

JULIA CEZARONI XAVIER

Fabricação e caracterização de ferritas moles, duras e sua mistura

Guaratinguetá - SP
2018

Julia Cezaroni Xavier

Fabricação e caracterização de ferritas moles, duras e sua mistura

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Miguel Angel Ramirez Gil
Coorientador: Johan Alexander Cortés Suárez

Guaratinguetá - SP
2018

X3f	Xavier, Julia Cezaroni Fabricação e caracterização de ferritas moles, duras e sua mistura / Julia Cezaroni Xavier – Guaratinguetá, 2017. 70 f. : il. Bibliografia: f. 68-70 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017. Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil Co-orientador: Johan Alexander Cortés Suárez 1. Ferrita. 2. Materiais magnéticos. 3. Cerâmica. I.Título CDU 621.318.13
-----	---

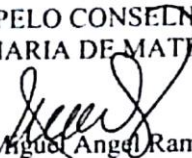

Luciana Máximo

Bibliotecária/CRB-8 3595

JULIA CEZARONI XAVIER

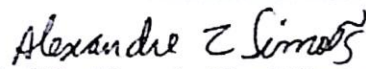
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Orientador/UNESP-FEG


Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões
UNESP-FEG


Leandro Silva Rosa Rocha
Aluno de Doutorado UNESP-FEG

Dezembro/2017

DADOS CURRICULARES

JULIA CEZARONI XAVIER

NASCIMENTO	21.07.1995 – Mogi Mirim / SP
FILIAÇÃO	Antônio Claudio Xavier Ivana Regina Cezaroni Xavier
2013/2017	Formação acadêmica (Engenharia de Materiais - Graduando) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP

dedico este trabalho
de modo especial, à minha família

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos,

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil* e ao meu coorientador, *Johan Alexander Cortés Suarez*, que jamais deixaram de me incentivar. Sem suas orientações, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível.

Aos meus pais *Ivana e Claudio*, e minha irmã *Bruna* que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos e pela compreensão em momentos decisivos,

Aos meus amigos que sempre estiveram dispostos a me auxiliarem em quaisquer dúvidas e me motivaram durante toda a jornada da graduação,

Ao CNPq pelo auxílio de bolsa de iniciação científica e pela disponibilidade de recursos, os quais foram fundamentais para a finalização deste projeto,

Aos professores que me auxiliaram durante análises realizadas dentro e fora do campus,

Às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar,

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá pela dedicação e alegria no atendimento.

“Você nunca sabe que resultados virão da sua ação.
Mas se você não fizer nada, não existirão resultados”
Mahatma Gandhi

RESUMO

Este trabalho de conclusão de curso propõe o estudo de diferentes ferritas e suas misturas. Estudou-se o comportamento estrutural de ferritas duras ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) e ferritas moles (ZnFe_2O_4) e de sua mistura na mesma proporção (50% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ + 50% ZnFe_2O_4). Para a fabricação das cerâmicas foi utilizado o método de reação em estado sólido, o qual apresenta vantagens tais como: produção em larga escala e fácil execução. Os difratogramas de raios X revelaram as fases presentes e os picos característicos de cada ferrita, possibilitando, portanto, uma análise de fases. A obtenção das fases de todas as amostras (ferrita de bário, ferrita de zinco e ferrita mista) deu-se mediante calcinação de 950°C durante 10 horas em forno convencional. Após a sinterização, avaliou-se a densidade das amostras através da técnica de picnometria gasosa, tendo-se em vista que a condição de sinterização mais adequada para maximizar a densidade é a 1200°C durante 2 horas para ambas amostras. A análise microestrutural permitiu avaliar o tamanho médio de grão através do método dos interceptos. Desta forma, obteve-se que a ferrita de bário apresenta tamanho médio de grão em grandeza de $0,47\text{ }\mu\text{m}$, a ferrita de zinco $1,74\text{ }\mu\text{m}$ e por fim a ferrita $0,66\text{ }\mu\text{m}$. Sabendo-se que a composição química, método de preparação e microestrutura do material estão diretamente relacionados com suas propriedades, avaliou-se que as propriedades elétricas obtidas condizem com a microestrutura do material, uma vez que a ferrita de bário por apresentar inúmeros contornos de grão, tem mecanismos de polarização em menores frequências; enquanto a ferrita de zinco apresenta maior tamanho médio de grão e apresenta a ocorrência de mecanismos de polarização em frequências maiores. A ferrita mista apresenta propriedades intermediárias tanto em relação à frequência de ocorrência dos mecanismos de polarização quanto do tamanho médio de grão.

PALAVRAS-CHAVE: Ferrita de bário. Ferrita de zinco. Reação em estado sólido.

ABSTRACT

This work of conclusion of course proposes the study of different ferrites and their mixtures. The structural behavior of hard ferrites ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) and soft ferrites (ZnFe_2O_4) and their mixture in the same proportion (50% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ + 50% ZnFe_2O_4) was studied. For a manufacturing of the ceramics it was used the solid state reaction method, which presents a lot of advantages, such as: large-scale production and easy execution. The X-ray diffractograms revealed as present phases and the characteristic peaks of each ferrite, thus enabling a phase analysis. An all-phases extraction as samples (barium ferrite, zinc ferrite and mixed ferrite) was given by calcining at 950°C for 10 hours in a conventional oven. After sintering, we evaluated the density of the samples using the gas pycnometry technique, with a view to the sintering condition more suitable to maximize the density at 1200°C for 2 hours for all the samples. A microstructural analysis allowed to evaluate the average grain size through the intercepts method. In this way, it was obtained that the barium ferrite presents average grain size in magnitude of $0.47\text{ }\mu\text{m}$, a ferrite of zinc $1.74\text{ }\mu\text{m}$ and finally the ferrite $0.66\text{ }\mu\text{m}$. Knowing that the chemical substance, method of preparation and microstructure of the material are related to its properties, it is evaluated that as electrical properties obtained correspond to a microstructure of the material, since it is a barium ferrite by suggestion of grain contours, polarization terms in minors; while a zinc ferrite has a larger average grain size and presents an occurrence of polarization mechanisms at higher frequencies. The mixed ferrite presents intermediate properties both in relation to the frequency of occurrence of the polarization mechanisms and the average grain size.

KEYWORDS: Barium ferrite. Zinc ferrite. Solid state reaction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Número de documentos anuais envolvendo ferritas desde 1922 até 2017	14
Figura 2 - Produção mundial de ferritas de 1975 até 2010.....	15
Figura 3- Curva de histerese magnética para: (a) ferrita dura; (b) ferrita mole; (c) ferrita mista	16
Figura 4 - Fluxograma representativo da classificação das ferritas.....	18
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura hexagonal da hexaferrita de bário.	20
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura de espinélio da ferrita de zinco.	21
Figura 7 - Mecanismos de polarização	23
Figura 8 - Forno convencional modelo EDG 3000 utilizado para calcinação das amostras	30
Figura 9 - Prensa Hidráulica utilizada para realização dos ensaios de prensagem uniaxial.....	32
Figura 10 - Esquematização do sistema utilizado para medição de densidade aparentes através do método de Arquimedes.....	34
Figura 11 - Esquematização de um sistema de picnometria gasosa	36
Figura 12 - Equipamento utilizada para realizar o lixamentos das amostras	37
Figura 13 - Esquematização da técnica de lixamento de amostras.....	38
Figura 14 - Equipamento utilizado para realizar o polimento das amostras	39
Figura 15 - Termogravimetria dos agentes precursores da ferrita de bário misturados em forma de pó.....	42
Figura 16 - Padrão obtido por difração de raios-X da amostra $BaFe_{12}O_{19}$ calcinada durante 2, 4, 6, 8 e 10 horas em temperatura equivalente a $850^{\circ}C$	43
Figura 17 - Padrão obtido por difração de raios-X da amostra $BaFe_{12}O_{19}$ calcinada durante 2, 4, 6, 8 e 10 horas em temperatura equivalente a $950^{\circ}C$	44
Figura 18 - Padrão obtido por difração de raios-X da amostra $ZnFe_2O_4$ em calcinada durante 10 horas em temperatura equivalente a $950^{\circ}C$	45
Figura 19 - Curva de compactação para ferrita de bário ($BaFe_{12}O_{19}$) construída com 5% de álcool polivinílico (PVA) como agente ligante e 3% de água como plastificante	46
Figura 20 - Curva de compactação para ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) construída com 5% de álcool polivinílico (PVA) como agente ligante e 3% de água como plastificante	47
Figura 21 - Padrão de difração de raios X da amostra de ferrita de bário sinterizada em $1200^{\circ}C$ durante 2 horas.	51
Figura 22 - Padrão de difração de raios X da amostra de ferrita de zinco sinterizada em $1200^{\circ}C$ durante 2 horas	51

Figura 23 - Padrão de difração de raios X da amostra de ferrita mista sinterizada em 1200°C durante 2 horas	52
Figura 24 - Estrutura cristalina das fases constituintes da ferrita mista	53
Figura 25 - Micrografias da ferrita de bário proveniente da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
Figura 26- Micrografias da ferrita de zinco proveniente da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
Figura 27 - Micrografias da ferrita mista proveniente da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
Figura 28 - Curva de capacitância real <i>versus</i> frequência	57
Figura 29 - Curvas de constante dielétrica <i>versus</i> frequência	58
Figura 30 - Curvas de perda dielétrica <i>versus</i> frequência	59
Figura 31 - Curvas de condutividade <i>versus</i> frequência	60
Figura 32 - Curvas de impedância <i>versus</i> frequência.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem em massa de cada tipo de ferrita.....	28
Tabela 2 - Temperaturas utilizadas no ataque térmico para cada amostra	39
Tabela 3 - Valores de densidade aparente obtidos através do método de Arquimedes e o quanto eles representam em porcentagem da densidade teórica	48
Tabela 4 - Condições para estudo de densidade da ferrita de zinco	49
Tabela 5 - Condições para estudo de densidade da ferrita de bário	49
Tabela 6 - Condições para estudo de densidade da ferrita mista	50
Tabela 7 - Composição da ferrita mista.....	53

SUMÁRIO

1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
1.1	MOTIVAÇÃO	13
1.2	FERRITAS	16
1.3	FERRITA DE BÁRIO	18
1.4	FERRITA DE ZINCO	20
1.5	PROPRIEDADES ELÉTRICAS	22
1.5.1	Comportamento elétrico na ferrita de bário	25
1.5.2	Comportamento elétrico na ferrita de zinco	26
2.	OBJETIVOS	27
2.1	OBJETIVOS GERAIS	27
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1	PROCESSAMENTO CERÂMICO	28
3.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS PÓS	30
3.3	PRENSAGEM UNIAXIAL	31
3.4	SINTERIZAÇÃO	33
3.5	DENSIDADE DE ARQUIMEDES	34
3.6	PICNOMETRIA GASOSA	35
3.7	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS EM FORMA DE PASTILHAS	36
3.8	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	37
3.9	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	39
3.10	ANÁLISE ELÉTRICA – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	40
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	TERMOGRAVIMETRIA	42
4.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS PÓS	43
4.3	ESTUDO DE DENSIDADE À VERDE	45
4.4	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS PASTILHAS	50
4.5	ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS PASTILHAS	53
4.6	ANÁLISE ELÉTRICA DAS PASTILHAS	56
5.	CONCLUSÃO.....	63
6.	PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS	65
	REFERÊNCIAS	636

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 MOTIVAÇÃO

Com o crescente desenvolvimento da indústria e de pesquisas, a área cerâmica não ficou para trás, estando presente em diversas áreas, tais como: cerâmica nuclear, cerâmica estrutural e cerâmica magnética.

Para Gheno, Correa e Paulin Filho¹ (2005 apud FOLKS; WOODWARD, 1998, p. 28-41) de forma geral, os materiais magnéticos exercem funções de extrema importância nas aplicações tecnológicas, estando presentes em motores, transformadores, ímãs permanentes, gravação magnética, etc.

Assim como explica Freire (2015) o magnetismo de materiais constitui uma parte importante do ramo da ciência e tecnologia, o qual exerce extrema importância para a sociedade e indústria brasileira. O Brasil é reconhecido pelos estudos relacionados à microestrutura dos materiais e as propriedades magnéticas, de grande contribuição para o desenvolvimento da área, segundo Fernando Jose Gomes Landgraf, presidente do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Landgraf afirma ainda a importância da engenharia de materiais para o desenvolvimento de materiais que sejam facilmente magnetizáveis e desmagnetizáveis.

Segundo Silva² (1999 apud SUGIMOTO, 1999, p.269-280) os materiais cerâmicos magnéticos (ferritas) foram classificados como materiais de grande importância há mais de meio século e, durante este período, analisando-se ferritas duras e moles, estas obtiveram características semelhantes aos seus valores teóricos, aproximação esta, a qual, foi melhorada em decorrência da expansão do conhecimento científico e do avanço tecnológico. Destaca-se ainda que o investimento anual de comercialização de ferritas é de milhões de dólares por ano.

Segundo Silva³ (1999 apud MOORE; FENG, 1995, p.243-273) O método cerâmico convencional de mistura de óxidos, envolvendo a mistura dos pós-precusores de forma

¹ GHENO, S. M.; CORRÊA, R. R. Filho, PIP; Domínios magnéticos em hexaferrita de bário magnetizada progressivamente. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, 2005. **apud** FOLKS, L.; WOODWARD, R. C. The use of MFM for investigating domain structures in modern permanent magnet materials. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 190, n. 1, p. 28-41, 1998; E. P. Wohlfarth, Magn. Mater. North-Holland (1987) 3.

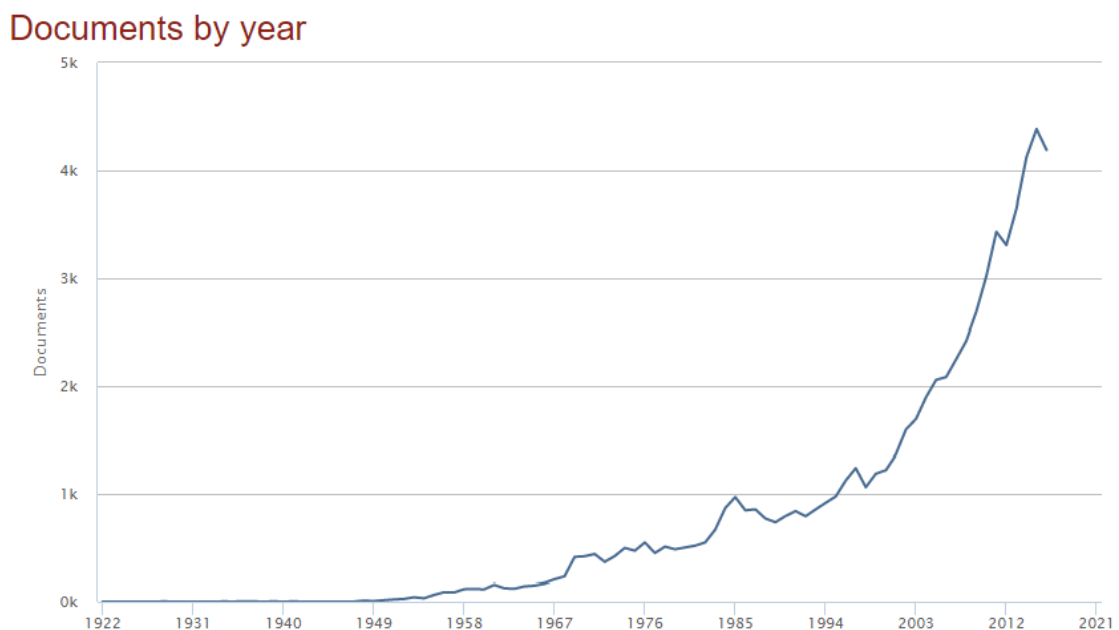
² SILVA, Marcelo dos Santos et al. Estudo das propriedades magnéticas das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ sintetizadas pelo método da reação de combustão. 2010. Apud SUGIMOTO, Mitsuo. The past, present, and future of ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p. 269-280, 1999.

³ SILVA, Marcelo dos Santos et al. Estudo das propriedades magnéticas das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ sintetizadas pelo método da reação de combustão. 2010. Apud MOORE, John J.; FENG, H. J. Combustion

mecânica, é o processamento mais utilizado na indústria para a produção de ferritas, uma vez que possibilita a produção em larga escala sendo, adjacente ao fato de ser um método econômico. Desta forma, salienta-se a importância de realizar o estudo em questão com base no método convencional de mistura de óxidos, uma vez que apresenta ampla aplicabilidade no âmbito industrial.

Como pode ser analisado na Figura 1, o número de artigos, editoriais, capítulos de livros, cartas, etc... publicados envolvendo ferritas como tema principal cresceu quase que exponencialmente de 1922 até 2016. Desta forma, destaca-se o reconhecimento e aplicabilidade das ferritas nos tempos atuais, salientando a importância deste estudo para a contemporaneidade.

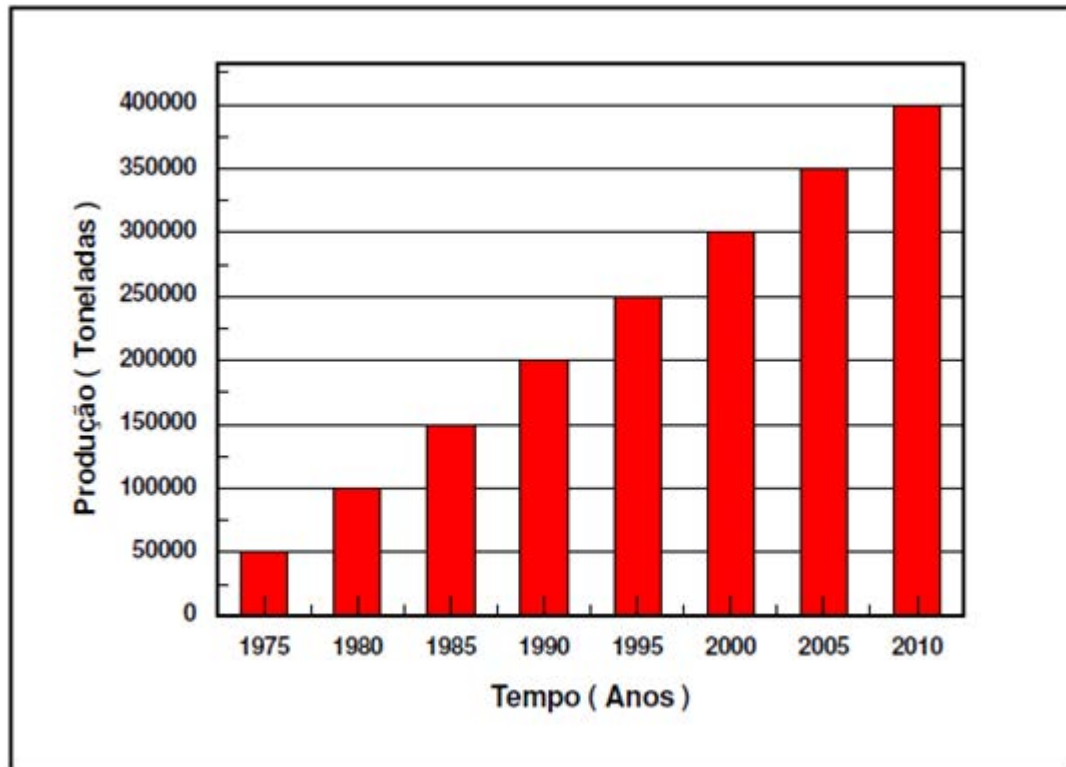
Figura 1 - Número de documentos anuais envolvendo ferritas desde 1922 até 2017



Fonte: SCOPUS (2017)

Com o aumento de pesquisas nas áreas de ferritas, novas aplicações foram descobertas, aumentando não somente a produção de ferritas, mas também a área de atuação das mesmas. O gráfico da Figura 2 representa o crescimento da produção mundial de ferritas magnéticas de 1975 até 2010.

Figura 2 - Produção mundial de ferritas de 1975 até 2010.



Fonte: Ribeiro⁴ apud Callister (2000).

Segundo Pullar (2012), As hexaferritas, merecem um destaque especial no cenário de ferritas, uma vez que apresentam um crescimento de artigos publicados tão abrupto quanto aos das ferritas em geral, e atribui este crescente interesse devido às suas propriedades magnéticas, aplicabilidade em ramos de gravação magnética e materiais de armazenamento de dados, além do interesse que vêm despertando em materiais compósitos e nanotecnologia.

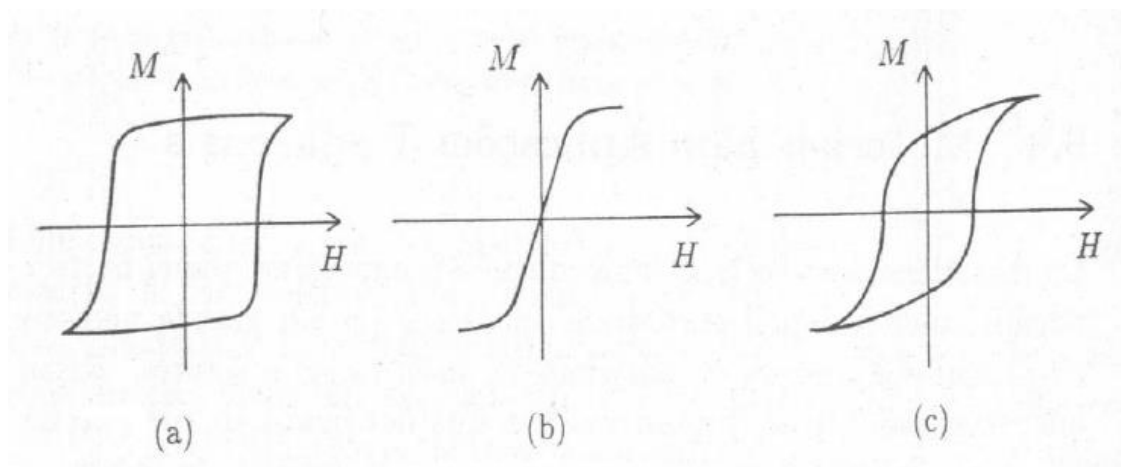
Segundo Smit e Wijn (1959) na área de cerâmicas magnéticas, existem poucas pesquisas que relatem misturas de pós de ferritas duras e moles. Portanto, é de extrema importância à realização de uma pesquisa que busque analisar esse tipo de mistura, visando inovação em experimentos e resultados para a área, e contribuindo, conseqüentemente para a literatura. Esta área de pesquisa vem despertando interesse nos últimos anos, tanto do ponto de vista tecnológico, quanto do científico.

⁴ WILLIAM D. CALLISTER, JR. *Ciência e engenharia de materiais*. 5º ed.: LTC, (2000) apud RIBEIRO, Giuliano Augustus Pavan. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, 2000.

Para os fins deste estudo, o interesse deve ser focado no processamento de ferritas moles e duras e sua posterior mistura, abrangendo detalhadamente o processamento, assim como os parâmetros utilizados em cada análise.

Como finalidade deste estudo, aliado a extrema importância de misturar ferritas moles e duras, deseja-se obter-se um material com propriedades intermediárias, como por exemplo, um material que apresente maior campo remanescente e menor coercitividade. Pois assim como afirma Mangalaraja et al.⁵ (2003 apud SORRENTINO, 2016, p. 53) materiais que apresentam curva de histerese magnética intermediária, podem ser utilizados com finalidade de: dispositivos de gravação magnética e absorvedores eletromagnéticos. A Figura 3 representa uma curva de histerese magnética intermediária, a qual é esperada neste estudo após a realização da mistura de uma ferrita mole com uma ferrita dura.

Figura 3- Curva de histerese magnética para: (a) ferrita dura; (b) ferrita mole; (c) ferrita mista



Fonte: Mangalaraja⁵ (2003) apud Sorrentino (2016).

1.2 FERRITAS

Segundo Sottomaior e Santos (1997) as ferritas pertencem à classe das cerâmicas magnéticas, sendo também pertencentes à classe de novos materiais, os quais apresentam indução magnética espontânea na ausência de um campo magnético externo aplicado. Para Verenkar, Sawant, Hidrazine (1999 apud DE MELO COSTA, 2007)⁶ ferritas são

⁵ MANGALARAJA, R. V. et al. Initial permeability studies of Ni-Zn ferrites prepared by flash combustion technique. **Materials Science and Engineering: A**, v. 355, n. 1, p. 320-324, 2003 apud SORRENTINO NETO, Antônio et al. Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de Ferritas de níquel-cobre. 2016.

⁶ RANE, K. S.; VERENKAR, V. M. S.; SAWANT, P. Y. Hydrazine method of synthesis of γ -Fe₂O₃ useful in ferrites preparation. Part IV—preparation and characterization of magnesium ferrite, MgFe₂O₄ from γ -Fe₂O₃ obtained from hydrazinated iron oxyhydroxides and iron (II) carboxylato-hydrazinates. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 10, n. 2, p. 133-140, 1999 apud DE MELO COSTA, Ana Cristina

compreendidas como materiais cerâmicos resultantes da mistura de óxidos metálicos, os quais apresentam propriedades magnéticas.

Segundo CARTA et al., GHERCA et al., VADIVEL et al. (2009, 2012, 2014 apud GRAETEH SAMANI e MOSTAFEI, 2014)⁷ na cristalografia, as propriedades magnéticas estão vinculadas com a composição química da amostra, temperatura, formato e tamanho dos pós preparados. Por sua vez, o tamanho dos pós depende do método de preparação, dentre os diversos métodos, alguns dos mais utilizados são co-precipitação, micro emulsão, reação de estado sólido, sol-gel, entre outros. Segundo Moore e Feng (1995, apud SILVA, 2005)⁸ o processamento cerâmico mais utilizado no setor industrial é o método cerâmico convencional de mistura de óxidos. Tal processamento envolve a mistura dos pós precursores, seguido de reações no estado sólido a elevadas temperaturas, moagem e calcinação. Dentre as vantagens do método de reação de estado sólido destaca-se a produção de ferritas em larga escala e o baixo custo.

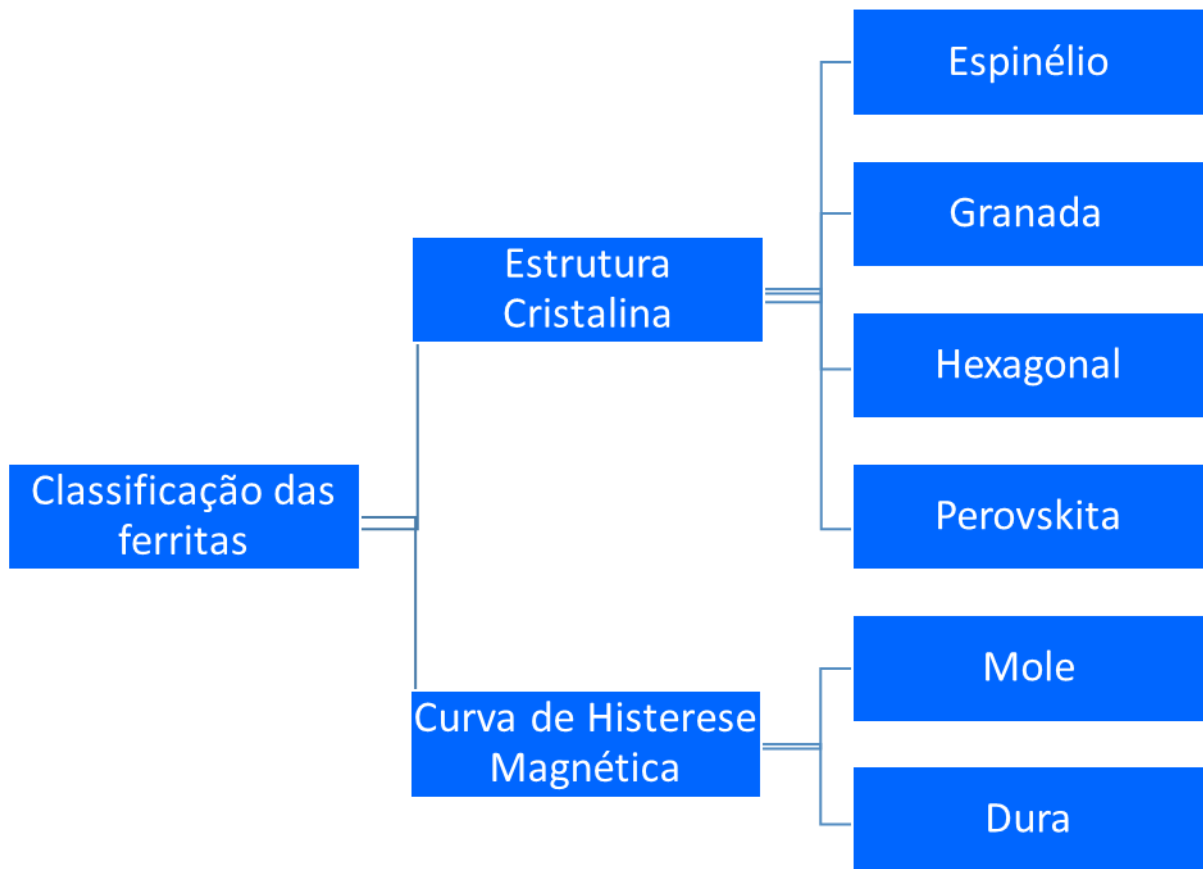
As ferritas podem ser classificadas de acordo com dois critérios: a curva de histerese magnética, onde se classificam como ferritas moles ou duras; e de acordo com a estrutura cristalina, na qual segundo Cullity e Graham (2009) as ferritas podem se subclassificar em: espinélio, granadas, hexagonal e perovskita. O fluxograma da Figura 4 representa esquematicamente a classificação das ferritas.

Figueiredo et al. 2. Ferritas Ni-Cu-Zn Preparadas por Reação de Combustão: Síntese e Caracterização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 1, 2007.

⁷ CARTA, Daniela et al. A structural and magnetic investigation of the inversion degree in ferrite nanocrystals MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Ni$). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 20, p. 8606-8615, 2009. GHERCA, Daniel et al. Synthesis, characterization and magnetic properties of MFe_2O_4 ($M = Co, Mg, Mn, Ni$) nanoparticles using ricin oil as capping agent. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 22, p. 3906-3911, 2012. VADIVEL, M. et al. Synthesis, structural, dielectric, magnetic and optical properties of Cr substituted $CoFe_2O_4$ nanoparticles by co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 362, p. 122-129, 2014. Apud R. Ghatreh-Samani, A. Mostafaei, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.005>

⁸ MOORE, John J.; FENG, H. J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. **Progress in materials science**, v. 39, n. 4-5, p. 243-273, 1995. apud SILVA, Marcelo dos Santos et al. Estudo das propriedades magnéticas das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ sintetizadas pelo método da reação de combustão. 2010.

Figura 4 - Fluxograma representativo da classificação das ferritas.



Fonte: Autoria própria.

O trabalho em questão visa realizar a fabricação de ferritas moles (ferrita de bário: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), duras (ferrita de zinco: ZnFe_2O_4) e de suas misturas (ferrita de 50% bário e 50% zinco) e estudar estruturalmente, microestruturalmente e eletricamente as três diferentes amostras.

1.3 FERRITA DE BÁRIO

De acordo com Cullity e Graham (2009) a hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) é uma ferrita pertencente ao grupos das ferritas de estrutura hexagonal.

É um material bastante atrativo, por ser bastante promissor em muitas aplicações, e por possuir boas características que permitem realizar estudos fundamentais ao nível das características magnéticas. Os valores teóricos apresentados para este material para o campo coercivo, magnetização de saturação e temperatura de Curie são, respectivamente, 6700 Oe, 72 emu/g e 450°C. Sendo a densidade desta composição de 4.9 g/cm³, as magnetizações tomam os seguintes valores:

$$M_s = 352,8 \text{ emu/cm}^3$$

e sendo: $1 \text{ A/m} = 10^{-3} \text{ emu/cm}^3$, resulta:

$M_s = 0.353 \text{ A/m}$ e,

$1 \text{ A/m} = 4\pi/103 \text{ Oe}$

$H_c = 533 \text{ kA/m}$ (PINHO, 2012, p. 43-44)

Pinho (2012) destaca ainda alguns outros valores característicos das ferritas hexagonais, tais como: apresentam coercitividade entre 150-250 kA/m; remanescência entre 200-300 mT/m e; seu produto de energia (BH) varia entre 14 e 28 kJ/m³, sendo considerado baixo quando comparado com ímãs permanentes de outros materiais.

De acordo com Janasi (1997), a hexaferrita de bário apresenta um amplo interesse científico e tecnológico, uma vez que é classificada como um material ferrimagnético podendo ser utilizado na produção de ímãs permanentes e dispositivos de microondas. Por abranger uma grande área da curva de histerese magnética e ainda, apresentar elevado campo coercitivo, anisotropia relativamente alta e magnetização moderada, classifica-se a ferrita de bário quanto à sua curva de histerese como uma ferrita dura. Galvão (2010) destaca ainda algumas outras aplicações da ferrita de bário, as quais apresentam alta relevância para o mercado tecnológico de dispositivos eletrônicos, tais como: mídia de gravação, dispositivos de armazenamento de dados e sistemas de comunicação sem fio.

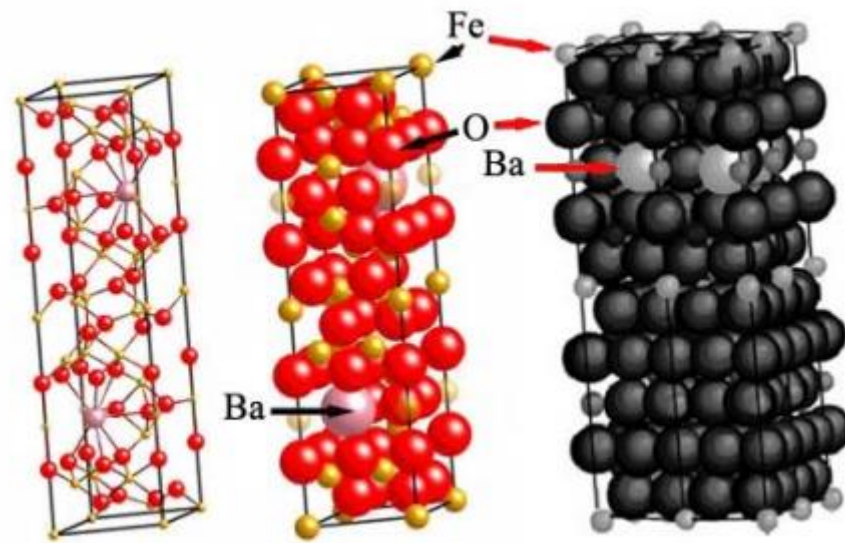
Para Pinho (2012), as ferritas hexagonais são, do ponto de vista comercial, os materiais mais influentes no seguimento dos ímãs permanentes e, do ponto de vista de produção, possuem custo relativamente baixo.

A família das hexaferritas hexagonais pode ser classificada com base em suas composições químicas e estrutura cristalina, elas são subdivididas em seis estruturas simples e fundamentais: M, W, Y, X, Z e U. A estrutura destes diferentes tipos de ferritas hexagonais é muito complexa e pode ser considerada como uma composição de blocos T, R e S na direção do eixo-c hexagonal tais como: SSR*S*S*R para o tipo-W e RSR*S* para o tipo-M, onde T é um bloco de quatro camadas de íons oxigênio ($O_4\text{-BaO}_3\text{-BaO}_3\text{-O}_4$) com composição $\text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$, R é um bloco com três camadas de oxigênio ($O_4\text{-BaO}_3\text{-O}_4$) com composição $\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$ e S (bloco espinélio) é um bloco com dupla camada de oxigênio ($O_4\text{-O}_4$) com composição Fe_6O_8 , os termos com asteriscos indicam uma alternância de 180° em torno do eixo hexagonal (JOTANIA, et. al, 2008 apud CORRÊA, PACHOAL, DOMINICI, 2013, p. 518-521)⁹.

⁹ JOTANIA, R. B. et al. Synthesis and magnetic properties of barium–calcium hexaferrite particles prepared by sol–gel and microemulsion techniques. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 6, p. 1095-

De acordo com Castro (2014), a ferrita de bário, a qual assim como mencionado anteriormente é uma ferrita do tipo M, cristaliza-se em estrutura cristalina hexagonal, apresentando 64 íons por célula unitária, alocados em 11 sítios de simetrias distintas. O desenho esquemático da estrutura cristalina da hexaferrita de bário é apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Representação esquemática da estrutura hexagonal da hexaferrita de bário.

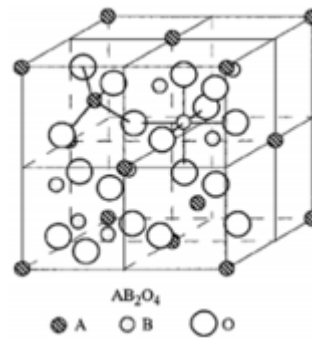


Fonte: Yasuda (2008).

1.4 FERRITA DE ZINCO

Segundo Sorrentino (2016), a ferrita de zinco pertence à classe das ferritas que cristalizam em estrutura espinélio, as quais possuem fórmula geral do tipo AB_2O_4 , onde A é, geralmente, um íon metálico divalente. Martins (2011) completa ainda que a estrutura espinélio é cúbica de face centrada, onde os íons A estão alocados em sítios tetraédricos, enquanto os íons B ocupam sítios octaédricos, com números de coordenação, respectivamente, 4 e 6. A Figura 6 representa esquematicamente a estrutura cristalina espinélio.

Figura 6 - Representação esquemática da estrutura de espinélio da ferrita de zinco.



Fonte: Zheng et al. (1998).

Ainda segundo a estrutura cristalina de espinélio, Gao, Zhang e Guo (2015 apud SORRENTINO, 2016, p.25)¹⁰ afirmam que a célula unitária apresenta 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos. Entretanto, são ocupados, em uma célula unitária completa, apenas 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos.

Por sua vez, a ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) é um material de extrema importância, destacando ainda o fato de que de acordo com Raut e Sankapal (2016) tal ferrita é favorável a aplicações em detrimento de sua baixa toxicidade, baixa resistência e bom comportamento eletroquímico. Para Sharma (2008) uma das possíveis aplicações para a ferrita de zinco é em baterias de íons de lítio. Em adição, para Su (2012), tal ferrita apresenta alta eficiência catalítica enquanto Anchieta (2015) ressalta sua importância devido ao seu potencial fotocatalítico.

¹⁰ GAO, Jian-ming; ZHANG, Mei; GUO, Min. Effect of Ni substitution content on structure and magnetic properties of spinel ferrites synthesized from laterite leaching solutions. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 15283-15286, 2015 apud SORRENTINO NETO, Antônio et al. Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de Ferritas de níquel-cobre. 2016.

1.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

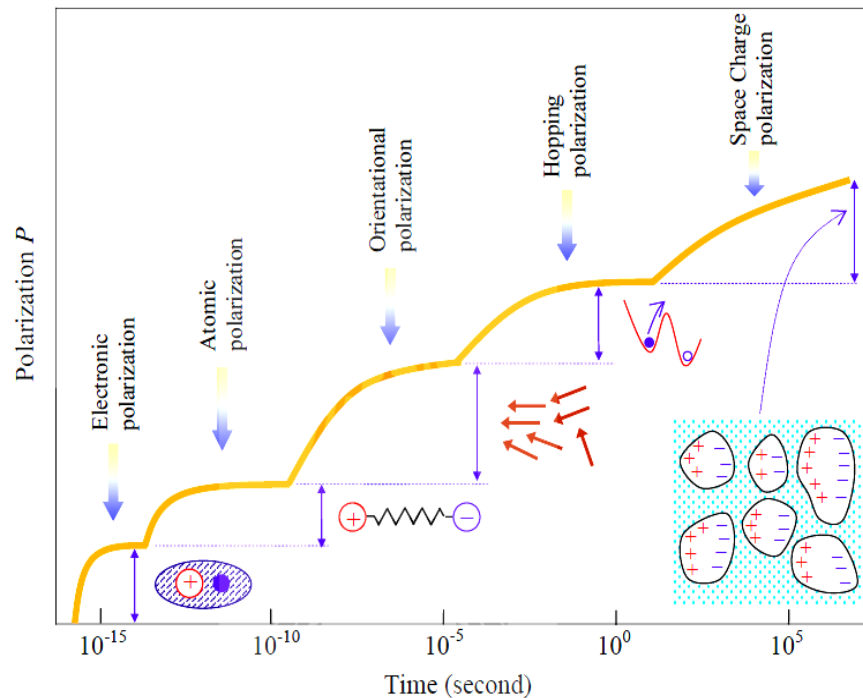
Ferrita magnéticas, também apresentam respostas elétricas quando submetidas à um campo elétrico. Suas propriedades elétricas podem ser associadas à temperatura, tempo e frequência. Segundo Cortés Suárez (2015), as análises elétricas, englobam o entendimento dos mecanismos de polarização, sendo que a polarização intrínseca total para um material que apresente comportamento dielétrico é resultado da soma dos mecanismos de polarização eletrônica, polarização iônica e polarização orientacional, em suma, os mecanismos intrínsecos, estão relacionados ao rearranjo dos dipolos elétricos.

Explicitando mais detalhadamente, Cortés Suárez (2015) explana que na polarização eletrônica ocorre o rearranjo dos dipolos elétricos; na polarização iônica (*hopping polarization*) há a movimentação de íons na rede cristalina; enquanto na polarização orientacional (*orientational polarization*), ocorre a orientação dos dipolos elétricos gerando domínios. Em contrapartida aos mecanismos intrínsecos, Cortés Suárez (2015) ressalta que existem mecanismos de polarização extrínsecos, os quais estão relacionados à heterogeneidade elétrica do material que pode ser causada por barreiras de potencial.

De acordo com Pereira (2009), uma das formas da polarização de um material ser prevista é através da análise da permissividade dielétrica, a qual pode constituir um gráfico em função de tempo, temperatura e/ou frequência.

A Figura 7 ilustra os intervalos comuns de ocorrência dos mecanismos de polarização, através de um gráfico de Polarização vs. Tempo de aplicação de um campo elétrico.

Figura 7 - Mecanismos de polarização



Fonte: Pristanuch (2015).

De acordo com Barry e Grant¹¹ (2007 apud CORRÊA, 2014, p. 38), em sua totalidade, os materiais cerâmicos são, geralmente, classificados como isolantes. Entretanto, mesmo que a propriedade isolante seja uma das características mais importantes das cerâmicas, elas não se limitam apenas a este tipo de comportamento elétrico, podendo ser condutores elétricos e supercondutores.

No que se trata de ferritas, Haihua et al.¹² (2001 apud LAZARO COLAN, 2010, p. 25) complementa que uma importante característica elétrica dos materiais, a resistividade elétrica, pode ser afetada pelo teor de Fe^{2+} presente na amostra, pois a presença de íons $2+$ e $3+$ compõe um mecanismo de transporte de cargas, os elétrons. Como aumenta-se o número de mecanismos de transporte de cargas, há uma redução da resistividade do material, aumentando assim as perdas.

¹¹ BARRY, C. C; GRANT, N. M. Ceramic Materials Science and Engineering. 1. ed. Springer, 2007. 776 p. apud CORRÊA, Roberto Carlos. Síntese e caracterizações elétrica e magnética da ferrita de CuMnFe. 2014.

¹² HAIHUA, Li et al. Effects of Fe $2+$ content in raw materials on Mn–Zn ferrite magnetic properties. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 237, n. 2, p. 153-157, 2001 apud LÁZARO COLÁN, Victoria Amelia. **Perdas em ferritas de manganês zinco: o papel da sinterização e de parâmetros microestruturais**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

Pastore¹³ (2013, apud CORRÊA, 2014, p. 38) afirma que a migração de elétrons ou íons é capaz de ocasionar a condução elétrica, sendo que os íons tendem a se mover por meio dos defeitos na rede cristalina. Entretanto, ressalta que para que ocorra a migração dos íons ou elétron, é necessário fornecer energia térmica para tal. Segundo Pereira (2009), em um material sólido, a condutividade elétrica é afetada pela quantidade de transportadores de cargas por unidade de volume, da mobilidade da carga e da própria carga. Desta forma Pereira (2009) elucida que os elétrons são os principais transportadores de cargas. Barry e Grant¹¹ (2007 apud CORRÊA, 2014, p. 38) ressaltam ainda que tamanho, geometria e balanço de cargas da estrutura influenciam na condução elétrica, sendo que estruturas que apresentem maior quantidade de sítios, sejam eles octaédricos, tetraédricos, entre outros, facilitam a mobilidade iônica.

Para Sharma, Agarwala e Agarwala¹⁴ (2007 apud CORREA, PACHOAL, DOMINICI, 2013, p. 518-519) é necessário ressaltar que as propriedades elétricas, assim como as magnéticas e microestruturais das ferritas podem ser alteradas caso ocorra a dopagem ou caso sejam aditivadas.

Ribeiro¹⁵ (2005, apud CORRÊA, 2014, p. 39) elucida que em temperatura ambiente, as ferritas podem apresentar condutividade elétrica variando na faixa de $102 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \leq \sigma \leq 10 \cdot 11 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

De acordo com Yasuda (2008), quando submetidas à mesma frequência, nota-se que as ferritas que cristalizam em estrutura do tipo espinélio apresentam menor absorção do que as ferritas que cristalizam em estrutura hexagonal. Desta forma, conclui-se que a ferrita de zinco absorve menos energia quando comparada à hexaferrita de bário.

O estudo de análise elétricas para ferritas é de extrema importância para o âmbito acadêmico e industrial, uma vez que assim como afirma Pattanayak et al. (2015), a maioria dos estudos envolvendo ferritas avaliam apenas seu comportamento magnético, existindo, portanto, um gap no que se trata da relação da microestrutura (grão, tamanho de grão, superfície do eletrodo) com as propriedades elétricas. Desta forma, assim como afirma

¹³ PASTORE, H. O. Condução Iônica e Eletrólitos Sólidos <http://chemkeys.com/br/2001/02/18/conducao-ionica-e-eletrolitos-solidos/>, Acesso em: 29 maio 2013 apud CORRÊA, Roberto Carlos. Síntese e caracterizações elétrica e magnética da ferrita de CuMnFe. 2014.

¹⁴ SHARMA, Rahul; AGARWALA, Ramesh Chandra; AGARWALA, Vijaya. A study on the heat-treatments of nanocrystalline nickel substituted BaW hexaferrite produced by low combustion synthesis method. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 312, n. 1, p. 117-125, 2007 apud CORRÊA, R. R.; PACHOAL, C. W.; DOMINICI, J. L. P. Preparação e caracterização da hexaferrita de bário dopada com níquel e cobalto. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 518-521, 2013.

¹⁵ RIBEIRO, V. A. S. Propriedades magnéticas e elétricas da ferrita de MgGa (2-x) Fex 04. 2005. 125 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, 2005 apud CORRÊA, Roberto Carlos. Síntese e caracterizações elétrica e magnética da ferrita de CuMnFe. 2014

MACDONALD¹⁶ (1897 apud Pereira, 2009, p. 33), a espectroscopia de impedância é uma das técnicas mais utilizadas para caracterização elétrica de materiais, especialmente dos cerâmicos. Tal estudo permite avaliar os fenômenos de condução (polarização) que ocorrem nas amostras em determinadas condições. De forma geral, os resultados das análises feitas por espectroscopia de impedância, podem ser atribuídos além da frequência e temperatura, mas também ao tamanho do grão, contornos de grão e defeitos na interface entre amostra e eletrodo.

1.5.1 Comportamento elétrico na ferrita de bário

Pattanayak et al. (2015) avaliou eletricamente a ferrita de bário, encontrando a existência do mecanismo de polarização interfacial na temperatura ambiente. Tal mecanismo ocorre em detrimento da fronteira do grão e da superfície do eletrodo. Além deste mecanismo, Pattanayak et al. (2015) destaca também que para sistemas de ferritas, a polarização ocorre em virtude da troca de elétron entre Fe^{3+} e Fe^{2+} , tanto em temperatura ambiente quanto em outras faixas de temperatura. Portanto, quando aplica-se o campo elétrico, os elétrons migram entre Fe^{3+} e Fe^{2+} , saltando de um grão para outro através dos limites de grãos, causando acúmulo de elétron nas proximidades dos limites.

Para YASUDA et al. (2008), em materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, nas quais as hexaferrias de bário encontram-se, a absorção da radiação eletromagnética tem contribuição da ressonância ferrimagnética. Segundo YASUDA et al. (2008) tal tipo de ressonância engloba os momentos magnéticos antiparalelos, o campo de anisotropia do material e do método de síntese que determina a estrutura cristalina do material.

De acordo com CASTRO (2014), sabendo-se que a microestrutura da hexaferrita afeta diretamente propriedades elétricas e magnéticas, conclui-se que diferentes rotas de processamento podem influenciar em variações das propriedades da amostra.

Em estudo realizado por Pereira (2009), a síntese da ferrita de bário se deu pela moagem em moinho planetário. Desta forma, Pereira (2009), obteve valores de perda dielétrica (tan delta) da hexaferrita de bário em diferentes frequências, 100 Hz, 1 kHz e 1 MHz, os valores, respectivamente, de perda dielétrica (tan delta) foram: 4,13; 1,10 e 0,74. Pereira (2009) concluiu ainda que a resistividade diminui com o aumento da frequência.

¹⁶ MCDONALD, J. Ross. Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems. **Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems**, 1987 apud PEREIRA, F. M. M. **Estudo das propriedades dielétricas e magnéticas da hexaferrita tipo M ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) para uso em dispositivos eletrônicos**. 2009. Tese de Doutorado. Doctorate Thesis, Universidade Federal do Ceará.

1.5.2 Comportamento elétrico na ferrita de zinco

Através do estudo das propriedades elétricas da ferrita de zinco, Mekap, Das, Choudhary (2013) concluíram que tal ferrita apresenta duas anomalias dielétricas, apresentando alta permeabilidade dielétrica, sendo elas: a primeira ocorre a baixas temperaturas e está relacionada à transição da fase ferroelétrica, e a segunda, por sua vez, ocorre a altas temperaturas sendo relacionada à condutividade. Quanto à sua classificação elétrica, o mesmo é caracterizado como semi-condutor, uma vez que apresenta coeficiente negativo de resistência à temperatura.

Além da ferrita de zinco pura, as propriedades magnéticas também são estudadas em ferritas mistas de zinco, como é o exemplo das ferritas de MnZn. Segundo Drofenik, Znidarsid e Makovec¹⁷ (1998 apud LAZARO COLAN, 2010, p. 46) ferritas de MnZn apresentam alta condutividade elétrica através do mecanismo de polarização iônica, onde há a troca de íons entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , DROFENIK, ZNIDARSID, MAKOVEC (1998 apud LAZARO COLAN, 2010, p. 46) afirma ainda que tal material apresenta baixa resistividade elétrica, o que resulta em perda por corrente parasita.

Por sua vez, HAN et al.¹⁸ (1997 apud LAZARO COLAN, 2010, p. 46) relata que como as propriedades elétricas são decorrentes da microestrutura do material, a temperatura de sinterização tem papel relevante no que se diz respeito às propriedades elétricas obtidas. Desta forma, xxxx aponta ainda que ocorre perdas elétricas conforme diminui-se a temperatura de sinterização para ferritas de MnZn preparadas pelos métodos convencionais.

¹⁷ DROFENIK, Miha; ZNIDARSIC, Andrej; MAKOVEC, Darko. Influence of the addition of Bi_2O_3 on the grain growth and magnetic permeability of MnZn ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 11, p. 2841-2848, 1998 apud LÁZARO COLÁN, Victoria Amelia. **Perdas em ferritas de manganês zinco: o papel da sinterização e de parâmetros microestruturais**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

¹⁸ HAN, Y. H. et al. The effect of sintering conditions on the power loss characteristics of Mn-Zn ferrites for high frequency applications. **Le Journal de Physique IV**, v. 7, n. C1, p. C1-111-C1-112, 1997 apud LÁZARO COLÁN, Victoria Amelia. **Perdas em ferritas de manganês zinco: o papel da sinterização e de parâmetros microestruturais**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo principal deste trabalho de conclusão de curso é estudar o comportamento elétrico, estrutural e microestrutural de ferritas duras ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) e ferritas moles (ZnFe_2O_4) e da mistura das mesmas na seguinte proporção: 50% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ + 50% ZnFe_2O_4 deixando fixas todas as variáveis de processamento das cerâmicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fabricar pós cerâmicos de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, ZnFe_2O_4 e 50% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ + 50% ZnFe_2O_4 por reação de estado sólido;
- Caracterizar os pós por análise termogravimétrica;
- Caracterizar estruturalmente os pós e cerâmicas na forma de pastilhas através da técnica de difratometria de raios X;
- Avaliar a microestrutura das três amostras;
- Analisar o comportamento elétrico das três amostras.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se o processo de reação em estado sólido, o qual consiste em uma mistura inicial e moagem via úmida dos reagentes óxidos.

3.1 PROCESSAMENTO CERÂMICO

Inicialmente, para a formação das ferritas, foram necessários os seguintes reagentes de partida, com 99,99% de pureza, da Aldrich: BaCO_3 (carbonato de bário) e Fe_2O_3 (trióxido de ferro) para a formação da ferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$); e ZnO (óxido de zinco) e Fe_2O_3 (trióxido de ferro) para ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), os quais foram preparados pelo método convencional de mistura de reagentes (reação em estado sólido).

As quantidades dos reagentes foram calculadas estequiometricamente para a formação de 30 gramas para a mistura das ferritas e 45 gramas para as ferritas puras, e pesadas em balança analítica com precisão de quatro casas decimais. Primeiramente, foram realizadas as misturas dos reagentes das ferritas puras, e somente depois se realizou o processo das misturas em diferentes proporções. Na Tabela 1 observa-se os valores em porcentagem de massa da ferrita de bário, da ferrita de zinco e da ferrita composta por 50% ferrita de bário e 50% ferrita de zinco.

Tabela 1 - Porcentagem em massa de cada tipo de ferrita

Tipo de ferrita	Massa de ferrita de bário (g)	Massa de ferrita de zinco(g)
100% ferrita de bário	45	0
100% ferrita de zinco	0	45
50% ferrita de bário + 50% ferrita de zinco	15	15

Fonte: Autoria própria

Após a pesagem, realizou-se a homogeneização mediante moinho rotatório.

O objetivo de qualquer processo de moagem é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, tendo em vista o aumento da superfície específica para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria prima (por exemplo durante a queima), misturar de um modo mais uniforme vários materiais (durante o processo de preparação de uma pasta) e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização. (RIBEIRO, ABRANTES, 2001, p. 7-11).

A homogeneização em moinho rotatório deu-se via úmida utilizando-se álcool isopropílico e bolas de zircônia estabilizadas com ítria com diâmetro de 5 mm. A duração da homogeneização para a produção de cada mistura foi de 24 horas. Posteriormente colocou-se a amostra em uma capela para extração do álcool, seguida pela secagem dos pós em estufa durante 12 horas, e então realizou-se a granulação em uma peneira com malha de 200 mesh (abertura de 74 μm).

Em seguida realizou-se a termogravimetria. Através da análise termogravimétrica, determinou-se a temperatura de calcinação das amostras, pelo monitoramento da massa em função da temperatura, em um ambiente onde temperatura e atmosfera são controladas. A determinação da temperatura de calcinação dá-se a partir do ponto correspondente na temperatura em que a curva começa a se estabilizar, ou seja, em que não haja perda ou aumento significativo de massa indicando obtenção de um material termicamente estável. Realizou-se o TG no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia, da Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá, nas seguintes condições: taxa de aquecimento de 5°C/minuto, utilizando-se como gás o ar sintético e temperatura máxima de 1000°C.

Subseqüente a termogravimetria, realizou-se a calcinação da ferrita de bário e da ferrita de zinco, as quais além de serem utilizada na forma pura, foram utilizadas, após calcinadas, para dar origem a ferrita composta por 50% ferrita de bário + 50% ferrita de zinco. Sabendo-se que a calcinação é um processo de queima, visando a eliminação de fases voláteis, produção de óxido e até mesmo mudança de estrutura cristalina, suas condições devem ser controladas. Para tanto, foi necessário realizar um estudo de tempo e temperatura de calcinação para a ferrita de bário, tendo em vista que suas condições de calcinação estão ausentes na literatura consultada. Este estudo envolveu as seguintes condições de tempo e temperatura: em temperaturas equivalentes a 850°C e 950°C, ambas temperaturas com variações de tempo de 2, 4, 6, 8 e 10 horas, sendo a taxa de aquecimento equivalente a 5°C/min.

Por sua vez, para a ferrita de Zinco a calcinação deu-se em 950°C durante 10 horas, parâmetros de calcinação utilizados para a obtenção da ferrita de bário. Todas calcinações foram realizadas nas seguintes condições: colocou-se o material em questão dentro de um cadinho de alumina, o qual foi submetido a um forno de câmara convencional do modelo EDG 3000 (Figura 8), atingindo as devidas temperaturas.

Figura 8 - Forno convencional modelo EDG 3000 utilizado para calcinação das amostras



Fonte: Autoria própria

Em seguida, realizou-se a moagem do pó já calcinado, visando à ruptura de partículas que coalesceram durante o processo de calcinação. O pó foi inicialmente desaglomerado em almofariz e posteriormente em moinho rotatório via úmida (álcool isopropílico) com bolas de zircônia estabilizadas com ítria por um período de 12 horas. Posteriormente, os pós foram colocados na capela para evaporação do álcool e depois em uma estufa para secagem. Por fim, foi realizada a desaglomeração dos pós com o auxílio de uma peneira de 200 mesh.

É importante ressaltar que após a utilização das bolas de zircônia, as mesmas eram descontaminadas no moinho rotatório com ácido acético glacial e quando necessário com sílica garantindo o processo de limpeza e, conseqüentemente, impossibilitando a contaminação das demais amostras.

3.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS PÓS

Uma das técnicas de obtenção da caracterização estrutural de um material destaca-se a difratometria de raios X.

A técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (ALBERS, 2002, p. 34):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Equação 1)}$$

n : número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d : distância interplanar

θ : ângulo de difração

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS, 2002, p. 34).

As condições utilizadas para caracterização estrutural da amostra de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ e de ZnFe_2O_4 utilizando a técnica de difração de raios X foram as seguintes: utilização de um tubo de potência de 1000W, com rotação de 15 rotações/minuto, onde o ângulo 2θ varia entre 10° e 90° com um *time* de 0,35 a cada 2θ . A técnica fora reproduzida num difratômetro de raios X da marca Bruker, modelo D8 Advance Eco, situado no laboratório de difratometria na Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá.

Vale ressaltar que tal análise foi aplicada somente a estes dois materiais ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ e ZnFe_2O_4) devido a necessidade de confirmação de obtenção da fase pura de cada uma delas decorrentes da etapa de método convencional da mistura de reagentes e sua posterior calcinação.

3.3 PRENSAGEM UNIAXIAL

Segundo ALBERO (2000) a técnica de conformação mais utilizada no processamento de materiais cerâmicos é a prensagem uniaxial. Seu funcionamento consiste na compactação de uma amostra mediante aplicação de pressão em apenas uma direção do molde, no qual encontra-se a amostra.

Na prensagem uniaxial de ação simples a pressão é aplicada através do punção superior, que é introduzido na cavidade que contém a massa, formada pela matriz e pelo punção inferior, os quais permanecem imóveis nesta etapa. Uma vez compactada a peça, o punção superior é retirado e o deslizamento do punção inferior permite a extração da peça do molde. Devido à fricção entre os aglomerados e entre estes e a parede do molde, surgem gradientes de densidade na peça. A prensagem uniaxial de ação simples é empregada quando se necessita obter peças de geometria simples e de espessura reduzida (ALBERO, 2000, p.23-28).

O estudo de Prensagem Uniaxial foi realizado com a finalidade de obter-se a pressão adequada para a conformação do corpo cerâmico, ou seja, a pressão mais adequada a fim de promover uma cerâmica mais densa com a menor quantidade de defeitos. Para tal estudo, utilizou-se a Prensa Uniaxial de Efeito Simples encontrada no Laboratório de Cerâmicas da Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá (Figura 9).

Figura 9 - Prensa Hidráulica utilizada para realização dos ensaios de prensagem uniaxial.



Fonte: Autoria própria

A partir de estudos prévios, realizou-se a prensagem através da utilização de 5% de PVA e 3% de água.

Após a pesagem das respectivas ferritas na forma de pó, as mesmas foram misturadas com o auxílio de um almofariz de ágata e em seguidas peneirados em peneira com malha de 200 mesh e, posteriormente colocados em quantidade iguais em massa no molde para serem levados à prensa. Durante o processo de prensagem, aplicou-se uma pré carga de 400 Kgf a fim de dar forma ao pó. Em seguida, realizou-se um estudo de forças de prensagem a fim de estabelecer a força mais adequada. As forças utilizadas neste estudo foram equivalentes a: 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400 Kgf. Note que o estudo foi realizado apenas para a

ferrita de bário e para a ferrita de zinco, uma vez que, posteriormente, as densidades das mesmas seriam analisadas e, apenas as densidades das ferritas puras são encontradas na literatura.

3.4 SINTERIZAÇÃO

Segundo German (1996 apud MENEZES, 2007, p. 06)¹⁹ a sinterização é um processo de tratamento térmico o qual é aplicado em amostras sólidas visando a união/junção mais efetiva das partículas. Este fenômeno ocorre em escala atômica através de transporte de massa. Entretanto, assim como afirma MENEZES (2007), o processo de densificação da amostra através da sinterização pode ser dificultado devido à competição que ocorre entre os processos de difusão e o crescimento dos grãos.

Portanto, deve-se escolher as melhores condições para a sinterização do material, tendo em que vista que tais condições variam de material para material, levando em consideração sua composição química, estrutura cristalina e método de processamento (inclusive o método de realização da sinterização propriamente dita).

Para o estudo em questão, utilizou-se a sinterização em forno convencional do modelo EDG 3000, encontrado no laboratório de materiais cerâmicos na Universidade Estadual Paulista (Guaratinguetá). Embora várias temperaturas tenham sido testadas, todos os processos de sinterização foram realizados nas mesmas condições: aquecimento de 1°C/min até atingir a temperatura de 500°C, onde permanece na temperatura durante 1 hora, a fim de eliminar o PVA contido nas amostras, sendo a taxa de aquecimento baixa a fim de evitar a formação de poros que seriam causados pela rápida evaporação do PVA; em seguida utilizou-se uma taxa de aquecimento de 5°C/min até atingir a temperatura de sinterização pré estabelecida, onde as amostras permaneceram por 2 horas, tendo como objetivo a completa densificação do material. Finalizando o processo de sinterização, utilizou-se uma taxa de resfriamento de 5°C/min até temperatura ambiente.

Conforme MENEZES (2007) a sinterização convencional é capaz de permitir a obtenção de amostras com elevadas densidade de forma rápida. Entretanto, pode ocorrer a

¹⁹ GERMAN, Randall. M. Sintering Theory and Practice. New York: John Willey & Sons. 1996 apud MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais (Microwave sintering of ceramics. Part I: Fundamental aspects). *Cerâmica*, v. 53, p. 1-10, 2007.

formação de trincas na amostra durante a sinterização devido às elevadas tensões resultantes dos gradientes de temperatura.

3.5 DENSIDADE DE ARQUIMEDES

Após realizar a prensagem uniaxial, optou-se por utilizar o método de Arquimedes para calcular a densidade aparente dos corpos de prova oriundos da prensagem uniaxial. O método de Arquimedes segundo, consiste na determinação da densidade aparente do corpo de prova através da medição de 3 massas características:

- Massa imersa (M_i) – Massa do corpo de prova imerso em água durante 24 horas;
- Massa úmida (U_m) – Massa do corpo de prova após retirá-lo da imersão em água e eliminar o excesso de água colocando o corpo de prova sobre um pano;
- Massa seca (M_s) – Massa do corpo de prova após leva-lo para estufa em 110 °C durante 24 horas.

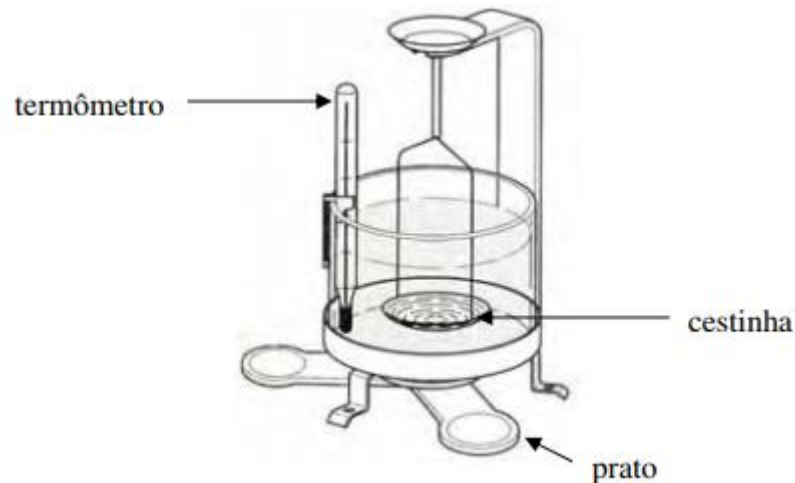
O cálculo da densidade aparente (D_a) se dá pela seguinte equação:

$$D_a = \frac{m}{V_a} = \frac{m}{V_s + V_{pf}} = \frac{m}{(V_t - V_{pa})}$$

Onde, m é a massa do fragmento poroso, V_a é o volume aparente, V_s é o volume da parte sólida, V_t é o volume total e V_{pa} é o volume de poros abertos.

A esquematização do sistema utilizado para aplicação do método de Arquimedes pode ser evidenciado na Figura 10.

Figura 10 - Esquematização do sistema utilizado para medição de densidade aparentes através do método de Arquimedes.



Fonte: Ribeiro (2010).

Um sistema semelhante ao da Figura 10 foi montado no laboratório de materiais cerâmicos da Universidade Estadual Paulista – campus de Guaratinguetá para simular uma balança hidrostática e assim obter os valores de Massa imersa (M_i). Para medir os valores de Massa seca (M_s) e Massa úmida (M_u) utilizou-se uma balança semi-analítica da marca Marte, modelo AL 500C com precisão de 0,01 g. A estufa utilizada para a obtenção da Massa seca (M_s) foi uma estufa da marca FANEM modelo 315 SE, na qual as amostras permaneceram por 110°C durante 24 horas garantindo a eliminação completa da água.

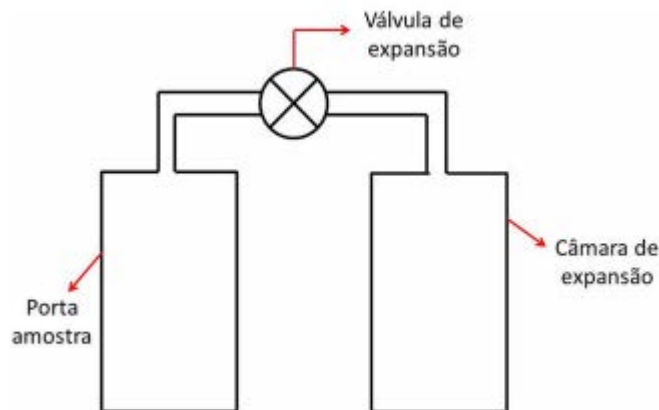
3.6 PICNOMETRIA GASOSA

Optou-se por utilizar um outro método de medição de densidade, a picnometria gasosa, uma vez que o método de Arquimedes fornece apenas a densidade aparente do material, enquanto a picnometria gasosa fornece o valor da densidade real. Foram preparadas, portanto, uma amostra de ferrita de zinco; quatro amostras de ferrita de bário e uma amostra da ferrita mista, as quais foram pesadas em balança analítica com precisão 0,0001g. Note que há maior quantidade de corpos de prova para a ferrita de bário, pois a mesma não obteve bons resultados de densidade quando utilizado o método de Arquimedes, portanto, fez-se necessário a realização de um estudo de densidade somente para esta ferrita em particular. Após a pesagem, submeteu-se uma amostra por vez ao picnômetro, situado no laboratório de compósitos na Universidade Estadual Paulista – campus Guaratinguetá, no qual era inserido o valor da massa pesada e o cálculo do volume real e densidade real são feitos pelo próprio picnômetro através da penetração do gás hélio (gás utilizado para este estudo).

Segundo SANTOS et al. (2016) pode-se utilizar o picnômetro gasoso para obtenção do volume e densidade reais de determinada amostra. Ressalta também que para a obtenção da densidade real, é necessário realizar previamente a medida da massa da amostra. O funcionamento do picnômetro a gás baseia-se na teoria do gás ideal. SANTOS et al. (2016) afirma ainda que o gás hélio é a melhor opção para a realização da picnometria gasosa uma vez que por ser inerte e apresentar átomos pequenos, fator que facilita sua penetração nos poros da amostra, o gás hélio é o gás com melhor aproximação de um gás ideal.

A Figura 11 mostra um esquema de um sistema de picnometria gasosa. De acordo com SANTOS et al. (2016) seu sistema é composto por duas câmaras: uma onde a amostra será alocada e outra uma câmara de expansão, a qual é utilizada como referência. Ambas são interligadas por uma válvula de expansão.

Figura 11 - Esquematização de um sistema de picnometria gasosa



Fonte: Santos et al. (2016).

3.7 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS EM FORMA DE PASTILHAS

Assim como realizou-se a técnica de difratometria de raios X (DRX) para caracterização estrutural das amostras de ferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) e da ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) em forma de pó, agora deve-se realizar a mesma técnica para as mesmas amostras em forma de pastilhas. Além disto, também realizou-se o DRX das pastilhas para a amostra resultante da mistura de 50% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ com 50% ZnFe_2O_4 .

Diferentemente da etapa de caracterização estrutural do pó, agora deve-se analisar a ferrita intermediária, uma vez que os mecanismos de transporte de massa e calor, assim como

a densificação propriamente dita do material já ocorreram e, portanto, temos a amostra na forma a qual será utilizada.

Assim como no DRX dos pós, o mecanismo para verificação da caracterização estrutural é o mesmo descrito anteriormente, onde aplica-se a lei de Bragg. As condições para tais análises são as mesmas descritas anteriormente: utilização de um tubo de potência de 1000 W, com rotação de 15 rotações/minuto, onde o ângulo 2θ varia entre 10° e 90° com um *time* de 0,35 a cada 2θ . As análises de DRX foram efetuadas no laboratório de difratometria situado na Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá.

3.8 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para o estudo em questão, realizou-se a preparação de amostras cerâmicas, com a finalidade de realizar, posteriormente, caracterização microestrutural através da técnica de microscópio eletrônico de varredura (MEV); caracterização elétrica através da técnica de Espectroscopia de Impedância e; caracterização magnética através da técnica de Magnetômetro de amostra vibrante (VSM).

A primeira etapa da ceramografia consiste no embutimento da amostra. O embutimento pode ser realizado à frio ou à quente. Para o caso em questão, optou-se pela utilização de embutimento à frio, uma vez que o desembutimento pode ser feito sem a perda da cerâmica, o que não acontece quando realiza-se um embutimento à quente, onde a resina ou baquelite deve ser rompido com o auxílio de uma força ou impacto, podendo gerar a fratura da amostra.

A técnica de embutimento à frio consiste em preencher um molde plástico com uma resina polimérica com baixa temperatura de fusão, no caso utilizou-se a resina acrílica com catalisador. Em seguida, realizou-se o lixamento das amostras embutidas, no laboratório de metalografia da Universidade Estadual Paulista – campus de Guaratinguetá (Figura 12).

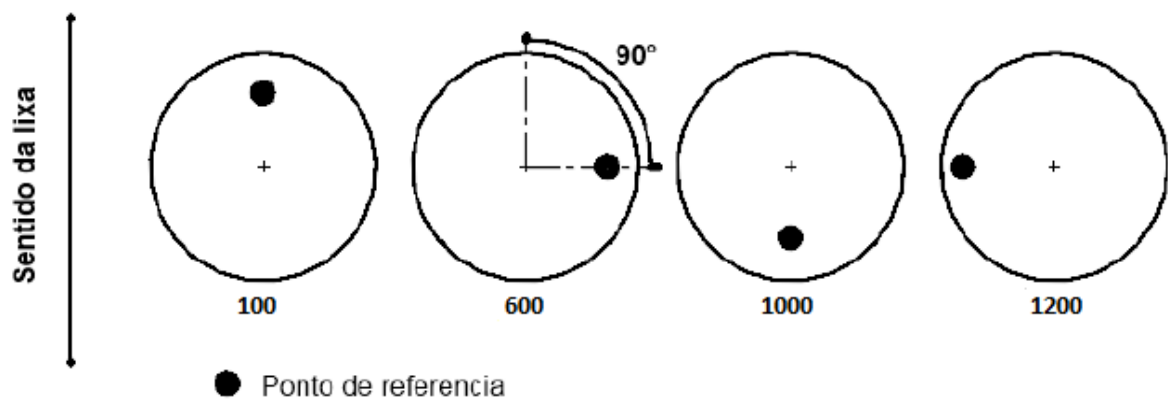
Figura 12 - Equipamento utilizada para realizar o lixamentos das amostras



Fonte: Autoria própria

O lixamento tem como finalidade eliminar imperfeições na superfície da amostra e incorporar às amostras um acabamento superficial plano. Para realização de tal procedimento, deve-se utilizar lixas de granulometrias diferentes, indo da maior granulometria para a menor, no caso utilizou-se as seguintes granulometrias de lixas: 100, 600, 1000 e 1200. Note que a cada mudança de lixa, deve-se rotacionar a amostra em 90° , assim como pode ser evidenciado na Figura 13.

Figura 13 - Esquematização da técnica de lixamento de amostras



Fonte: Adaptado de Rodhe (2010).

Após o lixamento, realizou-se o polimento da amostra, o qual tem por finalidade garantir melhor acabamento superficial eliminando defeitos superficiais e visando deixar as amostras com aspecto espelhado. Para a execução do polimento, deve-se utilizar abrasivos como alumina, pasta de diamante ou sílica. Optou-se por utilizar a alumina coloidal $1\ \mu\text{m}$ como abrasivo para o polimento das 3 amostras (ferrita de bário, ferrita de zinco e ferrita mista). Tais procedimentos foram também realizados no laboratório de metalografia utilizando o arotec – aropol E na Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá (Figura 14).

Figura 14 - Equipamento utilizado para realizar o polimento das amostras



Fonte: Autoria própria

Por fim, realiza-se o ataque térmico a fim de revelar a microestrutura das amostras. O ataque térmico consiste em submeter as amostras, uma de cada vez, em um forno convencional à 100°C abaixo de sua temperatura de sinterização durante 30 minutos. Para isto, utilizou-se o forno convencional da marca EDG 3000 situado no laboratório de materiais cerâmicos da Universidade Estadual Paulista – campus de Guaratinguetá, onde cada amostra foi submetida de acordo com os valores expressos na Tabela 2.

Tabela 2 - Temperaturas utilizadas no ataque térmico para cada amostra

Amostra	Temperatura do Ataque Térmico (°C)
Ferrita de Bário	1100°C
Ferrita de Zinco	1100°C
Ferrita Mista	1100°C

Fonte: Autoria própria

3.9 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A fim de obter-se a caracterização microestrutural das amostras, optou-se por utilizar a microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo esta uma das melhores técnicas para tal análise, uma vez que as amostras encontram-se em estado sólido (forma de pastilha).

Segundo Dedavid, Gomes e Machado (2007) a microscopia eletrônica de varredura é um instrumento de análise de alta resolução; capacidade de captar grande profundidade de campo, o que resulta na obtenção da aparência tridimensional das amostras e além disto é o

instrumento mais adequado para avaliação microestrutural em estado sólido. Afirmam ainda que através do MEV, pode-se obter a morfologia e a identificação dos elementos químicos os quais compõem o material a ser avaliado.

Dedavid, Gomes e Machado (2007) elucidam ainda o mecanismo de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal da imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007, p.11).

Para este estudo, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura do modelo FEG-MEV, modelo 7500F, situado no instituto de química da UNESP em Araraquara.

3.10 ANÁLISE ELÉTRICA – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A técnica de espectroscopia de impedância é uma das mais utilizadas nos dias atuais a fim de realizar análise elétrica das amostras.

De uma maneira geral, a técnica de medida consiste em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. Vários tipos de estímulos podem ser considerados, no entanto o mais comum ou o procedimento padrão, é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência (CHANAGLIA et al., 2008, p.4504.1).

Para a realização da técnica de espectroscopia de impedância, utilizou-se o analisador Metrohm Autolab, de entrada de $1\text{ T}\Omega$, no intervalo de frequências de 10 mHz a 1 MHz. A caracterização foi realizada em corrente alternada (AC) e o equipamento utilizado encontra-se no Instituto de Química de Araraquara da UNESP. A partir dos dados obtidos pela análise de espectroscopia de impedância, foram construídas as curvas de Nyquist respectivas às cerâmicas analisadas.

As curvas de bode envolvidas neste estudo são: capacitância real, constante dielétrica, perda dielétrica, condutividade elétrica e impedância. Para a construção das mesmas, fez-se necessário a utilização de algumas equações a fim de determinar a variável a ser analisada. A seguir são apresentadas as equações utilizadas, para a construção das curvas de capacitância real, constante dielétrica, perda dielétrica, condutividade elétrica e impedância, respectivamente.

$$\text{Capacitância Real} = \frac{Z''}{(\text{Frequência angular} * \text{módulo de impedância})}$$

$$\text{Constante dielétrica} = \frac{(\text{capacitância real} * \text{espessura da amostra})}{(8,85 \times 10^{-12} * \text{área do eletrodo})}$$

$$\text{Perda dielétrica} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

$$\text{Condutividade elétrica} = \frac{\frac{Z}{\text{impedância}}}{\frac{\text{Espessura da amostra}}{\text{Área do eletrodo}}}$$

$$\text{Impedância} = \frac{Z'}{Z''}$$

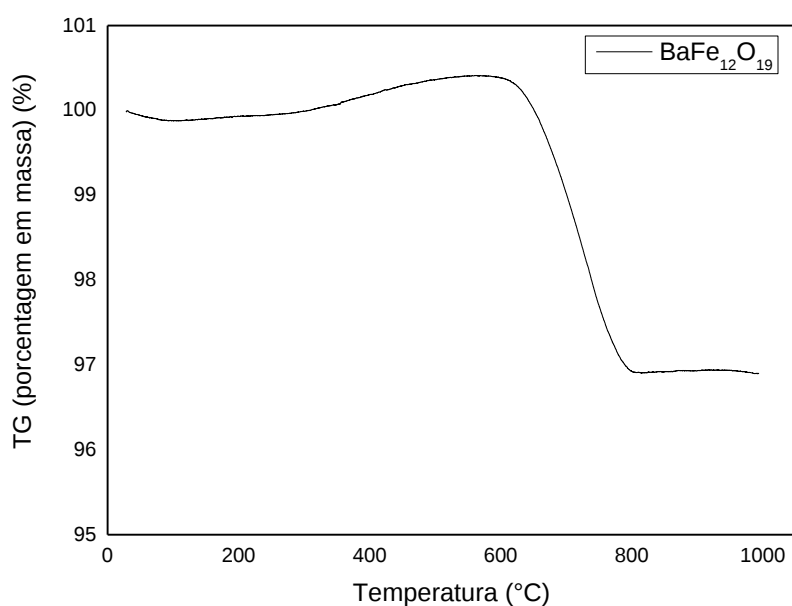
Onde Z' e Z'' são componentes da impedância complexa, sendo Z' a componente real e Z'' a componente imaginária. Por sua vez, ϵ' e ϵ'' referem-se, respectivamente, a constante dielétrica real e constante dielétrica imaginária. Por fim, a espessura da amostra equivale a 0,190 cm e a área do eletrodo é equivalente a $3,34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$. Desta forma, aplicando os valores obtidos através da técnica de espectroscopia de impedância nas equações descritas acima, obtém-se as curvas de caracterização elétrica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TERMOGRAVIMETRIA

A Figura 15 apresenta a curva resultante da termogravimetria dos agentes precursores da ferrita de bário misturados em forma de pó.

Figura 15 - Termogravimetria dos agentes precursores da ferrita de bário misturados em forma de pó.



Fonte: Autoria própria

Através da análise do gráfico da termogravimetria, é possível notar aumentos de massa a partir de, aproximadamente, 400°C, os quais podem ser associados a decomposição do carbonato de bário.

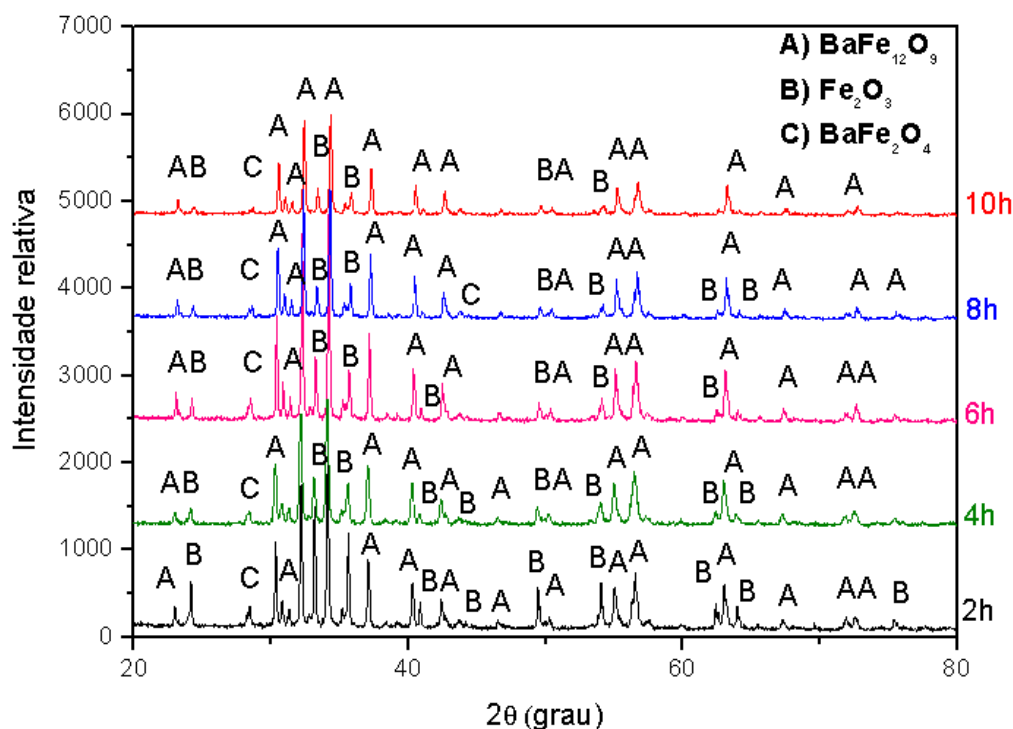
Como o objetivo da termogravimetria é determinar a temperatura de calcinação do material, a mesma é definida a partir da estabilização da curva resultante do TG. Portanto, para a amostra de ferrita de bário, tem-se que sua curva começa a estabilizar-se em torno de 800°C, entretanto, a fim de trabalhar com uma faixa de segurança, adotou-se como temperatura de calcinação a temperatura de 850°C.

Não obstante, para melhor análise do comportamento do material sob aplicação de temperatura, optou-se por realizar um estudo de tempo e temperatura de calcinação. Desta forma, após a caracterização térmica, os pós foram calcinados à temperatura de 850°C durante 5 períodos de tempo distintos, sendo eles: 2, 4, 6, 8 e 10 horas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS PÓS

Com base no estudo de tempo e temperatura de calcinação das amostras das ferritas puras (calcinação em 850°C durante 2, 4, 6, 8 e 10 horas), realizou-se a caracterização estrutural dos pós através da técnica de difração de raios X (DRX). Seus difratogramas foram analisados através dos *softwares Search Match e Origin* são expressos na Figura 16.

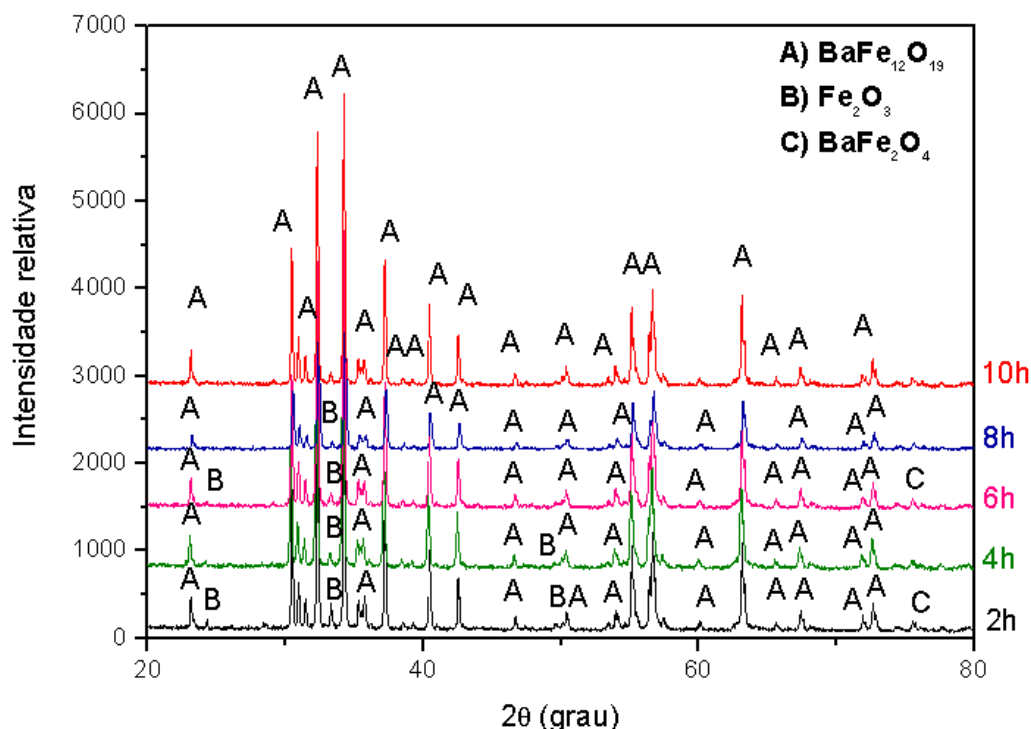
Figura 16 - Padrão obtido por difração de raios-X da amostra $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ calcinada durante 2, 4, 6, 8 e 10 horas em temperatura equivalente a 850°C.



Fonte: Autoria própria

Através da análise dos padrões de difração expressos na Figura 16, conclui-se que não obteve-se a fase pura da hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Entretanto, nota-se que à medida que aumentou-se o tempo de calcinação, houve o aumento da fase pura da hexaferrita de bário e a redução das fases primárias: monoferrita de bário (BaFe_2O_4) e trióxido de ferro (Fe_2O_3). Desta forma, conclui-se que é necessário fornecer maior tempo e/ou temperatura para aumentar a cinética da reação. Portanto, desta forma, optou-se pela realização de um novo estudo de tempo e temperatura de calcinação nas seguintes condições: calcinação à temperatura de 950°C durante 2, 4, 6, 8 e 10 horas. Após realizada a calcinação das amostras, as mesmas foram submetidas à caracterização estrutural através da técnica de difração de raios X (DRX) e seus padrões de difração são expressos na Figura 17 e também foram construídos com o auxílio dos *softwares Search Match e Origin*.

Figura 17 - Padrão obtido por difração de raios-X da amostra $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ calcinada durante 2, 4, 6, 8 e 10 horas em temperatura equivalente a 950°C .



Fonte: Autoria própria

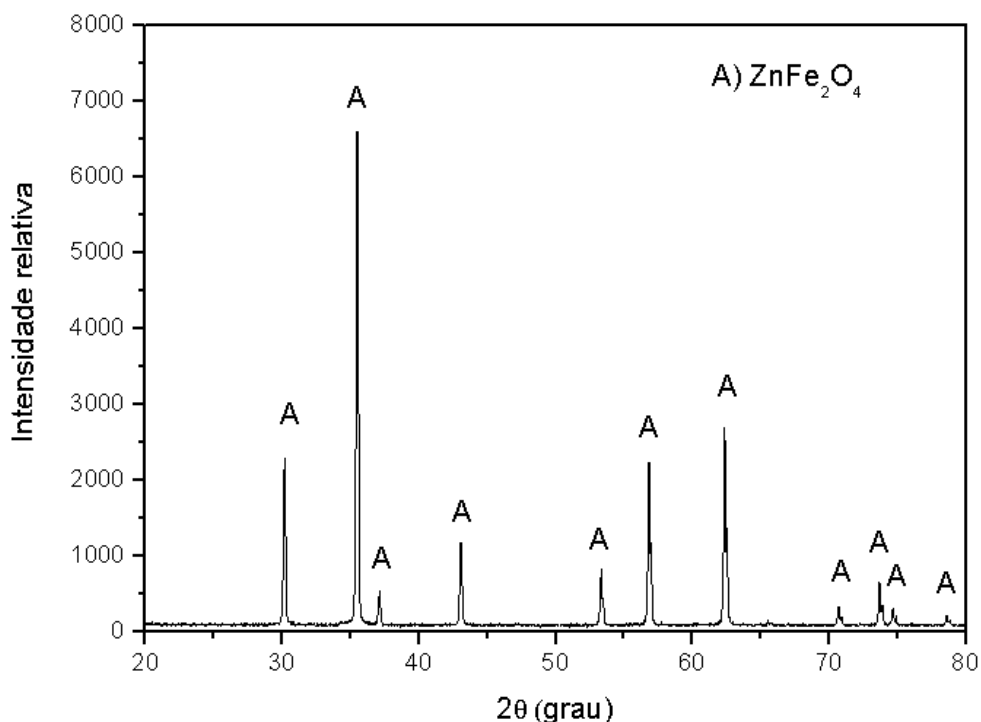
De acordo com a interpretação dos padrões obtidos por difração de raios X, e assim como concluiu-se da Figura 17, consolida-se a conclusão de que os picos referentes a monoferrita de bário (BaFe_2O_4) e a hematita (Fe_2O_3) vão diminuindo conforme aumentam-se os picos de hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). E segundo Corrêa, Pachcoal e Rocha (2013) tal acontecimento é devido a reação do óxido de ferro com a fase de monoferrita de bário que tendem a formar a fase de hexaferrita de bário.

Desta forma, conclui-se que tanto o tempo quanto a temperatura foram fundamentais para fornecerem maior energia cinética para que a reação acontecesse. Obtendo-se assim a fase pura de hexaferrita de bário em calcinação à 950°C durante 10 horas.

Por sua vez, para a ferrita de zinco, sua temperatura de sinterização foi determinada com a premissa de que o objetivo do projeto é manter fixa todas as variáveis do processamento cerâmico adicionada do fato de que outro grupo de pesquisa do Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil já trabalhou com o material em questão, obtendo a fase pura da ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) nas seguintes condições de calcinação: temperatura equivalente a 950°C durante 10 horas. Desta forma, realizou-se a calcinação dos pós precursores, os quais foram submetidos à análise estrutural através da técnica de difração de raios X (DRX) tendo seu

padrão de difração expresso na Figura 18, o qual foi construído com o auxílio dos *softwares* *Search Match* e *Origin*.

Figura 18 - Padrão obtido por difração de raios-X da amostra ZnFe_2O_4 em calcinada durante 10 horas em temperatura equivalente a 950°C .



Fonte: Autoria própria

Através da análise do padrão obtido por difração de raios X da amostra de ferrita de zinco, conclui-se que o material é altamente cristalino, uma vez que seus picos são bem definidos; o difratograma apresenta-se sem muitos ruídos e nota-se a existência de apenas uma fase: a ferrita de zinco (ZnFe_2O_4).

4.3 ESTUDO DE DENSIDADE À VERDE

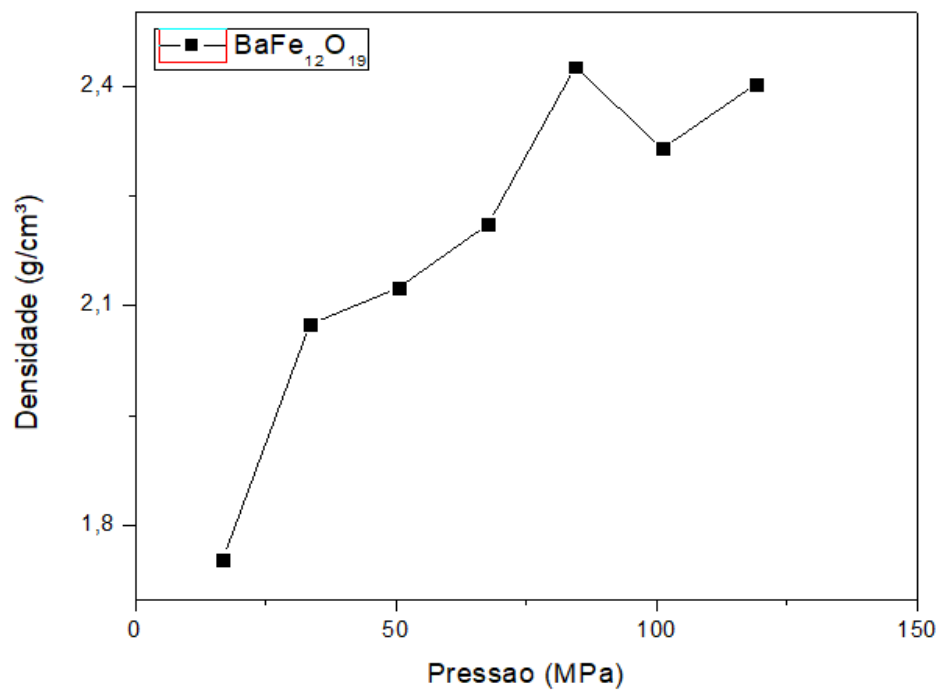
A fim de obter a força ideal de prensagem uniaxial que resultasse no valor de densidade mais próximo ao teórico, realizou-se um estudo de densidade, onde aplicou-se forças de prensagem uniaxial de diversas intensidades, compactando as amostras na forma de pastilhas, as quais, posteriormente, foram submetidas ao método de Arquimedes para verificação de suas densidades e comparadas à densidade teórica das mesmas.

Para a construção das curvas de compactação da ferrita de bário e da ferrita de zinco (Figuras 19 e 20), pesaram-se as amostras em balança analítica e realizaram-se medições do diâmetro das pastilhas, bem como de sua espessura. Desta forma, calculou-se suas densidades através da seguinte expressão:

$$\rho = \frac{m}{\left(\frac{\phi}{2}\right)^2 \pi e}$$

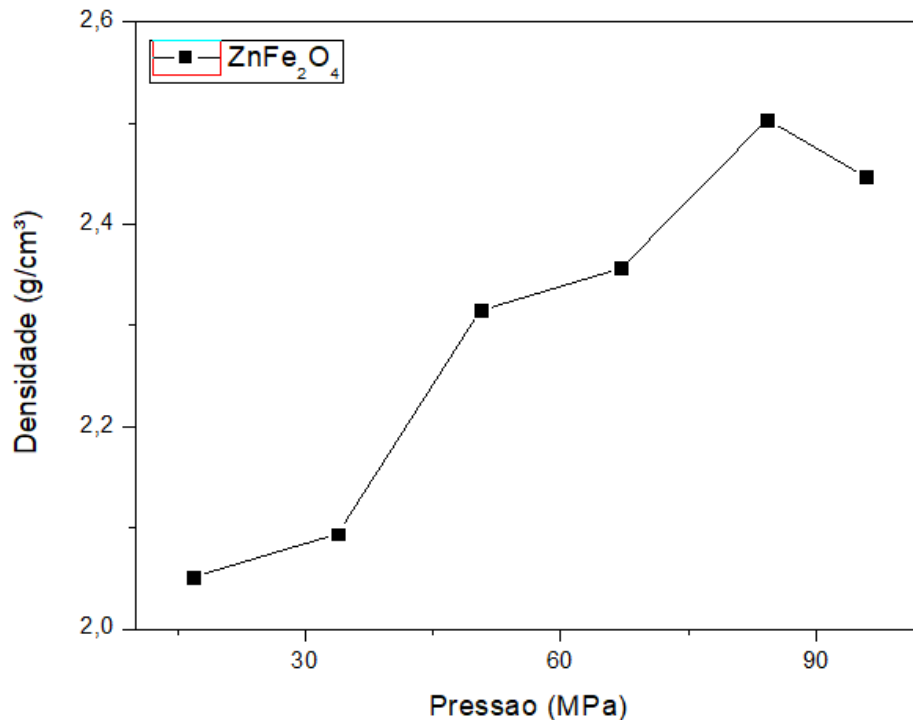
Onde, ρ é a densidade das amostras, m é a massa dos corpos de prova, ϕ é seu diâmetro e e sua espessura.

Figura 19 - Curva de compactação para ferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) construída com 5% de álcool polivinílico (PVA) como agente ligante e 3% de água como plastificante



Fonte: Autoria própria

Figura 20 - Curva de compactação para ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) construída com 5% de álcool polivinílico (PVA) como agente ligante e 3% de água como plastificante



Fonte: Autoria própria

Através da análise das curvas de compactação expressas nas Figuras 19 e 20, conclui-se que a força da prensagem uniaxial que permite maior densidade, para ambas as amostras, é a força de 1200 Kgf, ou em função de valores de pressão de 84,38 MPa e 84,25 MPa para a amostra de bário e de zinco, respectivamente. Note que para a amostra de zinco, não obteve-se densidade para força de 1400 Kgf pois a amostra fraturou quando submetida a tal força o qual é devido por deformação das partículas a causa de esforços muito altos.

Em seguida, optou-se por submeter ao método de arquimedes, apenas as amostras submetidas as forças que resultaram em maior densidade. Desta forma, apenas as amostras compactadas com forças de 1000 e 1200 Kgf para ambos os materiais.

Para que o valor de densidade encontrado seja considerado satisfatório, necessita-se que as densidades encontradas representem, no mínimo, 50% da densidade teórica do material. Portanto, a Tabela 3 contempla os valores de densidade aparente obtidos através do método de Arquimedes e o quanto eles representam em porcentagem da densidade teórica.

Tabela 3 - Valores de densidade aparente obtidos através do método de Arquimedes e o quanto eles representam em porcentagem da densidade teórica

Força (Kgf)	Densidade Aparente	% da densidade teórica
1000	3,4505	67,6574
1200	3,7172	72,8862
1400	3,5642	69,8865
1000	2,4046	45,4131
1200	2,5584	48,3170
1400	2,4204	45,7105

	Ferrita de zinco
	Ferrita de bário

Fonte: Autoria própria

Avaliando-se os resultados, conclui-se que tal condição é satisfeita apenas para a ferrita de zinco, a qual apresenta densidade teórica de $5,25 \text{ g/cm}^3$. Avalia-se ainda que a densidade mais próxima da teórica, é obtida através da compactação com força de 1200 Kgf. Por sua vez, os resultados de densidade obtidos, não são satisfatórios para a ferrita de bário, a qual também apresenta densidade mais próxima da teórica através da compactação com força de 1200 Kgf, entretanto, tal densidade representa apenas 48% da densidade teórica ($5,29 \text{ g/cm}^3$) e, portanto, não apresenta resultado satisfatório. Vale ressaltar que, tais valores foram obtidos nas seguintes condições de sinterização: 1200°C durante 2 horas.

Tendo em vista que o objetivo deste projeto é a manter fixa todas as variáveis do processamento cerâmico, estima-se que a força de compactação na etapa de prensagem deve ser a mesma para ambas as amostras e, portanto, optou-se por seguir o estudo de densidade, utilizando agora uma nova técnica de medição de densidade: a picnometria gasosa, que mede a densidade real e não a densidade aparente, assim como o método de Arquimedes.

Por sua vez, para a realização da técnica de picnometria gasosa, utilizou-se outras técnicas de compactação para as amostras de bário e apenas a técnica de prensagem uniaxial com força de 1000 Kgf para a amostra de zinco. As Tabelas 4 e 5 descrevem as condições de compactação, sinterização e valor de densidade para as amostras de zinco e bário, respectivamente.

Tabela 4 - Condições para estudo de densidade da ferrita de zinco

Material	Força de Compactação (Kgf)	Temperatura de Sinterização (°C)	Tempo de Sinterização (horas)	Densidade (g/cm³)
Ferrita de Zinco	1000 Kgf	1200 °C	2 horas	5,29 g/cm ³

Fonte: Autoria própria

Tabela 5 - Condições para estudo de densidade da ferrita de bário

Material	Força de Compactação (Kgf)	Temperatura de Sinterização (°C)	Tempo de Sinterização (horas)	Densidade (g/cm³)
Ferrita de Bário	1000 Kgf	1200 °C	2 horas	5,89 g/cm ³
Ferrita de Bário	2200 Kgf	1300 °C	2 horas	5,72 g/cm ³
Ferrita de Bário	4800 Kgf	1200 °C	2 horas	5,81 g/cm ³
Ferrita de Bário	Prensagem isostática	1300°C	2 horas	5,20 g/cm ³

Fonte: Autoria própria

Por meio da análise da Tabela 4, conclui-se que a densidade obtida para a ferrita de zinco com força de compactação de 1000 Kgf em sinterização de 1200°C durante 2 horas, é superior à densidade teórica fornecida pela ficha do *software Search Match* (5,25 g/cm³), entretanto, a amostra demonstra-se bem densa e como as densidade são próximas, o resultado é satisfatório. Por sua vez, analisando-se a Tabela 5, o estudo de densidade que forneceu maior densidade é aquele realizado nas seguintes condições: força de compactação de 1000 Kgf em sinterização de 1200°C durante 2 horas, mesmas condições da ferrita de zinco. Portanto, realizou-se o mesmo estudo para a amostra de ferrita mista, seus dados são expressos na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições para estudo de densidade da ferrita mista.

Material	Força de Compactação (Kgf)	Temperatura de Sinterização (°C)	Tempo de Sinterização (horas)	Densidade (g/cm³)
Ferrita Mista	1000 Kgf	1200 °C	2 horas	5,30 g/cm ³

Fonte: Autoria própria

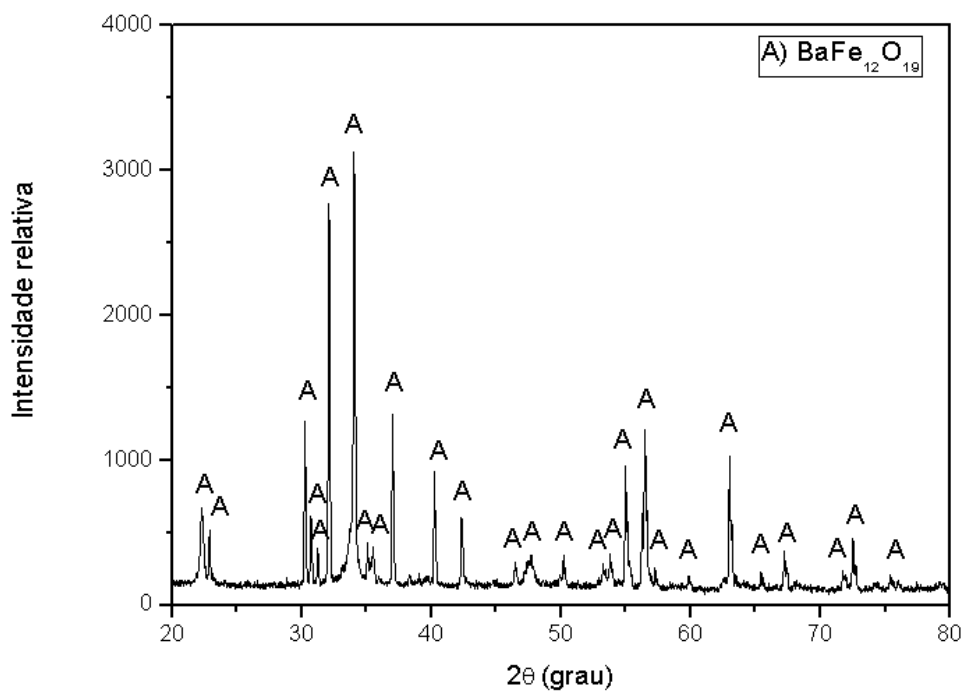
Em contrapartida das demais amostras, a densidade teórica da amostra de ferrita mista (50% BaFe₁₂O₁₉ + 50% ZnFe₂O₄) é desconhecida, uma vez que a pesquisa é de cunho inovador. Entretanto, destaca-se que o valor de densidade proveniente da análise de picnometria gasosa é coerente quando comparada com as densidades obtidas pelo mesmo ensaio para as amostras puras.

Portanto, conclui-se que as condições que garantem corpos de prova mais densos, são: força de compactação de prensagem uniaxial de 1000 Kgf com sinterização de 1200°C durante 2 horas. Ao fim desta etapa, obtém-se os corpos de prova em forma de pastilhas, os quais serão, portanto, submetidos à caracterização estrutural, caracterização microestrutural, elétrica e magnética.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS PASTILHAS

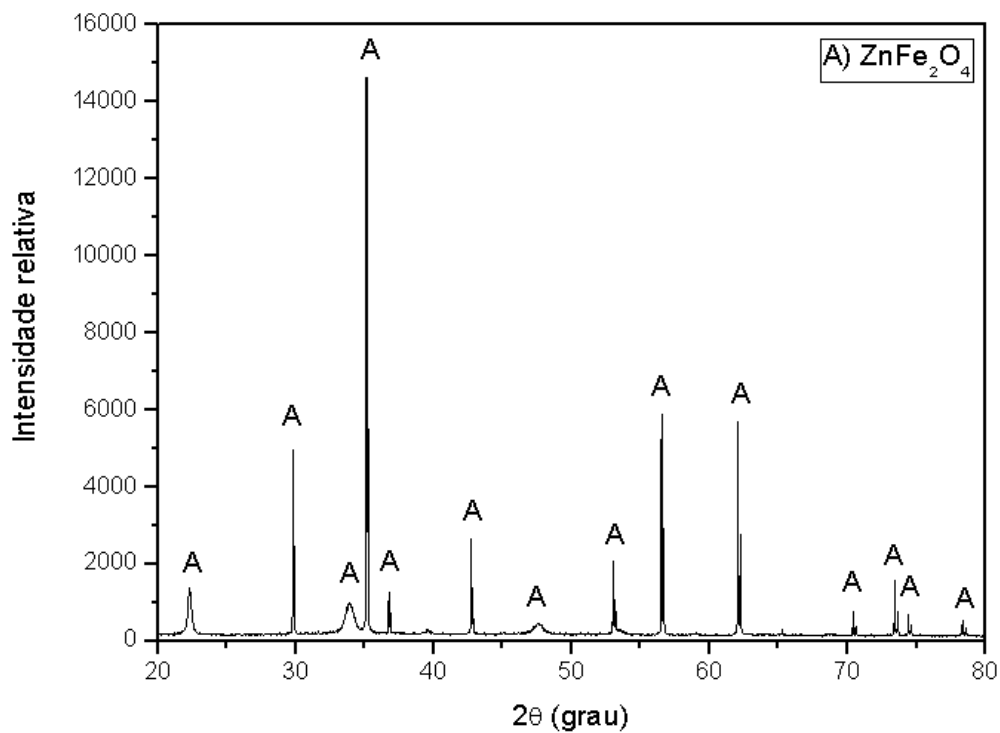
Assim como realizou-se a caracterização estrutural dos pós, é necessário realizar a caracterização estrutural dos pastilhas para assegurar que mesmo após o processo de sinterização, as amostras de BaFe₁₂O₁₉ e ZnFe₂O₄ sejam ainda monofásicas, e para desvendar a composição obtida da ferrita mista (50% BaFe₁₂O₁₉ + 50% ZnFe₂O₄). Desta forma, as Figuras 21, 22 e 23 ilustram, respectivamente, os difratogramas das amostras de ferrita de bário, ferrita de zinco e ferrita mista.

Figura 21 - Padrão de difração de raios X da amostra de ferrita de bário sinterizada em 1200°C durante 2 horas.



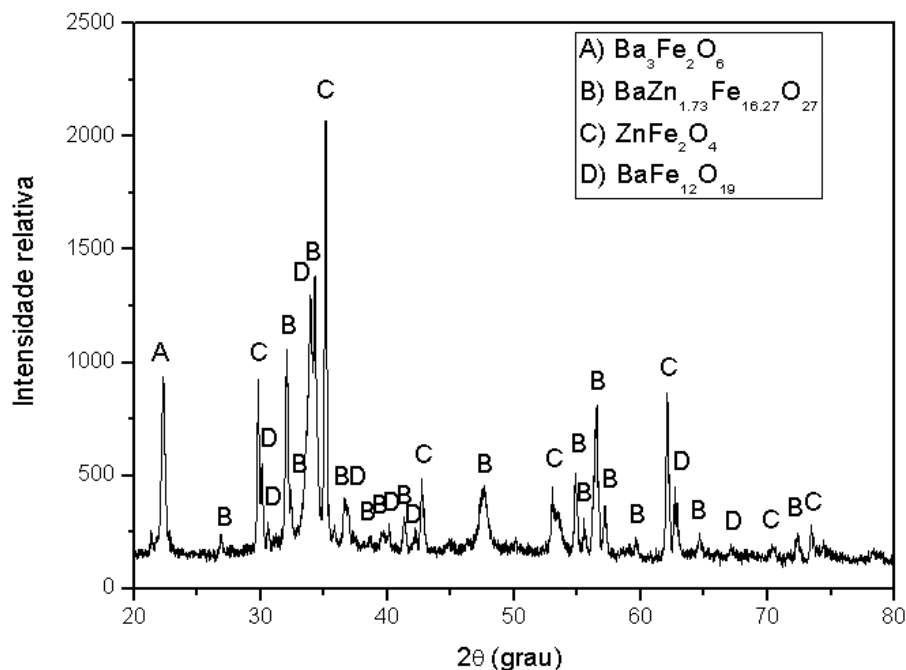
Fonte: Autoria própria

Figura 22 - Padrão de difração de raios X da amostra de ferrita de zinco sinterizada em 1200°C durante 2 horas



Fonte: Autoria própria

Figura 23 - Padrão de difração de raios X da amostra de ferrita mista sinterizada em 1200°C durante 2 horas



Fonte: Autoria própria

As Figuras 21 e 22 indicam a alta cristalinidade das amostras e também a existência de apenas uma fase em cada uma delas e, portanto, sua estrutural não foi alterada após sinterização.

Comparando-se os difratogramas do pó com os difratogramas das pastilhas, nota-se o surgimento de alguns picos a mais, os quais são associados à formação de novas fases e/ou maior cristalinidade e, portanto, fez-se necessário a realização de uma análise mais refinada com o auxílio do refinamento Rietveld.

Por sua vez, avaliando-se as fases existentes no difratograma da ferrita mista (Figura 23), conclui-se que o material em questão é cristalino, devida aos seus picos bem definidos, sendo também polifásico, uma vez que é formado não apenas pelas fases puras de hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) e ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), mas também por outras fases, fato que torna a amostra um material compósito.

A fim de assegurar os resultados e análises propostas, enriquecendo a discussão deste trabalho, aplicou-se o refinamento Rietveld para o difratograma da ferrita mista, método o qual ajusta-se a um difratograma de raios X, obtendo a partir do refinamento, informações sobre a estrutura cristalina do material e qual a influência de cada fase em sua totalidade.

Segundo Gobbo (2003), o refinamento Rietveld avalia basicamente três parâmetros: parâmetros de reflexão (fornece informações sobre os picos); parâmetros globais (correções de zero de escala) e; parâmetros de intensidade (fator de escala).

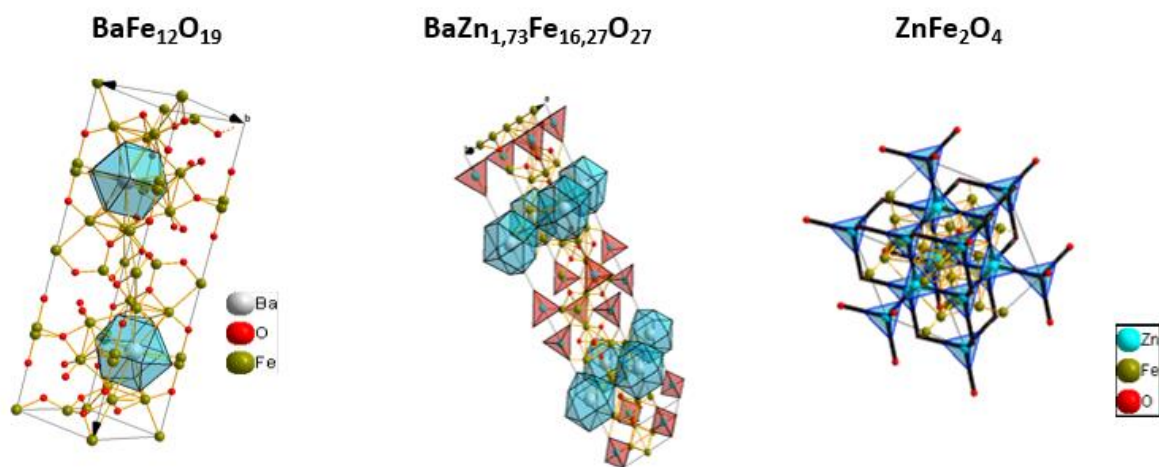
Com o auxílio do *software Gsas*, quantificou-se as fases existentes na amostra de ferrita mista (Tabela 7), obtendo-se também a estrutura cristalina de cada uma delas (Figura 24).

Tabela 7 - Composição da ferrita mista

Fase	Porcentagem
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	34,39%
ZnFe_2O_4	25,68%
$\text{BaZn}_{1,73}\text{Fe}_{16,27}\text{O}_{27}$	39,83%

Fonte: Autoria própria

Figura 24 - Estrutura cristalina das fases constituintes da ferrita mista



Fonte: Autoria própria

Através da análise do difratograma elaborado com o auxílio dos *software Search Match* e *Origin* (Figura 23), comparado com a porcentagem das fases encontradas no refinamento Rietveld (Tabela 7), conclui-se que os dados são condizentes, uma vez que as fases de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, ZnFe_2O_4 e $\text{BaZn}_{1,73}\text{Fe}_{16,27}\text{O}_{27}$ estão presentes em ambos padrões de difração. Por sua vez, a fase de $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ não foi obtida pelo refinamento Rietveld, entretanto, o pico referente à esta fase na Figura 23 não foi identificado no refinamento e sua ficha cristalográfica não foi encontrada no banco de dados. Portanto, assume-se que o difratograma da Figura 23 é coerente com o refinamento Rietveld e ambos consolidam a existência de um material polifásico proveniente da mistura das ferritas de bário e zinco.

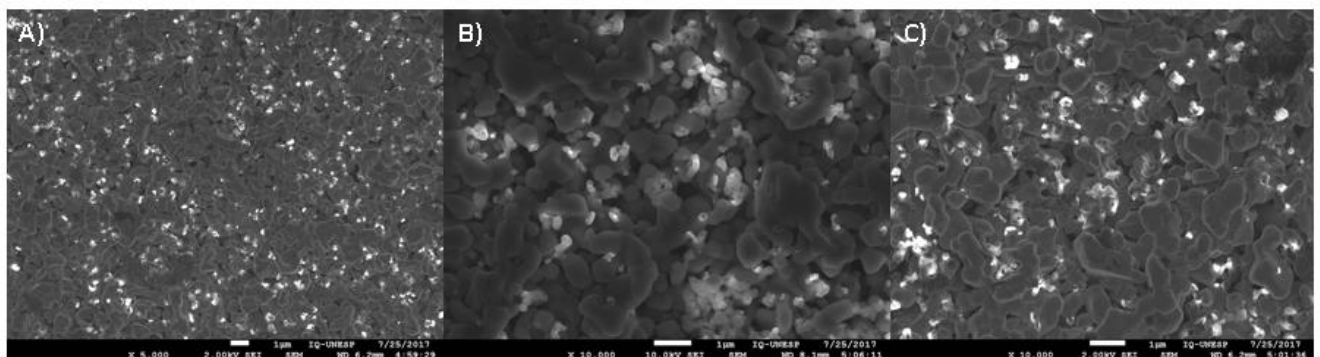
4.5 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS PASTILHAS

A análise microestrutural das pastilhas se deu por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Tal técnica permite a análise do tamanho médio de grão resultante do processamento das cerâmicas.

A realização da medição do tamanho médio de grão de cada amostra se deu através do método dos interceptos, o qual consiste na calibração da barra da escala, posterior confecção de uma linha ao longo da micrografia seguido da contagem do número de contornos de grão existentes, ou número de interceptos, característica do procedimento que dá nome ao mesmo. Por fim, deve-se dividir o valor da distância pelo número de interceptos, obtendo-se o tamanho médio de grão. Note que o procedimento de confecção de linha deve ser realizado mais de uma vez, tanto na horizontal quanto na vertical, afim de varrer e analisar a micrografia como um todo. Portanto, para cada amostra foram confeccionadas dez linhas e o tamanho médio de grão para cada amostra é resultado da média destas análises.

A Figura 25 revela a microestrutura obtida a partir da análise de microscopia eletrônica de varredura.

Figura 25 - Micrografias da ferrita de bário proveniente da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).



Fonte: Autoria própria

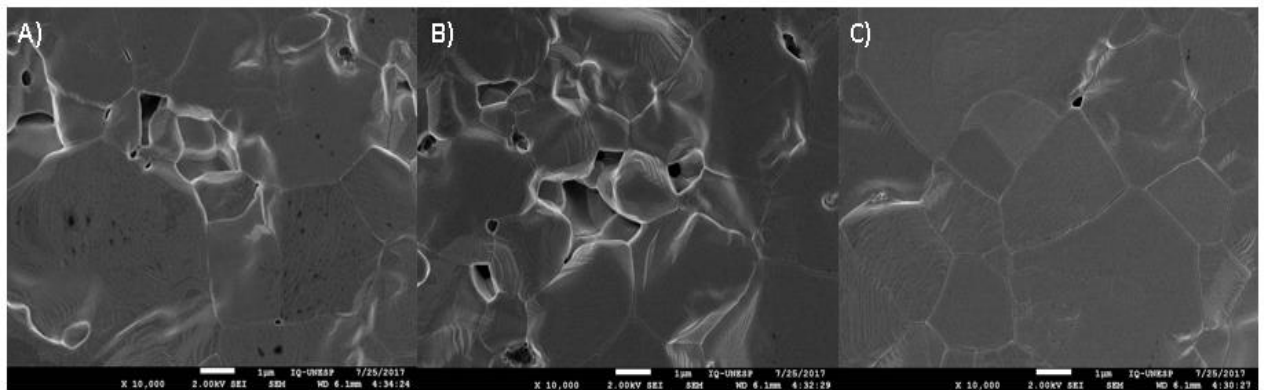
Através da análise da Figura 25, conclui-se que a micrografia da amostra ferrita de bário apresenta alumina residual, proveniente da etapa de polimento, mais especificamente da etapa de polimento. A presença da mesma, pode além de atuar como contaminante, mascarar os reais resultados de tamanho de grão.

O tamanho médio de grão obtido foi de $0,47 \mu\text{m}$. Tal resultado pode ser considerado satisfatório, uma vez que na literatura Sozer et al. (2015) obtém através do processamento por técnica de microondas, tamanho médio de grão inferior a $1 \mu\text{m}$.

Portanto, conclui-se que não apenas o tempo de moagem, mas a rota de processamento da cerâmica afeta seu tamanho médio de grão; e que embora haja presença de alumina residual nas micrografias o valor de $0,47\ \mu\text{m}$ encontrado para o tamanho médio de grão da ferrita de bário em forma de pastilha é compatível com a literatura. Conclui-se por fim que as micrografias da ferrita de bário são condizentes com os difratogramas da mesma, uma vez que seu difratograma (Figura 21) revela a existência de apenas uma fase, o que pode ser comprovado pela análise do MEV (Figura 25).

Por sua vez, as micrografias da amostra de ferrita de zinco podem ser observadas na Figura 26.

Figura 26- Micrografias da ferrita de zinco proveniente da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)



Fonte: Autoria própria

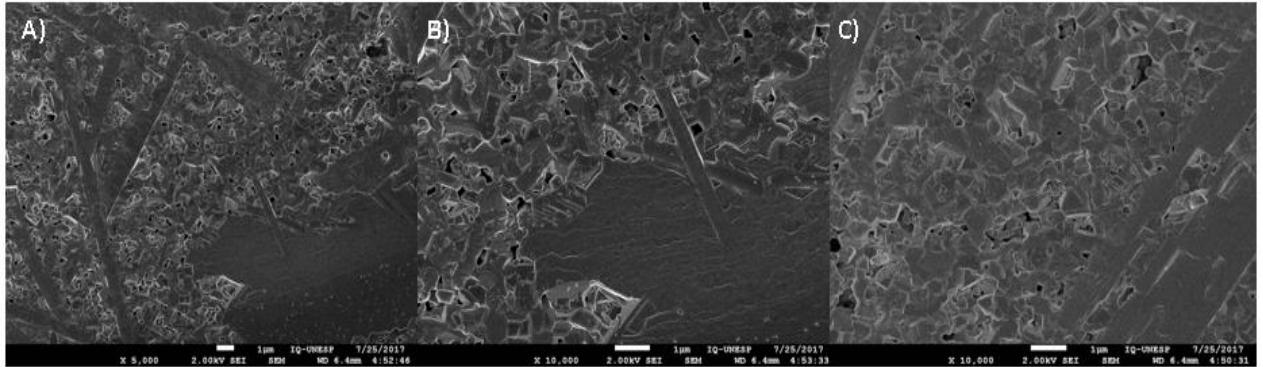
Avaliando-se as micrografias da ferrita de zinco em forma de pastilha (Figura 26), conclui-se que seus contornos são mais bem definidos, fator que facilita a utilização do método dos interceptos na determinação do tamanho médio de grão; os grãos são maiores quando comparados às micrografias da ferrita de bário (Figura 25); observa-se um bom contato entre os grãos e não há a presença de alumina residual.

Através da aplicação do método dos interceptos, conclui-se que o tamanho médio de grão da ferrita de zinco é de $1,74\ \mu\text{m}$. López Maldonado et al. (2014), obteve tamanho médio de grão para a ferrita de zinco de $1\ \mu\text{m}$, entretanto, em seu procedimento, utilizou-se moagem de alta energia, fator que pode ter contribuído para uma pequena diferença nos resultados de tamanho médio de grão; entretanto, o valor de $1,74\ \mu\text{m}$ encontrado por este trabalho ainda sim apresenta-se satisfatório mediante as condições de processamento utilizadas.

Avalia-se portanto, que as micrografias da ferrita de zinco são condizentes com os difratogramas da mesma, uma vez que seu difratograma (Figura 22) revela a existência de apenas uma fase, o que pode ser comprovado pela análise do MEV (Figura 26).

Por fim, a Figuras 27 revela a microestrutura da ferrita mista (50%BaFe₁₂O₁₉ + 50% ZnFe₂O₄).

Figura 27 - Micrografias da ferrita mista proveniente da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)



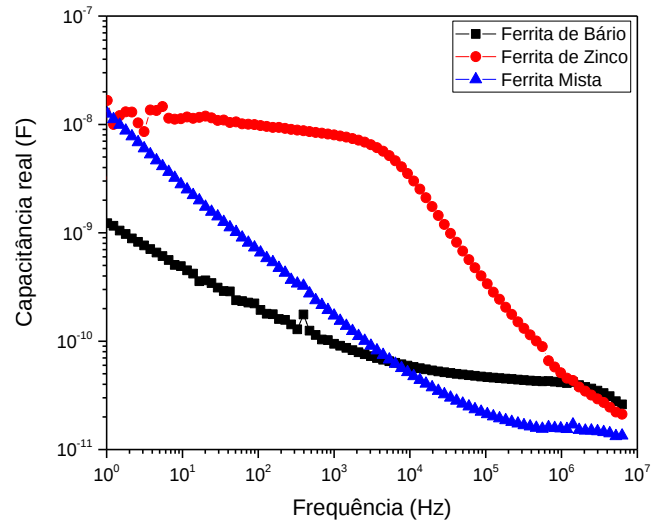
Fonte: Autoria própria

Analisando-se visualmente as micrografias, nota-se a existência de múltiplas fases, fato comprovado pelo difratograma da ferrita mista (Figura 23), além do crescimento de grão em diversas direções, o que caracteriza o material como anisotrópico. O método dos interceptos, revelou tamanho médio de grão de 0,66 µm, valor considerado coerente uma vez ao possuir múltiplas fases, incluindo as fases de BaFe₁₂O₁₉ e ZnFe₂O₄, tal valor de tamanho médio de grão é intermediário entre as fases puras de ferrita de bário e ferrita de zinco (0,47 µm e 1,74 µm).

4.6 ANÁLISE ELÉTRICA DAS PASTILHAS

De acordo com a análise elétrica de impedância realizada nas três amostras (ferrita de bário, ferrita de zinco e ferrita mista), confeccionou-se os gráficos necessários para a análise dos efeitos de polarização que influenciam no comportamento elétrico das ferritas, os gráficos são de capacitância, constante dielétrica, perda dielétrica, condutividade e impedância e são representados, respectivamente, pelas Figuras 28, 29, 30, 31 e 32.

Figura 28 - Curva de capacitância real *versus* frequência



Fonte: Autoria própria

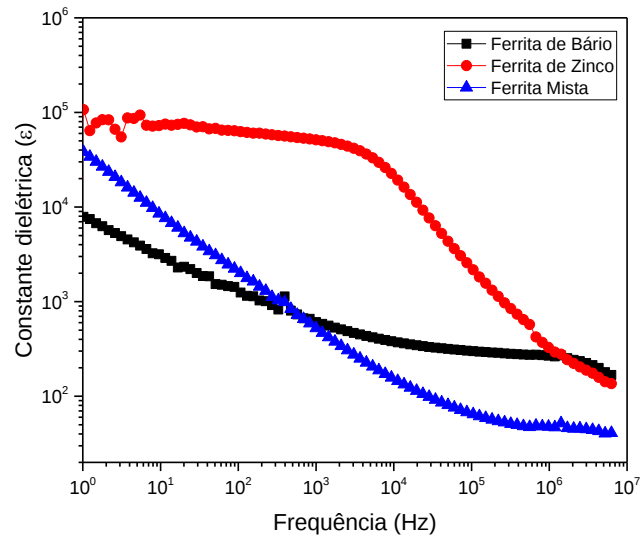
A capacitância real é uma grandeza que mede o armazenamento de cargas. Portanto, analisando-se as curvas da Figura 45, conclui-se que a curva da ferrita de zinco apresenta uma curva de capacitância, a qual inicia-se de forma constante, seguida de um decréscimo na faixa de frequência entre 10^3 e 10^4 hertz, o qual está relacionado ao mecanismo de hopping polarization, comprovado pela Figura 16 deste trabalho.

Por sua vez, a ferrita de bário apresenta baixa capacitância quando comparada à ferrita de zinco, o que significa que ela apresenta um baixo armazenamento de carga. Entretanto, sua curva começa a estabilizar-se em torno de uma faixa de frequência de 10^4 a 10^6 hertz, sendo tal mecanismo associado ao mecanismo de orientação polarizacional (Figura 7). Por fim, a ferrita mista assume valor de capacitância intermediária quando comparada às outras duas ferritas, entretanto, este valor intermediário só é compreendido até uma frequência de 10^4 hertz, sendo que após esta frequência, nota-se forte influência da ferrita de bário em seu comportamento quanto à capacitância, uma vez que as curvas apresentam a mesma tendência.

Desta forma, conclui-se que a única ferrita adequada para uma boa aplicação de capacitor é a ferrita de zinco, por apresentar um comportamento quase constante até uma frequência de 10^3 hertz.

A Figura 29, fornece as curvas de constante dielétrica para cada material.

Figura 29 - Curvas de constante dielétrica *versus* frequência



Fonte: Autoria própria

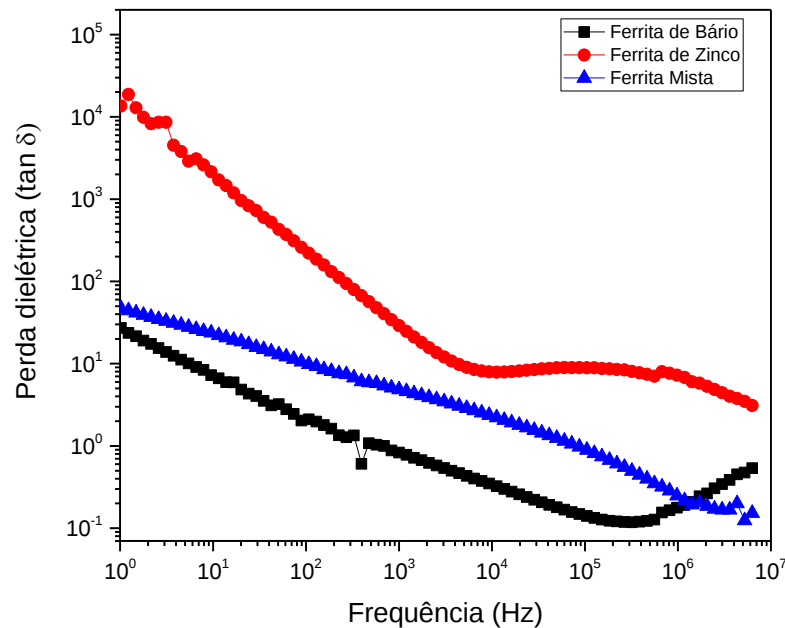
Sabendo-se que a constante dielétrica é uma característica intrínseca do material e que a mesma está relacionada à sua polarização, quanto maior o valor da constante dielétrica, maior vai ser a probabilidade de polarizar os dipolos elétricos existentes no material.

A curva da ferrita de bário é compatível à curva obtida em temperatura ambiente por Pattanayak et al. (2015), a qual ainda observa que o mecanismo de polarização existe é devido à troca de elétrons, fator que este trabalho em questão comprova através da Figura 7 (compatível com o mecanismo de hopping polarization). Pattanayak et al. (2015) ainda conclui que conforme aumenta-se a frequência, há uma diminuição da constante dielétrica.

Quando compara-se a ferrita de bário com as demais ferritas, conclui-se que ela apresenta a menor constante dielétrica para baixas frequências (10^3), sendo portanto, mais difícil de orientar seus dipolos, conclusão a qual é compatível com a teoria de que as ferritas duras (ferrita de bário) necessitam de mais energia para magnetizar-se, tese a qual poderia sugerir que ferritas duras, como a ferrita de bário, apresentem baixas constantes dielétricas.

A perda dielétrica é a propriedade do material para perder a constante dielétrica. As curvas de perda dielétrica para cada ferrita podem ser observadas na Figura 30.

Figura 30 - Curvas de perda dielétrica *versus* frequência



Fonte: Autoria própria

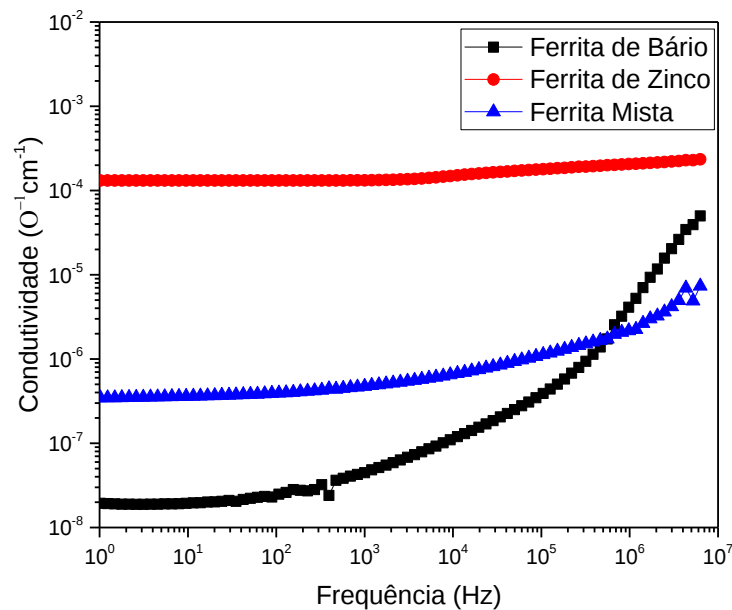
A curva de perda dielétrica da ferrita de bário, apresenta um comportamento de relaxação em um intervalo de frequência de 10^4 e 10^5 hertz, sendo este mecanismo de relaxação é descrito por Pattanayak et al. (2015) como mecanismo Debye de relaxação. A partir da frequência de 10^5 , há uma inflexão da curva representada pelo mecanismo de orientação polarizacional. Além disto, os valores de perda dielétrica podem ser comparados aos valores obtidos por Pereira (2009), a qual obteve para as frequências de 100 Hz, 1 kHz e 1MHz, respectivamente, os seguintes valores de perda dielétrica ($\tan \delta$) foram: 4,13; 1,10 e 0,75. Por sua vez, para estes mesmos valores de frequência, obteve-se, respectivamente, as seguintes perdas dielétricas: 232,90; 28,31 e 7,81. Explica-se tal discrepância pode ser explicada em decorrência das diferentes rotas e variáveis de processamento, uma vez que Pereira (2009) realizou a síntese em moinho planetário e a temperatura de calcinação é equivalente a 1100°C/5h, enquanto neste estudo, utilizou o moinho rotatório para a síntese a calcinação em 1200°C/2h.

Por sua vez, a ferrita de zinco também apresenta até uma frequência de 10^4 hertz o mecanismo de relaxação Debye. Entretanto, após esta frequência e abaixo da frequência de 10^6 , o material apresenta o mecanismo de hopping polarization (Figura 7), no qual ocorre o salto de elétrons. Após esta frequência, nota-se a presença do mecanismo de orientação polarizacional.

Por fim, a ferrita mista apresenta valores intermediários de perda dielétrica, fator esperado, uma vez que a mesma é composta por 50% de ferrita de zinco e 50% de ferrita de bário. As inflexões em sua curva apresentadas ao longo da variação de frequência é relacionada aos diferentes mecanismos de polarização presentes em cada uma das fases puras que a compõem.

A Figura 31 apresenta as curvas de condutividade.

Figura 31 - Curvas de condutividade *versus* frequência



Fonte: Autoria própria

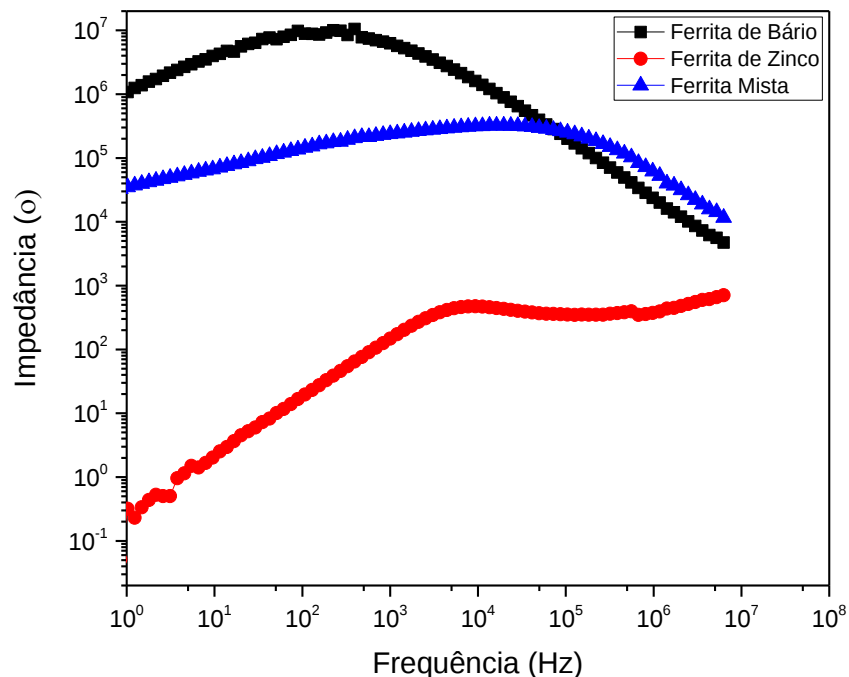
Avaliando-se a curva de condutividade da ferrita de bário, nota-se a influência da corrente direta (DC) em um intervalo de frequência de 10^2 e 10^3 hertz. Assim como afirma Pattanayak et al. (2015), o fenômeno de leve relaxação é referente à corrente DC, enquanto a forte inflexão é referente à corrente AC.

Para a ferrita de zinco, Mekap, Das, Choudhary (2013) obtém que as curvas de ferrita de zinco obtidas, apresentam fenômenos de dispersão de baixa frequência. O mesmo é encontrado neste trabalho. Além disto, avalia-se que a ferrita de zinco apresenta maior condutividade quando comparada às demais ferritas, desta forma, há maior facilidade de orientação de dipolos, fator compatível com as características de uma ferrita de zinco (ferrita mole).

A curva de condutividade da ferrita mista pode ser associada a um valor intermediário de condutividade em um intervalo de frequência de até, aproximadamente, 10^6 hertz. Entretanto, para esta propriedade elétrica, nota-se maior influência da ferrita de bário, uma vez que as curvas assemelham-se quanto ao seu comportamento.

A fim de concluir as análises elétricas, confeccionou-se as curvas de impedância para as ferritas, assim como mostra a Figura 32.

Figura 32 - Curvas de impedância *versus* frequência



Fonte: Autoria própria

As curvas de impedância auxiliam na determinação da origem dos mecanismos de polarização, podendo ser eles oriundos dos contornos de grão (quando os mecanismos acontecem a baixas frequências (10^2 hertz)); grão (quando os mecanismos acontecem a altas frequências (superior a 10^5 hertz)); e/ou à combinação de influência de grãos e contornos de grão quando os mecanismos de polarização acontecem em frequências médias (10^2 a 10^5 hertz).

Desta forma, avalia-se que para a ferrita de bário, os mecanismos de polarização estão associados, em sua maioria, aos contornos de grão, uma vez que as Figuras 28, 29, 30 e 31 relatam a ocorrência de mecanismos a baixas frequências. Além disto, esta conclusão é

sustentada através da análise da micrografia (Figura 25) onde nota-se a presença de muitos contornos de grão.

Para a ferrita de zinco, avalia-se que os mecanismos de polarização são decorrentes dos grãos, uma vez que seus mecanismos acontecem em frequência mais elevadas (10^4 ou 10^6). Esta conclusão também é sustentada pela análise das micrografias da amostra (Figura 26), onde encontram-se grãos maiores.

Por fim, sabendo-se que a ferrita mista foi preparada por 50% de ferrita de zinco e 50% de ferrita de bário, e que sua micrografia (Figura 27) apresenta valor médio de tamanho de grão intermediário entre as duas ferritas, acrescentado ainda ao fato de a ferrita apresentar ocorrência de mecanismos de polarização em frequências intermediárias (104), conclui-se que seus mecanismos são oriundos tanto de contornos de grão quanto de grãos, fator justificado por sua composição.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que a fase pura de ferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) e ferrita mista (50% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ + 50% ZnFe_2O_4) foram obtidas mediante reação em estado sólido, seguidas de calcinação a 950°C durante 10 horas em forno convencional e sinterização à temperatura equivalente a 1200°C durante 2 horas em forno convencional. Optou-se pela utilização do processamento por reação em estado sólido devido à sua viabilidade econômica, aplicação em larga escala e facilidade de execução.

Através da análise da difratometria de raios X da ferrita de bário, conclui-se que a fase de monoferrita de bário quando submetida a maior tempo e temperatura de calcinação, tende a reagir com a fase de hematita formando a fase de hexaferrita de bário. Obtendo-se, portanto, a fase em condição de calcinação de 950°C durante 10 horas. A fase pura de ferrita de zinco foi obtida nas mesmas condições e mostra-se como um material altamente cristalino. Por sua vez, o difratograma da ferrita mista, revela que a mesma é um material polifásico, uma vez que é formado não apenas pelas fases puras de hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) e ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), mas também por fases secundárias.

A partir das micrografias, conclui-se que tanto para a ferrita de bário quanto para a ferrita de zinco, os valores de tamanho médio de grão são compatíveis com a literatura. Entretanto, nota-se que as micrografias da ferrita de bário apresentam alumina coloidal como contaminante, fator que dificulta a determinação exata de seu tamanho médio de partícula. Por sua vez, as micrografias da ferrita de zinco revelam contornos de grão bem definidos, além de observar um bom contato entre os grãos. Conclui-se por fim que as micrografias da ferrita de zinco e da ferrita de bário são condizentes com os difratogramas das mesmas, uma vez que estes revelam a existência de apenas uma fase. Por fim, avaliando-se microestruturalmente a ferrita mista, nota-se a existência de múltiplas fases, fato corroborado pelo seu difratograma. Conclui-se ainda a existência do crescimento de grão em diversas direções, caracterizando o material como anisotrópico.

Sabendo-se composição química, método de preparação e microestrutura do material estão diretamente relacionados com suas propriedades, conclui-se que as propriedades elétricas obtidas condizem com a microestrutura do material, uma vez que a ferrita de bário por apresentar inúmeros contornos de grão, tem mecanismos de polarização em menores frequências; enquanto a ferrita de zinco apresenta maior tamanho médio de grão e apresenta a ocorrência de mecanismos de polarização em frequências maiores e por fim a ferrita mista apresenta propriedades intermediárias tanto em relação a frequência de ocorrência dos

mecanismos de polarização quanto do tamanho médio de grão. Confirmando, por fim, a influência das rotas e variáveis de processamento nos valores das propriedades elétricas.

6. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista a obtenção de resultados promissores advindos do processamento e das caracterizações estruturais, microestruturais e elétricas da ferrita de bário, ferrita de zinco e ferrita mista, propõe-se, para trabalhos futuros, a realização de uma nova análise microestrutural da ferrita de bário, utilizando pasta de diamante no polimento da mesma, a fim de obter micrografias sem contaminantes e desta forma, determinar de forma mais assertiva e confiável o tamanho médio de grão. Além disto, destaca-se a necessidade de realizar a caracterização magnética das amostras a fim de avaliar quais são as propriedades magnéticas resultantes da mistura das ferritas.

REFERÊNCIAS

- ALBERO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. parte I: o preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, p. 23-28, 2000.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34, 2002.
- ANCHIETA, C. G. et al. **Síntese de ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) por diferentes rotas e seu uso na reação heterogênea de foto-fenton**. 2015. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Santa Maria, 2015.
- CASTRO, W. da S. et al. **Sinterização em forno de micro-ondas da hexaferrita de bário dopada com cromo**. 2014. 133 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, São Carlos, 2014.
- CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Rio Claro, v. 30, n. 4, p. 4504.1-4504.9, abr. 2008.
- CORRÊA, R. R.; PACHOAL, C. W.; ROCHA, W. A. Caracterização da hexaferrita de bário obtida pelo método cerâmico. **Cerâmica**, v. 59, n. 351, p. 448-450, 2013.
- CORTÉS SUÁREZ, J. A. **Análise da resposta dielétrica e varistora de compostos cerâmicos multifásicos à base de $Ca_2Cu_2Ti_4-xSn_xO_{12}$ ($0, 0 < x < 4, 0$)**, 2015. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2015.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. Second Edition. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. 1 ed. Porto Alegre: EdUPUCRS, 2007.
- FREIRE, D. **Especialistas discutem inovações em materiais magnéticos**. 2015. Agência Fapesp. Disponível em: http://agencia.fapesp.br/especialistas_discutem_inovacoes_em_materiais_magneticos/21899/. Acesso em: 19 set. 2015.
- GALVÃO, S. B. **Obtenção de nanopartículas de hexaferrita de bário pelo método pechini**. 2010; 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Natal, 2010.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação por refinamento de Rietveld**. 2003. 157 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 2003.

JANASI, S. R. **Ferrita de bário: preparação de fases dopadas com cobalto, titânio e estanho**. 1997. 125 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 1997

LÁZARO C., V. A. **Perdas em ferritas de manganês zinco: o papel da sinterização e de parâmetros microestruturais**. 2010. 194 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 2010.

LÓPEZ MALDONADO, K. L. et al. Magneto-resistive coefficient enhancement observed around verwey-like transition on spinel ferrites XFe_2O_4 ($X= Mn, Zn$). **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 17, p. 17C705, 2014.

MARTINS, M. L. **Síntese e caracterização de ferritas de manganês e zinco visando aplicação como agente de contraste em diagnóstico médico (biosusceptometria de corrente alternada)**. 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2011.

MEKAP, A.; DAS, P. R.; CHOUDHARY, R. N. P. Dielectric, magnetic and electrical properties of $ZnFe_2O_4$ ceramics. **Journal of Materials Science: materials in electronics**, v. 24, n. 12, p. 4757-4763, 2013.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. parte I: aspectos fundamentais (microwave sintering of ceramics. part I: Fundamental aspects). **Cerâmica**, v. 53, p. 1-10, 2007.

PATTANAYAK, R. et al. Electric transport properties study of bulk $BaFe_{12}O_{19}$ by complex impedance spectroscopy. **Physica B: condensed matter**, v. 474, p. 57-63, 2015.

PINHO, L. C. A. B. de et al. **Materiais magnéticos e suas aplicações**. 2012. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Eletrônica e de Computadores) – Universidade de Porto, Faculdade de Engenharia, Porto, 2012.

PRISTANUCH, K. **Dielectric properties of titanate nanotubes prepared by hydrothermal route**. 2015. 211 f. Tese (Doutorado em Filosofia em Física) – Universidade de Tecnologia Acadêmica de Suranaree, Suranaree, 2015.

PULLAR, Robert C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. **Progress in materials science**. Elsevier, v. 57, n. 7, p. 1191-1334, set. 2012.

RAUT, S. S.; SANKAPAL, B. R. First report on synthesis of $ZnFe_2O_4$ thin film using successive ionic layer adsorption and reaction: approach towards solid-state symmetric supercapacitor device. **Electrochimica Acta**, v. 198, p. 203-211, 2016.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 7-11, 2001.

RIBEIRO, W. C. **Estudo da correlação entre propriedades não-ôhmicas, processos de relaxação dielétrica e microestrutura de cerâmicas policristalinas do tipo (Ca IND. 1/4 Cu IND. 3/4) TiO IND.** 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 2010.

ROHDE, R. A. **Metalografia–preparação de amostras:** uma abordagem prática. Santo Ângelo - RS, 2010. 30 p. Laboratório de ensaios mecânicos e materiais. Apostila

SANTOS, Amanda V et al. O Incrível mundo dos materiais porosos – características, propriedades e aplicações. **Química e Sociedade**, São Paulo, v. 38, n. 1, p.4-11, fev. 2016.

SCOPUS. Disponível em: <<https://www.scopus.com/home.uri>>. Acesso 10 jun. 2017.

SHARMA, Y. et al. Li-storage and cyclability of urea combustion derived ZnFe_2O_4 as anode for Li-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2380-2385, 2008.

SMIT, J.; WIJN, H. P. J. **Ferrites Philips Technical Library**. Eindhoven, The Netherlands, v. 278, 1959.

SORRENTINO N. A. et al. **Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de ferritas de níquel–cobre.** 2016. 137 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, João Pessoa, 2016.

SOTTOMAIOR, J. C. S.; SANTOS, L. F. Cerâmica magnética ferrites e ferrimagnetismo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41, 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1997. p. 1-4.

SÖZERI, H. et al. Magnetic and microwave properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ substituted with magnetic, non-magnetic and dielectric ions. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 9602-9609, 2015.

SU, L. et al. Colorimetric detection of urine glucose based ZnFe_2O_4 magnetic nanoparticles. **Analytical chemistry**, v. 84, n. 13, p. 5753-5758, 2012.

WILLIAM D. C. JR. **Ciência e engenharia de materiais.** 5º ed.: LTC, 2000.

YASUDA, M. T. et al. **Estudo da influência de íons titânio e cobalto nas propriedades magnéticas e absorvedoras de ondas eletromagnéticas de hexaferrita de bário.** 2008. 226 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, São Carlos, 2008.

ZHANG, Z. J. et al. Temperature dependence of cation distribution and oxidation state in magnetic Mn–Fe ferrite nanocrystals. **Journal of the American chemical society**, v. 120, n. 8, p. 1800-1804, 1998.