

## Síntese e Caracterização de ferritas de composição $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ para aplicação em antenas de prospecção.

Rodrigues S.S.S.<sup>1</sup>; Oliveira, J.B.L.<sup>1</sup>, Monteiro; A.F.F.<sup>1</sup>; Silva, A.O.<sup>1</sup>; Felix, H.<sup>1</sup>; Gomes, A.<sup>2</sup> Instituição (1 – Instituto de Química – UFRN; 2 - UFPB)

Copyright 2012, SBGF - Sociedade Brasileira de Geofísica

*Este texto foi preparado para a apresentação no V Simpósio Brasileiro de Geofísica, Salvador, 27 a 29 de novembro de 2012. Seu conteúdo foi revisado pelo Comitê Técnico do V SimBGF, mas não necessariamente representa a opinião da SBGF ou de seus associados. É proibida a reprodução total ou parcial deste material para propósitos comerciais sem prévia autorização da SBGF.*

### Resumo

A obtenção da ferrita Ni-Zn em pó com dimensão nanométrica, por meio da síntese por combustão, a sua dispersão em uma matriz dielétrica e a observação de algumas das propriedades do sistema resultante fornecem uma base inicial para avaliar a possibilidade de emprego desse sistema para antenas em larga faixa de frequência. A área de superfície de BET variou de 4 a  $61 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para as diferentes composições de zinco. Em relação à cristalinidade das amostras, há um decréscimo à medida que se aumenta a composição de zinco. Observou-se, de uma forma geral, uma variação inversa da magnetização de saturação experimental ( $M_{\text{Exp}}$ ) das amostras sintetizadas com a área de superfície de BET. As análises magnéticas dos materiais obtidos apresentaram um ciclo de histerese com curvas muito estreitas, ou seja, um perfil de material magnético muito mole, de excelente qualidade para aplicações em diferentes tipos de equipamentos de alta frequência.

### Introdução

A propagação de pulsos eletromagnéticos através de um meio pode ser definida teoricamente a partir das equações de Maxwell para ondas eletromagnéticas. Suas bases teóricas são os mesmos que os utilizados para radar convencional para detectar um objeto ou técnicas geofísicas de investigação, utilizando-se um vasto grupo de bandas. Cada meio tem características electromagnéticas próprias que são a permissividade ou  $\epsilon$  constante dielétrica relativa, permeabilidade magnética e relativa  $\mu$  condutividade elétrica  $\sigma$ . Segundo Leal (2006), a relevância e o interesse na investigação de materiais cerâmicos obtidos sob a forma de pós-cerâmicos nanoestruturados se deve tanto as implicações científicas, no que se refere ao estudo do comportamento e das propriedades dos materiais, como tecnológicas, em termos do processamento de sistemas. Para Domingues et.al. (2007) há um esforço no desenvolvimento de cerâmicas condutoras tem-se intensificado não somente devido à demanda em diversas áreas, mas principalmente as suas características e propriedades elétricas e eletromagnéticas.

Uma antena pode ser definida como um dispositivo de transição entre a propagação de ondas guiadas em linhas de transmissão ou circuitos para a propagação em meio livre (KRAUS, 1982). Desta forma, a antena ocupa sempre o último lugar na cadeia de transmissão e o primeiro lugar na cadeia de recepção, daí a sua importância do seu estudo e entendimento para os estudos de prospecção (BALANIS, 1982).

As ferritas são materiais pertencentes à classe das cerâmicas magnéticas e são muito conhecidas (SOTTOMAIOR, J.C.S.; SANTOS, L.F., 1997). Esse material é comercialmente usado em circuitos para rádio frequência, filtros de alta qualidade, substrato de antenas e núcleos de transformadores. No âmbito das cerâmicas magnéticas, a ferrita de Ni-Zn desperta muito interesse da comunidade científica pelo seu elevado valor de permeabilidade e alta resistividade. A obtenção da ferrita Ni-Zn em pó com dimensão nanométrica, a sua dispersão em uma matriz dielétrica e a observação de algumas das propriedades do sistema resultante fornecem uma base inicial para avaliar a possibilidade de emprego desse sistema para antenas em larga faixa de frequência.

A síntese por reação de combustão destaca-se como uma técnica promissora na produção de uma variedade de pós-cerâmicos. É uma maneira fácil, segura e rápida de produzir pós-cerâmicos, e além da obtenção de pós-finos e homogêneos, esta oferece outras vantagens quando comparado à outros métodos de síntese. Este trabalho tem por objetivo a produção de ferritas nanoestruturadas por síntese de combustão para aplicação em antenas destinadas à prospecção.

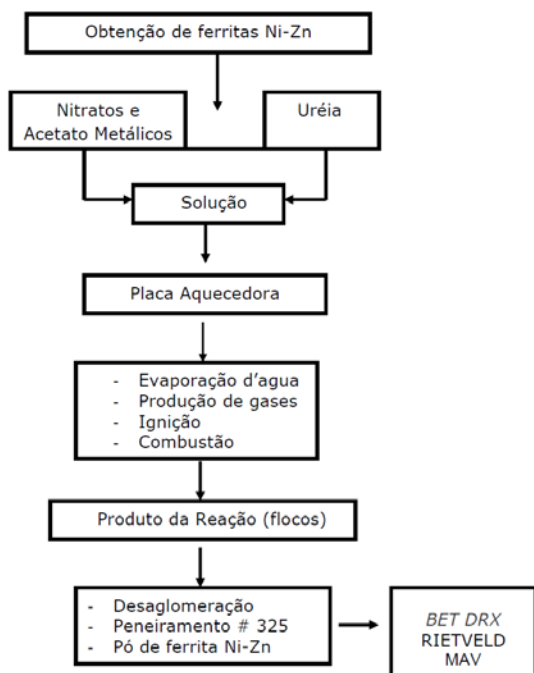
### Metodologia Experimental

Para que as antenas atendam as necessidades das indústrias de prospecção e petroquímica é necessário que estas cerâmicas dielétricas tenham as seguintes características: Alta permissividade ( $\epsilon_r$ ) entre 20 e 50; Pequenas perdas dielétricas ( $\tan\delta$ ) na ordem de  $10^{-5}$  na frequência de 1 GHz ou maior; Coeficiente de temperatura ( $\tau_f$ ) próximo a zero.

Para sintetizar os pós pelo método de reação por combustão, foram utilizados  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 6H_2O$ , e  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , como reagentes precursores (oxidantes) e fonte de cátions. Como agente redutor foi utilizada a uréia [ $CO(NH_2)_2$ ].

Para a determinação da área superficial, foi utilizado o método de adsorção de nitrogênio a 77K desenvolvido por Brauner, Emmett e Teller (BET). A partir de isotermas de adsorção de fases sobre os pós ou materiais cerâmicos, Para determinar as fases presentes e o

tamanho de cristalito dos pós preparados pela combustão, foi utilizado um difratômetro de raios X Shimadzu XRD 6000, com uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  de 1,5418 Å, com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA. A coercividade, magnetização de saturação, campo remanente e permeabilidade inicial podem ser obtidos a partir do gráfico de histerese. As perdas por histerese é determinada pela área da curva  $M-H$ .

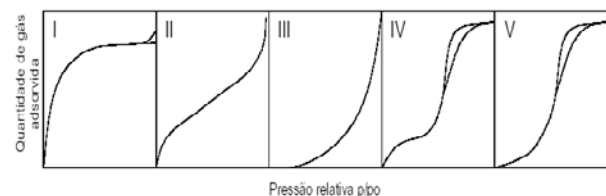


**Figura 1** – Fluxograma da metodologia para a obtenção e caracterização dos sistemas de ferritas Ni-Zn.

## Resultados e discussão

### Área de Superfície de BET ( $S_{\text{BET}}$ ) e Adsorção de $\text{N}_2$

As propriedades texturais se fundamentam em características importantes, que são: área superficial, tamanho e volume do poro. A metodologia usualmente utilizada para determinação destes parâmetros é descrita por Brunauer–Emmet–Teller (BET) que determina a medida da isoterma de adsorção. Na Figura 2 é mostrado um esboço de isotermas de adsorção em que cada tipo está relacionado ao aspecto de poro envolvido



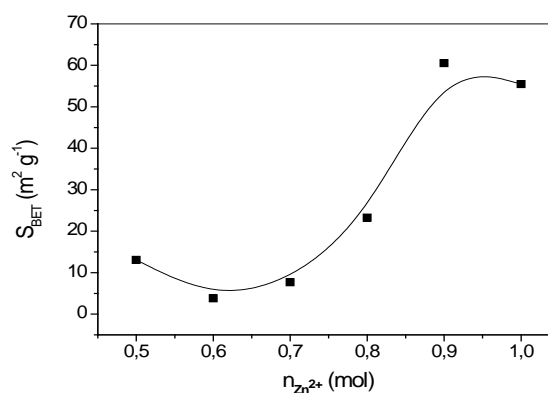
**Figura 2** - Representação dos tipos de isotermas de Brunauer.

Na análise de adsorção dos materiais obtidos, foram observados para as amostras, resultados mais próximos das isotermas de adsorção do tipo III e V.

A Tabela 1 demonstra a variação da área superficial de BET em relação a variação do conteúdo de  $\text{Zn}^{2+}$  para as amostras.

**Tabela 1** - Valores de área superficial de BET ( $S_{\text{BET}}$ ) obtidas por adsorção de  $\text{N}_2$  a 77K para as amostras.

Amostras	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
Zn5	13
Zn6	4
Zn7	8
Zn8	23
Zn9	61
Zn10	55

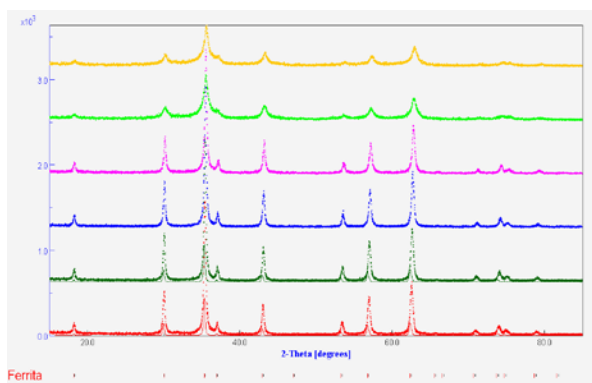


**Figura 3** Variação de  $S_{\text{BET}}$  em relação a composição de  $\text{Zn}^{2+}$  em mol nas amostras.

### Difratometria de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X é considerada a principal análise em se tratando de materiais cerâmicos, pois os resultados obtidos apontaram para a verificação de uma síntese de alta qualidade (produtos monofásicos) ou se ocorreu formação de outros materiais (outros óxidos associados).

Os materiais obtidos (Ferritas de Ni-Zn) foram identificados quanto a sua estrutura cristalina pelos difratogramas de raios X na Figura 4.



**Figura 4.** - Dados de difração de raios X referente ao sistema  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  dos pós das amostras Zn5, Zn6, Zn7, Zn8, Zn9 e Zn10 obtido pelo método de combustão em que  $x = 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$  e  $1,0$ , respectivamente.

Observa-se na Figura 4 que as amostras apresentam o mesmo conjunto de picos correspondentes à formação da fase espinélio de ferrita. Isso indica que o método de combustão empregado na síntese dessas ferritas de níquel e zinco foi adequado. Por outro lado, o método apresenta outras vantagens, tais como: praticidade, rapidez, eficiência e reprodutibilidade.

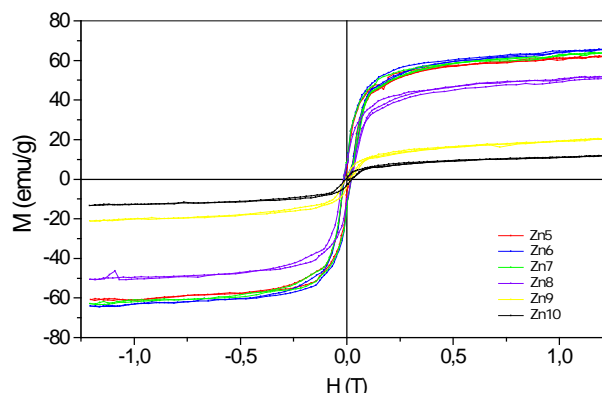
#### O Refinamento de Raios-X pelo método Rietveld.

Através do tratamento dos dados de raios X pela técnica de refinamento Rietveld é possível extrair informações detalhadas sobre os parâmetros da estrutura cristalina obtida. Para o processo de refinamento foi utilizado o padrão de difração da ferrita Ni-Zn ( $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ ) disponível no site [www.crystallography.net](http://www.crystallography.net). Este padrão considera que todo  $Zn^{2+}$  estão localizados em sítios tetraédricos e que todo  $Ni^{2+}$  estão distribuídos em sítios octaédricos.

Com base nesta análise pode-se concluir que o processo de refinamento pelo método Rietveld, utilizando o programa Maud, aponta para uma distribuição dos cátions na rede cristalina, ou seja, todos íons  $Ni^{2+}$  ocupando sítios tetraédricos, um e três íons  $Zn^{2+}$  ocupando sítios tetraédricos e octaédricos respectivamente e o restantes dos cátions, três e treze íons  $Fe^{3+}$  ocupando sítios nas posições tetraédricas e octaédricas respectivamente.

#### Análise Magnética

Na Figura 5 são apresentadas as curvas de histereses das amostras obtidas experimentalmente.



**Figura 5** – Curvas de histereses para as amostras sintetizadas

As amostras apresentaram curvas de histerese bastante estreitas como representado na Figura 5, com valores de  $M_r$  (magnetização remanente) e  $H_c$  (campo coercivo) muito baixos que caracterizam materiais magnéticos muito moles (Soft). Estes materiais apresentam aplicações em diferentes tipos de equipamentos de alta frequência, neste caso, antenas para prospecção.

A modelagem das antenas foi analisada com diferentes arquiteturas, para cálculo de campo elétrico e sensibilidade, perdas dielétricas tendo como base estudo comparativo.

#### Conclusões

Neste trabalho, foram sintetizadas as ferritas de  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  para  $0,5 \leq x \leq 1$  obtidas por reação de combustão, utilizando  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(C_2H_3O_2)_2$ , e  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , como reagentes precursores (oxidantes) e fonte de cátions, e a uréia  $[CO(NH_2)_2]$  como agente redutor. Os sólidos obtidos foram submetidos a caracterização estrutural, morfológica e quanto a suas propriedades magnéticas.

A área de superfície de BET variou de 4 a  $61 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para as diferentes composições de zinco mostrando formação de pós mesoporosos, de acordo com as curvas de histerese obtidas para os vários sólidos. As amostras com maior teor de zinco apresenta a menor área e de uma forma geral com o incremento de  $Zn^{2+}$  ocorre um aumento da área de BET. Em relação à cristalinidade das amostras, há um decréscimo à medida que se aumenta a composição de zinco. Em relação aos valores de parâmetro de rede, obtidos pelo método de Rietveld, ocorre um aumento linear ( $r = 0,998$ ) do parâmetro de rede com o aumento do teor de zinco, justificado pelo raio do íon  $Zn^{2+}$  ser maior do que o do  $Ni^{2+}$ .

Observou-se, de uma forma geral, uma variação inversa da magnetização de saturação experimental ( $M_{Exp}$ ) das amostras sintetizadas com a área de superfície de BET, enquanto que ocorreu um decréscimo proporcional da magnetização em relação as outras propriedades

estruturais das amostras tais como a cristalinidade, o tamanho de cristalito ( $d$ ) e a magnetização teórica pelo método Rietveld ( $M_{\text{RIETVELD}}$ ).

As análises magnéticas dos materiais obtidos apresentaram um ciclo de histerese com curvas muito estreitas, ou seja, um perfil de material magnético muito mole, de excelente qualidade para aplicações em diferentes tipos de equipamentos de alta frequência.

### Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ao Programa de Formação em Recursos Humanos PFRH PB 22 – UFRN, a Universidade Federal da Paraíba.

### Referências

- ANURADHA, T.V; RANGANATHAN, S.; MIMANI, T.; PATIL, K.C.; Combustion Synthesis of Nanostructured Barium Titanate, 44 : 2237, 2001.
- BARROS. A. R. B. *Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes*. Florianópolis, UFSC, 2001, Dissertação de Mestrado, 89p.
- BEZERRA, M. J. O. S. et al. Síntese de fase nanocristalina cúbica do tipo espinélio. 51<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica. Salvador-BA, 2007.
- BLUNDELL, S. J. Magnetism in Condensed Matter. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics (OMS IN CMP). New York, USA, 2006.
- BRITO, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica". Cerâmica 52 :221, 2006.
- CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment. Vol. 11 – "Structure and Properties of Ceramics" (Editor: Michael V. Swain).1994
- CALLISTER, W.D.J. Ciências e engenharia de materiais: Uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora S. A., 2002. 589 p.
- CHANDRASEKARAN, G.; SEBASTIAN, P. N. Mgnetic study of  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  mixed ferrites. Materials Letters, Pondicherry University, Pondicherry-605 014, India, 37 : 17, 1998.
- CHIEN-YIH, T.; KUO-SHUNG, L. A.; I-NAN L. Co-firing process using conventional and microwave sintering technologies for MnZn- and NiZn-ferrites, Journal of the European Ceramic Society, 21 : 1937, 2001.