).

3.3.1. Célula unitária.

São unidades de repetição que contêm átomos, íons ou moléculas que compõem o cristal (Miessler, 2014). Uma célula é capaz de preencher todo o espaço através da repetição de operações de translação apropriadas. A célula unitária é a célula de menor volume possível (Kittel, 2006). Existe quatorze células unitárias bastante comuns, que são conhecidas como redes de Bravais. As redes são classificadas de acordo com parâmetros espaciais a (na direção do eixo x), b (na direção do eixo y) e c (na direção do eixo z) e parâmetros angulares γ (ângulo entre a e b), β (ângulo entre a e c) e α (ângulo entre b e c) (Borchardt-Ott, 1996).

Figura 4: Redes de Bravais.



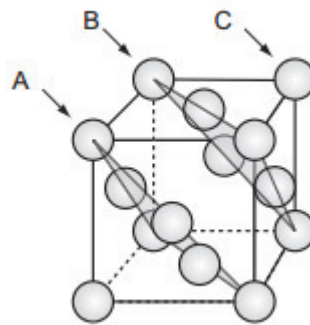
Fonte: Miessler, 2014.

3.3.1.1. Cúbica de face centrada (CFC).

É um tipo de célula unitária que possui um átomo em cada vértice do cubo e um átomo no centro de cada face do cubo. Cada átomo de vértice é compartilhado por oito células unitárias, logo, cada vértice da célula unitária cúbica contém $\frac{1}{8}$ do átomo. Nessa mesma célula unitária, cada átomo da face do cubo é compartilhada por duas células unitárias, logo, cada face contém com $\frac{1}{2}$ do átomo.

Cada célula unitária cúbica de face centrada contém quatro átomos no seu interior (oito vértices, cada um contendo $\frac{1}{8}$ de átomo e seis faces, cada uma contendo $\frac{1}{2}$ de átomo). Na estrutura cúbica de face centrada, o número de coordenação (número de átomos vizinhos em contato direto com um átomo central) é igual a doze. Para essa célula, o fator de empacotamento é igual a 0,74 para esferas do mesmo diâmetro, esse fator é razão entre os volumes dos átomos da célula unitária e o volume da célula unitária (Callister, 2008). Do ponto de vista de empacotamento, a célula unitária cúbica de face centrada pode ser analisada como o empilhamento de planos compactos na sequência ABCABC... (Ashby *et al*, 2012).

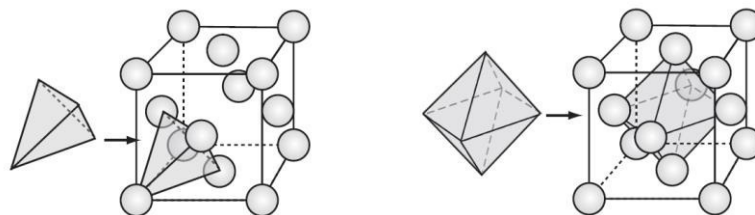
Figura 5: Célula unitária de uma estrutura cúbica de face centrada (CFC).



Fonte: Ashby *et al*, 2012.

O modelo cúbico de face centrada possui dois tipos de espaços intersticiais (são unidades de espaços entre os átomos que estão contidos na célula unitária), são eles: tetraédricos e octaédricos. Esses espaços são bastante importantes, pois podem abrigar outros átomos menores, podendo haver ou não deformação na estrutura (Ashby *et al*, 2012).

Figura 6: Sítios tetraédricos e octaédricos em estruturas cúbicas de face centrada (CFC).

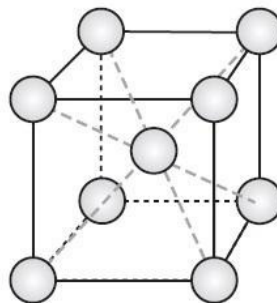


Fonte: Ashby *et al*, 2012.

3.3.1.2. Cúbica de corpo centrado (CCC).

A célula unitária cúbica de corpo centrado tem em sua estrutura um átomo em cada vértice e um átomo no centro do cubo. Nessa estrutura os átomos se tocam pela diagonal interna do cubo (Ashby *et al*, 2012). Cada átomo localizado no vértice da célula é compartilhado por oito células, logo, cada vértice contém $\frac{1}{8}$ do átomo. O átomo presente no centro da célula unitária está contido em apenas uma célula unitária, o mesmo não é compartilhado com outras células. Cada célula unitária da estrutura cúbica de corpo centrado contém dois átomos (oito vértice, cada um contendo $\frac{1}{8}$ de átomo e um átomo localizado inteiramente dentro da célula unitária. O átomo contido nessa estrutura possui número de coordenação (número de átomos vizinhos em contato direto com um átomo central) igual a oito. Para esse título de célula o fator de empacotamento é igual a 0,68 (Callister, 2008).

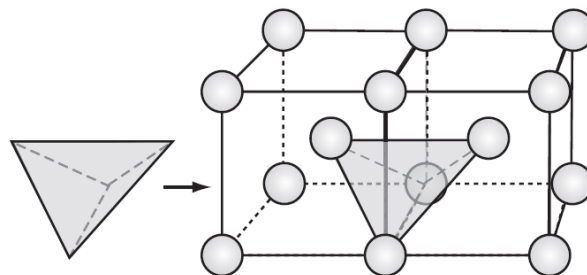
Figura 7: Célula unitária de uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC).



Fonte: Ashby *et al*, 2012.

Esse tipo de célula possui espaço intersticial (são unidade espaciais entre os átomos que estão presentes na célula unitária) do tipo tetraédrico (Ashby *et al*, 2012).

Figura 8: Sítio tetraédricos de uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC).

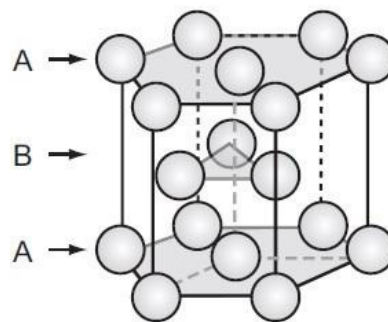


Fonte: Ashby *et al*, 2012.

3.3.1.3. Hexagonal Compacta (HC).

A estrutura hexagonal compacta é caracterizada por conter átomos nos vértices e no centro das faces hexagonais e três átomos no interior da célula. Cada átomo que está localizado no vértice da face hexagonal é compartilhado por seis células unitárias, logo, cada vértice contém $\frac{1}{6}$ de átomo. O átomo que está contido na face hexagonal é compartilhado por duas células unitárias, logo, cada face hexagonal contribui com $\frac{1}{2}$ de átomo. Os três átomos que estão localizados no centro da célula unitária não são compartilhados com mais nenhuma outra célula unitária. Nesse tipo de estrutura estão contidos seis átomos (três deles completamente localizados dentro do interior da célula, doze vértices, cada um contendo $\frac{1}{6}$ de átomo e duas faces, cada uma contendo $\frac{1}{2}$ de átomo) sendo o número de coordenação igual a doze e o fator de empacotamento igual a 0,74 (Callister, 2008). Do ponto de vista de empacotamento, a estrutura hexagonal compacta pode ser vista como o empilhamento de planos ABAB... (Ashby *et al*, 2012).

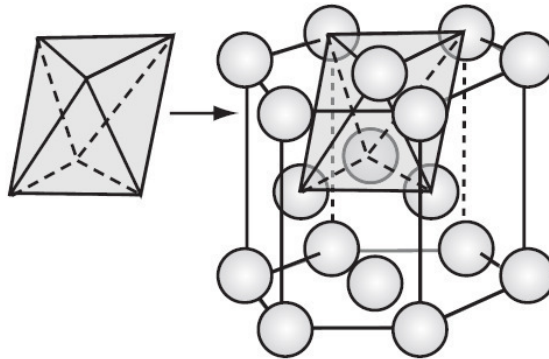
Figura 9: Célula unitária de uma estrutura hexagonal compacta (HC).



Fonte: Ashby *et al*, 2012.

Esse tipo de estrutura possui dois tipos de espaços intersticiais (são unidades de espaços entre os átomos que estão contidos na célula unitária), são eles: tetraédricos e octaédricos. Esses espaços são bastante importantes, pois podem abrigar outros átomos menores, podendo haver ou não deformação na estrutura (Ashby *et al*, 2012).

Figura 10: Sítio octaédrico de uma estrutura hexagonal compacta (HC).

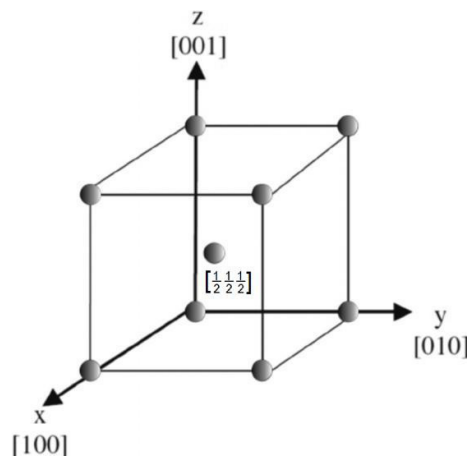


Fonte: Ashby *et al*, 2012.

3.3.2. Pontos cristalográficos.

Um ponto qualquer no interior de uma rede cristalina pode ser localizado por coordenadas calculadas como múltiplos das arestas das células unitárias (em termos dos parâmetros a , b e c). Para isso os parâmetros a , b e c são multiplicados pelos fatores (inteiros ou fracionários) u , v e w respectivamente. As coordenadas do ponto são então expressas na forma (uvw) sem separação por vírgulas ou pontos (Borchardt-Ott, 1996).

Figura 11: Sistema de coordenadas utilizado para descrever a posição de pontos em uma rede cristalina.

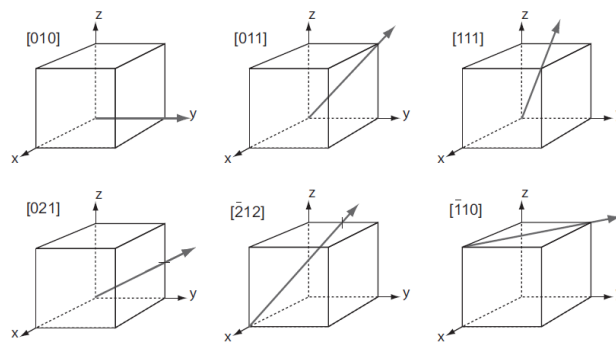


Fonte: Research Gate, 2016.

3.3.3. Direções cristalográficas.

As direções cristalográficas são indicados pelas componentes (em termos de u , v e w) de um vetor que começa na origem e essas componentes são reduzidas ao menor grupo de inteiros possível. Para indicar que alguma componente do vetor está no sentido negativo do eixo, é colocado sobre esse número uma barra para indicar o sentido negativo (Ashby *et al*, 2012).

Figura 12: Sistema utilizados para indicar direções em redes cristalinas.

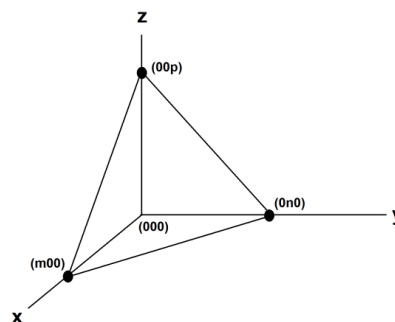


Fonte: Ashby *et al*, 2012.

3.3.4. Planos cristalográficos.

Um plano cristalino é definido por parâmetros h , k e l (índices de Miller), que são os valores inversos das intersecções nos eixos x , y e z respectivamente, ou seja, $m = \frac{1}{h}$, $n = \frac{1}{k}$ e $p = \frac{1}{l}$ (Borchardt-Ott, 1996).

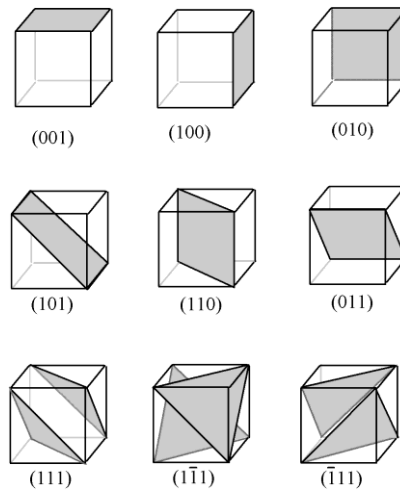
Figura 13: Determinação do plano cristalográfico.



Fonte: Autor.

Os valores para h , k e l são os menores inteiros possíveis e os planos são descritos da forma (hkl) sem separação por ponto ou vírgula. Em caso de algum plano está orientado no sentido contrário ao estabelecido, é colocado um sinal negativo sobre o número que está no sentido oposto ao definido (Callister, 2008).

Figura 14: Exemplos de planos cristalográficos.



Fonte: Wikimedia Commons

3.4. Dielétricos.

São classificados como dielétricos os materiais que são ineficazes na condução de corrente elétrica (Ashby *et al*, 2012). Os dielétricos, quando na presença de um campo elétrico, polarizam suas partículas elementares. Dielétricos apresentam valores elevados de constante dielétrica ϵ (está relacionado com a carga que o material pode acumular antes de começar a conduzir).

A constante dielétrica ϵ é uma grandeza adimensional, pois é a razão entre a permissividade do dielétrico ϵ e a permissividade no vácuo ϵ_0 ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m). Outro parâmetro a ser estudado é a tangente de perda, também conhecido como fator de dissipação. Esse parâmetro mede a quantidade de energia que um dielétrico perde em um campo oscilante. Quanto maior a intensidade do campo e sua frequência, mais o material irá perder energia na forma de calor (Ashby *et al*, 2012).

3.4.1. Permissividade dielétrica relativa ou constante dielétrica (ϵ).

A permissividade dielétrica (ϵ) é uma propriedade bastante importante para se definir se um material é ou não um bom dielétrico. Altos valores de constante dielétrica indicam que o material (ou o meio) não são favoráveis a condução de corrente elétrica, já baixos valores de constante dielétrica indicam que o material não é um bom dielétrico. Como citado no tópico 3.4, a constante dielétrica é um valor adimensional, pois é obtida pela razão entre os valores de permissividade do material (ϵ) e a permissividade dielétrica do vácuo (ϵ_0), que é um valor constante igual a $8,85 \times 10^{-12}$ F/m, de acordo com a equação 1 (Ashby *et al*, 2012).

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (1)$$

3.4.2. Capacitância (C).

O capacitor consiste de duas placas condutoras separadas por um dielétrico. Um fator bastante importante de se avaliar em um capacitor é o seu valor de capacitância (C) cuja unidade de medida é F/m. Esta propriedade está relacionada com a quantidade máxima de carga que um capacitor pode armazenar sob uma determinada diferença de potencial (V). A quantidade de carga (Q), pode ser medida de acordo com a equação 2.

$$Q = CV \quad (2)$$

O valor de capacitância irá variar de acordo com a constante dielétrica do material, quanto maior a constante dielétrica do material (ou do meio), maior será sua capacitância. Outros fatores que irão acarretar a variação da capacitância são a distância entre as duas placas e a área de cada uma delas. A capacitância em função destes fatores pode ser descrito de acordo com a equação 3.

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (3)$$

Em que ϵ é a permissividade dielétrica do material (ou do meio), A é a área das placas condutoras (m^2) e d é a distância entre as placas (m) (Ashby *et al*, 2012).

3.4.3. Energia de ativação.

Os materiais dielétricos polarizam suas partículas elementares na presença de um campo elétrico. Quando o campo elétrico muda de sentido, os dipolos no interior do material também invertem seu sentido.

Para que haja a inversão de dipolo no interior é necessário que energia seja fornecida. A inversão desse dipolo depende da temperatura do material e da frequência que o campo muda de sentido. Elevadas temperaturas aumentam a vibração dos átomos no interior da celular unitária, tornando mais difícil o alinhamento do dipolo no interior do material. Com o aumento da frequência do campo elétrico, o dipolo no interior do material não é capaz de mudar de sentido na mesma frequência que o campo. Essa energia pode ser calculada pela equação de Arrhenius (equação 4) (Ünal et al, 2016).

$$\ln \sigma' = - \frac{E_a}{K_b T} \quad (4)$$

3.5. Caracterização.

A caracterização de um material é uma etapa bastante útil antes de se realizar qualquer medida de suas propriedades, pois muitas delas estão diretamente relacionadas à sua composição e sua estrutura cristalina.

3.5.1. Difração de raios-X (DRX).

Para a determinação da estrutura cristalina de um determinado material, essa é a técnica mais utilizada atualmente pelos pesquisadores da área de ciência de materiais. Um feixe de raios-X incide sobre uma amostra e sofre difração. O feixe difratado pela amostra atinge o detector. A estrutura cristalina do material é determinada a partir do padrão de difração do material. (Holler, 2009).

3.5.1.1. Refinamento de estrutura pelo método Rietveld.

O método Rietveld é uma técnica utilizada para refinamento de estrutura e para determinação de parâmetros de rede utilizando o difratograma de raios-X. Esse método é capaz de separar picos de difração sobrepostos em um padrão de difração, refinar parâmetros de rede, refinar parâmetro de estrutura (fator de ocupação, coordenadas fracionária e parâmetros de deslocamento térmico), correção de orientação preferencial e determinar razões entre as fases constituintes do material de análise. Alguns fatores são importantes para avaliar se o refinamento foi efetivo. O R_{WP} (Weighted R Profile) é o erro residual do processo e é determinado no processo de refinamento do método dos mínimos quadrados. O fator R_{WP} é obtido a partir da equação 5.

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (5)$$

Em que w_i é o peso para cada medida, y_i é a intensidade do pico observado e $f_i(x)$ é a intensidade do pico calculado. Para valores de R_{WP} menores do que 20 considera-se que o refinamento foi eficiente. Outro parâmetro importante para ser avaliado é o S (Goodness of Fit). Esse parâmetro é a razão entre o R_{WP} e o erro estatístico associado as medidas de intensidade. O parâmetro S pode ser determinado a partir da equação 6.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2}{N - P}} \quad (6)$$

Em que N corresponde ao número de observações independentes e P corresponde de parâmetros refináveis. Valores de S entre 1,0 e 1,6 indicam que o refinamento é satisfatório e valores menores do que 1 indica que o refinamento está concluído (Saisho & Goshi, 1996).

3.6. Medidas dielétricas.

Apesar de todos os materiais deste Trabalho serem classificados como ferritas, eles apresentam propriedades elétricas e magnéticas bem distintas. Para isso é necessário que sejam realizadas medidas para determinar as propriedades de cada um para que futuramente seja avaliado como esse material será melhor empregado.

3.6.1. Medidas dielétricas em micro-ondas pela técnica Hakki-Coleman.

Essa técnica é a mais utilizada e precisa para a determinação de constantes dielétricas na região de micro-ondas (Nalwa, 1999). Consiste em explorar a capacidade do material em armazenar energia eletromagnética. Os modos de armazenamento são classificados em modo elétrico transversal (TE), modo magnético transversal (TM) e modo elétrico e magnético híbrido (HEM). O modo mais utilizado é o $TE_{01\delta}$. (Silva, 2009).

3.6.2. Espectroscopia de Impedância em Radiofrequência e Micro-ondas.

A impedância está relacionada com a oposição (resistência) que um determinado material possui à passagem de corrente elétrica. Para determinação de propriedades dielétricas, essa técnica é bastante importante para determinação dos valores de permissividade real, permissividade imaginária e perda dielétrica (Auracher & Duzer, 1973). A impedância é obtida pela razão entre a tensão V_o (V) e a corrente i (A). Em resistores a impedância é numericamente igual a resistência R (Ω) do resistor.

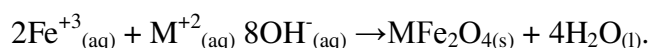
Já em outros tipos de componentes (como capacitores e indutores), a impedância varia com a frequência do campo elétrico, fazendo com que a resistência não seja constante. O valor de impedância é composto por um valor real, que corresponde a resistência do sistema e um valor imaginário que está relacionado à reatância (MacDonald, 1992).

3.7. Rotas sintéticas.

As ferritas são materiais que são facilmente sintetizados e de baixo custo de produção. As rotas de sínteses das ferritas são bastante conhecidas pelos pesquisadores. Através de alguns fatores como velocidade de agitação, temperatura e o tipo de base utilizada são controlados para se obter nanopartículas de dimensões homogêneas (Durán *et al*, 2012).

3.7.1. Síntese por coprecipitação.

O método de coprecipitação é bastante utilizado para preparar nanopartículas de óxidos de ferro, puros e mistos. As ferritas (MFe_2O_4) são os principais materiais magnéticos preparados por essa rota. A preparação das nanopartículas consiste na coprecipitação dos íons metálicos através da seguinte reação:



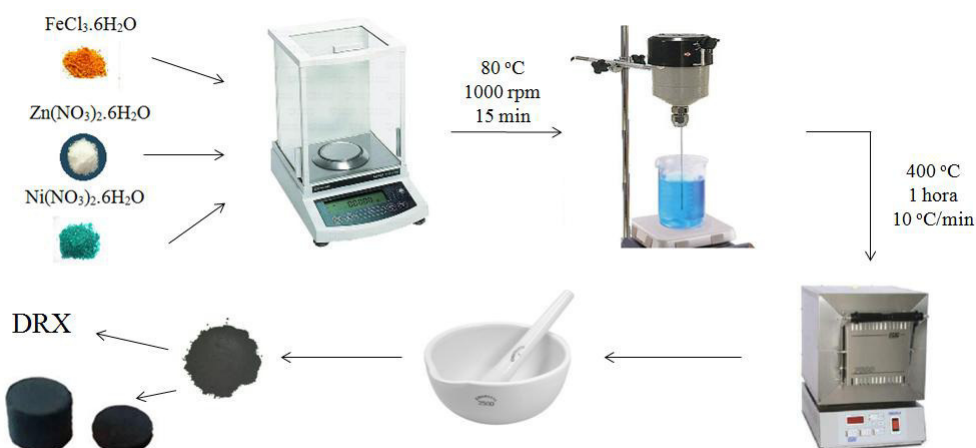
A solução de hidróxido é adicionada à solução de íons sob agitação, em muitas situações, próximas a temperatura de ebulição do solvente. O controle do tamanho das nanopartículas pode ser feito através da velocidade de agitação (Morais, et al, 2001), concentração da base, tipo de base empregada (Aquino, et al, 2002), da temperatura da reação e do tempo de envelhecimento do precipitado (Durán *et al*, 2012).

4. MATERIAIS E MÉTODO

4.1. Síntese por coprecipitação.

Os materiais magnéticos apresentados nesse trabalho foram sintetizados pelo método de coprecipitação seguido de calcinação segundo o método descrito por Barreto *et al* (2013). Inicialmente foram realizados os cálculos estequiométricos para a síntese de cada um deles (conforme descrito no fluxograma da figura 15), seguindo a proporção de 2 mols de Fe^{3+} , para 1 mol de M^{2+} (Zn e Ni). Para a ferrita ZnFe_2O_4 foram utilizadas aproximadamente 8,0 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 4,4 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e para a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram utilizadas aproximadamente 8,0 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,2 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 2,1 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Depois de todos os sais serem pesados em quantidades estequiométricas, todos foram solubilizados em 50 mL de água deionizada. Em uma chapa aquecedora, foi colocado um béquer de 1000 mL e nele foi adicionado 50 mL de água deionizada. Em seguida, o volume de água foi agitado mecanicamente a 1000 rpm (rotações por minutos) e aquecido até atingir a temperatura de 80 °C. Ao atingir a temperatura de 80 °C, foram adicionadas sob agitação de 1000 rpm as soluções salinas dos metais de estado de oxidação +2. Essa solução foi agitada a 1000 rpm e mantida a 80 °C por 15 minutos. Em seguida a solução de Fe^{3+} foi adicionada sob agitação de 1000 rpm ao sistema e mantido a uma temperatura de 80 °C por 15 minutos. Após os 30 minutos de agitação e as soluções devidamente homogeneizadas, foram adicionados 100 mL hidróxido de amônio (NH_4OH) 30% m/m ao sistema sob agitação de 1000 rpm, para que houvesse a precipitação das ferritas. Depois da precipitação das nanopartículas, o material foi deixado em repouso até atingir a temperatura ambiente e foi filtrado logo em seguida, para separar o material da solução sobrenadante. Decorrido o processo de filtração, o material foi lavado com água diversas vezes, com o objetivo de retirar o hidróxido de amônio e o resíduo salino proveniente dos reagentes, com o objetivo de tornar o pH neutro (pH = 7) e os ânions residuais. Após a lavagem do material com água deionizada, o mesmo foi lavado com álcool etílico para que a água remanescente no material fosse retirada. O precipitado já seco foi transferido para um cadinho e levado ao forno mufla a 400 °C durante 60 minutos com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura inicial de 35 °C para que a estrutura do tipo espinélio seja formada. Depois de aquecido, o material ficou em repouso até atingir a temperatura ambiente. O material obtido após o aquecimento no forno mufla foi transferido para um almofariz e então foi macerado para que o material fique na forma de um pó fino (sem a necessidade de determinar a granulometria).

Figura 15: Fluxograma da síntese por coprecipitação.



Fonte: Autor, 2016.

4.2. Preparo das peças cilíndricas.

O material obtido na forma de pó foi utilizado para preparar duas peças cilíndricas (uma com alto perfil e outra com baixo perfil) de cada material a fim de realizar algumas medidas de propriedades dielétricas (Atiq, 2016). A peça cilíndrica de alto perfil produzida tem dimensões médias: 12,09 mm de diâmetro e 5,26 mm de altura. A peça cilíndrica de baixo perfil produzida tem as seguintes dimensões médias: 12,18 mm de diâmetro e 1,45 mm de altura. Para todas as peças foram utilizadas 4,2 g de material e 4 gotas de uma solução de PVA (álcool polivinílico) 10% m/m para tornar a peça mais resistente e densa (Silva, 2009). Para a peça cilíndrica de alto perfil foram utilizadas 3,0 g do material e para a peça cilíndrica de baixo perfil foram utilizadas 1,2 g de material. O material foi colocado em moldes e então pressionado em uma prensa hidráulica, utilizando uma pressão de 2 ton/m². Após tomarem forma, o material foi colocado em um forno com temperatura inicial de 35 °C, sob uma rampa de aquecimento de 5 °C/min até atingir a temperatura de 500 °C. As peças passaram 2 horas a 500 °C. Decorrido as 2 horas, o forno teve sua temperatura elevada até 1050 °C, sob uma rampa de 5 °C/min. As peças passaram 3 horas na temperatura de 1050 °C e então o aquecimento foi desligado e as mesmas resfriaram até a temperatura ambiente.

Figura 16: Peças cilíndricas.



Fonte: Autor, 2016.

4.3. Pintura das peças cilíndricas de baixo perfil.

As bases (superior e inferior) das peças cilíndricas de baixo perfil foram pintadas com uma tinta a base de prata. Após a pintura foi realizado um teste qualitativo para a condução de corrente elétrica. A peça deve conduzir por toda a face e não pode conduzir de uma base para outra. Após a realização dos testes de condução, a peça é levada ao forno mufla para que somente a prata fique depositada sobre as bases das peças. As peças são colocadas no forno com temperatura inicial de 35 °C e aquecidas até 700°C por 1 hora, com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min. Após o aquecimento, as peças foram resfriadas lentamente até a temperatura ambiente.

4.4. Caracterização por difração de raios-X (DRX).

As nanopartículas de ferrita foram analisadas em um difratômetro RX X'pert Pro MPD da Panaytical, equipado com um goniômetro $\theta\theta$, acoplado na geometria de transmissão com porta-amostra fixo de radiação Co (linha de emissão de 0,179 nm). As análises foram feitas utilizando o material na forma de um pó fino utilizando a faixa angular de 10° até 100°. Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método Rietveld, utilizando arquivos no formato CIF (Crystallographic Information File) disponíveis no ICSD (Inorganic Crystalline Structure Data).

4.5. Medidas dielétricas.

4.5.1. Medidas dielétricas em micro-ondas pela técnica Hakki-Coleman.

As peças cilíndricas de maiores dimensões foram colocadas entre duas placas de metal com o objetivo de verificar o TE₀₁₁ de cada material. As medidas foram realizadas no equipamento Agilent PNA-L Network Analyzer N5230C.

4.5.2. Medidas de Impedância em Radiofrequência.

4.5.2.1. Medidas dielétricas em função da temperatura.

As medidas foram realizadas utilizando as peças cilíndricas de menor altura com as faces pintadas com a tinta a base de prata. As peças cilíndricas foram introduzidas duas a duas no espectrômetro de impedância Solartron SI 1260 Impedance Gain/Phase Analyzer. As medidas de impedância real e imaginária foram realizadas em tensão constante de 1 V e temperatura inicial de 30 °C. Outras aquisições foram realizadas a cada incremento de 10 °C na temperatura, até a temperatura final de 450 °C, em que foi realizada a última aquisição. O sistema passava 10 minutos aquecendo até a temperatura seguinte (incrementos de 10 °C), de modo a garantir o equilíbrio térmico dentro do forno.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1. Rendimento da síntese pela rota de coprecipitação.

A síntese das ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e ZnFe_2O_4 pelo método de coprecipitação foi bastante eficiente. Utilizando as quantidades de reagentes descritas no tópico 4.1, o rendimento máximo (100%) seria de 3,57 g para a ferrita ZnFe_2O_4 . A massa de ZnFe_2O_4 obtida na síntese foi de 2,26 g, o que indica uma síntese com rendimento de 63,35%. Utilizando as quantidade de reagentes descritas no tópico 4.1, a síntese da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, o rendimento máximo seria de 3,52 g. A massa de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtida para a síntese foi de 2,44 g, indicando para síntese um rendimento de 69,27%. No final da síntese observou-se que uma parte do material produzido ficou aderida ao papel de filtro na etapa de filtragem e lavagem do material, levando a uma elevada perda de massa no processo. Apesar da elevada perda de massa devido à adesão do material de filtro, a síntese se mostrou bastante eficiente, apresentando altos valores de rendimento.

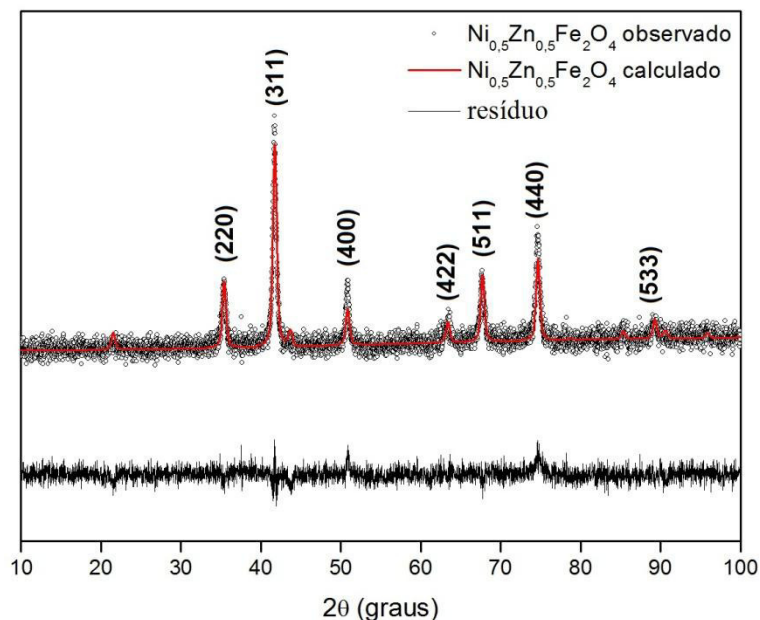
5.2. Difração de raios-X (DRX).

As ferritas caracterizadas por esse método apresentaram padrões de difração característicos de estruturas do tipo espinélio.

5.2.1. $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$

O difratograma de raios-X da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ foi obtido e refinado pelo método Rietveld utilizando o arquivo na extensão .CIF da ficha cristalográfica ICSD184163 correspondente a ferrita de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ com estrutura do tipo espinélio.

Figura 17: Difratograma de raios-X para a ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.



Fonte: Autor.

Os picos de difração são referentes aos planos cristalográficos (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (533) (Gul et al, 2007). Alguns parâmetros importantes foram obtidos a partir do refinamento e são apresentados abaixo na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros do refinamento pelo método Rietveld para a ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

W_{RP}	8,65
S	0,78
R_B (ICSD184163)	3,96

Legenda: R_{WP} (Weighted R Profile); S (Goodness of Fit) e R_B (R Bragg).

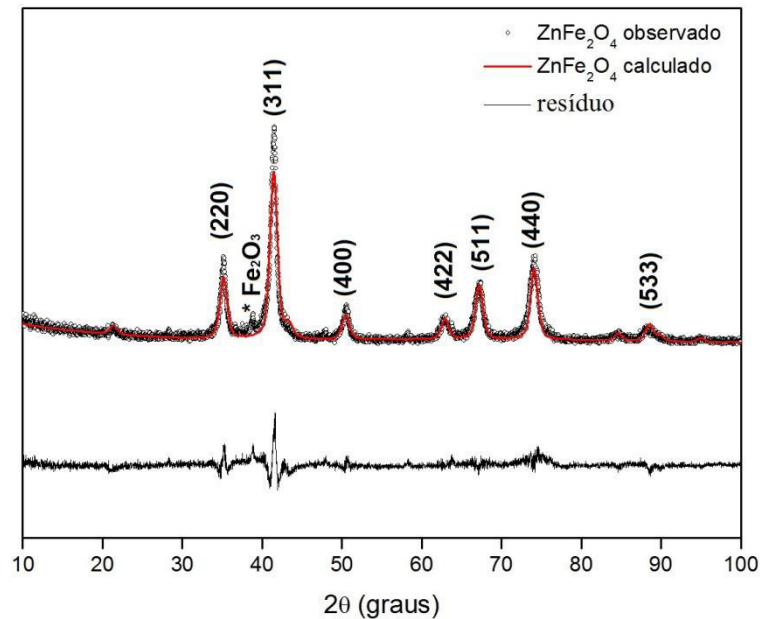
Fonte: Autor, 2016.

O baixo resíduo obtido a partir do método Rietveld de refinamento de estruturas, o valor de R_{WP} menor do que 20, S, menor do que 1,6 e R_B menor do que 9 mostram que o refinamento foi efetivo e de certa forma garante que o material sintetizado possui estrutura do tipo espinélio.

5.2.2. $ZnFe_2O_4$.

O difratograma de raios-x obtido foi refinado pelo método Rietveld utilizando o arquivo na extensão .CIF da ficha cristalográfica ICSD91941.

Figura 18: Difratograma de raios-X para a ferrita de $ZnFe_2O_4$.



Fonte: Autor

Os picos de difração indicados são referentes aos planos cristalográficos (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (533) (Gul et al, 2007). O refinamento pelo método Rietveld forneceu alguns parâmetros importantes são informados abaixo na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros do refinamento pelo método Rietveld para a ferrita de $ZnFe_2O_4$.

W_{RP}	20,60
S	1,57
R_B (ICSD91941)	6,69

Legenda: R_{WP} (Weighted R Profile); S (Goodness of Fit) e R_B (R Bragg).

Fonte: Autor, 2016.

O pico de baixa intensidade em $38,90^\circ$ pode indicar a presença de hematita (Fe_2O_3) residual. O refinamento foi realizado previamente utilizando os dados cristalográficos da hematita. Esse refinamento foi ineficaz quanto a quantificação de hematita. O refinamento também foi realizado utilizando as informações dos dados cristalográficos do óxido de zinco (ZnO), quantificando uma quantidade de 1,7%. O alto resíduo do refinamento em $41,60^\circ$ pode estar relacionado com uma possível troca de espaços intersticiais. O Fe^{3+} que deveria estar em um sítio octaédrico, pode estar ocupando um sítio tetraédrico que deveria estar sendo ocupado pelo Zn^{2+} . O ferro difrata os raios-x de maneira menos intensa do que o zinco, logo, se o ferro está ocupando o local em que o zinco deveria estar ocupando, isso gera uma menor intensidade de difração, conseqüentemente gerando alto resíduo no refinamento (Moore, 1989). Excluindo essa região do resíduo proveniente do refinamento, o mesmo se mostrou bastante efetivo e também se mostrou diagnóstico na validação da estrutura do tipo espinélio.

5.3. Determinação da constante dielétrica (ϵ) em micro-ondas.

Os valores de permissividade ϵ foram determinados utilizando as dimensões das peças cilíndricas (altura e diâmetro) e o valor de frequência do modo TE_{011} . Os valores são descritos na tabela abaixo.

Tabela 3: Valores de permissividade ϵ em micro-ondas para as ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e ZnFe_2O_4 .

	Frequência TE_{011} (GHz)	Altura (mm)	Diâmetro (mm)	ϵ
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,380875	5,12	12,28	20,584
ZnFe_2O_4	8,178875	5,40	11,89	20,684

Fonte: Autor, 2016.

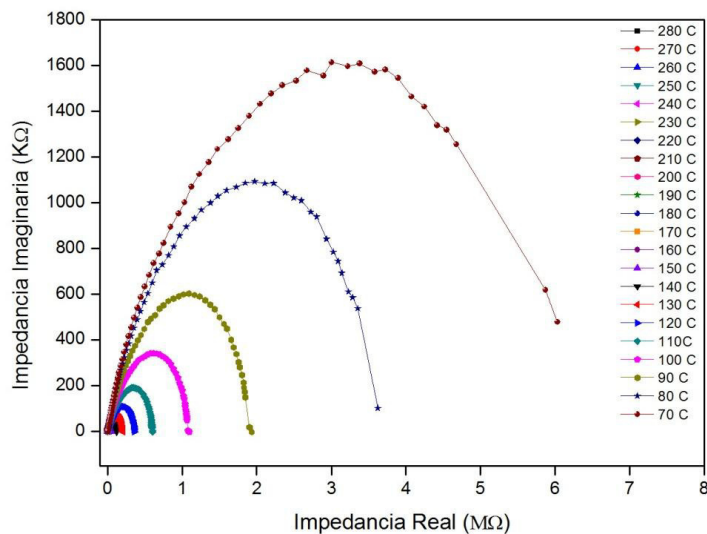
Os valores de constante dielétrica obtidos são bem próximos. Segundo a literatura, os valores de constante dielétrica diminuem com o aumento da concentração de Zn (Mandal, 2016). Os valores de frequência do modo TE_{011} dependem da constante dielétrica do material e também dependem da densidade do mesmo, dessa forma, peças cilíndricas preparadas sobre diferentes condições de temperatura, diferentes quantidades de PVA e utilizando outras valores de pressão (na prensa hidráulica) terá densidade diferente e conseqüentemente diferentes valores de frequência para o modo TE_{011} .

A geometria do material também é um fator importante para a determinação desta frequência, pois diferentes tamanhos e formas de peça, só permitira que comprimentos de onda específico ressoem em seu interior. A medida de frequência do modo TE_{011} é obtida, pois a presença de ar entre a placa condutora e o material dielétrico não irá afetar de maneira significativa o valor desta frequência. Outros fatores como imperfeições na peça podem acarretar erros ao se determinar a frequência do modo TE_{011} .

5.4. Determinação da Energia de ativação (E_a).

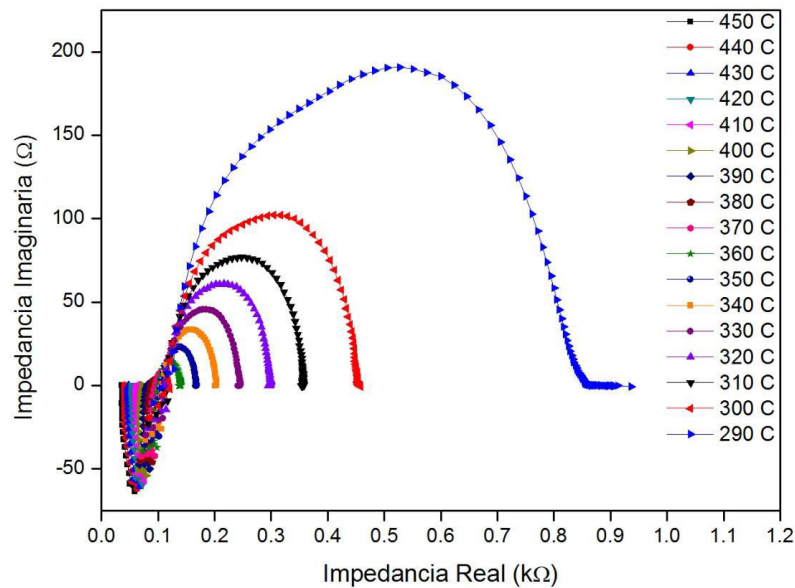
O equipamento forneceu gráficos de impedância imaginária (Z'') versus impedância real (Z'), seguindo um padrão de “semicírculo”, segundo o esquema descrito por Nyquist (Macdonald, 1992). As ferritas apresentaram o comportamento descrito acima em uma determinada faixa de temperatura. Para a ferrita de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, esse padrão foi mantido de 70 °C até 280 °C. Após esses valores de temperatura, a partir de 290 °C observou-se que em determinados valores de frequência mais elevados o material apresentou valores negativos para impedância imaginária, com isso infere-se que nesses valores de frequência o material conduz. Abaixo são apresentadas as curvas referentes a esses comportamentos (Figura 19 e Figura 20).

Figura 19: Gráfico de Impedância Imaginária versus Impedância Real de 70 °C até 280 °C para a ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.



Fonte: Autor, 2016.

Figura 20: Gráfico de Impedância Imaginária versus Impedância Real de 290 °C até 450 °C para a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

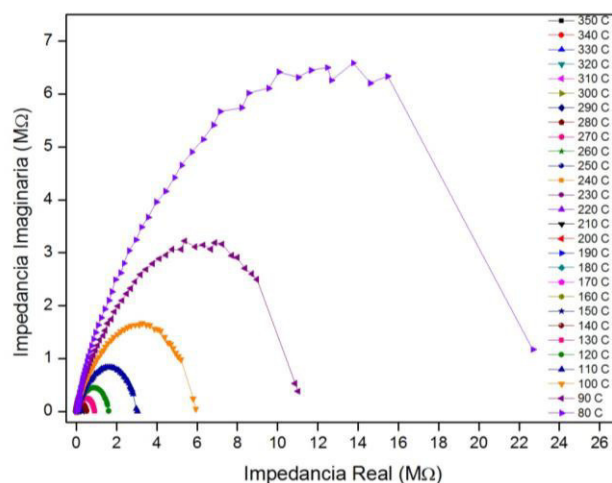


Fonte: Autor, 2016.

Para a ferrita ZnFe_2O_4 foi observado o mesmo padrão. O padrão de “semicírculo” foi observado de 80 °C até 350 °C. Depois desses valores de temperatura foi observado que em determinados valores de frequência, o material apresentou valores negativos para a impedância imaginária, com isso conclui-se que nesta faixa o material começou a conduzir.

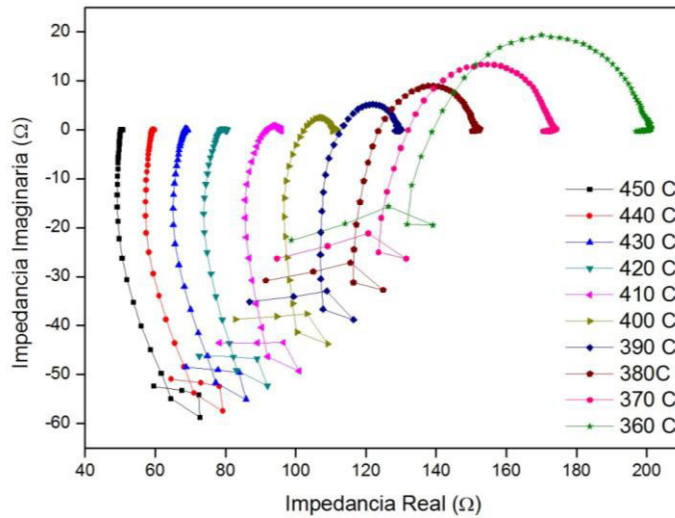
Esses comportamentos podem ser visualizados nas curvas apresentadas abaixo (Figura 21 e Figura 22).

Figura 21: Gráfico de Impedância Imaginária versus Impedância Real de 80 °C até 350 °C para a ferrita ZnFe_2O_4 .



Fonte: Autor, 2016.

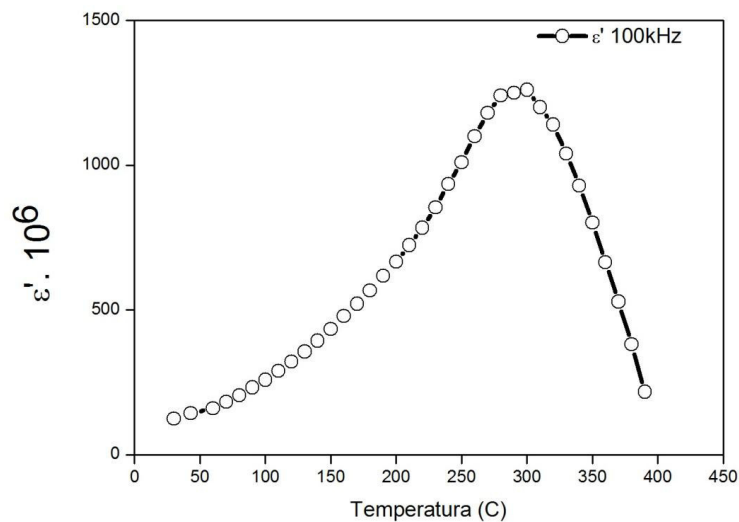
Figura 22: Gráfico de Impedância Imaginária versus Impedância Real de 360 °C até 450 °C para a ferrita ZnFe_2O_4 .



Fonte: Autor, 2016.

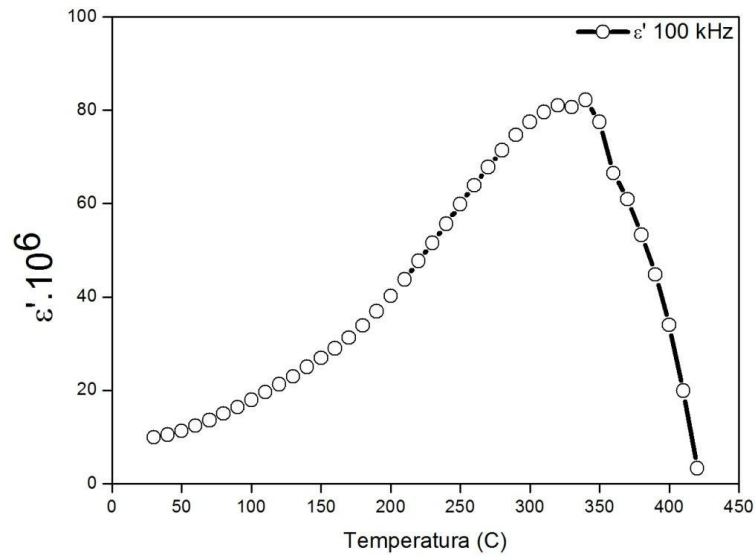
Os valores de permissividade dielétrica (ϵ') em 100 kHz em diferentes temperaturas foram obtidos para ambas as ferritas a partir dos valores de impedância real (Z'), impedância imaginária (Z'') e as dimensões da peça (altura e diâmetro). Foram plotados os valores ϵ' (100 kHz) versus temperatura. Na ausência de uma medida de calorimetria diferencial de varredura (DSC), esse tipo de gráfico pode indicar uma possível transição de fase, em que a transição é indicada pelo valor de máximo no gráfico das figuras 23 e 24.

Figura 23: Gráfico de permissividade dielétrica versus a temperatura para a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



Fonte: Autor, 2016.

Figura 24: Gráfico de permissividade dielétrica versus a temperatura para a ferrita ZnFe_2O_4 .



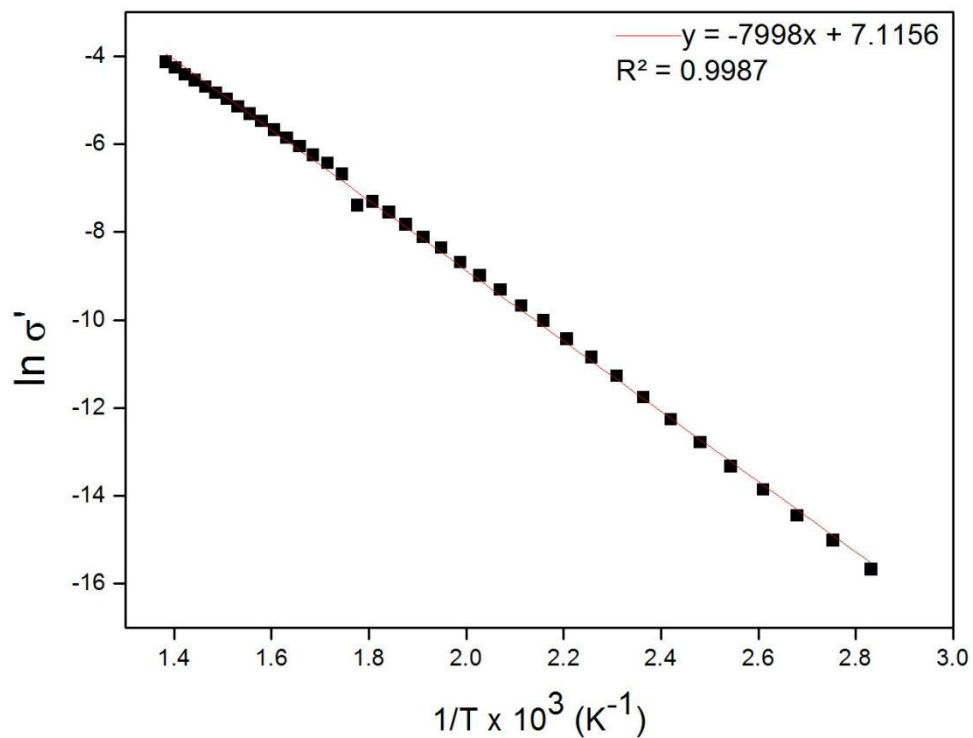
Fonte: Autor, 2016.

A partir da análise dos dois gráficos mostrados anteriormente (figura 23 e figura 24) e comparando-se com os diagramas de Nyquist (figura 20 e figura 22) para ambas as ferritas é possível notar que em ambos os casos, o valor temperatura no ponto de máximo do gráfico de permissividade dielétrica versus a temperatura é aproximadamente igual a temperatura em que os materiais começam a conduzir. Para a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a temperatura no ponto de máximo é aproximadamente 295 °C e pelo diagrama de Nyquist foi observado que o fenômeno de condução é observado em torno de 290 °C. Já para a ferrita ZnFe_2O_4 a temperatura no ponto de máximo é de aproximadamente 347 °C e foi observado pelo diagrama de Nyquist que o material conduzia a temperatura de 350 °C. Combinando-se as informações dos gráficos de permissividade dielétrica versus temperatura e os diagramas de Nyquist para cada ferrita, pode-se inferir que nessa faixa de temperatura está ocorrendo alguma transição de fase ou distorções na geometria das células unitárias. A energia de ativação do material pode ser calculado pela equação 4, descrita anteriormente no tópico 3.4.3:

$$\ln \sigma' = - \frac{E_a}{K_b T} \quad (4)$$

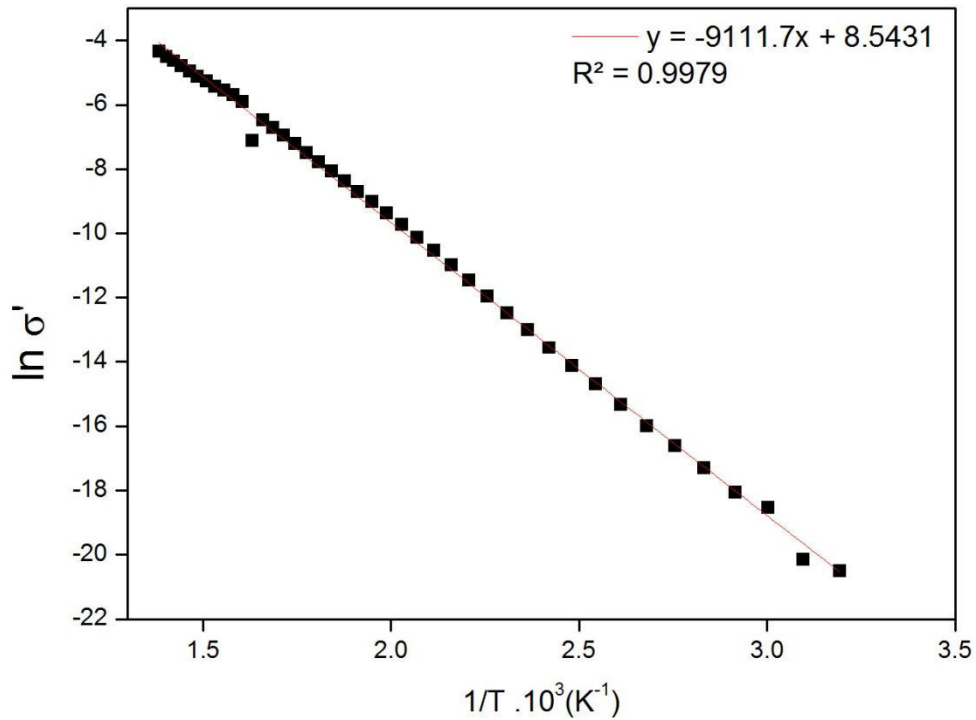
Na equação acima citada, K_b corresponde a constante de Boltzmann ($1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$). Ao se plotar um gráfico de $\ln \sigma'$ versus $1/T$, tem-se uma função linear, cujo o valor de coeficiente angular ($\text{tg}\theta$) é igual a $-\frac{Ea}{Kb}$. Para a determinação da energia de ativação da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, analisa-se o gráfico da figura 25. Já o valor de energia de ativação para a ferrita ZnFe_2O_4 pode ser obtido analisando-se o gráfico da figura 26.

Figura 25: Gráfico de $\ln \sigma'$ versus $1/T$ para a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



Fonte: Autor, 2016.

Figura 26: Gráfico de $\ln \sigma'$ versus $1/T$ para a ferrita ZnFe_2O_4 .



Fonte: Autor, 2016.

Tabela 4: Valores de energia de ativação (E_a) para as ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e ZnFe_2O_4 .

	E_a (eV)	E_a da literatura (eV)
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,69	0,51
ZnFe_2O_4	0,78	0,705

Fonte: Autor, 2016.

Os valores obtidos de energia de ativação pela medida de impedância se mostraram bem próximos aos valores da literatura (Gul et al, 2007). A energia de ativação da ferrita ZnFe_2O_4 é maior do que a energia da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, isso se deve ao fato do aumento da concentração de zinco. O zinco tem raio atômico maior do que o níquel, isso faz com que a constante de rede (a) aumente, consequentemente, a distância entre os inter-iônica aumenta (Gul, et al 2007).

6. CONCLUSÕES

A rota escolhida para a síntese das ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e ZnFe_2O_4 se mostrou eficiente apesar da perda elevada de material aderida em papel de filtro, obtendo-se rendimento entre 60 e 70% para ambas as ferritas, além de ser uma rota bem simples e apresentando baixas quantidades de reagentes residuais. A análise dos difratogramas de raios-X para ambas as amostras, apresentaram valores aceitáveis para os parâmetros de refinamento, confirmam que foram obtidos a estruturas do tipo espinélio, como era desejado desde o início e também confirma que a síntese é eficaz. As medidas na faixa de micro-ondas mostram elevados valores para constante dielétrica, mostrando que mesmo em altas frequências o material ainda desempenha com bastante eficácia as propriedades de um material dielétrico. As propriedades dielétricas dos materiais confirmam que ambos são excelentes dielétricos e mantêm suas propriedades em uma faixa de temperatura ampla, permitindo-lhes que sejam empregados para determinadas funções. A medida de impedância com variação de temperatura forneceu os valores de permissividade dielétrica real ϵ' e energia de ativação E_a , mostrando que o aumento da concentração de zinco dentro na estrutura da ferrita leva a um aumento nessa energia. Os diagramas de Nyquist aliados aos gráficos de permissividade dielétrica versus temperatura se mostraram efetivos para determinação de possíveis transições de fase e distorções na geometria das células unitárias. Os valores de energias obtidas se aproximam dos informados na literatura, além de mostrar o comportamento da impedância real Z' e da impedância imaginária Z'' com a temperatura.

REFERÊNCIAS

- AQUINO, R. et al. Size control of MnFe₂O₄ nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 252, p. 23-25, 2002.
- ASHBY, Michael; SHERCLIFF, Hugh.; CEBON, David. **Materiais**, Tradução da 2 Ed., Rio de Janeiro, Elsevier, 2012.
- ATIQ, Shahid et al. Synthesis and investigation of structural, morphological, magnetic, dielectric and impedance spectroscopic characteristics of Ni-Zn ferrite nanoparticles. **Ceramics International**, 2016.
- ATKINS, Peter W.; JONES, Loretta. **Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman Editora, 2012.
- AURACHER, F.; VAN DUZER, T. RF impedance of superconducting weak links. **Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 2, p. 848-851, 1973.
- BARRETO, A. C. H. et al. Grain size control of the magnetic nanoparticles by solid state route modification. **Journal of materials engineering and performance**, v. 22, n. 7, p. 2073-2079, 2013.
- BORCHARDT-OTT, W. **Crystallography**, 2 Ed., New York, Springer, 1996.
- CAMILO, RUTH L. et al. Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. 2014.
- CULLITY, Bernard Dennis; GRAHAM, Chad D. **Introduction to magnetic materials**. John Wiley & Sons, 2011.
- DURAN, Nelson; MORAIS, Paulo Cezar de; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. Artliber, 2006.
- GUL, I. H.; AHMED, W.; MAQSOOD, A. Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrite synthesis by co-precipitation route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 3, p. 270-275, 2008.
- HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2009.
- JUNIOR, CALLISTER. WD Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. **Rio de Janeiro: LTC**, 2008.
- KITTEL, Charles. Introdução a física do estado sólido. **LTC, Rio de Janeiro**, 2006.

LELIS, M. F. F. Ferritas dopadas com Níquel ou Cobalto. Síntese, Caracterização e Ação Catalítica na Oxidação do Monóxido de Carbono. **UFMG/ICEx/D Q**, v. 507, 2003.

LIU, Weihu et al. The effects of microstructure on the magnetic properties of MgCuZn ferrites applied in near field communication. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 680, p. 328-332, 2016.

MACDONALD, J. Ross. Impedance spectroscopy. **Annals of biomedical engineering**, v. 20, n. 3, p. 289-305, 1992.

MAMALIS, A. G. Recent advances in nanotechnology. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 181, n. 1, p. 52-58, 2007.

MESSLER, G. L. F. Paul. J; Tarr, Donald A. A, **Inorganic Chemistry, Pearson Education, Inc, United States of America**, 2014.

MOORE, Duane Milton; REYNOLDS, Robert C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. Oxford: Oxford university press, 1989.

MORAIS, P. C. et al. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, n. 1, p. 37-40, 2001.

PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981-2018, 2001.

NALWA, Hari Singh (Ed.). **Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications, two-volume set**. Academic Press, 1999.

SAISHO, Hideo; GOHSHI, Yohichi (Ed.). **Applications of synchrotron radiation to materials analysis**. Elsevier, 1996.

SILVA, Roger Ribeiro. Estudo das propriedades dielétricas do Niobato de Bismuto e Titânio dopado com PbO e Bi₂O₃ para aplicações em antenas. 2009.

UJI, K. et al. Phase stability, single crystal growth, and anisotropic magnetic properties of Ca–La magnetoplumbite-type ferrite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 245, p. 17-22, 2017.

ÜNAL, B. et al. Microwave, dielectric and magnetic properties of Mg-Ti substituted Ni-Zn ferrite nanoparticles. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 17317-17331, 2016.

VLACK, L.H.V. **Princípios de ciência dos materiais**, 1 Ed., 18ª reimpressão, São Paulo, Editora Blücher, 1970.