



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**CENTRO DE CIENCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**CENTRAL DE ENERGIA E AMBIENTE**

**MIKAELLY DAIANY FERREIRA BORGES**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E DIELETRICAS DE  
FERRITAS DE ZINCO SUBSTITUÍDAS POR GADOLÍNIO ( $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$ ;  $x =$   
 $0,012; 0,025; 0,05; 0,75; 0,1$ ) PELO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR  
MICRO-ONDAS.**

São Luís – MA

Agosto - 2016

MIKAELLY DAIANY FERREIRA BORGES

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E DIELETRICAS DE  
FERRITAS DE ZINCO SUBSTITUÍDAS POR GADOLÍNIO ( $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$ ;  $x =$   
0,012; 0,025; 0,05; 0,75; 0,1) PELO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR  
MICRO-ONDAS.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química Industrial da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) como requisito para obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio

São Luís – MA

Agosto – 2016

Ferreira Borges, Mikaelly Daiany.

Propriedades Estruturais, Vibracionais e Dielétricas de Ferritas de Zinco Substituídas por Gadolínio ( $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$ ;  $x=0,012; 0,025; 0,05; 0,75; 0,1$ ) pelo Método Hidrotermal

Assistido por Micro-Ondas / Mikaelly Daiany Ferreira

Borges. - 2016.

90 f.

Orientador(a): Francisco Sávio Mendes Sinfrônio.

Monografia (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas-UFMA, 2016.

1. Ferritas. 2. Micro-ondas. 3.

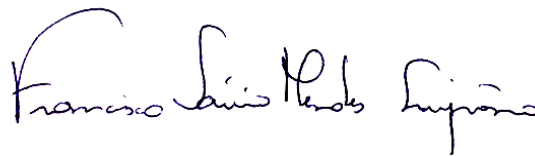
MIKAELLY DAIANY FERREIRA BORGES

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E DIELÉTRICAS DE  
FERRITAS DE ZINCO SUBSTITUÍDAS POR GADOLÍNIO ( $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$ ;  $x =$   
**0,012; 0,025; 0,05; 0,75; 0,1**) PELO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR  
MICRO-ONDAS.**

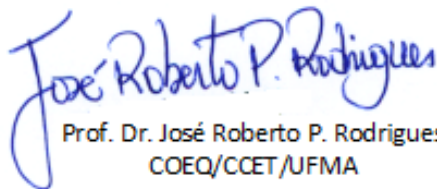
Monografia apresentada ao Curso de Química Industrial da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado em: 02/09/2016

**Banca Examinadora**



Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio  
Departamento de Engenharia Elétrica (Orientador)



Prof. Dr. José Roberto P. Rodrigues  
COEQ/CCET/UFMA  
Mat: 10927-4



Prof. Dr. Nestor Everton Mendes Filho  
Departamento de Tecnologia Química

*Aos meus pais Hueberth e Eline e  
às minhas irmãs, Mirley e  
Michelly.*



## AGRADECIMENTOS

A Deus, por seu infinito amor, cuidado e proteção em minha vida. Graças a ele por estar sempre comigo.

À minha família que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

As minhas irmãs, Mirley e Michelly, que sempre torceram por mim. Não sei o que seria de mim sem a presença confortadora e amizade de vocês.

Aos meus pais por tudo que fizeram por mim ao longo desses 22 anos de vida. Reconheço e serei eternamente grata pelo amor, carinho e apoio.

Ao meu orientador, prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio, pela ajuda e orientação neste trabalho, pela confiança, apoio, paciência e amizade.

A todos os professores no qual tive oportunidade de ser aluna, pelos conhecimentos repassados que de forma direta ou indiretamente me ajudaram a concluir este trabalho.

Aos professores Alan de Menezes, Clenilton Costa e Manoel Júnior, pela ajuda e paciência nas técnicas de Difractometria de Raio X, Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Impedância, respectivamente.

Aos colegas do grupo Central de Energia e Ambiente, Jéssica, Patrícia, Pedro, Renilma, Sérgio e Tayane pela convivência e conhecimentos compartilhados.

*“ Quanto mais me aprofundo na  
ciência, mais me aproximo de Deus. ”*  
*Albert Einstein*



## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da inserção de Gadolínio sobre os parâmetros estruturais, vibracionais e dielétricos nas ferritas de zinco preparadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. As medições de difração de Raios-X confirmaram a formação da estrutura de espinélio pertencente ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , sem a presença de fases secundárias. Os tamanhos dos cristais variaram de 3,01 a 5,04 nm, aumentando proporcionalmente com o aumento da concentração dos dopantes. Os espectros de FTIR, indicaram a presença de modos vibracionais atribuídos a ligação (M-O) em seus respectivos sítios, tetraédricos e octaédricos ( $400$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ ). Os resultados de espectroscopia Raman confirmaram a formação da fase espinélio uma vez que demonstraram as atribuições características do material  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $T^2_{1g}$ ,  $T^2_{2g}$  e  $T^2_{3g}$ . A permissividade dielétrica diminuiu com o aumento da frequência e o teor de Gd. A impedância de Nyquist plotado apresenta dois semicírculos deprimidos atribuídos a estruturas policristalinas. Tal comportamento dielétrico pode ser descrito por um modelo elétrico que combina dois circuitos, cada um constituído por uma resistência e um elemento de fase constante em paralelo atribuído à massa e a resistência limite de grão.

**Palavras-chave:** Ferritas; Terras Raras; Micro-ondas; Propriedades Dielétricas.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1-</b> REPRESENTAÇÃO DO $ZnFe_2O_4$ , CONSIDERANDO UM ESPINÉLIO NORMAL.....	2
<b>FIGURA 2-</b> DEMONSTRAÇÃO DO MOMENTO MAGNÉTICO ASSOCIADO A A) UM ELÉTRON EM ÓRBITA E A B) UM ELÉTRON GIRANDO EM TORNO DO SEU EIXO.....	6
<b>FIGURA 3-</b> ORIENTAÇÃO DOS DIPOLOS MAGNÉTICOS EM CAMPO NULO E TEMPERATURA AMBIENTE, E CURVAS DE M VERSUS H PARA AS DIFERENTES CLASSES DE MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	7
<b>FIGURA 4-</b> COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE HISTERESE DE MATERIAIS FERROMAGNÉTICOS (AZUL), PARAMAGNÉTICOS (VERDE) E SUPERPARAMAGNÉTICOS (VERMELHO).....	9
<b>FIGURA 5-</b> ORIGEM DAS BANDAS DE ENERGIA DEVIDO À APROXIMAÇÃO DOS ÁTOMOS. ....	11
<b>FIGURA 6-</b> ORIGEM DAS BANDAS DE ENERGIA DEVIDO À APROXIMAÇÃO DOS ÁTOMOS. ....	12
<b>FIGURA 7-</b> REPRESENTAÇÃO DE UM CAPACITOR DE PLACAS PARALELAS QUANDO HÁ VÁCUO ENTRE AS PLACAS E QUANDO HÁ UM MATERIAL DIELÉTRICO.....	14
<b>FIGURA 8-</b> LOCALIZAÇÃO E OCORRÊNCIA DE TERRAS RARAS NO BRASIL.....	19
<b>FIGURA 9-</b> ILUSTRAÇÃO DEMONSTRANDO O AQUECIMENTO AUXILIADO POR MICRO-ONDAS. ....	23
<b>FIGURA 10-</b> DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X COM PICOS CRISTALOGRAFICOS INDEXADOS PARA A FERRITA DE ZINCO DOPADA COM GADOLÍNIO $ZnGD_{0,012}Fe_{1,988}O_4$ . ....	34
<b>FIGURA 11-</b> DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS FERRITAS $ZnGD_xFe_{2-x}O_4$ ( $x=0,012;0,025;0,05;0,075;0,1$ ) EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO. ....	35
<b>FIGURA 12-</b> SOBREPOSIÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE GD CALCULADAS NAS FERRITAS (WDXRF E REFINAMENTO RIETVELD).....	38
<b>FIGURA 13-</b> ESPECTROS DE ABSORÇÃO IV PARA AS FERRITAS $ZnGD_xFe_{2-x}O_4$ ( $x= 0,012; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ ) EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO.....	39
<b>FIGURA 14-</b> ESPECTROS RAMAN PARA AS FERRITAS $ZnGD_xFe_{2-x}O_4$ EM FUNÇÃO DO AUMENTO DE CONCENTRAÇÃO DE GADOLÍNIO. ....	42

<b>FIGURA 15-</b> PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA PARTE REAL ( $\epsilon_r'$ ), PARTE IMAGINÁRIA ( $\epsilon_r''$ ) E TANGENTE DA PERDA DIELÉTRICA ( $TG \Delta\epsilon$ ) DA FERRITA $ZNGD_xFE_{2-x}O_4$ .	44
<b>FIGURA 16-</b> GRÁFICO DO PLANO DE IMPEDÂNCIA COMPLETO PARA AS FERRITAS $ZNGD_xFE_{2-x}O_4$ E COM AMPLIAÇÃO PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO.	46
<b>FIGURA 17-</b> CIRCUITO EQUIVALENTE RCPE. CIRCUITO DE AJUSTE UTILIZADO PARA SIMULAR O COMPORTAMENTO ELÉTRICO DAS AMOSTRAS.	47
<b>FIGURA 18-</b> PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA E CONDUTIVIDADE A 1 MHZ EM FUNÇÃO DA DOPAGEM DE GADOLÍNIO NA AMOSTRA.	48
<b>FIGURA 19-</b> VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE PARA AS FERRITAS $ZNGD_{0,012}FE_{1,988}O_4$ E $ZNGD_{0,1}FE_{1,9}O_4$ PARA AS FREQUÊNCIAS 1 KHZ E 1MHZ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	49
<b>FIGURA 20-</b> A) DEPENDÊNCIA DA PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA RELATIVA MEDIDA A FREQUÊNCIA DE 1KHZ PARA $ZNGD_{0,012}FE_{1,988}O_4$ E $ZNGD_{0,1}FE_{1,9}O_4$ COM A TEMPERATURA. B) PARAS AS DEMAIS FREQUÊNCIAS, 10 KHZ, 100 KHZ E 1000 MHZ.....	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
<b>FIGURA 21-</b> DEPENDÊNCIA DA $TG \delta$ COM A TEMPERATURA COM DIFERENTES FREQUÊNCIAS PARA AS FERRITAS $ZNGD_{0,012}FE_{1,988}O_4$ E $ZNGD_{0,1}FE_{1,9}O_4$ .	51
<b>FIGURA 22-</b> DEPENDÊNCIA COM TEMPERATURA DA PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA REAL PARA $ZNGD_{0,012}FE_{1,988}O_4$ E $ZNGD_{0,1}FE_{1,9}O_4$ A DIFERENTES FREQUÊNCIAS.	52

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1-</b> ENERGIA PREFERENCIAL PELOS SÍTIOS OCTAÉDRICOS E TETRAÉDRICOS (OSPE) ESTIMADAS A PARTIR DE DADOS TERMODINÂMICOS EM ESPINÉLIOS FERRÍTICOS. ....	3
<b>TABELA 2-</b> RAIOS EFETIVOS DOS ÁTOMOS E ÍONS DE TERRAS RARAS, À TEMPERATURA AMBIENTE. ....	17
<b>TABELA 3-</b> REAGENTES UTILIZADOS COM PUREZA E FABRICANTE. ....	25
<b>TABELA 4 -</b> RELAÇÕES ENTRE AS GRANDEZAS DA EI, ONDE $\mu = I\omega\epsilon_0$ E S É O FATOR DE FORMA. ....	32
<b>TABELA 5 -</b> ANÁLISE ELEMENTAR E FÓRMULA QUÍMICA DAS FERRITAS $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$ ( $x = 0,012; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ ) OBTIDAS PELA ANÁLISE DE WDXRF EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO. ....	33
<b>TABELA 6-</b> PARÂMETROS ESTRUTURAIS PARA FERRITAS $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$ ( $x = 0,012; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ ) EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO. ....	36
<b>TABELA 7 -</b> COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DAS FERRITAS $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$ ( $x = 0,012; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ ) OBTIDAS PELO REFINAMENTO RIETVELD. ....	37
<b>TABELA 8-</b> MODOS ATIVOS IV (CM-1) E SUAS ATRIBUIÇÕES PARA FERRITAS $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$ EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO. ....	40
<b>TABELA 9-</b> MODOS ATIVOS IV E ATRIBUIÇÕES DAS FERRITAS $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$ EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DO LANTANÍDIO. ....	43
<b>TABELA 10-</b> PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA ( $\epsilon_r'$ ), TANGENTE DE PERDA DIELÉTRICA (TG $\Delta\epsilon$ ) DA FERRITA $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$ ( $x = 0,012; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ ). ....	45

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	2
<b>2.1. ESPINÉLIOS E FERRITAS</b> .....	2
2.1.1. FUNDAMENTO DO MAGNETISMO EM SÓLIDOS.....	4
<b>2.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS NOS SÓLIDOS</b> .....	9
2.2.1. PROPRIEDADES DIELÉTRICAS NOS MATERIAIS .....	13
<b>2.3. TERRAS RARAS</b> .....	16
2.3.1. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE TERRAS RARAS.....	21
<b>2.4. MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS</b> .....	22
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	24
<b>3.1. OBJETIVO GERAL</b> .....	24
SINTETIZAR AS FERRITAS DE COMPOSIÇÃO $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$ ( $x = 0,012; 0,025;$ 0,05; 0,075 E 0,1) PELO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO- ONDAS. ....	24
<b>3.2. OBJETIVO ESPECÍFICO</b> .....	24
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	25
<b>4.1. SÍNTESE</b> .....	25
4.1.1. REAGENTES.....	25
4.1.2. EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS .....	25
4.1.3. PREPARO DAS SOLUÇÕES .....	25
4.1.4. SÍNTESE DAS FERRITAS PELO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS .....	26
<b>4.2. CARACTERIZAÇÃO</b> .....	26
4.2.1. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF).....	26
4.2.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) .....	27
4.2.3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	30
4.2.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	30
4.2.5. CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DOS MATERIAIS .....	31
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES:</b> .....	33
<b>5.1. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR     DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF)</b> .....	33

<b>5.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)</b> .....	33
<b>5.3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</b> .....	38
<b>5.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN</b> .....	41
<b>5.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA</b> .....	43
<b>5.5.1. PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DAS FERRITAS À TEMPERATURA AMBIENTE</b> .....	43
<b>6. CONCLUSÕES:</b> .....	54
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	56

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por materiais magnéticos tem impulsionado o desenvolvimento de novos materiais ou melhoria de algumas propriedades já conhecidos, possibilitando ao homem construir dispositivos cada vez mais eficientes e úteis (LIMA, 2011, SEBASTIAN, 2008).

Os novos dispositivos de telecomunicação remota, por exemplo, têm requerido cada vez mais o desenvolvimento de dielétricos que apresentam baixas perdas dielétricas e alta capacidade magnética, principalmente no tocante a miniaturização deste ou aplicações em novas faixas de frequência. Materiais equivalente também tem sido desenvolvidos para fabricação de antenas, filtros, osciladores, telefones, celulares, transmissores e receptores com alto desempenho e redes sem fio (COSTA *et al.*, 2011; MESHARAM *et al.*, 2003; NIE *et al.*, 2006).

Dentro desse contexto, novas ligas ou cerâmicas magnéticas têm sido pesquisadas, assim como novos processos de manufaturamento vêm sendo avaliados, principalmente no tocante a eficiência energética e melhoramento das características estruturais dos produtos. Neste contexto, óxidos cerâmicos contendo terras raras com alto tem demonstrado amplo potencial tecnológico devido as suas singulares propriedades magnéticas e forte caráter estrutural em especial daqueles nanoestruturados (SIMÕES, 2011).

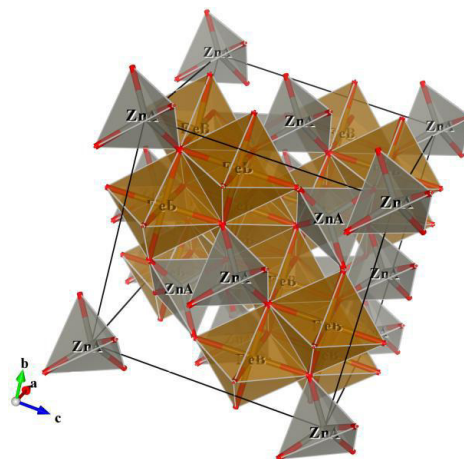
Sendo exemplares destes materiais, as ferritas dopadas com terras raras combinam as propriedades de um material magnético com a de um isolante elétrico (PARDAVI, 2001) e podem ser aplicados na fabricação de motores elétricos, automotivos, sensores eletrônicos, sensores de efeito Hall, amplificadores e comunicação (MAHMOUD; ABD-ELRAHMAN, 2012).

Assim, este trabalho tem como objetivo obter ferritas de composição  $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$  ( $x = 0,012; 0,025; 0,05; 0,075$  e  $0,1$ ) pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas e avaliar suas propriedades estruturais, fônicas e elétricas.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Espinélios e Ferritas

Espinélio é o nome dado a um tipo de estrutura de um cristal nomeada devido ao mineral espinélio ( $MgAl_2O_4$  - primeiro exemplar mineral catalogado) estabelecida por Bragg e Nishikawa, em trabalhos distintos, ambos em 1915. Possuem empacotamento cúbico de face centrado (CFC), pertencente ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (HOSSEINI, 2008; MILLER, 1992; WAHBA; MOHAMED, 2015). Sua composição geral é dada pela fórmula  $AB_2O_4$ , sendo A cátions divalentes e B cátions trivalentes podendo ser classificados como normais  $\{(A)[B_2]O_4\}$  ou inversos  $\{(B)[AB]O_4\}$ , dependendo do arranjo atômico por ele adotado. (XIONG *et al.*, 2012).



**Figura 1-** Representação do  $ZnFe_2O_4$ , considerando um espinélio normal.

Para espinélios normais os cátions bivalentes ocupam os sítios tetraédricos (A) e os cátions trivalentes encontram-se nos sítios octaédricos [B]. Para estruturas inversas, os cátions bivalentes ocupam os sítios octaédricos e os cátions trivalentes adentram, tanto nos sítios tetraédricos quanto octaédricos. Para ambos os casos os vértices estão ocupados por ânions de  $O^{2-}$  (FRITSCH e EDERER, 2011). Estes estão divididos entre 96 sítios iônicos da célula unitária, sendo 64 sítios tetraédricos e 34 octaédricos. Contudo os átomos pertencentes ocupam completamente apenas 16 sítios tetraédricos e 8 octaédricos (XAVIER, 2006; SEGATTO, 2011).

A distribuição dos íons entre os dois tipos de sítios será determinada por um balanço de energia na rede cristalina, dependendo da preferência orbital para coordenações



específicas, do raio iônico, do tamanho dos interstícios e até mesmo do método de preparação. Contudo, alguns cátions apresentam certa preferência entre os sítios cristalográficos, na temperatura ambiente, como demonstrado na Tabela 1 (PULLAR, 2012; SMIT & WIJN, 1959). O íon metálico terá maior tendência em ocupar sítios octaédricos disponíveis na estrutura cristalina se este apresentar valores mais negativos, enquanto que a preferência pelos sítios tetraédricos é indicada por valores positivos (AMIN; NEWNHAM, 1992).

**Tabela 1**-Energia preferencial pelos sítios octaédricos e tetraédricos (OSPE) estimadas a partir de dados termodinâmicos em espinélios ferríticos (LIMA, 2011).

Cátion	OSPE (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Sítio preferencial
Al <sup>3+</sup>	-18,60	Fortemente Octaédrico
Cd <sup>2+</sup>	10,00	Fortemente Tetraédrico
Co <sup>2+</sup>	-7,06	Octaédrico
Cr <sup>3+</sup>	-37,70	Fortemente Octaédrico
Cu <sup>2+</sup>	-15,20	Fortemente Octaédrico
Fe <sup>3+</sup>	-4,00	Octaédrico
Fe <sup>2+</sup>	~ 0,00	Tetraédrico ou Octaédrico
Mg <sup>2+</sup>	-1,50	Octaédrico
Mn <sup>2+</sup>	~ 0,00	Tetraédrico ou Octaédrico
Ni <sup>2+</sup>	-2,06	Octaédrico
Ti <sup>4+</sup>	1,00 – 2,00	Tetraédrico
V <sup>3+</sup>	-12,80	Octaédrico
Zn <sup>2+</sup>	4,00	Fortemente tetraédrico

Dentre os materiais classificados como espinélios, destacam-se as ferritas que são cerâmicos magnéticos que contém o ferro como componente principal. Durante os últimos 60 anos, tais sólidos têm sido largamente aplicados na produção de dispositivos eletromagnéticos e em bioengenharia (GOLDMAN, 2006; MOULSON e HERBERT, 2003; SOTTOMAIOR e SANTOS 2004; VALENZUELA, 1994; BUCHANAN, 1991). Estes ainda são aplicados na fabricação de dispositivos óticos, magnéticos, elétricos, estabilidade termodinâmica, condutividade elétrica, atividade eletrocatalítica e resistência à corrosão

(COSTA, 2010; GUL *et al.*, 2010; FARAZ *et al.*, 2012; TORQUATO *et al.*, 2008; GOLDMAN, 1991).

No tocante as propriedades elétricas, as ferritas podem ser consideradas como semicondutores ou isolantes, sendo esta a principal vantagem em relação aos metais ferromagnéticos (VALENZUELA, 1994). São, portanto, ferrimagnéticas, apresentando baixas perdas por correntes de *Foucault* ao longo de uma vasta gama de frequências, em comparação com outros tipos de materiais magnéticos (DUMITRESCU *et al.*, 2015; LUNGU *et al.*, 2015).

A capacidade de indução magnética nas ferritas, mesmo na ausência de um campo magnético externo, é resultado da combinação do arranjo eletrônico e a distribuição de seus íons na rede cristalina. De modo geral, a origem do magnetismo nas ferritas está relacionado a presença de elétrons *3d* desemparelhados e distribuídos, em números não equivalentes, nos sítios octaédricos e tetraédricos (GOMES, 2011; NAKAGOMI, 2009).

Vários são os tipos de ferritas já conhecidas, dentre as quais podemos citar:  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$  (COSTA *et al.*, 2003),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (JIAN *et al.*, 2012; YOON, 2012),  $\text{BiFeO}_3$  (LUBK *et al.*, 2009),  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (SINGH *et al.*, 2010),  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (VERMA *et al.*, 2011),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (XUAN *et al.*, 2010),  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (PONHAN e MAENSIRI, 2009; KULKARNI *et al.*, 2010).

Ferritas de Zinco são muito utilizadas como sensor para gases (ZHANG *et al.* 2007; CHU *et al.* 2006), para o preparo de filme finos (ARSHAK *et al.* 2007) e para reação de deslocamento do gás de vapor d'água em alta temperatura (COSTA *et al.* 2006). Esta se cristaliza em um espinélio do tipo normal visto que íons de zinco tem forte preferência pelo sítio tetraédrico como de acordo com a Tabela 1 (KAIDA *et al.*, 1975).

## 2.2. Fundamento do magnetismo em sólidos

Exemplos bem conhecidos de materiais que exibem propriedades magnéticas são o ferro, alguns aços e o mineral magnetita, de ocorrência natural. O que não é muito conhecido, contudo, é o fato de que todas as substâncias são influenciadas, em maior ou menor grau, pela presença de um campo magnético (CALLISTER, 2008).

Diante disso, materiais magnéticos são classificados de acordo com os tipos de interação e alinhamento entre seus dipolos magnéticos frente a aplicados de um campo

magnético externo ( $H$ ), gerando por uma bobina cilíndrica com  $N$  voltas, de comprimento  $l$  e conduzindo uma corrente com magnitude  $I$ , tal que:

$$H = \frac{NI}{l} \quad (1)$$

Neste contexto, a indução magnética gerada pelo material induzido, denominada de densidade de fluxo magnético, é representado por  $B$  (Wb/m<sup>2</sup>). Assim, os parâmetros magnéticos  $H$  e  $B$  podem ser relacionadas pela expressão:

$$B = \mu H \quad (2)$$

em que,  $\mu$  representa permeabilidade magnética do material [(Wb/A-m) ou (H/m)]. De modo similar, a permeabilidade do vácuo ( $\mu_0$ ) e a densidade do fluxo no vácuo ( $B_0$ ) podem ser relacionados por:

$$B_0 = \mu_0 H \quad (3)$$

E, neste caso, a permeabilidade relativa adimensional ( $\mu_r$ ) pode ser definida como a razão entre a permeabilidade em um material e a permeabilidade no vácuo, em que:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (4)$$

Outra grandeza de campo magnético importante é a magnetização do sólido representada por  $M$ , definida como,

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (5)$$

No qual, o termo ( $\mu_0 M$ ) é a medida da contribuição dos momentos magnéticos no interior de um material na presença de um campo  $H$ . A magnitude de  $M$  é proporcional ao campo aplicado pela expressão:

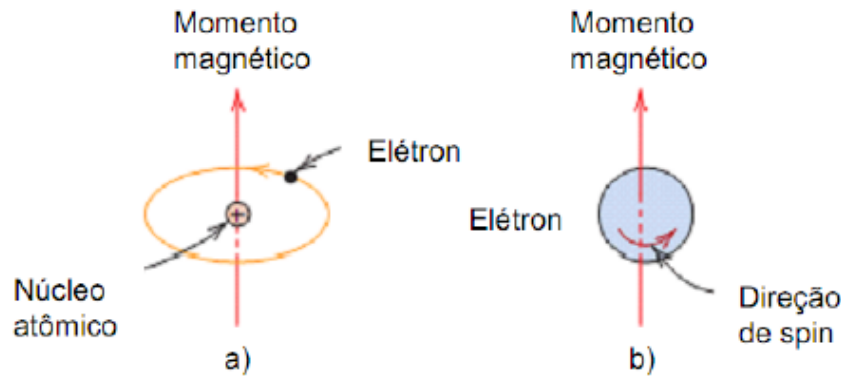
$$M = X_m H \quad (6)$$

No qual, o parâmetro  $X_m$  representa a suscetibilidade volumétrica, em unidades SI. De modo similar tal grandeza se relaciona com a permeabilidade relativa seguindo:

$$X_m = \mu_r - 1 \quad (7)$$

Contudo, devemos observar que quais uma destas grandezas macroscópicas representam, na verdade, o comportamento dos momentos magnéticos dos elétrons presentes nos materiais.

Numa visão quântica, podemos afirmar que o comportamento magnético de uma dada espécie resulta de dos momentos translacionais e rotacional (spin) do elétron em torno do núcleo atômico e de seu eixo central, respectivamente.



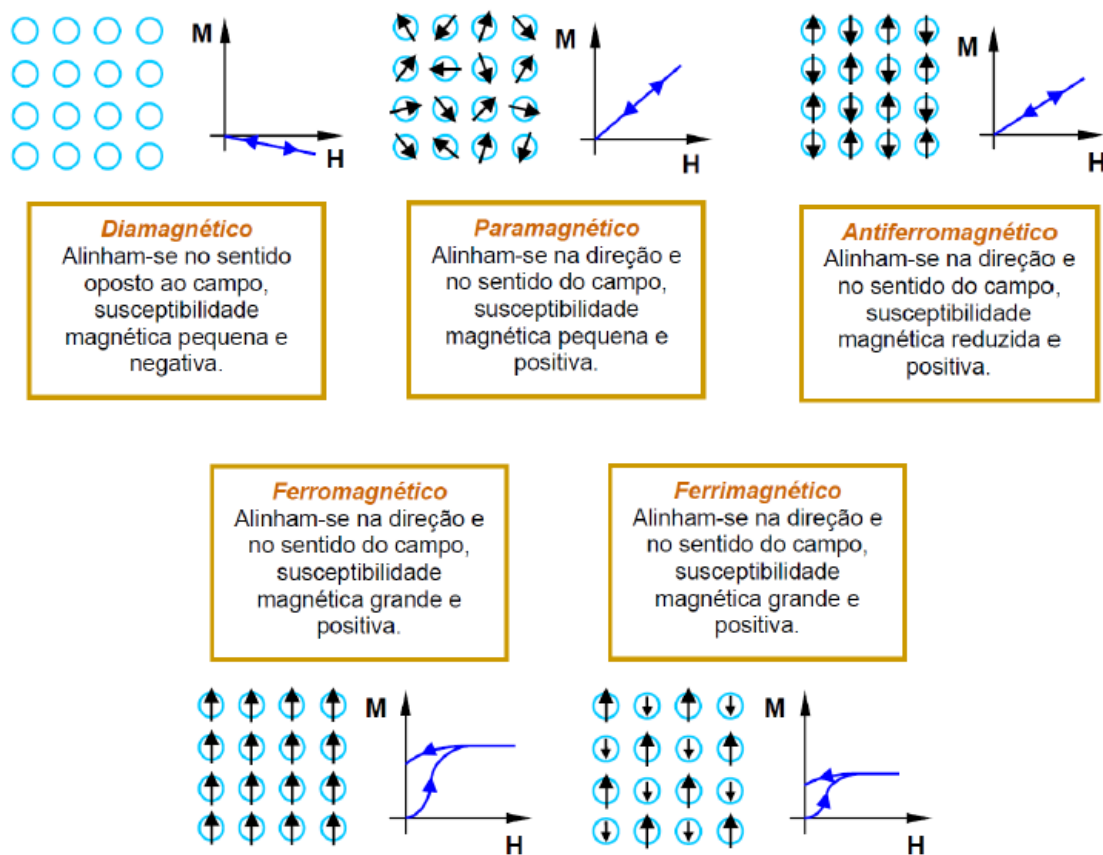
**Figura 2-** Demonstração do momento magnético associado a a) um elétron em órbita e a b) um elétron girando em torno do seu eixo. Fonte: CALLISTER, 2007.

Desta forma, a somatório de todos os momentos eletrônicos, definidos pelos seus respectivos arranjos eletrônicos, definem o comportamento magnéticos dos materiais, podendo estes serem classificados como: diamagnéticos; paramagnéticos; ferromagnéticos; antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, sendo os dois últimos citados considerados uma subclasse do ferromagnetismo (Fig. 3) (WEST, 2014, CULLITY; GRAHAM, 2009).

Diamagnetismo - não é permanente, persistindo apenas quando é aplicado uma fonte externa  $H$  e por isso é a forma mais fraca de magnetismo. Possui, portanto, permeabilidade relativa menor que a unidade e a suscetibilidade magnética negativa. Isso pode ser explicado pelo fato de que pequenas correntes localizadas são geradas no interior do material de tal forma a criar seu próprio campo magnético em oposição ao campo aplicado e devido a isso, materiais diamagnéticos se magnetizam em sentido oposto do campo magnético aplicado a eles e por isso com força de repulsão à fonte do campo aplicado; ou seja, tornam-se fracamente magnetizados (SILVEIRA, 2010; SANTOS, 2004). Esse tipo de magnetismo pode ser encontrado em todos os tipos de materiais, contudo, são facilmente sobrepostos por outros efeitos de magnetismo mais fortes como paramagnetismo ou ferromagnetismo (REZENDE, 2004).

Paramagnetismo – As substâncias paramagnéticas exibem um momento magnético resultante não nulo devido à existência de um número ímpar de elétrons nos seus átomos constituintes resultando em dipolos permanentes com orientações aleatórias e que se alinham preferencialmente por rotação no sentido de um campo externo aplicado onde a intensidade

de magnetização vai ser proporcional ao campo aplicado. Esses dipolos magnéticos são acionados individualmente, sem qualquer interação mútua entre dipolos adjacentes. Desta forma, materiais paramagnéticos apresentam permeabilidade relativa maior que a unidade e suscetibilidade magnética positiva, porém pequena. Por esse motivo materiais paramagnéticos são considerados não-magnéticos assim como os diamagnéticos pois só exibem magnetização quando estão na presença de um campo externo além do fato de que a densidade do fluxo  $B$  no seu interior é quase a mesma que existiria no vácuo (RIBEIRO, 2005; MARTINS, 2008).



**Figura 3-** Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de  $M$  versus  $H$  para as diferentes classes de materiais magnéticos.

Ferromagnetismo – Materiais com esse tipo de comportamento magnético possuem momento magnético permanente na ausência de um campo externo com magnetizações muito grandes e permanentes. Isso se dá devido ao fato de que os spins de elétrons não são cancelados como consequência da estrutura eletrônica, além da contribuição do momento magnético orbital. Neste material, o acoplamento das interações faz com que os momentos

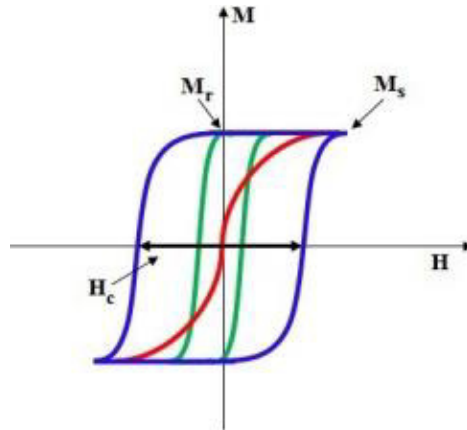
magnéticos de spins resultante de átomos adjacentes se alinhem uns com os outros mesmo na ausência de um campo externo. Esse alinhamento mútuo de spins existe ao longo de regiões do volume do cristal relativamente grandes, chamados de domínios. Uma característica de materiais ferromagnéticos é que estes são espontaneamente magnetizados abaixo da temperatura de Curie devido a esta forte interação entre dipolos atômicos vizinhos (ARANTES, 2010).

Antiferromagnetismo – Fenômeno de acoplamento magnético entre átomos ou íons adjacentes que resulta em alinhamento antiparalelo, ou seja, alinhamento de momentos de spins de átomos ou íons vizinhos em direções exatamente opostas e por consequência geram uma magnetização resultante muito pequena e/ou até nula. O óxido de manganês é um material que exhibe esse comportamento (SMIT; WIJN, 1959; SPALDIN, 2010).

Ferrimagnetismo – Os princípios de ferrimagnetismo são ilustrados pelas ferritas cúbicas que são representados pelas fórmulas  $MFe_2O_4$ , no qual os íons Fe existem na valência +2 e +3 na razão 1:2. Existem interações de acoplamento de spins antiparalelos entre íons Fe, semelhantes em natureza ao antiferromagnetismo, contudo, a diferença é que o momento ferrimagnético resultante tem a sua origem no cancelamento incompleto dos momentos de spins. Existem dois tipos de posições que podem ser ocupados pelos cátions de Fe, tetraédrica e octaédrica. Na estrutura inversa a do espinélio, metade dos íons  $Fe^{3+}$  estão ocupando posições octaédricas, que possuem os momentos de spins alinhados paralelamente uns com os outros, enquanto a outra metade ocupa posições tetraédricas, que estão alinhados em oposições opostas. Com isso os momentos de spins de todos os íons  $Fe^{3+}$  se cancelam mutuamente não dando qualquer contribuição para a magnetização do sólido. Os íons  $Fe^{2+}$  situam-se todos em posições octaédricas e possuem seus momentos magnéticos todos alinhados na mesma direção, sendo este momento total responsável pela magnetização resultante (CALLISTER, 2008).

Superparamagnetismo – O superparamagnetismo é semelhante ao paramagnetismo, porém em nível nanométrico, pois as partículas possuem uma susceptibilidade magnética positiva e pequena. Diferentemente do ferromagnetismo no qual cada partícula tem vários domínios, no superparamagnetismo cada partícula é um domínio propriamente dito (monodomínio magnético). A magnetização apenas persiste enquanto for aplicado um campo magnético externo e ao ser removido o campo indutor, o supermagnético é desmagnetizado

adotando remanência e força coerciva nulas. As partículas se tornam superparamagnéticas na temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), temperatura em que os momentos são bloqueados, ou seja, são incapazes de relaxar e abaixo dela o material é dito ferromagnético ou ferrimagnético de acordo com sua estrutura cristalina. Acima dessa temperatura as partículas são desbloqueadas e retornam ao estado superparamagnético (ARANTES, 2010; MILLER e DRILLON, 2002).



**Figura 4-** Comparação entre as curvas de histerese de materiais ferromagnéticos (azul), paramagnéticos (verde) e superparamagnéticos (vermelho). Fonte: BARBOSA, 2012

### 2.3. Propriedades Elétricas nos sólidos

Ter o conhecimento sobre as propriedades elétricas de um material, com outras palavras, sua resposta à aplicação de um campo elétrico, faz-se necessário durante o projeto de um componente ou estrutura ao selecionar-se materiais e técnicas de processamentos dos mesmos. Os comportamentos elétricos destes materiais variam, e a escolhas deles para determinadas aplicações irá depender do comportamento elétrico a que se deseja. Alguns materiais precisam ser excelentes condutores, como o fio de uma conexão elétrica, enquanto que outros materiais precisam de propriedades elétricas isolantes, como para o encapsulamento de proteção de circuitos. (CALLISTER, 2006)

Uma das características mais importantes de um material sólido é a facilidade com que ele transmite uma corrente elétrica também conhecida como a taxa de passagem de cargas ao longo do tempo. Essa corrente  $I$  se relaciona à voltagem aplicada  $V$  através da seguinte maneira:

$$V = IR \quad (8)$$

Também conhecida como lei de Ohm, onde R é a resistência do material através do qual a corrente está passando. As unidades para V é o volt (J/C), para I é o Ampère (C/s) e para R é o ohm (V/A). R se relaciona a resistividade  $\rho$  através da expressão:

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (9)$$

Onde  $l$  é a distância entre dois pontos onde a voltagem é medida e A é a área da seção transversal perpendicular à direção da corrente. A unidade para  $\rho$  é ohm-metro ( $\Omega\cdot m$ ).

A condutividade elétrica  $\sigma$  é usada para especificar a natureza elétrica de um material e indica a facilidade na qual um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica. É o inverso da resistividade, portanto

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (10)$$

Desta forma, a unidade para o  $\sigma$  é o inverso de ohm-metro [  $(\Omega\cdot m)^{-1}$  ].

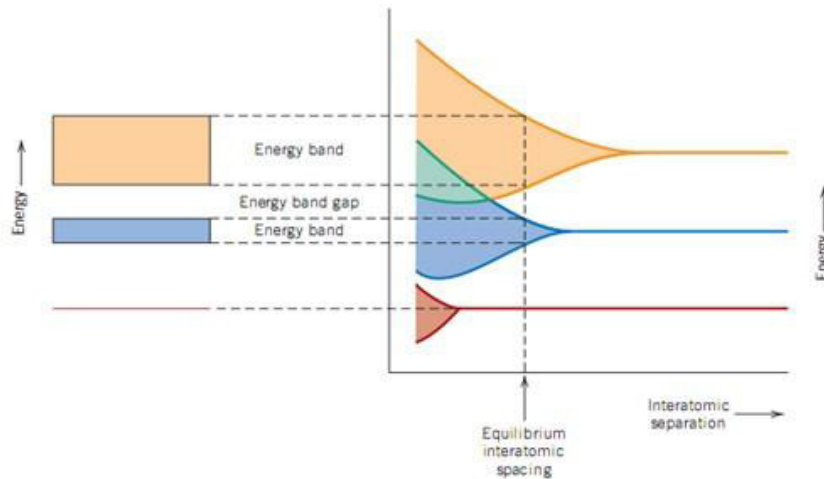
Em um material, a condutividade elétrica vai depender do número de condutores ou transportadores de cargas por unidades de volume ( $n$ ) da carga ( $q$ ) de cada condutor e da sua mobilidade ( $m$ ):

$$\sigma = n q m \quad (11)$$

Os condutores ou transportadores podem ser ânions, cátions, elétrons e vazios eletrônicos. Contudo, a condução iônica é de importância secundária nos sólidos em temperaturas moderadas e baixas, tendo alguma importância somente a altas temperaturas, desempenhando um papel importante nos líquidos (PADILHA, 2000).

Os principais transportadores de carga nos sólidos são os elétrons, e em um átomo isolado, os elétrons ocupam determinados níveis e subníveis de energia. Em um cristal contendo muitos milhões de átomos, os níveis de energia superpõem-se e são substituídos por bandas densamente preenchidas (Fig. 5).

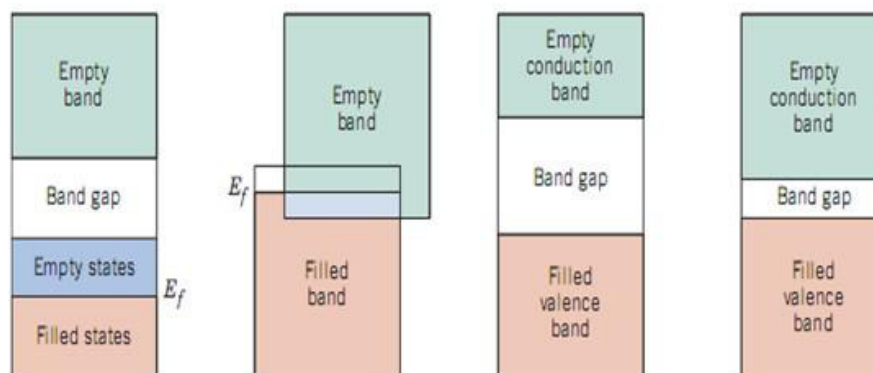




**Figura 5-** Origem das bandas de energia devido à aproximação dos átomos. (PADILHA, 2000)

A aplicação de campo elétrico em um sólido acelera os elétrons livres, que perdem ou diminuem energia cinética nas colisões com os átomos da rede. A corrente resultante desse processo é proporcional à velocidade média dos elétrons que é determinada pela intensidade do campo elétrico aplicado e pela frequência de colisões. Apenas os elétrons que possuem energia maiores que a energia de Fermi podem ser influenciados e acelerados na presença de um campo elétrico, esses são os elétrons que participam do processo de condução, denominados elétrons livres. Ao contrário daqueles que preenchem totalmente os subníveis das bandas de energia e estão afastados do nível de Fermi, e por isso “proibidos” de acelerarem (mudarem de estado ou bandas de energia) pelo princípio de exclusão de Pauli. (CALLISTER, 2006; PADILHA, 2000; ROSE et al., 1980).

Os quatro tipos característicos de estruturas de bandas de energia estão mostrados na Fig. 6, onde podem ser observados as bandas de valência, proibida e de condução. Em uma determinada banda de energia, semipreenchida e a 0 K, o “nível de Fermi” ( $E_F$ ) corresponde ao mais alto nível de energia preenchido pelos elétrons da banda de condução. Os níveis vazios na banda estão disponíveis aos elétrons que facilmente mudam de níveis, caracterizando o processo de condução.



**Figura 6-**Origem das bandas de energia devido à aproximação dos átomos. (PADILHA, 2000)

Na figura, a primeira representação de estrutura de banda é de um condutor metálico com a banda de condução parcialmente ocupada. A energia correspondente ao estado preenchido mais elevado a 0 K é chamado energia de Fermi,  $E_F$ . A segunda também é de condutor metálico com superposição de uma banda de valência (totalmente preenchida) com a banda de condução vazia, já a terceira e a quarta representam um isolante e semicondutor respectivamente. Uma banda que está completamente preenchida com elétrons está separada de uma banda de condução vazia, e existe um espaçamento entre as bandas de energia entre elas. A diferença está na magnitude desse espaçamento entre as bandas; nos materiais isolantes, o espaçamento entre as bandas é relativamente largo, enquanto que nos semicondutores esse espaçamento é estrito. A energia de Fermi para essas duas estruturas de banda está localizada dentro do espaçamento entre as bandas, próximo à sua região central.

Desta forma, os metais apresentam alta condutividade elétrica porque suas bandas de energia só são parcialmente preenchidas, e como existem estados de energias vazios adjacentes aos estados ocupados, ao aplicar um campo elétrico, este acelera facilmente os elétrons produzindo corrente elétrica, além do fato de que nos metais, a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução é relativamente fácil. Uma observação importante a ser feita, está na redução da condutividade elétrica devido a vibrações térmicas, átomos do soluto e defeitos cristalinos que dificultam os movimentos dos elétrons e, por conseguinte, aumentam a resistividade elétrica nos materiais. (PADILHA, 2000)

Nos materiais semicondutores que apresentam banda de valência preenchida e banda de condução vazia e com a largura da banda proibida relativamente pequena, ela pode ser suplantada com alguma facilidade e elétrons podem ser promovidos para a banda de condução, seja por ativação térmica ou por adição de pequenas quantidades de solutos. De

outra maneira, um cristal vai se comportar como um isolante, se a banda de energia deste estiver completamente preenchida ou vazia, assim nenhum elétron pode mover-se sob a ação de um campo elétrico.

### 2.3.1. Propriedades dielétricas nos materiais

De acordo com a Física do Estado Sólido, os materiais dielétricos se diferenciam dos condutores por apresentarem uma banda de energia proibida (conhecida classicamente por gap) de valor significativo, separando a banda de valência da banda de condução. Desta forma, os materiais dielétricos são altamente resistivos (não-condutores) e por isso permitindo o seu uso como isolantes elétricos em diversos dispositivos e sistemas para evitar acidentes indesejados, começando pelas redes de distribuição de energia elétrica. Em outro tipo de aplicação, os dielétricos são usados para formar parte de elementos de circuito como, por exemplo, os capacitores (NUNES, 2009). Isto é, partindo das noções básicas e conceitos fundamentais de Eletricidade, quando uma voltagem é aplicada através de um capacitor, uma placa se torna carregada positivamente, enquanto a outra fica carregada negativamente, com o campo elétrico correspondente direcionado da positiva para a negativa. A capacitância  $C$  está relacionada à quantidade de carga armazenada em cada placa  $Q$ , pela relação

$$C = \frac{Q}{V} \quad (12)$$

Onde  $V$  é a voltagem aplicada através do capacitor. A unidade para capacitância é o coulomb por volt, ou farad (F).

Considerando-se agora um capacitor de placas paralelas com vácuo na região entre as placas (Fig. 7). A capacitância pode ser calculada agora pela relação

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (13)$$

Onde  $A$  representa a área das placas e  $l$  é a distância entre elas. O parâmetro  $\epsilon_0$  é chamado de permissividade do vácuo e é uma constante universal ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m), agora,

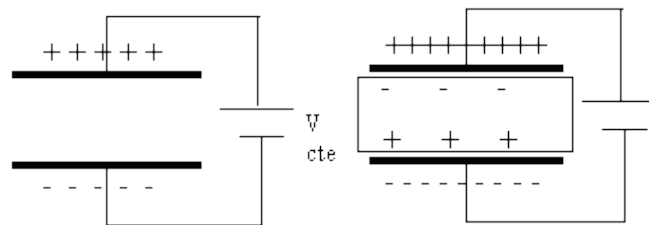
se um material dielétrico for inserido na região entre as placas, observa-se que a capacitância do dispositivo aumenta segundo a fórmula:

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad (14)$$

Onde  $\epsilon$  é a permissividade do meio dielétrico. A permissividade relativa  $\epsilon_r$ , também conhecida como constante dielétrica é

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (15)$$

Ela representa o aumento na capacidade de armazenamento de cargas pela inserção do meio dielétrico entre as placas.



**Figura 7-**Representação de um capacitor de placas paralelas quando há vácuo entre as placas e quando há um material dielétrico.

Já do ponto de vista microscópico, é sabido que este aumento da capacitância está, na realidade, intimamente associado ao desenvolvimento do processo conhecido como *polarização* ( $P$ ) do material dielétrico quando este está sujeito à aplicação de um campo elétrico  $\xi$ .

Diante disso, a densidade de cargas da superfície da placa  $D$  (algumas vezes também chamado de deslocamento dielétrico), ou a quantidade de cargas por unidade de área da placa do capacitor ( $C/m^2$ ), é proporcional ao campo elétrico  $\xi$ . Para o caso de um dielétrico, tem-se que

$$D = \epsilon \xi \quad (16)$$

Que também podem ser representadas por

$$(17)$$

$$D = \epsilon_0 \xi + P$$

Sendo  $P$  a polarização, como já mencionado, que representa o aumento na densidade de cargas acima daquela para o vácuo devido a presença do dielétrico por unidade de volume

do material dielétrico, ou como campo elétrico de polarização dentro do dielétrico, resultante do alinhamento mútuo de muitos dipolos atômicos ou moleculares como o campo elétrico aplicado externamente,  $\xi$ . SCHIMIDT, (1979) definiu polarização como o deslocamento reversível dos centros das cargas positivas e negativas na direção do campo elétrico externo aplicado.

Para muitos materiais dielétricos,  $P$  é proporcional a  $\xi$  de acordo com a relação

$$P = \epsilon_0(\epsilon_0 - 1)\xi \quad (18)$$

Baseado na grandeza de permissividade dielétrica é possível prever o comportamento de um material quanto a sua polarização pois a mesma pode variar significativamente dependendo das características químico-físicas dos mesmos. Segundo a configuração geométrica final dos átomos (íons ou moléculas) que compõem este material, dois grupos de dielétricos devem ser distinguidos: os dielétricos *apolares* e os *polares* ou *dipolares*. Para os apolares, a polarização é induzida com a separação dos centros de cargas positivas e negativas provocada pelo campo elétrico formando dipolos elétricos, processo este também conhecido por *polarização induzida*. Para o segundo grupo, há dipolos permanentes no dielétrico orientados ao acaso, e quando aplicado um campo elétrico, haverá uma orientação nos seus dipolos, por isso recebe o nome de *polarização de orientação* (NUNES, 2009).

Desta forma, o valor da permissividade dielétrica relativa de cada material, vai depender da intensidade dos processos de polarização que se desenvolve no material, sendo resultado das forças elétricas de sentido oposto ao campo elétrico sobre as cargas positivas e negativas do material. A polarização total em um dielétrico é o resultado de todas as contribuições que provêm dos diferentes tipos de mecanismos que se desenvolvem no mesmo. Contudo, o valor total da polarização depende da configuração geométrica das cargas, átomos, moléculas, etc., decorrentes das interações atômicas ou moleculares estabelecidas no sistema durante a formação e minimização de energia livre do mesmo.

Para as perdas dielétricas (medida de energia dissipada pelo dielétrico), a polarização existente em um isolante traz consigo uma elevação de temperatura do mesmo, devido à transformação de orientação dos dipolos em calor (PEREIRA, 2009).

Em muitas situações práticas, a corrente é alternada (CA); ou seja, a voltagem ou o campo elétrico aplicado muda de direção com o tempo. Considerando-se agora um material dielétrico que esteja sujeito à polarização por meio de um campo elétrico CA, com cada inversão da direção, os dipolos tentam se reorientar com o campo, em um processo que exige um tempo finito. Para cada tipo de polarização, existe um tempo mínimo de reorientação, o qual depende da facilidade com que os dipolos específicos são capazes de se realinhar. Uma

frequência de relaxação é tomada como o inverso desse tempo mínimo de reorientação (CALLISTER, 2007).

Um dipolo não consegue manter a mudança na direção de sua orientação quando a frequência do campo elétrico aplicado exceder a sua frequência de relaxação, e, dessa forma, ele não irá contribuir para a constante dielétrica. Ou seja, quando um mecanismo de polarização para de funcionar, existe uma queda brusca na constante dielétrica; de outra forma,  $\epsilon_r$ , é virtualmente independente da frequência.

A absorção de energia elétrica por um material dielétrico que está sujeito a um campo elétrico alternado é denominado *perda dielétrica*. Essa perda pode ser importante em frequências do campo elétrico na vizinhança da frequência de relaxação para cada um dos tipos de dipolo operacionais para um material específico. Deseja-se uma baixa perda dielétrica na frequência de utilização (CALLISTER, 2007).

#### 2.4. Terras Raras

São chamados de Terras Raras ou Lantanídeos o conjunto dos elementos da série do lantânio (La), com números atômicos de 57 a 71, mais o ítrio e o escândio de acordo com a IUPAC. Foram descobertas no final do século XVIII em cavernas na Suécia pelo sueco Lieutenant Arrhenius (SUNDARAM, 1987).

A denominação de "*terras raras*" a esses elementos se dá devido a ocorrência na natureza na forma de óxidos, chamados na nomenclatura arcaica de "*terras*" e também por serem considerados raros. Contudo, atualmente esta expressão não está mais relacionada à escassez desses elementos, tendo em vista que o cério, elemento mais abundante entre os lantanídeos ocorre em quantidades maiores que o cobre e o túlio, e mesmo considerado raro, é mais abundante que a prata. A concentração média dos elementos de terras raras em conjunto somam em torno de  $150 \mu\text{g g}^{-1}$  na crosta terrestre. Os principais depósitos desses minerais a partir dos quais são extraídas as terras raras encontram-se na China, Estados Unidos, Austrália, Índia, Brasil, Canadá, Países Escandinavos e nos países da antiga União Soviética (SPEDDING, 1961; ABRÃO, 1994; GECHNEIDER, 1980).

A reunião destes elementos nesse grupo é justificada pela similaridade de suas propriedades químicas que são consequência da configuração eletrônica característica desta família. São marcadas pelo fenômeno conhecido como contração lantanídea porque ao longo da série os valores dos raios iônicos destes elementos diminuem de forma suave e contínua. Há um aumento da carga nuclear que não é completamente blindada pela adição de elétrons

4f aumentando efetivamente a carga, o que faz com que os elétrons se aproximem dos núcleos diminuindo o raio iônico à medida que o número atômico aumenta. Essa contração nos lantanídeos é responsável pela pequena diferença de basicidade existente entre os elementos terras raras no qual decresce no sentido do raio iônico. Eles formam cátions trivalentes ( $TR^{3+}$ ), porém também podem formar cátions divalentes ( $TR^{2+}$ ) e até tetravalentes ( $TR^{4+}$ ), porém com menor estabilidade. Elementos como La, Gd, Lu, Y e Sc só formam espécies trivalentes, onde a retirada dos três elétrons conduz a configuração de gás nobre (La, Y e Sc) ou aos estados estáveis  $4f^7$  e  $4f^{14}$  (Gd e Lu) (SUNDARAM, 1987).

**Tabela 2**-Raio efetivo dos átomos e íons de terras raras, à temperatura ambiente.  
(SHANNON, MOELLER)

Elemento	Número atômico	Raio atômico efetivo (Å)	Raio iônico efetivo (Å)		
			$M^{2+}$	$M^{3+}$	$M^{4+}$
Sc	21	1,641		0,87	
Y	39	1,801		1,019	
La	57	1,877		1,16	
Ce	58	1,824		1,143	0,97
Pr	59	1,828	1,27	1,126	0,96
Nd	60	1,821	1,25	1,109	
Pm	61	1,81		1,093	
Sm	62	1,802		1,079	
Eu	63	2,042		1,066	
Gd	64	1,802		1,053	
Tb	65	1,782		1,04	0,88
Dy	66	1,773		1,027	
Ho	67	1,766	1,14	1,015	
Er	68	1,757		1,004	
Tm	69	1,746		0,994	
Yb	70	1,94		0,985	
Lu	71	1,734		0,977	

Estes elementos reunidos de forma consecutiva na tabela periódica são os únicos a apresentarem propriedades bem semelhantes, e quando separados apresentam propriedades físicas que os colocam no topo dos mais raros e até mesmos como elementos mais específicos para aplicação em altas tecnologias, desempenhando várias funções em numerosos materiais de uso cotidiano, crescendo continuamente nas últimas décadas, o que pode ser atribuído ao grande avanço das indústrias de aparelhos eletroeletrônicos, como *smartphones* e *tablets*, além de seu uso em outras áreas como a bélica, automobilística e até têxtil apesar de que esta separação individual se torna difícil e muitas das vezes onerosa (DINALI, 2014).

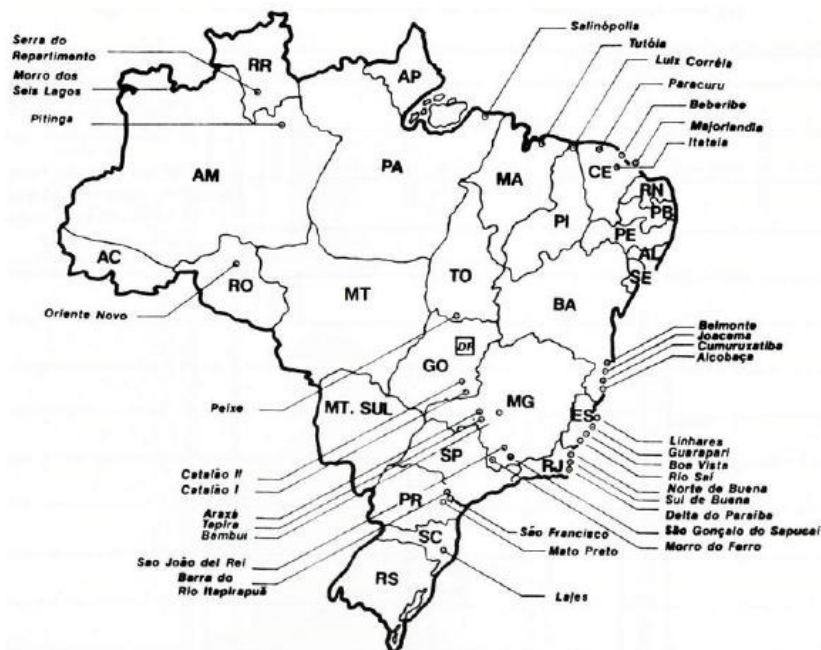
Os lantanídeos não se encaixam nos grupos de elementos essenciais para a vida, nem como elementos fortemente tóxicos ao meio ambiente (SMUC et al., 2012). Na natureza, estão geralmente presentes na forma trivalente, entretanto, Cério (Ce) e Európio (Eu) também podem se encontrar em estados de oxidação IV e II, respectivamente (PANG; LI; PENG, 2002). Eles podem ser divididos em dois grupos distintos: os leves e os pesados. A distinção é baseada em sua divisão físico-química e também em função do raio iônico, sendo considerados leves: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm) e Európio (Eu), enquanto que os pesados são ítrio (Y), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Hm), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb), Lutécio (Lu) e Escândio (Sc) (SMUC ET AL., 2012). O Ce é a terra rara mais abundante na crosta terrestre, chegando a valores iguais ou superiores aos de Zn, enquanto que o mais escasso é o Tm, com teores equivalentes aos da prata (Ag) (HU et al., 2006). DUTRA e FORMOSO, (1995) verificaram que, em apatitas, as terras raras podem alcançar teores aproximadamente de 20%.

Muitos países exploram as terras raras em diversos segmentos. A China se destaca na exploração e em pesquisas relacionadas a estes. Desde a década de 50, os chineses já investiam em processos de extração, e já, em 1990, detinham aproximadamente, metade da produção mundial (SERRA, 2011). Pang et al. (2002) evidenciaram que a China possui as maiores reservas de terras raras de todo o mundo (80%), sendo um grande produtor desses elementos para o mercado mundial.

Em 2010, o consumo de terras raras mundial alcançou a marca de 125 mil toneladas, estimando-se que cresça de 5% a 10% ao ano (SERRA, 2011). Os países mais tecnificados tendem a consumir mais terras raras, uma vez que esses elementos são usados em vários setores industriais. O Japão e os Estados Unidos são os maiores consumidores mundiais. Além da China, outros países como Índia, Austrália, Malásia e Brasil, que possui reserva estimada em 36 mil toneladas em jazidas espalhadas em diversas regiões (Fig. 8), estão



começando a explorar esse segmento (LAPIDO-LOUREIRO, 2013; U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2013).



**Figura 8**-Localização e ocorrência de terras raras no Brasil. Fonte: LAPIDO-LOUREIRO, 1994.

Existe uma tendência de se encontrar terras raras na constituição da apatita, monazita, bastnasita, e xenotímio, pois o cálcio presente nesses minerais pode ser substituído principalmente por Na, Sr, Mn, e também pelos mesmos. Contudo, a substituição mais comum é de P por Si, juntamente com uma substituição de Ca por íons de terras raras trivalentes (JORJANI; SHAHBAZI, 2012). Monazita e bastnasita são responsáveis por cerca de 90% da produção de terras raras contendo principalmente os leves (La e Ce), enquanto que a xenotímio contém Y e tende a ter maiores teores de terras raras pesadas (SERRA, 2011).

Elementos terras raras, possuem como característica, a preferência em formar ligações covalentes, o que, dentre outros predicados, explica a proximidade em que os terras raras se encontram nos minerais, bem como o comportamento similar existente entre eles no meio ambiente (TYLER, 2004).

A separação individual dos elementos de terras raras representa uma das tecnologias mais complexas da química inorgânica. De uma maneira geral, a estratégia adotada tem sido o fracionamento sucessivo em grupos, a partir dos quais se realiza a separação individual.

As técnicas de separação de terras raras podem ser subdivididas em duas grandes categorias: "clássicas" e "modernas". Dentre as técnicas clássicas, incluem-se a cristalização e

precipitação /racionadas e as reações térmicas. Na categoria das técnicas modernas encontram-se a troca iónica e a extração com solventes (SPEDDING, 1961).

A cristalização fracionada das terras raras é provocada pela mudança na concentração do sal, geralmente por evaporação, ou por mudança da solubilidade com a variação da temperatura ou natureza do solvente. Os principais exemplos de emprego desta técnica são representados pela separação de terras raras céricas com nitrato duplo de amónio e pela cristalização de terras raras ítricas na forma de bromatos (MOELLER, 1975; ABRÃO, 1994; SPEDDING et al, 1961).

A precipitação fracionada baseia-se na formação de compostos insolúveis pela adição de agentes precipitantes, quando são controlados parâmetros como pH, temperatura e concentração de metais. Os exemplos clássicos de emprego desta técnica, na separação seletiva de terras raras, incluem a obtenção de sulfetos duplos alcalinos e de hidróxidos de alguns desses elementos. É ainda especialmente aplicável na separação de elementos que apresentam diferentes estados de oxidação em solução aquosa, caso do cério e európio. Ainda com relação às técnicas clássicas, podem ser mencionados os métodos de decomposição térmica, seguida de lixiviação ácida, e os baseados na volatilização de cloretos de terras raras, ambos restritos à escala de laboratório (MOELLER, 1975; ABRÃO, 1994; SPEDDING et al, 1961).

Os métodos designados modernos, como a troca iónica e a extração com solventes, são mais efetivos pois permitem alcançar um grande número de equilíbrios sucessivos (MOELLER, 1975; ABRÃO, 1994; SPEDDING et al, 1961).

O processo de separação de terras raras por troca iónica consiste na fixação de cátions desses elementos em uma resina orgânica contendo sítios ativos. A seletividade do processo é dada pela diferença dos raios iónicos hidratados das terras raras e pelas diferenças de complexação com os agentes utilizados como eluentes. São bastante utilizados, para esta finalidade, o ácido cítrico e o EDTA (ácido etileno diamino tetracético). Vantajosa para obtenção de óxidos de terras raras, com pureza superior a 99% em massa, a troca iónica requer o processamento de soluções bastante diluídas, o que resulta em um consumo elevado de reagentes. Este fato, acrescido à lentidão e descontinuidade do processo, confere ao método limitações técnicas e económicas para sua aplicação em plantas industriais (SPEDDING et al, 1961; ABRÃO, 1994; MOELLER, 1975; VIJAYAN et al, 1989).

A extração com solventes, por se tratar de um processo multiestágio e contínuo, é considerada, atualmente, a técnica hidro metalúrgica mais importante de separação de terras raras. Neste caso, os elementos são seletivamente complexados com um reagente orgânico

(agente extrator), sendo transferidos, preferencialmente, de uma solução aquosa para uma fase orgânica, em um sistema contínuo de equilíbrio. A recuperação dos elementos extraídos é realizada por meio de compactações com diferentes soluções aquosas, em etapas de processo denominadas reextração seletiva (ou lavagem) e reextração total. Agentes extratores típicos incluem os fosfatos orgânicos (caso do fosfato de tri-n-butila, TBP), os ácidos orgânicos (destacando-se o ácido di-2-etil hexil fosfórico, D2EHPA) e as aminas (Aliquat 336, Alamina 336, Adogen 464 e Primene 81-R). Separações com TBP são mais efetivas para separação de lantânio, praseodímio e neodímio, em meio nítrico. D2EHPA, por outro lado, tem assumido grande importância na separação de terras raras adjacentes, sendo utilizado em sistemas clorídricos e sulfúricos. Nos últimos anos, o fracionamento de terras raras também tem sido aperfeiçoado com o uso de agentes quelantes nos sistemas de extração com solventes, resultando no aumento dos coeficientes de separação dos pares adjacentes. É o caso do ácido dietileno triamino pentacético (DTPA), utilizado na extração de ítrio com solventes alquilfosfóricos (SPEDDING et al, 1961; ABRÃO, 1994; BROW et al, 1979; REDDY et al, 1995; MOELLER, 1975; VIJAYAN et al, 1989; RITCEY et al, 1979; SHERRINGTON, 1983; MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES, 1989).

#### 2.4.1. Aplicações Industriais de Terras Raras

Estes elementos têm crescido e recebido bastante aplicações nos últimos anos, sendo considerados de extrema importância no desenvolvimento tecnológico e industrial, presentes não somente nas áreas de Engenharia Química como na metalúrgica, Materiais e áreas nucleares, aeronáutica, eletrônica, dentre outras (KRUMHOLTZ et al, 1958).

Possuem larga aplicação na indústria e apresentam propriedades químicas, magnéticas e luminescentes sem igual. São utilizados na fabricação de telas de cristal líquido para monitores e televisões, cabos de fibra ótica que fornecem banda larga muito maior que os fios de cobre, vidros polidos, espelhos, lentes de precisão, ímãs componentes elétricos e eletrônicos de diversos aparelhos de áudio e vídeo, sistemas de comunicação militar, dentre outros. Como um exemplo, podemos citar os catalisadores de automóveis, onde o Ce é oxidante de CO e o hidrocarbonetos e, ainda, redutor de NO, diminuindo com isso a emissão de gases na atmosfera (MAESTRO, HUGUENIN, 1995). Já, na indústria do vidro, o que determina a coloração dos mesmos são as misturas que contêm Ce, Nd, Er (MARTINS; ISOLANI, 2005). Outro bom exemplo é a substituição de Cd por La e Ce em curtumes e nas

indústrias têxteis que utilizam o Cd para produzir pigmentos vermelhos e vermelho-alaranjado (HAXEL; HEDRICK; ORRIS, 2002).

Dentre suas principais áreas de ocupação podemos citar:

- Metalurgia: aço especiais, ligas metálicas e produtos pirofóricos;
- Catálise: craqueamento do petróleo e escapamento de veículos (antipoluentes);
- Cerâmica: indústria eletrônica, micro-eletrônica, eletrônica (fibras óticas) e na coloração de refratários;
- Vidros: polimento, ótica, descoloração e coloração, controle de radiações, fluorescência e revestimento;
- Supercondutores;
- Magnetos permanentes (Sm-Co, Nd-Fe-B);
- “Fósforos” (emissões de comprimento de onda específicos): tubos de raios catódicos, telas de Raios-X, lâmpadas fluorescentes e lasers;
- Energia nuclear, especialmente no caso do gadolínio, como absorvedor de nêutrons;
- Medicina, dentre outros.

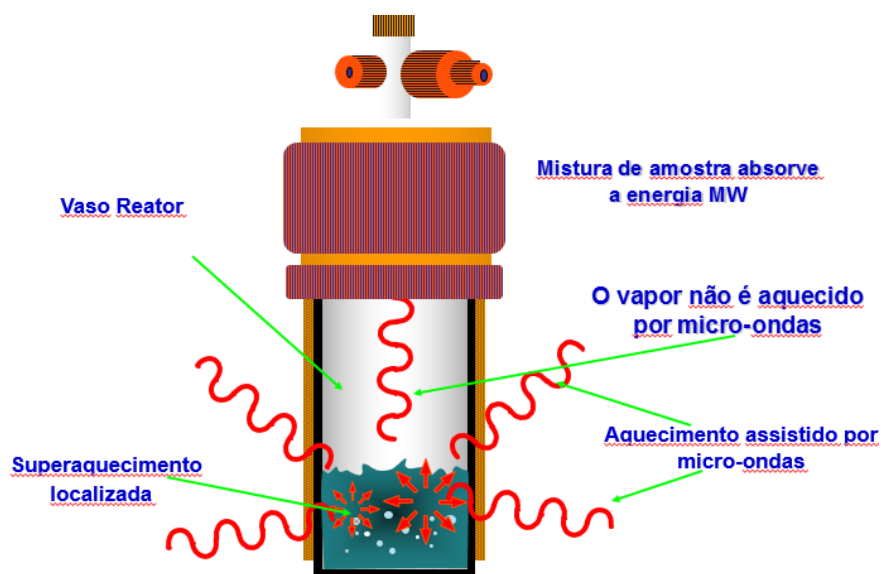
## **2.5. Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas**

As ferritas são obtidas a partir de misturas de óxido de ferro com outros óxidos e carbonatos, na forma de pós, que são prensados e sinterizados em altas temperaturas. Elas podem ser preparadas por quase todas as técnicas existentes para o estado químico sólido em forma de agregados, policristalinos, filmes espessos e finos, cristais finos. As técnicas mais utilizadas para a preparação de ferritas são: cerâmico ou reação em estado sólido, coprecipitação, precursor, sol-gel, spray-drying, freeze-drying, combustão, recristalização. (VALENZUELA 1994; MARQUES et al., 2003; BUSCHOW, 2005; BUCHANAN, 1991; GOLDMAN, 2006).

Reações químicas baseadas na absorção de energia na região de micro-ondas (aquecimento dielétrico) têm sido empregadas na obtenção de compostos semicondutores, vidros, cerâmicas. Da mesma forma, inúmeros óxidos metálicos e outros componentes praticamente insolúveis em água até o ponto de ebulição da mesma mostram uma solubilidade apreciável quando a temperatura e a pressão são elevadas acima de 100°C e de 1

atmosfera. Esses materiais podem ser cristalizados pelo método hidrotermal. Óxidos são usualmente cristalizados a partir de soluções alcalinas e metais a partir de soluções ácidas (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001).

No presente método, utiliza-se a micro-ondas como fonte de calor no qual vem trazendo bastante resultados por vantagens tal como a alta cinética agregada às micro-ondas que por muitas vezes vem reduzindo o tempo de síntese com relação aos demais métodos. O aquecimento através das micro-ondas advém da interação do material com a radiação eletromagnética através do fenômeno de polarização dipolar (Fig. 9). O mesmo já foi utilizado para sintetizar ferritas de cobre e zinco (PERREUX e LOUPY, 2001).



**Figura 9**-Ilustração demonstrando o aquecimento auxiliado por micro-ondas.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo Geral

Sintetizar as ferritas de composição  $\text{ZnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,012; 0,025; 0,05; 0,075$  e  $0,1$ ) pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas.

#### 3.2. Objetivos Específicos

- Obter ferritas ternárias do tipo  $\text{ZnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,012; 0,025; 0,050; 0,075; 0,10$ ) pelo método hidrotermal de micro-ondas;
- Determinar o perfil composicional dos sólidos obtidos por Espectrometria de fluorescência de Raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF);
- Determinar as características estruturais das ferritas ternárias por Difractometria de Raios X (DRX);
- Avaliação das características vibracionais pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman;
- Determinação do perfil dielétrico por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

## 4. METODOLOGIA

Aqui serão descritos os reagentes e equipamentos utilizados na síntese e caracterização das ferritas.

### 4.1. Síntese

#### 4.1.1. Reagentes

Os reagentes utilizados no preparo das soluções e seus graus analíticos estão listados na Tabela 3.

**Tabela 3**-Reagentes utilizados com pureza e fabricante.

Reagente	Fórmula química	MM (g.mol <sup>-1</sup> )	Pureza (%)	Marca
Hidroxido de Sódio	NaOH	40,0	98,0	Sigma-Aldrich
Nitrato de Zinco Hexahidratado	N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Zn.6H <sub>2</sub> O	297,49	99,0	Sigma-Aldrich
Nitrato de Ferro(III) Nonahidratado	FeN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .9H <sub>2</sub> O	404,0	98,0	Sigma-Aldrich
Nitrato de Gadolínio (III) Hexahidratado	GdN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .6H <sub>2</sub> O	451,36	99,9	Sigma-Aldrich

#### 4.1.2. Equipamentos e vidrarias

Na síntese das ferritas foram utilizados balança analítica AY220g (SHIMADZU), béqueres, balões volumétricos, pipetas graduadas, bastão de vidro, papel pH, dessecador e etc.

#### 4.1.3. Preparo das soluções

Preparou-se soluções de Nitrato de Gadolínio e Zinco de 200 mL a 0,05 mol. L<sup>-1</sup> e de hidróxido de Sódio de 500 mL a 2 mol.L<sup>-1</sup>. Primeiramente pesou-se a massa do reagente

necessário para a solução com volume e concentração desejada e posteriormente dilui-se em um balão volumétrico com o volume desejado. As soluções foram armazenadas nos frascos e devidamente identificadas.

#### **4.1.4. Síntese das ferritas pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas**

Todas as ferritas foram obtidas pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas. Para tanto, após o preparo das soluções, as mesmas foram misturadas obedecendo a composição e estequiometria de interesse das ferritas. Tal mistura foi então transferida para um recipiente de teflon (vaso do reator) onde seu pH foi elevado à aproximadamente 13 através da adição de solução aquosa de NaOH ( $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Em seguida, a mistura reacional foi tratada a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 60 minutos utilizando uma razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  em um Reator Hidrotermal de Micro-ondas RMW-1, marca iSTEC. Ao fim da reação o precipitado obtido foi separado da solução sobrenadante, por filtração simples, e lavado repetitivamente com água ultrapura até  $\text{pH} \approx 7,0$ . Em seguida, tal material foi seco em estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$  e por fim foi macerado até obtenção do pó da ferrita.

## **4.2. Caracterização**

A análise de WDXRF foi realizada no laboratório Central de Energia e Ambiente da UFMA, os ensaios de FTIR foram realizados no Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA) ao passo que os espectros de DRX foram efetuadas no Laboratório CeMat e pôr fim a espectroscopia Raman e as medidas dielétricas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI), todos estes também localizados na UFMA.

### **4.2.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)**

A composição elementar e fórmula química das ferritas  $\text{ZnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  foram confirmadas por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento



de Onda (WDXRF), utilizando um S8 Tiger (Bruker) com tubo de Ródio (Rh), o qual foi operado entre 30 – 50 kV/20 - 33 mA, cristais de XS-55, PET, LiF200, XS-GE-55 e colimador de 0,23° e 0,40°, além da utilização de filmes Myler<sup>®</sup> (3,6 µm) e recipientes de teflon.

#### 4.2.2. Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para analisar a formação da fase, quantificar e estimar parâmetros de rede. Os ensaios cristalográficos foram realizados num difratômetro de policristais de marca Rigaku, modelo Miniflex II, com radiação monocromática Cu K<sub>α</sub> (λ = 1.5406 Å), taxa de varredura de 0,02 °s<sup>-1</sup> e 2θ entre 20 - 90°. Essa técnica baseia-se no espalhamento de um feixe monocromático de raios X incidindo no material, a ser estudado, com um comprimento de onda λ (cujo valor é de 1.54052 Å no caso do CuK<sub>α</sub>), através de interferências construtivas ou destrutivas, definidas pela Lei de Bragg (CULLITY, 1967; KITTEL, 1978):

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad (19)$$

onde, *d* é a distância entre dois planos paralelos da rede cristalina e *θ* é o ângulo de difração dos raios. A partir das posições e intensidades relativas dos picos de Bragg, é possível identificar as fases cristalinas e suas estruturas em amostras submetidas a este tipo de estudo além de permitir obter informações sobre o tamanho médio dos cristalitos, através da equação de Scherrer (CULLITY, 1967):

$$G = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta_0} \quad (20)$$

onde, *G* é o tamanho médio dos cristalitos, *k* é uma constante, conhecida como fator de forma, que neste caso é o 0.9, *θ*<sub>0</sub> é o ângulo da posição de máxima intensidade do pico, enquanto β representa a largura a meia altura do pico da fase de interesse. Como assinalado acima, as análises comparativas de identificação e grau de cristalinidade da fase objeto de estudo via difratometria foram neste trabalho realizadas qualitativamente no pó calcinado e nas amostras cerâmicas sinterizadas.

Posteriormente, todos os difratogramas foram avaliados mediante comparação com banco de dados cristalográficos *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS),

segundo programa X'Pert High Score Plus<sup>®</sup> 2.0.1 da PAN analytical para identificação das fases das amostras e foi utilizado o método de refinamento Rietveld para análise dos padrões através do programa TOPAS.

a. Refinamento pelo método Rietveld

Os difratogramas de todas as amostras foram refinados pelo método Rietveld (1969), com o auxílio do programa TOPAS.

O modelo estrutural adaptado por Rietveld (YOUNG, 1995) inclui vários tipos de parâmetros entre os quais: parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais, parâmetros de intensidade. Este método é amplamente reconhecido na análise estrutural de quase todos os materiais cristalinos não disponíveis na forma monocristais. Nos últimos anos o método Rietveld tem se firmado como uma ferramenta para análise qualitativa de fases e tem sido extensivamente utilizado nas áreas de ciência dos materiais e geologia. Outro campo em que a aplicação do método Rietveld vem crescendo é o de análise de tamanho de cristalito e micro-deformação por difração de raios-X.

Tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais.

Os parâmetros da estrutura cristalina incluem: as coordenadas ( x, y, z) da posição dos átomos na célula unitária os deslocamentos atômicos; a densidade ocupacional das posições atômicas; as dimensões (a,b,c) da célula unitária e os ângulos ( a, b, c) entre os vetores; tensões e deformações; textura; tamanhos de cristalitos; discordâncias e defeitos planares (GOBBO, 2003). Estes parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma observado; a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada de refinamento estrutural.

Desta forma, o método Rietveld é um método iterativo que envolve o refinamento de um difratograma a partir do ajuste do padrão difratométrico, registrado na forma digitalizada, de uma amostra experimental simples ou com várias fases. O método pode utilizar um ajuste empírico a partir da forma do pico ou um ajuste a partir de parâmetros fundamentais que são

característicos experimentais. No ajuste empírico, o método utiliza para modelar a forma do pico funções tais como: de Gauss, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII.

A estratégia utilizada para o refinamento de todas as amostras foi refinar primeiramente os parâmetros instrumentais: fator de escala, fator de deslocamento da amostra, background, parâmetro W do FWHM (FWHM – “Full Width at the Half Maximum” – largura do pico a meia altura), fator de assimetria e os parâmetros de perfil (Na e Nb). Logo em seguida foram refinados os parâmetros estruturais: parâmetros de rede (ou célula), posições atômicas, parâmetros térmicos (seguimos a seguinte ordem parâmetros térmicos isotrópicos (individual e global), parâmetros térmicos anisotrópicos) e por fim os parâmetros V e U da FWHM, nesta ordem.

O tamanho de cristalito ( $L_c$ ) foi calculado usando a Equação de Scherrer (ÁZARROF E BUERGUER, 1958).

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (21)$$

onde,  $k$  é o coeficiente de forma (valores entre 0,9 e 1),  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\beta$  é a largura total a meia altura máxima (FWHM) da fase e  $\theta$  é o ângulo de difração. O Lab<sub>6</sub> (SEM 660 – National Institute of Standard Technology) foi utilizado como amostra padrão para determinar a largura instrumental e logo após calcular o tamanho do cristalito.

E por fim, a densidade teórica do Raio X foi calculada de acordo com a equação:

$$\rho_x = \frac{8M}{Na^3} \quad (22)$$

onde,  $M$  representa a massa da ferrita,  $N$  o número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $a$  o parâmetro da célula unitária obtida através do refinamento Rietveld.

#### b. Análise no programa TOPAS

O padrão de difração de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características dos picos: altura, posição, largura, forma e área são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal. O programa TOPAS utiliza os padrões (disponíveis em banco de dados como ICDD – International Centre for Diffraction Data, JCPDS - Joint Committee on Powder

Diffraction Standards, e PDF – Powder Diffraction File) para encontrar essas fases e quantificá-las para o caso de materiais bifásicos.

Para tanto, o programa utiliza arquivos RAW gerados pelo difratômetro de raio-X para ajustar suas curvas a um padrão difratométrico para obter informações da estrutura cristalina e analíticas dos materiais. Após a inserção das cartas dos elementos no programa, foi realizado, portanto, o refinamento dos parâmetros para melhorar o *fitting* (diferença entre o difratograma e curva teórica).

#### 4.2.3. Espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de vibrações de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro SHIMADZU, modelo IRprestige-21, usando KBr como agente dispersante. Os espectros foram obtidos nas regiões de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e de 1000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  para uma melhor resolução dos modos vibracionais característicos das ferritas. Posteriormente todos os espectros foram refinados por meio de deconvoluções, realizadas através do programa Origin® 8.1, com o objetivo de determinar com precisão o centro dos picos. Usou-se a função *Gaussian* para esta finalidade. Para todas as ferritas foram calculadas a constante de força para o sítio tetraédrico (Eq. 23) e octaédrico (Eq. 24), de acordo com Amiri (2013).

$$k_A = 7.26M_A V_A^2 \times 10^{-7} \quad (23)$$

$$k_B = 10.62 \left( \frac{M_B}{2} \right) V_B^2 \times 10^{-7} \quad (24)$$

em que,  $M_A$  e  $M_B$  são as massas molares dos cátions e  $V_A$  e  $V_B$  são os modos vibracionais nos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico), respectivamente.

#### 4.2.4. Espectroscopia Raman

Os espectros vibracionais Raman foram obtidos num espectrofotômetro Jobin-Yvon, modelo LABRAM-HR, equipado com um microscópio confocal Olympus, empregando objetiva de 10x (resolução lateral de 1,0 mm). Para tanto, foi utilizado um laser He2/Ne

resfriado a ar, na faixa de 632,8 nm, resolução espectral de  $1 \text{ cm}^{-1}$  e potência de 12.5 mW. Os espectros foram obtidos na região de 0 a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Todos os espectros foram tratados por deconvoluções matemática, com o objetivo de determinar o centro intensidade dos picos de modo mais preciso. Foi utilizado o programa Origin®, aplicando-se linha de base de função Lorentziana.

#### 4.2.5. Caracterização Dielétrica dos Materiais

No presente trabalho, os materiais preparados foram submetidos a estudos dielétricos usando a técnica de espectroscopia de impedância. Segundo noções básicas de Eletricidade, impedância  $Z(\omega)$  é uma quantidade complexa, cuja unidade no S.I é o ohm ( $\Omega$ ). Esta técnica baseia-se na interação elétrica entre os dipolos do material e o campo elétrico aplicado a esse, onde mensura-se o fluxo de corrente elétrica que atravessa a amostra, a partir do qual determina-se os valores das grandezas elétricas.

Fisicamente, a impedância expressa a ação conjunta das resistências e reatâncias associadas à amostra. A resistência é a responsável pela perda de energia eletromagnética em forma de calor e revela o caráter resistivo da amostra, enquanto a reatância faz com que parte da energia eletromagnética seja periodicamente armazenada em campos elétricos e magnéticos, sendo conectado ao comportamento capacitivo e indutivo da amostra (MOLITON, 2007).

A impedância elétrica é representada no plano de complexo (Argand-Gauss), devido a sua natureza complexa, através da formulação matemática concedida por:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (25)$$

onde,  $Z'$  e  $Z''$  são respectivamente a parte real e imaginária da impedância,  $Z = |Z^*|$  o seu módulo,  $\omega$  a frequência angular, e o número imaginário representado por  $i = \sqrt{-1} \equiv \exp(i\pi/2)$  (MACDONALD, 1987).

Conceitualmente, a Espectroscopia Dielétrica consiste na medição e análise de dados concernentes à Impedância Elétrica  $Z$  de um sistema, avaliada no regime da frequência de oscilação  $\omega$  do campo elétrico. Se quisermos avaliar outras grandezas elétricas, tais como admitância ( $Y$ ), constante dielétrica ( $\epsilon_p$ ), condutividade ( $\sigma$ ) ou módulo elétrico ( $M$ ) devemos generalizar nossa investigação para a técnica de Espectroscopia de Immitância (EI). As

relações entre essas grandezas estão resumidamente expressas a seguir (BARSOUKOV; MACDONALD,2005)

**Tabela 4** - Relações entre as grandezas da EI, onde  $\mu = i\omega\epsilon_0$  e S é o fator de forma.

	<b>M</b>	<b>Z</b>	<b>Y</b>	<b><math>\epsilon_r</math></b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>M</b>	M	$\mu SZ$	$\mu SZ^{-1}$	$\epsilon_r^{-1}$	$\mu\sigma^{-1}$
<b>Z</b>	$(\mu S)^{-1}M$	Z	$Y^{-1}$	$(\mu S\epsilon_r)^{-1}$	$(S\sigma)^{-1}$
<b>Y</b>	$\mu S^{-1}M$	$Z^{-1}$	Y	$\mu S\epsilon_r^{-1}$	$S\sigma$
<b><math>\epsilon_r</math></b>	$M^{-1}$	$(\mu SZ)^{-1}$	$\mu^{-1}Y$	$\epsilon_r$	$\mu^{-1}\sigma$
<b><math>\sigma</math></b>	$\mu M^{-1}$	$(SZ)^{-1}$	$S^{-1}Y$	$\mu\epsilon_r$	$\sigma$

As medidas foram realizadas no impedancímetro Solartron SI 1260, em uma ampla faixa de frequências desde  $f=1$  Hz até  $f=1$  MHz ( $f = \omega/2\pi$  é a frequência linear), sendo todo o processo controlado por um computador. As amostras em formato cilíndrico tiveram suas faces pintadas com uma tinta de prata (para realizar as funções de eletrodos), e foi deixada para secar lentamente a temperatura ambiente.

Para uma análise mais completa dos resultados, além do tratamento dos dados em termos de espectros de impedância, estes foram também processados em termos de capacitância (ou permissividade) complexa, enquanto que a simulação destes dados através de circuitos equivalentes foi realizada usando o programa profissional Zview.

## 5. RESULTADO E DISCUSSÃO:

### 5.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)

A composição elementar e fórmula química das ferritas do tipo  $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$  foram fornecidas através da técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF). Esta indicou proximidade a respeito das estequiometrias propostas inicialmente em relação a estequiometria das ferritas obtidas (Tabela 5).

**Tabela 5** -Análise elementar e fórmula química das ferritas  $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$  ( $x=0,012$ ;  $0,025$ ;  $0,05$ ;  $0,075$ ;  $0,1$ ) obtidas pela análise de WDXRF em função da variação da composição.

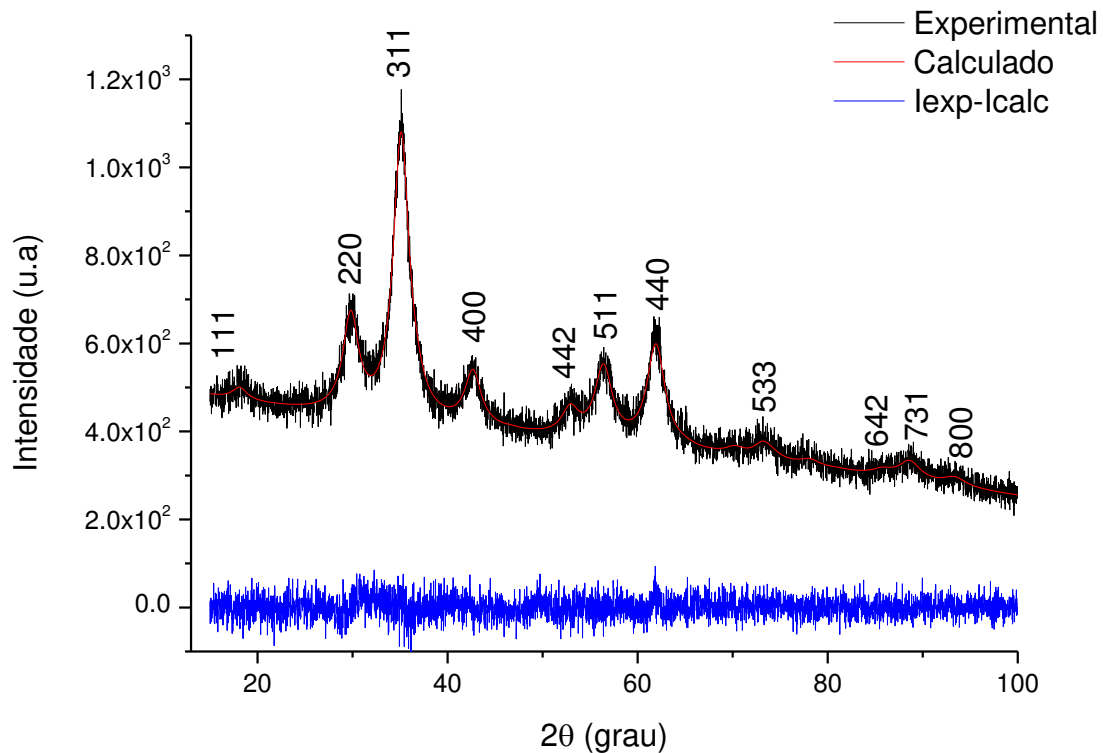
Ferrita	Teor de óxido (Zn/Gd/Fe)	Composição	Erro (Zn/Gd/Fe)
$ZnGd_{0,012}Fe_{1,988}O_4$	30,95/0,57/59,97	$Zn_{1,01}Gd_{0,004}Fe_{1,986}O_4$	0,0011/0,017/0,0008
$ZnGd_{0,025}Fe_{1,975}O_4$	30,07/1,94/59,17	$Zn_{0,995}Gd_{0,015}Fe_{1,990}O_4$	0,0011/0,0089/0,0008
$ZnGd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$	30,20/3,74/58,53	$ZnGd_{0,03}Fe_{1,970}O_4$	0,0012/0,0063/0,0008
$ZnGd_{0,075}Fe_{1,925}O_4$	30,12/5,50/57,14	$Zn_{1,015}Gd_{0,045}Fe_{1,94}O_4$	0,0012/0,0046/0,0009
$ZnGd_{0,1}Fe_{1,9}O_4$	29,52/7,24/55,45	$Zn_{0,990}Gd_{0,06}Fe_{1,95}O_4$	0,0012/0,0052/0,0009

### 5.2. Difractometria de Raios X (DRX)

A fim de se realizar o estudo estrutural dos materiais sintetizados, realizou-se a difratometria de raio-x para se determinar os parâmetros estruturais das amostras.

Primeiramente, a análise da fase presente foi realizada combinando os difratogramas obtidos com a ficha padrão JCPDS número 00-022-1012. Os espectros de difratograma de raio X apresentados na figura 11 para o sistema  $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$  ( $x=0,012$ ;  $0,025$ ;  $0,05$ ;  $0,075$ ;  $0,1$ ) possuem aspectos semelhantes, pois os mesmos apresentaram o mesmo conjunto de picos correspondentes à formação da fase espinélio de ferrita, evidenciado pelo aparecimento do pico principal  $2\theta = 35,3$ . Os picos de difração observados para os óxidos correspondem, portanto, à estrutura espinela de ferrita, atribuídas aos índices de Miller (220), (511), (440) e

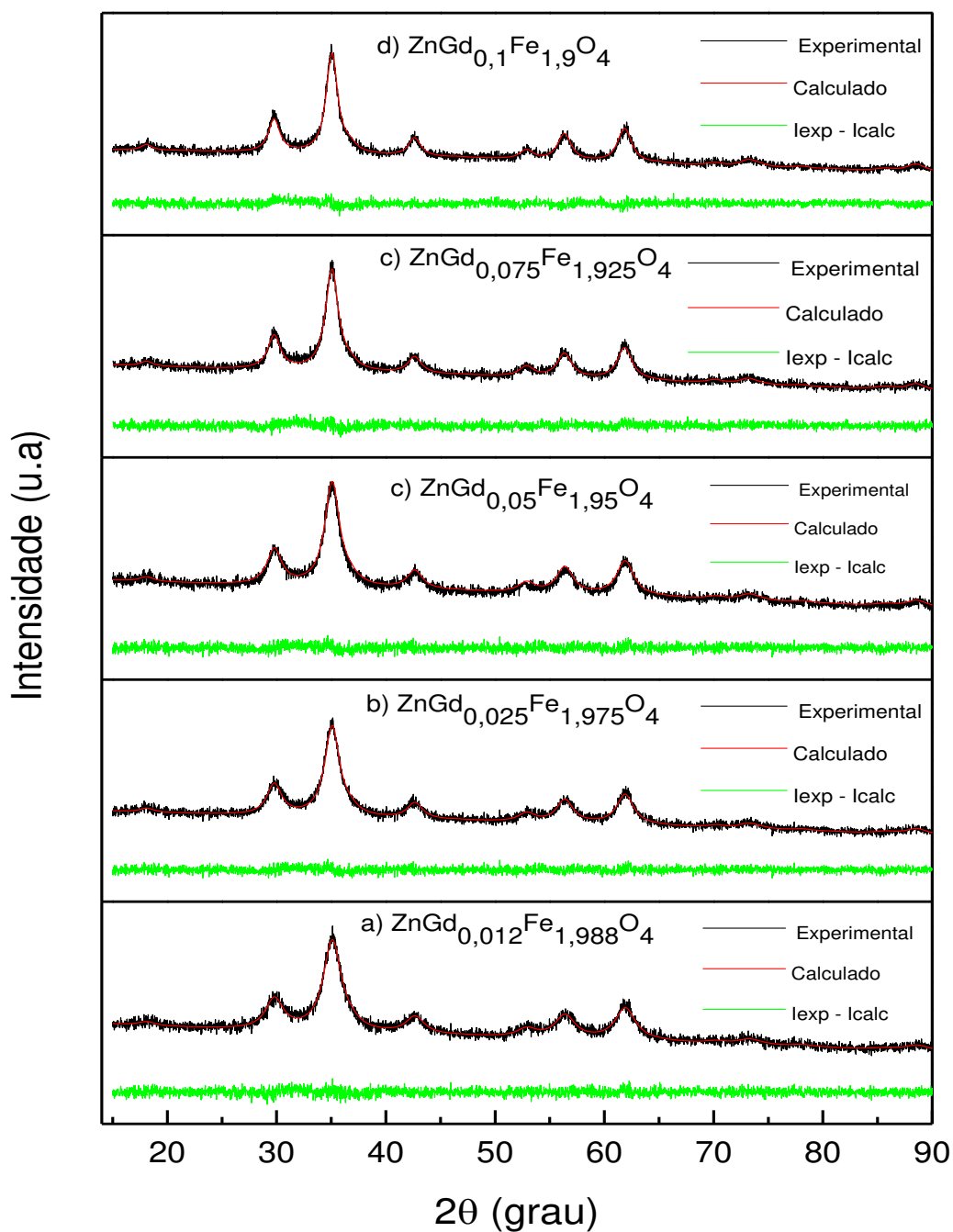
ao de maior intensidade, pico base, associado a difração do plano (311). Indexou-se os perfis cristalográficos das amostras para a ferrita na concentração do dopante 0,012 tendo em vista que os demais apresentaram o mesmo comportamento (Fig. 10).



**Figura 10-** Difratoformas de Raio-X com picos cristalográficos indexados para a ferrita de Zinco dopada com Gadolínio  $ZnGd_{0,012}Fe_{1,988}O_4$ .

Sugeriu-se, portanto, a formação de estruturas cúbicas monofásicas de espinélio ( $ZnFe_2O_4$ ) com grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  ( $Oh7$ ) confirmadas através dos difratogramas das amostras em função do aumento da concentração dos íons terras raras  $Gd^{3+}$  na ferrita de zinco como mostra a figura 11.





**Figura 11**-Difratograma de Raio X das ferritas ZnGd<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (x= 0,012; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1) em função da composição.

É possível notar através dos difratogramas das amostras para todas as concentrações do dopante que os picos de difração apresentam um razoável alargamento basal, comportamento este característico de materiais nanométricos.

Com o objetivo de se estudar a influência do aumento da concentração de gadolínio sobre as propriedades estruturais das partículas, foram realizados refinamentos Rietveld no programa TOPAS para todas as amostras, onde foram usados dados cristalográficos obtidos no banco de dados ICSD. Observa-se que os difratogramas apresentam sobreposição com o refinamento dos espectros e que este ajustou-se de forma bastante aceitável aos dados experimentais, conseguindo uma boa cobertura dos picos, respeitando os posicionamentos e os alargamentos basais.

Como já mencionado anteriormente, para as amostras utilizou-se o padrão JCPDS número 00-022-1012, onde todos os picos de difração das amostras coincidiram com o padrão existente, confirmando assim a presença de uma única fase. Nas Tabelas 6 são mostrados os parâmetros de rede calculados para as ferritas em função do aumento da dopagem da terra rara nas ferritas de zinco, respectivamente.

**Tabela 6-**Parâmetros estruturais para ferritas  $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$  ( $x= 0,012; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ ) em função da variação da composição.

Ferrita	$a$ (Å)	D (nm)	$\rho_x$ (gm.cm <sup>-3</sup> )	GOF	$R_w$ (%)
$ZnGd_{0,012}Fe_{1,988}O_4$	8,478	$3,010 \pm 0,073$	5,2679	1,02	4,86
$ZnGd_{0,025}Fe_{1,975}O_4$	8,480	$3,660 \pm 0,070$	5,2822	1,02	4,86
$ZnGd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$	8,480	$3,670 \pm 0,088$	5,3247	1,02	4,91
$ZnGd_{0,075}Fe_{1,925}O_4$	8,485	$4,288 \pm 0,083$	5,3584	1,06	5,00
$ZnGd_{0,1}Fe_{1,9}O_4$	8,486	$5,042 \pm 0,081$	5,3954	1,05	5,03

Analisando-se os resultados da tabela, é possível dizer que com a inserção da terra rara nas ferritas promoveu-se um aumento no tamanho médio do cristalito. Os tamanhos médios dos cristais variaram numa faixa de 3,010 – 5,042, proporcionalmente com o aumento da concentração de gadolínio. Elementos terras raras possuem uma forte tendência a ocuparem posições octaédricas nas células unitárias (fato este confirmado por estudos de Fe Mossbauer) de tal forma que substituem e ocupam as posições antes ocupados por íons de  $Fe^{3+}$ . Porém íons de ferro ( $R = 0,87 \text{ \AA}$ ) possuem raio iônico consideravelmente menor que os terras raras ( $Gd = 1,078$ ) e como já esperado, a inserção de terras raras substituindo íons de  $Fe^{3+}$  nas ferritas tendem a levar a um aumento gradual do tamanho médio do cristalito. Importante ressaltar que estes valores foram muito menores que os reportados por Nikumbh, et al. (2014) com ferritas de cobalto substituídas por samário, gadolínio e neodímio em

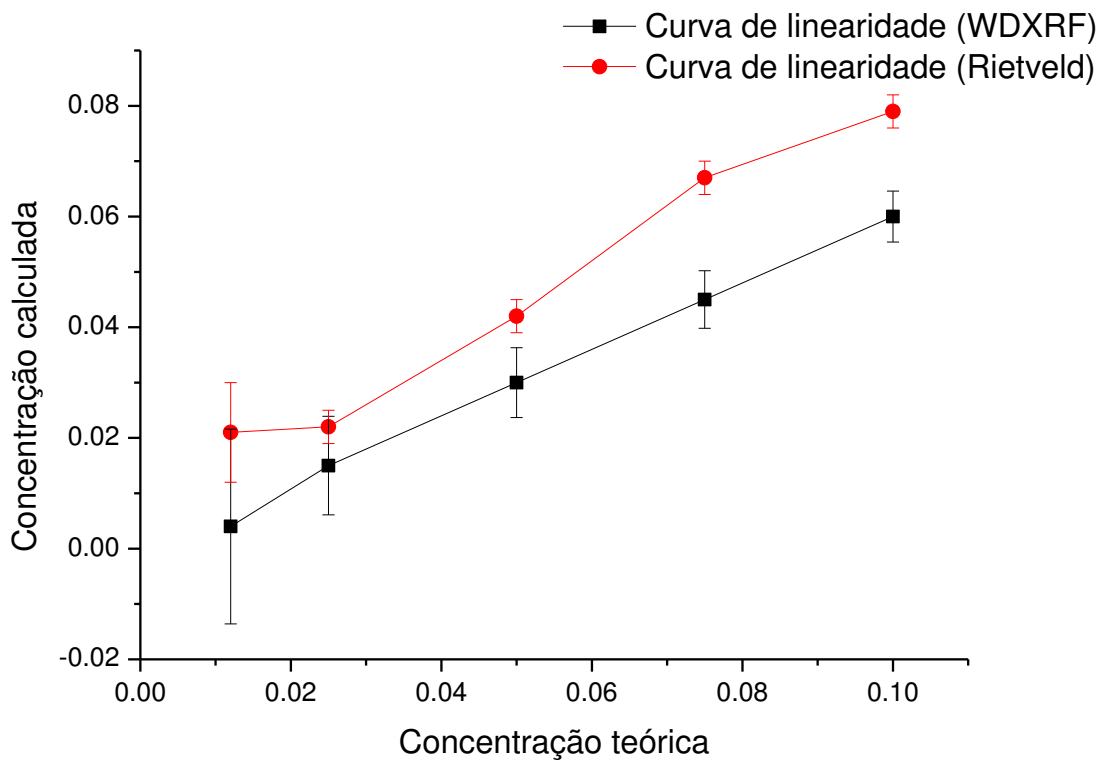
tamanhos médios do cristalito numa ordem de 30 nm. Resultado este excelente, tendo em vista que obtivemos materiais mais nanométricos, característica de muito interesse para as diversas aplicações no qual as ferritas têm sido cobiçadas.

Observa-se novamente que ocorre um aumento do parâmetro de rede da célula unitária com o aumento do teor de Gadolínio, associado ao raio iônico de  $Gd^{3+}$  que é maior que o de  $Fe^{3+}$ . Através do conhecimento do tamanho do parâmetro de rede a da rede cristalina, pôde-se obter a densidade, que aumentou gradualmente com o aumento da concentração de íons  $Gd^{3+}$ , o que sugere o aumento da massa com o aumento de volume da célula unitária.

Por fim, foram também inferidas as composições elementares com base nos argumentos cristalográficos (Tabela 7). Em todos os casos, foram observadas boas correlações entre os valores empíricos e propostos, tanto por WDXRF (Fig. 12).

**Tabela 7** - Composição elemental das ferritas  $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$  ( $x=0,012; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ ) obtidas pelo refinamento Rietveld.

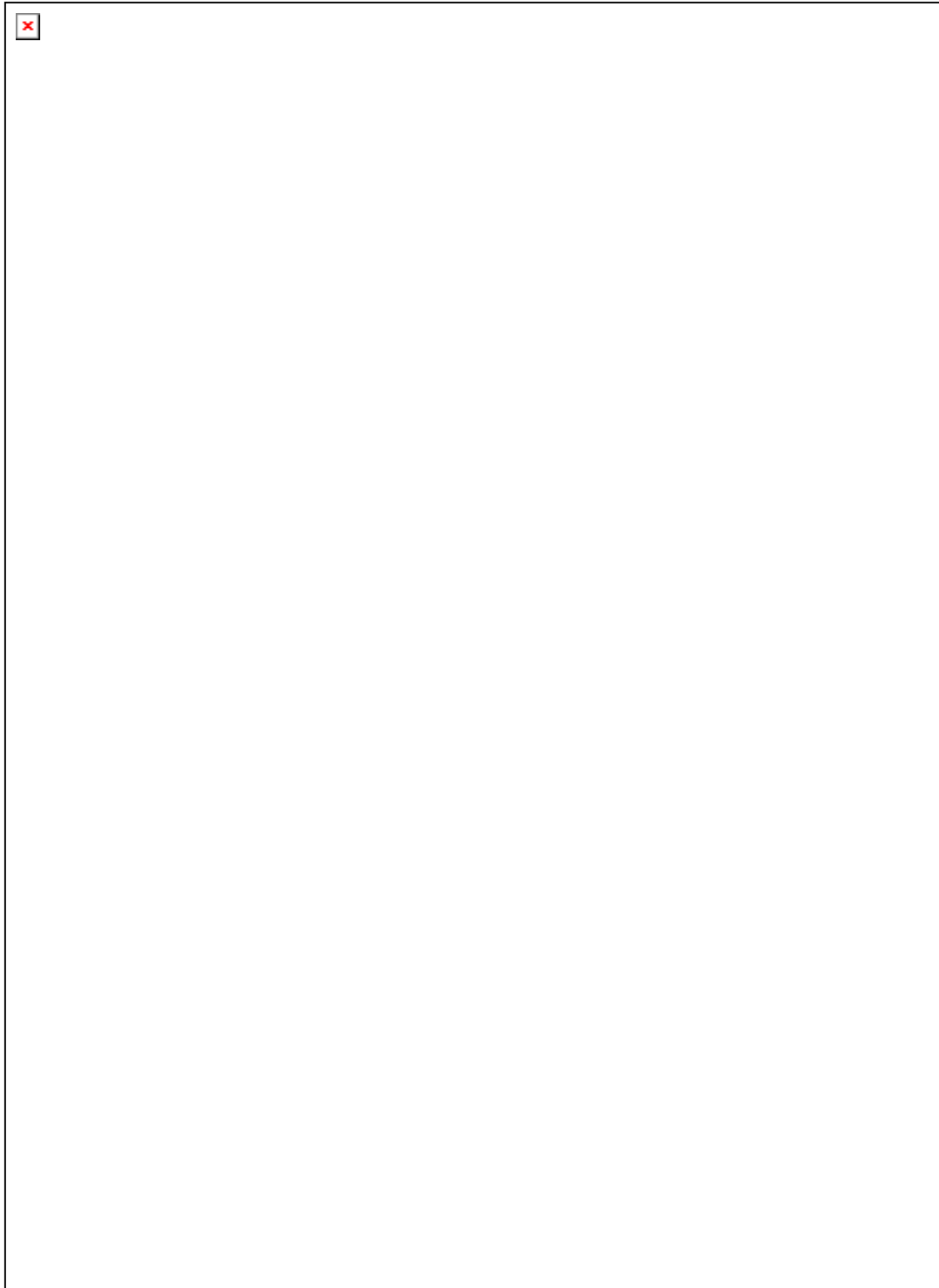
Composição elemental proposta ( $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$ )	Composição elemental calculada	Erro do teor de Gd (%)
$ZnGd_{0,012}Fe_{1,988}O_4$	$ZnGd_{0,021}Fe_{1,979}O_4$	0,009
$ZnGd_{0,025}Fe_{1,975}O_4$	$ZnGd_{0,022}Fe_{1,978}O_4$	0,003
$ZnGd_{0,05}Fe_{1,95}O_4$	$ZnGd_{0,042}Fe_{1,958}O_4$	0,003
$ZnSm_{0,075}Fe_{1,925}O_4$	$ZnGd_{0,067}Fe_{1,933}O_4$	0,003
$ZnGd_{0,1}Fe_{1,9}O_4$	$ZnGd_{0,079}Fe_{1,921}O_4$	0,003



**Figura 12-**Sobreposição para concentração de Gd calculadas nas ferritas (WDXRF e Refinamento Rietveld)

### 5.3. Espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros do FTIR em função da composição, na faixa de  $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  são mostrados na figura 13, sabendo-se que a faixa de  $400 \text{ a } 600 \text{ cm}^{-1}$  do espectro infravermelho são usualmente caracterizadas por vibrações de íons metálicos na rede do cristal. Para a análise dos resultados obtidos no infravermelho, foi usado alguns resultados encontrados na literatura para espinélios de ferritas.



**Figura 13**-Espectros de absorção Infravermelho para as ferritas  $\text{ZnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x= 0,012$ ;  $0,025$ ;  $0,05$ ;  $0,075$ ;  $0,1$ ) em função da composição.

De acordo com Srivastava *et al.* (2010), os modos vibracionais gerados pelas ligações metal-oxigênio (M-O) são detectados por volta de  $400$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ , sendo tal valor determinado pelo tamanho da ligação  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ , tanto nos sítios octaédrico quanto tetraédrico.

De forma mais específica, Deligoz *et al.* (2013), Sharifi *et al.* (2012) e Rana *et al.* (2010) propõem que os modos vibracionais de íons metálicos bivalentes tetraédricos são encontrados em regiões próximos a 590 - 600  $\text{cm}^{-1}$  enquanto que as vibrações de metal e oxigênio em sítios octaédricos são detectadas na região de 400  $\text{cm}^{-1}$ .

O espectro mostra duas principais bandas de absorção na gama de frequências 400-600  $\text{cm}^{-1}$  e verificou-se que não houve um aumento de intensidade das bandas nos espectros, de forma que estes apresentaram comportamento similar para as ferritas dopadas com as terras raras. De modo geral, foram observados estiramentos  $(\text{M-O})_A$  a alta frequências entre 583-594  $\text{cm}^{-1}$  e a baixas frequências para estiramentos  $(\text{M-O})_B$  a entre 410-430  $\text{cm}^{-1}$  para as ferritas. Resultados estes que corroboram com os autores citados acima e novamente confirmam a formação das estruturas espinélio do tipo  $Fd\bar{3}m$ , como sugerido por ATI; OTHAMAN; SAMAVATI, 2013; KARIMI *et al.*, 2014; RAUT *et al.*, 2014.

Observa-se que a posição do pico referente as vibrações em sítios tetraédricas nos espectros são a uma frequência mais elevada quando comparada aos octaédricos. Justifica-se a isso o fato da ligação  $(\text{M}^{2+}\text{-O})$  tetraédrica na rede ter um comprimento de ligação mais curta, pois assim como relatado por Chandrasekaran *et al.*, os deslocamentos das bandas de absorção e os comprimentos de ligação possuem uma relação inversa. Portanto, mais energia é necessária para vibrar a ligação.

Na tabela 8 são mostradas as principais atribuições IV para as amostras sintetizadas, bem como os seus respectivos valores de constante de força tetragonais.

**Tabela 8-** Modos ativos IV ( $\text{cm}^{-1}$ ) e suas atribuições para ferritas  $\text{ZnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  em função da composição.

$X_{\text{Gd}}$	Banda de frequência FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ )		Constante de força ( $\times 10^2 \text{ N.m}^{-1}$ ) <sup>1)</sup>	
	$\nu(\text{Zn}^{2+}\text{-O})_A$	$\nu(\text{Fe}^{3+}\text{-O})_B$	$k_A$	$k_B$
0,012	594	410	1.7583	1.0076
0,025	583	411	1.6938	1.0272
0,05	589	430	1.7289	1.1474
0,075	591	430	1.7406	1.1747
0,01	584	413	1.6996	1.6138

## 5.4. Espectroscopia Raman

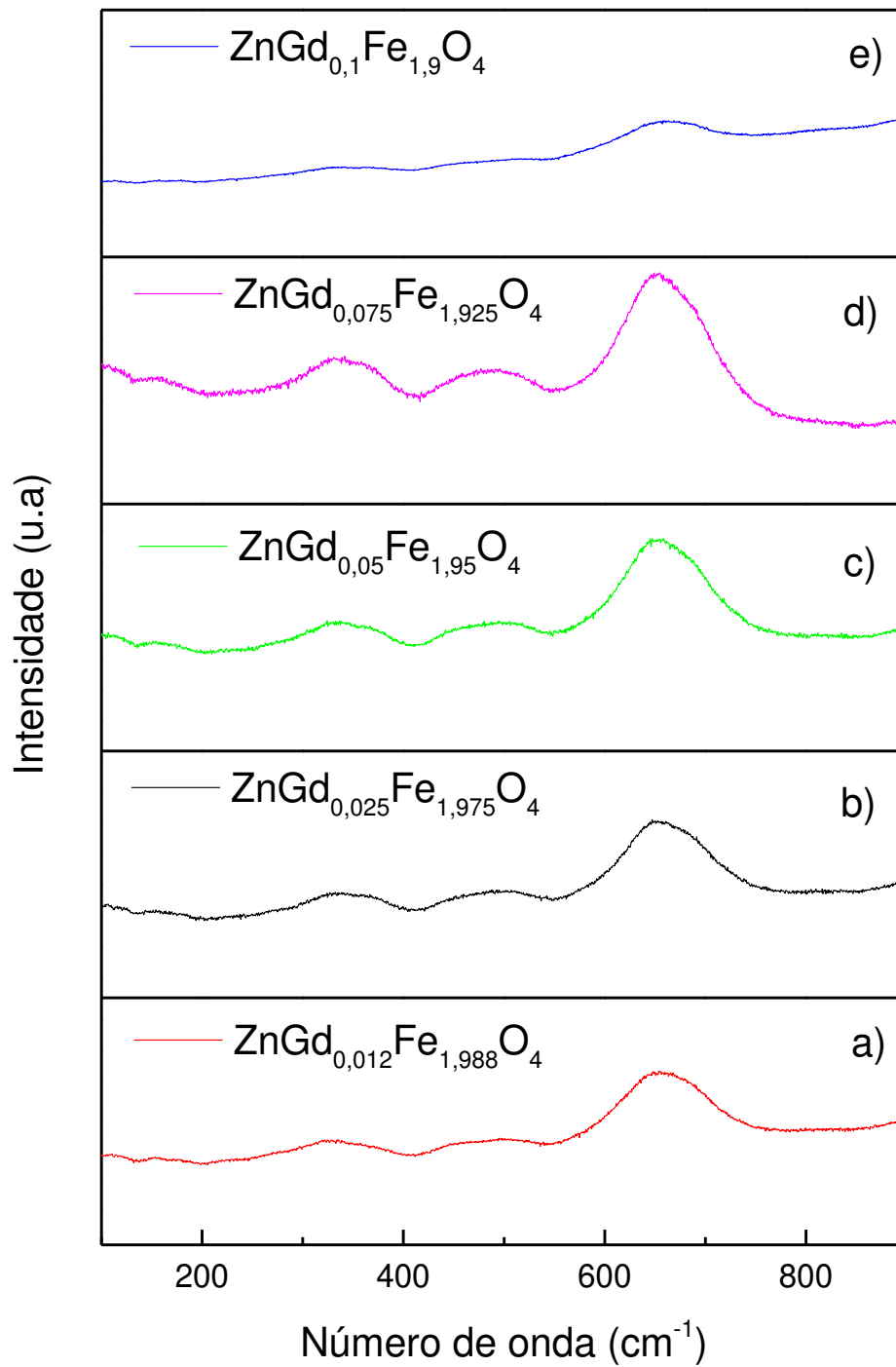
Ferritas de Zinco possuem uma estrutura de ferrita cúbica de face centrada com grupo espacial ( $Fd3m$ ) que dá origem a 39 modos normais, dos quais cinco são Raman ativos ( $A_{1g} \oplus, E_g \oplus 3T_{2g}$ ). O espectro de Raman a temperatura ambiente de nanopartículas de ferrita de zinco dopadas na região 100-1000  $\text{cm}^{-1}$  são apresentados (Fig. 14).

Kumar e Bhowmik 2014, sugeriram que os modos vibracionais  $A_{1g}$  ( $\sim 684 \text{ cm}^{-1}$ ) está relacionado ao estiramento simétrico das ligações Fe(Ni/Zn/Co)-O em sítios tetraédricos, ao passo que o modo  $E_g$  ( $\sim 321 \text{ cm}^{-1}$ ) está relacionado com a ligação simétrica Fe(Ni/Zn/Co)-O (VAITHYANATHAN *et al.*, 2015). O fônon  $T_{2g_1}$  ( $\sim 284 \text{ cm}^{-1}$ ) atribui-se ao deslocamento translacional dos tetraedros em sua totalidade (LAZAREVIC *et al.*, 2013), diferentemente do modo  $T_{2g_2}$  ( $\sim 495 \text{ cm}^{-1}$ ), que segundo JOSEPH *et al.*, 2015 advém do estiramento assimétrico da ligação Fe(Ni/Zn/Co)-O na subrede octaédrica. Por fim, o fônon  $T_{2g_3}$  ( $\sim 638 \text{ cm}^{-1}$ ) seria atribuído à ligação assimétrica Fe(Ni/Zn/Co)-O (DIXIT *et al.*, 2011).

Os espectros revelaram a formação de fase única do composto policristalino e os espectros deconvoluídos (utilizando software de ajuste de pico adequado) revelaram a presença dos 5 modos ativos das atribuições características ao sistema de espinela cúbica ( $A_{1g} \oplus, E_g \oplus 3T_{2g}$ ).

Na tabela 9 são mostrados os valores de comprimento de onda para os principais fônons, bem como suas respectivas atribuições. Assim como observado por Naik e Salker (2011) em seu trabalho, não foram observados modos vibracionais referentes a picos de óxidos individuais para os dopantes. Da mesma forma como sugeridos pelos mesmos confirma-se, portanto, que as ferritas são de composições monofásicas.

Com a dopagem de gadolínio, observa-se um aumento gradual na intensidade com sua inserção, que diminui para  $\text{ZnGd}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ . Este comportamento seria consistente com a transição estrutural de sua simetria cúbica, contudo, este fato não estaria de acordo com os resultados obtidos pelo DRX, onde os mesmos apresentaram espectros semelhantes sem transição de estrutura com o aumento dos dopantes.



**Figura 14**-Espectros Raman para as ferritas ZnGd<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> em função do aumento de concentração de gadolínio.



**Tabela 9-** Modos ativos IV e atribuições das ferritas ZnGdxFe2-xO4 em função do aumento da concentração do lantanídeo.

$X_{Gd}$	Número de onda ( $cm^{-1}$ )				
	$T^1_{2g}$	$E_g$	$T^2_{2g}$	$T^3_{2g}$	$A^1_g$
0,012	231	332	447	610	666
0,025	277	328	453	608	664
0,05	233	320	443	606	667
0,075	225	328	453	579	677
0,1	230	323	442	597	652

## 5.5. Espectroscopia de Impedância

### 5.5.1. Propriedades dielétricas das ferritas à temperatura ambiente

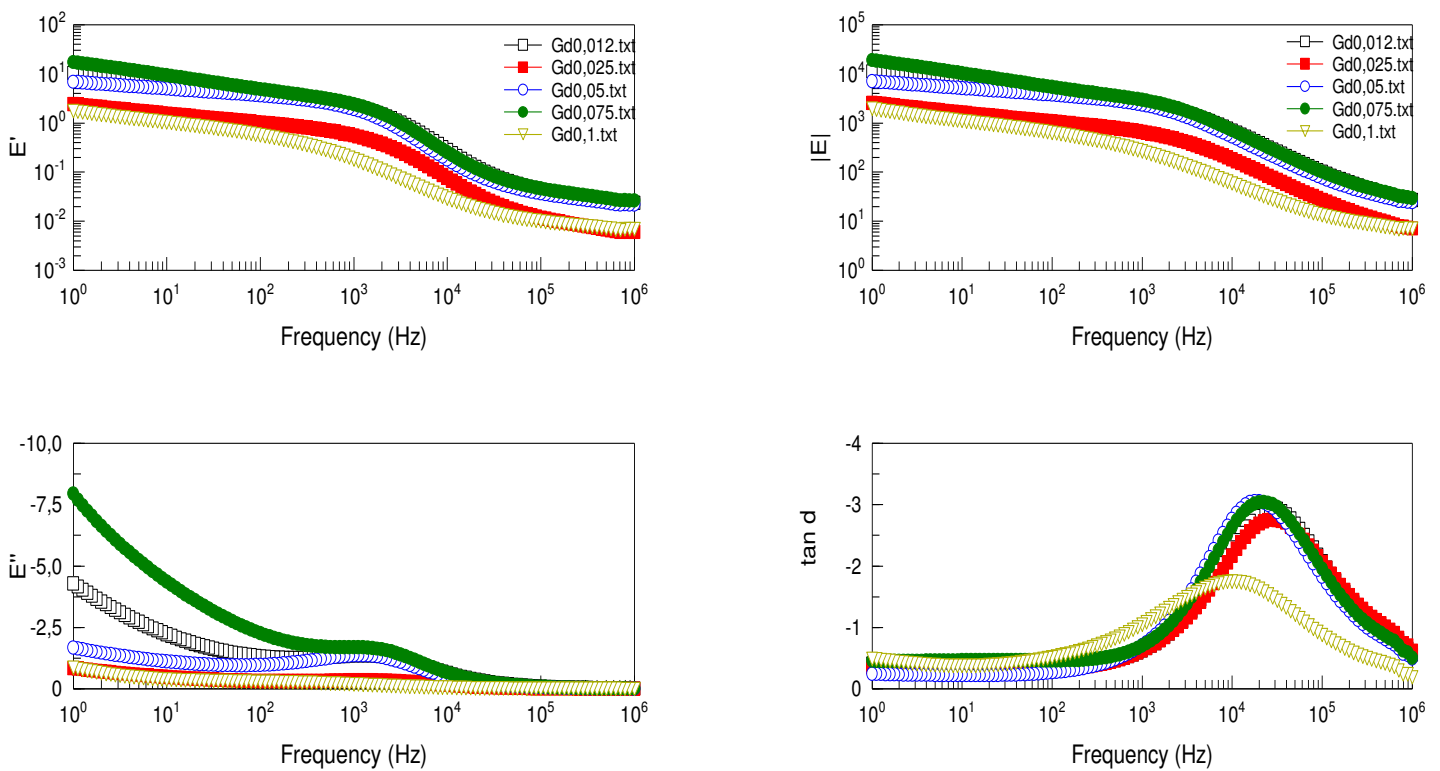
As ferritas sintetizadas com a inserção gradual de gadolínio foram submetidos a estudos dielétricos usando a técnica de espectroscopia de impedância. Os gráficos obtidos com a variação da permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) e tangente de perda dielétrica ( $tg \delta\epsilon$ ) em função da frequência das ferritas de zinco sendo dopadas com Gd são mostradas na figura 15.

Observa-se, em resposta para análise das ferritas substituída por Gadolínio (Fig. 15) que a permissividade dielétrica é maior em baixas frequências, e a medida que a frequência aumenta, ela tende a decrescer. Em relação a concentração do dopante, a permissividade dielétrica diminui para a ferrita com maior concentração como pode ser melhor constatado os valores na tabela 10. Para ZnGd<sub>0,012</sub>Fe<sub>1,988</sub>O<sub>4</sub> a 1kHz a constante da permissividade dielétrica obteve o valor 2168,76, em seguida com o aumento da concentração do dopante para x = 0,025 o valor da constante da permissividade diminuiu para 556,52, a partir daí a mesma começou a aumentar com a inserção de Gd, obtendo valores de 1923,76 e 2415,09 respectivamente. Ou seja, para x = 0,075 a constante da permissividade dielétrica foi maior para todos os materiais estudados, mas logo em seguida para x = 0,1 diminuiu ao mesmo patamar das anteriores atingindo um valor mínimo de 181,88.

A parte imaginária relaciona-se com as perdas e diminui com o aumento da frequência. A baixas frequências esta parte imaginária aumenta com a inserção do dopante,

enquanto que a altas frequências, os valores diminuem (Tabela 10). Em geral, deseja-se uma tangente de perdas baixa na frequência de operação do dispositivo, exceto se o material for empregado em sistemas que exijam aquecimento, como fornos. Então se a frequência de operação desejada estiver na faixa de até  $10^3$ , as ferritas com menores concentrações dos dopantes ( $x = 0,012; 0,025$ ) são as mais indicadas por apresentarem menor  $\text{tg } \delta$ . Já para frequências em torno de 1 MHz a ferrita com maior concentração do dopante ( $x = 0,1$ ) apresentará melhor desempenho.

A ferrita  $\text{ZnGd}_{0,012}\text{Fe}_{1,988}\text{O}_4$  apresentou valores de permissividade dielétrica (4055,19; 2249,33 e 27,75 respectivamente) maiores do que para ferrita  $\text{ZnGd}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  (3613,46; 1894,84 e 24,68 respectivamente) na faixa de frequência de 100 Hz, 1kHz e 1MHz, conforme é mostrado na tabela 10.



**Figura 15**-Permissividade dielétrica parte real ( $\epsilon'_r$ ), parte imaginária ( $\epsilon''_r$ ) e parte imaginária da constante dielétrica que se relaciona com a tangente da perda dielétrica ( $\text{tg } \delta\epsilon$ ) da ferrita  $\text{ZnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ .

**Tabela 10**-Permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ), tangente de perda dielétrica ( $\text{tg } \delta\epsilon$ ) da ferrita  $\text{ZnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,012;0,025;0,05;0,075;0,1$ )

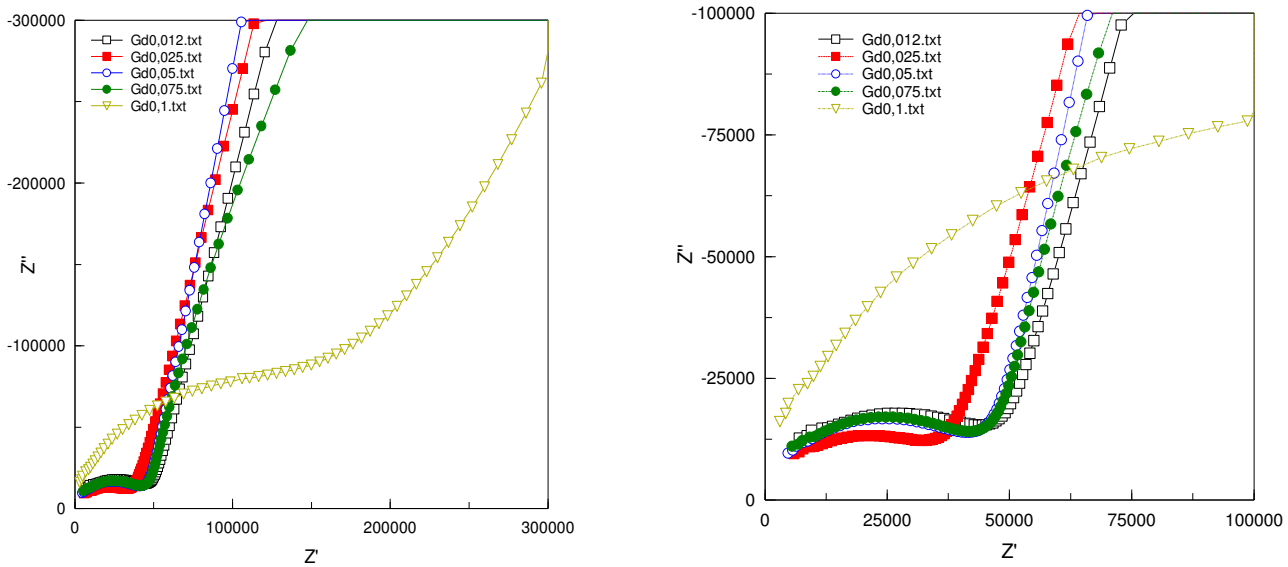
Amostras	100 Hz		1 kHz		1 MHz	
	$\epsilon_r'$	$\text{tg } \delta\epsilon$	$\epsilon_r'$	$\text{tg } \delta\epsilon$	$\epsilon_r'$	$\text{tg } \delta\epsilon$
<b>ZnGd<sub>0,012</sub>Fe<sub>1,988</sub>O<sub>4</sub></b>	3985.45	-0.33	2168.76	-0.63	23.56	-0.56
<b>ZnGd<sub>0,025</sub>Fe<sub>1,975</sub>O<sub>4</sub></b>	1018.70	-0.31	556.52	-0.62	6.03	-0.62
<b>ZnGd<sub>0,05</sub>Fe<sub>1,95</sub>O<sub>4</sub></b>	3636.13	-0.27	1923.76	-0.71	21.75	-0.49
<b>ZnGd<sub>0,075</sub>Fe<sub>1,925</sub>O<sub>4</sub></b>	4899.06	-0.46	2415.09	-0.70	26.32	-0.50
<b>ZnGd<sub>0,1</sub>Fe<sub>1,9</sub>O<sub>4</sub></b>	564.08	-0.51	181.88	-1.04	6.91	-0.19

Assume-se que as ferritas são compostas de grãos separados por uma camada resistiva entre os contornos de grão. Na espectroscopia de Impedância permite-se a separação das contribuições dessas duas regiões. Picos na parte imaginária indicam um processo de *relaxação dielétrica*: uma dissipação de energia que ocorre quando um campo alternado é aplicado e os dipolos elétricos não seguem instantaneamente a oscilação, ocasionando um devassamento (atraso) entre ambos (campo e dipolos). Altos valores de  $Z''$  indicam baixos valores de capacitância ou menor tendência ao armazenamento de energia. A diminuição de  $Z'$  está relacionada com o aumento da frequência e tem como consequência o aumento da condutividade.

Analisando-se, portanto, os dados experimentais contidos no gráfico de Nyquist, pode-se constatar a influência dos efeitos dos grãos e contornos de grãos nas propriedades dielétricas das ferritas  $\text{ZnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ , atribuídos pela presença de dois semicírculos separados no gráfico de  $Z' \times Z''$ , onde o primeiro, a altas frequências, representa o efeito dos grãos, e o segundo, a baixas frequências, representa o efeito dos contornos de grãos (Figs.16). Comportamento este, típico de cerâmicas policristalinas. (MCDONALD; BARSOUKOV,2005).

Observa-se que para menores concentrações de Gd, os dois semicírculos apresentam-se mais definidos, sendo o segundo (de maior frequência) com uma impedância imaginária consideravelmente menor que o primeiro (menor frequência). Contudo, para a ferrita com maior teor de Gd ( $x = 0,1$ ), houve uma diminuição na definição de suas curvas e apresentou

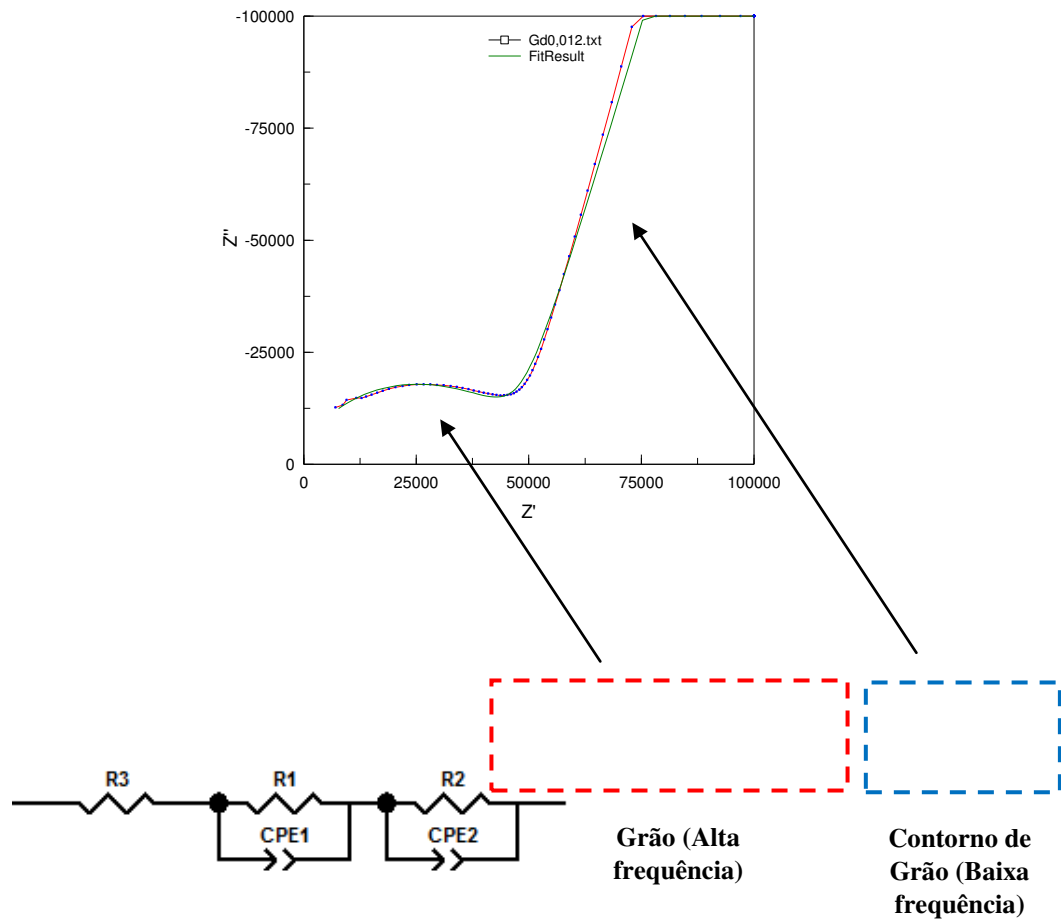
uma impedância maior, consequentemente apresenta condutividade menor devido ao aumento da resistividade, confirmado pelo menor teor de Fe na ferrita.



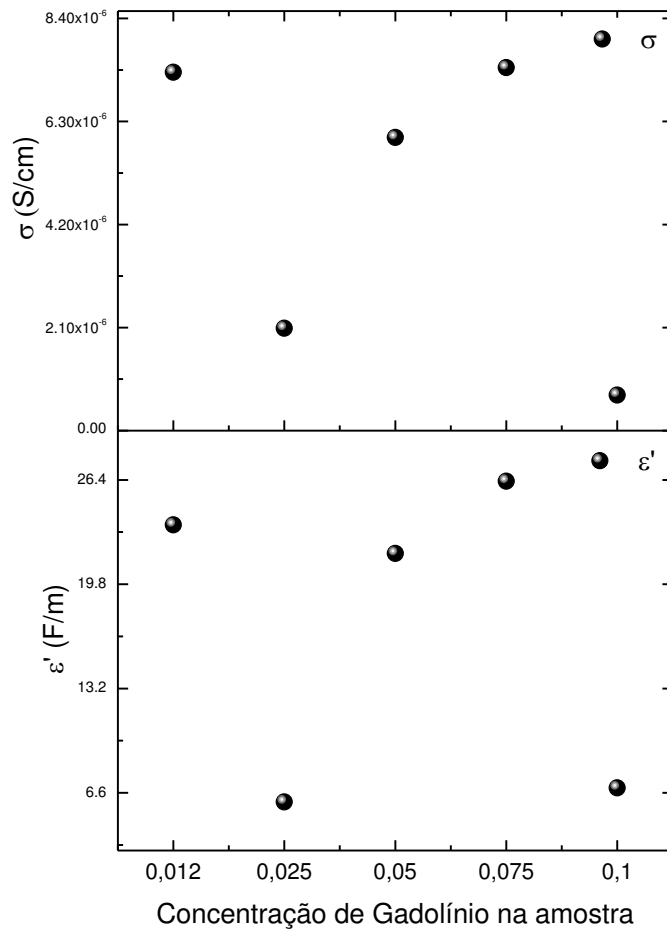
**Figura 16-** Gráfico do plano de impedância completo para as ferritas  $ZnGd_xFe_{2-x}O_4$  e com ampliação para melhor visualização.

As propriedades dielétricas das ferritas em questão podem ser representadas pelo circuito equivalente representado na figura 17. Para melhor entendimento do comportamento elétrico destes materiais, ajustou-se a resposta experimental a partir de um modelo de circuito teórico R-CPE (Elemento de Fase Constante – *CPE Constant Phase Element*) paralelo em série com outro R-CPE, como mostrado. Este substitui o capacitor de um circuito RC, pois é capaz de modelar situações tais como, para sistemas reais, onde muitos fatores influenciam no valor da impedância total. Destaca-se os efeitos de capacitância de dupla camada gerada na interface amostra-eletrodo ou a oxidação do sistema durante o processo de medição que como circunstância, o sistema apresentará uma distribuição de tempos de relaxação relativa aos processos internos. (Fig. 17) (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

**Figura 17**-Circuito equivalente RC. Circuito de ajuste utilizado para simular o comportamento elétrico das amostras.



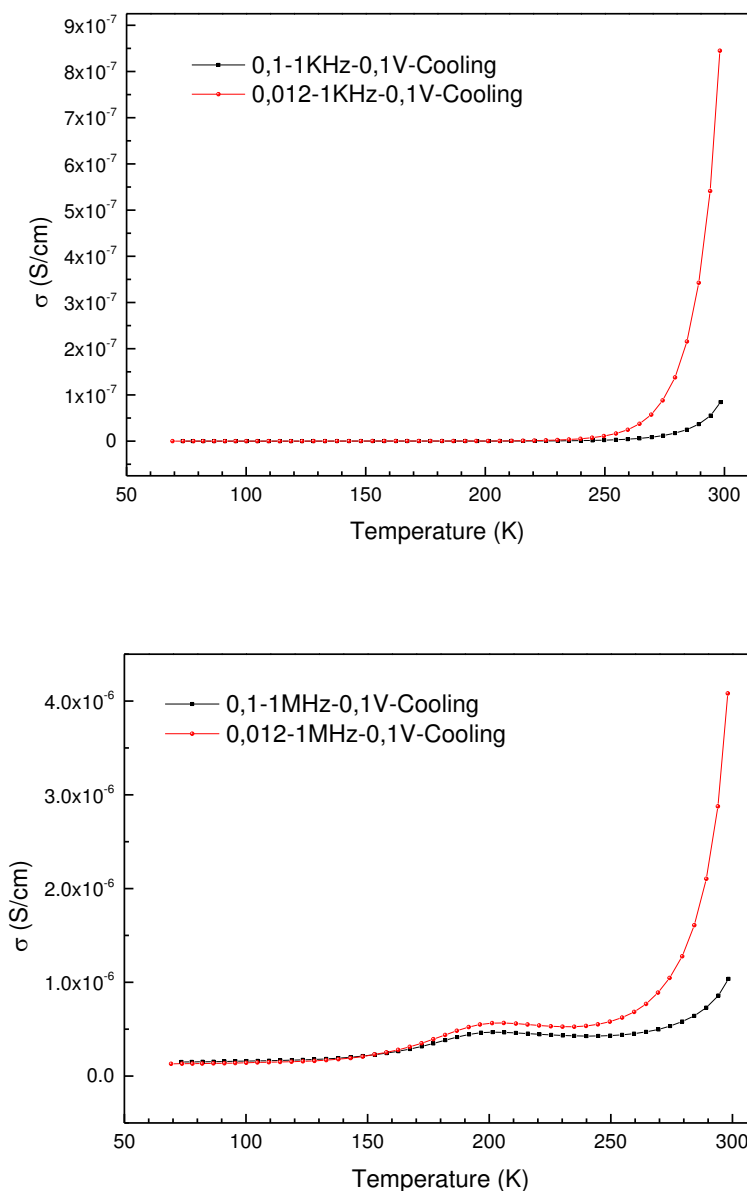
Por fim, outra propriedade obtida pela espectroscopia de impedância foi a condutividade ( $\sigma$ ) elétrica dos materiais. O comportamento da mesma em função da substituição de ferro na amostra (Fig. 18) evidencia que com a diminuição de ferro e aumento da concentração do dopante, há uma diminuição na condutividade das amostras de forma semelhante ao comportamento da permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ). Este comportamento é mostrado abaixo na frequência de 1 MHz.



**Figura 18**-Permissividade dielétrica e condutividade a 1 MHz em função da dopagem de Gadolínio na amostra.

### 5.5.2. Propriedades Dielétricas nas ferritas em função da temperatura

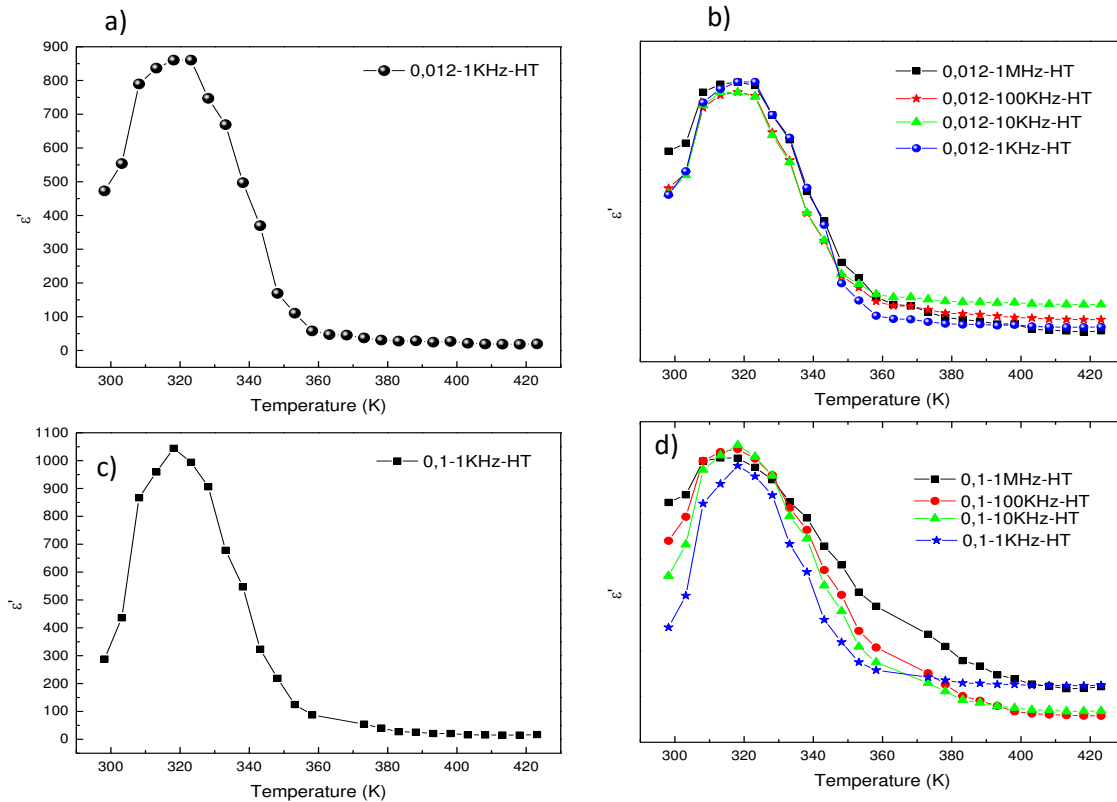
A fim de se avaliar a condutividade das ferritas sob influência do  $Gd^{3+}$ , com variação da temperatura, escolheu-se a ferrita com menor concentração do dopante ( $x = 0,012$ ) e a com a de maior concentração ( $x = 0,1$ ), para as frequências de 1kHz e 1 MHz (Fig. 19).



**Figura 19-** Variação da condutividade para as ferritas  $\text{ZnGd}_{0,012}\text{Fe}_{1,988}\text{O}_4$  e  $\text{ZnGd}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  para as frequências 1 kHz e 1MHz em função da temperatura.

Observa-se que a condutividade elétrica dos materiais avaliados apenas varia em temperaturas superiores a 230 °C e 150 °C, respectivamente em baixas e altas frequências. Ademais, no caso de frequências próximas a 1 MHz e 200 °C, foi observado um leve aumento de condutividade.

O aumento de resistividade induzido pelo aumento da quantidade do dopante pode ser atribuído ao maior peso atômico da terra rara e/ou pelo efeito de contorno de grãos (Araújo e Souza, 2003; BOSSA *et al.*, 2007).

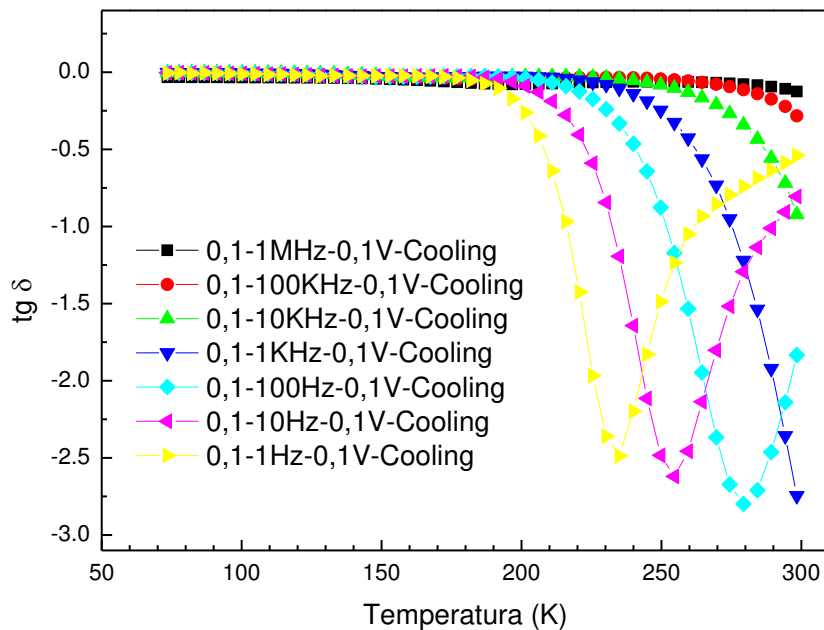
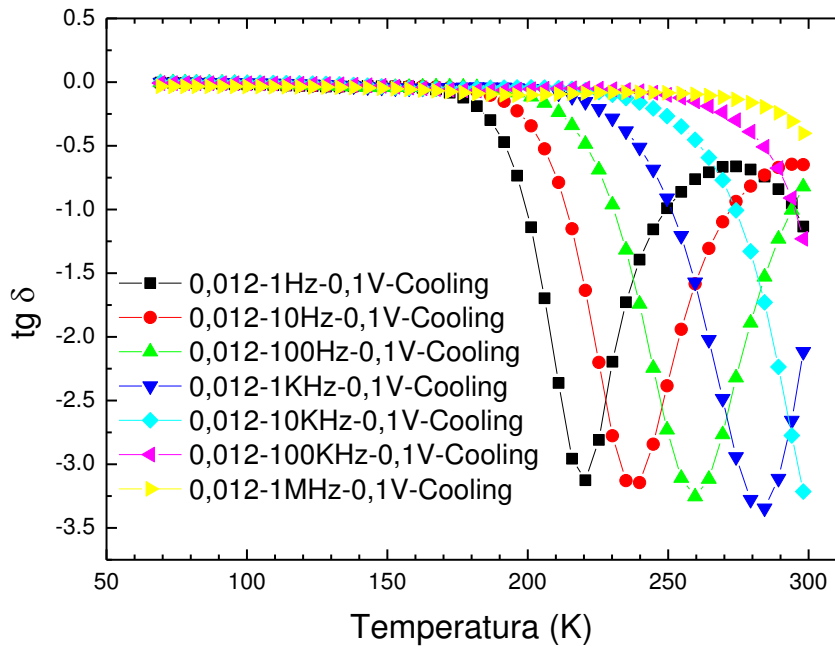


**Figura 20** - (a) Dependência da permissividade dielétrica relativa medida a frequência de 1KHz para a)  $\text{ZnGd}_{0,012}\text{Fe}_{1,988}\text{O}_4$  com a temperatura b)  $\text{ZnGd}_{0,012}\text{Fe}_{1,988}\text{O}_4$  nas frequências 1kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 kHz, 1MHz (c)  $\text{ZnGd}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  a 1kHz e d)  $\text{ZnGd}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  para as demais frequências 1 kHz, 10 kHz e 100 kHz e 1 MHz.

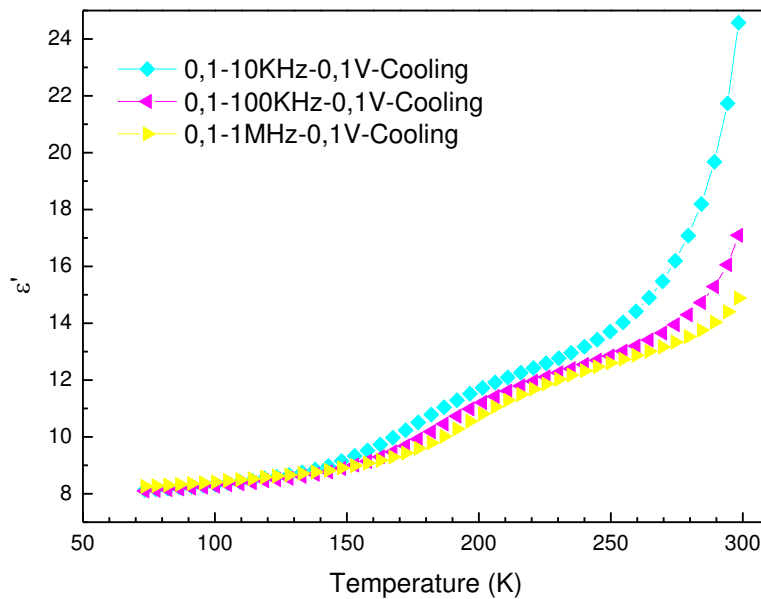
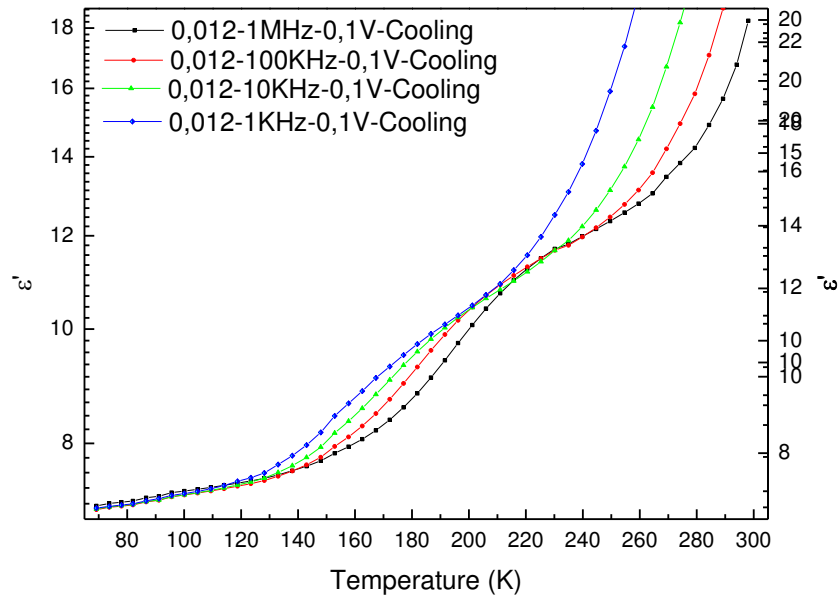
A figura 20 (a – d) a variação de permissividade dielétrica relativa para as frequências 1KHz, 10 KHz, 100 KHz em função da temperatura. Observa-se que a permissividade elétrica demonstra um pico de inflexão máximo em aproximadamente 320 K, indicando uma possível transição ferroelétrica-paraelétrica. Evidencia-se que para a ferrita com a menor concentração do dopante a frequência de 1KHz, essa transição é um pouco difusa, ou seja, o pico dielétrico é mais largo, o que sugere a existência de não apenas uma temperatura, mas de uma região de temperaturas de Curie. Por outro lado, para  $\text{ZnGd}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ , a permissividade dielétrica relativa na transição aumenta quando o valor de x aumenta (Fig. 20, b), tornando-se uma transição menos difusa.



A influência da variação de baixas temperaturas sobre  $\text{tg } \delta$  e permissividade dielétrica real é mostrado nas Fig. 21 e 22, para diferentes frequências.



**Figura 21-** Dependência da  $\text{tg } \delta$  com a temperatura com diferentes frequências para as ferritas  $\text{ZnGd}_{0,012}\text{Fe}_{1,988}\text{O}_4$  e  $\text{ZnGd}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ .



**Figura 22-** Dependência com temperatura da permissividade dielétrica real para  $\text{ZnGd}_{0,012}\text{Fe}_{1,988}\text{O}_4$  e  $\text{ZnGd}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  a diferentes frequências.

Observa-se que a inserção de gadolínio aumentou em 10 K a transição da ferrita e para  $\text{ZnGd}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  a permissividade dielétrica diminuiu com o aumento da frequência; ou

seja, os materiais apresentaram um caráter relaxor. Vale lembrar que nos materiais relaxores é observado uma grande dependência do caráter dielétrico com a frequência, onde o máximo difuso da permissividade não corresponde a uma transição de fase estrutural, mas representa um fenômeno de relaxação dielétrica (LIMA, 2008).

## 6. CONCLUSÕES:

- As características estruturais indicaram que o Método Hidrotermal assistido por micro-ondas foi capaz de gerar estruturas espinélios bem definidas, em baixo custo e tempo operacional;
- Por meio da fluorescência de raios-X verificou-se a formação das ferritas com a estequiométrica aproximada a teórica pela reação hidrotermal por micro-ondas, onde sugere-se que o método seja eficiente para a formação de espinélios ternários.
- Os ensaios de DRX apresentaram características de uma ferrita do tipo nanométrica, devido a características de picos curtos e pontiagudos com bases achatadas e o de maior intensidade (311).
- Os parâmetros estruturais indicam, portanto, que as ferritas cristalizam na estrutura cúbica com grupo espacial  $Fd3m$ . Os dados indicam que as ferritas possuem a estrutura do espinélio tipo normal, ou seja, os íons metálicos trivalentes  $Gd^{3+}$  ocupam posições octaédricas substituindo o  $Fe^{3+}$ , e o Zinco ocupa sozinho as posições tetraédricas.
- Os valores dos parâmetros de célula (a) mostram um leve acréscimo com o aumento de  $Gd^{3+}$  nas ferritas
- A densidade de raios x (teórica) para as ferritas variando em função da composição aumentam com o aumento da inserção de terras raras.
- Os tamanhos médios dos cristalitos obtidos pelo Refinamento Rietveld para as ferritas em função do aumento da concentração do lantanídeo nas ferritas variaram na faixa de 3,010 – 5,042 nm.

- De acordo com os espectros FTIR, modos vibracionais das ligações características de um espinélio, metal oxigênio (M-O) em seus respectivos sítios, tetraédricos e octaédricos foram observadas.
- A espectroscopia Raman mostrou os cinco modos ativos para os espinélios em função do tempo de irradiação e composição, previstos pelo estudo da teoria do grupo.
- A permissividade dielétrica diminuiu com o aumento da frequência e o teor de Gd. Os valores de tangente de perda tendem a aumentar com a inserção do íon  $TR^{3+}$  a baixas frequências, e a altas frequências tendem a diminuir. A condutividade diminuiu comparado a ferrita com menor concentração do dopante com as de maiores concentrações.
- A priori os materiais cerâmicos apresentam transição ferroelétrica e comportamento ferroelétricos relaxores. Como perspectiva e alternativa para futuras pesquisas, sugere-se a confirmação destes resultados a realização de medidas de ciclo de histerese para confirmar a ferroeletricidade do material.

## 7. REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. *Química e tecnologia das terras raras*. Rio de Janeiro, R.J.: 1994. CETEM/CNPq - Série tecnologia Mineral n- 66.

AMIN, R. E. NEWHAN, L. E. CROSS, S. NOMURA and D. E. Cox; *J. Solid State Chem.* 35 (1992)

AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. **Magnetic and structural properties of RE doped Co ferrite (RE=Nd, Eu, and Gd) nano-particles synthesized by co-precipitation**. *J. Magn. Mater.* 345 (2013) 18-23.

ARANTES, F. R. **Estudo do comportamento magnético de nanopartículas de magnetita e nanofios de níquel diluídos em cristais líquidos liotrópicos**. Dissertação. (Mestrado em Física dos Materiais e Mecânica). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ARAÚJO, H. E.; SOUZA, D. P. F. Condutividade elétrica de  $\text{CeO}_2 - 10 \text{ mol\% GdO}_3 - x \text{ mol\% Sm}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). *Cerâmicas*, 59 (2013) 235-241.

ARSHAK, K., GAIDAN, I., MOORE, E. G., CUNIFFE, C. The effect of the addition of carbon black and the increase in film thickness on the sensing layers of  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  in polymer thick film gas sensors. *Superlattices and Microstructures*, 42, 2007, 348 – 356.

ATI, A. A.; OTHAMAN, Z.; SAMAVATI, A. Influence of cobalt on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, v. 1052, p. 177–182, 2013.

AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J. **The Powder Method in X-Ray Crystallography**. London: McGraw-Hill, 1958.

BARBOSA, M. T. **Superparamagnetismo em jacobsitas sintéticas**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

BARSOUKOV, E. and MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy Theory**, Experiment and Applications. John Wiley & Sons, 2005.

BIONDO, V. **Caracterização estrutural e magnética do Sistema Fex (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 1-x submetido à moagem de alta energia**. 2005. 128 p. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá.

BOSSA, T. H.S.; MORA, D. N.; BUCHNER, S.; CROVACE, M. C.; SOARES, P. C. Jr.; LEPIENSKI, C. M. **Estudo da condutividade elétrica de vidros de isoladores de linhas de transmissão HVDC dopados**. Public Vidros. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2007.

BROWN, e.G.; SHERRINGTON, E.G. **Solvent extraction used m industrial separation of rare earths**. /. Chem. Tech. BiotechnoL, v.29, p. 193-209, 1979.

BUCHANAN, R. C. **Ceramic Materials for Electronics: processing, properties and applications**. 2ed. Ver. Expand. Unites States of American: Marcel Dekker INC., 532 P. 1991  
BUSCHOW, K. H. J. **New Developments in hard magnetic materials**. **Reports of Progress in Physics**. V. 54, p. 1123-1213, 1990.

CALLISTER Jr., W.D., **Ciência e Engenharia dos Materiais, uma Introdução**, 7<sup>a</sup> Edição. John Wiley & Sons, Ed. Guanabara, 2008.

CHANDRASEKARAN, G. S., MANIVANNANE, K. J. **Mater. Sci.: Mater. Electron.** 15, 15 (2004)

CHU, X., JIANG, D., ZHENG, C. **The gas-sensing properties of thick film sensors based on nano-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by hydrothermal method**. **Materials Science and Engineering B**, 129, 2006, 150 – 153.

COSTA, A. C. F. M., VIEIRA, D. A., LULA, R. T., BARROS, B. B., GAMA, L., SANTOS, P. T. A., JESUS, A. A., ANDRADE, H. M. C. **Catalisadores ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Preparados por Reação de Combustão para Reação de Deslocamento do Gás de Vapor D'água (WGSR)**. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1, 2 (2006) 01-08.

COSTA, G. C. C.; *Síntese, caracterização estrutural, termoquímica elétrica de materiais cerâmicos para célula a combustível de oxido solido* Tese. Departamento de Tecnologia Nuclear de Materiais. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. Universidade de São Paulo, 8p, SP, 2010;

COSTA, M. M. *et al.* Impedance and modulus studies of magnetic ceramic oxide Ba<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> (Co<sub>2</sub>Y) doped with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 110, 034107, 2011.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. Edicion Revolucionaria, Havana: University of Notre Dame, 1967. 514 p.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2. ed. New Jersey: Wiley, 2009.

DELIGOZ, H., BAYKAL, A., TOPRAK, M. S., TANRIVERDI, E. E., DURMUS, Z., SOZERI, H. Synthesis, structural, magnetic and electrical properties of Co<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0,0, 0,2) nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, 48, 2013, 646–654.

D. Georgiana, P. Gloria, C. Bertrand, N. Valentin; C. Ovidium Florin, G. Silviu; F. Christian. Rare earth doped cobalt ferrite thin films deposited by PLD. **Appl Phys A** 110 (2013) 915-922

DIXIT, G.; SINGH, J. P.; SRIVASTAVA, R. C.; AGRAWAL, H. M. Study of 200 MeV Ag<sup>15+</sup> ion induced amorphisation in nickel ferrite thin films. **Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B**, v. 269, n. 2, p. 133–139, 2011.

DUMITRESCU, A. M.; LISA, G.; IORDAN, A. R.; TUDORACHE, F.; PETRILA, I.; BORHAN, A. I. Ni ferrite highly organized as humidity sensors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 156, p. 170–179, 2015.

FARAZ, A., *et al.*; Structural and electrical properties of magnetic ceramics of Co<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanoferritas. **Advances in Applied Ceramics**, 111(4), 2012, 228 - 236.



FILHO, A. C. G., “**Estudo da estrutura e propriedades magnéticas e elétricas de ferritas de Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> dopadas com Nd<sup>3+</sup>**”. Paraíba, 2014. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal da Paraíba.

FRITSCH, D., EDERER, C.; Effect of epitaxial strain on the cation distribution in spinel ferrites CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: A density functional theory study. *Applied Physics Letter*, 99(8), 2011, 81916.

GECHNEIDER Jr., K.A. Rare Earth speciality inorganic chemical. In: SYMPOSIUM ON SPECIALITY INORGANIC CHEMICAL, 1980, Salford. Proceedings.. London: **The Royal Society of Chemistry**, 1980. P. 403-443.

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

GOLDMAN, A **Modern Ferrite Technology**. 2° ed. United States of American, Springer: 438 p. 2006

GOMES J. A., *et al.*; ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for ferrofluids: A combined XANES and XRD study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 2011, 1203 – 1206.

GUL, I. H., *et al.*; Optical, magnetic and electrical investigation of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation route. *Journal of Alloys and Compounds*, 507 (1), 2010, 201 - 206.

HOSSEINI, S. M. Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxide. *physica status solidi (b)*, 245 (12), 2008, 2800 - 2807.

J.R. Macdonald, E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, Second edition, Wiley–Interscience, 2005.

JIANG, J. Z., GOYA, G. F., RECHENBERG, H. R. Magnetic properties of nanostructured  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11, 1999, 4063–4078.

JOSEPH, J.; TANGSALI, R. B.; PILLAI, V. P. M.; CHOUDHARY, R. J.; PHASE, D. M.; GANESHAN, V. Structure and magnetic properties of highly textured nanocrystalline Mn–Zn ferrite thin film. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, v. 456, p. 293–297, 2015.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Tradução de Adir M. Luiz, M. 5 ed. Rio de Janeiro: Gráfica Editora Primor S.A., 1978. 572 P.

KRUMHOLTZ, P., BRIL, K., BRIL, S., BEHMOIRAS, J., GOTTDENKER, F., LIMA, F.W. **Brazilian practice in the separation of rare earths**. In: UNITED NATIONS INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 2, 1958. Geneva: United Nations, v.28.p.184-195.

KUMAR, K. S. A.; BHOWMIK, R. N. Micro-structural characterization and magnetic study of  $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  ferrite synthesized through coprecipitation route at different pH values. *Materials Chemistry and Physics*, v. 146, p. 159–169, 2014.

LAZAREVIC, Z. Z.; JOVALEKIC, C.; SEKULIC, D. L.; MILUTINOVIC, A.; SEBASTIAN, B.; SLANKAMENAC, M. Structural , electrical and dielectric properties of spinel nickel ferrite prepared by soft mechanochemical synthesis. *Materials Research Bulletin*, v. 48, p. 4368–4378, 2013.

LIMA, E. C., **Propriedades dielétricas de cerâmicas relaxoras**. PMN, Ilha Solteira. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

LIMA, ULISANDRA R. **Otimização de síntese de ferrita de NiZn dopada com Cobre e Cobalto**. Tese (Doutorado em Química) – UFRN, Natal, 2011.

LINES, M.E.; GLASS, A.M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford: Clarendon Press, 317 p.

LUNGU, A.; MALAESCU, I.; MARIN, C. N.; VLAZAN, P.; SFIRLOAGA, P. The electrical properties of manganese ferrite powders prepared by two different methods. **Physica B: Condensed Matter**, v. 462, p. 80–85, 2015.

MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy**: emphasizing solid materials and systems. United States of America: John Wiley, 346 p., 1987.

MAENSIRI, S., MASINGBOON, C., BOONCHOM, B., SERAPHIN, S. A simple route to synthesize nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using egg white, *Scripta Materialia*, 56, 2007, 797–800.

MAESTRO, P.; HUGUENIN, D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 225, n. 1-2, p. 520-528, July 1995.

MARTINS, N. **Novos materiais com propriedades magnéticas**. Dissertação. Departamento de Física. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2008.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 111-117, Feb. 2005.

M.H. Mahmoud, M.I. Abd-Elrahman. Infrared investigations of Cu-Zn ferrite substituted with rare earth ions. **Materials Letters** 73 (2012) 226–228

MILLER, J. S., DRILLON, M. **Magnetism: molecules to materials IV**. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2002.

MILLER, U. **Inorganic structural chemistry**. 2. ed. 2006.

MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES; E.Y. Mmagawa; T. Kaneko; K. Yamaguchi. **Methods of separating yttrium ions**. US Pat. 4,104,538. May 6, 1989.

MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides**. New York, N.Y.: Pergamon, 1975.

MOLITON, A. Applied Electromagnetism and Materials. Springer Science, 2007.

MOULSON, A. J.; HERBERTH, J. M. **Electroceramics: materials, properties, applications**. 2 ed. England: John Wiley & Sons, 557 p., 2003.

N. Sharma; P. Aghamkar; S. Kumar; M. Bansal; Anju, R.P Tondon. Study of structural and magnetic properties of Nd doped zinc ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 369 (2014) 162-167

NAIK S. R., SALKER A. V., Change in the magnetostructural properties of rare earth doped cobalto ferrites relative to the magnetic anisotropy. **Journal of Materials Chemistry** 22 (2012) 2740-2750.

NAKAGOMI, F., *et al.*; Influence of the Mg-content on the cation distribution in cubic  $Mg_xFe_{3-x}O_4$  nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, 182(9), 2009, 2423 – 2429

NIE, Y.; HE, H. H.; FENG, Z.K.;ZHANG, X.C.; CHENG, X.M. Microwave Characterization of (Co, Zn)<sub>2</sub>W Barium Hexagonal Ferrite Particles. **Journal of Magnetism and Materials Magnetics**. V. 303, n. 2, p. 423-427, 2006.

NIE, J.; LI, H.; FENG, Z.; HE, H. The effect of nano-SiO<sub>3</sub> on the magnetic properties of low power loss manganese-zinc ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 265, n 2, p. 172-175, 2003.

NIKUMBH, A. K.; PAWAR, R. A.; NIGHOT D. V.; GUGALE, G. S; SANGALE, M. D; KHANVILKAR, M. B; NAGAWADE, A. V. Structural, eletrical, magnetic and dielectric properties of rare-earth substituted cobalto ferrites nanoparticles synthesized by the co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 355 (2014) 201-209

NUNES, L. M., **Efeito da densidade dos contornos de grãos nas propriedades e anomalias dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO<sub>3</sub>**. São Carlos. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo.

PADILHA, A. F. **Propriedades Elétricas**. In: Materiais de Engenharia: microestruturas e propriedades. Capítulo 16, p. 271-288, Curitiba: Hemus S/A, 2000.

PANG, X.; LI, D.; PENG, A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. **Environmental Science and Pollution Research International**, Bethesda, v. 9, n 2, p. 143-148, Jan. 2002.

PARDAVI, M. H. Microwave Applications of Soft Ferrites. **Journal of magnetism and Magnetic Materials**. V. 215-216, p. 171-183, 2000.

PEREIRA, F. M. M., **Estudo das propriedades dielétricas e magnéticas da hexaferrita tipo M ( $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ ) para uso em dispositivos eletrônicos**. Fortaleza. 2009. 128 f. Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica). Universidade Federal do Ceará.

PERREUX, L.; LOUPY, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic considerations.

PONHAN, W., MAENSIRI, S. Fabrication and magnetic properties of electrospun copper ferrite ( $CuFe_2O_4$ ) nanofibers. **Solid State Sciences**, 11, 2009, p. 479–484.

PULLAR, R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 7, p. 1191–1334, 2012.

RANA, S., PHILIP, J., RAJ, B. Micelle based synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its characterization using Fourier Transform Infrared Transmission Spectrometry and Thermogravimetry. **Materials Chemistry and Physics**, 124, 2010, p. 264–269.

RAUT, A. V; BARKULE, R. S.; SHENGULE, D. R.; JADHAV, K. M. Synthesis, structural investigation and magnetic properties of  $Zn^{2+}$  substituted cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol – gel auto-combustion technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 358-359, p. 87–92, 2014.

REDDY, M.L.P.; PRASADA RAO, T.; DAMODARAN, A.D. **Liquid-Liquid extraction processes for the separation of rare earths**. Miner. Process. Extr. Metall., v.2, p.91-113, 1995.

REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 2, Livraria ed.São Paulo: 2004.

RIBEIRO, V. A. S.; *Propriedades magnéticas das ferritas de  $MgGa_{(2-x)}Fe_xO_4$* . Dissertação. Departamento de engenharia de materiais - Instituto de Ciências Universidade Federal de Itajubá, 45-47p, MG, 2005.

RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W. Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy. New York, N.Y.: Elsevier, 1979. v.2. p.386-420.

ROSE, M. R.; SHEPARD, L.A.; WULFF, J. **Electronic Properties**. New York: John Wiley & Sons, v. 4, p. 1-41 e 73-109, 1980.

SANTOS, P. C. L.; *Propriedades magnéticas do modelo de Hubbard com saltos eletrônicos de longo alcance*. Dissertação. Departamento de Física - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2004.

SCHMIDT, W. **Materiais Elétricos: isolantes e magnéticos**, São Paulo: Editora Edgard Blucher. V. 2, 136 p., 1979.

SEGATTO, B. R.; *Magnetismo de ferritas nanoestruturas preparadas por mecanossíntese e sol-gel Protéico*. Tese. Departamento de Física - Universidade Federal do Espírito, Vitória, 9p, ES, 2011

SERRA, O. A. Rare earths: Brazil x China. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 811-812, May 2011.

SHANNON, R.D. **Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides**. Acta Cryst., v.a32, p.751-767, 1976.

SHARIFI, I., SHOKROLLAHI, H., DOROODMAND, M. M., SAFI, R. Magnetic and structural studies on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 2012, 1854–1861.

SHERRINGTON, E.G. **Commercial processes for rare earths and thorium**. In: LO, T.C.; BAIRD, M.H.I.; HANSON, C. (Eds.) Handbook of solvent extraction. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1983. p.717-723.

SILVEIRA, C. A.; *Desenvolvimento de compósito ternário como atuador o-eleto-mecânico para aplicações biomédicas*. Dissertação - Departamento de engenharia materiais a, Universidade Federal de Itajubá, MG, 2010.

SIMÕES, T. A., **Evolução estrutural de ligas Fe-Si processadas através de moagem de alta energia**. João Pessoa. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal da Paraíba.

SINGH, J. P., PAYAL, R. S., SRIVASTAVA, R. C., AGRAWAL, H. M., CHAND, P., TRIPATHI, A., TRIPATHI, R. P. Effect of thermal treatment on the magnetic properties of nanostructured zinc ferrite. *Journal of Physics: Conference Series*, 217, 2010, 1 – 5.

SMIT, J.; WIJN, H. P. J. **Ferrites**. 1. ed. Eindhoven: 1959.

SMUC, N. R. et al. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kocani Field, Republic of Macedonia. **Geoderma**, Amsterdam, v. 183-184, p. 1-11, Aug. 2012.

SOTTOMAIOR, J. C. S.; SANTOS, L. F. **Cerâmica Magnética: ferritas e ferrimagnetismo**, p. 1-4, 2004

SPALDIN, N. **Magnetic Materials: Fundamentals and applications**. 2010.

SPEEDING, F.H.; DAANE, A.H. (Eds.) *The rare earths*. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1961.

SUNDARAM, C. V. **Chemistry and metallurgy of rare earth metal extraction and applications.** *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v.40, n.6, p.457-477, 1987.

TORQUATO, R. A.; PORTELA, F. A.; GAMA, L.; CORNEJO, D. R.; REZENDE, S. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Avaliação da microestrutura e das propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre. *Cerâmica*, v. 54, n. 329, p. 55–62, 2008.

VAITHYANATHAN, V.; UGENDAR, K.; CHELVANE, J. A.; BHARATHI, K. K.; INBANATHAN, S. S. R. Structural and magnetic properties of Sn and Ti doped Co ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 382, p. 88–92, 2015.

VALENZUELA, R. **Magnetic Ceramic.** 1 ed. Great Britain: Cambridge University Press, 312 p. 1994

VERMA, K. C., SINGH, V. P., RAM, M., SHAH, J., KOTNALA, R. K. Structural, microstructural and magnetic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoferrite thin films. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 323, 2011, 3271-3275.

VIJAYAN, S.; MELNYK, A.J.; SING, R.D.; NUTTALL, K. **Rare earths, their mining, processing and growing industrial usage.** Miru Eng., n.l, p.13-18, 1989.

WAHBA, A. M.; MOHAMED, M. B. Structural, magnetic, and dielectric properties of nanocrystalline Cr-substituted Co<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite. *Ceramics International*, v. 40, p. 6127–6135, 2014.

WEST, A. R. **Solid State Chemistry and its applications.** 2. ed. 2014.

XAVIER, C. S.; *Pigmentos nanométricos, constituídos por ferritas, obtidos pelo método dos precursores poliméricos.* Dissertação. Departamento de Química- Universidade Federal da Paraíba, 17p, João Pessoa, 2006.

XU, Y. **Ferroelectric materials and their applications.** New York: Elsevier Science Publishers, 1991. 391 p.



YOON, H., LEE, J. S., MIN, J. H., WU, J. H., KIM, Y. K. Synthesis, microstructure, and magnetic properties of monosized  $Mn_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$  ferrite nanocrystals, *Nanoscale Research Letters*, 8, 2013, 530.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. United States of American: Oxford University Press/IUCr, Oxford, 298 p. 1996.

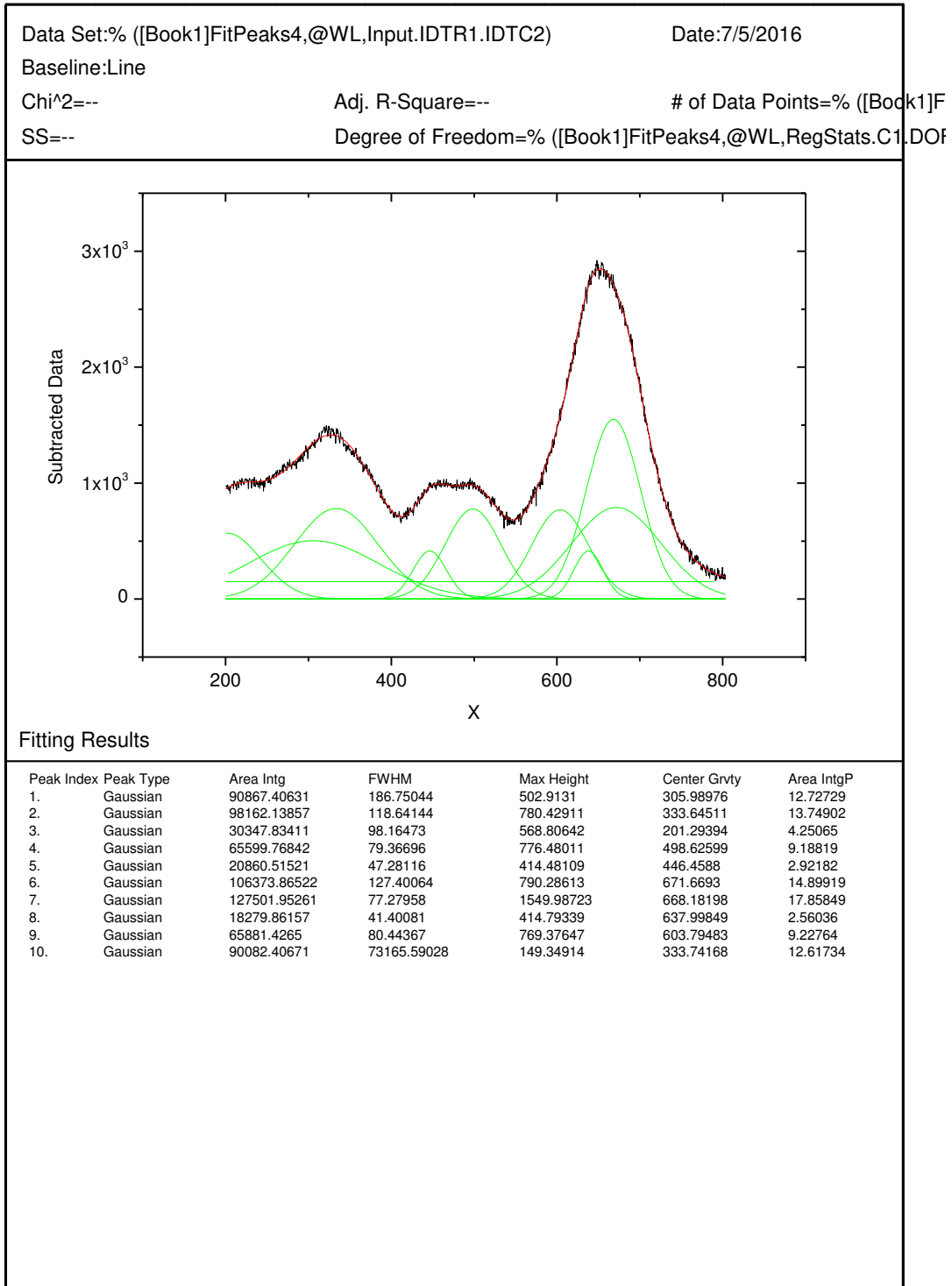
ZHANG, G., LI, C., CHENG, F., CHEN, J.  $ZnFe_2O_4$  tubes: Synthesis and application to gas sensors with sensitivity and low-energy consumption. *Sensors and Actuators B*, 2007, 403 – 410.

# **ANEXOS**

**Anexo 1:** Curvas de deconvolução dos espectros Raman em função da dopagem de Gadolínio na ferrita de Zinco.

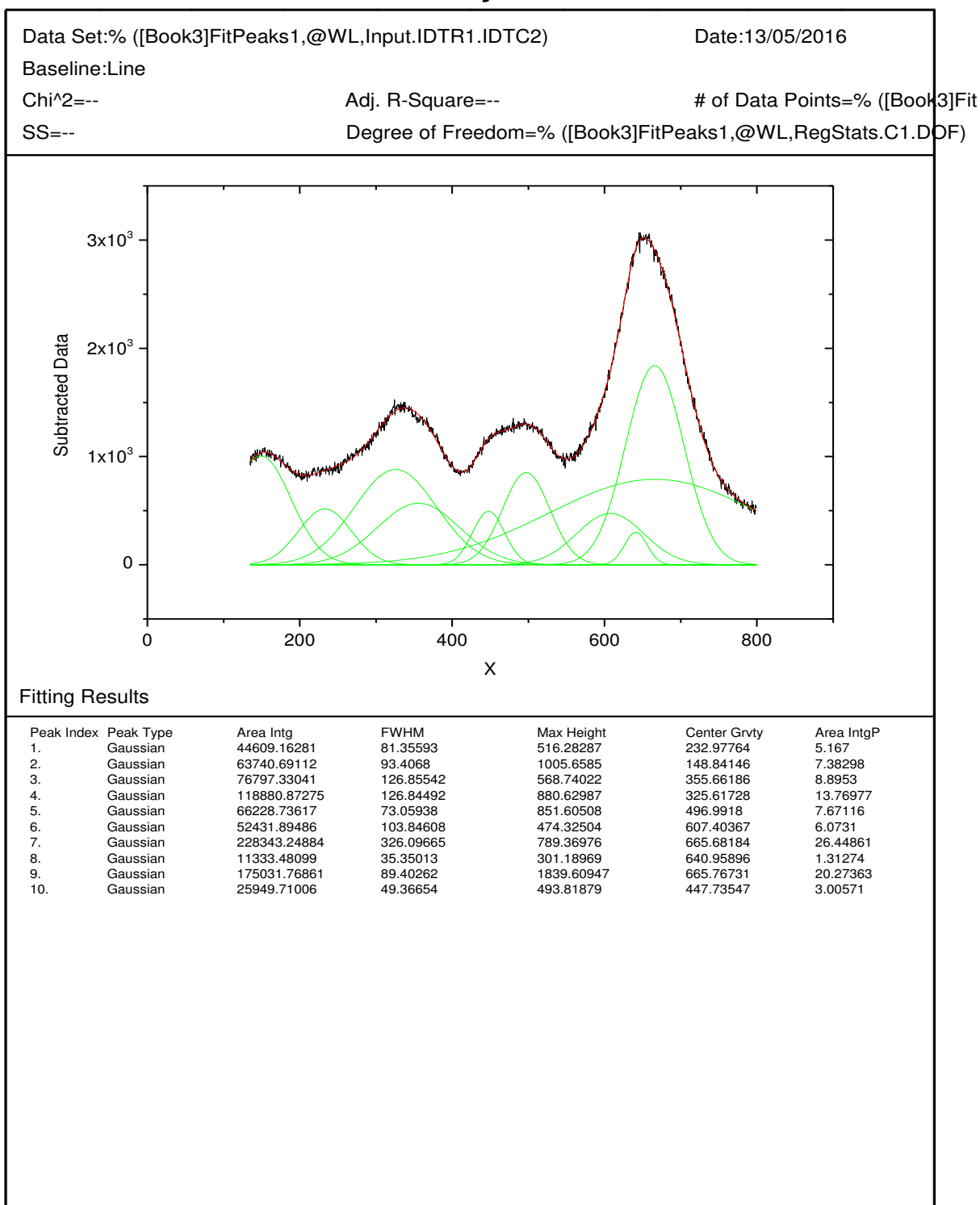
ZnGd<sub>0,012</sub>Fe<sub>1,988</sub>O<sub>4</sub>:

**Peak Analysis**



ZnGd<sub>0,025</sub>Fe<sub>1,975</sub>O<sub>4</sub>:

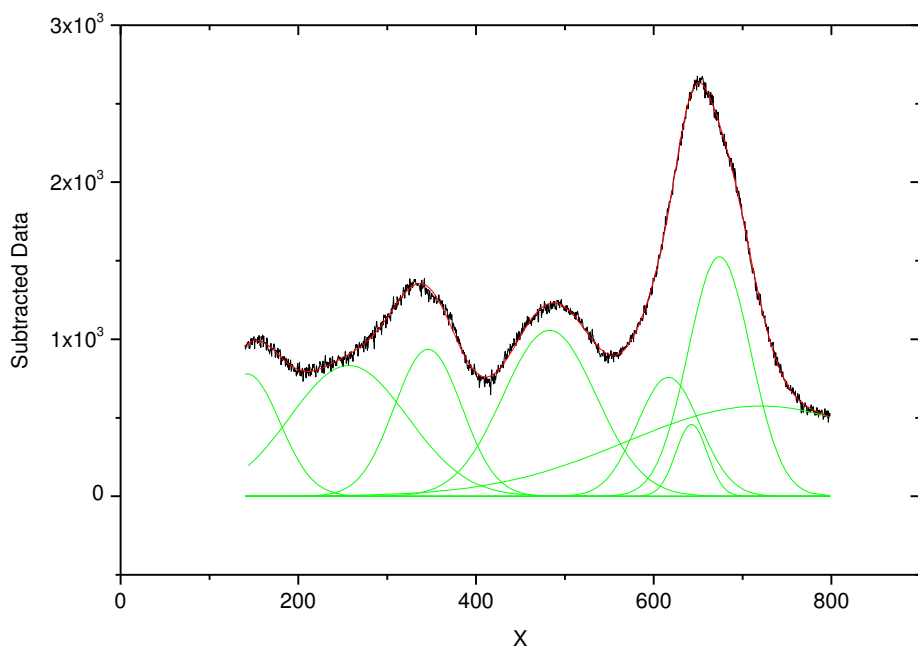
### Peak Analysis



ZnGd<sub>0,05</sub>Fe<sub>1,95</sub>O<sub>4</sub>:

## Peak Analysis

Data Set: % ([Book4]FitPeaks1,@WL,Input.IDTR1.IDTC2) Date: 13/05/2016  
 Baseline: Line  
 Chi^2=-- Adj. R-Square=-- # of Data Points=% ([Book4]Fit  
 SS=-- Degree of Freedom=% ([Book4]FitPeaks1,@WL,RegStats.C1.DOF)



### Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	Gaussian	37613.74204	86.1643	778.56741	142.6491	4.86981
2.	Gaussian	132786.4782	155.98355	832.36642	256.78074	17.19171
3.	Gaussian	89462.16724	89.8068	935.8322	346.03923	11.58256
4.	Gaussian	138954.30234	123.52884	1056.74797	482.81868	17.99026
5.	Gaussian	67017.04707	83.13774	757.27724	616.48226	8.67662
6.	Gaussian	134639.75833	82.93963	1525.34244	673.9105	17.43166
7.	Gaussian	20274.56263	41.66786	457.10725	642.44758	2.62492
8.	Gaussian	151638.43296	355.41766	574.70171	720.41516	19.63246

## Peak Analysis

Data Set: % ([Book1]FitPeaks2,@WL,Input.IDTR1.IDTC2)

Date: 7/5/2016

Baseline: Line

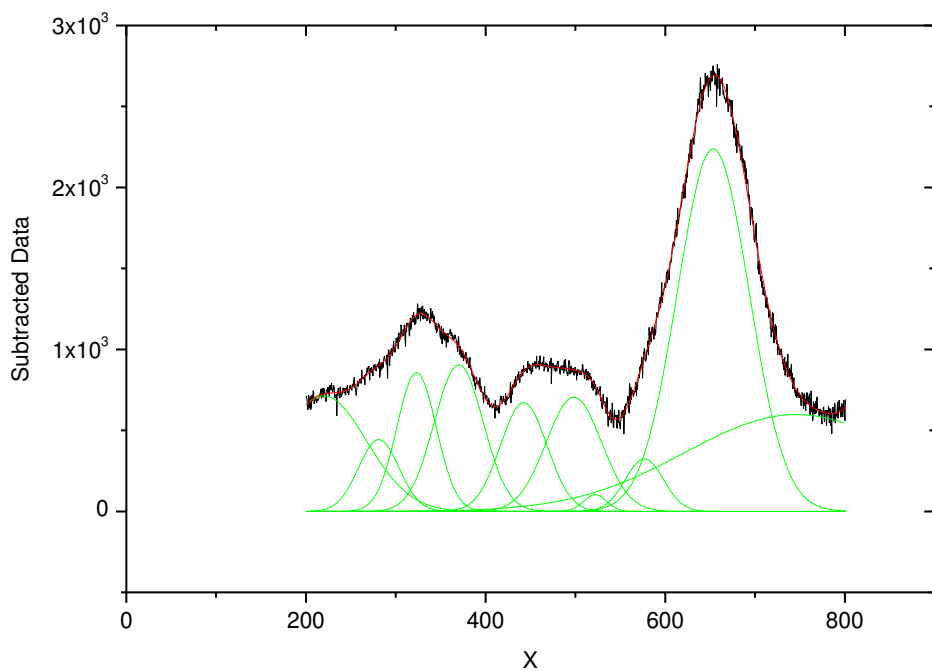
Chi^2=---

Adj. R-Square=---

# of Data Points= % ([Book1]F

SS=---

Degree of Freedom= % ([Book1]FitPeaks2,@WL,RegStats.C1.DOf

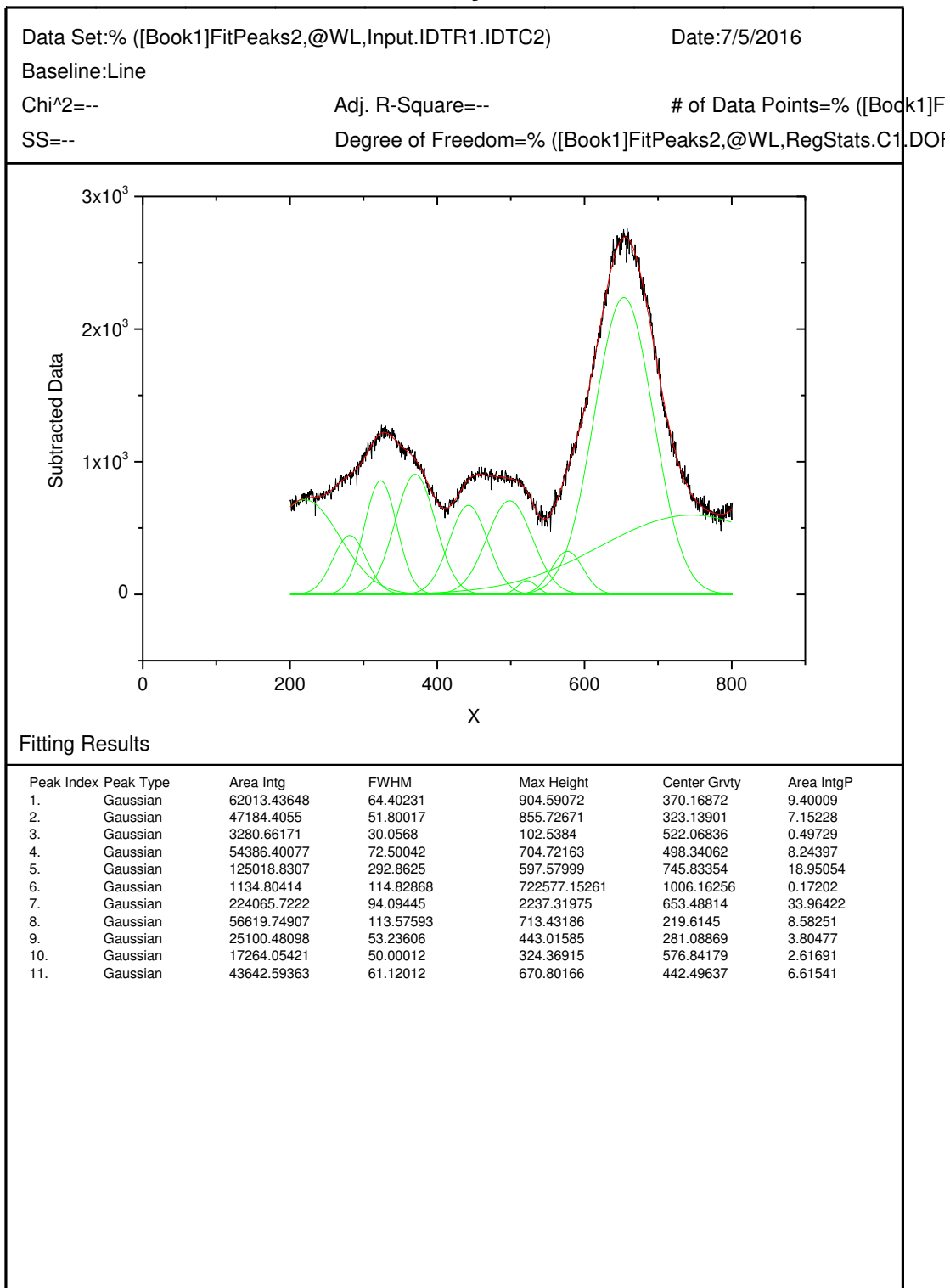


### Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	Gaussian	62013.43648	64.40231	904.59072	370.16872	9.40009
2.	Gaussian	47184.4055	51.80017	855.72671	323.13901	7.15228
3.	Gaussian	3280.66171	30.0568	102.5384	522.06836	0.49729
4.	Gaussian	54386.40077	72.50042	704.72163	498.34062	8.24397
5.	Gaussian	125018.8307	292.8625	597.57999	745.83354	18.95054
6.	Gaussian	1134.80414	114.82868	722577.15261	1006.16256	0.17202
7.	Gaussian	224065.7222	94.09445	2237.31975	653.48814	33.96422
8.	Gaussian	56619.74907	113.57593	713.43186	219.6145	8.58251
9.	Gaussian	25100.48098	53.23606	443.01585	281.08869	3.80477
10.	Gaussian	17264.05421	50.00012	324.36915	576.84179	2.61691
11.	Gaussian	43642.59363	61.12012	670.80166	442.49637	6.61541

ZnGd<sub>0,1</sub>Fe<sub>1,9</sub>O<sub>4</sub>:

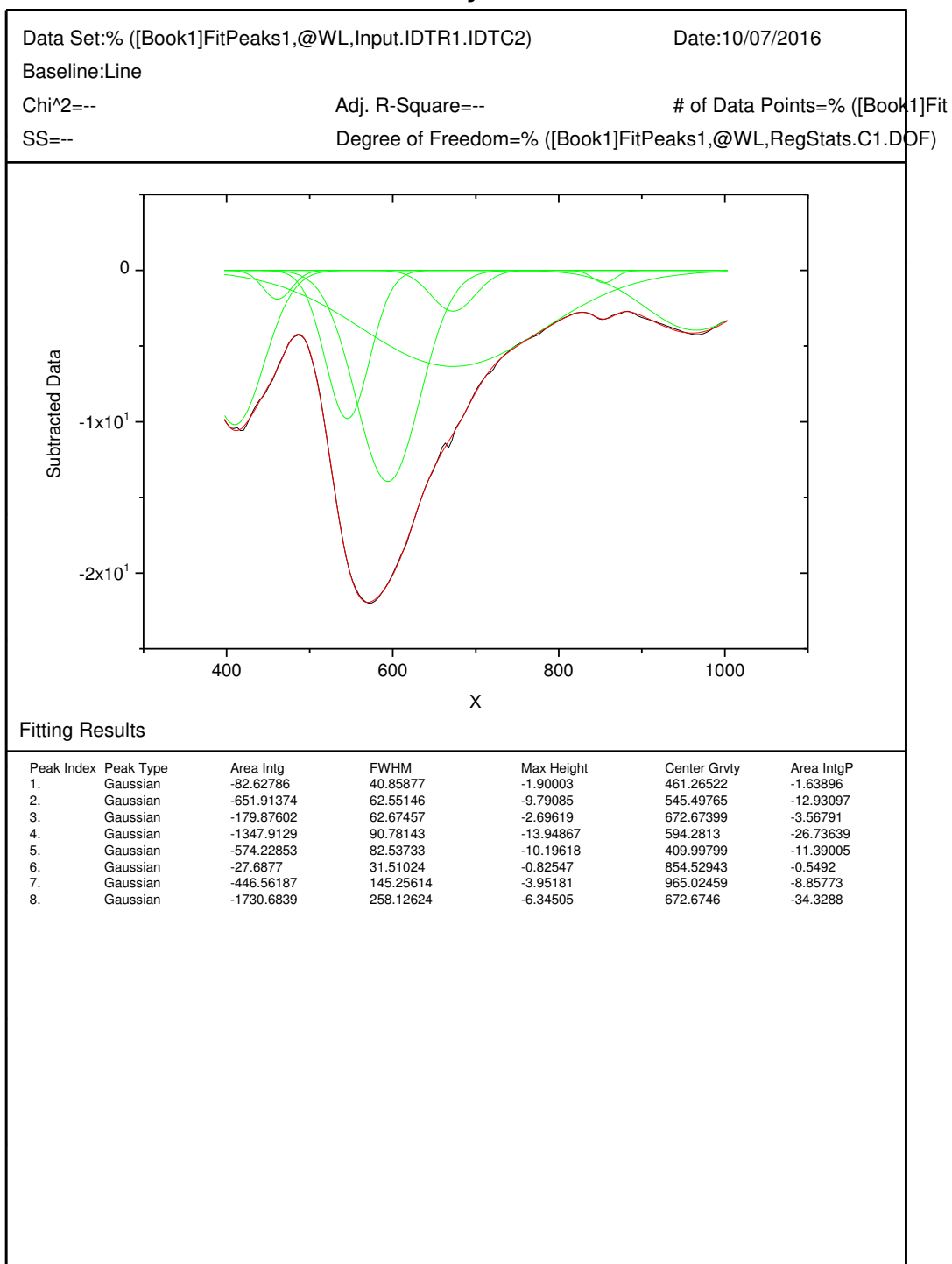
### Peak Analysis



**Anexo 2:** Curvas de deconvolução dos espectros do FTIR para as ferritas de Zinco em função da dopagem de Gadolínio.

ZnGd<sub>0,012</sub>Fe<sub>1,988</sub>O<sub>4</sub>:

### Peak Analysis

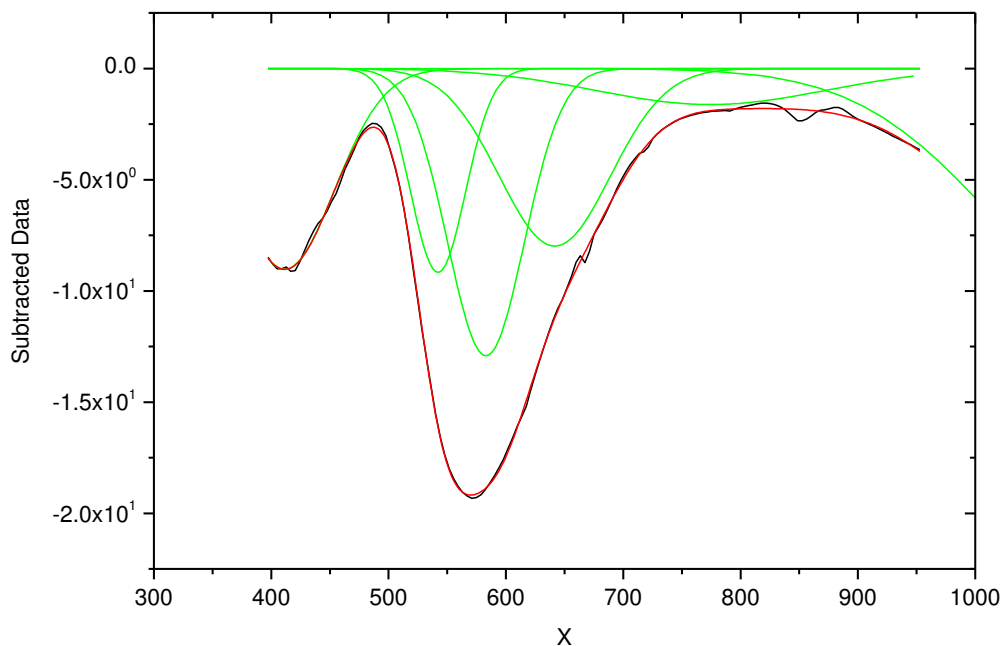


ZnGd<sub>0,025</sub>Fe<sub>1,975</sub>O<sub>4</sub>:



## Peak Analysis

Data Set: % ([Book2]FitPeaks1,@WL,Input.IDTR1.IDTC2)      Date: 08/08/2016  
 Baseline: Line  
 Chi^2=---      Adj. R-Square=---      # of Data Points=% ([Book2]Fi  
 SS=---      Degree of Freedom=% ([Book2]FitPeaks1,@WL,RegStats.C1.DOF



### Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	Gaussian	-604.2255	99.50715	-9.02841	411.56645	-16.15495
2.	Gaussian	-1057.44542	76.95229	-12.90934	582.98366	-28.27251
3.	Gaussian	-384.8289	231.19426	-1.6199	774.45731	-10.28902
4.	Gaussian	-947.4716	111.52439	-7.98113	641.68436	-25.33219
5.	Gaussian	-537.52311	55.14851	-9.15653	542.16187	-14.37155
6.	Gaussian	-208.69446	286.15013	-11.60169	1142.73871	-5.57978

ZnGd<sub>0,05</sub>Fe<sub>1,95</sub>O<sub>4</sub>:

## Peak Analysis

Data Set: % ([Book3]FitPeaks1,@WL,Input.IDTR1.IDTC2)

Date: 08/08/2016

Baseline: Line

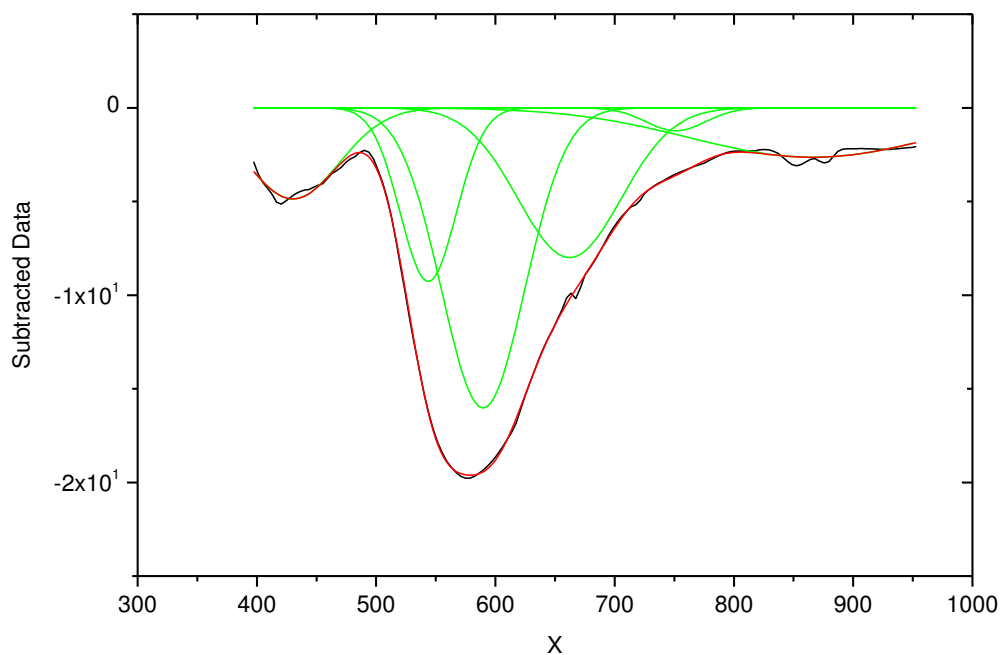
Chi^2=---

Adj. R-Square=---

# of Data Points= % ([Book3]Fi

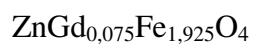
SS=---

Degree of Freedom= % ([Book3]FitPeaks1,@WL,RegStats.C1.DOF



### Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	Gaussian	-378.84582	91.33036	-4.86119	430.21432	-9.92324
2.	Gaussian	-1402.02807	82.233	-16.0169	589.66676	-36.72381
3.	Gaussian	-868.16001	102.05613	-7.9915	662.13564	-22.74002
4.	Gaussian	-76.90391	58.96087	-1.22533	751.27127	-2.01437
5.	Gaussian	-546.33245	55.4043	-9.26363	543.68153	-14.31028
6.	Gaussian	-545.49302	242.99473	-2.6383	866.22353	-14.28829



# Peak Analysis

Data Set: % ([Book4]FitPeaks1,@WL,Input.IDTR1.IDTC2)

Date: 8/8/2016

Baseline: Line

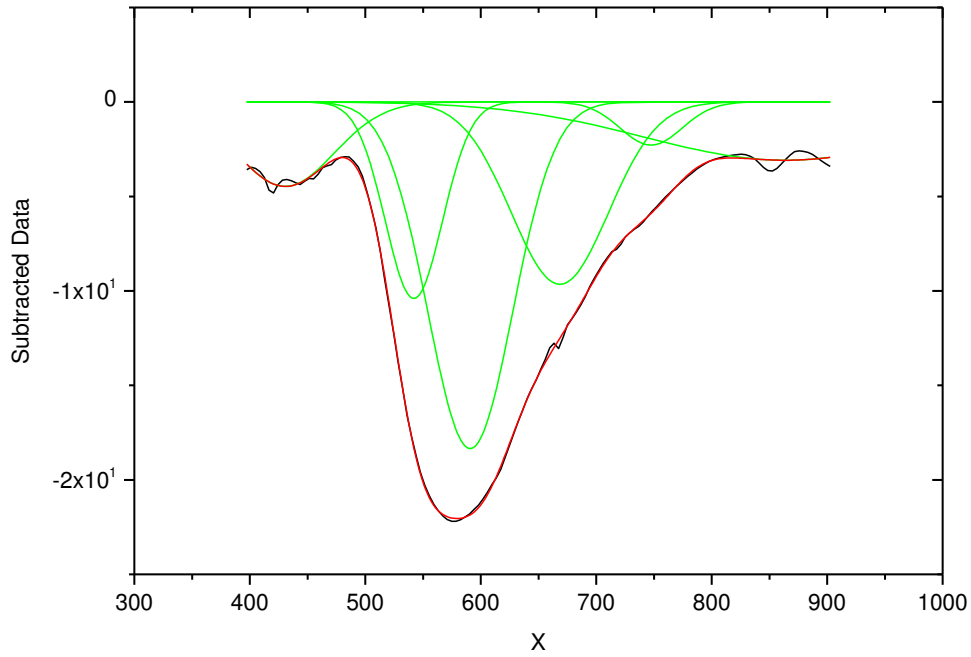
Chi^2=---

Adj. R-Square=---

# of Data Points= % ([Book4]F

SS=---

Degree of Freedom= % ([Book4]FitPeaks1,@WL,RegStats.C1.DOF



## Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	Gaussian	-372.56273	100.05042	-4.46465	430.66292	-8.33981
2.	Gaussian	-1689.30605	86.53817	-18.3387	590.89964	-37.8151
3.	Gaussian	-1019.20397	99.27393	-9.64481	668.5574	-22.81487
4.	Gaussian	-153.48419	63.25375	-2.27953	747.56077	-3.43574
5.	Gaussian	-645.21812	58.32446	-10.39259	542.09369	-14.4432
6.	Gaussian	-587.50399	286.59674	-3.0824	863.95884	-13.15127

ZnGd<sub>0.1</sub>Fe<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub>:

### Peak Analysis

