

SÍNTESE DE FERRITA DE MANGANÊS E ZINCO POR MOAGEM
QUIMICAMENTE ASSISTIDA E CALCINAÇÃO

Sandra da Silva Marins

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE
PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Tsuneharu Ogasawara, D. Sc.

Prof. Luís Marcelo Marques Tavares, Ph.D.

Prof^a. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D.Sc.

Dr. Luis Carlos de Carvalho Benyosef, D.Sc.

Dr^a. Magali Silveira Pinho, D.Sc.

Dr^a. Valeska da Rocha Caffarena, D.Sc.

Dr^a. Maria Luisa Gregori, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2005

MARINS, SANDRA DA SILVA

Síntese de Ferrita de Manganês e Zinco por
Moagem Quimicamente Assistida.

[Rio de Janeiro] 2005

XI, 154 p. 29,7cm.(COPPE/UFRJ, D.Sc.,

Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Tese – Universidade Federal do Rio de

Janeiro, COPPE.

1. Síntese de Ferrita de Manganês e Zinco por
Moagem Quimicamente Assistida.

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

DEDICATÓRIA

Ao Pai, ao Filho e ao Espírito Santo;

Aos meus pais, Nilson e Antonia;

Ao meu filho, Gabriel, fonte de inspiração para todos os assuntos da minha vida;

Aos meus irmãos Enandria, Alexandra, Rodrigo e Adriano;

A toda minha família;

AGRADECIMENTOS

Aos professores Tsuneharu Ogasawara e Luís Marcelo Marques Tavares, pela orientação e a confiança em mim depositada;

Ao meu cunhado Alexandre, que virou noites e mais noites na COPPE me ajudando na realização dos experimentos;

Aos meus amigos mais chegados e mais especiais que alguém pode ter Valeska, Jefferson;

Aos meus amigos não tão chegados, mas também muito especiais Vinícius Bemfica, Luis Carlos, Jacinto, Zé Roberto pelo imensurável apoio em todo curso;

Aos colegas de curso Luis Gustavo, Rogério, Ana Maria, Jorge Gomes;

Aos meus pais, Nilson e Antonia;

Aos meus irmãos Enandria, Alexandra, Rodrigo e Adriano;

Aos meus amigos que direta ou indiretamente me estimularam;

Aos professores de minha graduação e da COPPE;

A secretária Cláudia Lauria por sua atenção;

Ao professor José Farias e a aluna de Doutorado Glória Lucas pelas análises realizadas no laboratório de fenômenos de superfícies;

Ao professor Miguel Novack pelo curso de física aplicada aos materiais magnéticos;

Ao Manuel (professor da Universidade Federal de Itajubá) pelas análises magnéticas realizadas no Instituto de Física da UFRJ;

Aos meus amigos do IPqM Magali, Roberto, Emilson, Márcia ...;

Ao professor Álvaro, Beth, Coracy, Helga e Renata da gerência de química CENPES/PETROBRAS, que se desdobraram para realizar em pouquíssimo tempo as muitas análises de raios-X com máxima urgência;

A Marize, Sérgio, Fábio do INT por realizarem as análises de distribuição de tamanho de partícula e área superficial, além da força e incentivo;

A Mariza Monte e a Antonieta CETEM pelas análises de área superficial;

Aos meus professores inesquecíveis, Ângelo, Helio, Xavier, Paulo, Ana, Carmem, Cléa, Ana Paulina, Benta, Maria Helena Julião (quando tudo começou). Ao Padre Paulo, Irmã Joana, Irmã Luci, Seu Francisco, Ao Pai do Vantuil do Colégio N. S. da Penha;

As minhas inesquecíveis amigas Lyca, Lacy, Gilda, Janaina, Adriana Ferreira, Eliana...;

Aos meus amigos do grupo Chuvas de Bençãos, Daiane, Diego, Everton.

Aos meus amigos borrachas do projeto PRA-1. E aos não borrachas que estiveram sempre ao meu lado me incentivando todo o tempo;

A Glória, química do laboratório de geotécnica pelas medidas de absorção atômica

A Cleonice do Departamento de Geologia pelas análises de fluorescência de raios-X.

Aos colegas Lucas e Thiago do suporte.

Resumo da Tese apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.).

SÍNTESE DE FERRITA DE MANGANÊS E ZINCO POR MOAGEM QUIMICAMENTE ASSISTIDA E CALCINAÇÃO

Sandra da Silva Marins
Maio/2005

Orientadores: Tsuneharu Ogasawara
Luís Marcelo Marques Tavares
Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

RESUMO

Esta Tese consiste, inicialmente, de um estudo da moagem da mistura de pós contendo manganês (MnO_2 ou MnCO_3), zinco (ZnO ou Zn metálico) e de ferro (Fe_2O_3 da URA/CSN [Unidade de Recuperação de Ácido/Companhia Siderúrgica Nacional]) num moinho tubular rotativo (de barras ou bolas de aço) em meio aquoso neutro (água pura) ou quimicamente assistido (solução alcalina de NaOH ou de NH_4OH). A moagem alcalina da mistura $\text{MnO}_2 + \text{Zn metálico} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (da URA/CSN) forneceu um produto cominuído de partículas sub-micrométricas. Este trabalho visa a produção de pós de ferrita de manganês e zinco de fina granulometria ao final de um processo de calcinação a uma temperatura moderada ou baixa.

Os diferentes pós gerados no estudo da moagem foram submetidos à calcinação ao ar em três diferentes temperaturas (600, 900 e 1200 °C). A calcinação ao ar a 1200 °C do pó misto da cominuição alcalina prévia da mistura $\text{MnO}_2 + \text{Zn metálico} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (da URA/CSN) gera uma ferrita de manganês e zinco cujas propriedades magnéticas dependem da natureza e concentração do agente alcalino. A calcinação ao ar a 1200 °C de misturas $\text{MnO}_2 + \text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (da URA/CSN) finamente cominuídas (em meio neutro ou alcalino) permite obter ferrita de manganês e zinco espinélica bem cristalizada. A tentativa de obtenção de ferrita de manganês e zinco pela calcinação ao ar a 1200 °C de mistura $\text{MnCO}_3 + \text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (da URA/CSN) usando um meio alcalinizado por NH_4OH levou a formação de um material polifásico com propriedade magnéticas não tão boas quanto das outras amostras.

MANGANESE-ZINC FERRITE SYNTHESIS BY CHEMICALLY ASSISTED MILLING AND CALCINATION

Sandra da Silva Marins

May / 2005

Advisors: Tsuneharu Ogasawara

Luís Marcelo Marques Tavares

Department: Metallurgic Engineering and of Materials

ABSTRACT

In order to produce fine grained manganese-zinc ferrite at the end of a calcination process, at a moderate ou low temperature, this thesis consists, at first, of a study of milling raw materials of manganese (MnO_2 or MnCO_3), zinc (ZnO or Zn^0) and iron (Fe_2O_3 from URA/CSN [Acid Recovering Unit/National Steelmaking Company]) in a cylindrical rotating mill (using steel bars or spheres as the grinding media) by pure water or aqueous alkaline medium (NaOH or NH_4OH solution). The alkaline milling of the $\text{MnO}_2 + \text{Zn}^0 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (from URA/CSN) mixture provided a ground product consisting of sub-micrometer particles.

The different powders generated from milling study were submitted to calcination in air at three different temperatures (600, 900 and 1200 °C). When $\text{MnO}_2 + \text{Zn}^0 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (URA/CSN) mixture pre-milled in alkaline media is submitted to calcination in air at 1200 °C, the result is manganese-zinc ferrite whose magnetic properties depend on the nature and concentration of alkaline agent used previously. When powder mixture of $\text{MnO}_2 + \text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (from URA/CSN) finely pre-ground in aqueous media (pure water or alkaline solution of NaOH or NH_4OH) is submitted to calcination in air at 1200 °C, the result is a well crystallized manganese-zinc spinel ferrite. The temptative synthesis of manganese-zinc spinel ferrite by calcination in air at 1200 °C the powder mixutre of $\text{MnCO}_3 + \text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (from URA/CSN) finely pre-ground in alkaline aqueous solutions of NH_4OH resulted in a multiphase material that did not show good magnetic properties.

ÍNDICE

I-INTRODUÇÃO	1
II-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
II-1 DESCRIÇÃO DE FERRITAS E SUAS PRINCIPAIS APLICAÇÕES	5
II-2 MAGNETISMO EM FERRITAS	7
II-2-1 <i>Descrição do comportamento magnético das ferritas</i>	7
II-2-2 <i>Processo de magnetização das ferritas</i>	10
II-3 A FERRITA DE MANGANÊS E ZINCO	18
II-4 SÍNTESE DE FERRITAS	20
II-5 INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS SOBRE O DESEMPENHO DO MATERIAL	27
II-5-1 <i>Aspectos gerais</i>	27
II-5-2 <i>Porosidade</i>	28
II-5-3 <i>Anisotropia</i>	29
II-5-4 <i>Tamanho de grão</i>	30
II-5-5 <i>Efeito da dopagem (ou de impurezas) nas propriedades da ferrita de Mn-Zn</i>	33
II-5-6 <i>Efeito das condições de sinterização sobre as propriedades magnéticas das ferritas</i>	39
II-5-7 <i>Efeito da razão Mn/Zn nas propriedades das ferritas</i>	43
II-6 USO DE MOAGEM REATIVA PARA SÍNTESE DE MATERIAIS	44
II-7 CONSIDERAÇÕES FINAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	45
III-ESTUDO TERMODINÂMICO DA FORMAÇÃO DA FERRITA DE MN-ZN	47
III-1 DADOS TERMODINÂMICOS	47
III-2 CÁLCULO E CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS	50
III-3 APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS DIAGRAMAS	51
III-4 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O ESTUDO TERMODINÂMICO	54
IV-MATERIAIS E MÉTODOS	56
IV-1 ASPECTOS GERAIS	56
IV-2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS USADOS NO ESTUDO DE MOAGEM DO ÓXIDO DE FERRO DA URA/CSN	57
IV-3 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS USADOS NAS ETAPAS DE MOAGEM, CALCINAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FERRITA DE MN-ZN	58
IV-4 MÉTODO	59
IV-4-1 <i>Metodologia experimental do estudo da moagem do óxido de ferro</i>	59
IV-4-2 <i>Metodologia experimental empregada na produção da ferrita de Mn-Zn</i>	60
IV-5 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA POR MAGNETÔMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE	61
V-RESULTADOS DOS ESTUDOS DE MOAGEM	63
V-1 ASPECTOS GERAIS	63
V-2 MOAGEM DO ÓXIDO DE FERRO DA URA/CSN	64
V-2-1 <i>Moagem dos grânulos</i>	64
V-2-2 <i>Moagem do óxido de ferro pré-moído</i>	65
V-3 MOAGEM DAS MISTURAS DE PÓS	71
VI-RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS NOS PÓS ANTES E APÓS A CALCINAÇÃO	75
VI-1 ANÁLISE TÉRMICA DOS PÓS	75
VI-2 SÍNTESE A PARTIR DA MISTURA DOS ÓXIDOS (MnO ₂ E ZNO)	77
VI-2-1 <i>Meio neutro (Amostra 1)</i>	77
VI-2-2 <i>Meio alcalinizado por NaOH 1,0 M (Amostra 2)</i>	80
VI-2-3 <i>Meio alcalinizado por NaOH 0,5 M (Amostra 3)</i>	83
VI-2-4 <i>Meio alcalinizado por NH₄OH a 50% (Amostra 4)</i>	86
VI-2-5 <i>Meio alcalinizado por NH₄OH a 100% (Amostra 5)</i>	88

VI-3 SÍNTESE A PARTIR DA MISTURA DO CARBONATO DE MANGANÊS E DO ÓXIDO DE ZINCO (MnCO_3 E ZnO)	91
VI-3-1 Meio alcalinizado por NaOH a 1,0 M (Amostra 6)	91
VI-3-2 Meio alcalinizado por NaOH a 0,5 M (Amostra 7)	94
VI-3-3 Meio alcalinizado por NH_4OH a 50% (Amostra 8)	97
VI-3-4 Meio alcalinizado por NH_4OH a 100% (Amostra 9)	100
VI-4 SÍNTESE A PARTIR DA MISTURA DO ÓXIDO DE MANGANÊS E DE ZINCO METÁLICO (MnO_2 E Zn^0)	103
VI-4-1 Meio alcalinizado por NaOH a 1,0 M (Amostra 10)	103
VI-4-2 Meio alcalinizado por NaOH a 0,5 M (Amostra 11)	105
VI-4-3 Meio alcalinizado por NH_4OH a 50% (Amostra 12)	108
VI-4-4 Meio alcalinizado por NH_4OH a 100% (Amostra 13)	111
VII-DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	114
VIII-CONCLUSÕES	119
IX-SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121
X-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
ANEXOS	130
APÊNDICE A	130
APÊNDICE B	131
APÊNDICE C	136
APÊNDICE D	141
APÊNDICE E	143
APÊNDICE F:	145
APÊNDICE G	151

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de uma planta de recuperação de ácido (URA) clorídrico, usando um <i>spray roasting</i> na operações de recuperação do ácido [8].	2
Figura 2: Esquema de um reator tipo " <i>spray roasting</i> " (para regeneração de HCl a partir de rejeitos da decapagem do aço).	2
Figura 3: Núcleos de ferrita sinterizados na forma de potes, toróides, núcleos em E, etc.	6
Figura 4: Tipos de magnetismo.	8
Figura 5: Momento de dipolo magnético originado pelo movimento spin do elétron.	9
Figura 6: Orientação de momentos de dipolo magnético das substâncias ferrimagnéticas, $ \uparrow > \downarrow $.	9
Figura 7: Célula unitária dos cristais de estrutura espinélica.	10
Figura 8: Representação dos domínios magnéticos de um corpo não magnetizado.	11
Figura 9: Representação da transição na orientação dos spins magnéticos ao longo das paredes de domínios [23].	12
Figura 10: Representação do movimento das paredes de domínio magnético no processo de magnetização de uma ferrita [20].	13
Figura 11: Curva de histerese magnética [2].	14
Figura 12: Solenóide vazio com N espiras sendo percorrido por corrente elétrica i , produzindo uma densidade de fluxo magnético B .	15
Figura 13: Solenóide preenchido por material ferro/ferrimagnético com N espiras percorrido por corrente elétrica i , produzindo uma densidade de fluxo magnético B' .	15
Figura 14: Relação entre magnetostricção (λ) e força de campo magnético aplicado para diferentes classes de ferrita de manganês-zinco e níquel-zinco.	16
Figura 15: Comportamento da força coerciva H_c com a variação do tamanho da partícula [20].	17
Figura 16: Variação de H_c de alguns materiais magnéticos com o tamanho da partícula [2].	18
Figura 17: Variação da densidade relativa em função do tempo e da temperatura de sinterização [86].	40
Figura 18: Variação do tamanho de grão em função do tempo e da temperatura de sinterização [86].	40
Figura 19: Variação do tamanho dos poros em função do tempo e da temperatura de sinterização [86].	41
Figura 20: Variação da taxa de densificação com o tamanho de grão a temperatura de sinterização [86].	41
Figura 21: Efeito da temperatura e da razão Mn/Zn sobre a densidade de fluxo magnético de saturação	44
Figura 22: Variação de μ_i ferrita de Mn-Zn relacionada a temperatura e a sua composição química [2].	44
Figura 23: Diagrama de $\ln pO_2$ versus Temperatura do sistema Mn-Zn-Fe-Oxigênio supondo a ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução ideal das ferritas simples $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$.	48
Figura 24: Diagrama de $\ln pO_2$ versus Temperatura do sistema Mn-Zn-Fe-Oxigênio supondo a ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução regular das ferritas simples $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, com uma $\Delta H_{excesso} = - 2400 \text{ cal.mol}^{-1}$.	49
Figura 25: Diagrama de $\ln pO_2$ versus Temperatura do sistema Mn-Zn-Fe-Oxigênio supondo a ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução regular das ferritas simples $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, com uma $\Delta H_{excesso} = - 980 \text{ cal.mol}^{-1}$.	50
Figura 26: Diagrama Eh-pH - Mn-Zn-H ₂ O a 25°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e atividade do Fe (aq) = 1 M, supondo uma $\Delta H_{excesso} = - 980 \text{ cal.mol}^{-1}$.	51
Figura 27: Diagrama pFe-pH - Mn-Zn-H ₂ O a 25°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e Eh = 0,43181 – 0, 05916 pH, supondo uma $\Delta H_{exc.} = - 980 \text{ cal.mol}^{-1}$.	51
Figura 28: Diagrama Eh-pH - Mn-Zn-H ₂ O a 100°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e atividade do Fe (aq) = 1 M, supondo uma $\Delta H_{excesso} = - 980 \text{ cal.mol}^{-1}$ a 25°C.	52
Figura 29: Diagrama pFe-pH - Mn-Zn-H ₂ O a 100°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e Eh = 0,4091 – 0, 0741 pH, supondo uma $\Delta H_{excesso} = - 980 \text{ cal.mol}^{-1}$ a 25°C.	52
Figura 30: Diagrama Eh-pH - Mn-Zn-H ₂ O a 200°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e atividade do Fe(aq) = 1 M, supondo uma $\Delta H_{exc.} = - 980 \text{ cal.mol}^{-1}$ a 25°C.	52
Figura 31: Diagrama pFe-pH - Mn-Zn-H ₂ O a 200°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e Eh = 0,2727 – 0, 09389 pH, supondo uma $\Delta H_{exc.} = - 980 \text{ cal.mol}^{-1}$ a 25°C.	52
Figura 32: Diagrama Eh-pH - Mn-Zn-H ₂ O a 300°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e atividade do Fe(aq) = 1 M, supondo uma $\Delta H_{excesso} = - 980 \text{ cal.mol}^{-1}$ a 25°C.	52
Figura 33: Diagrama pFe-pH - Mn-Zn-H ₂ O a 300°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e Eh = 0,1818 – 0, 11374 pH, supondo uma $\Delta H_{excesso} = - 980 \text{ cal.mol}^{-1}$ a 25°C.	52
Figura 34: Diagrama pSi-pH do sistema Si-Na-H ₂ O a 25° C e $pO_2 = 0,21$ atm.	53
Figura 35: Diagrama pSi-pH do sistema Si-Na-H ₂ O a 80° C e $pO_2 = 0,21$ atm.	53
Figura 36: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H ₂ O a 25° C e pO_2 igual a 0,21 atm.	54
Figura 37: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H ₂ O a 80° C e pO_2 igual a 0,21 atm.	54

Figura 38: Diagrama metaestavel pFe-pH do sistema Fe-H ₂ O a 25°C com Fe(OH) ₃ como única espécie sólida transitoriamente predominantes. Eh=0,5-0,059165pH e pO ₂ =10 ⁻⁴⁹ atm (a) e Eh=0,5-0,074078pH e pO ₂ =10 ⁻³⁶ atm (b), ou seja, em condição extremamente redutora.	54
Figura 39: Fluxograma da síntese da ferrita de Mn-Zn	60
Figura 40: Comparação entre a distribuição granulométrica do material como recebido da CSN, material pré-cominuído < 300 µm usado no estudo da moagem do óxido de ferro e do óxido de ferro pré-cominuído usado na síntese da ferrita de Mn-Zn	65
Figura 41: Distribuição granulométrica do óxido de ferro CSN moído em meio aquoso neutro durante ½, 1, 2, 4, 6 e 8 h.	65
Figura 42: Distribuição granulométrica do óxido de ferro CSN moído em meio alcalino (pH=14) durante ½, 1, 2, 4, 6 e 8 h	66
Figura 43: Comparação da evolução do d ₅₀ para o óxido de ferro moído em meio aquoso e em meio alcalino	67
Figura 44: Comparação da evolução do d ₈₀ para o óxido de ferro moído em meio aquoso e em meio alcalino	67
Figura 45: Análise da carga superficial do óxido de ferro em função do pH.	69
Figura 46: Análises granulométricas do óxido de ferro moído em meio alcalino durante 6h em moinho de bolas em pH=10, 11, 12, 13 e 14 e do material de partida (MP).	71
Figura 47: Comparação entre os resultados de BET realizados no INT e no CETEM	74
Figura 48: Gráfico comparativo da distribuição granulométrica do material obtido em cada um dos experimentos	74
Figura 49: Resultado da análise temo-diferencial das amostras 1-13.	76
Figura 50: Resultado da análise temogravimétrica das amostras 1-13.	76
Figura 51: Difratogramas de raios-X da amostra 1, calcinada a 600, 900 e 1200° C	78
Figura 52: MEV da am. 1 sem calcinar	79
Figura 53: MEV da am. 1 sem calcinar	79
Figura 54: MEV da am. 1 calcinada a 600° C.	79
Figura 55: MEV da am. 1 calcinada a 600° C.	79
Figura 56: MEV da am. 1 calcinada a 900° C.	79
Figura 57: MEV da am. 1 calcinada a 900° C.	79
Figura 58: MEV da am. 1 calcinada a 1200° C.	79
Figura 59: MEV da am. 1 calcinada a 1200° C.	79
Figura 60: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 1 calcinada a 1200 °C.	80
Figura 61: Difratogramas de raios-X da amostra 2, calcinada a 600, 900 e 1200° C.	81
Figura 62: MEV da am. 2 sem calcinar.	81
Figura 63: MEV da am. 2 sem calcinar.	81
Figura 64: MEV da am. 2 calcinada a 600° C.	82
Figura 65: MEV da am. 2 calcinada a 600° C.	82
Figura 66: MEV da am. 2 calcinada a 900° C.	82
Figura 67: MEV da am. 2 calcinada a 900° C.	82
Figura 68: MEV da am. 2 calcinada a 1200° C.	82
Figura 69: MEV da am. 2 calcinada a 1200° C.	82
Figura 70: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 2 calcinada a 1200 °C.	83
Figura 71: Difratogramas de raios-X da amostra 3, calcinada a 600, 900 e 1200° C	84
Figura 72: MEV da am. 3 calcinada a 900° C	84
Figura 73: MEV da am. 3 calcinada a 900° C	84
Figura 74: MEV da am. 3 calcinada a 1200° C	85
Figura 75: MEV da am. 3 calcinada a 1200° C	85
Figura 76: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 3 calcinada a 1200° C	85
Figura 77: Difratogramas de raios-X da amostra 4, calcinada a 600, 900 e 1200° C.	86
Figura 78: MEV da am. 4 sem calcinar	87
Figura 79: MEV da am. 4 sem calcinar	87
Figura 80: MEV da am. 4 calcinada a 600° C	87
Figura 81: MEV da am. 4 calcinada a 600° C	87
Figura 82: MEV da am.4 calcinada a 1200° C	87
Figura 83: MEV da am.4 calcinada a 1200° C	87
Figura 84: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 4 calcinada a 1200 °C	88
Figura 85: Difratogramas de raios-X da amostra 5, calcinada a 600, 900 e 1200° C	89
Figura 86: MEV da am. 5 calcinada a 900° C	89
Figura 87: MEV da am5 calcinada a 900° C	89

Figura 88: MEV da am. 5 calcinada a 1200 °C	90
Figura 89: MEV da am. 5 calcinada a 1200 °C	90
Figura 90: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 5 calcinada a 1200 °C	90
Figura 91: Difratoogramas de raios-X da amostra 6, calcinada a 600, 900 e 1200° C	91
Figura 92: MEV da am. 6 sem calcinar	92
Figura 93: MEV da am. 6 sem calcinar	92
Figura 94: MEV da am.6 sem calcinar	92
Figura 95: MEV da am. 6 calcinada a 600° C	92
Figura 96: MEV da am. 6 calcinada a 600° C	93
Figura 97: MEV da am. 6 calcinada a 900° C	93
Figura 98: MEV da am. 6 calcinada a 900° C	93
Figura 99: MEV da am. 6 calcinada a 900° C	93
Figura 100: MEV da am. 6 calcinada a 1200° C	93
Figura 101: MEV da am. 6 calcinada a 1200° C	93
Figura 102: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 6 calcinada a 1200 °C	94
Figura 103: Difratoogramas de raios-X da amostra 7, calcinada a 600, 900 e 1200° C	95
Figura 104: MEV da am. 7 calcinada a 900° C	95
Figura 105: MEV da am. 7 calcinada a 900° C	95
Figura 106: MEV da am. 7 calcinada a 1200° C	96
Figura 107: MEV da am. 7 calcinada a 1200° C	96
Figura 108: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 7 calcinada a 1200 °C	96
Figura 109: Difratoogramas de raios-X da amostra 8, calcinada a 600, 900 e 1200° C	97
Figura 110: MEV da am.8 calcinada a 600° C	98
Figura 111: MEV da am.8 calcinada a 600° C	98
Figura 112: MEV da am. 8 calcinada a 900° C	98
Figura 113: MEV da am.8 calcinada a 900° C	98
Figura 114: MEV da am. 8 calcinada a 1200° C	99
Figura 115: MEV da am. 8 calcinada a 1200° C	99
Figura 116: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 8 calcinada a 1200° C	99
Figura 117: Difratoograma de raios-X da amostra 9, calcinada a 1200° C.	100
Figura 118: MEV da am. 9 sem calcinar	101
Figura 119: MEV da am. 9 calcinada a 900° C	101
Figura 120: MEV da am. 9 calcinada a 900° C	101
Figura 121: MEV da am. 9 calcinada a 1200° C	101
Figura 122: MEV da am. 9 calcinada a 1200° C	102
Figura 123: MEV da am. 9 calcinada a 1200° C	102
Figura 124: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 9 calcinada a 1200 °C.	102
Figura 125: Difratoogramas de raios-X da amostra 10, calcinada a 1200 °C.	103
Figura 126: MEV da am. 10 sem calcinar	104
Figura 127: MEV da am. 10 sem calcinar	104
Figura 128: MEV da am. 10 calcinada a 900° C	104
Figura 129: MEV da am. 10 calcinada a 900° C	104
Figura 130: MEV da am.10 calcinada a 1200° C	104
Figura 131: MEV da am.10 calcinada a 1200° C	104
Figura 132 Magnetometria de amostra vibrante da amostra 10 calcinada a 1200° C.	105
Figura 133: Difratoograma de raios-X da amostra 11, calcinada a 1200° C	106
Figura 134 MEV da am. 11 sem calcinar	106
Figura 135: MEV da am. 11 sem calcinar	106
Figura 136: MEV da am. 11 calcinada a 900° C	107
Figura 137: MEV da am. 11 sem calcinada a 900° C	107
Figura 138 MEV da am.11 calcinada a 1200° C	107
Figura 139: MEV da am. 11 calcinada a 1200° C	107
Figura 140: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 11 calcinada a 1200 °C.	108
Figura 141: Difratoogramas de raios-X da amostra 12, calcinada a 600, 900 e 1200° C	109
Figura 142: MEV da am. 12 sem calcinar	109
Figura 143: MEV da am. 12 sem calcinar	109
Figura 144: MEV da am. 12 calcinada a 1200° C	110
Figura 145: MEV da am. 12 calcinada a 1200° C	110
Figura 146: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 12 calcinada a 1200 °C.	110
Figura 147: Difratoogramas de raios-X da amostra 13, calcinada a 600, 900 e 1200° C	111

Figura 148: MEV da amostra 13 sem calcinar	112
Figura 149: MEV da amostra 13 sem calcinar	112
Figura 150: MEV da am. 13 calcinada a 1200° C	112
Figura 151: MEV da am. 13 calcinada a 1200° C	112
Figura 152: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 13 calcinada a 1200 °C.	113
Figura 153: Comparação entre a magnetização de saturação das amostras 1-13.	115
Figura 154: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 25°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e $a_{Fe} = 1$ M em solução aquosa, supondo que $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ é uma solução ideal de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$.	141
Figura 155: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 25°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e Eh = 0,25 - 0,0591563 pH, supondo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução ideal de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$.	141
Figura 156: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 100°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e atividade 1 molar de ferro em solução aquosa, supondo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução ideal de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$.	141
Figura 157: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 100°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e Eh = 0,2273 - 0,074078 pH, supondo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução ideal de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$.	141
Figura 158: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 200°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e atividade 1 molar de ferro em solução aquosa, supondo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução ideal de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$.	141
Figura 159: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 200°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e Eh = 0,18182 - 0,0938918 pH, supondo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução ideal de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$.	141
Figura 160: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 300°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e atividade 1 molar de ferro em solução aquosa, supondo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução ideal de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$.	142
Figura 161: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 300°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e Eh = 0,18182 - 0,1137358 pH, supondo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução ideal de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$.	142
Figura 162: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 25°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e $a_{Fe} = 1$ M, supondo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como uma solução regular de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, com $\Delta H_{excesso} = -2400$ cal.mol ⁻¹ a 25°C.	143
Figura 163: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 25°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e Eh = 0,25 - 0,0591563 pH, supondo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução regular de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, com $\Delta H_{excesso} = -2400$ cal.mol ⁻¹ a 25°C.	143
Figura 164: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 100°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e $a_{Fe} = 1$ M em solução aquosa, supondo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução regular de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, com $\Delta H_{excesso} = -2400$ cal.mol ⁻¹ a 25°C.	143
Figura 165: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 100°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e Eh = 0,25 - 0,074078 pH, supondo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução regular de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, com $\Delta H_{excesso} = -2400$ cal.mol ⁻¹ a 25°C.	143
Figura 166: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 200°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e $a_{Fe} = 1$ M em solução aquosa, supondo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução regular de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, com $\Delta H_{excesso} = -2400$ cal.mol ⁻¹ a 25°C.	143
Figura 167: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 200°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e Eh = 0,2272727 - 0,0938918 pH, supondo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução regular de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, com $\Delta H_{excesso} = -2400$ cal.mol ⁻¹ a 25°C	143
Figura 168: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 300°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e $a_{Fe} = 1$ M de ferro em solução aquosa, supondo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução regular de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, com $\Delta H_{excesso} = -2400$ cal.mol ⁻¹ a 25°C.	144
Figura 169: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H ₂ O a 300°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ a_{Fe} e Eh = 0,181818 - 0,1137358pH, supondo que $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ é uma solução regular de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, com $\Delta H_{excesso} = -2400$ cal.mol ⁻¹ a 25°C	144
Figura 170: Diagrama Eh-pH do sistema Fe-Na-H ₂ O a 25°C para $a_{Na} = a_{Fe} = 1$ molar.	146
Figura 171: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H ₂ O a 25°C $a_{Na} = a_{Fe}$ e solução aquosa bem arejada.	146
Figura 172: Diagrama pFei-pH do sistema Fe-Na-H ₂ O a 25°C $a_{Na} = a_{Fe}$ e solução aquosa redutora, isto é, com baixo potencial de oxigênio, correspondente a Eh = 0,5 - 0,0591653 pH.	146
Figura 173: Diagrama Eh-pH do sistema Fe-Na-H ₂ O a 80°C para $a_{Na} = a_{Fe} = 1$ molar.	146
Figura 174: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H ₂ O a 80°C $a_{Na} = a_{Fe}$ e solução aquosa bem arejada.	146
Figura 175: Diagrama pFei-pH do sistema Fe-Na-H ₂ O a 80°C $a_{Na} = a_{Fe}$ e solução aquosa redutora, isto é, com baixo potencial de oxigênio, correspondente a Eh = 0,5 - 0,0700796 pH.	146

Figura 176: Diagrama Eh-pH do sistema Zn-Na-H ₂ O a 25°C para $a_{\text{Na}} = a_{\text{Zn}} = 1$ molar.	147
Figura 177: Diagrama pZn-pH do sistema Zn-Na-H ₂ O a 25°C $a_{\text{Na}} = a_{\text{Zn}}$ e solução aquosa bem arejada.	147
Figura 178: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Na-H ₂ O a 25°C para $a_{\text{Na}} = a_{\text{Mn}} = 1$ molar.	148
Figura 179: Diagrama pMn-pH do sistema Mn-Na-H ₂ O a 25°C $a_{\text{Na}} = a_{\text{Mn}}$ e solução aquosa bem arejada.	148
Figura 180: Diagrama pMn-pH do sistema Mn-Na-H ₂ O a 25°C $a_{\text{Na}} = a_{\text{Mn}}$ e solução aquosa com potencial de oxigênio equivalente a Eh = 0,93 - 0,0591653 pH.	148
Figura 181: Diagrama pMn-pH do sistema Mn-Na-H ₂ O a 25°C $a_{\text{Na}} = a_{\text{Mn}}$ e solução aquosa com potencial de oxigênio equivalente a Eh = 0,8 - 0,0591653 pH.	148
Figura 182: - Diagrama pMn-pH do sistema Mn-Na-H ₂ O a 25°C $a_{\text{Na}} = a_{\text{Mn}}$ e solução aquosa com potencial de oxigênio equivalente a Eh = 0,4 - 0,0591653 pH.	149
Figura 183: - Diagrama pi-pH dos sistemas Fe-Na-H ₂ O, Zn-Na-H ₂ O e Mn-Na-H ₂ O a 25°C $a_{\text{Na}} = a_i$ (com i = Fe, Zn ou Mn) e solução aquosa com potencial de oxigênio equivalente a Eh = 0,4 - 0,0591653 pH.	149
Figura 184: Resultado da análise de fluorescência de raios-X realizada no óxido de ferro recebido da CSN e pré-cominuído durante 1 h em moinho de barras.	151
Figura 185: Resultado da análise de fluorescência de raios-X realizada no óxido de ferro moído durante 6 h em meio de hidróxido de sódio 1,0 M em moinho de bolas.	151
Figura 186: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 1 calcinada a 600° C.	152
Figura 187: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 2 calcinada a 600° C.	152
Figura 188: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 3 calcinada a 600° C.	153
Figura 189: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 4 calcinada a 600° C.	153
Figura 190: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 5 calcinada a 600° C.	154

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Valores das principais propriedades de importantes ferritas comerciais [2]	6
Tabela 2: Arranjo dos íons metálicos numa célula unitária de uma ferrita $MO \bullet Fe_2O_3$	10
Tabela 3: Classificação das ferritas de Mn-Zn e Ni-Zn, de acordo com suas aplicações [2]	19
Tabela 4: Variação das propriedade magnéticas e elétrica da ferrita de Mn-Zn com a temperatura de sinterização [61]	28
Tabela 5: Relação entre as características estáticas e tamanho de grão das amostras [71]	32
Tabela 6: Teor de impurezas na matéria-prima [52]	33
Tabela 7: Propriedades estruturais, magnéticas e resistividade da ferrita Mn-Zn sinterizada [52]	34
Tabela 8: Propriedades da ferrita $Mn_{0,58-x}Zn_{0,37-x/2}M_xFe_{2,05}O_4$ dopada com Sn^{4+} [53]	35
Tabela 9: Propriedades da ferrita $Mn_{0,58-x}Zn_{0,37-x/2}M_xFe_{2,05}O_4$ dopadas com Nb^{5+} [53]	35
Tabela 10: Características das ferritas de Mn-Zn sem e com adição de borossilicato de lítio [79]	36
Tabela 11: Efeito da adição de Nb_2O_5 sobre as propriedades magnéticas da ferrita de Mn-Zn [81]	37
Tabela 12: Efeito da adição de íons Ti^{4+} sobre a tangente de perdas magnéticas e sobre a resistividade da ferrita de Mn-Zn [56]	37
Tabela 13: Propriedades da ferrita $Mn_{0,72}Zn_{0,16}Fe_{2,12}O_4$ com e sem adição de dopantes [83]	38
Tabela 14: Relação entre as quantidades de fósforo e as propriedades das amostras [84]	38
Tabela 15: Dados experimentais da ferrita de Mn-Zn a temperatura ambiente [68]	43
Tabela 16: Descrição dos experimentos realizados	57
Tabela 17: Distribuição granulométrica do óxido de ferro da CSN [10]	57
Tabela 18: Distribuição granulométrica do óxido de ferro pré-cominuído, usado na síntese da ferrita	64
Tabela 19: Distribuição granulométrica do Fe_2O_3 pré-cominuído, usado no estudo da moagem	64
Tabela 20: Medidas de viscosidade da lama em função do pH e da velocidade de rotação	69
Tabela 21: Viscosidade dos diversos meios usados na moagem, na ausência de sólidos	70
Tabela 22: Comparação dos resultados dos experimentos de moagem das misturas de óxidos e do óxido de ferro da URA/CSN	73
Tabela 23: Resumo dos resultados de tamanho de partícula e análise magnética	117
Tabela 24: Potencial zeta em função do pH	151

Símbolos e abreviações

Ângulo de precessão	ϕ
Atividade	a
Coercividade	H_c
Comprimento	l
Corrente elétrica	i
Densidade	d
Densidade de fluxo magnético	B
Densidade de fluxo magnético remanescente	B_r
Densidade de fluxo magnético de saturação	B_s
Densidade de fluxo magnético devida à precessão natural do elétron	B_0
Espessura do contorno de grão	δ
Fator de perda relativo	$(\tan \delta/\mu_i)$
Frequência	f
Frequência natural de precessão do elétron	ω_0
Frequência de ressonância	f_r
Intensidade de campo magnético	H
Magnetização	M
Magnetização de saturação	M_s
Momento de dipolo magnético	m
Parâmetro atmosférico	A
Perdas no núcleo	P_c
Perda por histerese	W_h
Permeabilidade	μ
Permeabilidade inicial	μ_i
Permeabilidade máxima	$\mu_{max.}$
Permeabilidade relativa	μ_r
Permeabilidade efetiva	μ_e
Razão giromagnética	γ
Resistividade elétrica	ρ
Resistividade elétrica efetiva	ρ_e
Susceptibilidade magnética	χ

Tamanho crítico de partícula	D_c
Tamanho de partícula	D_p
Tamanho de grão	D
Temperatura	T
Temperatura de Curie	T_c
Temperatura de Neel	T_N
Tempo	t

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

As ferritas são definidas como a classe mais abundante das cerâmicas magnéticas, caracterizadas por serem óxidos, contendo Fe_2O_3 como principal componente, exibindo também magnetização espontânea na ausência de campo magnético aplicado [1-3]. Estes materiais apresentam excelentes propriedades dielétricas e magnéticas, tais como: alta permeabilidade inicial (μ_i), baixas perdas magnéticas e alta resistividade elétrica.

As diferentes combinações de propriedades das ferritas permitem sua aplicação em diversos campos tecnológicos. A ferrita de Mn-Zn pertence à classe de materiais magnéticos ditos moles¹, sendo uma cerâmica funcional que é usada como um componente indutor passivo em diversos sistemas eletrônicos [4]. Este material foi usado durante muito tempo como núcleos em transformadores, filtro de ruídos e cabeças de gravação magnética. A ferrita de Mn-Zn está sendo amplamente usada, na atualidade, em telecomunicações, dispositivos de chaveamento [5], fluidos magnéticos termo-sensíveis [6] e na indústria eletro-eletrônica como principal componente dos dispositivos supressores de interferência eletromagnética. Uma aplicação extremamente recente e bastante promissora destes materiais utiliza seus efeitos térmicos, ou seja, as perdas de energia por histerese magnética. Existe um considerável número de trabalhos sobre hipertermia [7], que é uma aplicação que tem se mostrado bastante eficaz na terapia contra o câncer.

A crescente demanda (consumo mundial de 15000 toneladas/ano²) por ferritas espinélicas aplicadas a dispositivos que operam em altas frequências torna a ferrita de Mn-Zn alvo da atenção de vários pesquisadores em todo o mundo, pois estas possuem propriedades excelentes para atuar nesta faixa de operação.

Para atender às finalidades de alta frequência, a ferrita sinterizada de manganês e zinco necessita apresentar alta densificação (porosidade tão baixa quanto possível), fina granulometria (evitando perdas por histerese), alta resistividade elétrica (evitando perdas por correntes parasitas), composição onde predomina ferro no estado Fe^{3+} com a estequiometria $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, que implica em alta permeabilidade

¹ Materiais magnéticos moles são aqueles que apresentam a capacidade de se magnetizar e desmagnetizar facilmente, caracterizados por apresentarem baixos valores de coercividade. Coercividade (H_c) é o valor do campo magnético aplicado num material que atinge a saturação magnética a fim de que o mesmo torne a atingir a magnetização nula. Materiais magnéticos duros são aqueles que após atingirem a saturação magnética necessitam de altos valores de campo magnético aplicado no sentido oposto para desmagnetizar-se, possuindo altos valores de coercividade.

² <http://www.dsir.nic.in/reports/techreps/trs068.pdf>

magnética inicial e densidade de fluxo magnético de saturação moderado à temperatura ambiente.

O principal precursor na síntese de ferritas é o óxido de ferro. Esse material, ainda que impuro, é gerado em grande quantidade como um sub-produto de unidades de recuperação de ácido clorídrico da decapagem de aço em usinas siderúrgicas. A Figura 1 mostra ilustrações de uma unidade de recuperação de ácido, com destaque para o seu reator principal do tipo ustulação por aspersão (*spray roasting*, Figura 2), onde os grânulos de óxido de ferro são gerados. Além desse processo, ainda existem reatores baseados na cristalização e o do tipo leito fluidizado.

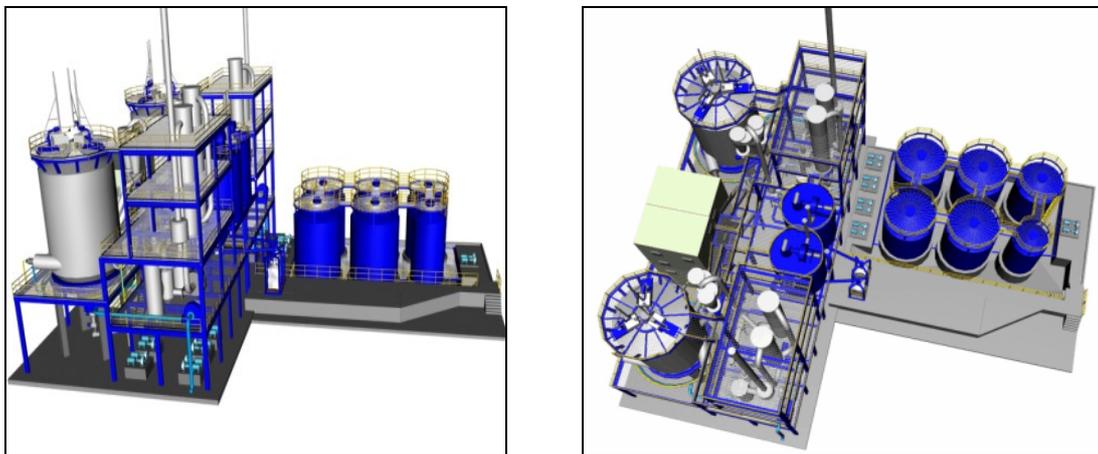


Figura 1: Esquema de uma planta de recuperação de ácido (URA) clorídrico, usando um *spray roasting* na operações de recuperação do ácido [8].

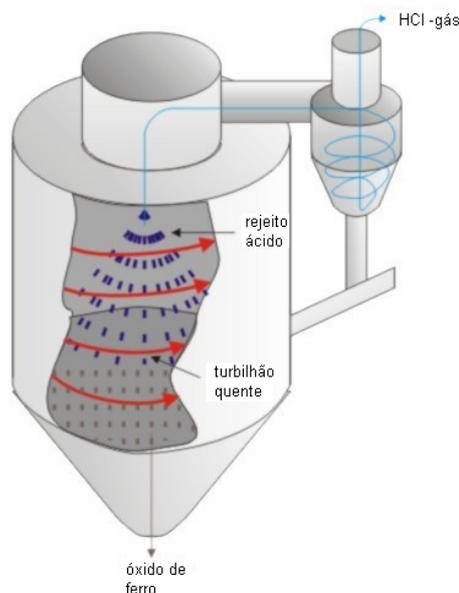


Figura 2: Esquema de um reator tipo "*spray roasting*" (para regeneração de HCl a partir de rejeitos da decapagem do aço).

O processo de decapagem clorídrica da Usina Presidente Vargas da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) não gera óxido de ferro diretamente, mas gera como insumo a solução de cloreto ferroso (FeCl_2) ou solução usada (*waste acids*), e sua quantidade mensal é de aproximadamente 9000 m³/mês. A URA tem uma eficiência de 95%, ou seja, regenera cerca de 8500 m³/mês. Uma parte deste excedente é vendida para uma empresa que faz tratamento de efluentes [9]. Atualmente a CSN não descarta o granulado de óxido de ferro gerado pela URA (1000 t/mês). Todo o óxido (*dust-free granulate*) está sendo aplicado em outros processos tais como: jateamento de peças para pintura, fabricação de tinta, indústria cimenteira, indústria automobilística, etc.

A URA após regenerar o cloreto ferroso tem como produto o ácido clorídrico (HCl), e o insumo é o granulado de óxido de ferro (*dust-free granulate*). O processo de regeneração (ARP - *Acid Recovery Plant*) é do tipo leito fluidizado (*fluidized bed type*), onde o reator, fabricado pela Keramchemie, decompõe a solução de cloreto ferroso, e logo após os vapores ácidos gerados no reator seguem para o ciclone, onde o fino de ferro é retido por lavagem. Em seguida, este passa pelo circuito venturi para troca de calor dos gases com a solução e dissolução do fino de ferro e finalmente chega até o absorvedor, onde os gases são absorvidos e a solução do HCl regenerado é enriquecida e enviada para o tanque com uma concentração de 17% [8].

Tendo em vista o exposto, a utilização do óxido gerado na Unidade de Recuperação de Ácido da Companhia Siderúrgica Nacional (URA/CSN) na produção de materiais com alto valor agregado apresenta-se como mais uma opção para a solução de um problema ambiental com ganho econômico. Para que a utilização do óxido de ferro da CSN na síntese de ferritas seja viável, é necessária a sua adequação, tanto no que diz respeito à composição quanto ao tamanho de partícula, já que este material apresenta, inicialmente, uma granulometria compreendida entre 0,5 e 2,8 mm [10].

O presente trabalho teve como objetivo principal utilizar o óxido de ferro proveniente da URA/CSN para produzir a ferrita de manganês e zinco, usando equipamentos amplamente disponíveis em indústrias cerâmicas, que são moinhos tubulares de bolas e fornos para calcinação. Atenção especial foi dedicada à etapa de moagem dos grânulos de óxido de ferro e da mistura de pós, tendo em vista que esta etapa do processamento é responsável por mais da metade do consumo energético na produção de ferritas em larga escala na indústria e pelo fato que ela é normalmente responsável pela geração de um material com elevado caráter polidisperso. Dentro desse contexto, foi estudada a realização da moagem dos pós precursores sob

condições variadas, que incluíram o meio neutro e alcalino, bem como o redutor e o oxidante. A moagem quimicamente assistida apresenta-se como uma metodologia promissora para obtenção de partículas de fina granulometria usando moinhos tubulares convencionais (com barras ou bolas de aço como corpos moedores), produzindo uma ferrita com maior uniformidade composicional e que requer temperaturas mais baixas de calcinação na sua síntese. A redução da temperatura de calcinação beneficia o processamento cerâmico tanto do ponto de vista da redução de custo quanto da manutenção da granulometria fina, já que altas temperaturas favorecem o crescimento dos grãos além de limites desejáveis.

As implicações da presença dos contaminantes, tais como aproximadamente 0,22% de sílica (SiO_2) na composição da URA/CSN [10], na produção de ferritas de Mn-Zn também foram objeto desta Tese. Embora a eliminação da sílica presente no óxido de ferro seja uma premissa deste trabalho, é importante salientar que uma parte desta substância deve permanecer na ferrita final, visto que, a sílica é empregada como dopante quando se deseja minimizar as perdas magnéticas nas ferritas pelo aumento da resistividade nos contornos de grão.

A presente tese é dividida em sete capítulos principais, seguidos pelos capítulos que contém as conclusões e recomendações para trabalhos futuros. No Capítulo 1 são apresentados os objetivos e as justificativas do estudo. A análise crítica da literatura, com o objetivo de buscar os pontos de convergência e divergência em relação ao presente trabalho, é o objeto do Capítulo 2. O Capítulo 3 trata do estudo termodinâmico da formação de ferrita de Mn-Zn, que fornece subsídios para a identificação das condições mais favoráveis de obtenção da ferrita, permitindo direcionar o trabalho experimental da Tese tanto no que diz respeito à etapa de moagem quanto de calcinação. São brevemente relatados no Capítulo 4 os materiais usados na pesquisa de Tese (natureza, composição e procedência), os métodos de síntese cerâmica, bem como as técnicas de caracterização da ferrita. Os estudos de moagem preliminar do óxido de ferro da URA/CSN e da moagem da mistura de pós para a obtenção dos precursores da ferrita de Mn-Zn, tanto sob condições reativas quanto não-reativas, são tratados no Capítulo 5. As análises da mistura de pós antes e após a calcinação às temperaturas de 600, 900 e 1200° C são apresentadas no Capítulo 6, permitindo a identificação das condições ótimas para a síntese da ferrita de Mn-Zn. O Capítulo 7 trata da discussão dos resultados. Finalmente, as conclusões pertinentes são apresentadas e, como desdobramento do trabalho realizado e das discussões e conclusões alcançadas, algumas sugestões para a continuação natural dos trabalhos são indicadas nos Capítulos 8 e 9.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II-1 Descrição de ferritas e suas principais aplicações

As ferritas podem apresentar estrutura cristalina *espinélica* ($MO \bullet Fe_2O_3$, onde M representa um ou mais de um cátion divalente $M = Mn^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}$ e Mg^{2+}); *hexagonal* ($MO \bullet 6Fe_2O_3$, onde $M = Ba^{2+}, Ca^{2+}$ ou Sr^{2+}) ou do tipo granada ($3M_2O_3 \bullet 5Fe_2O_3$, onde M representa um ou mais cátions trivalentes, destacando-se Y ou elementos de terras-raras).

Atualmente os materiais nanocristalinos têm despertado grande interesse, de modo que estudos intensos vêm sendo desenvolvidos nesta área. Todo este interesse se deve à potencial aplicabilidade destes materiais como memória magnética de alta densidade, fluidos magnéticos, cabeças de gravação magnética, dispositivos magneto-óticos, dispositivos de supressão de interferência eletromagnética, defletores *yokes* entre outros [11-17].

Em diversas aplicações (defletores *Yokes*, *choke coils*, transformadores, núcleos de motores, núcleos de memórias, núcleos de indutores, partes de impressoras, filtros de ruídos) são empregadas peças de ferrita sinterizadas sob diversos formatos como ilustrado na Figura 3. Para este tipo de aplicações de ferritas são exigidos materiais com densidade de fluxo magnético relativamente alta ($1700 \text{ G} \leq B_s \leq 5000 \text{ G}$) e baixa coercividade ($H_c \leq 1 \text{ Oe}$), sendo empregadas, principalmente, as ferritas de níquel-zinco e manganês-zinco. A ferrita de níquel-zinco se caracteriza por baixos valores de permeabilidade inicial ($\mu_i < 1000$) que se mantêm inalterados em faixas de frequência bastante altas ($>100 \text{ MHz}$). A ferrita de manganês-zinco, por outro lado, pode alcançar permeabilidades³ maiores que 15000, mas não em frequências maiores que 20 kHz.

Devido à sua alta permeabilidade inicial em baixas frequências, a ferrita de Mn-Zn desempenha um importante papel na supressão de interferências eletromagnéticas na faixa de 10 kHz a 50 MHz.

³ A permeabilidade magnética representa a variação do fluxo magnético (B) ou da magnetização (M) do material em função do campo magnético aplicado.

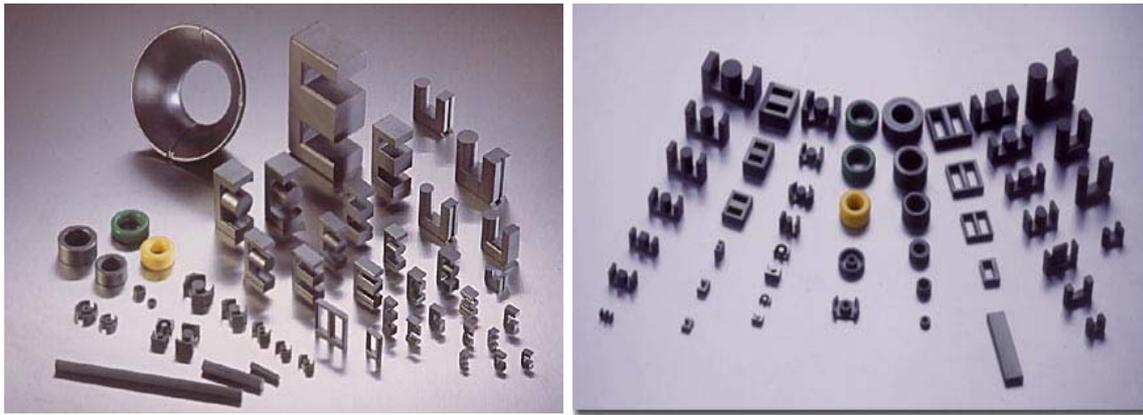


Figura 3: Núcleos de ferrita sinterizados na forma de potes, toróides, núcleos em E, etc.

A Tabela 1 apresenta uma relação de valores típicos dos principais parâmetros magnéticos de quatro diferentes composições de ferrita comercial, incluindo a ferrita de manganês e zinco.

Tabela 1: Valores das principais propriedades de importantes ferritas comerciais [2]

Propriedade	Unidade	Condição	Mg-Zn ⁴		Mn-Zn	Ni-Zn	
			(1)	(2)			
Permeabilidade inicial AC (μ_{iac})	*5	0,1 MHz	350	380	1800	500	
Densidade de fluxo magnético de saturação (B_s)	mT	23° C	230	250	500	360	
		100° C	160	170	400	295	
Coercividade (H_c)	A/m	23° C	50	30	20	36	
Fator de perda relativo ($\tan\delta/\mu_i$)	($\times 10^{-6}$)	0,1 MHz	<50	<120	<5	<30	
Perda do núcleo (P_c)	kW/m ³	25 kHz (100mT)	23° C	420	230	90	280
			60° C	380	170	70	280
			100° C	430	170	60	260
		100 kHz (100mT)	23° C	1500	1000	270	960
			60° C	1470	850	230	950
			100° C	1640	860	180	940
Temperatura de Curie (T_c)	(° C)	-	>145	>145	>180	>200	
Resistividade (ρ)	(Ω/m)	-	10^5	10^5	1	10^5	

⁴ Ferrita de Magnésio e zinco com composição diferente.

⁵ * Grandeza adimensional

O progresso da tecnologia da informação tem demandado um grande número de novos materiais magnéticos moles como componentes indutivos eletrônicos [18]. Em aplicações como *asymmetric digital subscriber line* (ADSL⁶), a transferência de dados rápida e sem distorções é exigida. Componentes indutivos são usados no modem do cliente e nos transformadores das centrais de telecomunicação a fim de produzir um sinal de transmissão digital com menos distorções ao longo dos fios de cobre das redes convencionais de telefonia [18]. Neste tipo de aplicação é necessário que o material apresente alta permeabilidade inicial e alta magnetização de saturação, característicos das ferritas moles. Como pode ser visto na Tabela 1, a ferrita de Mn-Zn é aquela que melhor atende aos requisitos desta aplicação.

Rao et al. [19] estudaram a propagação de ondas ultra-sônicas em sólidos. Esta propriedade é de extrema importância nas aplicações de ferritas em microondas e em dispositivos eletrônicos de altas frequências.

II-2 Magnetismo em ferritas

II-2-1 Descrição do comportamento magnético das ferritas

As substâncias são classificadas, de acordo com o tipo de magnetismo apresentado em: **diamagnéticas** (magnetismo apresentado, em princípio, por todas as substâncias), **paramagnéticas**, **ferromagnéticas**, **ferrimagnéticas** ou **antiferromagnéticas**. A Figura 4 mostra o comportamento da magnetização de saturação⁷ e da susceptibilidade magnética dos materiais magnéticos pertencentes a cada classe com a variação da temperatura [20]. A susceptibilidade magnética indica o comportamento da magnetização em relação ao campo aplicado, sendo dada por

$$\chi = \frac{M}{H}$$

sendo χ a susceptibilidade magnética, M a magnetização e H a intensidade do campo magnético aplicado.

As substâncias diamagnéticas não apresentam momento magnético e sua susceptibilidade magnética é negativa, tendendo a zero.

As paramagnéticas apresentam momentos magnéticos alinhados em todos os sentidos, de modo que sua magnetização líquida tende a zero e cai à medida que a

⁶ ADSL é uma solução de acesso Internet em Banda Larga, instalado em linhas telefônicas, possibilitando o acesso a rede e permitindo ao usuário efetuar e receber ligações ao mesmo tempo, pois esta tecnologia se utiliza do fato da frequência da voz e da frequência de transmissão de dados serem diferentes.

⁷ A magnetização de saturação é o valor máximo atingido quando o campo magnético aplicado tende ao infinito.

temperatura aumenta. A susceptibilidade destes materiais é positiva ($\chi > 0$), sendo da ordem de 10^{-2} .

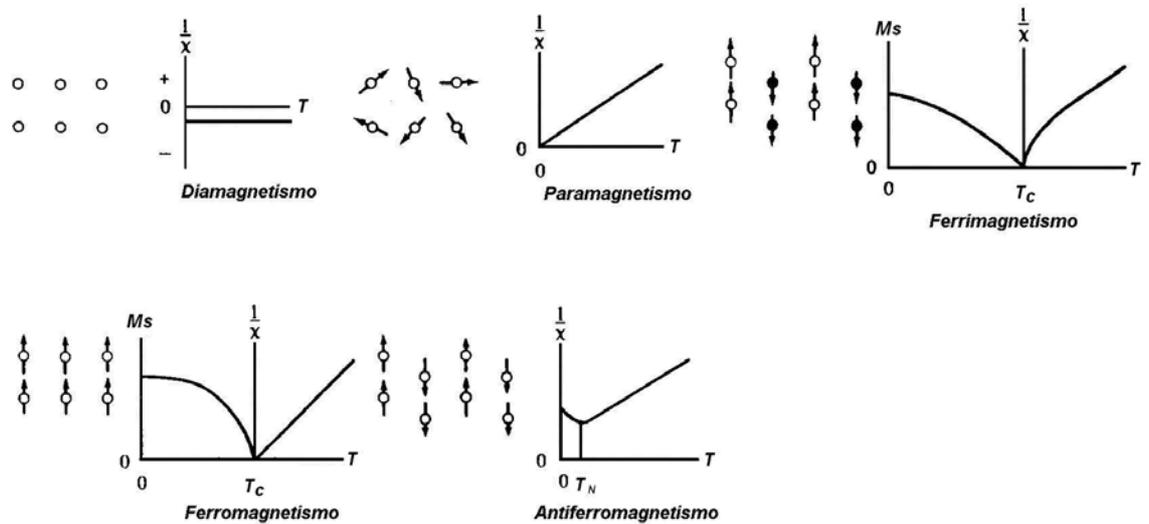


Figura 4: Tipos de magnetismo.

As substâncias ferrimagnéticas possuem momentos magnéticos alinhados antiparalelamente, porém com intensidades diferentes de modo a não se anularem totalmente, apresentando magnetização líquida na ausência de campo magnético aplicado. A magnetização espontânea apresentada pelos materiais ferrimagnéticos tende a diminuir até se anular na temperatura de Curie (T_C).

As substâncias ferromagnéticas apresentam todos os momentos magnéticos alinhados no mesmo sentido. A magnetização espontânea apresentada pelos materiais ferromagnéticos é maior do que nos materiais ferrimagnéticos e também tende a diminuir até se anular na temperatura de Curie.

As substâncias antiferromagnéticas não apresentam magnetização espontânea macroscópica a baixas temperaturas. Abaixo de uma temperatura crítica T_N^8 , a magnetização e a susceptibilidade diminuem com a temperatura, tendendo a zero quando a temperatura tende a zero. Acima de T_N o comportamento é de um paramagneto com uma temperatura de Curie Weiss negativa. Este comportamento, que foi previsto por Néel, é devido a um acoplamento antiparalelo de momentos magnéticos iguais e vizinhos, e que foi confirmado por experimentos de difração de nêutrons [21].

⁸ Temperatura de Néel

As propriedades magnéticas dos materiais estão associadas à existência do momento de dipolo magnético dos seus átomos e elétrons em virtude da movimentação de ambos, conforme esquematizado na Figura 5 [22]. As interações de troca direta e de supertroca são responsáveis pela magnetização nas substâncias ferromagnéticas e ferrimagnéticas, respectivamente.

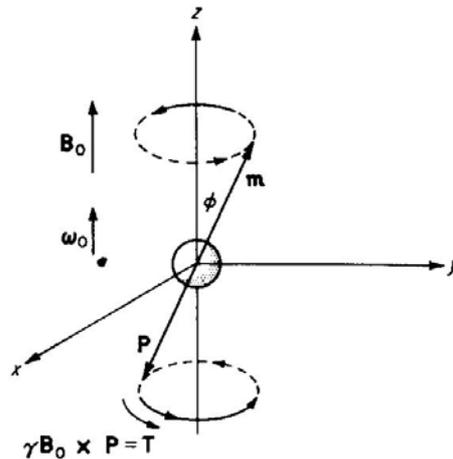


Figura 5: Momento de dipolo magnético originado pelo movimento spin do elétron.

As ferritas espinélicas apresentam-se como materiais ferrimagnéticos, ou seja, materiais nos quais ocorre um alinhamento antiparalelo dos spins nas sub-redes, sem que ocorra a anulação completa do momento magnético (Figura 6). As propriedades magnéticas das ferritas (como em todos os materiais ferrimagnéticos cristalinos) devem-se às interações de supertroca⁹ entre os átomos ou íons localizados na rede cristalina.



Figura 6: Orientação de momentos de dipolo magnético das substâncias ferrimagnéticas, $|\uparrow| > |\downarrow|$.

Na Figura 7 está mostrada a célula unitária de um cristal de espinélio. Em cada célula unitária dos espinélios existem 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos; destes, apenas 16 sítios tetraédricos e 8 sítios octaédricos estão completamente ocupados (Tabela 2).

⁹ Interações que ocorrem entre átomos localizados intercaladamente através da interação da nuvem eletrônica de átomos adjacentes.

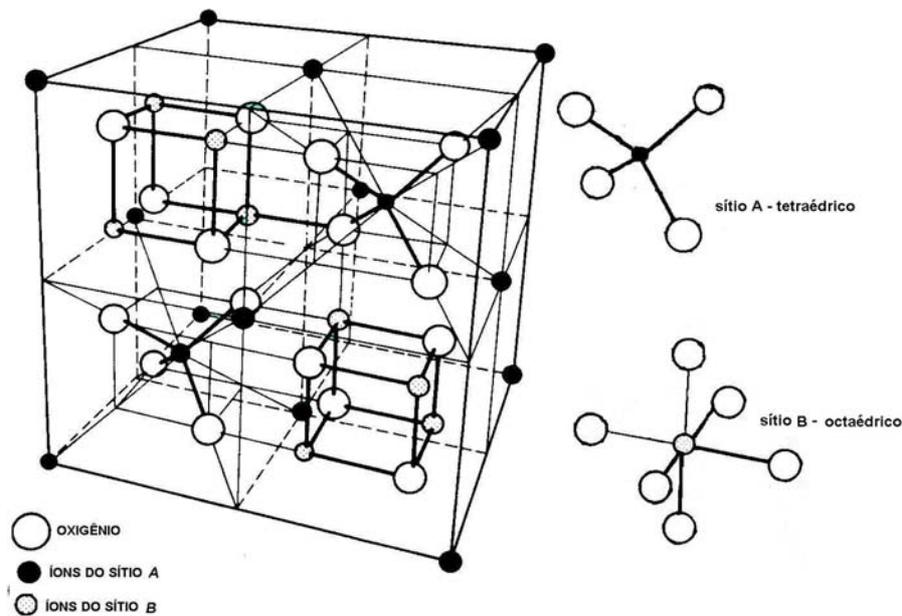


Figura 7: Célula unitária dos cristais de estrutura espinélica.

Quando o material tem as proporções adequadas de íons metálicos e íons oxigênio, ou seja, 24 íons metálicos e 32 ânions oxigênio, pode-se considerá-lo do ponto de vista químico como 8 moléculas do tipo MFe_2O_4 . Dos três íons metálicos da MFe_2O_4 , um situa-se no sítio tetraédrico e dois estão localizados nos sítios octaédricos. Nos espinélios ditos normais o metal bivalente ocupa um sítio tetraédrico (A), enquanto que os íons férricos (Fe^{3+}) ocupam os sítios octaédricos (B). Já a estrutura dos espinélios inversos apresenta os íons metálicos divalentes ocupando um dos sítios octaédricos, enquanto que os íons férricos ocupam um sítio tetraédrico e um sítio octaédrico.

Tabela 2: Arranjo dos íons metálicos numa célula unitária de uma ferrita $MO \cdot Fe_2O_3$

Tipo de sítio	Sítios disponíveis	Sítios ocupados	Espinélio normal	Espinélio inverso
Tetraédrico (A)	64	8	8 M^{2+}	8 Fe^{3+}
Octaédrico (B)	32	16	16 Fe^{3+}	8 Fe^{3+} 8 M^{2+}

II-2-2 Processo de magnetização das ferritas

Em íons com número par de elétrons os momentos dos spins são cancelados, mas quando o número de elétrons for ímpar existirá uma descompensação destes momentos. Os spins eletrônicos se orientam ao longo de uma direção de mínima energia, ou seja, para que a direção da magnetização seja alterada é necessário que

energia externa seja aplicada. Este comportamento direcional ou anisotrópico pode ser devido a vários fatores: A anisotropia magnetocristalina é inerente à estrutura da rede, a magnetização ocorre preferencialmente na direção da aresta do cubo ou na diagonal do cubo; o esforço mecânico também causa anisotropia assim como a forma do contorno de grão.

Quando os spins estão todos alinhados paralelamente, diz-se que ocorreu a saturação. As regiões do material onde a saturação ocorre são chamadas de domínios magnéticos, como ilustrado na Figura 8.

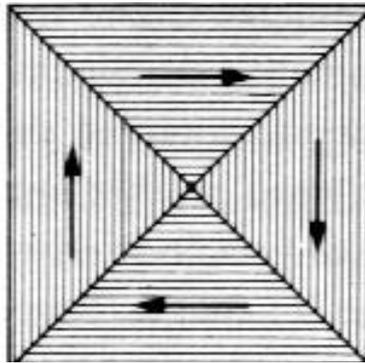


Figura 8: Representação dos domínios magnéticos de um corpo não magnetizado.

Nas ferritas os íons metálicos estão separados pelos íons oxigênio. Como resultado disto os íons na sub-rede *A* (tetraedros) estão orientados antiparalelamente aos íons da sub-rede *B* (octaedros). Na maioria das ferritas as duas sub-redes são diferentes em número e no tipo de íons, de modo a existir uma magnetização resultante, conforme mostrado nas Figura 6 e 7.

Os cristalitos estão divididos, normalmente, em domínios de várias orientações de spins, conforme mostrado na Figura 8, resultando em magnetização nula. Os contornos de grão consistem em regiões de espessura de algumas células unitárias, onde ocorre uma transição gradual da orientação dos spins, conforme ilustrado na Figura 9. Esta transição deve atuar contra a anisotropia magnetocristalina, que tende a manter os spins orientados ao longo de uma direção preferencial. Deste modo, a formação dos domínios envolve o acúmulo de energia. O número e o arranjo dos domínios num cristalito é tal que a soma das energias no cristalito, principalmente a energia da parede de domínio e do campo desmagnetizante seja mínima.

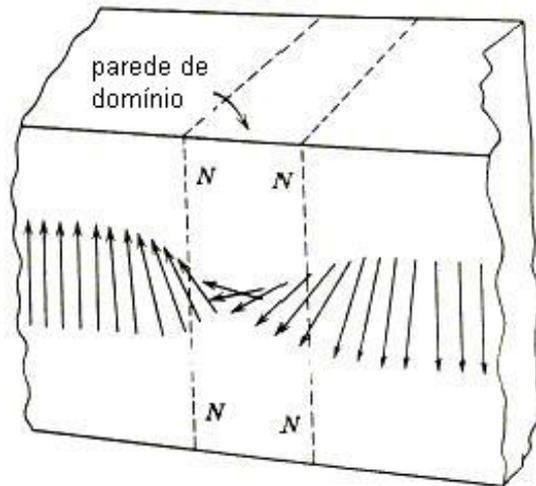


Figura 9: Representação da transição na orientação dos spins magnéticos ao longo das paredes de domínios [23].

Na Figura 10 está representado um esquema do processo de magnetização, que mostra o deslocamento das paredes de domínio até que todos os domínios estejam alinhados em uma única direção, onde a saturação magnética do material é atingida. Na mesma figura também está representada a parte inicial do ciclo de histerese magnética, de modo que em (a) tem-se a fase inicial onde nenhuma magnetização líquida é observada. Assim, ocorre neste ponto um arranjo aleatório dos domínios magnéticos que se cancelam mutuamente. Na figura 10 (b), um campo magnético H é aplicado sobre o material de modo a fazer com que os momentos magnéticos dentro dos domínios se alinhem na direção do campo magnético aplicado, dando início ao processo de magnetização. O quociente B/H neste instante é denominado permeabilidade inicial (μ_i) que é uma propriedade muito importante dos materiais magnéticos. À medida que a força do campo magnético aplicado aumenta [(c), (d) e (e)] aumenta também a densidade de fluxo magnético (B) ou a magnetização (M). No entanto, a taxa de aumento, ou seja, os valores de μ decrescem com o aumento do campo magnético, até que se alcance uma situação limite, na qual o aumento do campo magnético não mais acarreta um aumento na densidade de fluxo magnético. Neste momento, o material atingiu a saturação magnética.

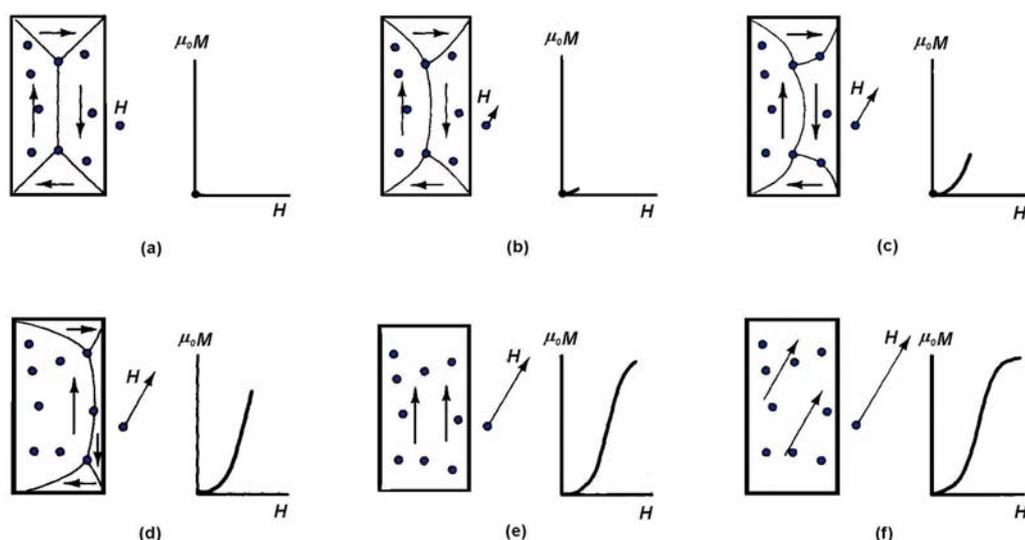


Figura 10: Representação do movimento das paredes de domínio magnético no processo de magnetização de uma ferrita [20].

Todo material ferro/ferrimagnético apresenta um comportamento de histerese e isto ocorre devido ao movimento das paredes de domínio. A Figura 11 ilustra o comportamento de histerese magnética de um material ferro/ferrimagnético. A partir do ciclo de histerese magnética é possível determinar praticamente todos os valores das propriedades magnéticas relevantes: permeabilidade (inicial, máxima...), anisotropia, coercividade, remanescência e perdas magnéticas.

Ao aplicar um campo magnético H sobre o material, observa-se um aumento na densidade de fluxo magnético até atingir um máximo, na magnetização de saturação (que possui seu valor máximo no zero absoluto de temperatura, permanecendo constante por uma ampla faixa de temperatura, começando a decrescer ao se aproximar da temperatura de Curie e cai abruptamente a zero neste valor de temperatura, T_c).

A parte inicial da curva $B-H$ (Figura 11) resulta do deslocamento reversível das paredes de domínio, e a inclinação é chamada permeabilidade inicial μ_i . À medida que H aumenta, o valor da permeabilidade também aumenta até que no ponto **b** a inclinação da reta, **Ob** representa o valor máximo de permeabilidade ($\mu_{m\acute{a}x}$).

A partir do ponto de saturação, invertendo-se o sentido do campo aplicado até um campo com intensidade nula, atinge-se um valor de densidade de fluxo magnético chamado remanescência, que é representado por B_r . Aumentando-se o valor do campo aplicado no sentido contrário ao da magnetização inicial, chega-se a um ponto em que o fluxo magnético torna-se nulo. A este valor de campo magnético aplicado dá-se o nome de força coerciva H_c . O produto $B_r \times H_c$, chamado produto de energia, representa a perda de energia líquida no sistema. Materiais magnéticos moles devem

possuir valores de coercividade tão baixos quanto possível, a fim de diminuir as perdas magnéticas do material.

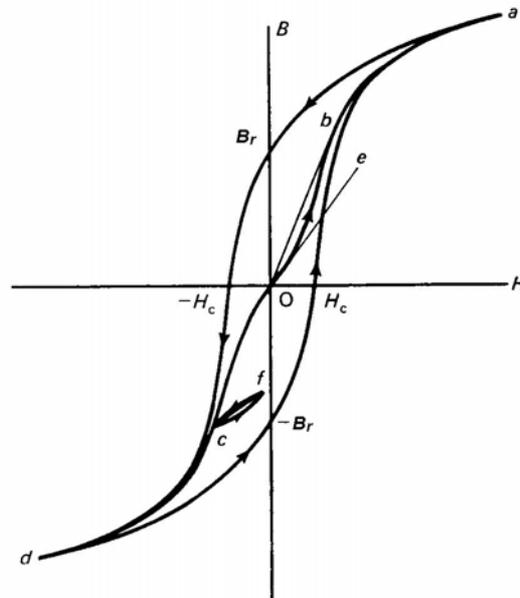


Figura 11: Curva de histerese magnética [2].

A forma e a largura da curva de histerese de uma ferrita não dependem apenas de sua composição química, que determina suas propriedades intrínsecas, mas também de fatores relacionados com o processo de sinterização, tais como a porosidade, o tamanho e a forma dos poros e o tamanho e a forma dos cristais [24].

As Figuras 12 e 13 ilustram o surgimento de fluxo magnético, através da passagem de corrente elétrica por N espiras num solenóide vazio (Figura 12) e num solenóide preenchido com material ferri/ferromagnético (Figura 13). A densidade de fluxo magnético gerado pela passagem de corrente elétrica através de um solenóide com N espiras, preenchido com ar e de comprimento ℓ (Figura 13), é dado por [25]:

$$B = \frac{\mu_0 Ni}{l} \tag{1}$$

sendo B a densidade de fluxo magnético, μ_0 a permeabilidade no vácuo e i a corrente elétrica circulante através das N espiras.

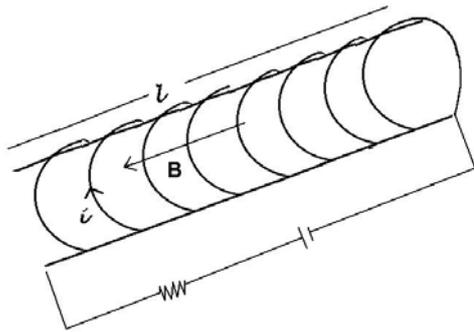


Figura 12: Solenóide vazio com N espiras sendo percorrido por corrente elétrica i , produzindo uma densidade de fluxo magnético B .

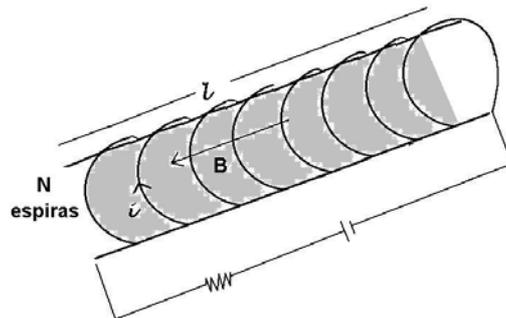


Figura 13: Solenóide preenchido por material ferro/ferrimagnético com N espiras percorrido por corrente elétrica i , produzindo uma densidade de fluxo magnético B' .

Quando o solenóide é preenchido por um material ferro/ferrimagnético, o fluxo magnético gerado será devido tanto à corrente elétrica circulante quanto àquela provida pelo material de preenchimento. Devido à sua propriedade de histerese, as ferritas são também chamadas materiais não-lineares.

Neste caso, a densidade de fluxo gerado pelas contribuições da corrente circulante e do material em si é dada por:

$$B = \frac{\mu_0 Ni}{l} + B' \quad (2)$$

sendo B' a densidade de fluxo magnético gerado pelo material. A equação 2 pode, então, ser rescrita como:

$$B = \frac{\mu_0 Ni}{l} + \frac{\mu_0 Ni_m}{l} \quad (3)$$

sendo $\frac{Ni}{l} = H$ e $\frac{Ni_m}{l} = M$, de tal forma que

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (4)$$

Como $\chi = \frac{M}{H}$, na qual χ é a suscetibilidade magnética, tem-se:

$B = \mu_0 H + \mu_0 \chi H$, logo $B = \mu_0 (1 + \chi) H$. Sendo $1 + \chi = \mu_r$, onde μ_r é a permeabilidade relativa. Assim,

$$B = \mu_0 \mu_r H$$

Sendo $\mu_0 \mu_r = \mu$ (permeabilidade magnética), pode-se escrever:

$$B = \mu H$$

Uma outra propriedade intrínseca bastante importante dos materiais magnéticos é a magnetostricção (λ), a qual pode ser definida como a variação fracional do comprimento, estando a mesma diretamente relacionada ao campo magnético aplicado.

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} \quad (6)$$

Na Figura 14 é representada a curva da variação da magnetostricção estática para as ferritas de Mn-Zn e Ni-Zn como função do campo magnético contínuo aplicado. A ferrita de Mn-Zn apresenta magnetostricção muito baixa, da ordem de 10^{-6} , podendo ser positiva ou negativa [2]. Pode-se observar que as ferritas de manganês e zinco, códigos 3H1 e 3E2 apresentam comportamento bastante semelhante (em sentidos opostos) em campos magnéticos inferiores a 20 Oe. Por outro lado, a ferrita de Mn-Zn código A9 apresenta um significativo aumento da magnetostricção a pequenos campos magnéticos aplicados, e praticamente se anula para campos magnéticos mais altos.

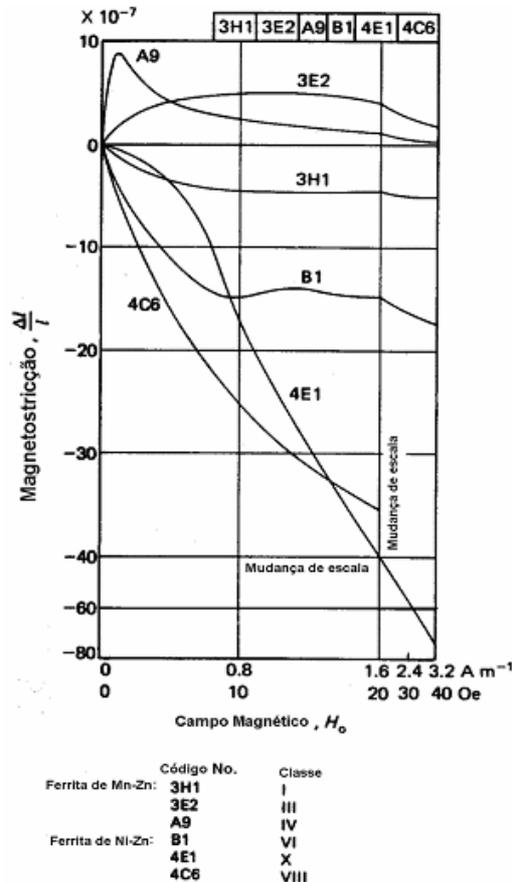


Figura 14: Relação entre magnetostricção (λ) e força de campo magnético aplicado para diferentes classes de ferrita de manganês-zinco e níquel-zinco.

Está devidamente estabelecido que, enquanto propriedades intrínsecas das ferritas, a magnetização de saturação (M_s) ou a densidade de fluxo magnético de saturação (B_s) independem da sua estrutura cristalina [26, 27]. Por outro lado, as propriedades magnéticas sensíveis à estrutura dos materiais (permeabilidade magnética μ , perdas de potência magnética W_h , força coerciva (H_c)) são função da estrutura interna deste material (densidade, estrutura cristalina, distribuição de tamanhos de poros, tamanho e forma dos grãos, etc.). Deste modo, a fim de se reduzir perdas magnéticas (o que geralmente se busca no caso das ferritas moles), materiais com baixos valores de coercividade são os mais adequados. Uma das maneiras para alcançar menores perdas seria, então, determinar o tamanho de grão que corresponda a uma coercividade mínima. Assim, pode-se observar o quanto é necessário o controle do crescimento dos grãos nas peças sinterizadas a fim de se evitar as perdas magnéticas no material.

A Figura 15 indica que em determinada faixa de tamanhos de grão (submicrométrico, ou seja, nanocristalino), a coercividade diminui com a redução do tamanho do grão, até uma situação limite, na qual o tamanho do grão é menor que um D_{sp} ¹⁰ e H_c torna-se nulo. Nestas condições, tem-se um material superparamagnético [20].

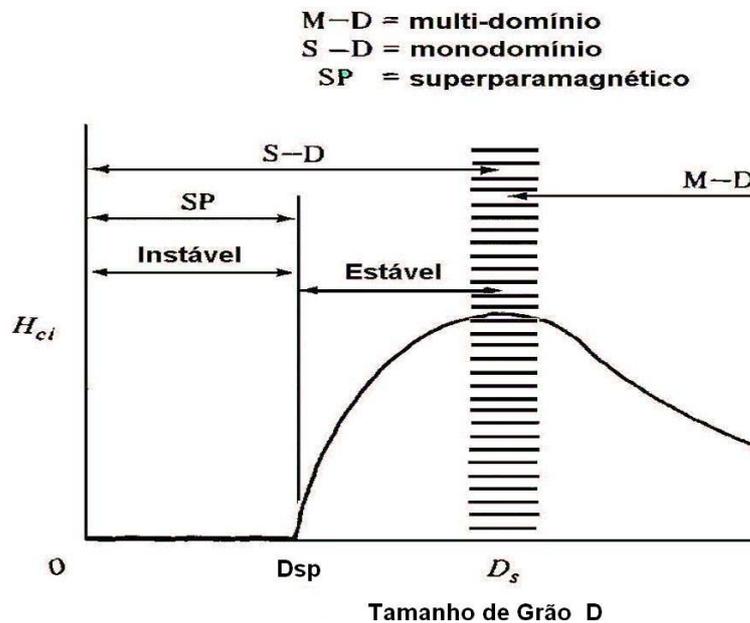


Figura 15: Comportamento da força coerciva H_c com a variação do tamanho da partícula [20].

¹⁰ D_{sp} é o diâmetro limete do grão, tal que, grãos com diâmetro igual ou inferior a ele apresentam-se como superparamagnéticos

Na Figura 16 são apresentadas variações da coercividade de determinadas substâncias com a variação do tamanho de partículas.

Nesta tese, um dos objetivos é a obtenção de um pó com tamanho de grão situado na faixa de tamanho onde ocorrem os monodomínios. Apesar da coercividade também decrescer no sentido do aumento do tamanho de grão, esta situação não é desejável, pois acarretaria em um aumento das perdas magnéticas devido à movimentação das paredes de domínio, o que não se verifica no caso dos grãos monodomínios.

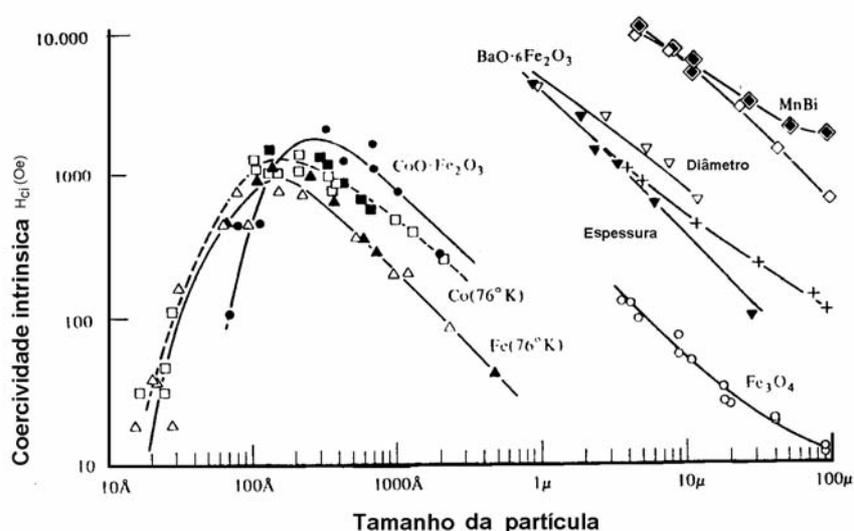


Figura 16: Variação de H_c de alguns materiais magnéticos com o tamanho da partícula [2].

A equação (7) indica o valor do tamanho crítico de partícula a partir do qual a existência de monodomínios se torna mais estável do que a formação de multidomínios [2].

$$D_C = \frac{1,7\gamma}{\pi^2 M_S^2} \quad (7)$$

II-3 A ferrita de Manganês e Zinco

A distribuição dos íons na ferrita de Mn-Zn pode ser representada por $Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Mn_{1-x}^{2+}Fe_{1-x}^{3+}]O_4$. O zinco tem uma forte preferência pelo sítio tetraédrico, reduzindo a quantidade dos íons ferro nos sítios A (Figura 7). Devido ao acoplamento antiferromagnético, observa-se um aumento no momento magnético da rede B e, conseqüentemente, um aumento na saturação magnética. Entretanto, existe um limite máximo a partir do qual a saturação magnética começa a diminuir [28].

A ferrita de Mn-Zn é uma das mais empregadas nos mais diversos dispositivos, juntamente com a ferrita de Ni-Zn, devido às suas propriedades magnéticas e dielétricas (alta resistividade elétrica, baixas perdas por correntes parasitas, baixas perdas dielétricas, alta permeabilidade magnética) adequadas ao uso em diversos dispositivos em larga faixa de frequências [29]. Comercialmente, as ferritas moles sob a forma de corpos sinterizados são empregadas principalmente em indutores e em transformadores. Dentre os diversos tipos de ferritas, quase todas podem ser classificadas em poucas categorias de acordo com sua aplicação principal e no caso da ferritas moles de maior importância comercial (Mn-Zn e Ni-Zn) a classificação de acordo com suas aplicações é descrita na Tabela 3.

Tabela 3: Classificação das ferritas de Mn-Zn e Ni-Zn, de acordo com suas aplicações [2]

Ferrita	Tipo	Aplicação	frequência	μ
Mn-Zn	I	Indutores para circuitos ressonantes	> 200 kHz	-
	II	Antenas de ferrita para faixas médias e longas de radiofrequência	100 kHz a 2 MHz	-
	III	transformadores de banda larga e de pulsos de baixa potência	1 MHz	-
	IV	Aplicações requerendo altos B_s e baixas perdas	10 kHz a 1 MHz	-
Ni-Zn	V	Transformadores de banda larga e de pulso e em antenas para supressão de interferência eletromagnética	1 a 300 MHz	> 1000
	VI	Transformadores de banda larga e de pulso e em antenas para supressão de interferência eletromagnética	5 a 300 MHz	500 a 1000
	VII	Antenas para faixas médias e longas de radiofrequência, transformadores de potência e em antenas para supressão de interferência eletromagnética	0,5 a 5 MHz	150 a 500
	VIII	Indutores para circuitos ressonantes, antenas para faixas curtas de radiofrequência, transformadores de potência e em núcleos para supressão de interferência eletromagnética.	2 a 30 MHz	70 a 150
	IX	Indutores para circuitos ressonantes e em núcleos para supressão de interferência eletromagnética.	10 a 40 MHz	35 a 70
	X	Indutores para circuitos ressonantes e em núcleos para supressão de interferência eletromagnética.	20 a 60 MHz	12 e 35
	XI	Indutores para circuitos ressonantes e em núcleos para supressão de interferência eletromagnética.	30 MHz	< 12
Mn-Zn ou Ni-Zn	XII	supressão de interferência eletromagnética	-	-

Como se pode notar, através da classificação acima, as ferritas de Ni-Zn são utilizadas principalmente em aplicações de alta frequência e baixa permeabilidade, enquanto a ferrita de Mn-Zn é utilizada em aplicações que requerem altas permeabilidades em frequências mais baixas.

II-4 Síntese de ferritas

Sugimoto [1] assinala que desde o desenvolvimento de ferrita de microondas nos Estados Unidos nos anos 50, seu uso tem sido crescente nos mais diversos dispositivos de microondas, como circuladores, isoladores, ressonadores magnetostáticos, filtros, dispositivos *on/off* (*switches*), limitadores, e moduladores eletro-ópticos ajustáveis (*tunable*).

Rath et al. [30] reportaram a síntese de partículas de dimensões nanométricas (9 a 12 nm) de $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ a partir de solução de cloreto metálico, através da rota de precipitação hidrotérmica usando solução aquosa de amônia. A concentração de íons cloreto na solução e o pH de precipitação desempenham papel crucial na retenção da estequiometria inicial da solução nas nanopartículas resultantes. Enquanto em pH menor a precipitação do Mn foi incompleta, um valor maior de pH conduziu à perda de Zn nas partículas. O pH ótimo para a precipitação estequiométrica situou-se em torno de 10.

Lucke et al. [31] assinalam que a rota de preparação hidrotérmica de pó é adequada para obter pós de franklinita (óxido de Mn, Zn e Fe) nanocristalinos e muito homogêneos. Comparado ao método convencional de pré-sinterização via processamento de óxido misto, a rota hidrotérmica tem vantagens associadas à simplificação da preparação do pó e à maior homogeneidade possibilitada pelo processamento a úmido. A permeabilidade inicial de núcleos sinterizados é cerca de 20% maior quando obtido por síntese hidrotérmica, comparada aquele resultante da síntese convencional sob as mesmas condições.

Rozman e Drogenik [32] produziram pó de ferrita de manganês-zinco nanométrico por síntese hidrotérmica e verificaram que o valor do pH da suspensão inicial exerceu uma influência decisiva sobre a composição do pó resultante. Em pH igual a 8,5, quantidades estequiométricas de Mn-Zn puderam ser incorporadas à ferrita. O tamanho de grão do pó cresce com a temperatura e o tempo de tratamento hidrotérmico. A ferrita de Mn-Zn de tamanho nanométrico produzida revelou-se superparamagnética, se tornando ferrimagnética após os grãos atingirem tamanhos maiores do que 100 nm. Os grãos de ferrita nanométricas são muito propensos à oxidação, se desintegrando a 600 °C ao ar.

Dias e Bueno [33] investigaram a influência dos materiais de partida sobre as fases cristalinas presentes após a síntese hidrotérmica de ferrita de Mn-Zn. A combinação de sulfatos metálicos e hidróxido de sódio mostrou os melhores resultados para as condições estudadas. Os parâmetros morfológicos de ferritas de Mn-Zn produzidas em diferentes condições hidrotérmicas (110 a 190 °C e 4 a 30 horas) foram analisados. Alterações nos parâmetros de rede, distribuição de tamanho de partículas, densidade, tamanho e volume total de poros, e na área superficial das partículas foram afetados pela temperatura e tempo de processamento. O processo de sinterização foi empregado a fim de verificar a reatividade dos pós hidrotérmicos em atmosfera controlada. Alta densidade e corpos cerâmicos de superfícies homogêneas foram obtidos, sem volatilização de zinco.

Sisk et al. [34] estudaram a produção de ferritas de manganês-zinco via decomposição hidrotérmica de acetatos e citratos de metal (III).

Wang et al. [35] sintetizaram partículas precursoras nanométricas de ferritas de manganês-zinco, $Mn_{0,45}Zn_{0,55}Fe_2O_4$, a partir de microemulsões inversas de nitratos metálicos em solução aquosa amoniacal. Duas rotas de processamento foram estudadas e comparadas: a rota de microemulsão única e a rota de dupla-microemulsão. O precursor derivado de dupla-emulsão conduziu à formação de partículas de ferrita de Mn-Zn ultrafinas quando calcinadas a 600 °C, embora tenha ocorrido aglomeração de partículas.

Makovec et al. [36] prepararam pós de ferrita de Mn-Zn por tratamento hidrotérmico de uma mistura homogênea de óxidos de partida (Fe_2O_3 , ZnO, e Mn_3O_4 ou MnO) em temperaturas de 220 a 320 °C ao ar e em atmosfera inerte. Os resultados finais das reações hidrotérmicas entre os óxidos de partida foram pós de granulometria fina, mas com composição de fase heterogênea. Com isso, além de obterem menores concentrações dos reagentes residuais em solução (Fe_2O_3 , Mn_3O_4), dois tipos de produtos de reação com estrutura espinélica foram detectados após a síntese: ferrita (Mn^{2+}, Zn) Fe_2O_4 e manganato ($(Zn, Mn^{2+})Mn_2^{3+}O_4$). A composição dos produtos e a razão entre a quantidade de ferrita e manganato obtidos estavam diretamente relacionadas ao estado de oxidação do manganês presente durante o tratamento, o qual foi função do estado de oxidação do manganês no óxido de manganês inicial e da atmosfera no interior da autoclave durante a reação. Quando a reação hidrotérmica foi realizada ao ar, foi identificada a presença de ferrita de zinco quase pura, enquanto que durante a reação em atmosfera inerte, ferrita de Mn-Zn foi formada. A cinética das reações hidrotérmicas também foi dependente do estado de oxidação do manganês, bem como da temperatura e da área superficial específica do Fe_2O_3 de partida.

Utilizando a técnica de difração de raios-X, Wolska et al. [37] estudaram a estrutura de soluções sólidas formadas entre um espinélio normal ZnFe_2O_4 e um espinélio parcialmente inverso de MnFe_2O_4 , onde os íons Fe^{3+} foram substituídos por íons Al^{3+} . Os resultados obtidos indicaram uma alteração no arranjo dos cátions, e no grau de oxidação do manganês. As ferritas de Zn-Mn de baixa temperatura substituídas com alumínio são estruturas não-estequiométricas, deficientes em cátions, que podem ser consideradas como soluções sólidas formadas entre uma ferrita estequiométrica Zn-Mn e um espinélio defeituoso, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\gamma$. A evolução destes sistemas defeituosos durante tratamento térmico resulta na formação de ferritas de espinélio aproximadamente estequiométrico a 1000 °C.

Liu et al. [38] sintetizaram nanopartículas de MnFe_2O_4 usando dodecilbenzenosulfonato de sódio (NaDBS) para formar micelas reversas de água em tolueno. As nanopartículas formadas foram monocristalinas, e seu tamanho médio de partícula pôde ser controlado na faixa de 4 a 15 nm. A caracterização com microscopia eletrônica de transmissão de alta e baixa resolução revelou uma distribuição de tamanho de partículas extremamente estreita. Técnicas de difração de nêutrons e medidas magnéticas foram usadas para caracterizar as nanopartículas com um diâmetro de $(7,7 \pm 0,7)$ nm. Os resultados mostraram, inequivocamente, que estas nanopartículas de MnFe_2O_4 são superparamagnéticas.

Sepelak et al. [39] assinalam que novos métodos mecanoquímicos de síntese de material têm recebido atenção crescente nos últimos anos. Eles avaliaram as mudanças na estrutura da ferrita de zinco obtida por este método (sintetizada por moagem de alta energia de uma mistura $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) e na ferrita mecanicamente ativada (sintetizada pelo método térmico convencional, seguido por tratamento mecânico) em função do tempo de tratamento mecânico. Para realização deste estudo foi usada espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica. Neste trabalho, buscou-se desvendar a origem das mudanças induzidas mecanicamente nas propriedades magnéticas das ferritas de zinco sintetizada por ambos os métodos.

Rath et al. [40] reportaram a microestrutura e propriedades magnéticas de partículas pseudocúbicas monodispersas e de partículas trapezoidais com vários tamanhos, preparados com auxílio da rota de precipitação hidrotérmica. A coercividade de partículas trapezoidais foi similar àquela de valores reportados para partículas pseudocúbicas. Entretanto, a coercividade para este material mostrou-se relativamente alta (cerca de 6 kOe) quando comparada ao valor máximo (3 kOe) reportado na literatura. A análise microestrutural detalhada revelou partículas policristalinas com forma bem definida.

Ogasawara e Teixeira [41] estimaram a energia livre de formação da ferrita de manganês e zinco, $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, pelo "Modelo do Silicato" e, em seguida, obtiveram os diagramas Eh-pH e pFe-pH (onde $pFe = -\log_{10} a_{Fe}$) do sistema Mn-Zn-Fe-H₂O a 25, 100, 200 e 300 °C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25 a_{Fe}$. Eles concluíram que a escolha adequada das condições (Eh, pH) é fundamental para a cristalização da referida ferrita de manganês e zinco. Isto é, o potencial de oxigênio do meio aquoso deveria ser suficientemente baixo para garantir a predominância do manganês em seu estado de oxidação divalente e o valor do pH ótimo deveria ser, em função da temperatura: 7,2 a 25°C, 5,6 a 100°C, 4,5 a 200°C e 3,6 a 300 °C.

Chen et al. [42] observaram que a pressão parcial de oxigênio utilizada nos estágios de homogeneização ou de resfriamento do processo de sinterização influencia significativamente as características de permeabilidade inicial-temperatura, isto é, a relação μ_i-T das amostras de ferrita de manganês e zinco. Uma pressão parcial do oxigênio maior, durante o período de homogeneização, é responsável pela redução do valor de μ_i , sem deslocar a temperatura do pico secundário máximo (T_{smp}). Entretanto, um valor de pressão parcial de oxigênio maior (0,1%), durante o período de resfriamento, desloca T_{smp} no sentido de temperatura mais baixa. Este fenômeno é atribuído à indução de tensão compressiva sobre os grãos de ferrita que, por sua vez, é devida à oxidação preferencial ao longo dos contornos de grão.

Rozman e Drofenik [43] investigaram a sinterização e a evolução microestrutural de pós nanométricos de ferrita de Mn-Zn preparados por um método hidrotérmico. A microestrutura dos compactados de ferrita sinterizados depende fortemente da resistência dos aglomerados formados durante a compactação de pós de ferrita nanométricas. Verificou-se que a 700 °C a densidade teórica dos compactados sinterizados quase é alcançada, enquanto que acima de 900 °C foi identificado um aumento da porosidade. A formação da porosidade extra em temperaturas superiores é causada principalmente pela liberação de oxigênio que acompanha a dissolução de grãos relativamente grosseiros de $Fe_2O_3-\alpha$ residual na rede do espinélio. Os pós da ferrita de Mn-Zn apresentaram composição nominal $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ e haviam sido preparados em condições hidrotérmicas moderadas por precipitação a partir de uma solução de nitratos metálicos com amônia aquosa [44]. Para prevenir as perdas de zinco e de manganês, o pH da suspensão dos hidróxidos foi fixado em 8,6.

A literatura acima citada provê evidências experimentais da possibilidade da síntese hidrotérmica de ferritas de Mn-Zn [30, 35, 39, 41, 45], em condições hidrotérmicas moderadas [42, 43]. A duração de cada experimento varia de 4 a 30 horas em intervalos de temperatura compreendidos entre 110 e 190 °C a partir de

soluções salinas [32], ou um pouco mais altas (220 a 320°C) partindo de mistura de óxidos, onde as condições cinéticas são mais desfavoráveis [46]. Desta forma, seria natural esperar que a formação, via síntese hidrotérmica, da ferrita de Mn-Zn fosse termodinamicamente viável mesmo à temperatura ambiente (25 °C), apesar da insuficiência de condições cinéticas para a sua consolidação nesta temperatura num tempo comercialmente aceitável.

Dunlap et al. [47] estudaram a utilização de moagem em moinho de bolas para obtenção de ferritas com partículas de tamanho nanométrico e obtiveram material adequado para várias aplicações comerciais. Para tal foi necessário um tempo de moagem de 20 a 40 h e somente nos experimentos com tempo de duração de 40 h constatou-se a presença somente da fase espinélica. Neste trabalho os autores não informaram a granulometria do material de partida usado nos experimentos.

Kikukawa et al. [7] sintetizaram e caracterizaram a ferrita de Mn-Zn nanoestruturada obtida pelo processo glicina-nitrato. Este método é bastante simples, rápido e barato para produção dos dois óxidos precursores bem cristalizados da ferrita em cerca de 30 min. O método baseia-se na dissolução de quantidades adequadas dos nitratos de Mn e Zn e glicina (H_2NCH_2COOH) em água destilada para obtenção da solução precursora. 50 ml dessa solução são colocados em um béquer de aço inoxidável, cobertos com uma tela e aquecida em uma placa aquecedora onde a solução começa a ferver até atingir a ignição que resulta na formação dos óxidos.

Mangalaraja et al. [48] utilizaram o mesmo princípio do método anterior para obtenção da ferrita nanométrica de Mn-Zn, apenas substituindo o nitrato de manganês por acetato e no lugar da glicina foi usada a uréia como combustível. Eles obtiveram um material com altíssima permeabilidade inicial (2400 em frequência de 8 MHz) e alta resistividade, em torno de $10^6 \Omega cm$ a 1 kHz.

Rath et al. [30] sintetizaram partículas nanométricas (9 - 12 nm) de $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ através da rota hidrotérmica partindo de cloretos, fazendo a precipitação com hidróxido de amônio, a fim de evitar a incorporação de sódio que diminui a permeabilidade inicial da ferrita. Neste trabalho constatou-se que em valores de pH superiores a 7, altas concentrações de íons cloretos dão origem a NH_4Cl , que por sua vez tende a formar complexos estáveis com zinco/manganês e amônia $[Mn/Zn](NH_3)_4(Cl)_2$, fazendo com que as concentrações de Mn e Zn em solução sejam altas, mesmo em pH igual a 9. Este problema foi resolvido pela precipitação do ferro em separado, com posterior lavagem para a retirada dos íons cloreto. Após 2 horas de tratamento hidrotérmico em pH igual a 10 conseguiu-se atingir uma situação ótima com menos de 20 ppm de Mn/Zn em solução. Quanto às propriedades magnéticas do material obtido, constatou-se uma anomalia, já que neste tamanho de partícula

esperava-se que o material apresentasse caráter superparamagnético. Na realidade, observou-se altos valores de H_c , na faixa de 10 a 20 Oe.

Skolyszewska et al. [49] sintetizaram a ferrita de manganês e zinco, $(\text{Mn}_{0,55}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_{0,1})\text{Fe}_2\text{O}_4$, pelo método cerâmico tradicional (isto é, de mistura de pós), com calcinação numa temperatura entre 900 e 1050° C durante 1,5 h ao ar, e obtiveram uma magnetização de saturação do pó calcinado igual a 0,840 kG.

Komarneni et al. [50] produziram, via síntese hidrotérmica, várias ferritas, tais como ZnFe_2O_4 , $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. O material produzido apresentou tamanhos de partícula na faixa de 10 a 20 nm, com morfologia aproximadamente esférica.

Pillay e Shah [13] e Wang et al. [51] sintetizaram as ferritas CoFe_2O_4 e $\text{Mn}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}\text{Fe}_2\text{O}_4$, respectivamente, usando microemulsões de água em óleo. A ferrita de cobalto produzida apresentou partículas com tamanhos menores que 50 nm, coercividade de 1440 Oe e magnetização de saturação de 65 emu/g.

O método de síntese de ferritas através de microemulsões apresenta bastante vantagens sobre os métodos convencionais, e mesmo sobre outras rotas de síntese citadas. Na maioria dos métodos, as fases cristalinas são geralmente desenvolvidas durante a etapa de calcinação das fases amorfas que se formam em temperatura ambiente; já na técnica de microemulsões as fases cristalinas podem ser formadas durante a síntese [14]. Taketomi et al. [52] sintetizaram a granada de ítrio e ferro dispersa em nanoporos de vidro. Esta tecnologia para dispersão de finas partículas magnéticas foi desenvolvida com o objetivo de reduzir a coagulação. Os precursores das partículas magnéticas finas são dispersos em uma matriz vítrea no estado sol e as partículas tanto eram precipitadas no vidro solidificado, quanto introduzidas nos poros de um vidro poroso. As principais vantagens deste método são:

- É possível fazer tratamento térmico nos precursores das finas partículas dentro da matriz vítrea a altas temperaturas, já que o vidro é mais estável que o ligante orgânico.
- É fácil dispersar os precursores das partículas num precursor sol do vidro sem que haja coagulação, pois os precursores das finas partículas magnéticas são geralmente não magnéticos.
- É possível obter um material sem histerese e de alta susceptibilidade magnética inicial.
- O efeito magneto-ótico das finas partículas magnéticas pode ser estudado, já que a matriz vítrea é transparente na faixa da luz visível.

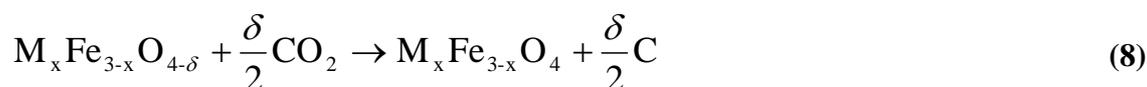
Sen et al. [12] prepararam ferritas com tamanho de partícula nanométrico por tratamento térmico de precipitados, obtidos a partir de soluções homogêneas de ácido esteárico e nitrato de ferro (III).

Jiang et al. [53] produziram partículas aproximadamente esféricas da ferrita de zinco com tamanho entre 8 e 10 nm através de moagem de Fe₂O₃ e ZnO na temperatura ambiente em moinho de bolas de alta energia. Entretanto, foram necessárias cerca de 70 h de moagem para que a fase espinélica fosse formada.

A maioria dos pesquisadores é unânime em afirmar que os processos cerâmicos convencionais produzem um material grosseiro e não uniforme, apontando para os métodos a úmido como uma solução para obtenção de material adequado às aplicações mais nobres e com propriedades reproduzíveis. Thakur e Singh [54] obtiveram a ferrita de Mn-Zn nanométrica pelo método do citrato, que se baseia na formação de um complexo dos metais com o citrato, o qual é aquecido a 40 °C a fim de secar o material que, em seguida, é calcinado durante 2 h a uma temperatura de 500 °C. O material obtido apresentou excelentes resultados de resistividade.

Dentro da linha de trabalho desenvolvida nesta tese, encontram-se as referências bibliográficas 55 e 56. O objetivo destes trabalhos é a produção da ferrita de Mn-Zn e ao mesmo tempo solucionar problemas de ordem ambiental empregando recursos que normalmente trazem problemas no que diz respeito a seu descarte.

Lin e Hwang [55], prepararam a ferrita de Mn-Zn através da redução catalítica do CO₂. Eles se basearam num estudo que mostrou ser possível decompor totalmente o CO₂ a carbono usando-o como fonte de oxigênio no processo de oxidação de ferritas deficientes em oxigênio (OFDs) a baixas temperaturas, próximo a 300 °C. As OFDs são reativas para decompor CO₂ a carbono e oxigênio segundo a equação 8:



Xi et al. [56] produziram a ferrita de Mn-Zn usando baterias gastas de Mn-Zn pelo método da co-precipitação. Eles constataram, através de resultados analíticos, que baterias usadas possuem quantidades adequadas de Mn e Zn e inadequadas de Fe para produção da ferrita de Mn-Zn de alto desempenho. Seu trabalho foi focado não somente na síntese da ferrita, mas também na remoção completa do mercúrio contido nas baterias usadas. Ferro em pó e cloretos de ferro (FeCl₂•5H₂O e FeCl₃•6H₂O) foram empregados na preparação da solução precursora da ferrita. Os objetivos dessa adição foram suplementar a deficiência de ferro nas baterias usadas e remover o mercúrio até que o seu conteúdo no resíduo fosse inferior a 0,2 ppb.

II-5 Influência das características estruturais sobre o desempenho do material

II-5-1 Aspectos gerais

O desenvolvimento da engenharia eletrônica envolve um permanente aumento na faixa de frequência dos núcleos de transformadores (atualmente, 200 kHz ou mais). Esforços vêm sendo feitos e, como resultado, verifica-se a redução do tamanho e do peso dos guias magnéticos, possibilitando o desenvolvimento de circuitos eletrônicos cada vez menores [57, 58]. A ferrita de Mn-Zn sinterizada, apresentando altos valores de densidade e baixa porosidade, vem sendo amplamente usada em dispositivos de alta frequência que podem atingir a faixa de MHz. Entretanto, nesta faixa de frequências ocorre um drástico aumento na perda de potência, principalmente por perdas geradas devido a correntes parasitas [59, 60].

As características eletromagnéticas das ferritas são determinadas não somente pela natureza de seus constituintes, mas também, e principalmente, pela sua microestrutura [61, 62], que é oriunda do processamento utilizado na sua obtenção. Os métodos convencionais (reação em estado sólido através de calcinação a altas temperaturas de mistura de óxidos, carbonatos, hidróxidos e etc.) são bastante simples, mas tendem a produzir pós com ampla distribuição de tamanho de partículas e peças sinterizadas com maiores tamanhos de grãos e elevado grau de heterogeneidade química. Já os métodos por via úmida, como co-precipitação, síntese hidrotérmica e síntese via microemulsões tendem a produzir pós de granulometria muito fina (com faixa de tamanhos na escala nanométrica). Entretanto, um dos problemas na produção de peças sinterizadas a partir de pós de granulometria muito fina está relacionado a dificuldade de compactação deste material, que tende a formar peças sinterizadas de alta porosidade. Além disto, aspectos como temperatura, tempo de sinterização e atmosfera de sinterização também influenciam de forma significativa as propriedades finais das peças cerâmicas. A qualidade do pó, tanto química (presença de impurezas/contaminantes) quanto física (distribuição de tamanho de partículas), é de extrema importância para as propriedades eletromagnéticas das peças sinterizadas.

Embora muitos métodos de síntese do pó tenham sido experimentados, comercialmente, somente o método de mistura de óxidos tem encontrado aplicação ampla a nível industrial, sendo o método de co-precipitação utilizado apenas na síntese de ferritas em aplicações muito nobres, uma vez que o valor agregado o torna comercialmente viável.

Independente do método de obtenção utilizado, as peças cerâmicas de ferrita obtidas devem apresentar grãos com fina granulometria e distribuição estreita de

tamanho de partículas. Deste modo, evita-se a ocorrência de aglomerados duros nos pós de partida, o que provocaria o aparecimento de uma elevada porosidade nas peças sinterizadas. No entanto, deve-se atentar para distribuição de tamanhos de partículas, pois uma distribuição adequada é fundamental para que não ocorram problemas durante a compactação.

Nas seguintes subseções estarão sendo abordados os efeitos da microestrutura e da composição sobre os principais parâmetros eletromagnéticos da ferrita de manganês e zinco.

II-5-2 Porosidade

A porosidade é um dos parâmetros que afeta significativamente as propriedades magnéticas das ferritas. Porosidade intergranular é facilmente removida durante o processo de sinterização [63], já a porosidade intragranular causa maiores problemas, pois dificulta o movimento das paredes de domínio no interior dos grãos, aumentando, a coercividade do material e conseqüentemente o valor das perdas por histerese [26]. Além disto, a porosidade intragranular também age como sítios de desmagnetização provocando a redução da permeabilidade magnética [64]. Os valores típicos de porosidade em ferritas estão entre 7% e 25%, mas materiais com porosidade inferior a 0,3% são requeridos para determinadas aplicações, como é o caso de cabeças de gravação magnética.

A permeabilidade inicial das ferritas é influenciada pela presença de poros. O aumento da porosidade implica na diminuição da permeabilidade, sendo a mesma diretamente afetada pela temperatura e tempo de sinterização. Pannaparayil et al. [60] estudaram as propriedades magnéticas da ferrita de Mn-Zn de alta densidade produzida hidrotermicamente. Seus resultados (Tabela 4) confirmaram o aumento da densidade final com o aumento da temperatura de sinterização e conseqüentes aumentos da permeabilidade inicial e da magnetização de saturação.

Tabela 4: Variação das propriedade magnéticas e elétrica da ferrita de Mn-Zn com a temperatura de sinterização [60]

T (° C)	d (% teórica)	M_s (emu/g)	μ_i	ρ (Ω cm)
800	98,1	130	3000	70
900	99,2	138	3500	85
1000	99,7	142	4000	90
1100	99,7	144	4100	92
1200	99,7	146	4170	92

Nakamura e Okano [57] estudaram o efeito da temperatura de sinterização e do tipo de material de partida na produção da ferrita de Mn-Zn sinterizada, sobre as propriedades eletromagnéticas e microestruturais do material. Eles observaram que a densidade e o tamanho de grão da ferrita estavam diretamente relacionados ao tipo de material de partida usado e à temperatura de sinterização.

II-5-3 Anisotropia

As ferritas policristalinas podem exibir diversos tipos de anisotropia: anisotropia magnetocristalina, anisotropia de forma, anisotropia magnetoelástica, anisotropia induzida (por cristalização magnética, deformação plástica, e irradiação) e ainda, anisotropia de troca. Todos estes tipos de anisotropia foram claramente descritos na referência 10. Este é um dos fatores que afetam drasticamente a forma das curvas $M \times H$ ou $B \times H$, ou seja, o comportamento de histerese do material (Figura 11).

A anisotropia cristalina pode ser considerada como uma força que tende a manter a direção da magnetização numa determinada orientação dentro do cristal. Desta forma, o campo magnético aplicado num determinado corpo deve atuar contra a força anisotrópica para mudar o vetor de magnetização a partir da direção de fácil magnetização. Pode-se observar que quanto maior a anisotropia maior é o campo magnético aplicado até que o corpo atinja a saturação magnética, de modo que a permeabilidade magnética varia inversamente com a anisotropia. Assim, existe uma energia magnética armazenada no material de modo que cada grão do material divide-se em vários domínios magnéticos, o que gera um estado de mínima energia. Porém, quando o tamanho dos grãos for suficientemente pequeno chega-se a uma situação na qual a divisão do grão em domínios magnéticos torna-se energeticamente desfavorável. Ou seja, a formação de multi-domínios demanda mais energia do que a manutenção de monodomínios magnéticos. Nesta situação, ocorre a diminuição da anisotropia do material, já que a energia necessária para movimentação dos spins magnéticos é a única presente nos grãos monodomínio, não existindo a necessidade de movimento das paredes de domínio. Segundo Johnson et al. [65] a ferrita policristalina de Mn-Zn reverte-se a um estado de grãos monodomínio quando seu tamanho de grão estiver abaixo de aproximadamente 4 μm .

A permeabilidade magnética efetiva medida no policristal está relacionada à permeabilidade intrínseca, ao tamanho de grão D e à espessura efetiva do contorno de grão magnético δ através da seguinte expressão [63]:

$$\mu_e = \frac{\frac{8GHz}{f_r} D}{\frac{8GHz}{f_r} \delta + D} = \frac{D}{\delta + \frac{Df_r}{8GHz}} = \frac{1}{\frac{\delta}{D} + \frac{f_r}{8GHz}} \quad (9)$$

Geralmente $\delta/D < 1$, mas quando D tende a zero, a espessura do contorno de grão (δ) também tende a zero, assim, a razão δ/D tende a unidade. Em qualquer δ/D , μ_e decresce com o aumento de f_r , com μ_e tendendo a um mínimo para $\delta/D=1$ quando f_r aumenta.

$$\mu_e = \frac{\mu_i D}{\mu_i \delta + D} \quad (10)$$

A equação 10 mostra que à medida que o tamanho do grão é reduzido, ocorre uma diminuição no valor da permeabilidade efetiva com o aumento na frequência de ressonância, já que, segundo a relação de Snoek $\mu_i f_r$ é constante e aproximadamente igual a 8 GHz no caso da ferrita de Mn-Zn.

Bieńkowski e Szewczyk [66] pesquisaram a possibilidade da utilização de materiais magnéticos com alta permeabilidade na construção de sensores de força e tensão magnetoelástica. Neste estudo eles observaram que do ponto de vista prático, o efeito magnetoelástico pode ser visto como a mudança tanto na densidade de fluxo magnético como na permeabilidade (para um dado campo magnetizante) sobre a influência de um esforço mecânico. Grandes variações destes valores são observadas nos casos em que a participação da energia magnetoelástica na energia livre total do material é mais significativa. Assim, materiais com menores valores possíveis de anisotropia magnetocristalina devem ser usados na construção de elementos sensores magnetoelásticos.

II-5-4 Tamanho de grão

As propriedades magnéticas num corpo cerâmico de ferrita sinterizada são drasticamente afetadas pelo tamanho de seus grãos. Como foi demonstrado anteriormente, a coercividade é um exemplo de propriedade dos materiais magnéticos que está diretamente relacionada ao tamanho de grão. Atualmente, os materiais nanocristalinos têm despertado grande interesse e se tornado assunto de diversas linhas de pesquisa. Uma das grandes vantagens desta emergente tecnologia reside no fato de que um corpo cerâmico verde, consolidado a partir de partículas finas pode

ser sinterizado em temperatura mais baixa que um consolidado a partir de partículas grossas, mantendo a mesma densidade de empacotamento. Devido às suas dimensões extremamente reduzidas, uma fração maior dos átomos está localizada nos contornos de grão destes materiais. Este fato é responsável pela indução de propriedades superiores em tais materiais, comparadas àquelas dos materiais semelhantes com tamanho de grão na faixa convencional [67].

É importante mencionar que as propriedades físicas dos materiais nanométricos não dependem apenas do tamanho de grão, mas também da forma e da distribuição de tamanhos dos grãos. O método de espalhamento de raios-X em pequenos ângulos (SAXS), por exemplo, é uma ferramenta útil e não destrutiva para estimar a distribuição de tamanhos de grãos num material para a escala de tamanhos de 1 a 100 nm [68].

Os materiais magnéticos nanocristalinos são de grande interesse devido à sua aplicação em diversas áreas como [52, 69]: meio de gravação de informações magneto-ópticas, refrigeração magnética em altas temperaturas, gravação de informações de alta densidade, formação de imagem colorida, ferrofluidos, bioprocessamento, diagnósticos médicos, absorção de ondas eletromagnéticas, etc. Além disto, a diminuição do tamanho dos grãos das ferritas sinterizadas significa a possibilidade de redução do tamanho de determinados dispositivos eletrônicos [52].

Segundo Pillai e Shah [13], para aplicações em dispositivos de gravação magnética, as partículas de ferrita devem apresentar-se com distribuição de tamanhos entre D_{sp} e D_{md} (diâmetro a partir do qual o grão torna-se monodomínio, Figura 14). Isto porque nestas condições, observa-se o máximo de coercividade conforme requisitado para tal finalidade.

Liu e Wu [70] estudaram o efeito do tamanho de grão nas propriedades magnéticas de uma amostra de $Mn_{0,72}Zn_{0,22}Fe_{2,06}O_4$ dopada com $CaO-SiO_2$, sinterizada à $1170^\circ C$. Este estudo mostrou que a permeabilidade inicial ótima foi atingida nas amostras do material com tamanho de grão de cerca de $3 \mu m$. Além disto, pode-se observar na Tabela 5 que este tamanho de grão também confere ao material um mínimo de perda por histerese. Acredita-se que a redução no tamanho de grão aumente a espessura relativa do contorno de grão, ocasionando menores perdas de potência no material.

Tabela 5: Relação entre as características estáticas e tamanho de grão das amostras [70]

Propriedade	Tamanho do grão (μm)			
	1	3	5	6
Permeabilidade	1070	1440	1330	1240
Densidade (g/cm^3)	4,88	4,90	4,90	4,90
Resistividade DC ρ (Ωm)	13	22	20	27
Perda por histerese (J/m^3)	0,22	0,15	0,15	0,23

Nas ferritas mistas $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ os íons Zn têm forte tendência a ocupar os sítios tetraédricos, enquanto que o Mn ocupa os sítios octaédricos (Figura 7). Upadhyay et al. [71] observaram que em partículas de $\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (medindo 12 nm) preparadas hidrotermicamente a 180°C e pH 10 os cátions assumem uma distribuição metaestável, na qual uma boa fração dos íons Zn ocupam sítios octaédricos, ao contrário de sua tendência natural que é de ocupar os sítios tetraédricos. Adicionalmente, foi observado que o aquecimento das amostras a 500°C leva a uma redução do caráter paramagnético, devido à redistribuição dos cátions em direção ao estado estável. Foram sintetizadas amostras da ferrita com $x = 0; 0,35; 0,65$ e 1, onde observou-se o efeito da variação da composição sobre o tamanho de partícula, de modo que estes valores foram respectivamente de 11, 9, 8, 6, 4 nm, mostrando que o processo de nucleação e crescimento ocorre preferencialmente no Manganês.

Os métodos convencionais de produção de ferritas, envolvendo reações no estado sólido a altas temperaturas de misturas de óxidos/carbonatos, geralmente, produzem partículas de granulometria grosseira e heterogênea. Como resultado, ao se compactarem são responsáveis pela formação de vazios que geram compactados verdes com baixa densidade. Isso faz com que durante a sinterização sejam obtidos produtos não reprodutíveis em termos de suas propriedades magnéticas.

A fim de superar esses problemas relacionados às rotas de síntese cerâmica, os métodos a úmido, como oxidação, co-precipitação, síntese hidrotérmica, processamento via microemulsão, são considerados para produção de ferritas homogêneas, finas e reprodutíveis.

II-5-5 Efeito da dopagem (ou de impurezas) nas propriedades da ferrita de Mn-Zn

A ferrita de Mn-Zn dopada tem inúmeras aplicações em dispositivos de alta frequência. A dopagem da ferrita de Mn-Zn tem como principais objetivos a alteração da microestrutura e das propriedades dos contornos de grãos [72, 73].

Tanto a ferrita Mn-Zn pura como aquela com substituições de íons terras-raras são atualmente extensivamente usadas em faixas de frequências superiores a 10 MHz. Ravinder e Kumar [72] produziram a ferrita mista de Mn-Zn-Ce com a fórmula química $Mn_{0,58}Zn_{0,37}Fe_{2,05-x}Ce_xO_4$ (onde $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$). Eles observaram que a condutividade elétrica das amostras decresceu com o aumento de x até $x=0,4$, a partir daí a condutividade cresceu com o aumento de x . Além disto, o aumento da quantidade de cério acarreta na redução na potência termoelétrica da ferrita [74].

Outra importante aplicação do uso de dopantes é a redução da temperatura de sinterização das ferritas, favorecendo a produção de corpos sinterizados com tamanho de grão menor e adequada densificação.

O uso de dopantes também é aconselhável quando se deseja o aumento da resistividade efetiva do material. Este é um dos principais objetivos a ser alcançado, pois um alto valor de resistividade é um importante requisito das ferritas usadas em dispositivos nos quais deseja-se minimizar as perdas de potência. Tais perdas são críticas em componentes metálicos, principalmente a altas frequências [14, 70].

Geralmente, as perdas por correntes parasitas na ferrita de Mn-Zn são reduzidas pelo aumento da resistividade elétrica do material. Adições de CaO e SiO₂ são eficazes na promoção de alta resistividade elétrica. Os aditivos concentrados nos contornos de grão da ferrita levam à formação de uma camada isolante, que resulta em um considerável aumento da resistividade elétrica nos contornos de grão. O uso de ferritas com granulometria fina também é capaz de reduzir as perdas por correntes parasitas, mas acarreta aumento nas perdas por histerese.

Nakamura e Okano [57] produziram a ferrita de Mn-Zn com diferentes quantidades de CaO e SiO₂ (Tabela 6) e obtiveram os resultados apresentados na Tabela 7.

Tabela 6: Teor de impurezas na matéria-prima [57]

Pó	CaO (ppm)	SiO ₂ (ppm)
A	68	82
B	27	50

Tabela 7: Propriedades estruturais, magnéticas e resistividade da ferrita Mn-Zn sinterizada [57]

Matéria prima	Temperatura de sinterização (°C)	Densidade (g/cm ³)	D (μm)	B _s (G)	μ 100 kHz	Resistividade – ρ	
						Grão (Ωcm)	Contorno de grão (x10 ⁵ Ωcm)
A	1275	4,89	10	4740	1450	1680	1,54
A	1375	4,93	14	4960	2200	1130	1,03
B	1275	4,91	12	4800	1500	1330	1,11
B	1375	4,96	18	5140	2500	2280	0,89

A partir dos resultados obtidos, pode-se notar que a magnetização do material é reduzida pelo aumento na quantidade de CaO/SiO₂. Por outro lado, um aumento na espessura do contorno provoca um aumento significativo da resistividade elétrica no contorno de grão. A grande diferença entre a resistividade elétrica no interior do grão (cerca de duas ordens de grandeza menor) e no contorno de grão deve-se à presença de íons Fe²⁺ que provoca aumento na condutividade do material.

A resistividade efetiva pode ser representada como uma função da espessura do contorno de grão (equação 11):

$$\rho_{ef} = \rho_f + \rho_g \left(\frac{\delta}{D} \right) \quad (11)$$

sendo ρ_f a resistividade específica do grão da ferrita, ρ_g a resistividade específica da camada isolante, δ a espessura da camada isolante do contorno de grão e D o tamanho do grão.

Fica evidenciado que o aumento na espessura da camada isolante do contorno de grão ou diminuição no tamanho de partícula (o que também provoca aumento na espessura da camada isolante do contorno de grão) favorecem o aumento da resistividade efetiva da ferrita.

Em diversos trabalhos de síntese de ferrita onde é necessária a alcalinização de soluções observa-se o uso de hidróxido de amônio, ao invés de hidróxido de sódio, pois o sódio como impureza provoca significativa redução da permeabilidade do material [30].

As propriedades das ferritas são muito sensíveis às condições de preparação como temperatura de sinterização, atmosfera no forno, taxa de aquecimento e resfriamento. Para alcançar valores desejados das propriedades, um dos métodos possíveis é a troca de alguns dos cátions na composição da ferrita. Alguns trabalhos

[74, 75] mostraram que as propriedades das ferritas mudariam significativamente pela introdução de cátions de alta valência, como Nb^{5+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} e Ge^{4+} .

Rao et al. [76] estudaram o efeito da substituição Sn^{4+}/Nb^{5+} nas propriedades magnéticas e microestruturais da ferrita de Mn-Zn. Foram preparadas ferritas com composição $Mn_{0,58-x/2}Zn_{0,37-x/2}M_xFe_{2,05}O_4$, onde $M = Sn^{4+}$ ou Nb^{5+} e $x=0$ até 0,5. Microestruturalmente foi observado que para as substituições de Nb, inicialmente o tamanho de grão cresce (atingindo um valor máximo de 3,64 μm em $x = 0,10$) para valores de x menores que 0,20 e diminui para altas concentrações. Já a dopagem com Sn apresenta dois pontos de máximo em $x = 0,10$ (3,97 μm) e $x = 0,25$ (4,44 μm). Os principais resultados deste trabalho estão listados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8: Propriedades da ferrita $Mn_{0,58-x/2}Zn_{0,37-x/2}M_xFe_{2,05}O_4$ dopada com Sn^{4+} [52]

Conc. (x)	d (%)	Tamanho de grão (μm)	$\mu_{inicial}$	Magnetização de saturação $4\pi M_s$ (G)	Temperatura de Curie ($^{\circ}C$)
0,00	96,1	3,22	2080	3700	220
0,05	93,7	2,91	2200	4300	210
0,10	96,2	3,51	2000	4500	250
0,15	93,2	3,01	2000	4650	230
0,20	92,8	2,76	2400	3700	235
0,25	95,4	4,44	2010	3400	265
0,30	95,2	4,17	1900	3500	245
0,40	90,9	3,14	1740	2600	280
0,45	91,6	2,60	1460	2400	250
0,50	90,8	2,51	1400	1600	240

Tabela 9: Propriedades da ferrita $Mn_{0,58-x/2}Zn_{0,37-x/2}M_xFe_{2,05}O_4$ dopadas com Nb^{5+} [52]

Conc. (x)	d (%)	Tamanho de grão (μm)	μ inicial (valores aproximados)	Magnetização de saturação $4\pi M_s$ (G)	Temperatura de Curie ($^{\circ}C$)
0,00	96,1	3,22	2080	3700	220
0,05	95,6	3,52	2200	3750	215
0,10	94,0	3,64	2080	4400	240
0,15	95,8	3,53	2400	4530	270
0,20	92,8	3,51	2000	5500	285
0,25	91,9	3,34	1680	4300	290
0,30	91,6	3,26	1400	4000	365
0,40	89,2	2,93	300	600	395
0,45	89,2	2,87	280	300	400
0,50	93,2	3,19	200	100	350

O uso de ferrita sinterizada para produção de chips indutores multicamadas e filtros LC, nos quais eletrodos internos de prata ($T_f \sim 962^\circ \text{C}$) necessitam ser aquecidos juntamente com a ferrita, requer que a sinterização dos pós ocorra em temperaturas inferiores a 950°C . Neste sentido, vários esforços vêm sendo feitos a fim de reduzir a temperatura de sinterização das ferritas sem que haja uma redução significativa na densidade do corpo cerâmico sinterizado.

Hirota et al. [77] estudaram o efeito de adições de pequenas quantidades de borossilicato de lítio sobre a microestrutura e propriedades magnéticas e elétricas da ferrita de Mn-Zn sinterizada a baixas temperaturas. A Tabela 10 mostra os resultados obtidos para ferrita de Mn-Zn sinterizada a 900°C em atmosfera de nitrogênio para diversos tempos de sinterização.

A amostra F, que contém 0,1% de borossilicato de lítio apresentou excelentes propriedades magnéticas (alto valor de permeabilidade - 1015) conjugadas a um alto e valor de resistividade elétrica, com densidade de $5,03 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 10: Características das ferritas de Mn-Zn sem e com adição de borossilicato de lítio [76]

Amostra	% peso	Tempo de sinterização (h)	d (%)	D (μm)	μ 100 kHz	T_c ($^\circ \text{C}$)	ρ (Ωm)
A	0	2	98,2	1,3	520	120	0,8
B	0	4	98,4	1,5	525	120	0,9
C	0	8	98,8	1,9	530	120	1,2
D	0	12	98,9	3,0	635	120	1,6
E	0,05	12	97,5	4,0	910	118	4,7
F	0,10	12	98,0	35	1015	115	474
G	0,15	12	98,0	33	1030	113	62
H	0,20	12	98,0	30	1065	110	110

Fan e Sale [78] estudaram as propriedades microestruturais, magnéticas e de impedância das ferritas de Mn-Zn produzidas através da rota de processamento via citrato gel (consistindo na mistura de soluções de ácido cítrico e nitratos de manganês, zinco e ferro nas proporções para produção de $\text{Mn}_{0,57}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_{2,08}\text{O}_4$. A solução é concentrada usando um evaporador rotatório para formação de um gel viscoso que é então seco em um forno a vácuo) dopadas com B_2O_3 . Observou-se que adições de B_2O_3 prejudicaram as boas propriedades da ferrita obtida pelo método do citrato gel.

Neamtu et al. [73] estudaram a influência da adição de Nb_2O_5 sobre as propriedades magnéticas e estruturais da ferrita de manganês e zinco. Foi reportado que as propriedades magnéticas (μ_i , M_s , T_c e perda de potência (PL)) foram

melhoradas pela dopagem com 0,03 - 0,05%, em peso, de Nb₂O₅. Adições de Nb₂O₅ acima de 0,1%, em massa, estabilizam heterogeneidades estruturais e microestruturais. A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 11: Efeito da adição de Nb₂O₅ sobre as propriedades magnéticas da ferrita de Mn-Zn [81]

Nb ₂ O ₅ (% peso)	B _s (mT)	PL (mWcm ⁻³)
0,00	4800	140
0,03	4900	120
0,05	4950	120
0,07	4950	100
0,10	4700	180

A influência de pequenas adições de íons Ti⁴⁺ sobre as propriedades da ferrita (Mn_{0,51}Zn_{0,43}Fe²⁺_{0,06}Fe₂O₄) de alta permeabilidade foi reportada por Neamtu et al [73]. Na Tabela 12 estão listados os valores de tangente de perda em várias frequências e a resistividade do material como função da concentração de íons Ti⁴⁺.

Tabela 12: Efeito da adição de íons Ti⁴⁺ sobre a tangente de perdas magnéticas e sobre a resistividade da ferrita de Mn-Zn [73]

Ti ⁴⁺ (% peso)	Tanδ/μ ₁				ρ(x10 ⁻²) (Ωm)
	1kHz	20 kHz	50 kHz	100 kHz	
0,00	1,6	5,0	18	32	15
0,35	1,5	3,0	6	11	260
0,67	2,5	5,0	8	12	500
1,02	3,8	5,5	9	14	900

Estes resultados revelaram que pequenas substituições de íons Ti⁴⁺ podem levar a uma significativa melhora das propriedades das ferritas de alta permeabilidade.

Yamamoto et al. [79] estudaram o efeito de adições de Ta₂O₅ sobre as propriedades da ferrita de Mn-Zn com fina granulometria. Um significativo aumento na resistividade foi observado nas amostras sinterizadas acima de 1323 K, contendo cerca de 0,05 % em moles de Ta₂O₅. Quanto ao tamanho de grão, somente as amostras sinterizadas em temperaturas maiores que 1423 K foram afetadas pela presença do Ta⁵⁺.

Yamamoto et al. [80] produziram o pó da ferrita Mn_{0,72}Zn_{0,16}Fe_{2,12}O₄ através de síntese hidrotérmica ao qual foram misturados os dopantes (SiO₂=0,01 %, CaCO₃=0,012 %, Ta₂O₅=0,038 % e TiO₂=0,034 % em peso) em moinho de alta

energia e subseqüentemente calcinado a 973 e 1273 K, de modo que foram preparadas 4 amostras: A, B, C e D, onde A e C não foram dopadas e B e D receberam a dopagem. Os resultados das propriedades obtidas para cada condição de preparo estão listados na Tabela 13. Aumento na densidade relativa e resistividade com redução no tamanho de grão e nas perdas nos núcleos são observados nas amostras dopadas.

Tabela 13: Propriedades da ferrita $Mn_{0,72}Zn_{0,16}Fe_{2,12}O_4$ com e sem adição de dopantes [80]

Amostra	Temperatura de calcinação (K)	d (%)	D (μm)	ρ (Ωcm)	Perdas do núcleo a 1MHz, 50mT (kW/m^3)
A	973	97,5	3,4	7,5	730
B	973	98,8	1,5	63	450
C	1173	97,2	1,8	2,8	720
D	1173	98,6	1,5	135	270

Otobe et al. [81] examinaram a influência de fósforo nas características da ferrita de Mn-Zn para aplicações de alta potência. Para isto, amostras da ferrita com diversas quantidades de fósforo foram produzidas e, após a compactação as peças (em formato toroidal) sinterizadas a $1350^\circ C$ em condições de oxigênio controladas. Os resultados obtidos, listados na Tabela 14, mostram que adições de fósforo à ferrita causam grande aumento no tamanho médio dos grão, bem como redução da resistividade, o que implica em aumento das perdas. Outra observação importante é que o fósforo é muito solúvel em ferritas, o que resulta em grande formação de fase líquida, mesmo quando são adicionadas pequenas quantidades de fósforo, de modo que a temperatura de fusão do material torna-se bastante baixa quando comparado ao material sem adição do fósforo.

Tabela 14: Relação entre as quantidades de fósforo e as propriedades das amostras [81]

Característica	Unidade	Conteúdo de P (ppm)				
		5	15	25	55	105
D (médio)	(μm)	18,5	19,5	36,5	>100	>100
Resistividade	(Ωcm)	9	7	5	3	1
Perda por histerese	(kW/m^3)	147	205	203	367	372
Perda por correntes parasitas	(kW/m^3)	167	180	226	313	359
Perda no núcleo	(kW/m^3)	314	385	529	680	731

Kwon et al. [82] investigaram as propriedades magnéticas e microestruturais da ferrita de Mn-Zn dopada com CaO, SiO₂ e V₂O₅, chegando aos seguintes resultados:

- aumento da resistividade com a adição do V₂O₅;
- redução das perdas por correntes parasitas. Porém, para adições de V₂O₅ em quantidade maior que um determinado valor ótimo, a saber 0,01 % em massa, observa-se o aumento das perdas no núcleo, atribuído ao aumento das perdas por histerese.

A presença do V₂O₅ em adição ao CaO e SiO₂ resultou numa estrutura de grãos finos e suprimiu o crescimento anormal dos grãos.

Conforme já mencionado, a ferrita de Mn-Zn é amplamente usada devido à sua alta permeabilidade e alta magnetização. Entretanto sua resistividade é baixa, o que acarreta em grandes perdas por correntes parasitas quando utilizadas em aplicações de alta frequência. Por outro lado a ferrita de Ni-Zn possui alta resistividade, porém baixa permeabilidade em altas frequências, assim Amarendra et al. [83] pesquisaram o efeito da substituição do Mn pelo Ni a fim de obterem os melhores resultados que as contribuições de cada cátion pode oferecer. Eles sintetizaram a ferrita mista de Mn-Zn-Ni com a fórmula química: Ni_xMn_{0,4-x}Zn_{0,6}Fe₂O₄ (com x variando de 0,1 a 0,4), chegando a conclusão que o aumento no teor de Ni aumenta a resistividade, que por sua vez, acarreta na redução das perdas em altas frequências.

II-5-6 Efeito das condições de sinterização sobre as propriedades magnéticas das ferritas

A sinterização das ferritas pode ser dividida em dois casos [3]:

- 1 - Materiais que são preparados no estado completamente oxidado.
- 2 - Materiais nos quais é necessário controlar a valência dos cátions, tipicamente as ferritas de Mn-Zn.

A exata composição da ferrita de Mn-Zn (em termos dos sítios de ocupação dos cátions na estrutura do espinélio, e das valências dos cátions de Fe e Mn) é uma função da pressão parcial de oxigênio e da temperatura de sinterização [87]. O controle da atmosfera durante a sinterização também é importante, a fim de evitar qualquer desvio do conteúdo de oxigênio da situação de equilíbrio, o que provocaria a volatilização do zinco [84].

A concentração de íons ferrosos nas ferritas de Mn-Zn aumenta com a diminuição da pressão parcial de oxigênio durante o resfriamento, e está demonstrado [84] que a anisotropia magnetocristalina (K_1) da ferrita de Mn-Zn é uma função da

concentração de íons ferrosos. Geralmente a permeabilidade magnética diminui com o aumento de K_1 . Esta redução da permeabilidade também pode ser atribuída à oxidação preferencial dos contornos de grão da ferrita de Mn-Zn que se dá com o aumento da pressão parcial de oxigênio.

O trabalho desenvolvido por Byeon et al. [85] mostrou que a permeabilidade inicial das amostras policristalinas de $Mn_{0,47}Zn_{0,47}Fe_{2,06}O_4$ revelou uma variação sistemática com a pressão parcial de oxigênio durante o resfriamento; à medida que o parâmetro atmosférico¹¹ (A) decresceu de 8,4 para 6,4, observou-se o aumento de 6300 para 8600 na permeabilidade inicial. Além disto, observou-se que a magnetização de saturação foi pouco influenciada pela variação da pressão parcial de oxigênio, donde conclui-se que a ocupação dos sítios não é consideravelmente afetada pelas condições atmosféricas. Em relação à microestrutura, observou-se que baixas pressões parciais de oxigênio facilitaram o crescimento dos grãos.

Dias et al. [86] investigaram a evolução microestrutural durante a sinterização da ferrita de níquel e zinco obtida através de síntese hidrotérmica. As Figuras 17 a 20 mostram a variação da densidade relativa, tamanho de grão e tamanho dos poros do material e sua taxa de densificação, respectivamente, como função do tempo e da temperatura de sinterização. As figuras indicam a densificação na ausência de crescimento de grão na temperatura de 1100 °C e densificação com crescimento simultâneo dos grãos nas temperaturas de 1200, 1300 e 1400 °C, o que revelou uma grande influência da taxa de densificação sobre a taxa de crescimento de grão.

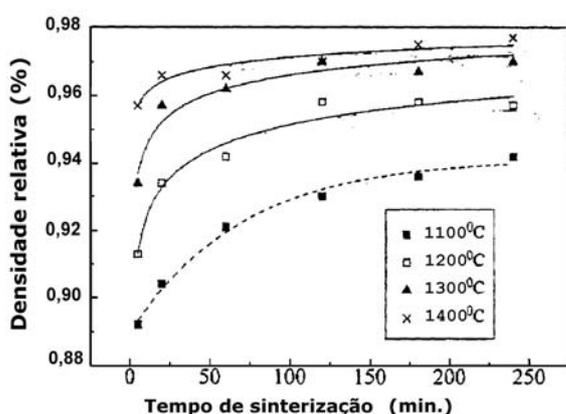


Figura 17: Variação da densidade relativa em função do tempo e da temperatura de sinterização [86].

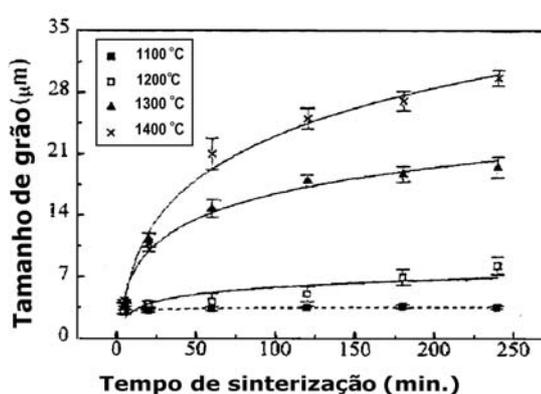


Figura 18: Variação do tamanho de grão em função do tempo e da temperatura de sinterização [86].

¹¹ Constante A, utilizada por Byeon et al. [86] de determinação da pressão parcial de oxigênio, usando a seguinte equação: $\log P_{O_2} = A - \frac{14540}{T(K)}$

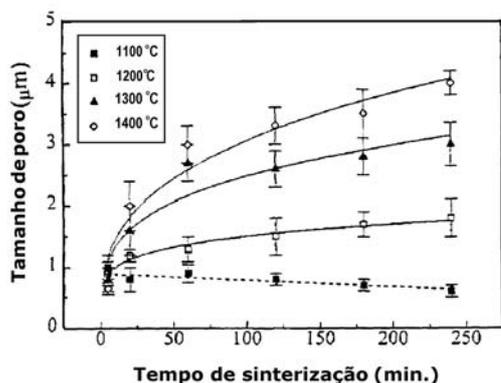


Figura 19: Variação do tamanho dos poros em função do tempo e da temperatura de sinterização [86].

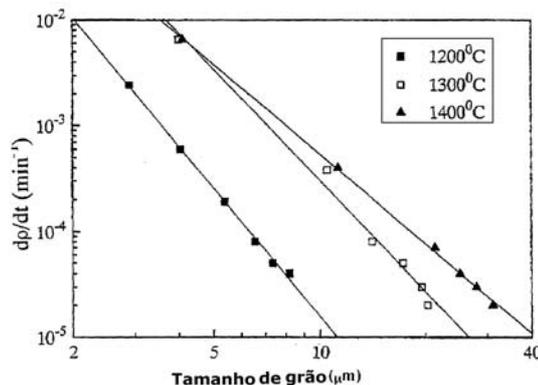


Figura 20: Variação da taxa de densificação com o tamanho de grão a temperatura de sinterização [86].

Han et al. [87] estudaram o efeito das condições de sinterização sobre as características de perda de potência na ferrita de Mn-Zn para aplicações de alta frequência, e verificaram que o aumento da temperatura de sinterização alterou significativamente a perda de potência na faixa de frequência acima de 100 kHz. Ficou evidenciado que a perda de potência dependia do tamanho de grão (que cresceu com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização), resistividade elétrica e densidade dos núcleos sinterizados. De acordo com seus resultados as menores perdas de potência foram observadas em amostras sinterizadas a 1300 e 1250 °C.

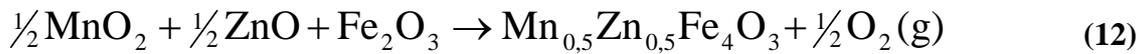
A volatilização do zinco, assim como a distribuição não-estequiométrica dos cátions devido à pressão parcial de oxigênio, são alguns dos mais graves problemas para produção da ferrita de Mn-Zn com características reprodutíveis. De acordo com resultados observados na referência 63, a supressão da volatilização do zinco é uma condição essencial de sinterização para a redução das perdas magnéticas em altas frequências.

A ferrita de Mn e Zn é um material amplamente utilizado em dispositivos cuja faixa de operação situa-se em altas frequências. Em frequências de operação superiores a 500 kHz a contribuição das perdas por correntes parasitas é dominante, sendo assim, fundamental a redução destas perdas a fim de que a perda de potência na ferrita de Mn-Zn seja minimizada. Objetivando reduzir as perdas por corrente parasitas dois parâmetros chaves devem ser controlados: tamanho médio de grão e resistividade do contorno de grão. O tamanho médio de grão pode ser alterado pela seleção de um perfil de sinterização, que inclui uma baixa concentração de oxigênio na atmosfera de sinterização [65]. Por outro lado, a resistividade do contorno de grão pode ser incrementada efetivamente pela dopagem da ferrita com íons que segregam em seus contornos de grão.

Znidarsic et al. [88] estudaram o efeito combinado de baixa pressão de oxigênio com adições de Ta₂O₅ durante a sinterização, chegando à conclusão de que baixas concentrações de oxigênio durante a sinterização, aliados a adições de Ta₂O₅, melhoram significativamente as propriedades (redução na perda de potência da ferrita), através da formação de uma fina microestrutura e aumento na resistividade do contorno de grão. A pressão parcial de oxigênio influenciou diretamente o tamanho de grão, porém, a presença do dopante praticamente não alterou o tamanho médio de grão da ferrita.

Um outro problema relacionado à etapa de sinterização de ferritas reside na eliminação de ligantes orgânicos adicionados ao material antes da etapa de conformação das peças cerâmicas, a fim de conferir resistência mecânica adicional à peça não sinterizada. Durante o processo de eliminação do ligante orgânico, trincas são introduzidas, as quais podem não ser eliminadas durante a sinterização subsequente, deteriorando tanto a resistência mecânica quanto as propriedades magnéticas dos produtos finais [89]. O aumento da pressão parcial de oxigênio durante o resfriamento favorece a produção de mais hematita e menos fase espinélica.

A equação 12 descreve a reação de formação da ferrita de Mn-Zn a partir dos óxidos correspondentes:



Ao calcular-se a variação da energia livre de Gibbs para formação da ferrita de manganês e zinco, parte-se da expressão:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln Q \quad (13)$$

sendo

$$Q = \frac{(a_{\text{MnZnFe}_2\text{O}_4}) (a_{\text{O}_2})^{0,5}}{(a_{\text{MnO}_2})^{0,5} (a_{\text{ZnO}}) (a_{\text{Fe}_2\text{O}_3})} \quad (14)$$

Considerando a atividade dos sólidos como unitária, o coeficiente reacional torna-se apenas função da raiz quadrada da atividade do oxigênio, que pode ser substituída pela pressão parcial do gás. Deste modo, a equação 13 pode ser reescrita como:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln(p_{\text{O}_2})^{0,5} \quad (15)$$

De acordo com a equação 15, baixos valores de pressão parcial de oxigênio favorecem a formação da fase espinélica na ferrita de Mn-Zn, o que está de acordo com o que foi observado por Mauczok e Zaspalis [89], que é o aumento da relação hematita/espinélio durante o resfriamento à alta pressão parcial de oxigênio.

II-5-7 Efeito da razão Mn/Zn nas propriedades das ferritas

A razão entre os íons Mn^{2+} e Zn^{2+} na composição da ferrita de Mn-Zn é um importante fator que afeta todas as suas propriedades.

Ravinder e Raman [90] estudaram o efeito do aumento das substituições de zinco sobre as propriedades elétricas de transporte da ferrita de manganês e zinco, e concluíram que o aumento do teor de zinco implica em aumento contínuo no valor da condutividade do material.

Tabela 15: Dados experimentais da ferrita de Mn-Zn a temperatura ambiente [67]

Fórmula química	Condutividade elétrica (σ) $\Omega^{-1}cm^{-1}$	Mobilidade $cm^2V^{-1}S^{-1}$
$Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$	$3,10 \times 10^{-9}$	$4,52 \times 10^{-11}$
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	$2,63 \times 10^{-8}$	$31,6 \times 10^{-11}$
$Mn_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$	$3,34 \times 10^{-7}$	$5,96 \times 10^{-7}$
$Mn_{0,1}Zn_{0,9}Fe_2O_4$	$2,09 \times 10^{-6}$	$1,63 \times 10^{-7}$

Na ferrita de manganês e zinco, assim como na de níquel e zinco, grandes proporções de zinco acarretam em uma redução na temperatura de Curie, conforme é mostrado na Figura 21 [2]. A figura ainda revela que, na temperatura ambiente a ferrita de Mn-Zn com uma composição de 85% de Mn e 15% de Zn apresenta o maior valor de densidade de fluxo magnético de saturação.

A Figura 22 apresenta a variação da permeabilidade inicial da ferrita de Mn-Zn em função da temperatura e a razão Mn/Zn. A figura mostra que a ferrita de Mn-Zn que apresenta proporções iguais de Mn e Zn é a que apresenta os maiores valores de permeabilidade magnética inicial na temperatura ambiente.

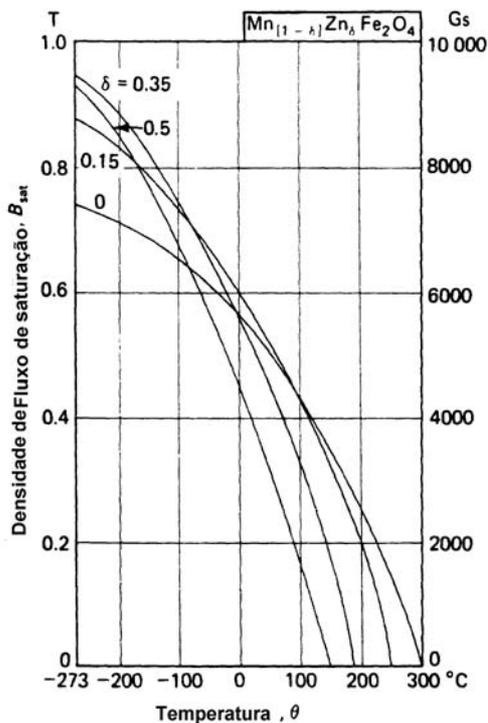


Figura 21: Efeito da temperatura e da razão Mn/Zn sobre a densidade de fluxo magnético de saturação

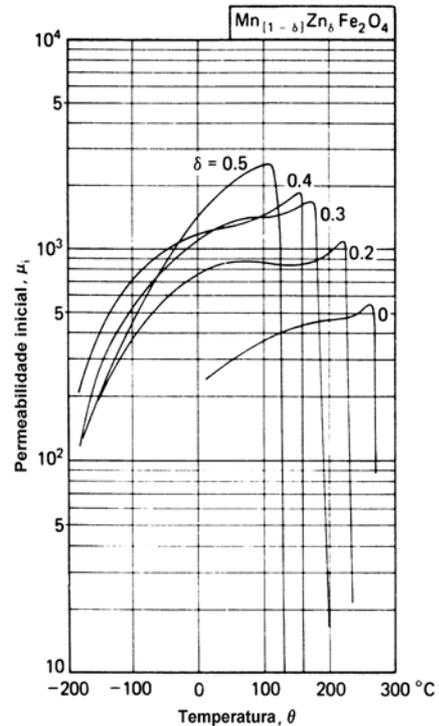


Figura 22: Variação de μ_i ferrita de Mn-Zn relacionada a temperatura e a sua composição química [2].

II-6 Uso de moagem reativa para síntese de materiais

Conforme pôde ser observado ao longo da presente revisão da literatura, a moagem ocupa uma posição de destaque na síntese de ferritas. Estudos têm reportado o uso tanto da moagem convencional em moinho de bolas rotativo [47], quanto da moagem de alta energia em moinhos vibratórios, atritores e planetários [10, 53, 80] nessa tarefa.

Um importante avanço recente da moagem tem sido a sua utilização sob condições nas quais o material particulado reage quimicamente com o meio (líquido, gasoso ou até mesmo uma fase sólida), resultando na formação de novas fases e/ou no refinamento adicional do tamanho de partícula. Alguns desses estudos são revisados a seguir:

Varian et al. [91] sintetizaram o hidreto complexo Mg_2FeH_6 com tamanho nanométrico, usando moagem reativa em moinho de bolas de alta energia. Os reagentes usados foram hidrogênio, ferro e magnésio. Os experimentos que obtiveram os melhores resultados tiveram duração de 270 h.

Venigopal et al. [92] sintetizaram nanocompósitos de cobre e alumina, usando moagem de CuO/CuO_2 e alumínio. Os óxidos de cobre foram moídos a úmido juntamente com o alumínio em tolueno. Neste trabalho, os autores promoveram uma

reação progressiva, a qual utiliza a energia gerada durante a moagem como energia de ativação da reação. O material obtido usando a moagem reativa apresentou tamanho de partícula bem menor que aqueles obtidos pela moagem de cobre e alumina, que é o método usualmente empregado neste tipo de síntese.

Hernandez et al. [93] sintetizaram pós de Ti-Al-H por moagem reativa indireta em moinho de bolas. Metanol foi usado na síntese como fonte de hidrogênio e como agente de controle da reação. O resultado deste trabalho foi a produção de um material de tamanho nanométrico de uma maneira bastante simples e rápida.

Delchev et al. [94] sintetizaram a liga $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3-H$ com tamanho de partícula nanométrico por moagem reativa em atmosfera de hidrogênio. Na síntese, pós de magnésio, níquel, alumínio e manganês de alta pureza foram usados. Os experimentos foram feitos em moinho de alta energia durante um período de 15 h.

Mandal et al. [95] usaram a moagem reativa em atmosfera de hidrogênio para hidrogenar a liga $LaFe_{11,57}Si_{1,43}$. Este procedimento mostrou-se mais eficaz na hidrogenação da liga do que o processo de cristalização em presença de hidrogênio, que é um método bastante usado neste tipo de síntese.

II-7 Considerações finais da revisão bibliográfica

A análise da bibliografia consultada mostrou que a ferrita de Mn-Zn tem encontrado cada vez mais aplicações em diversos dispositivos. Os métodos para produção de ferritas com fina granulometria são os mais pesquisados. Diversos autores sintetizam ferritas com tamanho de partícula nanométrica por meio de síntese hidrotérmica, sol-gel, método do citrato, entre outros. Elementos dopantes têm sido usados para incrementar a resistividade e reduzir a temperatura de sinterização das ferritas.

Em relação à razão Mn/Zn, pôde-se observar que quanto maior a quantidade de zinco menor será o tamanho do cristal, dando origem a um material de granulometria mais fina. Assim, foi escolhida a composição que tem 50% de Mn e 50% de zinco para evitar que esse parâmetro influencie a granulometria do material obtido.

Adicionalmente, foi observado que alguns pesquisadores têm buscado métodos alternativos de obtenção da ferrita de Mn-Zn, objetivando solucionar problemas ambientais, como é o caso do uso de baterias usadas de Mn-Zn para produção da ferrita e também da reação de CO_2 por ferritas deficientes em oxigênio. A bibliografia consultada não apresenta qualquer trabalho onde se parta de rejeito industrial para produção da ferrita de Mn-Zn, ou que lance mão de uma técnica

convencional (como a moagem de mistura de pós em condições hidrotérmicas favoráveis) para a obtenção do material desejado com fina granulometria e condições mais brandas de calcinação/sinterização, buscando um material com excelentes propriedades magnéticas.

Por fim, observa-se que o emprego de moagem reativa está se tornando bastante difundido em aplicações envolvendo a hidrogenação de ligas metálicas. Entretanto, no que se refere ao uso de moagem reativa para síntese de ferritas, nenhum trabalho foi encontrado. Deste modo, fica evidente que este trabalho tem um caráter inovador na utilização de moagem reativa para produção da ferrita de Mn-Zn, usando-se o óxido de ferro de uma URA.

CAPÍTULO III

ESTUDO TERMODINÂMICO DA FORMAÇÃO DA FERRITA DE Mn-Zn

Estudos termodinâmicos das etapas de calcinação/sinterização da ferrita de manganês e zinco foram realizados com o intuito de estabelecer as melhores condições de pressão parcial de oxigênio que possibilitam a obtenção da ferrita de manganês e zinco com menores temperaturas de calcinação. O porquê da necessidade deste desenvolvimento termodinâmico está no fato de que o íon manganês pode assumir diversos estados de oxidação, dependendo das condições de pressão parcial de oxigênio durante as etapas de calcinação/sinterização, como pode ser visto nas Figuras de 23 a 25, este procedimento possibilitou o estudo da influência do estado de oxidação inicial do manganês (Mn^{2+}/Mn^{4+}) na temperatura de formação da ferrita.

Com o objetivo de dar suporte ao estudo das condições de calcinação da ferrita de Mn-Zn foram realizados os estudos de formação da ferrita em condições hidrotérmicas, sem os quais tornaria impossível a confirmação ou não das suposições levantadas em relação aos sistemas estudados.

III-1 Dados Termodinâmicos

Os dados termodinâmicos necessários foram encontrados na Base de Dados do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1, da Outokumpu Oy (Finlândia), em sua forma licenciada ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ. A única exceção foi a espécie $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, cujas entalpias de formação, entropia e capacidade calorífica molar à pressão constante (em função da temperatura) precisaram ser estimadas novamente, conforme é descrito a seguir.

As ferritas de zinco, $ZnFe_2O_4$, e de manganês, $MnFe_2O_4$, são ambas espinélicas e, portanto, muito similares entre si, levando à suposição de que a ferrita mista de manganês e zinco, tipo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, seja aproximadamente uma solução sólida ideal das duas ferritas. Partindo deste princípio, a 25 °C, a entalpia de formação desta ferrita é igual a $-287750 \text{ cal.mol}^{-1}$, enquanto a sua entropia tem o valor de $38,097 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ e a sua capacidade calorífica molar à pressão constante é dada pela expressão $c_p = 29,497 + 15,621 \times 10^{-3} T - 1,266 \times 10^5 T^{-2} - 0,184 \times 10^{-6} T^2 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1})$ no intervalo de temperatura de (298,15K a 600K); vide no APÊNDICE A os coeficiente A, B, C e D de $c_p = f(T)$ para os demais intervalos de temperatura até 2332K e nos

Apêndices B e C, como os Δc_p de transformação de fase, ΔH de transformação e ΔS de transformação foram determinados e considerados.

O dado de energia livre de formação de $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ assim determinado já provê uma contribuição termodinâmica original, isto é, o diagrama $\ln pO_2$ (atm) versus T ($^{\circ}C$), como aparece na Figura 23, onde os campos de predominância tanto da ferrita de manganês e zinco, quanto das fases resultantes da decomposição da mesma ferrita aparecem bem delineados. Infelizmente, como visto nas Figuras 154 a 161 (vide Apêndice D) a suposição de solução ideal não provê diagramas Eh-pH e pFe-pH capazes de prever a formação da ferrita de $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ a 25 e $300^{\circ}C$, contrariando as evidências experimentais encontradas na literatura [43, 47, 50, 51, 70].

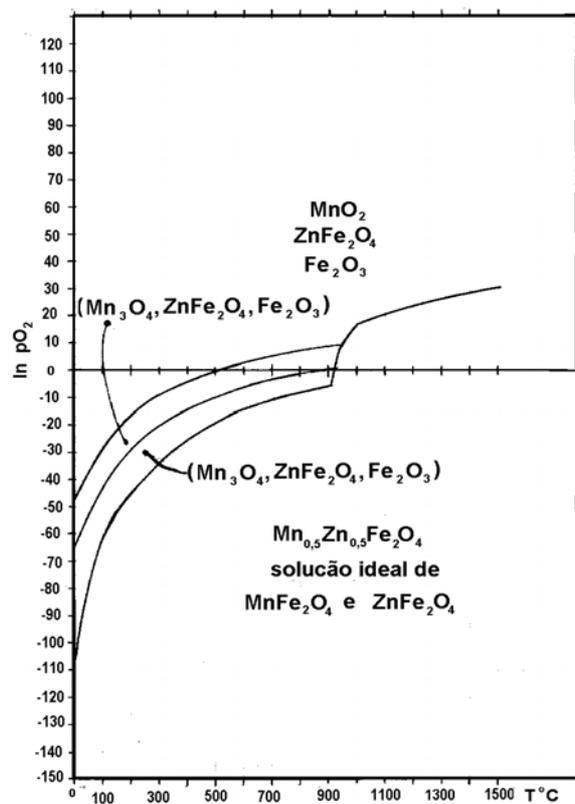


Figura 23: Diagrama de $\ln pO_2$ versus Temperatura do sistema Mn-Zn-Fe-Oxigênio supondo a ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução ideal das ferritas simples $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$.

Diante deste fato, foi testada a hipótese de que $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ seja uma solução regular de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, com uma $\Delta H_{\text{excesso}} = - 2400 \text{ cal.mol}^{-1}$. Como visto nas Figuras 162 a 169 (vide Apêndice E), esta suposição consegue prever adequadamente a formação da ferrita considerada em todas as temperaturas na faixa de 25 a $300^{\circ}C$, em condições de autoclave. Todavia, como visto na Figura 24, esta hipótese tem a desvantagem de suprimir o campo de estabilidade do Mn_3O_4 no

diagrama de $\ln pO_2$ versus T , o que é uma aberração diante do fato que o estado de oxidação do manganês na $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ é Mn^{2+} e nada justifica uma decomposição suprimindo o grau de oxidação intermediário $Mn^{(8/3)+}$, antes de se chegar ao Mn^{3+} do Mn_2O_3 .

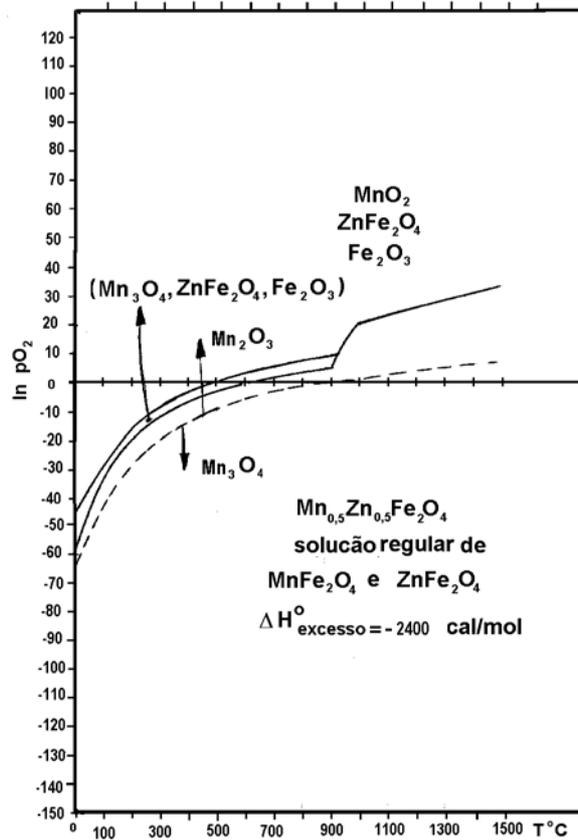


Figura 24: Diagrama de $\ln pO_2$ versus Temperatura do sistema Mn-Zn-Fe-Oxigênio supondo a ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução regular das ferritas simples $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, com uma $\Delta H_{\text{excesso}} = -2400 \text{ cal.mol}^{-1}$.

Face ao exposto, a melhor solução para o problema seria uma $\Delta H_{\text{excesso}} = -980 \text{ cal.mol}^{-1}$, correspondendo ao limiar do desaparecimento do campo de estabilidade do Mn_3O_4 , isto é, o mais forte valor de $\Delta H_{\text{excesso}}$ possível para prever a formação hidrotérmica da ferrita de manganês e zinco em todo o intervalo de 25 a 300°C , sem suprimir o Mn_3O_4 , como mostrado nas Figuras 25 e diagramas hidrotérmicos das Figuras 26 a 33.

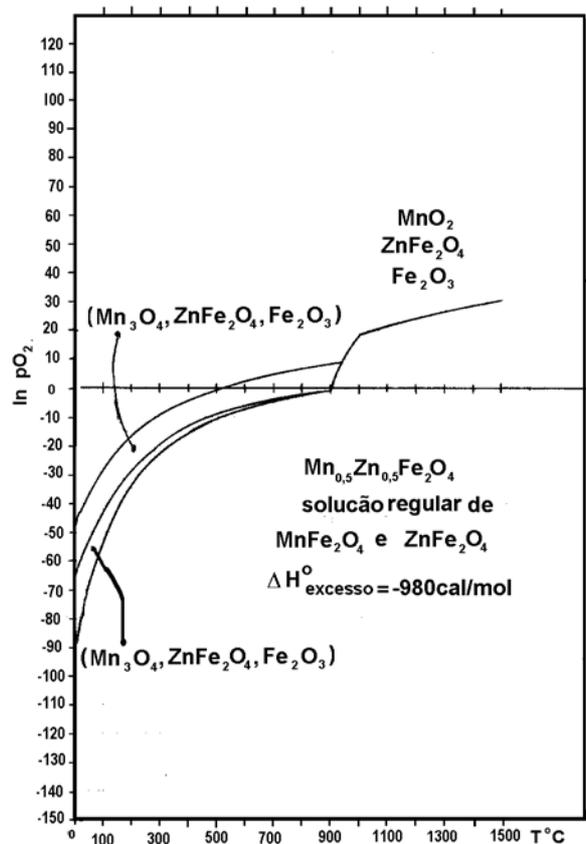


Figura 25: Diagrama de $\ln pO_2$ versus Temperatura do sistema Mn-Zn-Fe-Oxigênio supondo a ferrita $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo uma solução regular das ferritas simples $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, com uma $\Delta H_{\text{excesso}} = -980 \text{ cal.mol}^{-1}$.

III-2 Cálculo e construção dos diagramas

Usando a Seção Potencial-pH do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1, diagramas Eh-pH do sistema Mn-Zn-Fe- H_2O a 25, 100, 200 e 300°C foram calculados para várias atividades de Mn, Zn e Fe em solução aquosa, na condição de $a_{Zn} = a_{Mn} = 0,25 a_{Fe}$. A partir de cada diagrama Eh-pH, pares de valores de (a_{Fe}, pH) correspondentes aos limites de predominância das espécies dominantes foram extraídos, no plano $Eh = m - n^*pH$, e usados na construção dos diagramas pFe-pH. O coeficiente m é o valor de Eh em $\text{pH} = 0$ na apropriada linha Eh-pH passando pelo campo de predominância da ferrita de manganês no diagrama Eh-pH e o coeficiente n é a inclinação da reta Eh-pH representativa do limite inferior de estabilidade da água líquida (tendo, portanto, um valor específico em cada temperatura). A linha $Eh = m - n^*pH$ está assinalada no diagrama Eh-pH por uma linha em traço e ponto (enquanto as linhas de limites padrões superior e inferior da água linha estão representadas por linhas tracejadas); a expressão numérica da referida linha aparece nos diagramas pFe-pH.

manganês e zinco. A literatura mostra que é melhor trabalhar em condições hidrotérmicas moderadas (100 a 200°C, com um valor de pH = 8,6 aparecendo como um importante achado experimental), quando se parte de soluções salinas [75, 76, 82]. É observado que condições cinéticas desfavoráveis exigem o uso de temperaturas um pouco maiores (220 a 320 °C) quando se trabalha com mistura de pós (onde se pode atender facilmente supersaturações e a_{Fe} elevadíssimas na solução aquosa) [83], havendo a necessidade de efetuar a síntese em atmosfera inerte ou redutora [83].

Para garantir a manutenção da fina granulometria dos pós precursores da $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ mostra-se necessário que o mesmo seja calcinado em atmosfera inerte em temperatura inferior a 900 °C e no caso de peças cerâmicas poderia se alcançar um máximo de densificação em temperaturas em torno de 1000 °C se a sinterização ocorresse em atmosfera inerte.

Com base no que foi exposto acima, conclui-se que o modelo de solução regular de $MnFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$ para a ferrita de manganês e zinco $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, com uma $\Delta H_{excesso} = -980 \text{ cal.mol}^{-1}$ é adequado para a determinação da energia livre envolvida em sua formação.

Foi realizada também a análise termodinâmica da moagem alcalina do óxido de ferro da URA/CSN apenas, a fim de se verificar as condições nas quais é possível a solubilização da sílica encontrada neste material, possibilitando a sua eliminação através de lavagem. As Figuras 34-37 revelaram que valores de pH superiores a 11 a 25°C e 10 a 80°C viabilizam a lixiviação praticamente completa do silício, sem nenhuma perda de ferro para a solução a 25 °C, enquanto a perda do ferro por dissolução a 80 °C é menor do que 10^{-4} molar.

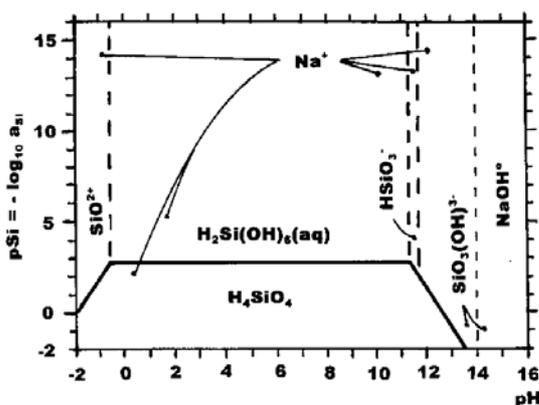


Figura 34: Diagrama pSi-pH do sistema Si-Na-H₂O a 25° C e $pO_2 = 0,21 \text{ atm}$.

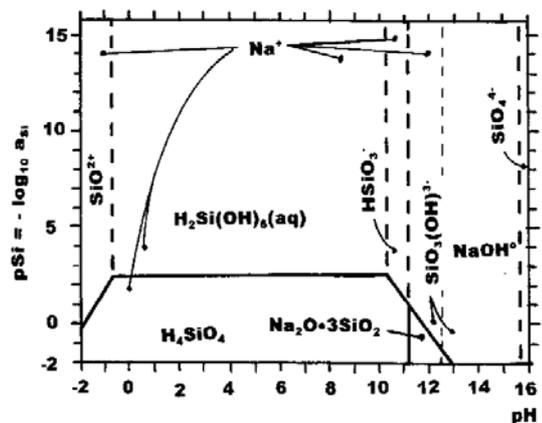


Figura 35: Diagrama pSi-pH do sistema Si-Na-H₂O a 80° C e $pO_2 = 0,21 \text{ atm}$.

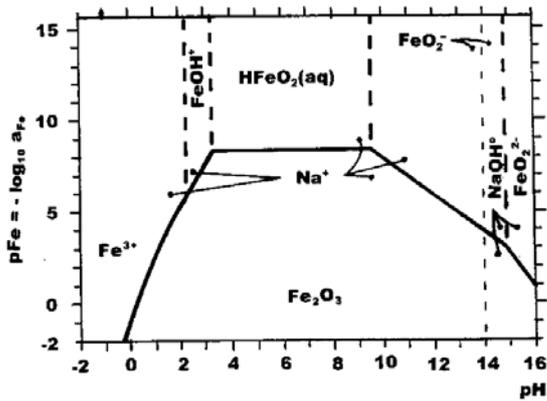


Figura 36: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 25° C e pO₂ igual a 0,21 atm.

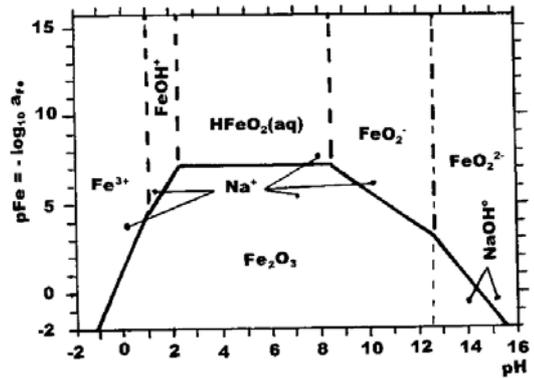
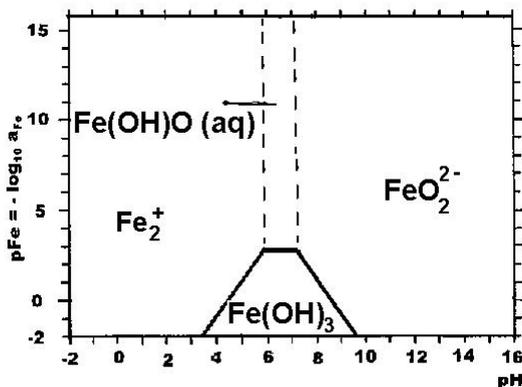
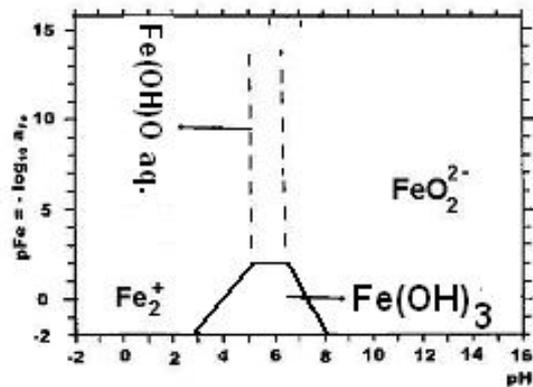


Figura 37: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 80° C e pO₂ igual a 0,21 atm.

O estudo termodinâmico do comportamento do óxido de ferro em condições de baixos potenciais de oxigênio foi realizado. As Figuras 38 (a) e (b) mostram que nestas condições predomina a espécie FeO₂²⁻, que é solúvel e à medida que o agente redutor é consumido o mesmo se converte a Fe(OH)₃, que é a espécie de interesse na formação da ferrita de Mn-Zn.



(a)



(b)

Figura 38: Diagrama metaestável pFe-pH do sistema Fe-H₂O a 25°C com Fe(OH)₃ como única espécie sólida transitoriamente predominantes. Eh=0,5-0,059165pH e pO₂=10⁻⁴⁹ atm (a) e Eh=0,5-0,074078pH e pO₂=10⁻³⁶ atm (b), ou seja, em condição extremamente redutora.

III-4 Considerações finais sobre o estudo termodinâmico

O estudo termodinâmico do sistema Fe-Mn-Zn-H₂O indicou a possibilidade de produção da ferrita de Mn-Zn com fina granulometria e com menores temperaturas de calcinação. Neste estudo ficou demonstrado que, a formação da ferrita está condicionada ao controle das condições reacionais utilizadas no processamento.

A fim de se confirmar as suposições levantadas durante o presente estudo termodinâmico a síntese da ferrita de Mn-Zn foi realizada nas seguintes condições: Moagem da mistura de óxidos em meio neutro, moagem de mistura de óxido em meio alcalino, moagem de mistura de óxidos e carbonato de manganês (MnCO_3) no lugar do óxido, e por fim, moagem da mistura de óxidos com zinco metálico, substituindo o óxido de zinco.

O estudo termodinâmico mostrou que o estado de oxidação do manganês no material de partida afeta a temperatura de formação da ferrita de Mn-Zn. Deste modo, um outro aspecto investigado foi a influência do estado de oxidação do manganês na temperatura de formação da ferrita. Por esse motivo em alguns experimentos o MnO_2 foi substituído por MnCO_3 .

Por outro lado, nos experimentos onde o ZnO é substituído pelo Zn^0 o estado de oxidação do manganês também foi afetado. Além disto, esta alteração proporcionou condições reacionais propícias para a moagem, tornando o meio redutor.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

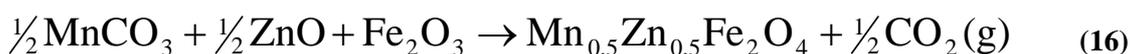
IV-1 Aspectos gerais

O trabalho experimental realizado nesta tese foi dividido em um estudo inicial da moagem dos grânulos de óxido de ferro da URA/CSN sob diferentes condições, e em uma segunda etapa foi estudada a moagem da mistura dos pós precursores e a sua calcinação, gerando a ferrita de Mn-Zn.

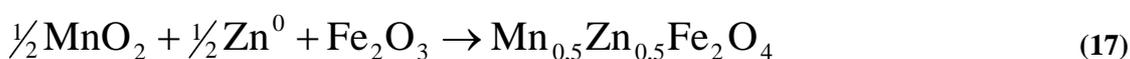
O estudo da produção da ferrita de Mn-Zn iniciou-se com a pré-moagem dos grânulos de óxido de ferro em um moinho de barras. Em seguida, estudos de moagem convencional em meio aquoso e neutro dos óxidos de manganês (MnO_2), zinco (ZnO) e ferro (Fe_2O_3 proveniente da URA/CSN) foram realizados. Esse estudo é descrito como **CASO 1**.

Baseando-se no estudo termodinâmico efetuado (Capítulo 3), a síntese da ferrita foi realizada na presente tese de três modos diferentes, visando a comparação dos resultados obtidos ao CASO1 (branco) descrito acima:

- 1- **CASO 2:** Moagem alcalina de mistura dos óxidos de manganês (MnO_2), zinco (ZnO) e óxido de ferro (Fe_2O_3), seguida de calcinação, conforme a equação 12.
- 2- **CASO 3:** Moagem alcalina de mistura de carbonato de manganês (MnCO_3), óxido de zinco (ZnO) e óxido de ferro (Fe_2O_3), seguida de calcinação, conforme a equação 16.



- 3- **CASO 4:** Moagem alcalina de mistura dos óxidos de manganês (MnO_2), zinco metálico (Zn^0) e óxido de ferro (Fe_2O_3), seguida de calcinação, conforme a equação 17.



Nos casos em que foi usada a moagem alcalina (Casos 2-4) os meios usados foram soluções de NaOH 0,5 M e 1,0 M e NH_4OH a 50% e 100%. Além disso, em todos os casos estudados (Casos 1-4) o óxido de ferro usado foi o Fe_2O_3 proveniente da URA/CSN pré-cominuído durante 1 h em moinho de barras.

Tabela 16: Descrição dos experimentos realizados

Descrição	Meio	Agente	Concentração	Reagentes	Designação
CASO 1	Neutro	-	¹² _	MnO ₂ , ZnO	Amostra 1
CASO 2	Alcalino	NaOH	1,0 M		Amostra 2
			0,5 M		Amostra 3
		NH ₄ OH	100 %		Amostra 4
			50 %		Amostra 5
CASO 3	Alcalino	NaOH	1,0 M	MnCO ₃ , ZnO	Amostra 6
			0,5 M		Amostra 7
		NH ₄ OH	100 %		Amostra 8
			50 %		Amostra 9
CASO 4	Alcalino	NaOH	1,0 M	MnO, Zn ⁰	Amostra 10
			0,5 M		Amostra 11
		NH ₄ OH	100 %		Amostra 12
			50 %		Amostra 13

IV-2 Materiais e equipamentos usados no estudo de moagem do óxido de ferro da URA/CSN

Os seguintes reagentes e equipamentos foram utilizados no estudo da moagem de óxido de ferro da URA/CSN:

- a) Grânulos de óxido férrico (Fe₂O₃) provenientes da unidade de recuperação de ácido (URA) da Companhia Siderúrgica Nacional compostos por 98,04% de Fe₂O₃, 0,78% de SiO₂ e 1,21% de SO₃ (Figura 184 – anexo H). Este resultado divergiu daquele encontrado na referência 10 (0,22% de SiO₂). Na Tabela 17 é apresentada a distribuição granulométrica deste material.

Tabela 17: Distribuição granulométrica do óxido de ferro da CSN [10]

Abertura da peneira (µm)	% de passante
2830	100,0
2000	99,4
1000	24,0
500	4,5
250	0,4

¹² A concentração do hidróxido de amônio é dada em porcentual volumétrico (% V/V).

- b) Moinho tubular de bolas e barras de aço inox (180 x 230 mm) com 5 l de capacidade e revestimento interno liso.
- c) Solução concentrada de hidróxido de sódio (NaOH - VETEC),
- d) Bandejas de aço inox,
- e) Estufa,
- f) Fluorescência de raios-X (FRX – PW 2400),
- g) Granulômetro a laser (Malvern Mastersizer[®] e Cilas[®]).

IV-3 Materiais e equipamentos usados nas etapas de moagem, calcinação e caracterização da ferrita de Mn-Zn

Para a síntese da ferrita de manganês e zinco $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, através de mistura de pós, foram utilizados os seguintes reagentes e equipamentos:

- h) Grânulos de óxido férrico (Fe_2O_3) proveniente da unidade de recuperação de ácido (URA) da Companhia Siderúrgica Nacional (com distribuição granulométrica apresentada na Tabela 17),
- i) Óxido de Manganês IV (MnO_2 - BHerzog), 99% puro,
- j) Óxido de zinco (ZnO - BHerzog),
- k) Zinco metálico (VETEC),
- l) Carbonato de manganês ($MnCO_3$ - VETEC)
- m) Solução concentrada de hidróxido de amônio (NH_4OH - VETEC),
- n) Solução concentrada de hidróxido de sódio (NaOH),
- o) Bidestilador,
- p) Medidor de pH (Quimis),
- q) Balança analítica,
- r) Moinho tubular de bolas e barras de aço inox com 5 l de capacidade e revestimento interno liso.

Na etapa de classificação e secagem foram utilizados os seguintes equipamentos:

- s) Jogo de peneiras com diversas aberturas de malha (Granutest[®]),
- t) Bandejas de aço inox,
- u) Estufa,
- v) Granulômetro a laser,
- w) Analisador de área superficial (BET) (Micromeritics Inc.).

Na etapa de calcinação e caracterização das amostras foram utilizados os materiais e equipamentos:

- a) Amostras obtidas na etapa de moagem,
- b) Cadinhos de alumina,

- c) Forno com temperatura máxima de 1200 °C,
- d) Analisadores termodiferencial e termogravimétrico (Simadzu),
- e) Difratorômetro de raios-X (DRX – **IPqM** XPERTRO PANalytical, fonte de Cu; **CENPES** Philips PW 1710, fonte de Cu),
- f) Microscópio eletrônico de varredura (MEV – Zeiss e Jeol),
- g) Magnetômetro de amostra vibrante (VSM).

IV-4 Método

IV-4-1 Metodologia experimental do estudo da moagem do óxido de ferro

Estudos preliminares da moagem dos grânulos da URA/CSN em moinho de bolas de laboratório indicaram que parte das partículas originais se mantinham intactas, mesmo após tempos prolongados de moagem (6 a 8 h), devido a dificuldades associadas na mistura no interior do moinho. Tendo isso em vista, os grânulos foram pré-moídos no mesmo moinho, utilizando barras como corpos moedores, durante o período de 1 h, seguido de classificação do produto do moinho usando peneira de 300 µm. O material maior retido na peneira era descartado e o menor recuperado para estudos subseqüentes de moagem. Tais estudos foram realizados em moinho de bolas a úmido. Devido à necessidade de que o agente químico utilizado nesta etapa do processamento não agredisse a carcaça do moinho e os corpos moedores, foi descartada a moagem ácida e adotada a moagem em meio alcalino ou a moagem em meio neutro.

As condições experimentais usadas na moagem no moinho de bolas foram 20% de grau de enchimento, 40% de preenchimento de vazios, 70% de sólidos (em massa) contidos na polpa e frequência de rotações de 68 rpm (\cong 66% da velocidade crítica).

A lama originada na moagem permaneceu decantando durante cerca de 30 minutos (até que houvesse uma separação nítida entre a lama e a solução aquosa) e, após isto, deu-se prosseguimento ao processo de lavagem. A secagem da lama foi feita ao ar e em estufa numa temperatura limite máxima de 50° C (visando acelerar a secagem, sem permitir a formação de aglomerados duros, que surgem quando a secagem é realizada em temperatura elevada). O processo de secagem da lama demandava cerca de 48 a 96 horas.

O material seco teve sua granulometria analisada com o auxílio de um granulômetro a laser. Além da análise granulométrica, foram realizadas análises de fluorescência de raios-X no óxido de ferro antes e depois da moagem.

IV-4-2 Metodologia experimental empregada na produção da ferrita de Mn-Zn

A Figura 39 apresenta um fluxograma esquemático das etapas da síntese da ferrita de Mn-Zn.

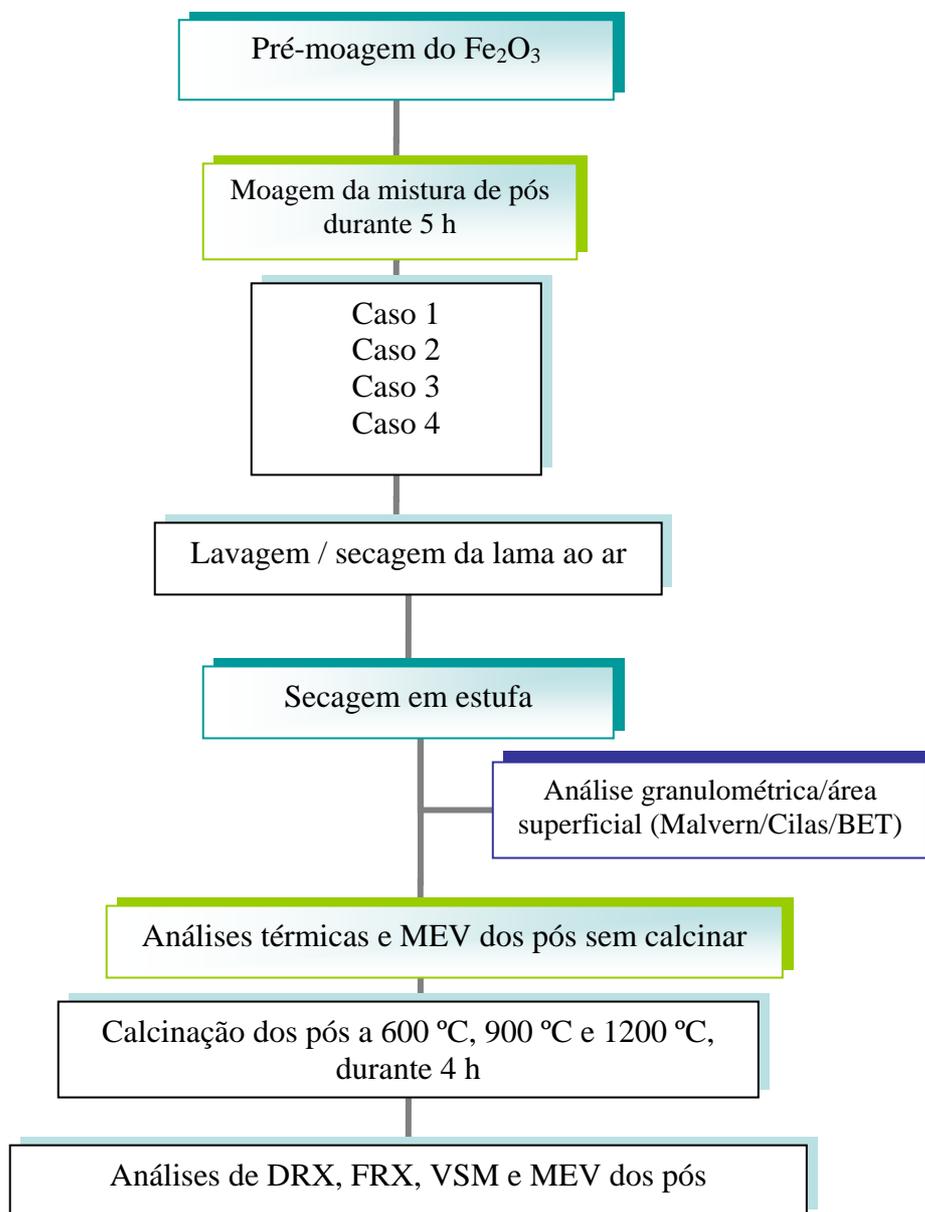


Figura 39: Fluxograma da síntese da ferrita de Mn-Zn

O processamento da ferrita de Mn-Zn inicialmente consistiu da pré-moagem a seco do óxido de ferro da CSN em moinho de barras por um período de 1 h. Através deste procedimento, os grânulos grosseiros originais foram cominuídos para melhorar as condições de moagem do material, quando misturado com os demais reagentes. A

análise granulométrica deste material apresentou um tamanho máximo de partícula igual a 1400 μm e foi realizada por peneiramento. Este óxido de ferro foi usado como material de partida na síntese da ferrita de manganês e zinco.

Após a pré-moagem do óxido de ferro, o mesmo foi misturado aos outros pós e moído em meio neutro e em meio alcalino durante 5 h. A lama originada na moagem permaneceu decantando durante cerca de 30 minutos (até que houvesse uma separação nítida entre a lama e a solução aquosa) e, após este procedimento, deu-se prosseguimento ao processo de lavagem.

A secagem da lama foi feita ao ar e em estufa a uma temperatura máxima de 50° C.

O material seco teve sua granulometria analisada com o auxílio de granulômetro a laser e sua área superficial medida por BET ou estimada também a partir do granulômetro a laser Malvern. Análises térmicas (TGA/DTA) e análise por microscopia eletrônica de varredura também foram realizadas no material antes da calcinação.

As treze amostras obtidas pelas diferentes metodologias de moagem dos pós (Tabela 16) foram calcinadas a 600 °C, 900 °C e 1200 °C e analisadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, e magnetometria de amostra vibrante.

IV-5 Técnica de caracterização magnética por Magnetometria de Amostra Vibrante

Quando uma amostra é submetida a um campo magnético uniforme, um momento proporcional ao produto da susceptibilidade da amostra pelo campo magnético é então induzido. Se a amostra experimentar um movimento senoidal, então um sinal elétrico será induzido em bobinas estacionárias apropriadamente posicionadas. Este sinal, que está na frequência de vibração, é proporcional ao momento magnético, à amplitude e à própria frequência de vibração.

Isto significa que um sinal elétrico relacionado com as propriedades magnéticas da amostra é utilizado no Magnetômetro de Amostra Vibrante. O material em estudo é colocado em um porta-amostras que é centrado na região entre pólos do eletroímã. Uma haste delgada vertical conecta o porta-amostras a um transdutor (vibrador) montado acima do eletromagneto. O transdutor converte o sinal ac, fornecido por um circuito montado no console, em uma vibração vertical senoidal da haste, e a amostra é, dessa forma, submetida a um movimento senoidal em um campo magnético uniforme. Bobinas montadas nos polos do magneto adquirem o sinal

resultante do movimento da amostra. Este sinal é tratado e amplificado de modo a fornecer o valor do momento magnético da amostra em *emu*.

Este sinal ac é proporcional à magnitude do momento induzido na amostra. Por outro lado, é também proporcional à amplitude e frequência de vibração. Sendo assim, um sistema mantém constantes a amplitude e a frequência de modo que as medidas do momento magnético obtido sejam precisas.

CAPÍTULO V

RESULTADOS DOS ESTUDOS DE MOAGEM

V-1 Aspectos Gerais

Os experimentos realizados nesta tese buscaram aliar a moagem quimicamente assistida (o que proporciona uma redução adicional do tamanho de partícula frente a moagem convencional) dos óxidos de partida e a eliminação da sílica excedente no óxido de ferro inicial, de modo a se obter a ferrita de manganês e zinco com excelentes propriedades magnéticas.

De acordo com a literatura, a quantidade ótima de sílica é cerca de 0,07% em peso, este valor corresponde, aproximadamente, ao teor de sílica encontrado na ferrita produzida, sem necessidade de remoção completa, visto que o óxido de ferro representa cerca de 65% da composição do material.

Assim, a metodologia idealizada apresenta-se como uma solução viável na produção de um material com alto valor agregado, que de acordo com a literatura, não seria possível por um método de moagem convencional [57], usando matéria prima reciclada. A metodologia aqui proposta também visa à redução do tempo de moagem necessário para se atingir a granulometria ideal para que a ferrita atenda às especificações mencionadas. Deste modo, o procedimento de moagem quimicamente assistida visa não somente produzir um material de granulometria fina em um curto período de moagem, mas também eliminar a quantidade excedente de sílica no óxido de ferro da URA/CSN de modo que o material resultante esteja dentro das especificações exigidas para um material comercial.

No decorrer deste trabalho foi necessária a realização de vários estudos termodinâmicos dos sistemas envolvidos (Capítulo 3), a fim de se estabelecer a possibilidade ou não de produção da ferrita de manganês e zinco com o auxílio da moagem quimicamente assistida.

Foram realizados estudos prévios para determinação das condições de pré-moagem do óxido férrico, visando estabelecer as melhores condições de moagem, nas quais os experimentos seriam realizados (pH do meio, tempo de moagem, tipo de corpos moedores a ser utilizado), buscando também a eliminação do excesso de sílica presente no material nesta etapa. No decorrer deste trabalho chegou-se à conclusão de que a eliminação da sílica seria mais favorável ao processo se feita durante a moagem dos óxidos (pós). Deste modo, a sílica residual não eliminada totalmente durante a etapa de lavagem estaria numa concentração tal que, ao invés de ser danosa às propriedades da ferrita obtida, seria benéfica, pois aumentaria a resistividade do material, ao se depositar nos contornos de grão da ferrita sinterizada.

V-2 Moagem do óxido de ferro da URA/CSN

V-2-1 Moagem dos grânulos

A moagem em moinho tubular rotatório de aço, usando bolas/barras de aço como corpos moedores, foi empregada neste trabalho com o objetivo de cominuir e misturar o material de partida.

Com a realização deste primeiro estudo, no qual bolas foram utilizadas como corpos moedores, foi observada a presença de zonas mortas no moinho, ou seja, regiões onde as partículas de óxido de ferro não entram em contato com os corpos moedores. A fim de amenizar tal problema resolveu-se efetuar uma pré-moagem do material a seco, usando barras como corpos moedores, e selecionar apenas o material abaixo de 300 μm para ser utilizado na seqüência de experimentos. As Tabelas 18 e 19 mostram as distribuições granulométricas do material usado na síntese da ferrita de Mn-Zn e do material de partida selecionado para o estudo de moagem. A Figura 40 apresenta também a granulometria do material recebido da CSN e aquele usado na síntese da ferrita.

Tabela 18: Distribuição granulométrica do óxido de ferro pré-cominuído, usado na síntese da ferrita

Abertura da peneira (μm)	% de passante
1410	99,56
1000	95,36
710	83,67
425	58,98
210	33,47
105	11,58

Tabela 19: Distribuição granulométrica do Fe_2O_3 pré-cominuído, usado no estudo da moagem

Dp (μm)	% passante
555,0	100,00
409,45	100,00
301,68	100,00
222,28	87,03
163,77	64,74
120,67	42,99
88,91	26,87
65,51	16,01
48,27	9,20
35,56	5,01
26,20	2,51
19,31	1,11
14,22	0,41
10,48	0,11

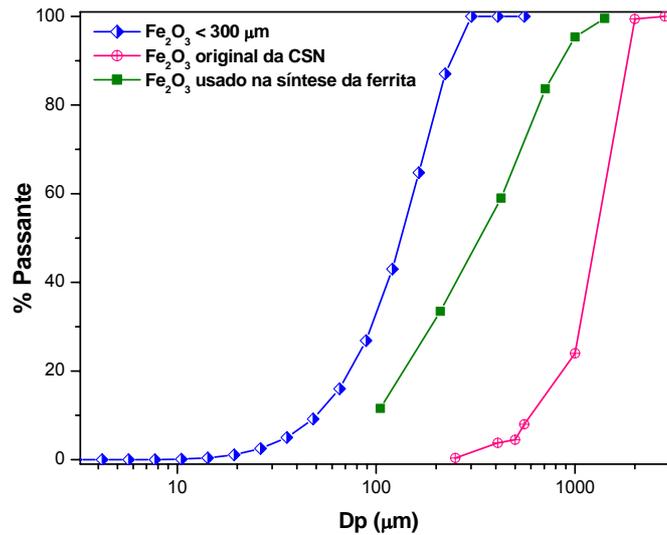


Figura 40: Comparação entre a distribuição granulométrica do material como recebido da CSN, material pré-cominuído < 300 μm usado no estudo da moagem do óxido de ferro e do óxido de ferro pré-cominuído usado na síntese da ferrita de Mn-Zn

V-2-2 Moagem do óxido de ferro pré-moído

Após a confirmação do aumento da eficiência da moagem, deu-se prosseguimento a bateria de experimentos. O óxido de ferro com a distribuição granulométrica apresentada na Tabela 18 foi moído em moinho de bolas, variando-se o tempo de moagem (1/2, 1, 2, 4, 6 e 8 horas) em meio neutro e em meio alcalino (solução de hidróxido de sódio, $\text{pH} = 14$) seguido de sucessivas lavagens até atingir um pH próximo da neutralidade e finalmente a secagem. Os resultados obtidos nesta etapa são apresentados nas Figuras 41 e 42.

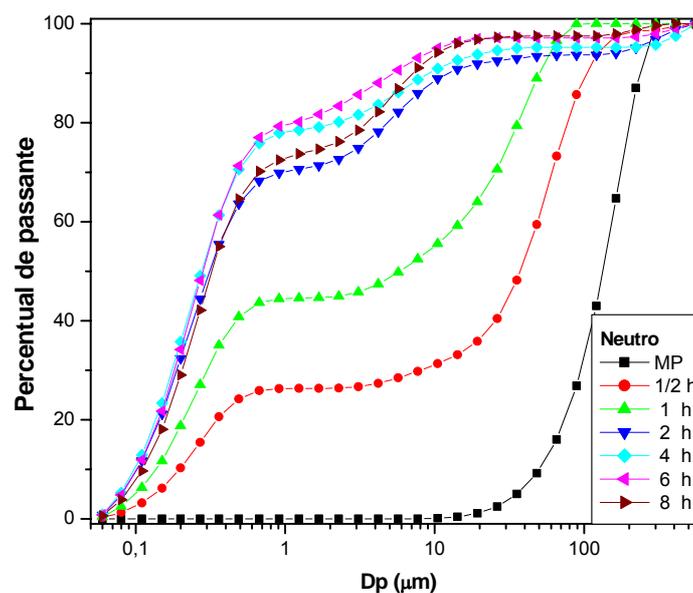


Figura 41: Distribuição granulométrica do óxido de ferro CSN moído em meio aquoso neutro durante 1/2, 1, 2, 4, 6 e 8 h.

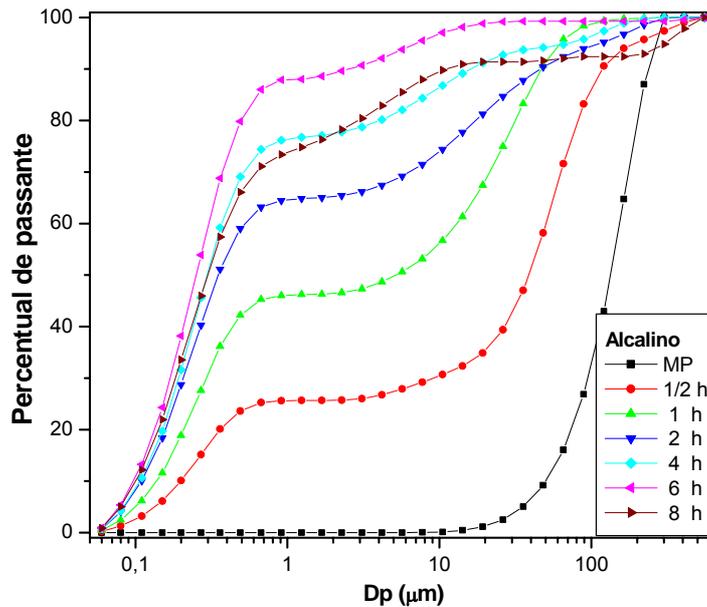


Figura 42: Distribuição granulométrica do óxido de ferro CSN moído em meio alcalino (pH=14) durante 1/2, 1, 2, 4, 6 e 8 h

As Figuras 43 e 44 ilustram os gráficos comparativos da evolução de d_{50} e d_{80} com o tempo tanto para o do óxido de ferro cominuído em meio aquoso neutro quanto para o óxido de ferro cominuído em meio aquoso alcalino. Era esperado que o material cominuído em meio alcalino apresentasse uma granulometria bem mais fina que aquele moído em meio neutro, de acordo com a hipótese de que o hidróxido de sódio estaria lixiviando a sílica e, conseqüentemente, aumentando o número de pontos de fratura nos grânulos, tornando maior a efetividade dos choques entre o material e os corpos moedores. Entretanto, o que se observa é uma diferença muito pequena entre os valores de d_{50} obtidos na moagem em meio neutro e aqueles obtidos na moagem em meio alcalino. A análise dos valores de d_{80} revelou uma diferença bem mais significativa entre os valores obtidos para os experimentos efetuados sob condições neutras e alcalinas. Esperava-se que as diferenças encontradas fossem maiores em relação ao que se obteve de fato. Esta pequena alteração e os casos de inversão dos valores obtidos nas duas situações podem ser explicados pelas alterações na reologia da lama causadas pela adição de hidróxido. Este ponto será melhor detalhado mais adiante.

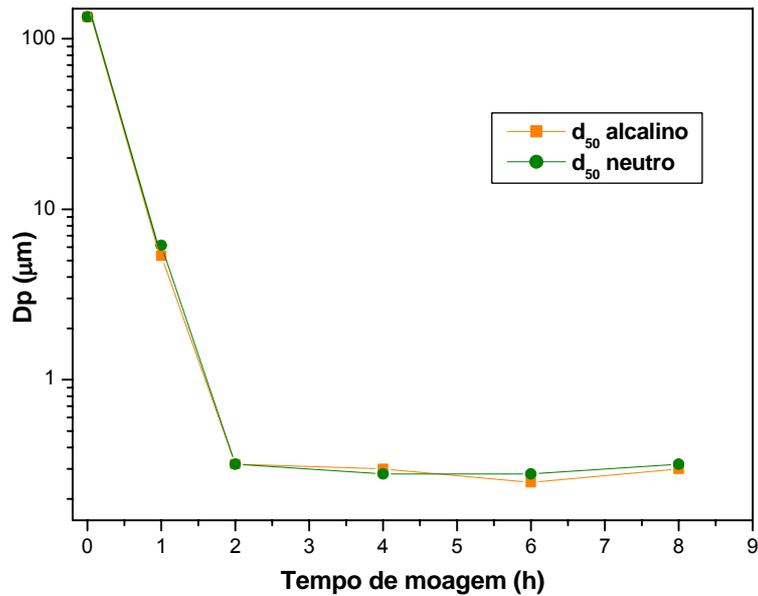


Figura 43: Comparação da evolução do d_{50} para o óxido de ferro moído em meio aquoso e em meio alcalino

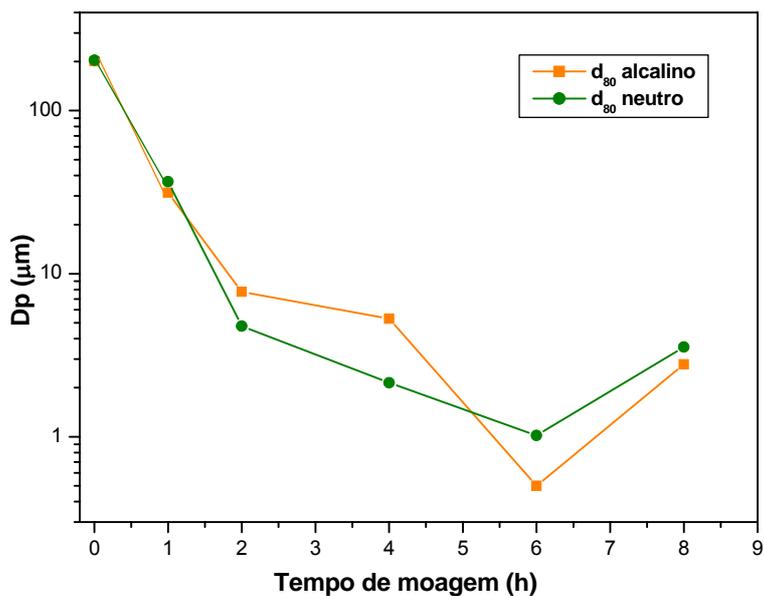


Figura 44: Comparação da evolução do d_{80} para o óxido de ferro moído em meio aquoso e em meio alcalino

O estudo termodinâmico mostrou que o hidróxido forma um complexo solúvel com a sílica (Figuras 34-37), possibilitando sua lixiviação e posterior remoção através das etapas de lavagem.

Foram realizadas análises de fluorescência de raios-X e absorção atômica a fim de verificar o teor de sílica remanescente no pó e na solução que se formou durante o tempo de decantação da lama. Os resultados obtidos mostraram que a

quantidade de sílica remanescente no óxido de ferro foi tal que a fluorescência de raios-X, capaz de detectar quantidades muito pequenas (0,05 %) indicou apenas a presença de traços (Figura 185 do apêndice G). Por outro lado, a análise de absorção atômica realizada no Departamento de Geotecnia da UFRJ, mostrou quantidades significativas de silício em solução, 0,5 ppm em 500 ml de solução. A partir de um cálculo simples, apresentado a seguir, pode-se chegar ao valor aproximado de sílica lixiviada.

Solução de partida $\cong 2$ l a 1,0 M, o que equivale a pH=14

pH da solução analisada $\cong 12$

A diluição da solução foi de aproximadamente 200 vezes, a partir daí, a multiplicação da concentração de silício encontrada na amostra analisada por 200 dará a concentração de silício por litro de solução.

Assim, 1 mg de Si por litro de solução $\times 200 = 200$ mg de Silício na amostra original. Como a massa do Silício representa cerca de 46% da massa da Sílica, chega-se a um valor de aproximadamente 437,8 mg de sílica na amostra original que continha 662 g de óxido de ferro. Assim, chega-se a um valor de 661,3 mg de sílica lixiviada por cada kg de óxido de ferro moído, o que representa uma remoção de 86% da sílica inicial contida na amostra original (780 ppm). Este valor é aproximado pois a diluição estimada através dos pH inicial e final da solução torna o cálculo um tanto quanto impreciso, mas útil para confirmar o resultado obtido na fluorescência de raios-X.

Após a análise dos resultados da distribuição granulométrica, efetuada no equipamento Malvern, foi observado que para todos os tempos exceto para o período de 6 horas a moagem em meio neutro se mostrou mais eficiente que a moagem alcalina. Este comportamento contrariou todas as expectativas.

A hipótese levantada em relação ao aumento da eficiência da moagem em meio alcalino baseou-se na análise termodinâmica, que previu a reação entre o hidróxido de sódio e a sílica, que se acreditava estar bem uniformemente distribuída ao logo das esferas do óxido de ferro, resultado num aumento significativo dos pontos de fratura, aumentando a eficiência dos choques. Assim sendo, resolveu-se proceder a outras análises a fim de se estudar este comportamento inesperado.

O comportamento de moagem de um material é função tanto da mobilidade da lama (medido através da viscosidade da mesma) quanto do potencial elétrico na superfície das partículas. Análises de viscosidade (usando-se o viscosímetro Brookfield e uma concentração de sólidos de 50% em massa) e de potencial zeta (usando-se o equipamento MATEQ e uma concentração de sólidos de 1% em volume) foram realizadas no Laboratório de Química de Superfícies do PEMM/COPPE. Estes resultados estão listados na Figura 45 e na Tabela 20.

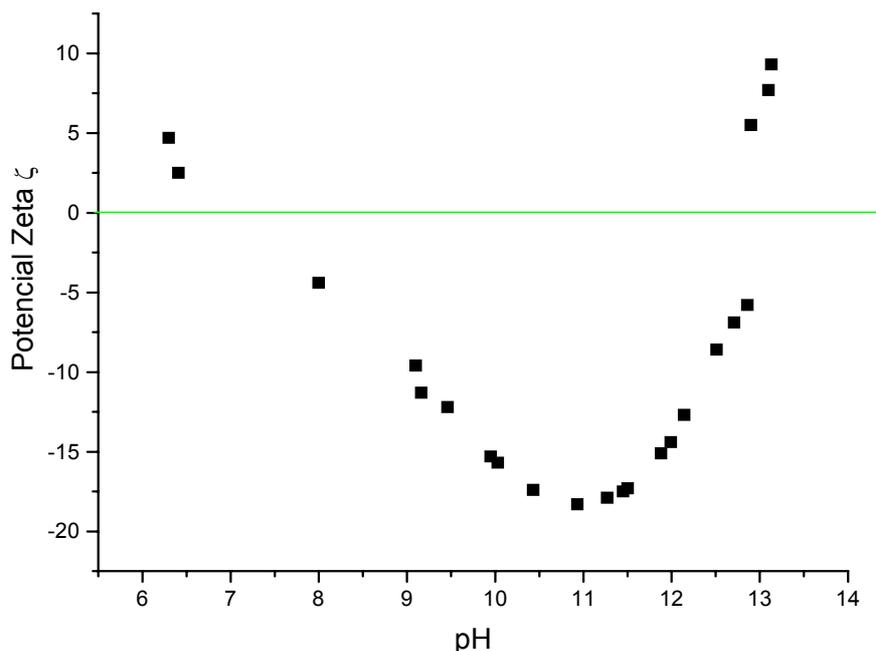


Figura 45: Análise da carga superficial do óxido de ferro em função do pH.

Os resultados de potencial indicaram que o material possui dois pontos isoelétricos em $\text{pH} \cong 7$ e $\text{pH} \cong 12,8$.

Tabela 20: Medidas de viscosidade da lama em função do pH e da velocidade de rotação

Velocidade de rotação (rpm)	Viscosidade μ (cP)				
	pH=10	pH=11	pH=12	pH=13	pH=14
100	3,31	3,19	2,69	3,13	4,71
50	4,69	4,03	3,40	4,03	6,54
20	7,59	6,12	4,77	6,18	10,80
10	11,60	9,72	6,84	9,61	16,80
2.5	26,81	26,70	15,70	30,50	48,20

A viscosidade da lama formada pela solução de hidróxido de sódio e óxido de ferro (URA/CSN) foi simulada pelo experimento cujos resultados estão listados na Tabela 20. Pode-se observar que à medida que o pH aumenta a viscosidade também aumenta, o que resulta numa menor mobilidade da lama. Assim, pode-se concluir que, se por um lado o uso de um meio alcalino favorece a efetividade dos choques devido ao surgimento de novos pontos de fratura (resultantes dos vazios deixados pela sílica lixiviada), por outro lado o efeito é contrário no que diz respeito à frequência de choques, que se torna menor quando a viscosidade da lama aumenta. A Tabela 21 apresenta os valores de viscosidade da água, hidróxido de sódio 1,0 M e hidróxido de amônio.

Tabela 21: Viscosidade dos diversos meios usados na moagem, na ausência de sólidos

Meio	Condições da medida	Viscosidade (cP)
H ₂ O	26° C e 100 rpm	1,10
NaOH 1,0 M	26° C e 100 rpm	2,69
NH ₄ OH	¹³ [96]	0,45

Os resultados das análises de tamanho de partículas mostraram que a moagem em moinho de bolas de aço durante um período de 6 h tratava-se do caso ótimo, onde se conseguiu os melhores resultados na redução de tamanhos ($d_{90} \approx 2,5\mu\text{m}$). Este resultado sugeriu a realização de um estudo de moagem em meios alcalinos durante 6 h em moinho de bolas em pHs iguais a 10; 11; 12; 13; 13,7 e 14 e os resultados obtidos estão listados na figura 46.

A Figura 46 mostra que, no tempo ótimo de moagem, a distribuição de tamanhos de partícula mais fina foi observada nos experimentos realizados em pH=14, seguido pelos experimentos realizados em pH= 12. Daí pode-se observar nitidamente a força dos efeitos favoráveis e desfavoráveis do aumento da alcalinidade na moagem.

¹³ Valor estimado através dos dados obtidos na referência [100].

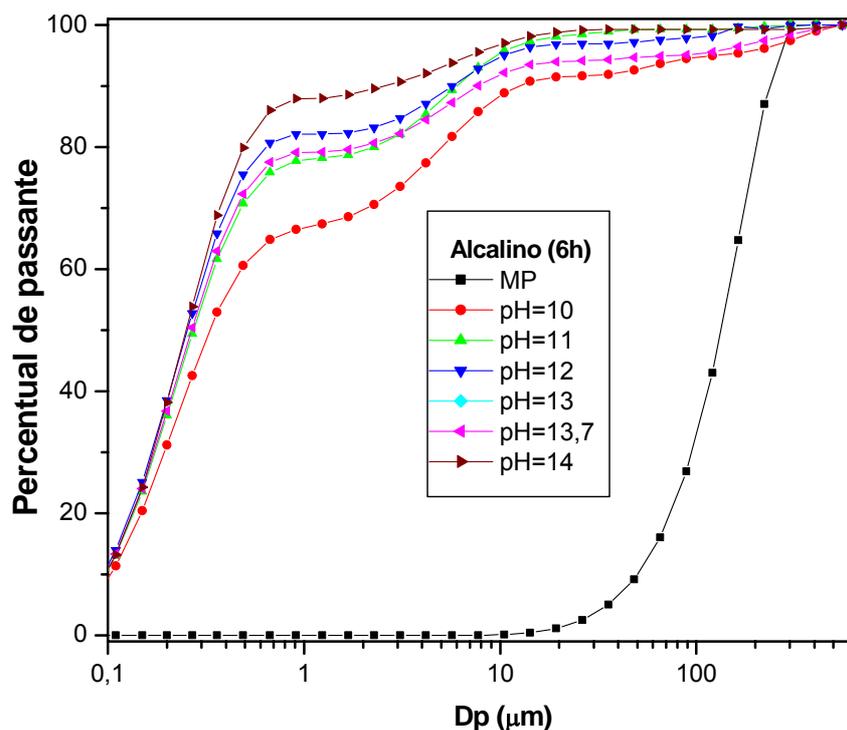


Figura 46: Análises granulométricas do óxido de ferro moído em meio alcalino durante 6h em moinho de bolas em pH=10, 11, 12, 13 e 14 e do material de partida (MP).

V-3 Moagem das misturas de pós

Após este estudo preliminar deu-se prosseguimento ao trabalho, usando as informações da análise termodinâmica levantada para o sistema precursor da ferrita em questão. Esta análise apontava para uma possível conversão do óxido de Mn (MnO_2) e do óxido de ferro (Fe_2O_3) aos seus respectivos hidróxidos em condições de pH elevado e atmosfera redutora, o que configura a moagem quimicamente assistida. Com o intuito de verificar experimentalmente as hipóteses levantadas neste estudo, procedeu-se à moagem dos pós precursores da ferrita de Mn e Zn em meio alcalino, usando-se NaOH (concentrado a 1,0 M e 0,5 M) e NH_4OH (concentrado a 100% e a 50 % v/v).

Os dados termodinâmicos que deram origem a esta hipótese são mostrados nas Figuras 26 a 33, no que diz respeito ao óxido de manganês e nas Figuras 38 (a) e (b) para o óxido de ferro.

Com base em todo o estudo realizado e nos resultados obtidos para as várias condições de moagem, procurou-se realizar os experimentos para obtenção da ferrita de manganês e zinco tentando aliar as melhores condições de moagem/calцинаção a fim de produzir a ferrita de Mn-Zn com granulometria e propriedades magnéticas

adequadas, usando moagem da mistura de pós, variando os pós de partida e o agente alcalinizante (NaOH/NH₄OH).

O material moído e seco foi submetido à análise de distribuição de tamanho de partícula e área superficial. Na Tabela 22 estão listadas as condições experimentais, os resultados da análise da distribuição de tamanho de partículas realizados usando os equipamentos do Programa de Engenharia Química (Malvern) e os resultados da análise de área superficial realizados junto ao INT (Instituto Nacional de Tecnologia) e CETEM (Centro de Tecnologia Mineral).

A Tabela 22 mostra que, com algumas pequenas diferenças, os resultados de análise de área superficial obtidos junto ao INT e ao Cetem estão em plena concordância. A observação do comportamento das amostras 12 e 13, juntamente com os valores de viscosidade dos meios listados na Tabela 21 confirmam a hipótese de que condições hidrotérmicas brandas favoreceriam a moagem quimicamente assistida, pois estas duas amostras foram obtidas usando-se uma base mais fraca (NH₄OH). Além disto, a amostra 12, que apresentou o maior valor de área superficial, foi obtida usando-se o meio alcalino mais diluído (NH₄OH a 50%).

Uma outra hipótese aqui confirmada foi aquela levantada quando foram realizadas as análises do potencial zeta e da viscosidade, onde os resultados obtidos levaram à conclusão de que o aumento do pH provoca um aumento das cargas superficiais (que aumenta a repulsão entre as partículas – efeito eletrostático) e da viscosidade da lama. Na moagem reativa, usando hidróxido de sódio como agente alcalinizante, existem dois efeitos que competem entre si. Um deles é aumento na viscosidade da lama, que reduz sua mobilidade, sendo prejudicial ao processo. O outro efeito é a lixiviação da sílica (prevista no Capítulo 3), que aumenta o número dos pontos de fratura (provocados pela remoção da sílica do interior dos grânulos de óxido de ferro), auxiliando a moagem. Deste modo, fica evidente que para se obter uma maior eficiência na moagem, ou seja, para que o material obtido seja o mais fino possível, é necessário que o efeito de lixiviação ocorra mas o aumento da viscosidade deve ser evitado. Com base nestas observações, foram realizados experimentos onde o hidróxido de sódio foi substituído pelo hidróxido de amônio, o que, de fato, levou à redução da distribuição de tamanho de partícula.

Assim, fica evidenciado o papel das condições de moagem na promoção da cominuição do material, já que, as amostras 12 e 13, além de terem sido obtidas em condições alcalinas mais brandas estavam sob condições redutoras. Nestes dois experimentos o zinco metálico foi utilizado em lugar do óxido de zinco de modo a tornar o meio redutor, promovendo as condições necessárias para levar tanto o óxido de manganês quanto o óxido férrico a seus respectivos hidróxidos, conforme visto nas

Figuras 26-33 e Figura 38 (a) e (b). Esta situação configura a moagem reativa, pois nestas condições, mesmo quando usou-se hidróxido de sódio, que aumenta a viscosidade e reduz a eficiência de moagem, observaram-se resultados próximos aos encontrados na moagem em meio neutro.

Tabela 22: Comparação dos resultados dos experimentos de moagem das misturas de óxidos e do óxido de ferro da URA/CSN¹⁴

Ensaio	Materiais	Meio de moagem	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	ASE (m ² /g)		
						BET		Malvern
						INT	CETEM	
1	MnO ₂ , ZnO	neutro	0,75	1,05	8,45	10,36	8,39	9,13
2	MnO ₂ , ZnO	(NaOH – 1,0M)	0,30	0,35	6,63	9,18	4,24	8,09
3	MnO ₂ , ZnO	(NaOH – 0,5M)	0,31	0,75	6,63	8,95	6,60	9,94
4	MnO ₂ , ZnO	(NH ₄ OH – 50%)	0,33	0,65	5,00	10,32	7,28	11,77
5	MnO ₂ , ZnO	(NH ₄ OH – 100%)	0,51	0,76	5,16	11,72	9,48	11,33
6	MnCO ₃ , ZnO	(NaOH – 1,0M)	0,33	0,41	5,14	9,26	5,06	10,47
7	MnCO ₃ , ZnO	(NaOH – 0,5M)	0,31	0,39	4,82	8,71	7,52	11,49
8	MnCO ₃ , ZnO	(NH ₄ OH – 50%)	0,30	0,37	4,80	Nd	6,77	11,89
9	MnCO ₃ , ZnO	(NH ₄ OH – 100%)	0,30	0,48	5,00	11,57	Nd	9,33
10	MnO ₂ , Zn	(NaOH – 1,0M)	0,12	0,65	2,20	11,79	8,07	8,47
11	MnO ₂ , Zn	(NaOH – 0,5M)	0,20	0,48	3,74	11,77	8,42	12,39
12	MnO ₂ , Zn	(NH ₄ OH – 50%)	0,12	0,14	1,95	16,86	23,90	11,82
13	MnO ₂ , Zn	(NH ₄ OH – 100%)	0,20	0,88	3,80	14,19	14,60	9,38

Nd: não disponível

A Figura 47 mostra a comparação entre os resultados das análises de área superficial do INT e CETEM. Pode-se observar que em ambos os casos o comportamento do material é similar, com exceção do resultado da amostra 12, onde o resultado obtido junto ao CETEM é quase 50% maior que o resultado do INT. Esta diferença é provocada apenas pela diferença entre os equipamentos utilizados para a análise.

¹⁴ Onde d₁₀, d₅₀, d₉₀ são dados em µm.

Na Figura 48 são apresentados os resultados de tamanho de partícula obtidos no Malvern, que são consistentes com os resultados de medidas de área superficial por BET.

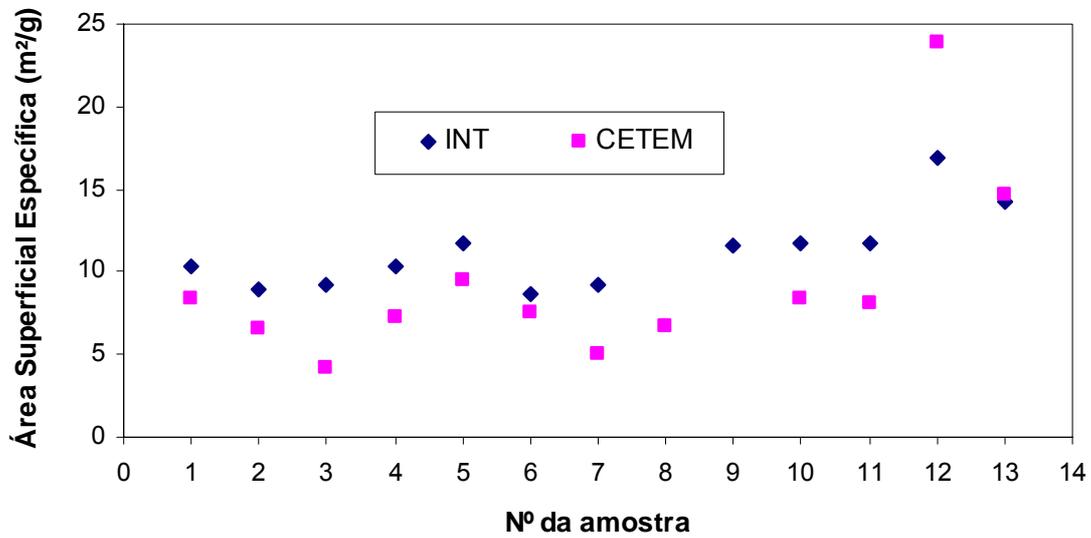


Figura 47: Comparação entre os resultados de BET realizados no INT e no CETEM

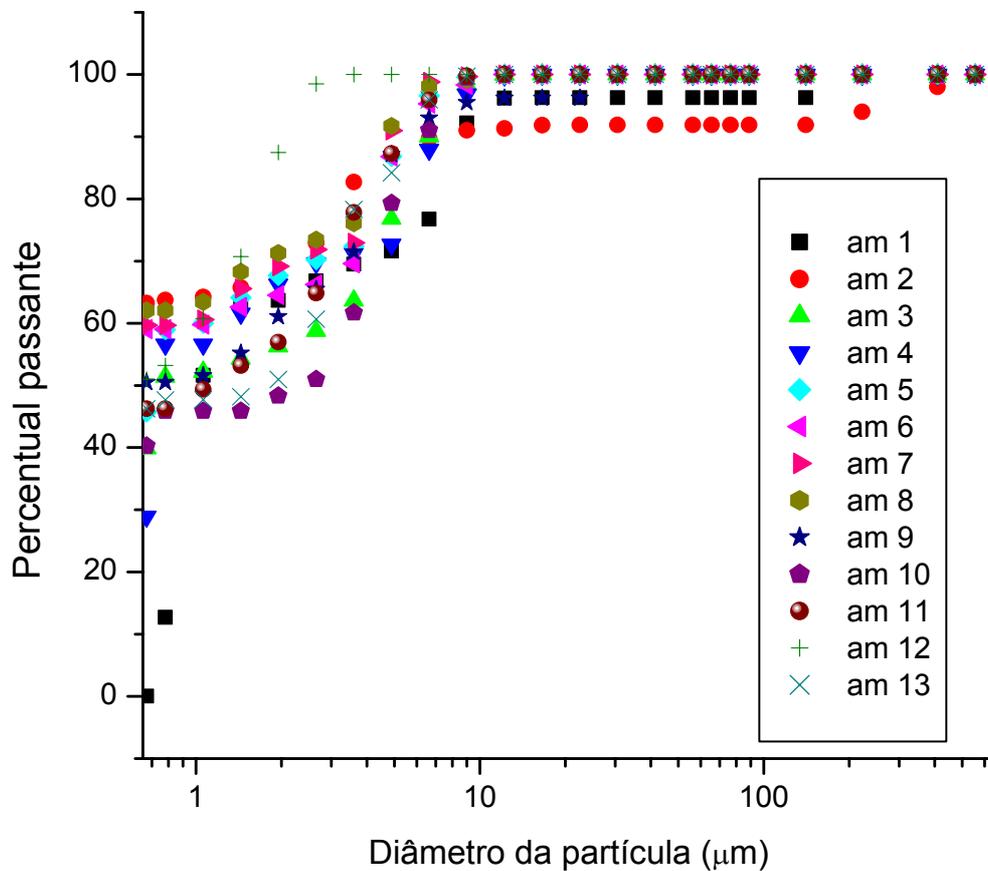


Figura 48: Gráfico comparativo da distribuição granulométrica do material obtido em cada um dos experimentos

CAPÍTULO VI

RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS NOS PÓS ANTES E APÓS A CALCINAÇÃO

VI-1 Análise térmica dos pós

Os resultados das análises termo-diferencial e termogravimétrica realizadas nas amostras 1-13 são apresentados nas Figuras 49 e 50. O comportamento térmico da maioria das amostras é bastante similar. Na Figura 49 observa-se um comportamento diferente para amostra 1 em relação às demais. A análise termodiferencial da amostra 1 apresenta um pico de absorção de energia entre o intervalo de temperatura de 650 a 700 °C e, em seguida, o material apresenta um comportamento exotérmico no intervalo de temperatura de 700 a 1000 °C. Este comportamento é característico das reações de decomposição da ferrita em seus óxidos correspondentes, como foi mostrado na Figura 24.

A amostra 3 apresenta um certo grau de desvio em relação ao comportamento das demais, pois a mesma revela um pico de absorção de energia na temperatura de 800 °C.

As amostras 8 e 9 apresentam um pico endotérmico após 1200 °C. Este comportamento já era esperado, pois a análise termodinâmica indicava que amostras preparadas a partir de Mn^{2+} (que é o caso do carbonato de manganês) deveriam ser calcinadas em atmosfera inerte, pois em ambiente aerado a formação da ferrita só seria possível em temperaturas muito altas.

A amostra 11 apresenta um comportamento similar ao comportamento das amostras 8 e 9. Entretanto, esta amostra apresenta dois picos endotérmicos bem próximos um do outro a 1150 e 1190° C. As demais amostras apresentam um mesmo comportamento, que se caracteriza por absorção de energia entre 600 e 1000 °C, denotando uma transformação gradual de fase que se finda em temperatura em torno de 1000 °C. Como será mostrado mais adiante pelas análises micrográficas, a maioria das amostras se apresentam bastante cristalinas quando calcinadas em temperatura de 1200 °C.

A observação da Figura 50 mostra que a perda de massa é quase nula para todas as amostras. Este comportamento já era esperado, pois durante a reação de formação da ferrita espinélica de Mn-Zn não há liberação de nenhum componente que possa afetar de maneira significativa a massa das amostras. As amostras 6, 8 e 9 apresentam um pequeno degrau na massa em temperatura de aproximadamente 420 °C. Esta perda de massa está relacionada à liberação de CO_2 que ocorre nestas amostras preparadas a partir de carbonato de manganês (equação 16). O paralelismo

observado nas curvas de análise termogravimétrica indica uma mesma variação percentual na massa das amostras.

Os resultados obtidos nas análises térmicas concordaram com o estudo termodinâmico, no qual ficou evidenciado que em condições de alto potencial de oxigênio a ferrita mista de manganês e zinco só se forma em altas temperaturas. O que também fica evidenciado nas análises de MEV e difração de raios-X apresentadas a seguir.

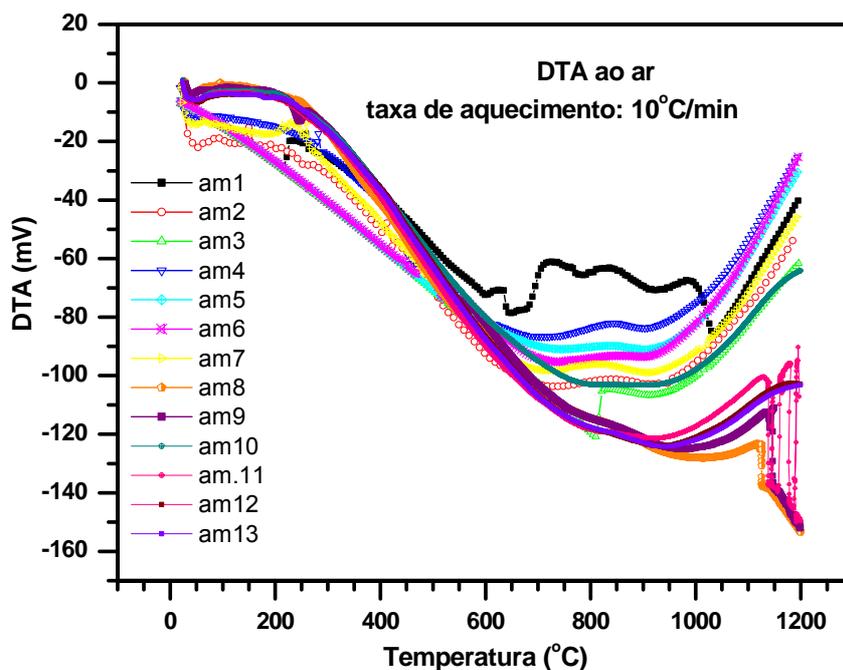


Figura 49: Resultado da análise termo-diferencial das amostras 1-13.

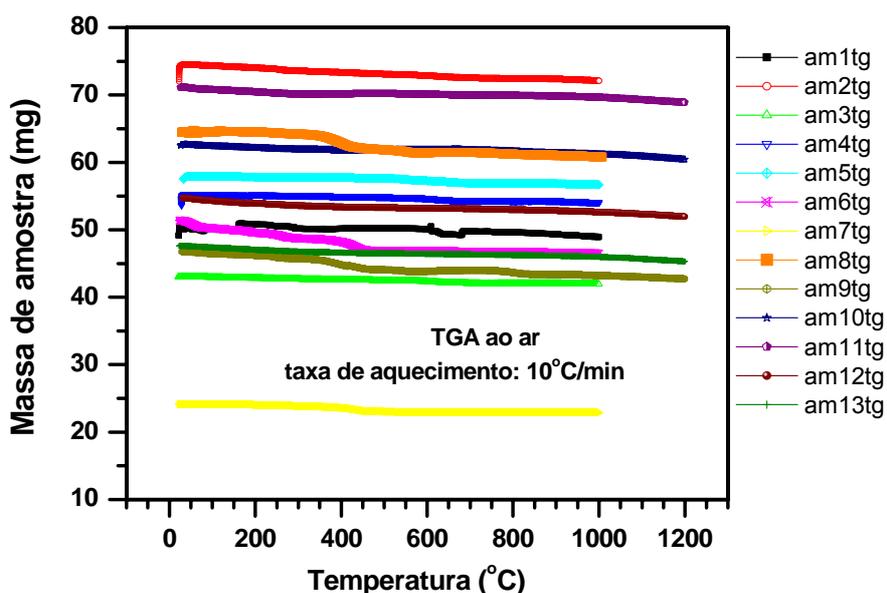


Figura 50: Resultado da análise termogravimétrica das amostras 1-13.

VI-2 Síntese a partir da mistura dos óxidos (MnO₂ e ZnO)

VI-2-1 Meio neutro (Amostra 1)

A Figura 51 mostra os resultados das análises de difração de raios-X realizadas na amostra 1, calcinada a 600, 900 e 1200 °C. Nestes difratogramas, como em todos os demais, são encontradas as seguintes espécies: hematita (■ Fe₂O₃), óxido de zinco (▲ ZnO), Magnetita (● Fe₃O₄), ferrita de zinco (◆ ZnFe₂O₄) e a ferrita mista de manganês e zinco (□ Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄). A comparação dos difratogramas da amostra 1 mostra, inicialmente, uma grande mistura de fases na amostra calcinada a 600° C, porém sem a presença da fase magnetita. Como pode ser observado, a hematita é a espécie mais abundante na amostra 1 calcinada a 600 °C. Este comportamento concorda com o comportamento previsto para este material, pois nesta temperatura, nas condições de calcinação, não se esperava um grande avanço na reação. Esta característica também se reflete nas curvas MxH levantadas para a amostra 1 calcinada a 600 °C (Apêndice H). O comportamento magnético característico de um material multifásico é a não saturação magnética, mesmo em altos valores de campo magnético aplicado. Um outro ponto que pode ser observado neste difratograma é a ausência de picos de óxido de manganês e do carbonato. Este material apresenta-se tão fino que comporta-se como substância amorfa. O difratograma da amostra calcinada a 900 °C, mostra uma redução na fase hematita e um aumento na fase da ferrita espinélica mista. Finalmente, no difratograma da amostra calcinada a 1200 °C observa-se quase que somente os picos referentes à ferrita mista de Mn-Zn.

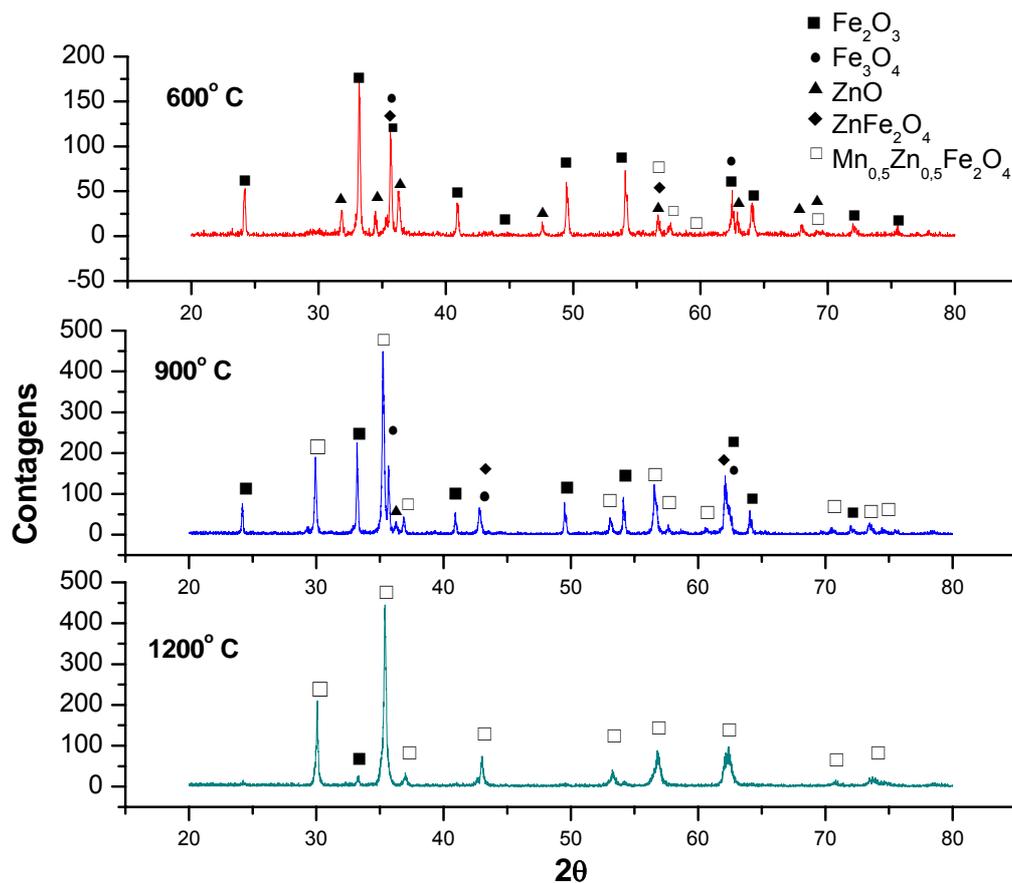


Figura 51: Difratogramas de raios-X da amostra 1, calcinada a 600, 900 e 1200° C

Nas Figuras 52-59 são apresentadas as micrografias das amostras sem calcinar e calcinadas nas três temperaturas. Pode-se observar nas partículas sem calcinar uma granulometria bem fina e aproximadamente esférica. A amostra 1 calcinada a 600 °C também se apresenta bastante fina e ainda sem características de crescimento de grão e cristalização. O material calcinado a 900 °C apresenta indícios de transformação de fase com a formação do espinélio, evidenciada, principalmente, por um aumento no tamanho de partícula. Finalmente, nas Figuras 58 e 59 têm-se apenas a ferrita, podendo-se observar a existência de fase única de espinélio, confirmando o resultado da difração de raios-X, onde predominam os picos correspondentes da fase espinélica e apenas dois pequenos picos de hematita e ferrita de zinco.

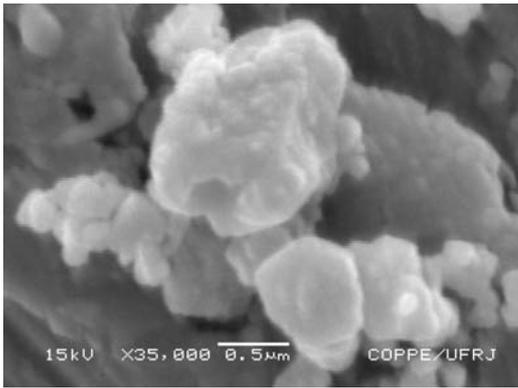


Figura 52: MEV da am. 1 sem calcinar

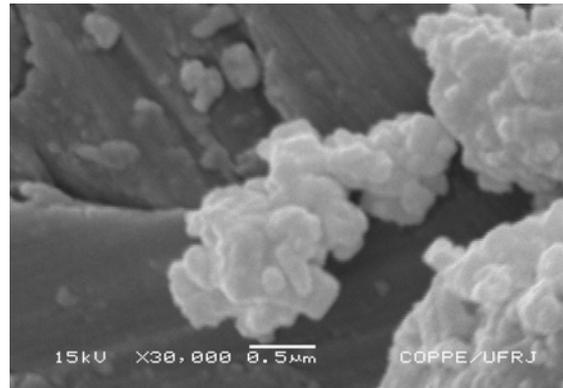


Figura 53: MEV da am. 1 sem calcinar

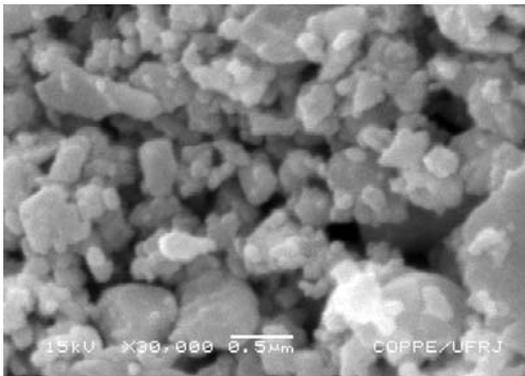


Figura 54: MEV da am. 1 calcinada a 600° C.

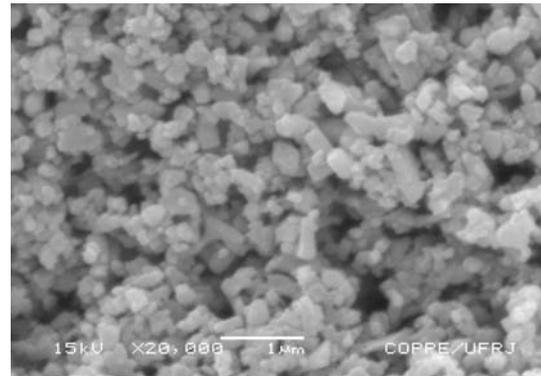


Figura 55: MEV da am. 1 calcinada a 600° C.

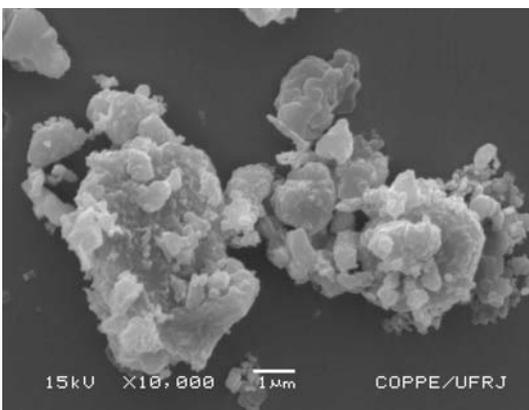


Figura 56: MEV da am. 1 calcinada a 900° C.

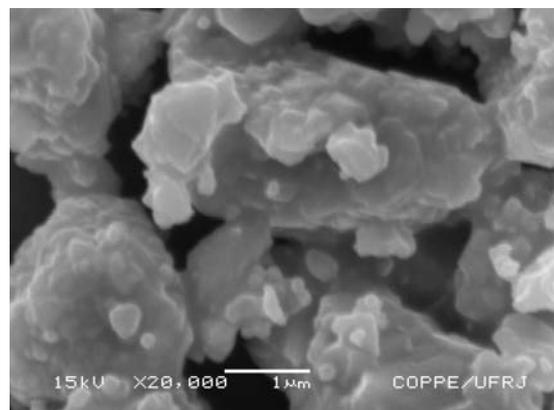


Figura 57: MEV da am. 1 calcinada a 900° C.

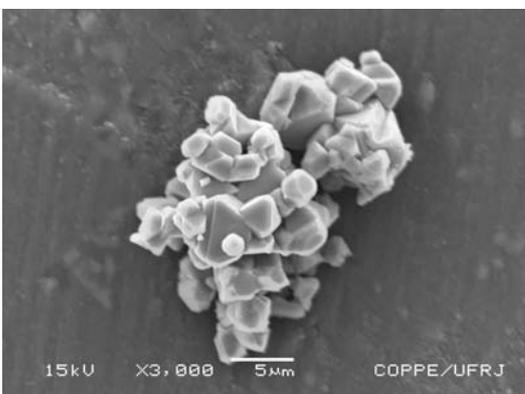


Figura 58: MEV da am. 1 calcinada a 1200° C.

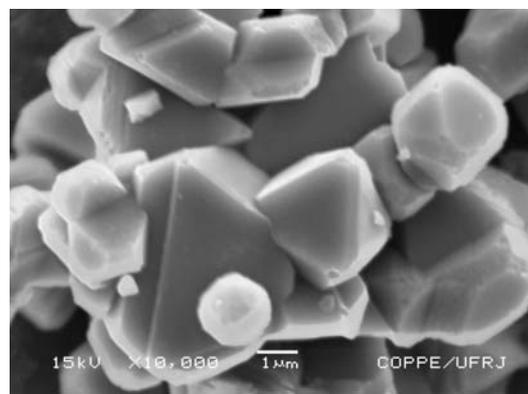


Figura 59: MEV da am. 1 calcinada a 1200° C.

Na Figura 60 é apresentado o resultado da análise magnética obtida através de magnetometria de amostra vibrante para o pó calcinado a 1200 °C. Nesta figura, a ferrita de Mn-Zn mostra um comportamento perfeitamente de acordo com o esperado, com uma curva de histerese delgada, característica dos materiais magnéticos moles, alta magnetização de saturação de 32,7 emu/g para um campo aplicado de 4,45 kOe e uma coercividade baixa de 0,29 kOe.

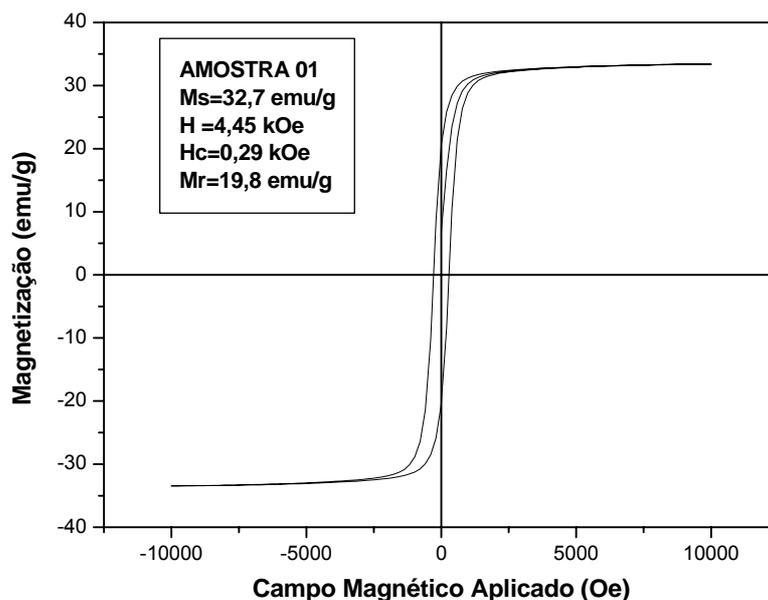


Figura 60: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 1 calcinada a 1200 °C.

VI-2-2 Meio alcalinizado por NaOH 1,0 M (Amostra 2)

A Figura 61 mostra os resultados das análises de difração de raios-X realizadas na amostra 2, calcinada a 600, 900 e 1200 °C. A comparação entre os difratogramas mostra inicialmente, na amostra calcinada a 600 °C, uma grande mistura de fases, e como no caso anterior, aqui não foi identificada a presença da fase magnetita, bem como em nenhum dos demais difratogramas da amostra 2. O difratograma da amostra 2, calcinada a 900 °C, assim como o da amostra 1 indica uma redução da fase hematita e um aumento na fase da ferrita espinélica mista. Neste difratograma aparecem, também, picos da ferrita de zinco. No difratograma da amostra 2 calcinada a 1200 °C observam-se somente os picos referentes a ferrita mista de Mn-Zn. Este comportamento revela uma efetividade maior na calcinação para o material moído em meio alcalino, visto que no último estágio não foi identificado nenhum pico da fase hematita inicial.

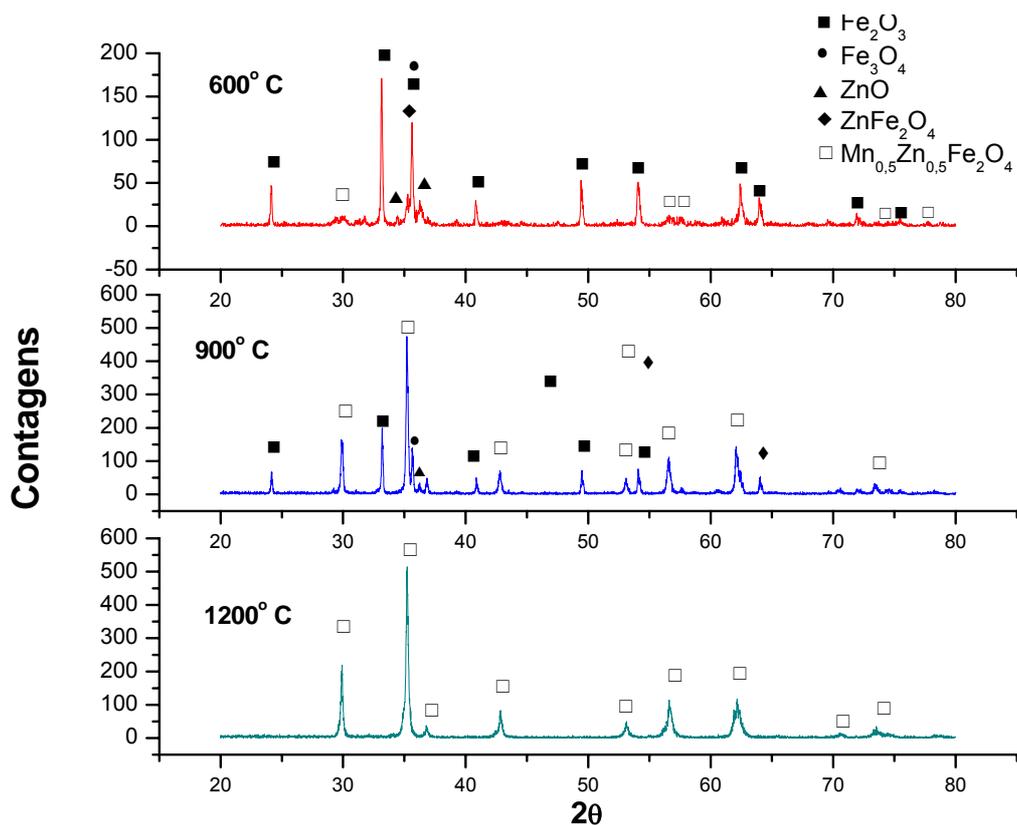


Figura 61: Difratogramas de raios-X da amostra 2, calcinada a 600, 900 e 1200° C.

Nas Figuras 62-69 são apresentadas as micrografias da amostra 2 calcinada nas três temperaturas. Da mesma forma que na amostra 1, este material apresenta-se bastante fino quando calcinado a 600 °C, entretanto, pela análise das Figuras 66 e 67, pode-se observar que quando o material da amostra 2 é calcinado a 900 °C este parece apresentar um maior grau de cristalinidade que aquele apresentado pelo material correspondente da amostra 1. A amostra calcinada a 1200 °C apresenta-se totalmente cristalina com grão espinélicos bem formados.

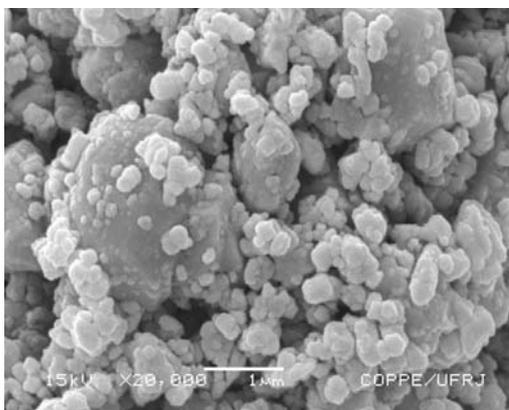


Figura 62: MEV da am. 2 sem calcinar.

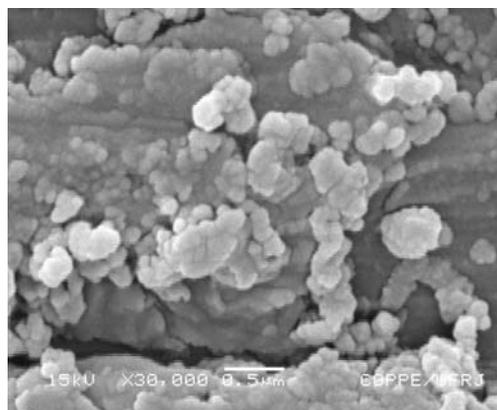


Figura 63: MEV da am. 2 sem calcinar.

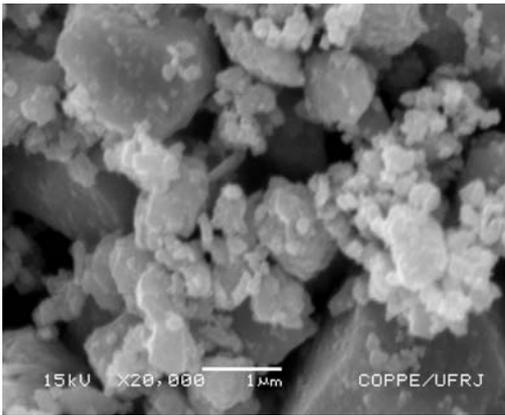


Figura 64: MEV da am. 2 calcinada a 600° C.

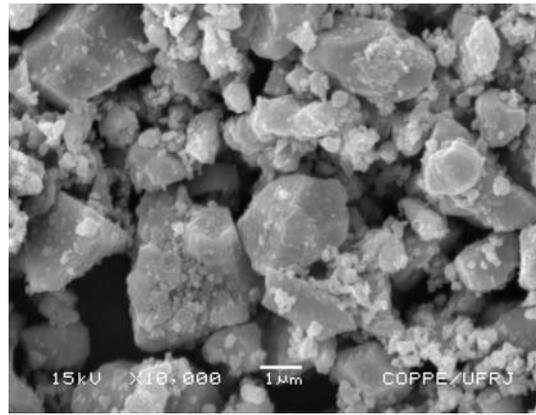


Figura 65: MEV da am. 2 calcinada a 600° C.

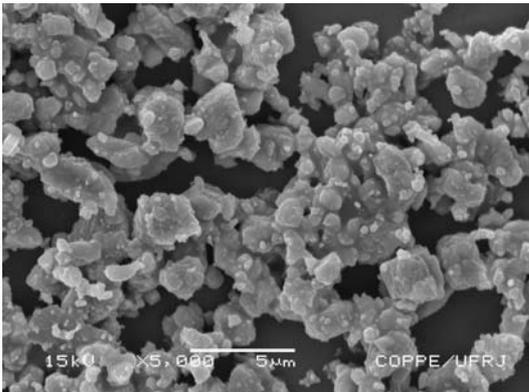


Figura 66: MEV da am. 2 calcinada a 900° C.

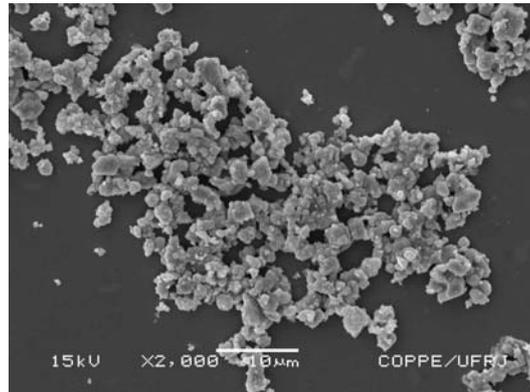


Figura 67: MEV da am. 2 calcinada a 900° C.

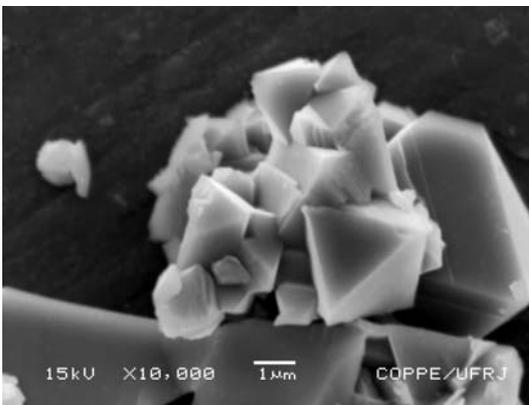


Figura 68: MEV da am. 2 calcinada a 1200° C.

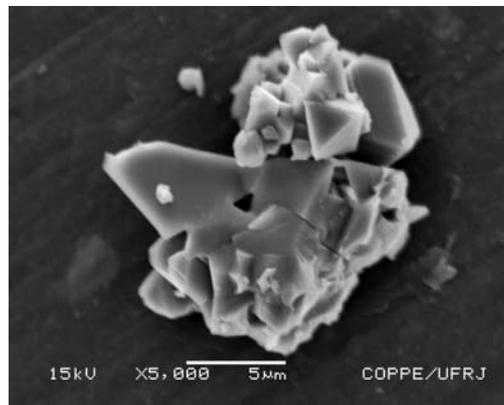


Figura 69: MEV da am. 2 calcinada a 1200° C.

A Figura 70 apresenta o gráfico com o resultado da análise magnética obtida através de magnetometria de amostra vibrante para o pó calcinado a 1200 °C. O comportamento magnético da amostra 2 também está perfeitamente dentro dos padrões das ferritas moles, apresentando curva de histerese delgada, valor mais alto de magnetização de saturação em relação a amostra 1, de 38,9 emu/g , para um campo aplicado de 5,63 kOe e uma coercividade um pouco mais alta, em relação à amostra 1, de 0,30 kOe.

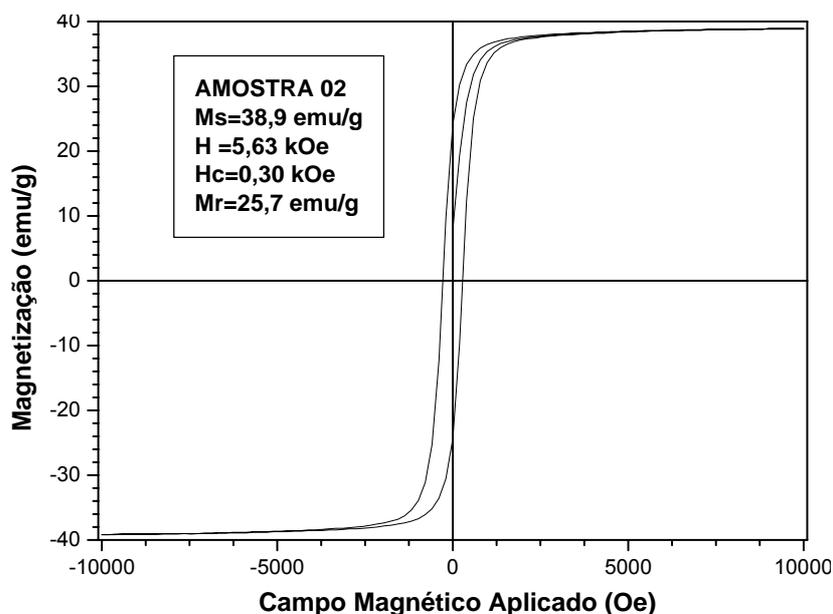


Figura 70: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 2 calcinada a 1200 °C.

VI-2-3 Meio alcalinizado por NaOH 0,5 M (Amostra 3)

A Figura 71 mostra os resultados das análises de difração de raios-X realizadas na amostra 3, calcinada a 600, 900 e 1200 °C. A comparação entre os difratogramas mostra a presença de todas as fases possíveis na amostra calcinada a 600° C, exceto da ferrita de zinco. O difratograma da amostra 3 calcinada a 900° C, assim como o correspondente das amostras analisadas anteriormente, mostra um aumento na fase da ferrita espinélica mista, esta tendência se confirma através da observação das micrografias da amostra 3 calcinada a 900 °C. Esta amostra apresenta uma característica bem cristalina, que não foi observada nas amostras 1 e 2 calcinadas a 900 °C. Na amostra 3 calcinada a 900 °C pode-se observar o pico da ferrita de zinco, o qual não aparece no difratograma da amostra calcinada a 600 °C. No difratograma da amostra 3 calcinada a 1200° C observa-se somente os picos referentes a ferrita mista de Mn-Zn. A análise do difratograma da amostra 3 revela uma eficiência maior na calcinação, em relação às amostras 1 e 2, visto que neste caso não foi identificado nenhum pico de fase além da ferrita de Mn-Zn.

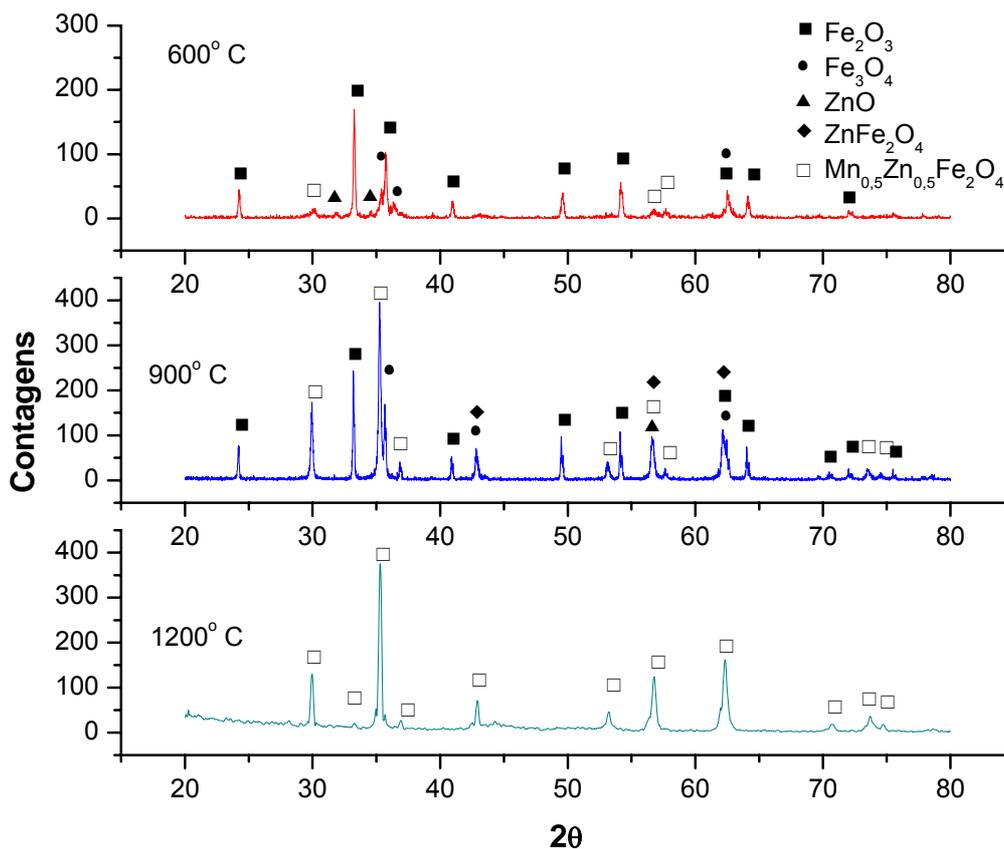


Figura 71: Difratogramas de raios-X da amostra 3, calcinada a 600, 900 e 1200° C

Nas Figuras 72-75 são apresentadas as micrografias da amostra 3 calcinada nas temperaturas de 900 e 1200 °C. Nestas Figuras observa-se o início de cristalização para o material calcinado a 900 °C, indicando o início da formação do espinélio e para a amostra calcinada a 1200 °C a reação já completa, evidenciada pela presença de grãos espinélicos bem formados.

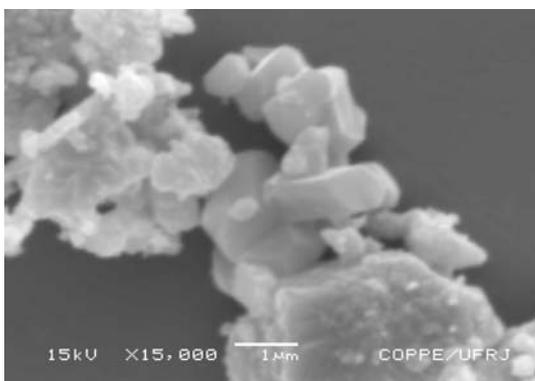


Figura 72: MEV da am. 3 calcinada a 900° C

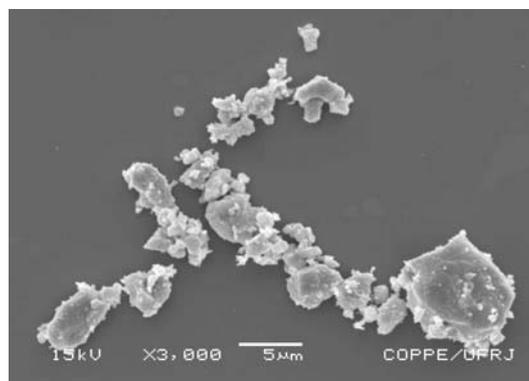


Figura 73: MEV da am. 3 calcinada a 900° C

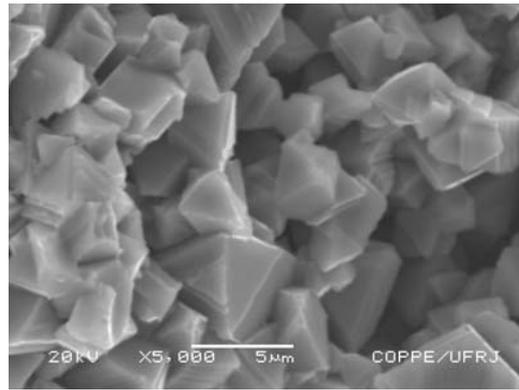
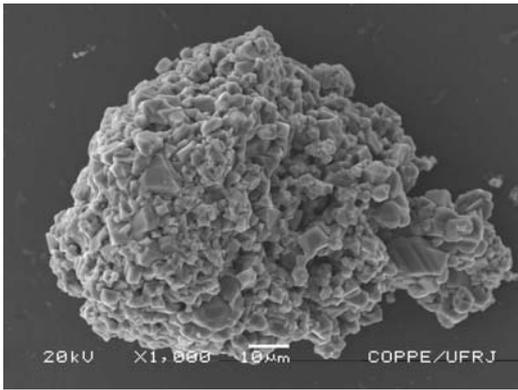


Figura 74: MEV da am. 3 calcinada a 1200° C **Figura 75:** MEV da am. 3 calcinada a 1200° C

Na Figura 76 é apresentado o resultado da análise magnética obtida através de magnetometria de amostra vibrante para o pó calcinado a 1200 °C. O comportamento magnético da amostra 3 também está perfeitamente dentro dos padrões das ferritas moles, apresentando curva de histerese delgada, valor mais alto de magnetização de saturação, em relação a amostra 1, e mais baixo em relação a amostra 2, de 37 emu/g, para um campo aplicado de 4,3 kOe e uma coercividade inferior a das amostras anteriores de 0,25 kOe.

A observação visual dos grãos da amostra 3 calcinada a 1200 °C mostra um material com grãos maiores que os observados nas amostras analisadas anteriormente, concordando com a literatura [20], que mostra a coercividade diminui com o aumento do diâmetro da partícula (para valores de D_p maiores que aquele que gera os monodomínios na partícula).

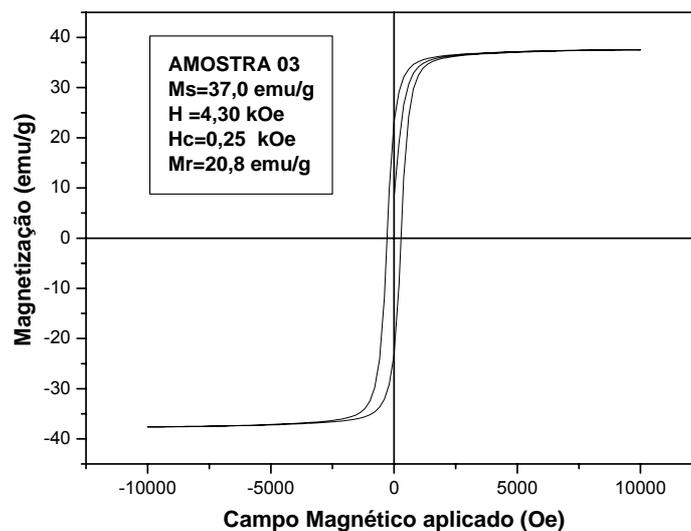


Figura 76: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 3 calcinada a 1200° C

VI-2-4 Meio alcalinizado por NH_4OH a 50% (Amostra 4)

A Figura 77 mostra os resultados das análises de difração de raios-X realizadas na amostra 4, calcinada a 600, 900 e 1200 °C. A comparação com os difratogramas anteriores revela a presença de todas as cinco fases na amostra calcinada a 600 °C. O difratograma da amostra calcinada a 900 °C, como nos casos apresentados anteriormente, indica um aumento na fase da ferrita espinélica mista sem a presença do pico do óxido de zinco, o qual somente aparece no difratograma da amostra calcinada a 600 °C. Este comportamento indica que todo o zinco presente na amostra 4 calcinada a 900 °C ou se encontra na forma da ferrita de zinco ou está na forma da ferrita mista de Mn-Zn. No difratograma da amostra calcinada a 1200 °C observa-se somente os picos referentes a ferrita mista de Mn-Zn. A análise do difratograma da amostra 4 revela, de fato, uma maior efetividade na calcinação, em relação as amostras 1 e 2, visto que neste caso, bem como no caso anterior (amostra 3), não foi identificado nenhum pico além dos picos característicos da ferrita de Mn-Zn.

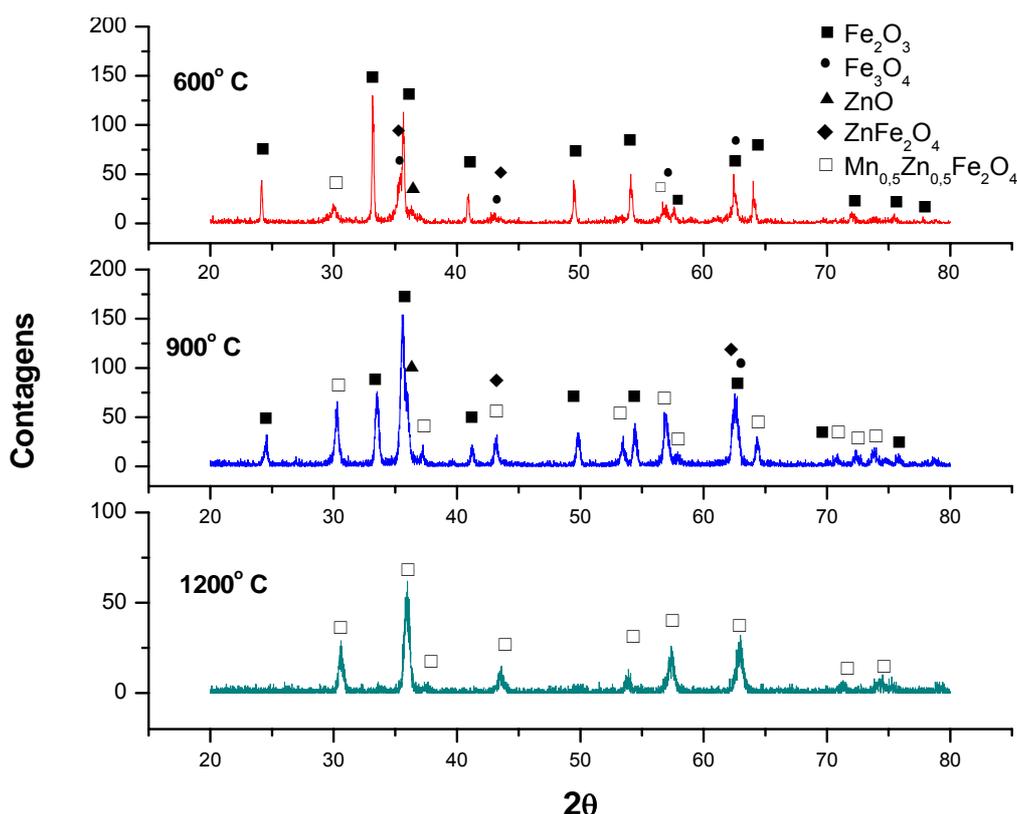


Figura 77: Difratogramas de raios-X da amostra 4, calcinada a 600, 900 e 1200 °C.

Nas Figuras 78-83 estão as micrografias da amostra 4 calcinada nas temperaturas de 600, 900 e 1200 °C. A observação destas Figuras revela, na amostra calcinada a 600 °C, um material um pouco mais grosseiro que nos casos

anteriormente analisados. O material calcinado a 1200 °C apresenta grãos espinélicos bem formados, concordando com o que foi apresentado nos difratograma de raios-X, que revelou a presença de fase única da ferrita mista.

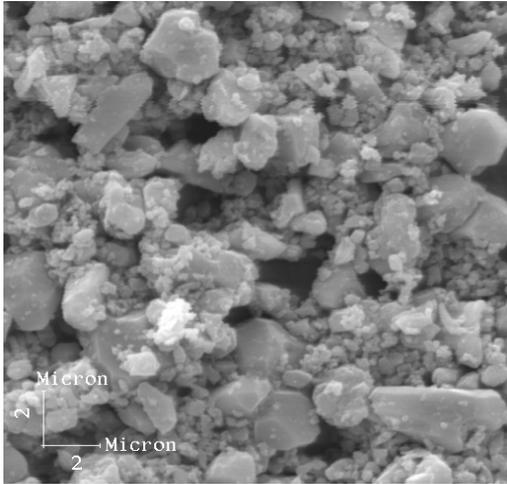


Figura 78: MEV da am. 4 sem calcinar

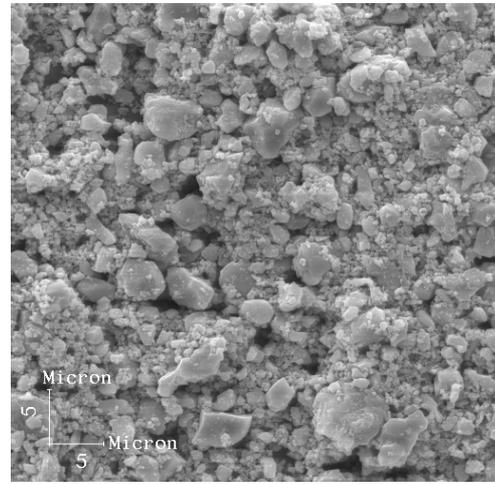


Figura 79: MEV da am. 4 sem calcinar

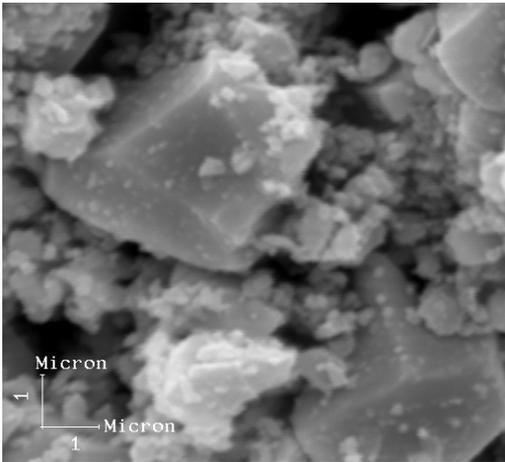


Figura 80: MEV da am. 4 calcinada a 600° C

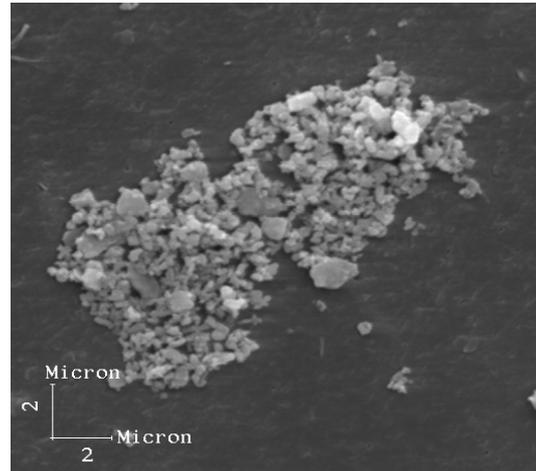


Figura 81: MEV da am. 4 calcinada a 600° C

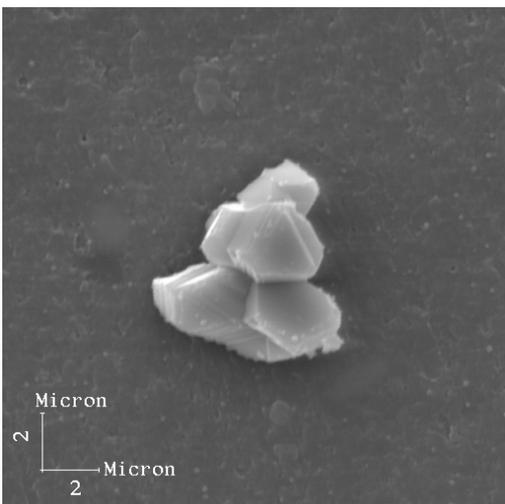


Figura 82: MEV da am.4 calcinada a 1200° C

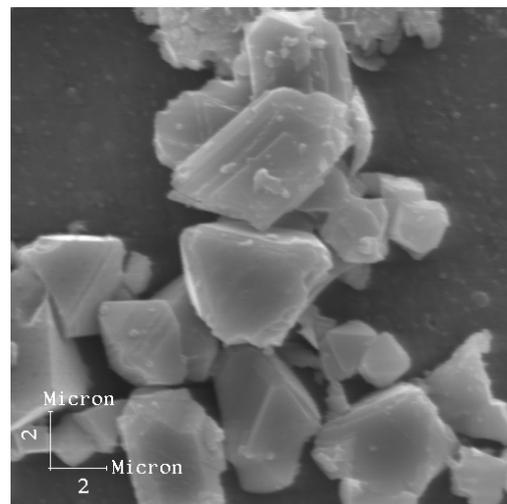


Figura 83: MEV da am.4 calcinada a 1200° C

Na Figura 84 é apresentado o resultado da análise magnética obtida através de magnetometria de amostra vibrante para o pó calcinado a 1200 °C. O comportamento magnético da amostra 4 também está perfeitamente dentro dos padrões das ferritas moles, apresentando curva de histerese delgada, porém com valor mais baixo de magnetização de saturação, em relação as amostras anteriormente analisadas (1, 2 e 3), de 29 emu/g, para um campo aplicado de 5,38 kOe e uma coercividade de 0,28 kOe.

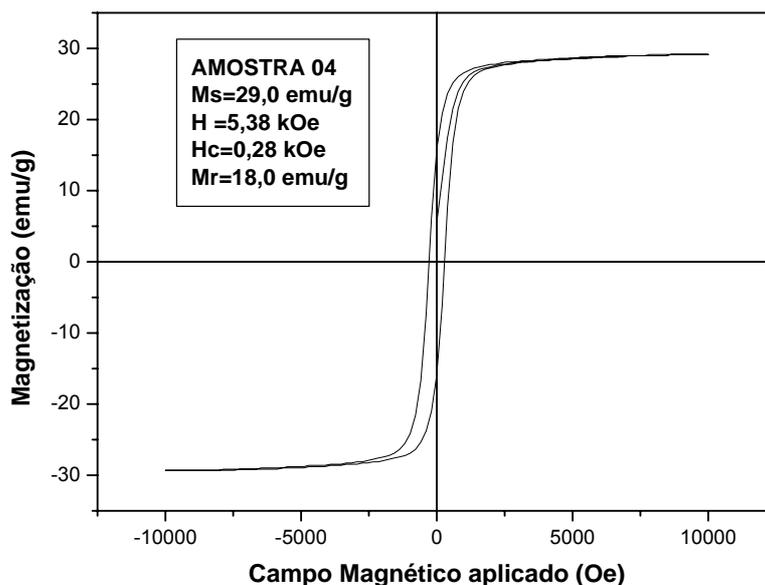


Figura 84: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 4 calcinada a 1200 °C

VI-2-5 Meio alcalinizado por NH₄OH a 100% (Amostra 5)

A Figura 85 mostra os resultados das análises de difração de raios-X realizadas na amostra 5, calcinada a 600, 900 e 1200 °C. O difratograma da amostra calcinada a 600 °C revela a presença apenas de hematita, óxido de zinco e da ferrita mista. O difratograma da amostra 5 calcinada a 900 °C mostra um aumento na fase da ferrita espinélica mista, mas ainda com predominância da fase hematita e ainda alguns picos correspondentes ao óxido de zinco. No difratograma da amostra calcinada a 1200 °C observa-se somente os picos referentes a ferrita mista de Mn-Zn e um único pico da ferrita de zinco. O mesmo comportamento foi observado para amostra 2, indicando que a temperatura de 1200 °C é praticamente a temperatura ótima para a reação de formação da ferrita mista.

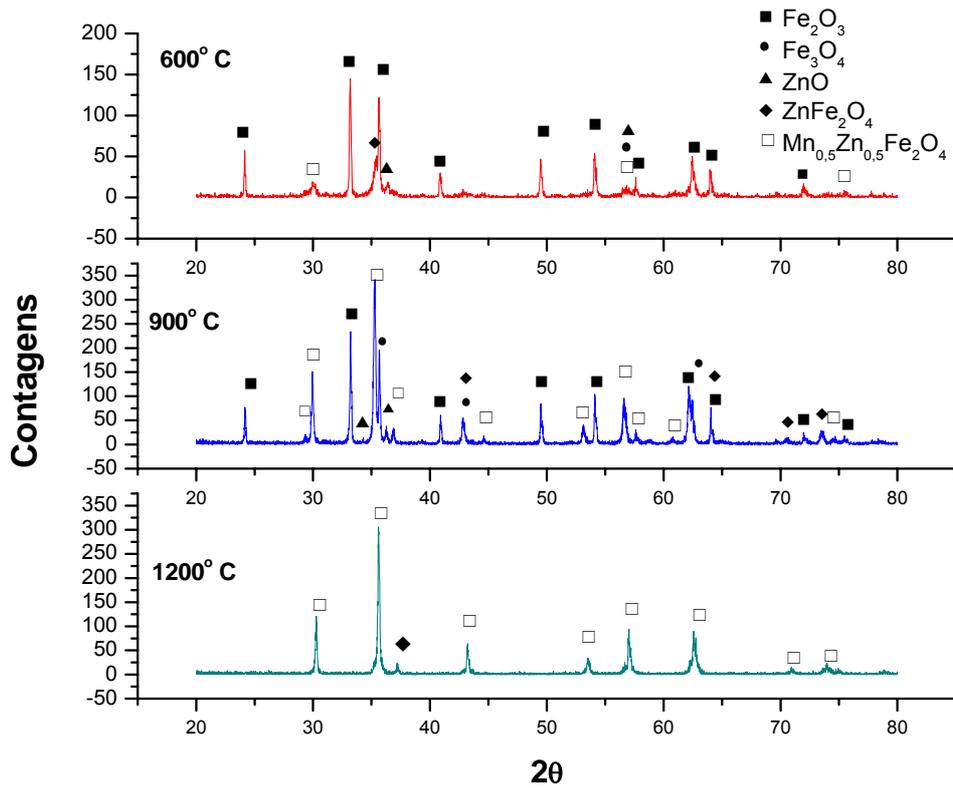


Figura 85: Difratogramas de raios-X da amostra 5, calcinada a 600, 900 e 1200° C

Nas Figuras 86-90 são apresentadas as micrografias da amostra 5 calcinada nas temperaturas de 900 e 1200 °C. Nestas figuras observa-se o início de cristalização para o material calcinado a 900 °C. Em relação ao material calcinado a 1200 °C observa-se a existênica de grãos não tão perfeitos como os observados nas amostras analisadas anteriormente, indicando a necessidade de uma temperatura de reação ligeiramente maior que 1200 °C para que a reação seja totalmente efetivada.

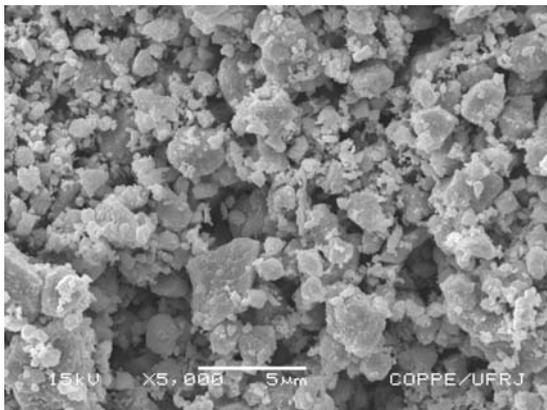


Figura 86: MEV da am. 5 calcinada a 900° C

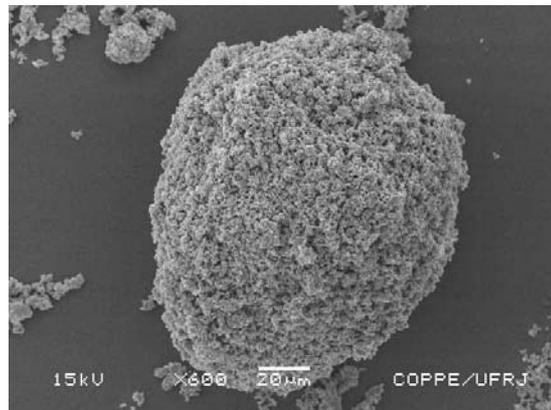


Figura 87: MEV da am5 calcinada a 900° C

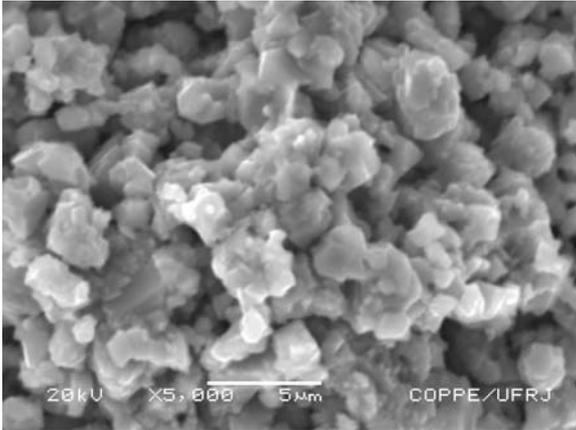


Figura 88: MEV da am. 5 calcinada a 1200 °C

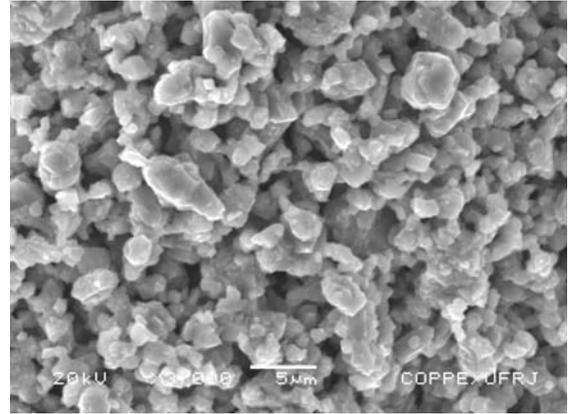


Figura 89: MEV da am. 5 calcinada a 1200 °C

A Figura 90 mostra o resultado da análise magnética obtida através de magnetometria de amostra vibrante para o pó calcinado a 1200 °C. O comportamento magnético da amostra 5 também está perfeitamente dentro dos padrões das ferritas moles, apesar das micrografias não apresentarem grãos espinélicos tão bem formados quanto aqueles que foram apresentados nas amostras analisadas anteriormente. O material ainda assim apresenta curva de histerese delgada e um valor de magnetização de saturação intermediário de 35 emu/g para um campo magnético aplicado de 5,75 kOe e uma coercividade de 0,28 kOe.

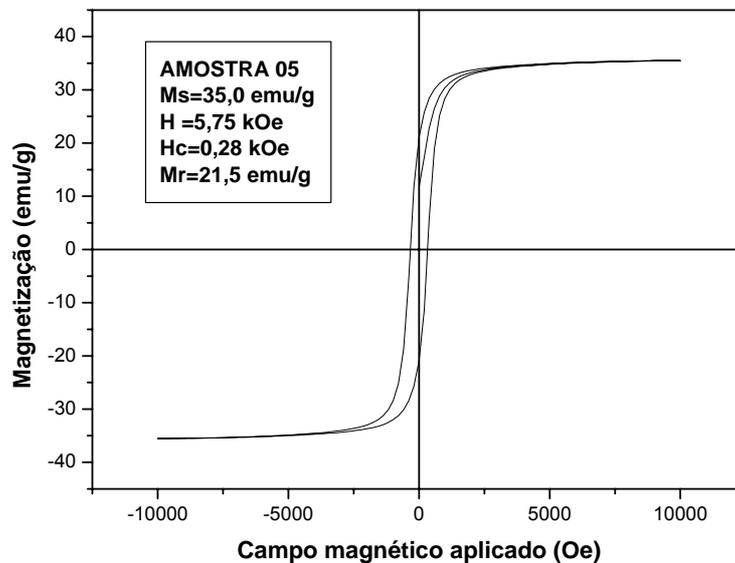


Figura 90: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 5 calcinada a 1200 °C

VI-3 Síntese a partir da mistura do carbonato de manganês e do óxido de zinco (MnCO_3 e ZnO)

VI-3-1 Meio alcalinizado por NaOH a 1,0 M (Amostra 6)

Na Figura 91 são apresentados os resultados das análises de difração de raios-X realizadas na amostra 6, calcinada a 600, 900 e 1200 °C. O difratograma da amostra calcinada a 600 °C revela a presença de todas as fases identificadas no material. A amostra 6 calcinada a 900 °C apresenta um aumento da fase espinélica, com a redução da fase hematita, conforme observado em todas as amostras já analisadas. No difratograma da amostra calcinada a 1200 °C observa-se somente os picos referentes a ferrita mista de Mn-Zn, caracterizando o material como monofásico.

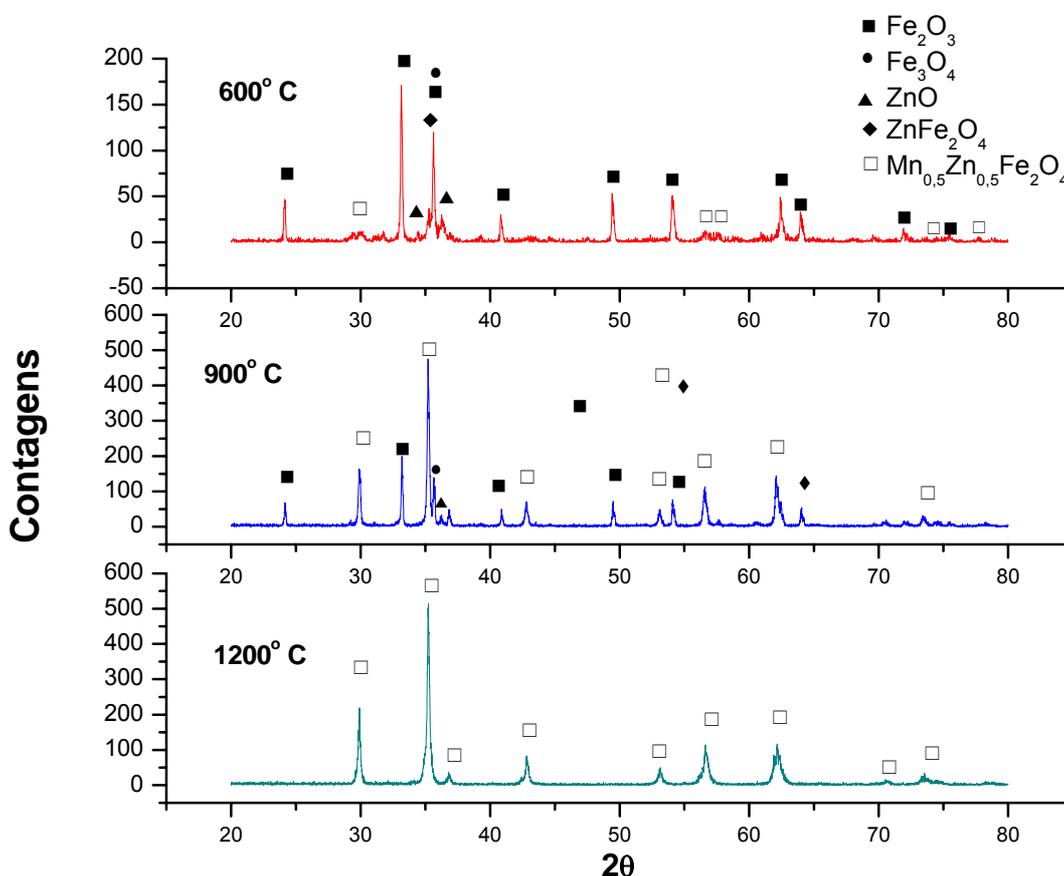


Figura 91: Difratogramas de raios-X da amostra 6, calcinada a 600, 900 e 1200 °C

Nas Figuras 92-101 são apresentadas as micrografias da amostra 6 sem calcinar e calcinada nas temperaturas de 600, 900 e 1200 °C. A partir destas figuras é possível observar um pó extremamente fino para o material antes da calcinação, assim como no pó calcinado a 600 °C. Esta granulometria fina ainda é observada no

material calcinado a 900 °C, entretanto com indícios do início da formação da fase espinélica. No material calcinado a 1200 °C observa-se a existência de grãos bem formados, como aqueles observados na maioria das amostras analisadas anteriormente, indicando que a temperatura de calcinação de 1200 °C é suficiente para que a reação seja completada. Entretanto, a observação do conjunto de resultados mostra que uma temperatura um pouco maior que 1200 °C , provavelmente, cerca de 5 a 10% acima da temperatura utilizada levaria a um material com melhores características, pois, apesar de o difratograma da amostra calcinada a 1200 °C apresentar somente os picos da ferrita mista, estes picos são bem largos e apresentam um excessivo ruído (amostra pouco cristalina).

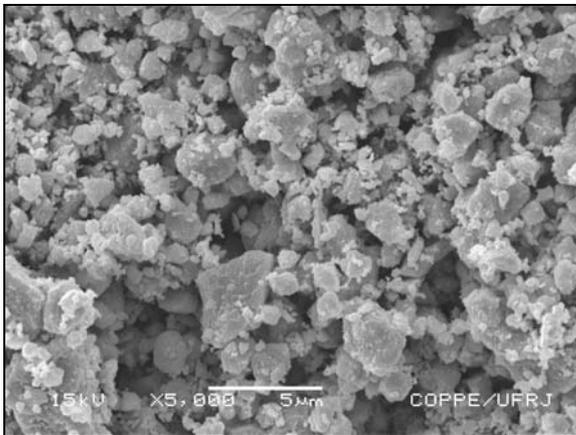


Figura 92: MEV da am. 6 sem calcinar

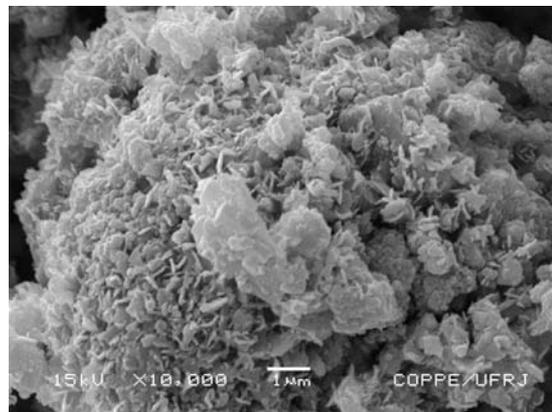


Figura 93: MEV da am. 6 sem calcinar

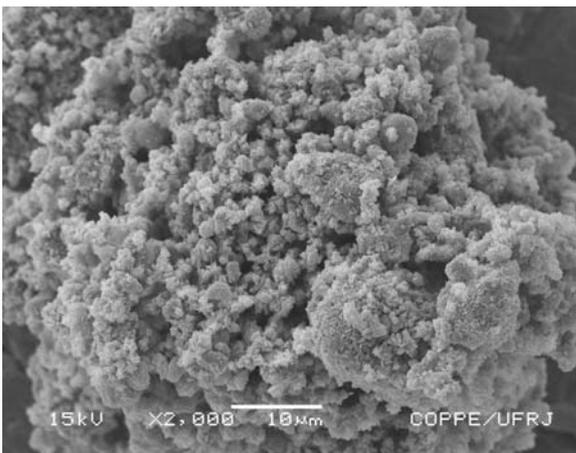


Figura 94: MEV da am.6 sem calcinar

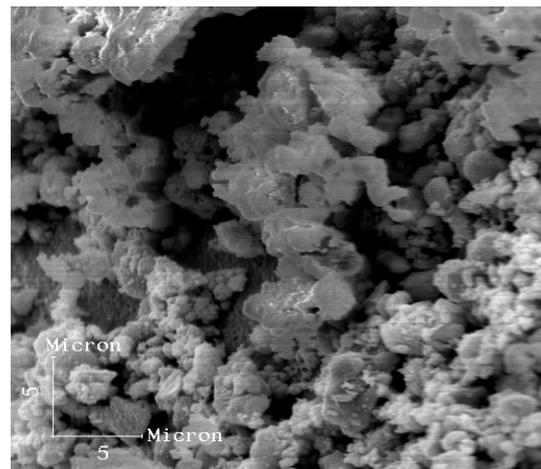


Figura 95: MEV da am. 6 calcinada a 600° C

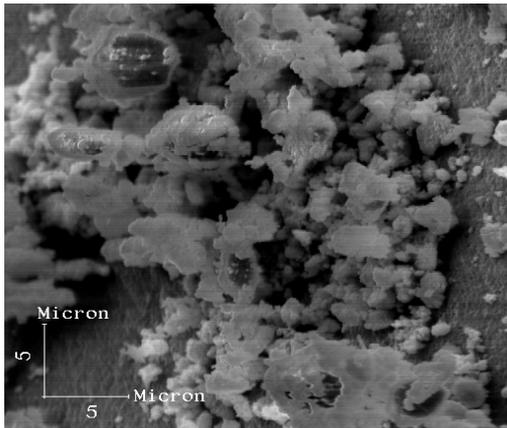


Figura 96: MEV da am. 6 calcinada a 600° C

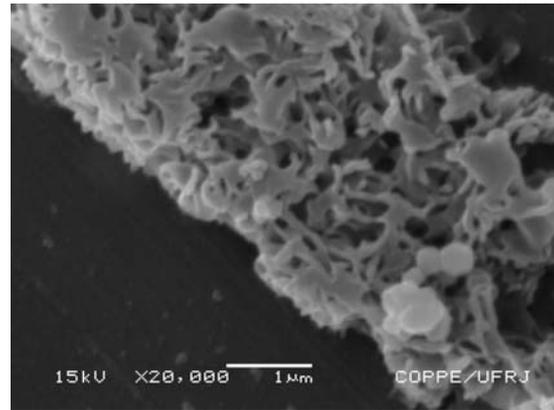


Figura 97: MEV da am. 6 calcinada a 900° C

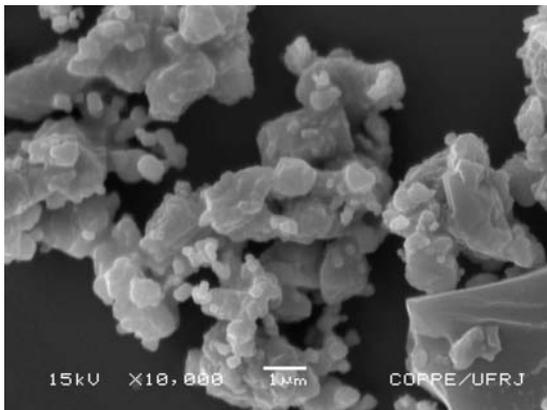


Figura 98: MEV da am. 6 calcinada a 900° C

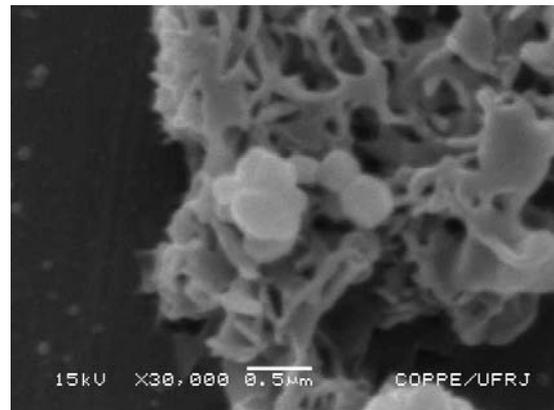


Figura 99: MEV da am. 6 calcinada a 900° C

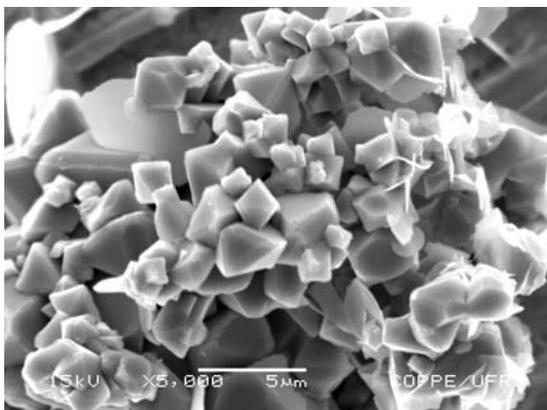


Figura 100: MEV da am. 6 calcinada a 1200° C

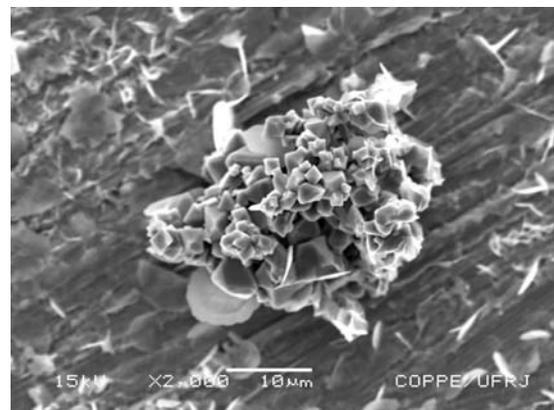


Figura 101: MEV da am. 6 calcinada a 1200° C

Na Figura 102 é apresentado o resultado da análise magnética obtida através de magnetometria de amostra vibrante para o pó calcinado a 1200° C. O comportamento magnético da amostra 6 também está perfeitamente dentro dos padrões das ferritas moles. O material também apresenta curva de histerese delgada, valor de magnetização de saturação intermediário, como no caso da amostra 3, e 5 de 35,7 emu/g, para um campo aplicado de 6,36 kOe e uma coercividade de 0,32 kOe.

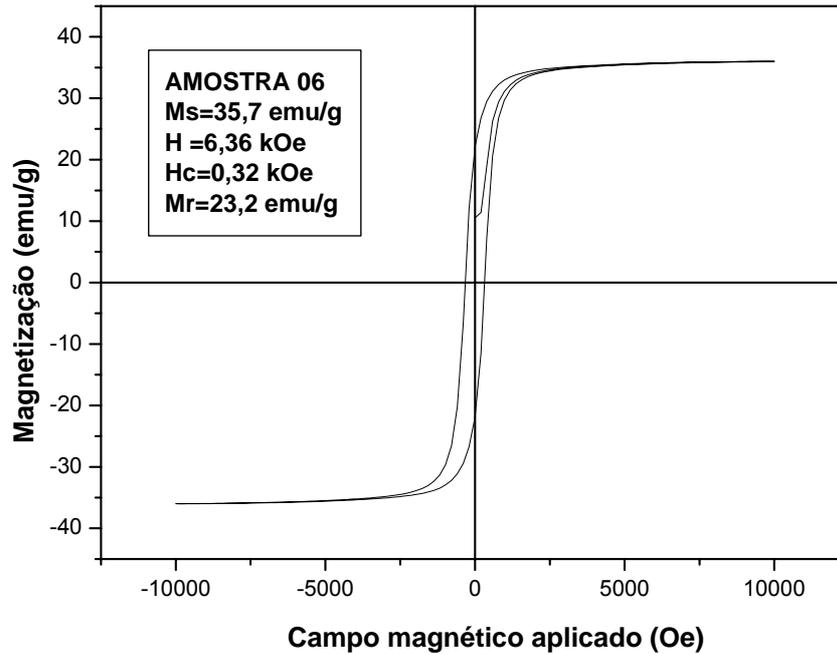


Figura 102: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 6 calcinada a 1200 °C

VI-3-2 Meio alcalinizado por NaOH a 0,5 M (Amostra 7)

A Figura 103 mostra os resultados das análises de difração de raios-X realizadas na amostra 7, calcinada a 600, 900 e 1200 °C. O difratograma da amostra calcinada a 600 °C revela a presença de todas as fases identificadas no material, exceto a fase magnetita. No difratograma da amostra calcinada a 900 °C observa-se um aumento da fase espinélica e uma redução nos picos referentes à fase hematita. No difratograma da amostra calcinada a 1200 °C observa-se somente os picos referentes a ferrita mista de Mn-Zn e um único pico referente à fase ferrita de zinco, como a intensidade deste pico é tão pequena, pode-se considerar o material praticamente monofásico.

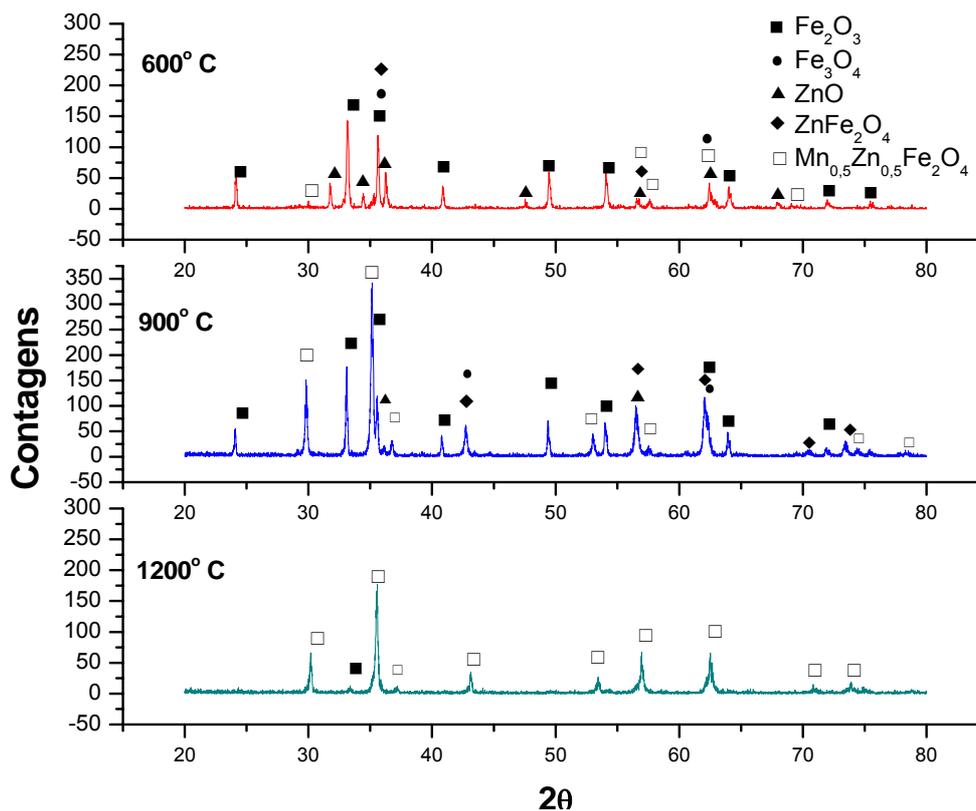


Figura 103: Difratogramas de raios-X da amostra 7, calcinada a 600, 900 e 1200° C

Nas Figuras 104-107 estão as micrografias da amostra 7 calcinada nas temperaturas de 900 e 1200 °C. Nestas figuras observa-se o início da cristalização do material calcinado a 900 °C, com indícios da formação da fase espinélica. No material calcinado a 1200 °C observa-se a existência de grãos bem formados, apresentando indícios de sinterização. A observação das micrografias do material calcinado a 1200 °C revela partículas com tamanho médio de aproximadamente 2,5 μm, indicando que a queima na temperatura de 1200 °C não impõe um crescimento excessivo aos grãos iniciais.

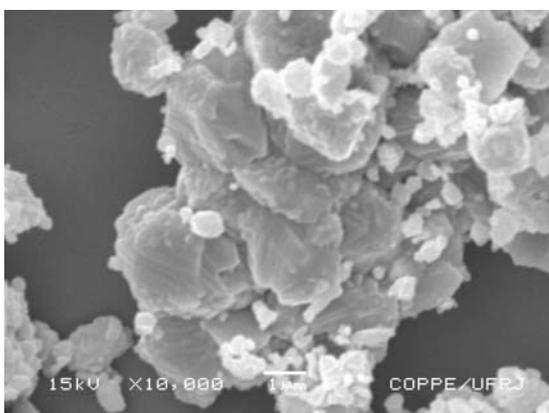


Figura 104: MEV da am. 7 calcinada a 900° C

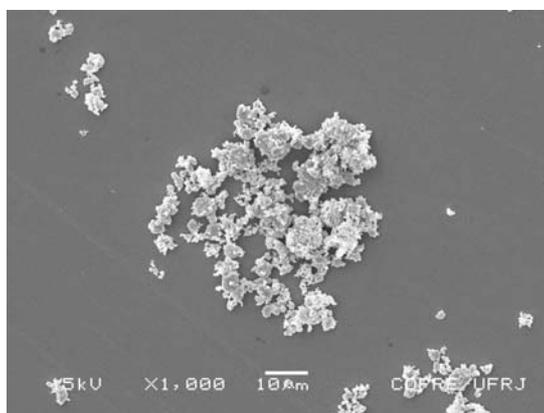


Figura 105: MEV da am. 7 calcinada a 900° C

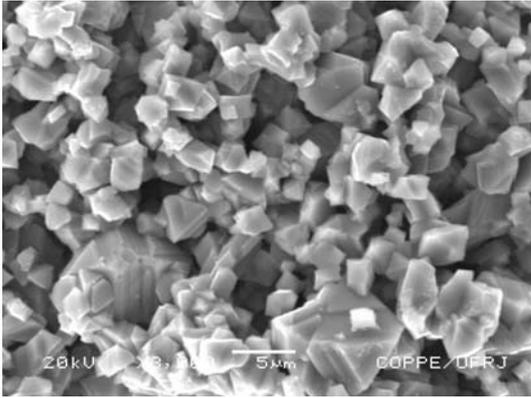


Figura 106: MEV da am. 7 calcinada a 1200° C

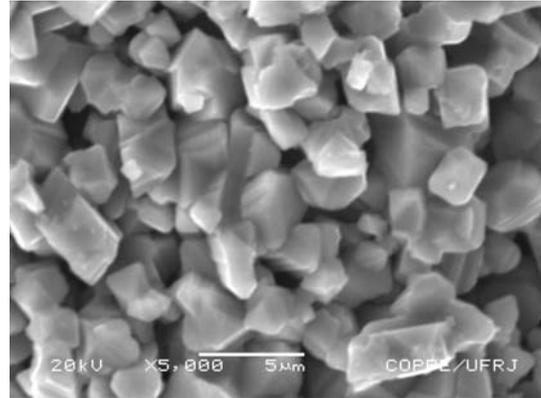


Figura 107: MEV da am. 7 calcinada a 1200° C

Na Figura 108 é apresentada a análise magnética obtida através de magnetometria de amostra vibrante para o pó calcinado a 1200 °C. O comportamento magnético da amostra 7 também está perfeitamente dentro dos padrões das ferritas moles. O material apresenta curva de histerese delgada, valor de magnetização de saturação inferior aos valores observados nas amostras analisadas anteriormente igual a 29,4 emu/g para um campo magnético aplicado de 5,39 kOe e uma coercividade de 0,33 kOe.

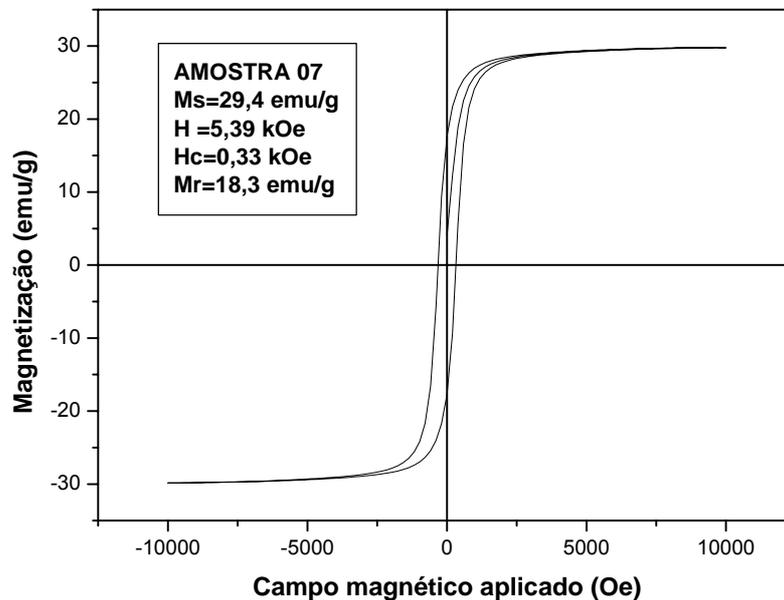


Figura 108: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 7 calcinada a 1200 °C

VI-3-3 Meio alcalinizado por NH_4OH a 50% (Amostra 8)

A Figura 109 mostra os resultados das análises de difração de raios-X realizadas na amostra 8, calcinada a 600, 900 e 1200 °C. O difratograma da amostra calcinada a 600° C revela a presença de todas as fases identificadas no material. O difratograma da amostra calcinada a 900 °C apresenta uma mistura de fases, com o aumento da fase espinélica, sendo este fato o único diferencial entre o resultados da difração de raios-X para a amostra 8 calcinada a 600 e a 900 °C. No difratograma da amostra calcinada a 1200 °C observa-se um material bifásico, apresentado tanto os picos referentes a ferrita mista de Mn-Zn quanto os picos da fase hematita. O comportamento revelado pela difração de raios-X da amostra 8 está totalmente de acordo com o que foi previsto pela análise termodinâmica para os materiais formados a partir do carbonato de manganês, ou seja, a necessidade de maiores temperaturas de calcinação para a completa conversão do pó a ferrita espinélica de Mn-Zn.

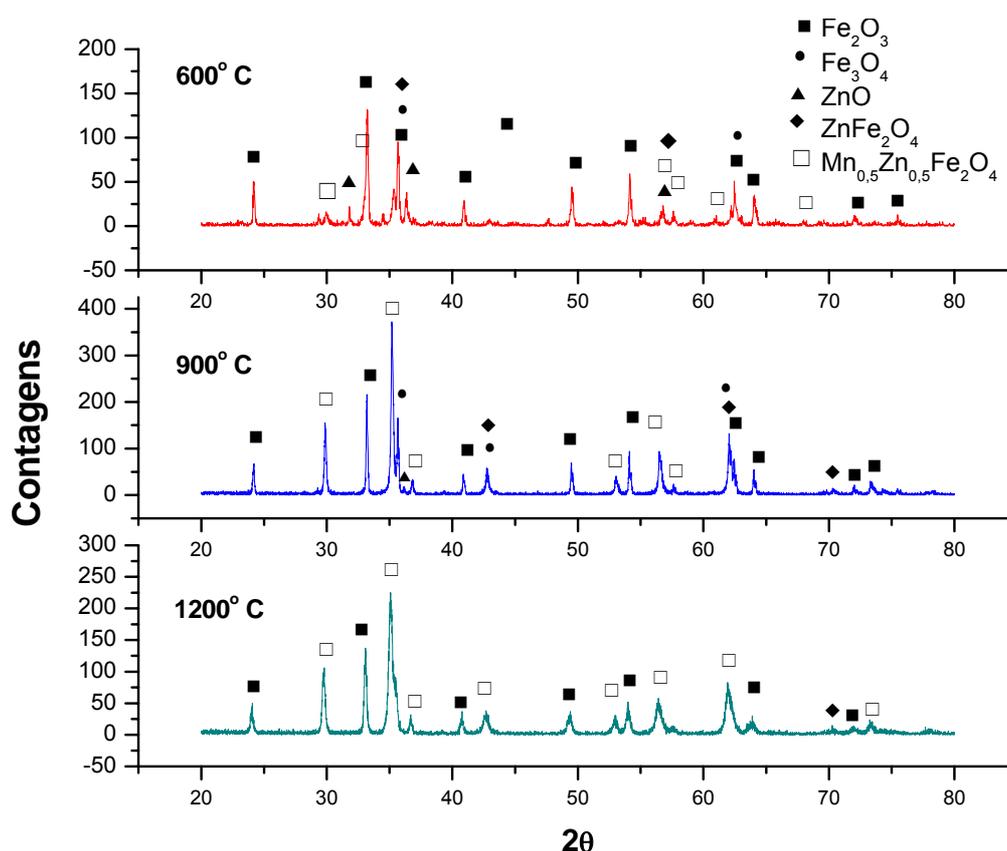


Figura 109: Difratogramas de raios-X da amostra 8, calcinada a 600, 900 e 1200° C

Nas Figuras 110-115 são apresentadas as micrografias da amostra 8 calcinada nas temperaturas de 600, 900 e 1200 °C. Nestas figuras observa-se um pó extremamente fino para o material calcinado a 600 °C. Esta granulometria fina ainda é

observada no material calcinado a 900 °C, entretanto com indícios da formação da fase espinélica. No material calcinado a 1200 °C observa-se a existência de grãos bem formados, apresentando indícios de sinterização. Este comportamento indica que a temperatura ótima de calcinação encontra-se ligeiramente superior a 1200 °C. Este comportamento também foi previsto pela análise térmica que mostrava o início de um pico endotérmico logo acima de 1200 °C. Assim, a amostra 8 apresenta o comportamento esperado para os materiais formados a partir de carbonato de manganês.

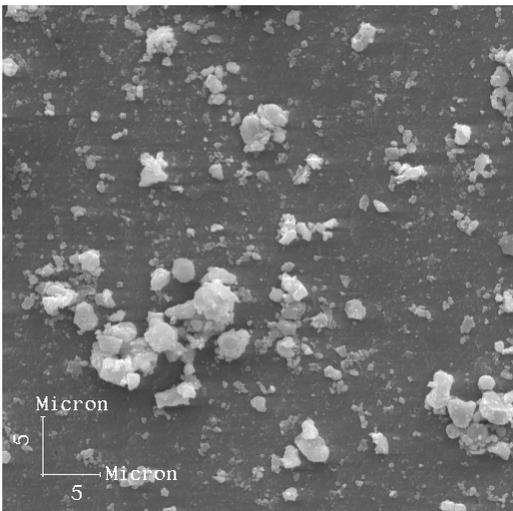


Figura 110: MEV da am.8 calcinada a 600° C

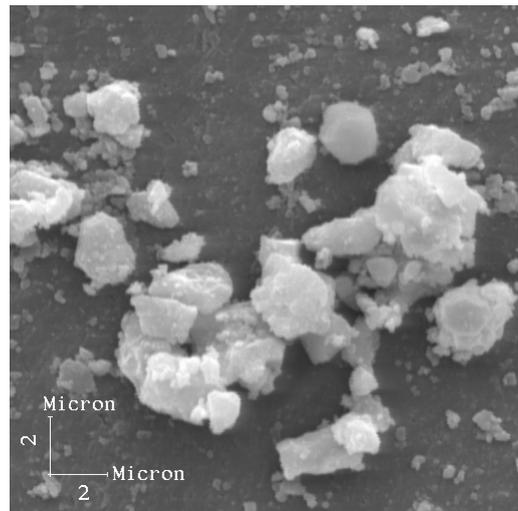


Figura 111: MEV da am.8 calcinada a 600° C

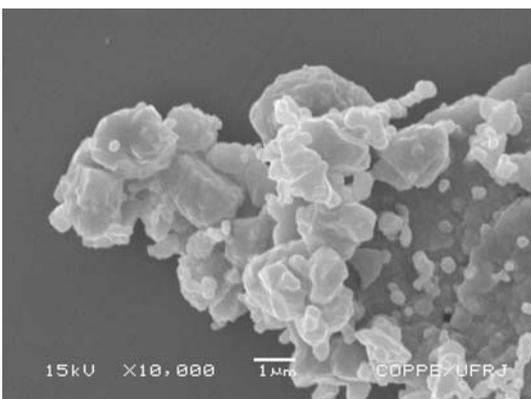


Figura 112: MEV da am. 8 calcinada a 900° C

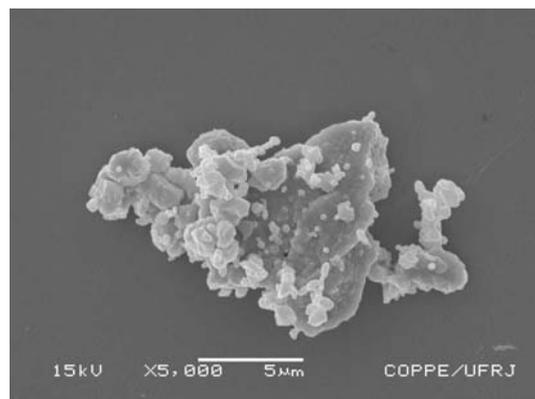


Figura 113: MEV da am.8 calcinada a 900° C

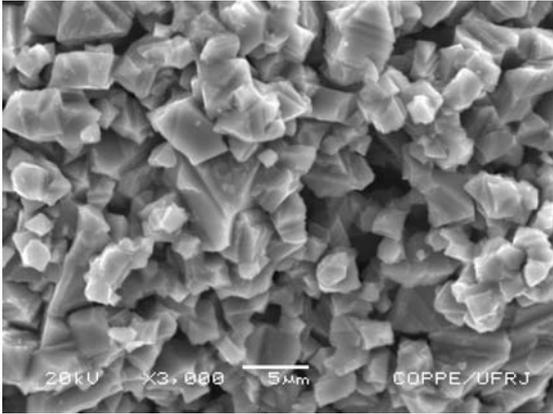


Figura 114: MEV da am. 8 calcinada a 1200° C

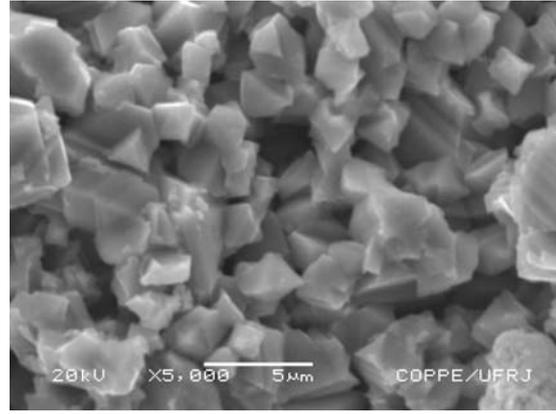


Figura 115: MEV da am. 8 calcinada a 1200° C

Na Figura 116 é apresentado o resultado da análise magnética obtida através de magnetometria de amostra vibrante para o pó calcinado a 1200° C. O comportamento magnético da amostra 8, já não se encontra dentro dos padrões das ferritas moles. Além disto, o material apresenta também o comportamento de um material multifásico, não atingindo a saturação, mesmo com um valor de campo magnético aplicado que é praticamente o dobro daquele necessário para saturação da maioria das amostras anteriormente analisadas. O material apresenta curva de histerese delgada, valor de “magnetização de saturação”¹⁵, ou máxima magnetização para um campo magnético de 10 kOe, igual a 18,1 emu/g e uma coercividade de 0,34 kOe.

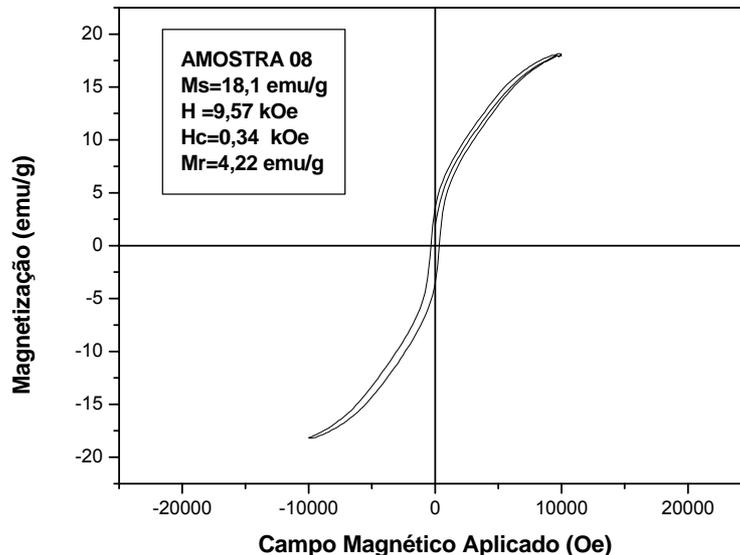


Figura 116: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 8 calcinada a 1200° C

¹⁵ O termo magnetização de saturação foi posto entre aspas para enfatizar que não se trata de um estado de saturação verdadeiro, pois o material não atinge esta situação. Neste caso, o valor final de magnetização foi o maior valor atingido para o campo magnético Máximo aplicado de 10 kOe.

VI-3-4 Meio alcalinizado por NH_4OH a 100% (Amostra 9)

A Figura 117 mostra os resultados das análises de difração de raios-X realizadas na amostra 9, calcinada a 600, 900 e 1200 °C. O difratograma da amostra calcinada a 600° C revela a presença de todas as fases identificadas no material. O difratograma da amostra calcinada a 900 °C apresenta uma mistura de fases, com o aumento da fase espinélica. No difratograma da amostra calcinada a 1200 °C observa-se um material praticamente bifásico, apresentado como componentes principais os picos referentes a ferrita mista de Mn-Zn e os picos da fase hematita. O comportamento revelado pela difração de raios-X da amostra 9, assim como da amostra 8, vem corroborar o com o que foi previsto pela análise termodinâmica para os materiais formados a partir do carbonato de manganês, com a necessidade do uso de maiores temperaturas de calcinação para a completa conversão do pó a ferrita espinélica de Mn-Zn.

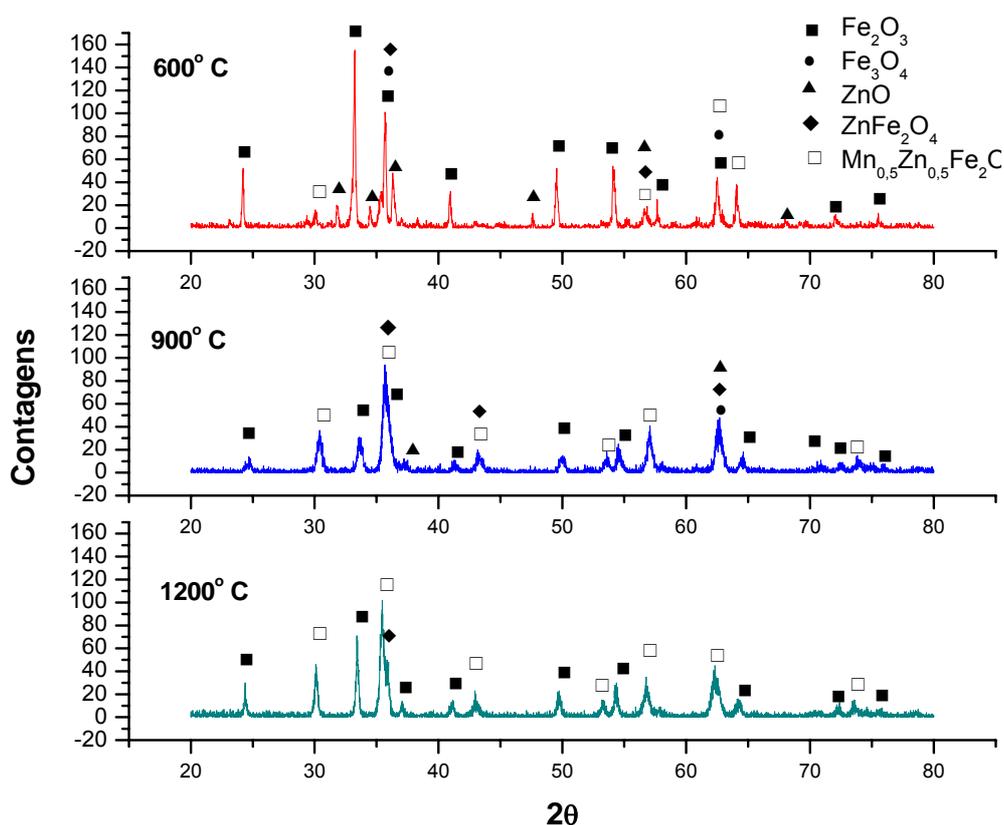


Figura 117: Difratograma de raios-X da amostra 9, calcinada a 1200° C.

Nas Figuras 118-123 são apresentadas as micrografias da amostra 9 sem calcinar e calcinada nas temperaturas de 900 e 1200°C. Nestas figuras observa-se um pó bastante fino para o material sem calcinar. Esta granulometria fina ainda é observada no material calcinado a 900 °C. No material calcinado a 1200 °C observa-

se a existência de grãos bem formados, apresentando indícios de sinterização. Este comportamento, assim como aquele observado na amostra 8, indica que a temperatura ótima de calcinação é superior a 1200 °C. Este comportamento também foi previsto pela análise térmica que mostrava o início de um pico endotérmico logo acima de 1200 °C. Assim, a amostra 9 também apresenta o comportamento esperado para os materiais formados a partir de carbonato de manganês.

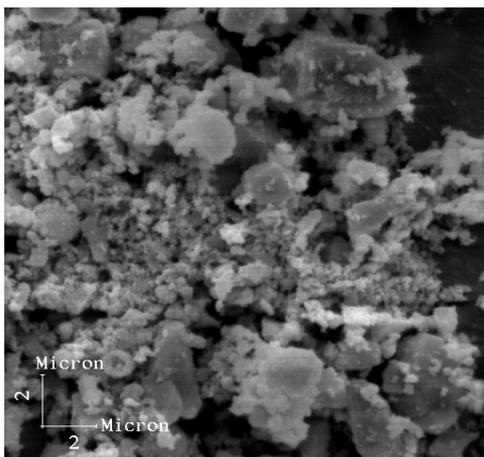


Figura 118: MEV da am. 9 sem calcinar

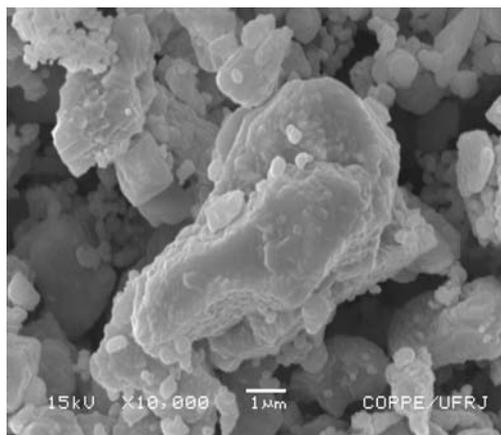


Figura 119: MEV da am. 9 calcinada a 900° C

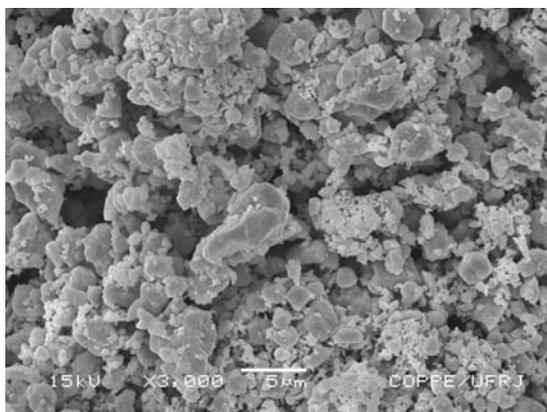


Figura 120: MEV da am. 9 calcinada a 900° C

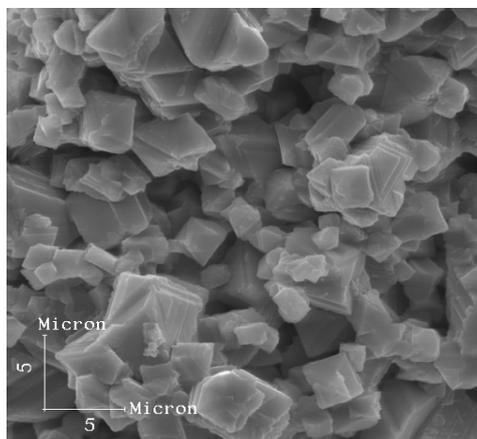


Figura 121: MEV da am. 9 calcinada a 1200° C

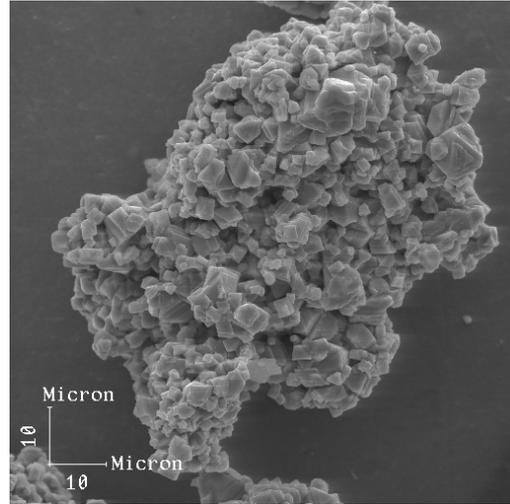
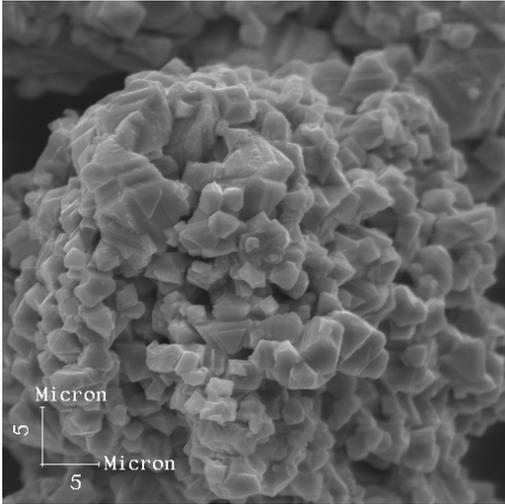


Figura 122: MEV da am. 9 calcinada a 1200° C **Figura 123:** MEV da am. 9 calcinada a 1200° C

Na Figura 124 é mostrado o resultado da análise magnética obtida por magnetometria de amostra vibrante para o pó calcinado a 1200 °C. O comportamento magnético da amostra 9, assim como da amostra 8 e diferentemente de todas as amostras analisadas até esse ponto, não se encontra dentro dos padrões das ferritas moles. Seu comportamento é aquele apresentado por um material multifásico, não atingindo a saturação, mesmo com um valor de campo magnético aplicado que é praticamente o dobro daquele necessário para saturação da maioria das amostras previamente analisadas. O material apresenta curva de histerese delgada, valor de “magnetização de saturação”, ou máxima magnetização para um campo magnético de 10 kOe igual a 22,9 emu/g e uma coercividade de 0,34 kOe.

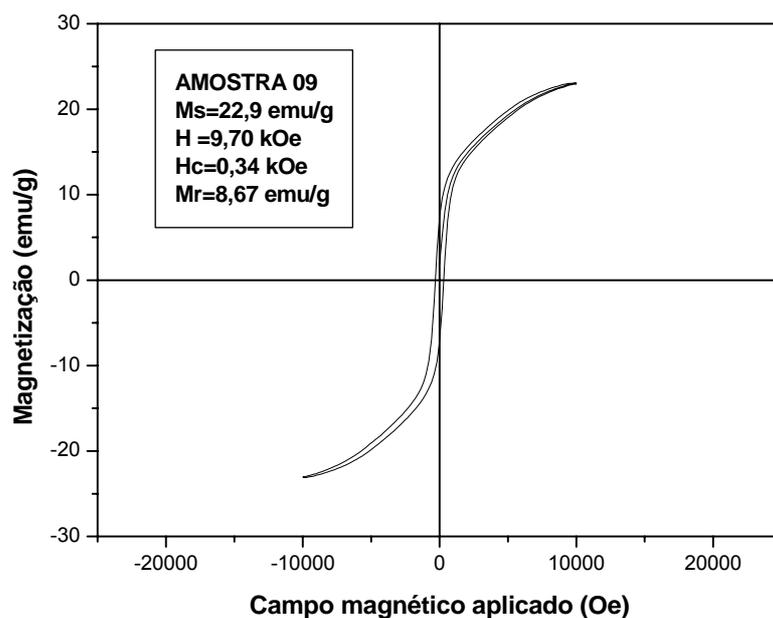


Figura 124: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 9 calcinada a 1200 °C.

VI-4 Síntese a partir da mistura do óxido de manganês e de zinco metálico (MnO_2 e Zn^0)

VI-4-1 Meio alcalinizado por NaOH a 1,0 M (Amostra 10)

A Figura 125 mostra os resultados das análises de difração de raios-X realizadas na amostra 10, calcinada a 600, 900 e 1200 °C. O difratograma da amostra calcinada a 600 °C revela a presença de todas as fases identificadas no material, exceto a fase magnetita. No difratograma da amostra calcinada a 900 °C observa-se um aumento da fase espinélica e uma redução nos picos referentes a fase hematita. No difratograma da amostra calcinada a 1200 °C observa-se somente os picos referentes a ferrita mista de Mn-Zn e a fase ferrita de hematita. A existência de múltiplas fases implica em baixo valor de magnetização de saturação.

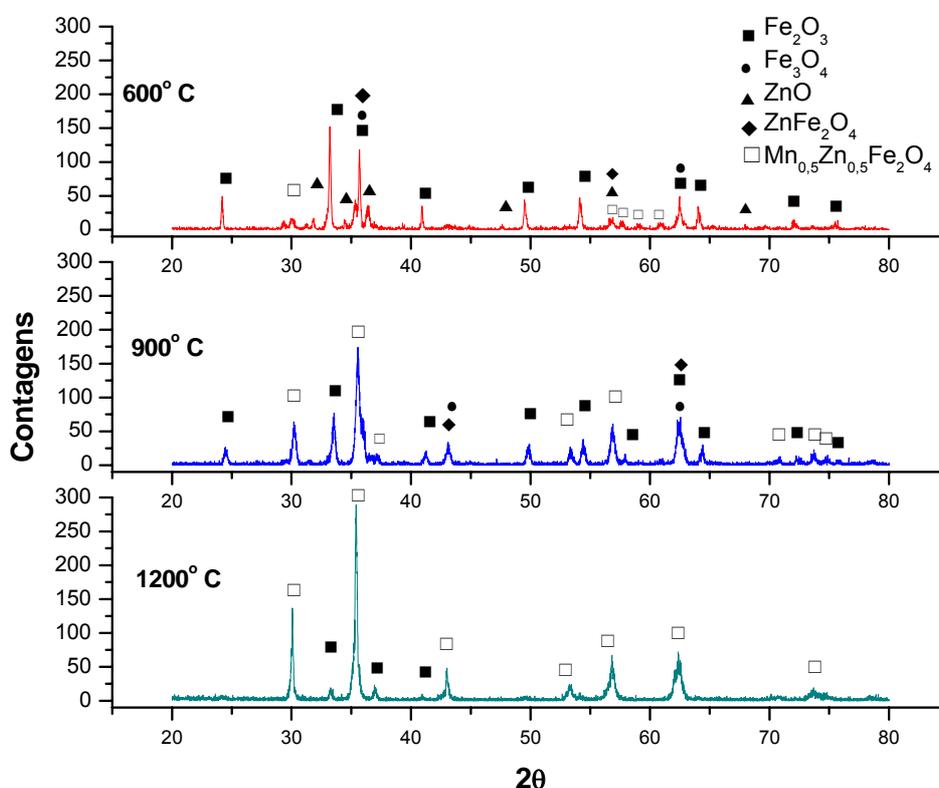


Figura 125: Difratogramas de raios-X da amostra 10, calcinada a 1200 °C.

Nas Figuras 126-131 são apresentadas as micrografias da amostra 10 antes da calcinação e calcinada nas temperaturas de 900 e 1200 °C. Nestas figuras observa-se o início da cristalização do material calcinado a 900 °C, com indícios da formação da fase espinélica. No material calcinado a 1200 °C observa-se a existência de grãos bem formados, apresentando indícios de sinterização. A observação das micrografias do material calcinado a 1200 °C revela partículas com tamanho médio de

aproximadamente 2,5 μm , indicando que a queima na temperatura de 1200 $^{\circ}\text{C}$ não impõe um crescimento excessivo aos grãos iniciais.

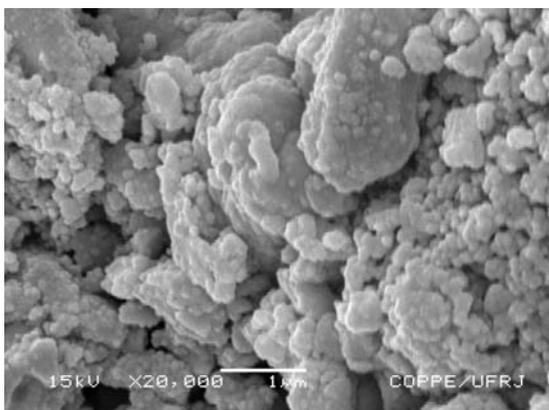


Figura 126: MEV da am. 10 sem calcinar

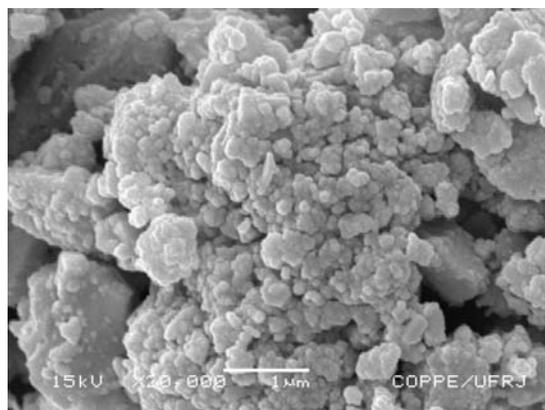


Figura 127: MEV da am. 10 sem calcinar

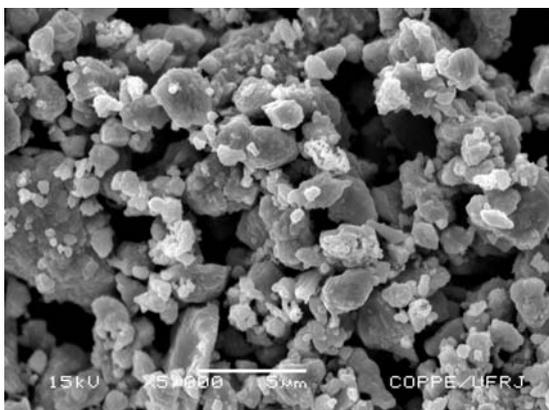


Figura 128: MEV da am. 10 calcinada a 900 $^{\circ}\text{C}$

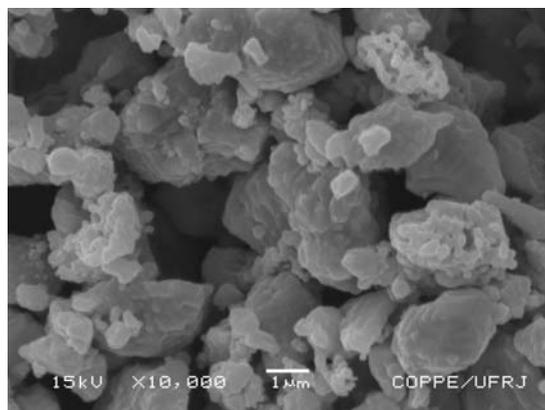


Figura 129: MEV da am. 10 calcinada a 900 $^{\circ}\text{C}$

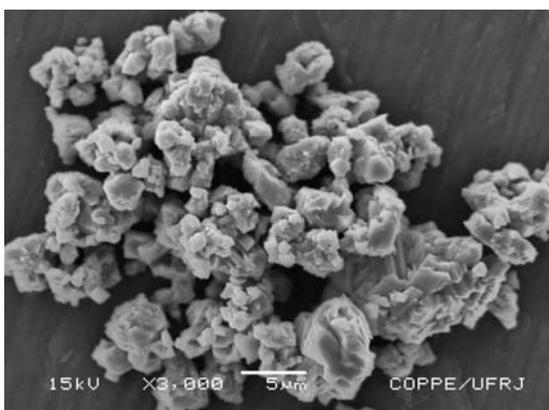


Figura 130: MEV da am.10 calcinada a 1200 $^{\circ}\text{C}$

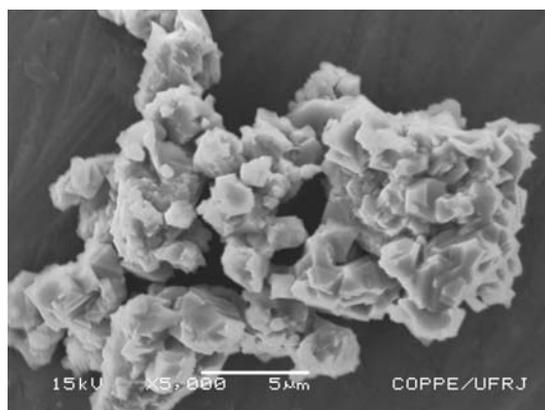


Figura 131: MEV da am.10 calcinada a 1200 $^{\circ}\text{C}$

Na Figura 132 é apresentado o resultado da análise magnética obtida através de magnetometria de amostra vibrante para o pó calcinado a 1200 $^{\circ}\text{C}$. O comportamento magnético da amostra 10 também está perfeitamente dentro dos padrões das ferritas moles. O material apresenta curva de histerese delgada, valor de magnetização de saturação inferior aos valores observados nas amostras analisadas

anteriormente igual a 28,2 emu/g para um campo magnético aplicado de 5,56 kOe e uma coercividade de 0,32 kOe.

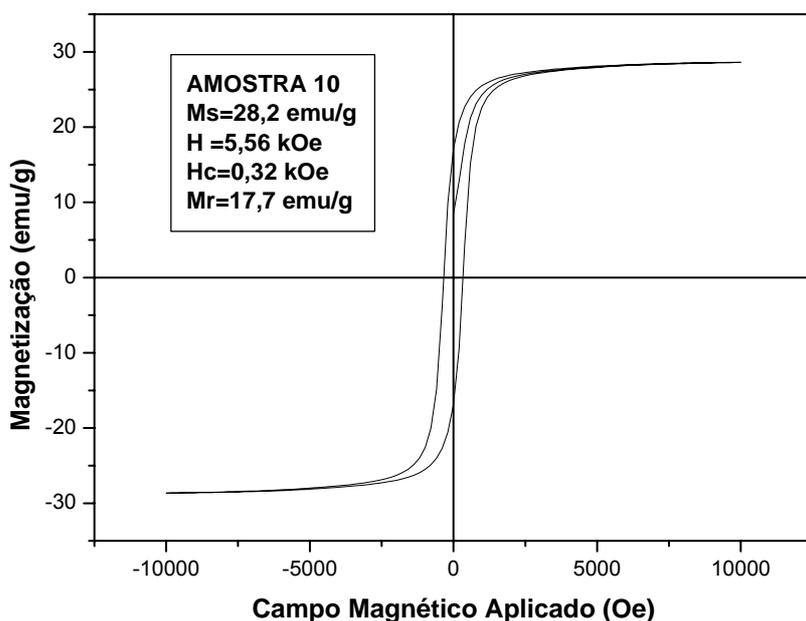


Figura 132 Magnetometria de amostra vibrante da amostra 10 calcinada a 1200° C.

VI-4-2 Meio alcalinizado por NaOH a 0,5 M (Amostra 11)

A Figura 133 mostra os resultados das análises de difração de raios-X realizadas na amostra 11, calcinada a 600, 900 e 1200 °C. O difratograma da amostra calcinada a 600° C revela a presença de todas as fases identificadas no material. No difratograma da amostra calcinada a 900 °C observa-se um aumento da fase espinélica e uma redução nos picos referentes a fase hematita. No difratograma da amostra calcinada a 1200 °C são encontrados somente os picos referentes a ferrita mista de Mn-Zn, caracterizando-se como um material monofásico.

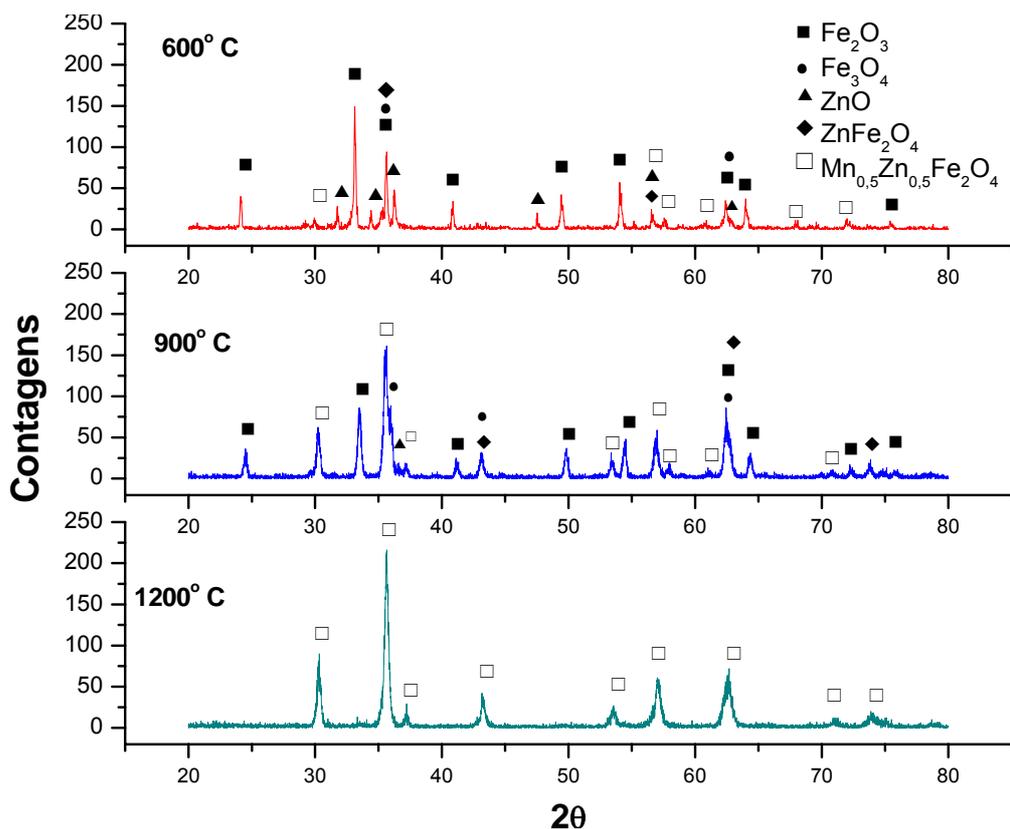


Figura 133: Difratograma de raios-X da amostra 11, calcinada a 1200° C

Nas Figuras 134-139 são apresentadas as micrografias da amostra 11 sem calcinar e calcinada na temperatura de 900 e 1200 °C. Nestas figuras observa-se um material bastante fino na amostra sem calcinar. Não se observam indícios de cristalização do material calcinado a 900 °C. No material calcinado a 1200 °C observa-se a existência de grãos espinélicos, apresentando indícios de sinterização.

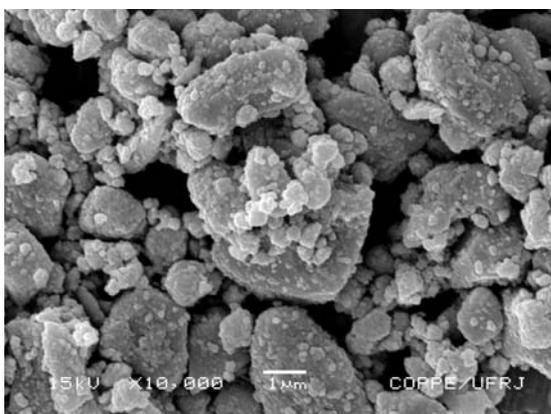


Figura 134 MEV da am. 11 sem calcinar

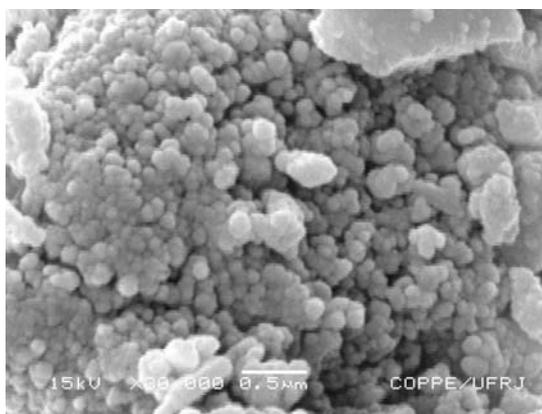


Figura 135: MEV da am. 11 sem calcinar

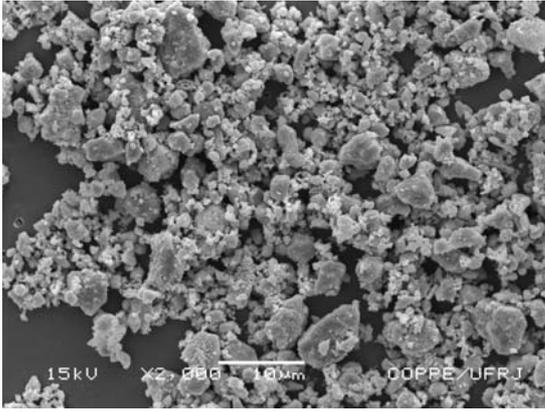


Figura 136: MEV da am. 11 calcinada a 900° C

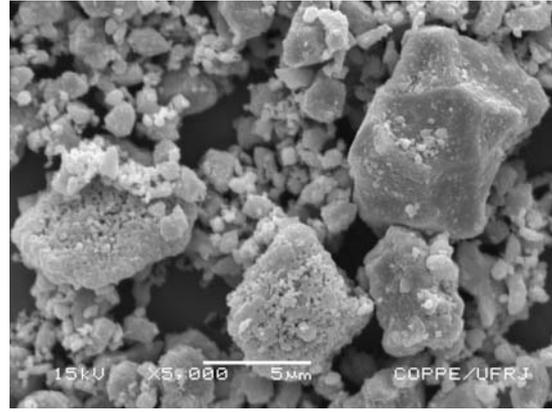


Figura 137: MEV da am. 11 sem calcinada a 900° C

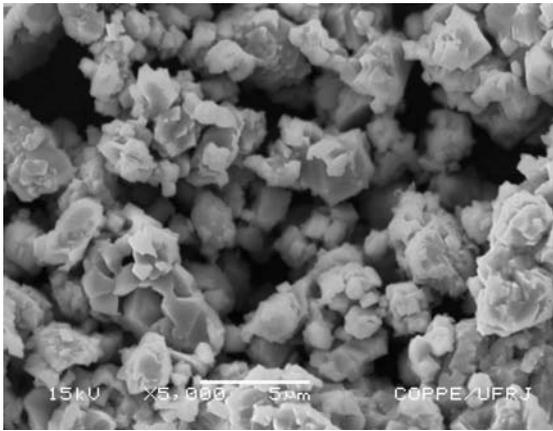


Figura 138 MEV da am.11 calcinada a 1200° C

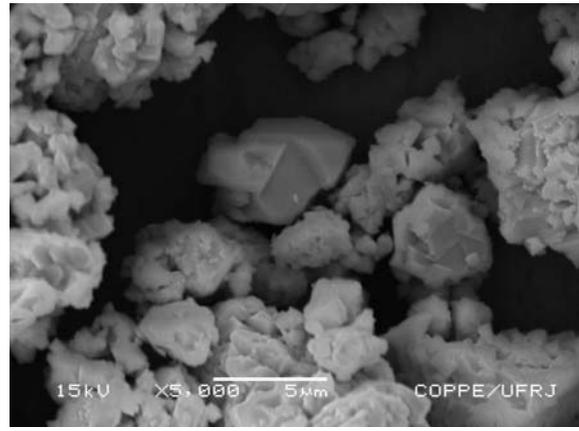


Figura 139: MEV da am. 11 calcinada a 1200° C

Na Figura 140 é apresentado o resultado da análise magnética obtida através de magnetometria de amostra vibrante para o pó calcinado a 1200 °C. O comportamento magnético da amostra 11 também está perfeitamente dentro dos padrões das ferritas moles. O material apresenta curva de histerese delgada, valor de magnetização de saturação intermediário, em relação aos valores observados nas amostras analisadas anteriormente, igual a 34,6 emu/g para um campo magnético aplicado de 5,19 kOe e uma coercividade de 0,33 kOe.

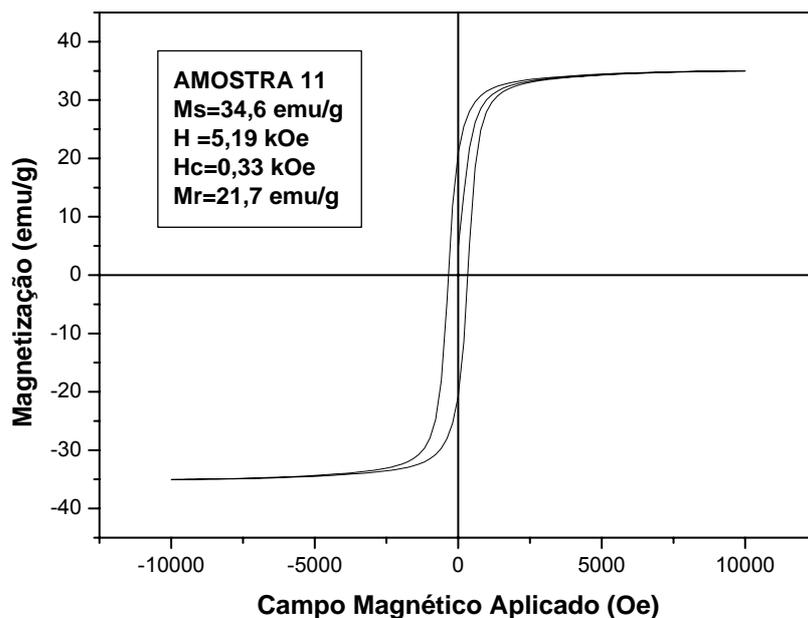


Figura 140: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 11 calcinada a 1200 °C.

VI-4-3 Meio alcalinizado por NH₄OH a 50% (Amostra 12)

A Figura 141 mostra os resultados das análises de difração de raios-X realizadas na amostra 12 calcinada a 600, 900 e 1200 °C. O difratograma da amostra calcinada a 600 °C revela a presença de todas as fases identificadas no material, exceto a fase magnetita. No difratograma da amostra calcinada a 900 °C observa-se um aumento da fase espinélica e uma redução nos picos referentes a fase hematita. A amostra 12 calcinada a 1200 °C apresenta-se praticamente monofásica, com apenas dois pequenos picos referentes a fase hematita e a fase da ferrita de zinco.

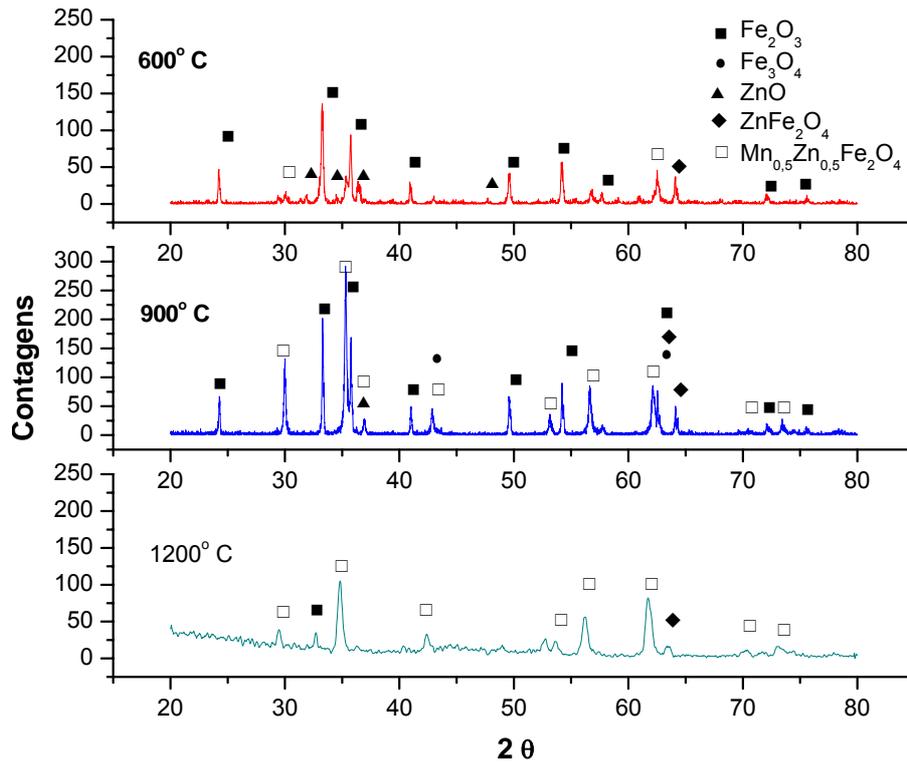


Figura 141: Difratogramas de raios-X da amostra 12, calcinada a 600, 900 e 1200° C

Nas Figuras 142-144 são apresentadas as micrografias da amostra 12 sem calcinar e calcinada na temperatura de 1200 °C. Nestas figuras observa-se um material inicial bastante fino. No material calcinado a 1200 °C observa-se a existência de grãos espinélicos bem formados.

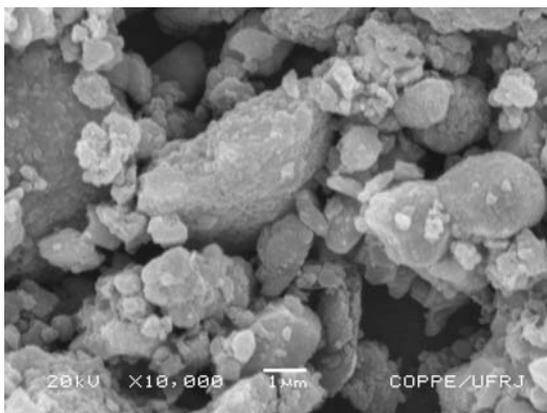


Figura 142: MEV da am. 12 sem calcinar

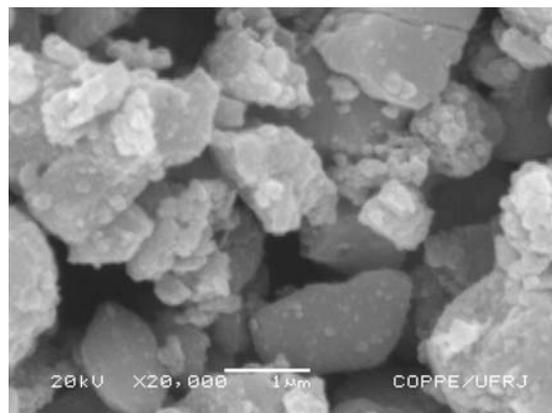


Figura 143: MEV da am. 12 sem calcinar

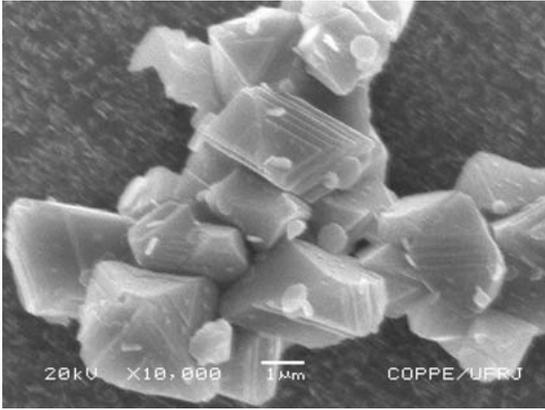


Figura 144: MEV da am. 12 calcinada a 1200° C

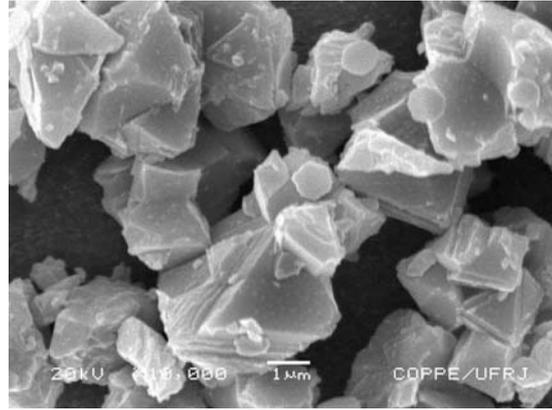


Figura 145: MEV da am. 12 calcinada a 1200° C

Na Figura 146 é apresentado o resultado da análise magnética obtida através de magnetometria de amostra vibrante para o pó calcinado a 1200 °C. O comportamento magnético da amostra 12 também está perfeitamente dentro dos padrões das ferritas moles. O material apresenta uma curva de histerese delgada, valor de magnetização de saturação inferior aos valores observados nas amostras já analisadas, com exceção das amostras 8 e 9. O material da amostra 12 atinge um valor de magnetização de saturação igual a 23,4 emu/g para um campo magnético aplicado de 7,61 kOe e uma coercividade de 0,25 kOe.

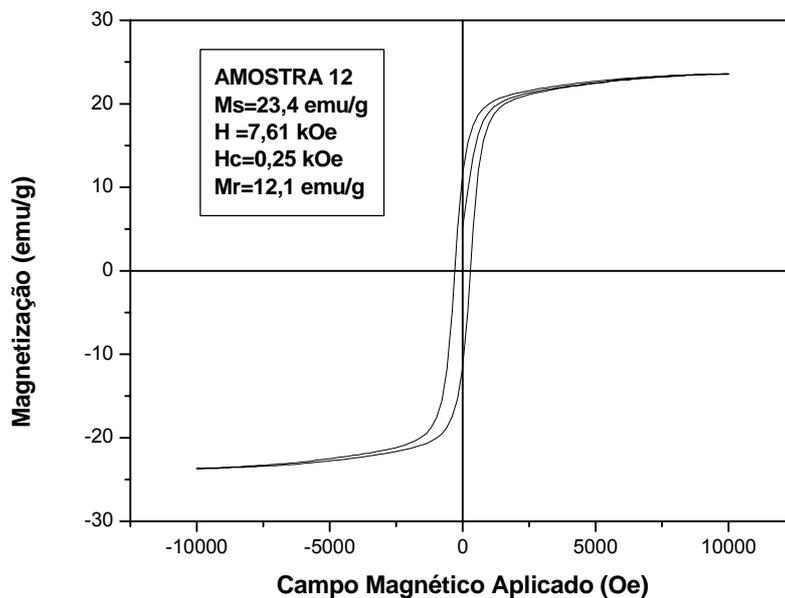


Figura 146: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 12 calcinada a 1200 °C.

VI-4-4 Meio alcalinizado por NH_4OH a 100% (Amostra 13)

A Figura 147 mostra os resultados das análises de difração de raios-X realizadas na amostra 13, calcinada a 600, 900 e 1200 °C. O difratograma da amostra calcinada a 600 °C revela a presença de todas as fases identificadas no material. No difratograma da amostra calcinada a 900 °C observa-se um aumento da fase espinélica e uma redução nos picos referentes a fase hematita. No difratograma da amostra calcinada a 1200 °C observam-se somente os picos referentes a ferrita mista de Mn-Zn, caracterizando a amostra 13 calcinada a 1200 °C como um material monofásico.

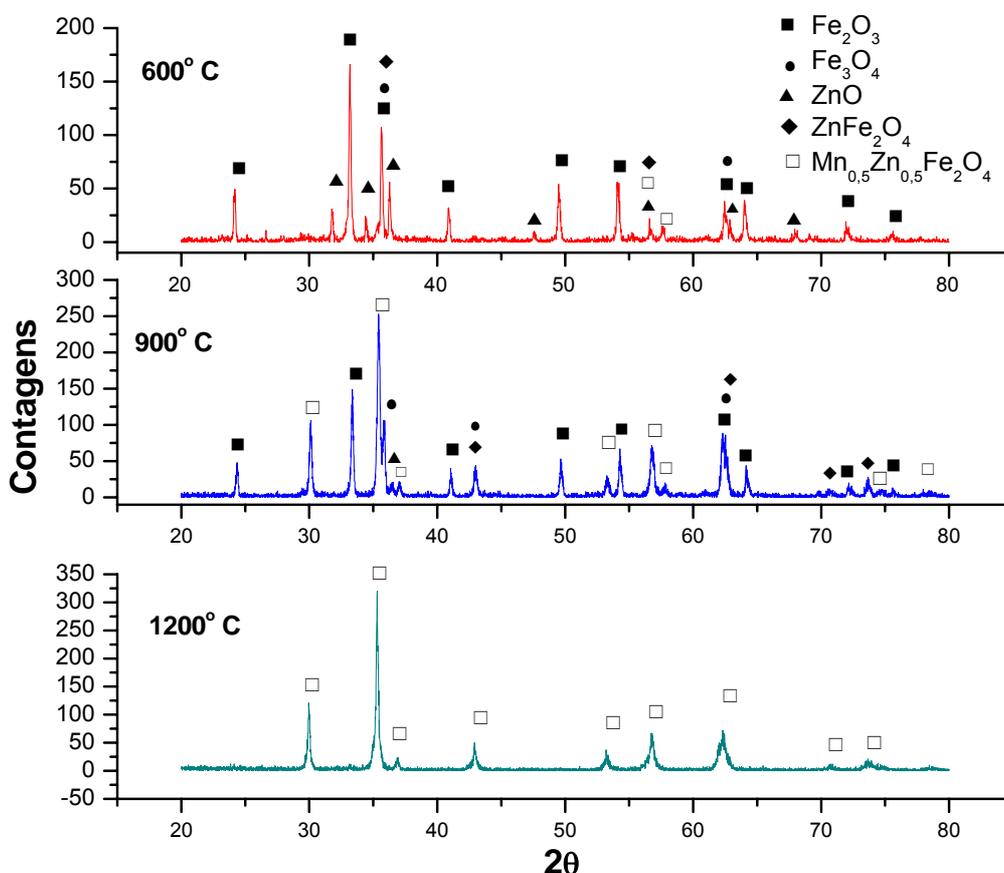


Figura 147: Difratogramas de raios-X da amostra 13, calcinada a 600, 900 e 1200 °C

Nas Figuras 148-151 são apresentadas as micrografias da amostra 13 sem calcinar e calcinada na temperatura de 1200 °C. Nestas figuras observa-se um material bastante fino nas micrografias da amostra 13 sem calcinar. No material calcinado a 1200 °C observa-se a existência de grãos bem formados, apresentando indícios de sinterização. A observação das micrografias do material calcinado a 1200 °C revela partículas com tamanho médio de aproximadamente 2,5 μm , indicando que a queima na temperatura de 1200 °C não impõe um crescimento excessivo aos grãos iniciais. Comportamento similar foi observado na amostra 7.

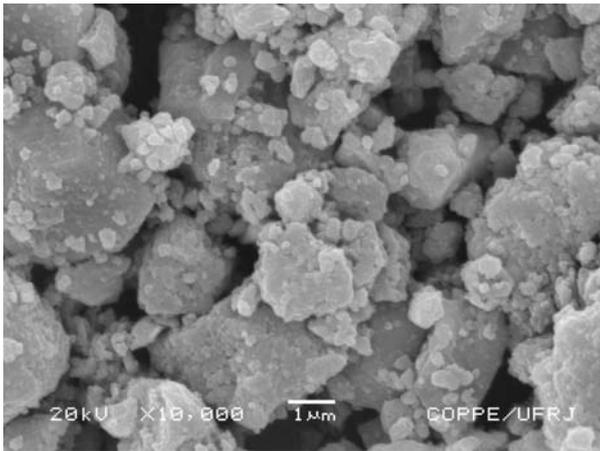


Figura 148: MEV da amostra 13 sem calcinar

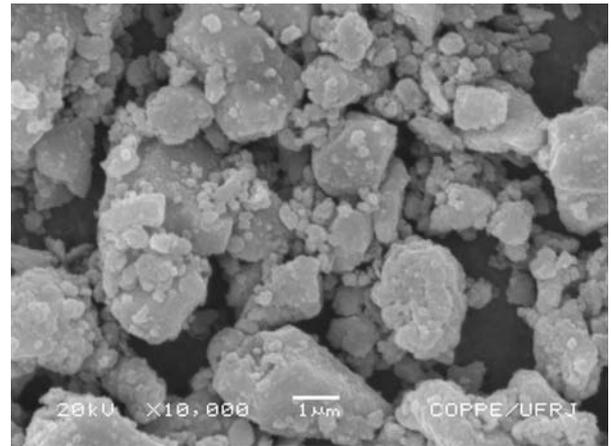


Figura 149: MEV da amostra 13 sem calcinar

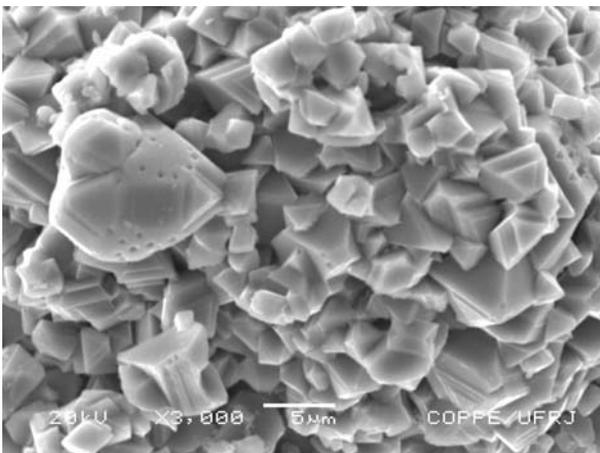


Figura 150: MEV da am. 13 calcinada a 1200° C

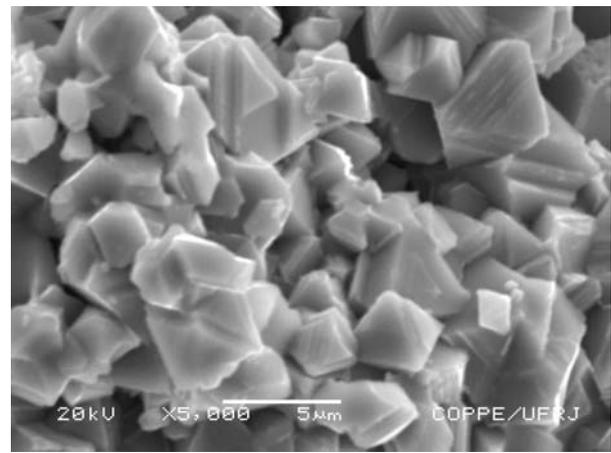


Figura 151: MEV da am. 13 calcinada a 1200° C

Na Figura 152 é apresentado o resultado da análise magnética obtida através de magnetometria de amostra vibrante para o pó calcinado a 1200 °C. O comportamento magnético da amostra 13 também está perfeitamente dentro dos padrões das ferritas moles. O material apresenta uma curva de histerese delgada, valor de magnetização de saturação superior a todos valores observados nas amostras analisadas anteriormente e igual a 40,1 emu/g para um campo magnético aplicado de 4,26 kOe e uma coercividade de 0,24 kOe.

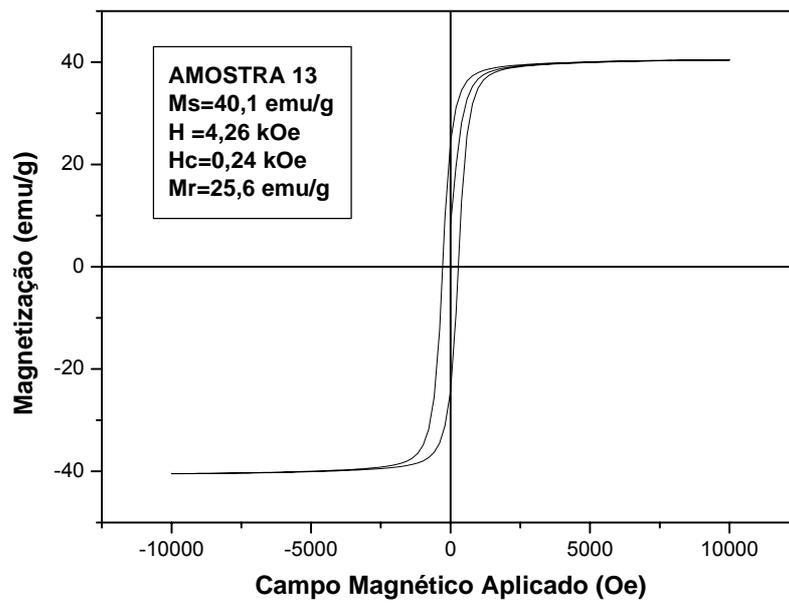


Figura 152: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 13 calcinada a 1200 °C.

CAPÍTULO VII

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O resultado da análise termo-diferencial da amostra 1 revela um comportamento tal (presença de picos exotérmicos), que induz a uma suposição de que este material tende a se decompor após ter iniciado o processo de transformação de fase. Entretanto, este processo de transformação e decomposição é praticamente pontual, pois acima de 700 °C a curva mostra-se praticamente estável e na temperatura de 1050 °C observa-se um pico de absorção térmica, de modo que neste momento a amostra 1 apresenta a transformação de fase que dará origem à fase da ferrita espinélica de Mn-Zn, que pode ser observada no difratograma de raios-X da amostra 1 calcinada a 1200° C.

O comportamento térmico apresentado pela amostra 3 foi confirmado pelos resultados de raios-X e microscopia. O difratograma da amostra 3 calcinada a 900° C apresentou uma significativa quantidade da fase espinélica, já a amostra calcinada a 1200° C apresentou grãos espinélicos bem formados.

Os resultados da difração de raios-X obtidos para as amostras 8 e 9 confirmaram a tendência apontada na análise termodinâmica, pois mesmo os difratogramas das amostras 8 e 9 calcinadas a 1200° C apresentam uma mistura significativa da fase ferrita e das demais fases, o que leva à conclusão de que a transformação só se completaria em um patamar de temperatura superior a 1200 °C.

Apesar da análise térmica mostrar a transformação de fase da amostra 11 ocorrendo em temperaturas bem próximas a 1200 °C, os difratogramas de raios-X confirmam a hipótese da formação da fase espinélica, pois esta análise revelou a presença de fase ferrita espinélica como a única presente no material calcinado a 1200 °C.

Na Figura 153 são comparados os gráficos de magnetização versus campo aplicado para cada uma das treze amostras. A observação desta figura mostra que o material moído em meio neutro (amostra 1) tem propriedades magnéticas exatamente intermediárias. Ou seja, metade das amostras analisadas têm magnetização de saturação maior do que a da amostra moída em meio neutro e a outra metade é menor. Os menores valores de magnetização de saturação foram apresentados pelas amostras 8 e 9, resultantes da mistura onde o óxido de manganês foi substituído por carbonato de manganês, que confirma a hipótese levantada no estudo termodinâmico, que previu a necessidade de uma atmosfera controlada para que a formação da ferrita fosse completada em temperaturas mais baixas (de até 1200 °C).

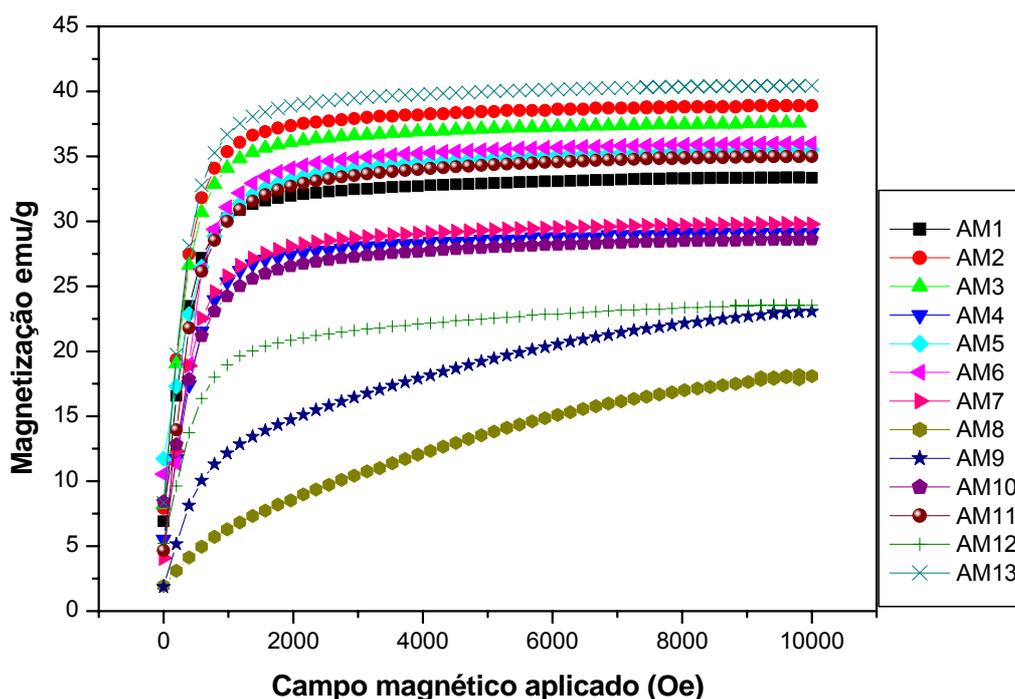


Figura 153: Comparação entre a magnetização de saturação das amostras 1-13.

Os resultados de tamanho médio de grão, fases presentes e características magnéticas dos produtos das 13 amostras calcinadas ao ar a 1200° C estão apresentados na Tabela 23. Através dela pode se observar que na maioria dos casos os produtos calcinados identificam-se como a ferrita de manganês e zinco, exceção feita ao produtos da calcinação de misturas onde o manganês se encontrava na forma de $MnCO_3$. Os difratogramas destas amostras apresentam picos adicionais em relação aos picos padrões de uma ferrita de manganês e zinco, indicando a conversão da matéria-prima inicial à ferrita de manganês e zinco não ter sido completa. Este comportamento se dá devido ao fato de que a referida conversão dependerá da decomposição prévia do $MnCO_3$. Em termos práticos, deve-se evitar o uso de $MnCO_3$ quando se deseja obter a ferrita de manganês e zinco em baixa temperatura e sem controle da atmosfera de reação.

Os resultados apresentados na Tabela 23 mostram de modo inequívoco a concordância entre o que foi previsto pela análise termodinâmica, ou seja, as amostras preparadas a partir do carbonato de manganês apresentaram os piores resultados magnéticos, exceto para amostra 6. Não só a análise magnética como os resultados de difração de raios-X confirmaram a tendência apresentada no estudo termodinâmico, de que as amostras preparadas a partir do carbonato deveriam se

calcinadas em atmosfera controlada com baixo potencial de oxigênio, para que a ferrita fosse formada em baixas temperaturas, caso contrário a formação das mesma só ocorreria em temperaturas bastante altas. Esta tendência também foi vista na análise termodiferencial e confirmada pela análise de raios-X, que mostrou as amostras preparadas com carbonato de manganês como as que apresentavam uma maior quantidade de outras fases além da ferrita espinélica de Mn-Zn.

Os resultados apresentados na Tabela 23 estão de acordo com o que foi levantado durante a revisão bibliográfica (capítulo 2). Neste capítulo foi visto que partículas muito finas tendem a ter um comportamento superparamagnético e isto ficou bem evidente, pois a amostra 12, que apresentou o maior valor de área superficial e menor d_{90} apresentou um baixo valor de magnetização de saturação.

A amostra 7 foi a que apresentou o maior valor de perda magnética. Conforme foi visto na Figura 15 (Revisão Bibliográfica) pode-se concluir que para o material monofásico o diâmetro encontrado para amostra 7 fica no limite, apresentando um valor máximo de coercividade, ou seja, a coecividade diminui tanto para diâmetros maiores quanto para os menores do que o apresentado pelo material da amostra 7. Por outro lado o material da amostra 13 apresentou o menor valor de perda magnética. Este material se apresenta como um material com monodomínios magnéticos, ou seja, durante a histerese não há a perda associada a movimentação das paredes de domínio.

Tabela 23: Resumo dos resultados de tamanho de partícula e análise magnética

AM.	Composição	D ₉₀ (μm)	ASE ¹⁶ (m ² /g)	M _s		H ¹⁷ (kOe)	H _c (kOe)	M _r (emu/g)	M _r x H _c	μ ¹⁸
				(emu/g)	G ¹⁹					
1	MnO ₂ , ZnO	8,45	9,4	32,7	4109	4,45	0,29	19,8	6,0	1,034
2	MnO ₂ , ZnO NaOH 1,0M	6,63	7,8	38,9	4888	5,63	0,30	25,7	6,7	6,833
3	MnO ₂ , ZnO NaOH 0,5M	6,63	6,7	37,0	4649	4,30	0,25	20,8	6,9	5,393
4	MnO ₂ , ZnO NH ₄ OH 50%	5,00	8,8	29,0	3644	5,38	0,28	18,0	4,5	3,141
5	MnO ₂ , ZnO NH ₄ OH 100%	5,16	10,6	35,0	4398	5,75	0,28	21,5	8,4	5,943
6	MnCO ₃ , ZnO NaOH 1,0M	4,82	8,1	35,7	4486	6,36	0,32	23,2	7,7	3,718
7	MnCO ₃ , ZnO NaOH 0,5M	5,14	7,2	29,4	3694	5,39	0,33	18,3	11,5	3,897
8	MnCO ₃ , ZnO NH ₄ OH 50%	4,80	6,8	18,2	2287	9,57	0,34	4,22	1,4	2,101
9	MnCO ₃ , ZnO NH ₄ OH 100%	5,00	11,8	22,9	2877	9,70	0,34	8,67	2,9	3,234
10	MnO ₂ , Zn NaOH 0,5M	3,74	10,1	28,2	3543	5,56	0,32	17,7	6,6	3,522
11	MnO ₂ , Zn NaOH 1,0M	2,20	9,9	34,6	4348	5,18	0,33	21,7	8,4	4,237
12	MnO ₂ , Zn NH ₄ OH 50%	1,95	20,4	23,4	2940	7,61	0,25	12,1	3,2	2,378
13	MnO ₂ , Zn NH ₄ OH 100%	3,80	14,4	40,1	5039	1,26	0,24	25,6	7,5	6,983

Outro resultado importante é que o uso de um meio neutro ou alcalino na cominuição de uma mistura de MnO₂ + ZnO + Fe₂O₃ não faz muita diferença nas propriedades do pó de ferrita de zinco resultante da calcinação ao ar a 1200 °C.

Por fim, o uso de meio alcalino na moagem da mistura de MnO₂ + Zn⁰ + Fe₂O₃, que já revelou o seu potencial de gerar partículas muito finas, leva a um produto final calcinado ao ar a 1200 °C com propriedades intrigantes, a saber: tanto a M_s quanto a M_r são fortemente influenciados pela concentração do agente (NaOH ou NH₄OH), concentração maior dando resultados maiores no caso de NH₄OH (que se volatiliza durante a calcinação) e concentração maior dando resultados menores no caso do NaOH (que na calcinação tenderá a formar ortoferrita de sódio, quando este remanescer na mistura de óxidos mesmo após a sua lavagem). Este é um ponto que merece um estudo adicional aprofundado.

As melhores magnetizações de saturação aqui obtidas estão na faixa de 28 a 40 emu/g, alcançados com campos inferiores a 10 kOe. Estes valores são bem

¹⁶ Média entre os valores obtidos junto ao CETEM e junto ao INT.

¹⁷ Campo magnético aplicado para atingir a saturação magnética.

¹⁸ emu/g x 100 para 1 Oe de campo magnético aplicado.

¹⁹ Valores para peças com massa de cerca de 10 g.

superiores aos cerca de 26 emu/g obtidos por Maiorov et al. [6] em ferrita de manganês e zinco, $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, o que indica que conseguiu-se na presente Tese obter ferritas espinélicas de boa qualidade.

Skolyszewska et al. [97] sintetizaram a ferrita de manganês e zinco, $(Mn_{0,55}Zn_{0,35}Fe_{0,1})Fe_2O_4$, pelo método cerâmico tradicional (isto é, mistura de pós), com calcinação numa temperatura entre 900 e 1050 °C durante 1,5 h ao ar, e obtiveram uma magnetização de saturação do pó calcinado igual a 0,840 kG (0,56 emu/g). Este valor é inferior a todos os valores de magnetização de saturação da presente Tese.

As cartas de difratograma-padrão de ferrita de manganês e zinco JCPDS (Joint committee on Powder Diffraction Standards) são bem conhecidas [98], e foram usadas na presente tese para avaliar os resultados de difratometria de raios-X das 13 amostras calcinadas a 600, 900 e 1200 °C. O que acontece nesta faixa de temperatura depende, dentre outros fatores, das matérias-primas de partida e da atmosfera da calcinação.

Rozman e Drofenik [43] assinalam que a formação da ferrita de Mn-Zn espinélica está associada com a presença de íons Mn^{2+} e depende fortemente do teor de oxigênio da atmosfera de sinterização. Em atmosfera de argônio, íons de manganês (Mn^{3+}) são reduzidos a Mn^{2+} acima de 900 °C, e conseqüentemente o espinélio pode ser formado apenas acima de 900 °C em ar (concordando com a análise termodinâmica realizada na presente Tese); na prática, a completa conversão ao espinélio não é observada até acima de 1200 °C. Em atmosfera inerte, Mn^{2+} não é oxidado e a formação da ferrita de Mn-Zn pode ser observada acima de 650 °C (isto também está coerente com a análise termodinâmica realizada na presente Tese). Infelizmente, dificuldades experimentais impediram a realização da calcinação em atmosfera inerte e, assim, não foi possível associar o trabalho de moagem quimicamente assistida com uma temperatura de formação da ferrita de Mn-Zn realmente baixa; isto deverá ser matéria para a continuação do presente trabalho de pesquisa. Outrossim, a calcinação tendo sido realizada em atmosfera oxidante, os comportamentos termogravimétricos, termodiferencial e de mudanças de fases devem refletir a decomposição de hidróxidos e a formação de ferritas simples em temperaturas inferiores a 1200 °C, a formação da ferrita de Mn-Zn só ocorrendo a temperaturas superiores a esta. Os difratogramas e as micrografias refletem esta referida evolução de composição e de estrutura da mistura reacional.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou que a moagem quimicamente assistida é um método viável e promissor para produção da ferrita de Mn-Zn, com a utilização de recursos simples usados na moagem convencional. Além disto os resultados obtidos nesta tese levaram as seguintes conclusões:

- (a) A análise termodinâmica realizada previu muito bem as condições de formação e o comportamento do material durante a calcinação, ou seja, a análise termodinâmica indicou que o uso de condições hidrotérmicas moderadas seriam as melhores para a obtenção da ferrita de Mn-Zn. Isto ficou comprovado, pois, os experimentos alcalinizados por hidróxido de amônio foram os que geraram materiais com melhores propriedades (material praticamente monofásico com melhores propriedades magnéticas).
- (b) A análise termodinâmica também previu que o uso de moagem alcalina provocaria a lixiviação da sílica presente no óxido de ferro original da CSN, auxiliando na moagem deste material. Os resultados obtidos mostraram que o uso de meio alcalino favorece a moagem à medida que os vazios formados pela lixiviação da sílica atuam como pontos de fratura, aumentando a efetividade dos choques entre o material e os corpos moedores, mas, por outro lado, o aumento da alcalinidade também reduz a mobilidade da lama, reduzindo a frequência de choques e reduzindo a efetividade da moagem.
- (c) A tentativa de obtenção de ferrita de manganês e zinco pela calcinação ao ar a 1200 °C de mistura $MnCO_3 + ZnO + Fe_2O_3$ em meio (de NaOH ou NH_4OH) não foi bem sucedida, a julgar tanto pelas características difratométricas quanto pelas propriedades magnéticas. Este comportamento também foi previsto tanto pela análise termodinâmica quanto pelas análises térmicas.
- (d) A moagem alcalina de mistura $MnO_2 + Zn^0 + Fe_2O_3$ permite obter produto cominuído de tamanho médio de partícula sub-micrométrico (a amostra 12, por exemplo, com d_{50} de 148 nm). Este comportamento está de acordo com a análise termodinâmica, que deixou evidente que para que a moagem química seja efetiva é necessário um meio de moagem redutor. Somente com este dois requisitos atendidos é possível obter o pó precursor da ferrita de manganês e zinco com fina granulometria e um pó calcinado com excelentes propriedades magnéticas.
- (e) A calcinação ao ar a 1200° C do produto referido em (c) gera uma ferrita de manganês e zinco cujas propriedades magnéticas dependem da natureza e concentração do agente. O material moído em meio alcalinado por hidróxido de

amônio concentrado a 50% apresentou granulometria mais fina, já o que foi moído com hidróxido de amônio concentrado a 100% apresentou o maior valor de magnetização de saturação.

- (f) A calcinação ao ar a 1200° C de misturas $MnO_2 + ZnO + Fe_2O_3$ (da URA/CSN) finamente cominuídas (tanto em meio neutro quanto em meio alcalino) permite obter ferrita de manganês e zinco espinélica bem cristalizada.
- (g) Dentre as amostras sintetizadas, a amostra 12 apresentou a granulometria mais fina, assim, para produção de peças sinterizadas esta seria a melhor opção. No caso de uso na forma de pó, a amostra 13, com maior magnetização de saturação, é a mais adequada

CAPÍTULO IX

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- (a) A mistura $\text{MnO}_2 + \text{Zn}^0 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída com hidróxido de amônio apresentou os melhores resultados (amostra 12), em relação a granulometria mais fina. Já a amostra 13 foi o material com maior magnetização de saturação e menor perda magnética. Assim, uma sugestão previsível é o aprofundamento do estudo da calcinação abaixo de 1200°C da mistura cominuída em meios de NaOH ou NH_4OH (variando as concentrações dos hidróxidos), usando potenciais de oxigênio diferentes (ar e atmosfera inerte).
- (b) Uma outra possibilidade é estudar a evolução da densidade e das propriedades magnéticas dos produtos obtidos em (a), com a temperatura e o tempo de sinterização, quando conformados e queimados em forma de toróides.
- (c) Repetir os estudos (a) e (b) partindo de Fe_2O_3 (da URA/CSN) pré-cominuída em mistura com pó de ferro em meio neutro e alcalino. O objetivo deste estudo será avaliar a influência do agente redutor nas propriedades do material formado.
- (d) O uso de diferentes bases, como o hidróxido de potássio ou uma base de origem orgânica podem originar trabalhos com informações valiosas, fornecendo excelentes contribuições técnicas.
- (e) A formação da ferrita de manganês e zinco via síntese hidrotérmica necessita de maiores temperatura e pressão, assim uma sugestão seria tentar simular condições hidrotérmicas durante a moagem. O hidróxido de amônio nada mais é que uma solução aquosa de amônia (NH_3), assim, ao invés de usar o hidróxido de amônio, seria usada a própria amônia em concentrações diferentes, o que certamente alteraria (aumentaria) a pressão interna no vaso.
- (f) Uma outra possibilidade de trabalho futuro é a investigação das propriedades de absorção microondas das amostras de ferrita que foram sintetizadas.
- (g) Calcinar as amostras preparadas a partir de carbonato de manganês em atmosfera inerte.
- (h) Estudar o comportamento de um material com composição $\text{Mn}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Fe}_2\text{O}_4$, que de acordo com a bibliografia consultada apresenta maior valor de magnetização de saturação na temperatura ambiente.

CAPÍTULO X

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mitsuo, S., "The Past, Present, and Future of Ferrites"; *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (2), pp. 269-280 (1999).
2. Snelling, E. C., *Soft ferrites Properties and Applications*, 2^a ed., Butterworth & Co. (Publishers) Ltd. (1988).
3. Buchanan, R. C., *Ceramic Materials for Electronics*, 1^a ed., Marcel Dekker, Inc. (1986).
4. Lucke, R., Esguerra, M., Wrba, J., "Process-Related Requirements for the Production of High-Quality Mn-Zn Ferrites", In: CFI – Ceramic Forum International, 81 (11), E32-E36, novembro (2004).
5. Lee, J. H., Martin, M., Yoo, H. I., "Self and impurity cation diffusion in manganese-zinc ferrite, $Mn_{1-x-y}Zn_xFe_{2+y}O_4$ ", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, pp. 1597-1605 (2000).
6. Maiorov, M., Blums, E., Hanson, M., Johanson, C., "High field magnetization of the colloidal Mn-Zn ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, pp. 95-97 (1999).
7. Kikukawa, N., Takemori, M., Nagano, Y., Sugawara, M., Kobayashi, S., "Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine-nitrate process", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 284, pp. 206-214 (2004).
8. Site: www.alliedfurnaces.com
9. César Cunha de Souza, *Informação Pessoal*, (2005).
10. Cabral, A. J. O., Ogasawara, T., Tavares, L. M., "Preparação de óxido de ferro submicrométrico para aplicações em cerâmicas magnéticas por moagem de alta energia" *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, 6 (1), pp. 1-7 (2001).
11. Marins, S. S., Ogasawara, T., "Síntese da ferrita de manganês e zinco: análise termodinâmica" In: Anais do 57º Congresso Anual da ABM, São Paulo, Julho de 2002.
12. Sen, D., Deb, P., Mazumder, S., Basumallick A., "Microstructural investigations of ferrite nanoparticles prepared by nonaqueous precipitation route", *Materials Research Bulletin*, 35, pp. 1243-1250 (2000).
13. Pillai, V., Shah, D. O., "Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particle using water-in-oil microemulsions", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 163, pp. 243-248 (1996).

14. Yener, D. O., Giesche, H., "Synthesis of Pure and Manganese-, Nickel-, and Zinc-doped ferrite particles in water-in-oil microemulsions", *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (9), pp. 1987-1995 (2001).
15. Dias, A., Moreira, R. L., "Chemical, mechanical and dielectric properties after sintering of hydrothermal nickel-zinc ferrites", *Materials Letters*, 39, pp. 69-76 (1999).
16. Mathur, R., Sharma, D. R., Vadera, S. R., Sharma, B. B., Kumar, N., "Room Temperature synthesis of nanocomposites of Mn-Zn ferrites in a polymer matrix", *NanoStructured Materials*, 11 (5), pp. 677-686 (1999).
17. Taketomi, S., Sorensen, C. M., Klabunde, K. J., "Preparation of yttrium-iron-garnet nanocrystals dispersed in nanosize-pore glass", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 222, pp. 54-64 (2000).
18. Ott, G., Wrba, J., Lucke, R., "Recent developments of Mn-Zn ferrites for high permeability applications", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 254, pp. 535-537 (2003).
19. Rao, S. S., Reddy A. C. S., Ravinder, D., Reddy, B. R., Reddy, D. L., "Ultrasonic investigation on mixed manganese-zinc ferrite", *Materials Letters*, 56 (3), pp. 175-177 (2002).
20. Cullity, B. D., *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company (1972).
21. Novak, M. A., "Introdução ao Magnetismo", In: *Anais da II Escola Brasileira de Magnetismo*, Rio de Janeiro, 2002.
22. Posar, D. M., *Microwave engineering*, 2ª edição, John Wiley & Sons, Inc. (1998).
23. Callister, W. D., *Materials Science and Engineering an Introduction*, 5ª edição, John Wiley & Sons, Inc. (2000).
24. Collin, R. E., *Engenharia de Microondas*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, (1979).
25. Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., *Introduction to Ceramics*, 2ª ed., Wiley – Interscience Publication (1976).
26. Globus, A., "Some physical considerations about the domain wall size theory of magnetization mechanisms", *Proceeding International Conference on Ferrite (ICF)*, *J. Phys. Suppl.*, v. C1, pp. C1-1 a C1-15, 1977.
27. Phardavi-Horvath, M., "Microwave Applications of Soft Ferrites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (215-216), pp. 171-183 (2000).
28. Teixeira, A. M. R. F., *Síntese hidrotérmica de ferritas de cobalto e zinco*. Dissertação de D.Sc, PEMM, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (1998).

29. Ravinder, D., Alivelumanga, T., "Composition Dependence of Elastic Behavior of Mixed Manganese-Zinc Ferrites", *Materials Letters*, 37, pp. 51-56 (1998).
30. Rath, C., Saru, K. K., Anand, S., Date, S. K., Mishra, N. C., Das, R. P., "Preparation and characterization of nanosize Mn-Zn ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 202, pp. 77-84 (1999).
31. Lucke R., Schlegel E., Strienitz R., "Hydrothermal preparation manganese zinc ferrites", *Journal de Physique IV 7: (C1)* pp. 63-64, Mar. 1997.
32. Rozman M, Drogenik M, "Hydrothermal Synthesis of Manganese Zinc Ferrites", *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (9), pp. 2449-2455 (1995).
33. Dias A., Buono V.T.L., "Hydrothermal synthesis and sintering of nickel and manganese-zinc ferrites", *Journal of Materials Research*, 12 (12), pp. 3278-3285, (1997).
34. Sisk, M., Kilbridge, I., Barker, A. J., "Production of Manganese Zinc Ferrites via the Hydrothermal Decomposition of Metal (III) Acetates and Citrates", *Journal of Materials Science Letters*, 14: (3), pp. 153-154 (1995).
35. Wang, J., Chong, P. F., Ng, S. C., Gan, S. M., "Microemulsion processing of manganese zinc ferrite", *Materials Letters*, 30, pp. 217-221 (1997).
36. Makovec, D., Drogenik, M., Znidarsic, A., "Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrite powders from oxides" *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (5), pp. 1113-1120 (1999).
37. Wolska, E., Wolski, W., Kaczmarek, J., "X-ray powder diffraction study on the hydrothermally obtained zinc-manganese ferrites", *EPDIC 5, PTS 1 and 2*, 278-2, 672-677 (1998).
38. Liu, C., Zou, B. S., Rondinone, A. J., Zhang J, "Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic coatings", *Journal of the American Chemical Society*, 122 (26), pp. 6263-6267 (2000).
39. Sepelak, V., Wissmann, S., Becker, K. D., "Magnetism of nanostructured mechanically activated and mechanosynthesized spinel ferrites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203, pp. 135-137 (1999).
40. Rath, C., Sahu, K. K., Kulkarni, S. D., Anand, S., Date, S. K., Das, R. P., Mishra, N. C., "Microstructure-dependent coercivity in monodispersed hematite particles", *Applied Physics Letters*, 75 (26), pp. 4171-4173 (1999).
41. Ogasawara, T., Teixeira, A. M. R. F., "Thermodynamic Analysis of the Hydrothermal Synthesis of $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ Ferrite", *Ceramic Transactions*, American Ceramic Society, Westerville, 62, pp. 75-82 (1996).

42. Chen, S. H., Chang, S. C., Lin, I. N., "The influence of grain boundary internal stress on permeability: temperature curve for Mn-Zn ferrites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 209 (1-3), pp. 193-196 (2000).
43. Rozman, M. and Drofenik, M., "Sintering of Nanosized MnZn Ferrite Powders", *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (7), 1757-1764 (1998).
44. Rozman, M., Drofenik, M., "Hydrothermal Synthesis of Manganese Zinc Ferrites", *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (9), 2449-2455 (1995).
45. Ogasawara, T., "Uma Análise Termodinâmica da Redução parcial de Minérios Oxidados de Manganês Contendo Apreciáveis Teores de Ferro", In: Anais do XI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, Vol. II, pp. 171-189, 23 a 25 de outubro de 1985, Natal-RN.
46. Silva, F. T. & Ogasawara, T., "Redução Parcial Gasosa do Minério de Manganês de Urucum Visando sua Concentração Magnética", In: Anais do XI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, Vol. I, pp. 431-440, 13 a 25 de outubro de 1985, Natal-RN.
47. Dunlap, R. A., Alghamdi, A., O'Brien, J. W., Penney, S. J., "A Mossbauer effect investigation of superparamagnetic behavior in ball milled Mn-Zn ferrites", *Journal of Alloys and Compounds*, 365 (1-2), pp. 84-88 (2004).
48. Mangalaraja R., V., Ananthakmar S., Manohar P., Gnanam F., D., Awano M., "Characterization of $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ synthesized by flash combustion technique", *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 367 (1-2), pp. 301-305 (2004).
49. Skolyszewska, B., Tokarz, W., Przybylski, K., Kakol, Z., "Preparation and magnetic properties of MgZn and MnZn ferrites", *Physica C*, 387, pp. 290-294 (2003).
50. Komarneni, S., Fregeau, E., Breval, E., Roy, R., "Hydrothermal preparation of ultrafine ferrites and their sintering", *Journal of the American Ceramic Society*, 71 (9), pp. C26-c28 (1988).
51. Wang, J., Chong, P. F., Ng, S. C., Gan, S. M., "Microemulsion processing of manganese zinc ferrite", *Materials Letters*, 30, pp. 217-221 (1997).
52. Taketomi, S., Soresen, C. M., Klabunde K. J., "Preparation of yttrium-iron-garnet nanocrystals dispersed in nanosize-pore glass", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 222, pp. 54-64 (2000).
53. Jiang, J. S., Yang, X. L., Gao, L., Guo, J. K., Jiang, J. Z., "Synthesis and characterization of nanocystalline zinc ferrite", *NanoStructured Materials*, 12, pp. 143-146 (1999).

54. Thakur A., Singh M., "Preparation and characterization of nanosize $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ ferrite by citrate precursor method ", *Ceramics International*, 29 (5), 505-511 (2003).
55. Lin, W. H., Hwang, C. S., "Characteristics of powder and sintered bodies of hydrothermally synthesized Mn-Zn ferrites", *Journal of Materials Science*, 37 (5), pp. 1067-1075 (2002).
56. Xi, G., Li, Y., Liu, Y., "Study on preparation of manganese-zinc ferrites using spent Zn-Mn batteries", *Materials Letters*, 58, pp. 1164-1167 (2004).
57. Nakamura, T., Okano, Y., "Electromagnetic properties of Mn-Zn ferrite sintered ceramic", *Journal of the American Ceramic Society*, 79 (9), pp. 7129-7133 (1996).
58. Gonchar, A., Kaynkina, S., Letyuk, L., Ryabov, "The influence of the microstructure parameters on the magnetic losses in soft magnetic ferrites for television engineering", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 215-216 pp. 224-226 (2000).
59. Jeyadevan, B., Tohji, K., Nakatsuka, K., Narayanasamy, A., "Irregular distribution of metal ions in ferrites prepared by co-precipitation technique structure analysis of Mn-Zn ferrite using EXAFS", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 217, pp. 99-105 (2000).
60. Pannaparayil, T., Marande, R., Komarneni, S., "Magnetic properties of high-density Mn-Zn ferrites", *Journal of Applied Physics*, 69 (8), pp. 5349-5351 (1991).
61. Nomura, T., Morita, A., Okutani, K., "Power Ferrite for High Frequency Use", In: Ceramic Databook, S. Saito, Editorial Advisor, Gordon and Breach Science Publishers, New York and Tokyo, 1987.
62. Lax, B., Button, K. J., *Microwave Ferrites and Ferrimagnetics*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1962.
63. German, R. M., *Fundamentals of sintering*, Ceramic databook, Technical Association of Industrial Products (Tokyo) 1987.
64. PATENTE NORTE-AMERICANA N° 4093688.
65. Johnson, M. T., Noordermeer, A., Severin, M. M. E., Meeuwissen, W. A. M., "Microstructural dependence of the complex permeability in fine grained Mn-Zn ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 116, pp. 169-176 (1992).
66. Bieńkowski, A., Szewczyk, R. "The Possibility of utilizing the high permeability magnetic materials in construction of magnetoelastic stress and force sensors", *Sensors and Actuators A*, 113, pp. 270-276 (2004).
67. Edelstein, A. S., Cammarata, R. C., *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. Institute of physics publishing (1996).

68. Fukunaga, H., Ichiki, Y, Ikezoe, H., Nakano, M., "New nanostructured magnetic material for choke coils", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 196-197, pp. 177-178 (1999).
69. Mathur, R., Sharma, D. R., Vadera, S. R., Gupta, S. R., Sharma, B. B., "Room temperature synthesis of nanocomposites of Mn-Zn ferrites in a polymer matrix", *NanoStructured Materials*, 11 (5), pp. 677-686 (1999).
70. Liu, C. S., Wu, J. M., "High-power-use Mn-Zn ferrites with monodomain structure prepared by low-temperature sintering", *Journal of Applied Physic.*, 79 (8), pp. 5432-5434 (1996).
71. Upadhyay, C, Verma, H. C., Rath, C., "Mössbauer studies of nanosize $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, 326, pp. 94-97 (2001).
72. Ravinder, D., Kumar, B. R., "Thermoelectric power studies of cerium substituted Mn-Zn ferrites", *Materials Chemistry and Physics*, 82, 321-326 (2003).
73. Neamtu, J., Toacsen, M. I., Barb, D., "Influence of small additions of Ti^{4+} ions on the properties of high permeability ferrite". In: 7th International Conference on Ferrites, 7, pp. C1-79 a C1-80 (1997).
74. Das, A. R., Anatham, V. S., Khan, D. C., "Lattice parameter variation and magnetization studies on titanium, zirconium, and tin-substituted nickel-zinc ferrite", *Journal of Applied Physic*, 57 (1), pp. 4189-4191 (1985).
75. Jain, G. C., Das, B. K., Kumari, S., "Effect of doping a Mn-Zn ferrite with GeO_2 AND SnO_2 ", *IEEE Trans. Mag.*, 16 (6), pp.1428-1433 (1980).
76. Rao, A. D. P., Ramesh, B., Rao, P. R. M., Raju, S. B., "Magnetic and microstructural properties of Sn/Nb substituted MN-Zn ferrites", *Journal of Alloys and Compounds*, 282, pp. 268-273 (1999).
77. Hirota, K., Aoyama, T, Enomoto, S., Yoshinaka, M., Yamaguchi, O., "Microstructure and magnetic and electric properties of low-temperature sintering Mn-Zn ferrites without and with addition of lithium borosilicate glass", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 205, pp. 283-289 (1999).
78. Fan, J., Sale, F. R., "The microstructures, magnetic properties and impedance analysis of Mn-Zn ferrites doped with B_2O_3 ", *Journal of the European Ceramic society*, 20, pp. 2743-2751 (2000).
79. Yamamoto, Y, Makino, A., Nikaidou, T., "Electric and magnetic properties of Ta-doped polycrystalline Mn-Zn ferrite", In: 7th International Conference on Ferrites, 7, pp. C1-121 a C1-122 (1997).
80. Yamamoto, Y, Makino, A., Nikaidou, T., "Low loss of fine grained Mn-Zn ferrite", In: 7th International Conference on Ferrites, 7, pp. C1-123 a C1-124 (1997).

81. Otobe, S., Hashimoto, T., Takei, H., Maeda, T., "Study of P influenced to Magnetic characteristics of Mn-Zn ferrites for power applications", *In: 7th International Conference on Ferrites*, 7, pp. C1-127 a C1-128 (1997).
82. Kwon, T. S., Kim, S. S., Kim, D. H., "The effect of V₂O₅ addition on the microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites", *In: 7th International Conference on Ferrites*, 7, pp. C1-231 a C1-232 (1997).
83. Amarendra, K. S., Singh, A. K., "High performance Ni-substituted Mn-Zn ferrites processed by soft chemical technique", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 281, 276-280 (2004).
84. Dias, A., Moreira, R. L., "Chemical, mechanical and dielectric properties after sintering of hydrothermal nickel-zinc ferrites", *Materials Letters*, 39, pp. 69-76 (1999).
85. Byeon, S. C., Hong, K. S., Je, H. J., "Oxygen partial pressure dependent magnetic properties of manganese-zinc ferrite polycrystals", *Materials Research Bulletin*, 32 (5), pp. 579-588 (1997).
86. Dias, A., Mohallem, N. S. D., Moreira, R. L., "Solid-state sintering of hydrothermal powders: densification and grain growth kinetics of nickel-zinc ferrites", *Materials Research Bulletin*, 33 (3), pp.1439-1446 (1998).
87. Han, Y. H., Suh, J. J., Shin, M. S., Han, S. K., "The effect of sintering conditions on the power loss characteristics of Mn-Zn ferrites for high frequency applications", *In: 7th International Conference on Ferrites*, 7, pp. C1-111 a C1-112 (1997).
88. Znidarsic, A., Feriti, I., Drofenik, M., "Effect of additions and oxygen partial pressure on the electromagnetic properties of high frequency MnZn ferrites", *In: 7th International Conference on Ferrites*, 7, pp. C1-115 a C1-116 (1997).
89. Mauczok, R., Zaspalis, V. T., "Binder burnout-material-process interaction during sintering of MnZn-ferrites", *Journal of European Ceramic Society* 20 pp. 2121-2127 (2000).
90. Ravinder, D., Reddy, A. V. R., "Electrical transport properties of zinc-substituted manganese ferrites", *Materials Letters*, 38, pp. 265-269 (1999).
91. Varina, R. A., Lia, S., Wronskia, Z., Morozovad, O., Khomenkod, T., "The effect of sequential and continuous high-energy impact mode on themechano-chemical synthesis of nanostructured complex hydride Mg₂FeH₆", *Journal of Alloys and Compounds*, 390, pp. 282–296 (2005).
92. Venugopal, T., Prasad Rao. K., Murty, B. S., "Synthesis of copper–alumina nanocomposite by reactive milling", *Materials Science and Engineering A*, 393, pp. 382–386 (2005).

93. Hernandez, J. M., Salazarb, J. V., Gonzalez, L. G., Beltranc, F. J. E., Sanchez, B. J. D. O., Saldanac M. J., "Structure and thermal stability of ball milled Ti–Al–H powders", *Journal of Alloys and Compounds*, 388, pp. 266–273 (2005).
94. Delcheva, P., Solsona P., Drencheva, B., Drencheva, N., Spassova, T., "Direct hydriding of $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$ by reactive mechanical milling in hydrogen atmosphere and influence of particle size on the dehydriding reaction", *Journal of Alloys and Compounds*, 388, pp. 98–103 (2005).
95. Mandal, K., Gutfleisch, O., Yan, A., Handstein, A., Muller K. -H., "Effect of reactive milling in hydrogen on the magnetic and magnetocaloric properties of $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$ ", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2005).
96. <http://www.totalquimica.com.br/shidroamo.htm>
97. Skolyszewska B., Tokarz, W., Przybylski, K., Kakol, Z., "Preparation and magnetic properties of MgZn and MnZn ferrites", *Physica C*, 387, 290-294 (2003).
98. Bayliss, P., More, E. M., Sabina, A., Smith, D. K., Mineral Powder Diffraction File, JCPDS, USA, 1986, conforme relatado por Uzma Ghazanfar, S.A. Siddiqi, G. Abbas, Structural analysis of the Mn-Zn ferrites using XRD technique, *Materials Science and Engineering B* xxx (2005) xxx-xxx (Article in Press).

ANEXOS

APÊNDICE A

Tabela dos coeficientes A, B, C e D da expressão da capacidade calorífica molar à pressão constante como função da temperatura, bem como de entalpias e entropias de transformação de fase.

Intervalo de Temperatura (K)	$H_{298,15K}^{\circ}$ ou $\Delta H_{\text{transform}} \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$S_{298,15K}^{\circ}$ ou $\Delta S_{\text{transform.}} \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$C_p^{\circ} = A + Bx10^{-3}T + Cx10^5T^{-2} + Dx10^{-6}T^2 \text{ (cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$			
			A	B	C	D
$\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$						
298,15-600	-288,730	38,097	29,497	15,621	-1,266	-0,184
600-692,66	0	0	29,875	14,992	-1,266	-0,184
692,66-800	0,875	1,264	31,362	13,497	-1,366	-0,184
800-980	0	0	34,308	13,497	-1,366	-0,184
980-1180	0,266	0,267	35,388	12,396	-1,366	-0,184
1180-1184	14,71	17,975	35,388	12,396	-1,366	-0,184
1184-1360	0,43	0,364	42,359	6,508	-1,366	-0,184
1360-1410	0,254	0,187	41,689	7,000	-1,366	-0,184
1410-1517	0,225	0,160	41,706	6,988	-1,366	-0,184
1517-1665	1,441	0,950	48,705	6,000	-1,366	-0,184
1665-1809	0,400	0,240	47,479	6,736	-1,366	-0,184
1809-1332	6,600	3,648	54,592	2,804	-1,366	-0,184

APÊNDICE B

Tabelas de cálculo dos coeficientes A, B, C e D de $c_p = f(T)$ em cada um dos intervalos de temperatura de interesse.



$$C_p^\circ = A + B \cdot 10^{-3} T + C \times 10^5 T^{-2} + D \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

$$C_p^\circ = \Delta C_{p_f}^\circ + \sum n_i C_{p_i}^\circ$$

INTERVALO: 298,15 – 600 K

$n_i C_{p_i}^\circ$	$n_i a_i$	$n_i b_i$	$n_i c_i$	$n_i d_i$
0,5 $C_{p_{\text{Mn}}}^\circ$	2,479	2,238	0	0
0,5 $C_{p_{\text{Zn}}}^\circ$	2,478	1,495	0,100	0
2 $C_{p_{\text{Fe}}}^\circ$	7,148	9,884	0	0
2 $C_{p_{\text{O}_2(\text{g})}}^\circ$	14,824	2,004	-1,366	-0,184
$\sum n_i C_{p_i}^\circ$	26,929	15,621	-1,266	-0,184
$\Delta C_{p_f}^\circ$	2,568			
$C_{p_{\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4}}^\circ$	29,497	15,621	-1,266	-0,184

INTERVALO: 600 - 692,66 K

$n_i C_{p_i}^\circ$	$n_i a_i$	$n_i b_i$	$n_i c_i$	$n_i d_i$
0,5 $C_{p_{\text{Mn}}}^\circ$	2,869	1,609	0	0
0,5 $C_{p_{\text{Zn}}}^\circ$	2,478	1,495	0,100	0
2 $C_{p_{\text{Fe}}}^\circ$	7,148	9,884	0	0
2 $C_{p_{\text{O}_2(\text{g})}}^\circ$	14,824	2,004	-1,366	-0,184
$\sum n_i C_{p_i}^\circ$	27,319	14,992	-1,266	-0,184
$\Delta C_{p_f}^\circ$	2,556			
$C_{p_{\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4}}^\circ$	29,875	14,992	-1,266	-0,184

INTERVALO: 692,66 – 800 K

$n_i C_p^{\circ}_i$	$n_i a_i$	$n_i b_i$	$n_i c_i$	$n_i d_i$
0,5 $C_p^{\circ}_{Mn}$	2,869	1,609	0	0
0,5 $C_p^{\circ}_{Zn}$	3,750	0	0	0
2 $C_p^{\circ}_{Fe}$	7,148	9,884	0	0
2 $C_p^{\circ}_{O_2(g)}$	14,824	2,004	-1,366	-0,184
$\Sigma n_i C_p^{\circ}_i$	28,591	13,497	-1,366	-0,184
$\Delta C_p^{\circ}_f$	2,771			
$C_p^{\circ}_{Mn0,5Zn0,5Fe2O4}$	31,362	13,497	-1,366	-0,184

INTERVALO: 800 – 980 K

$n_i C_p^{\circ}_i$	$n_i a_i$	$n_i b_i$	$n_i c_i$	$n_i d_i$
0,5 $C_p^{\circ}_{Mn}$	2,869	1,609	0	0
0,5 $C_p^{\circ}_{Zn}$	3,750	0	0	0
2 $C_p^{\circ}_{Fe}$	12,638	9,884	0	0
2 $C_p^{\circ}_{O_2(g)}$	14,824	2,004	-1,366	-0,184
$\Sigma n_i C_p^{\circ}_i$	34,081	13,497	-1,366	-0,184
$\Delta C_p^{\circ}_f$	0,227			
$C_p^{\circ}_{Mn0,5Zn0,5Fe2O4}$	34,308	13,497	-1,366	-0,184

INTERVALO: 980 – 1180 K

$n_i C_p^{\circ}_i$	$n_i a_i$	$n_i b_i$	$n_i c_i$	$n_i d_i$
0,5 $C_p^{\circ}_{Mn}$	3,996	0,508	0	0
0,5 $C_p^{\circ}_{Zn}$	3,750	0	0	0
2 $C_p^{\circ}_{Fe}$	12,638	9,884	0	0
2 $C_p^{\circ}_{O_2(g)}$	14,824	2,004	-1,366	-0,184
$\Sigma n_i C_p^{\circ}_i$	35,208	12,396	-1,366	-0,184
$\Delta C_p^{\circ}_f$	0,180			
$C_p^{\circ}_{Mn0,5Zn0,5Fe2O4}$	35,388	12,396	-1,366	-0,184

INTERVALO: 1180 – 1184 K

$n_i C p_i^o$	$n_i a_i$	$n_i b_i$	$n_i c_i$	$n_i d_i$
0,5 $C p_{Mn}^o$	3,996	0,508	0	0
0,5 $C p_{Zn}^o$	2,484	0	0	0
2 $C p_{Fe}^o$	12,638	9,884	0	0
2 $C p_{O_2(g)}^o$	14,824	2,004	-1,366	-0,184
$\Sigma n_i C p_i^o$	33,942	12,396	-1,366	-0,184
$\Delta C p_f^o$	1,446			
$C p_{Mn0,5Zn0,5Fe2O4}^o$	35,388	12,396	-1,366	-0,184

INTERVALO: 1184 – 1360 K

$n_i C p_i^o$	$n_i a_i$	$n_i b_i$	$n_i c_i$	$n_i d_i$
0,5 $C p_{Mn}^o$	3,996	0,508	0	0
0,5 $C p_{Zn}^o$	2,484	0	0	0
2 $C p_{Fe}^o$	11,466	3,996	0	0
2 $C p_{O_2(g)}^o$	14,824	2,004	-1,366	-0,184
$\Sigma n_i C p_i^o$	32,770	6,508	-1,366	-0,184
$\Delta C p_f^o$	9,589	0		
$C p_{Mn0,5Zn0,5Fe2O4}^o$	42,359	6,508	-1,366	-0,184

INTERVALO: 1360 – 1410 K

$n_i C p_i^o$	$n_i a_i$	$n_i b_i$	$n_i c_i$	$n_i d_i$
0,5 $C p_{Mn}^o$	3,790	1,000	0	0
0,5 $C p_{Zn}^o$	2,484	0	0	0
2 $C p_{Fe}^o$	11,466	3,996	0	0
2 $C p_{O_2(g)}^o$	14,824	2,004	-1,366	-0,184
$\Sigma n_i C p_i^o$	32,564	7,000	-1,366	-0,184
$\Delta C p_f^o$	9,125			
$C p_{Mn0,5Zn0,5Fe2O4}^o$	41,689	7,000	-1,366	-0,184

INTERVALO: 1410-1517 K

$n_i C_p^{\circ}_i$	$n_i a_i$	$n_i b_i$	$n_i c_i$	$n_i d_i$
0,5 $C_p^{\circ}_{Mn}$	4,013	0,988	0	0
0,5 $C_p^{\circ}_{Zn}$	2,484	0	0	0
2 $C_p^{\circ}_{Fe}$	11,466	3,996	0	0
2 $C_p^{\circ}_{O_2(g)}$	14,824	2,004	-1,366	-0,184
$\Sigma n_i C_p^{\circ}_i$	32,787	6,988	-1,366	-0,184
$\Delta C_p^{\circ}_f$	8,919			
$C_p^{\circ}_{Mn0,5Zn0,5Fe2O4}$	41,706	6,988	-1,366	-0,184

INTERVALO: 1517 – 1665 K

$n_i C_p^{\circ}_i$	$n_i a_i$	$n_i b_i$	$n_i c_i$	$n_i d_i$
0,5 $C_p^{\circ}_{Mn}$	11,000	0	0	0
0,5 $C_p^{\circ}_{Zn}$	2,484	0	0	0
2 $C_p^{\circ}_{Fe}$	11,466	3,996	0	0
2 $C_p^{\circ}_{O_2(g)}$	14,824	2,004	-1,366	-0,184
$\Sigma n_i C_p^{\circ}_i$	39,774	6,000	-1,366	-0,184
$\Delta C_p^{\circ}_f$	8,931			
$C_p^{\circ}_{Mn0,5Zn0,5Fe2O4}$	48,705	6,000	-1,366	-0,184

INTERVALO: 1665 – 1809 K

$n_i C_p^{\circ}_i$	$n_i a_i$	$n_i b_i$	$n_i c_i$	$n_i d_i$
0,5 $C_p^{\circ}_{Mn}$	11,000	0	0	0
0,5 $C_p^{\circ}_{Zn}$	2,484	0	0	0
2 $C_p^{\circ}_{Fe}$	11,778	4,732	0	0
2 $C_p^{\circ}_{O_2(g)}$	14,824	2,004	-1,366	-0,184
$\Sigma n_i C_p^{\circ}_i$	40,086	6,736	-1,366	-0,184
$\Delta C_p^{\circ}_f$	7,393			
$C_p^{\circ}_{Mn0,5Zn0,5Fe2O4}$	47,479	6,736	-1,366	-0,184

INTERVALO: 1809 – 2332 K

$n_i C_p^{\circ}_i$	$n_i a_i$	$n_i b_i$	$n_i c_i$	$n_i d_i$
0,5 $C_p^{\circ}_{Mn}$	11,000	0	0	0
0,5 $C_p^{\circ}_{Zn}$	2,484	0	0	0
2 $C_p^{\circ}_{Fe}$	19,540	0,800	0	0
2 $C_p^{\circ}_{O_2(g)}$	14,824	2,004	-1,366	-0,184
$\Sigma n_i C_p^{\circ}_i$	47,848	2,804	-1,366	-0,184
$\Delta C_p^{\circ}_f$	6,744			
$C_p^{\circ}_{Mn0,5Zn0,5Fe2O4}$	54,592	2,804	-1,366	-0,184

APÊNDICE C

Listagem dos cálculos de Δc_p de transformação de fase, ΔH de transformação de fase e ΔS de transformação de fase foram determinados e considerados.



Se solução ideal, então:

$\Delta H_{\text{or}} = 0$, isto é:

$$\Delta H_{\text{f},\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4}^{\circ} = 0,5 \Delta H_{\text{f},\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} + 0,5 \Delta H_{\text{f},\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ}$$

• **a 298,15K, com os dados de HSC 4.1, tem-se: (Knacke 91)**

$$\Delta H_{\text{f},\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4}^{\circ} = 0,5 (-293700) + 0,5 (-281800) = -287750 \text{ cal. mol}^{-1}$$

Se solução ideal, então:

$$\Delta S_{\text{R}}^{\circ} = -1,987 [0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5] = -1,987 (-0,693147) = 1,377283 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

mas,

$$\Delta S_{\text{R}}^{\circ} = S_{\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4}^{\circ} - 0,5 S_{\text{MnFe}_2\text{O}_4}^{\circ} - 0,5 S_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}^{\circ}$$

$$S_{\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4}^{\circ} = 1,377283 + 0,5 (36,800) + 0,5 (36,640) = 38,097287 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Cp_{298,15\text{K}}^{\circ} = 0,5 CCE_{\text{Mn}} + 0,5 CCE_{\text{Zn}} + 2 CCE_{\text{Fe}} + 4 CCE_{\text{O}}$$

$$Cp_{298,15\text{K}}^{\circ} = 0,5 (6,2) + 0,5 (6,2) + 2 (6,2) + 4 (4,0) = 34,6 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



Se solução ideal, então:

$\Delta H_{\text{or}} = 0$, isto é:

$$\Delta H_{\text{f},\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4}^{\circ} = 0,5 \Delta H_{\text{f},\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} + 0,5 \Delta H_{\text{f},\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ}$$

• **a 298,15K, com os dados de HSC 4.1, tem-se: (Barin 93)**

$$\Delta H_{\text{f},\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4}^{\circ} = 0,5 (-293100) + 0,5 (-281800) = -287450 \text{ cal. mol}^{-1}$$

Se solução ideal, então:

$$\Delta S_{\text{R}}^{\circ} = -1,987 [0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5] = -1,987 (-0,693147) = 1,377283 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

mas,

$$\Delta S_{\text{R}}^{\circ} = S_{\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4}^{\circ} - 0,5 S_{\text{MnFe}_2\text{O}_4}^{\circ} - 0,5 S_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}^{\circ}$$

$$S_{\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4}^{\circ} = 1,377283 + 0,5 (36,800) + 0,5 (36,640) = 38,097287 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Cp_{298,15\text{K}}^{\circ} = 0,5 CCE_{\text{Mn}} + 0,5 CCE_{\text{Zn}} + 2 CCE_{\text{Fe}} + 4 CCE_{\text{O}}$$

$$Cp_{298,15K}^{\circ} = 0,5 (6,2) + 0,5 (6,2) + 2 (6,2) + 4 (4,0) = \mathbf{34,6 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$



$$\Delta Cp_f^{\circ} = Cp_{\text{Mn}_0,5\text{Zn}_0,5\text{Fe}_2\text{O}_4}^{\circ} - 0,5 Cp_{\text{Mn}}^{\circ} - 0,5 Cp_{\text{Zn}}^{\circ} - 2 Cp_{\text{Fe}}^{\circ} - 2 Cp_{\text{O}_2}^{\circ}$$

a 298,15K, tem-se:

$$\Delta Cp_f^{\circ} = 34,6 - 0,5 (6,293) - 0,5 (6,071) - 2 (5,991) - 2 (6,934) = \mathbf{2,568 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

T_t = 600 K

$$\Delta Cp_f^{\circ} (\text{após}) = \Delta Cp_f^{\circ} (\text{antes}) - 0,5 \Delta Cp_{t(\text{Mn},T_t)}^{\circ} = 2,568 - 0,5 (0,246) = \mathbf{2,557 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

$$Cp_{\text{Mn}}^{\circ} (\text{antes}) = \mathbf{7,6436 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

$$Cp_{\text{Mn}}^{\circ} (\text{após}) = \mathbf{7,6682 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

$$\Delta Cp_t^{\circ}(\text{Mn}) = \mathbf{0,0246 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

$$\Delta H_t^{\circ}(\text{Mn}) = 0 \Rightarrow \Delta H_t^{\circ}(\text{produto}) = \mathbf{0}$$

$$\Delta S_t^{\circ}(\text{Mn}) = 0 \Rightarrow \Delta S_t^{\circ}(\text{produto}) = \mathbf{0}$$

$$T_t = 692,66 \text{ K}$$

$$\Delta Cp_f^{\circ} (\text{após}) = \Delta Cp_f^{\circ} (\text{antes}) - 0,5 \Delta Cp_{t(\text{Zn},T_t)}^{\circ} = \\ 2,557 - 0,5 (0,4314693) = \mathbf{2,7714 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

$$Cp_{\text{Zn}}^{\circ} (\text{antes}) = \mathbf{7,0685 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

$$Cp_{\text{Zn}}^{\circ} (\text{após}) = \mathbf{7,500 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

$$\Delta Cp_t^{\circ}(\text{Zn}) = \mathbf{0,4314693 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

$$\Delta H_t^{\circ}(\text{Zn}) = 1,750 \text{ Kcal.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta H_t^{\circ}(\text{produto}) = 0,5 (1,750) = \mathbf{0,875 \text{ Kcal.mol}^{-1}}$$

$$\Delta S_t^{\circ}(\text{Zn}) = 2,527 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1} \Rightarrow \Delta S_t^{\circ}(\text{produto}) = 0,5 (2,527) = \mathbf{1,2635 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

T_t = 800 K

$$\Delta Cp_f^{\circ} (\text{após}) = \Delta Cp_f^{\circ} (\text{antes}) - 0,5 \Delta Cp_{t(\text{Fe},T_t)}^{\circ} \\ = 2,7714 - 0,5 (1,271998) = \mathbf{0,227404 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

$$Cp_{\text{Fe}}^{\circ} (\text{antes}) = \mathbf{9,0006125 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

$$Cp_{\text{Fe}}^{\circ} (\text{após}) = \mathbf{10,2726 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

$$\Delta Cp_t^{\circ}(\text{Fe}) = \mathbf{1,271998 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}}$$

$$\Delta H_t^{\circ}(\text{Fe}) = 0 \Rightarrow \Delta H_t^{\circ}(\text{produto}) = \mathbf{0}$$

$$\Delta S_t^{\circ}(\text{Fe}) = 0 \Rightarrow \Delta S_t^{\circ}(\text{produto}) = \mathbf{0}$$

T_t = 980 K

$$\Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{após}) = \Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{antes}) - 0,5 \Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Mn,Ti})$$

$$= 0,227404 - 0,5 (0,09504) = \mathbf{0,479884 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$C_{p_{\text{Mn}}}^{\circ} (\text{após}) = \mathbf{8,9857 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$C_{p_{\text{Mn}}}^{\circ} (\text{antes}) = \mathbf{8,89066 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$\Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Mn}) = \mathbf{0,09504 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$\Delta H_t^{\circ}(\text{Mn}) = 0,532 \text{ Kcal.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta H_t^{\circ}(\text{produto}) = 0,5 (0,532) = \mathbf{0,266 \text{ Kcal.mol}^{-1}}$$

$$\Delta S_t^{\circ}(\text{Mn}) = 0,543 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \Rightarrow \Delta S_t^{\circ}(\text{produto}) = 0,5 (0,543) = \mathbf{0,267 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$\mathbf{T_t = 1180 \text{ K}}$$

$$\Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{após}) = \Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{antes}) - 0,5 \Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Zn,Ti}) =$$

$$0,179884 - 0,5 (-2,532) = \mathbf{1,445884 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$C_{p_{\text{Zn}}}^{\circ} (\text{antes}) = \mathbf{7,500 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$C_{p_{\text{Zn}}}^{\circ} (\text{após}) = \mathbf{4,968 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$\Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Zn}) = \mathbf{-2,532 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$\Delta H_t^{\circ}(\text{Zn}) = 31,170 - 1,750 = 29,42 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta H_t^{\circ}(\text{produto}) = 0,5 (29,42) = \mathbf{14,71 \text{ Kcal.mol}^{-1}}$$

$$\Delta S_t^{\circ}(\text{Zn}) = 38,476 - 2,527 = 35,949 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S_t^{\circ}(\text{produto}) = 0,5 (35,949) = \mathbf{17,9745 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$\mathbf{T_t = 1184 \text{ K}}$$

$$\Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{após}) = \Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{antes}) - 0,5 \Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Fe,Ti})$$

$$= 1,445884 - 0,5 (-4,071696) = \mathbf{9,589276 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$C_{p_{\text{Fe}}}^{\circ} (\text{antes}) = \mathbf{12,170328 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$C_{p_{\text{Fe}}}^{\circ} (\text{após}) = \mathbf{8,098632 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$\Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Fe}) = \mathbf{-4,071696 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$\Delta H_t^{\circ}(\text{Fe}) = 0,215 \text{ Kcal.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta H_t^{\circ}(\text{produto}) = 2 (0,215) = \mathbf{0,43 \text{ Kcal.mol}^{-1}}$$

$$\Delta S_t^{\circ}(\text{Fe}) = 0,182 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \Rightarrow \Delta S_t^{\circ}(\text{produto}) = 2 (0,182) = \mathbf{0,364 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$\mathbf{T_t = 1360 \text{ K}}$$

$$\Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{após}) = \Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{antes}) - 0,5 \Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Mn,Ti})$$

$$= 9,589276 - 0,5 (0,92886) = \mathbf{9,124846 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$C_{p_{\text{Mn}}}^{\circ} (\text{após}) = \mathbf{10,3 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$C_{p_{\text{Mn}}}^{\circ} (\text{antes}) = \mathbf{9,37114 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$\Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Mn}) = \mathbf{0,92886 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$\Delta H_t^{\circ}(\text{Mn}) = 0,507 \text{ Kcal.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta H_t^{\circ}(\text{produto}) = 0,5 (0,507) = \mathbf{0,2535 \text{ Kcal.mol}^{-1}}$$

$$\Delta S_t^{\circ}(\text{Mn}) = 0,373 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \Rightarrow \Delta S_t^{\circ}(\text{produto}) = 0,5 (0,373) = \mathbf{0,1865 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$\mathbf{T_t = 1410 \text{ K}}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{após}) &= \Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{antes}) - 0,5 \Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Mn}, T_t) \\ &= 9,124846 - 0,5 (0,41075) = \mathbf{8,919471 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}} \end{aligned}$$

$$C_{p_{\text{Mn}}}^{\circ} (\text{após}) = \mathbf{10,81075 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$C_{p_{\text{Mn}}}^{\circ} (\text{antes}) = \mathbf{10,40 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$\Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Mn}) = \mathbf{0,41075 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$\Delta H_t^{\circ}(\text{Mn}) = 0,449 \text{ Kcal.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta H_t^{\circ}(\text{produto}) = 0,5 (0,449) = \mathbf{0,2245 \text{ Kcal.mol}^{-1}}$$

$$\Delta S_t^{\circ}(\text{Mn}) = 0,319 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \Rightarrow \Delta S_t^{\circ}(\text{produto}) = 0,5 (0,319) = \mathbf{0,1595 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$\mathbf{T_t = 1517 \text{ K}}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{após}) &= \Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{antes}) - 0,5 \Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Mn}, T_t) \\ &= 8,919471 - 0,5 (-0,022075) = \mathbf{8,9305085 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}} \end{aligned}$$

$$C_{p_{\text{Mn}}}^{\circ} (\text{após}) = \mathbf{11,0 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$C_{p_{\text{Mn}}}^{\circ} (\text{antes}) = \mathbf{11,022075 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$\Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Mn}) = \mathbf{-0,022075 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$\Delta H_t^{\circ}(\text{Mn}) = 2,882 \text{ Kcal.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta H_t^{\circ}(\text{produto}) = 0,5 (2,882) = \mathbf{1,441 \text{ Kcal.mol}^{-1}}$$

$$\Delta S_t^{\circ}(\text{Mn}) = 1,900 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \Rightarrow \Delta S_t^{\circ}(\text{produto}) = 0,5 (1,900) = \mathbf{0,95 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$\mathbf{T_t = 1665 \text{ K}}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{após}) &= \Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{antes}) - 0,5 \Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Fe}, T_t) \\ &= 8,9305085 - 0,5 (0,76872) = \mathbf{7,393065 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}} \end{aligned}$$

$$C_{p_{\text{Fe}}}^{\circ} (\text{antes}) = \mathbf{9,05967 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$C_{p_{\text{Fe}}}^{\circ} (\text{após}) = \mathbf{9,82839 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$\Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Fe}) = \mathbf{9,05967 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$\Delta H_t^{\circ}(\text{Fe}) = 0,200 \text{ Kcal.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta H_t^{\circ}(\text{produto}) = 2 (0,200) = \mathbf{0,400 \text{ Kcal.mol}^{-1}}$$

$$\Delta S_t^{\circ}(\text{Fe}) = 0,120 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \Rightarrow \Delta S_t^{\circ}(\text{produto}) = 2 (0,120) = \mathbf{0,24 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$\mathbf{T_t = 1809 \text{ K}}$$

$$\Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{após}) = \Delta C_{p_f}^{\circ} (\text{antes}) - 0,5 \Delta C_{p_t}^{\circ}(\text{Fe}, T_t)$$

$$= 7,3930685 - 0,5 (0,324506) = \mathbf{6,744056 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

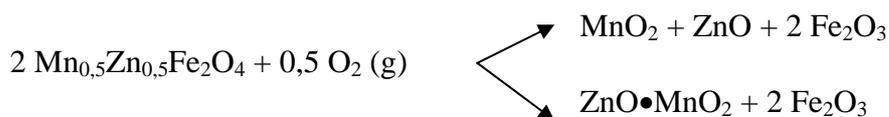
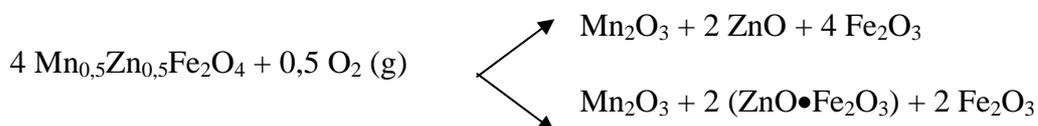
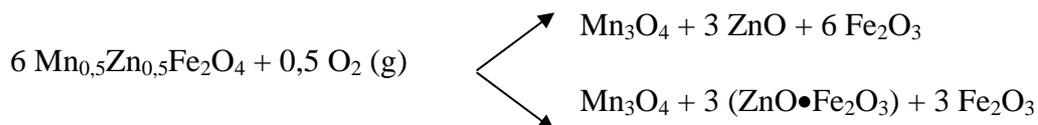
$$Cp^{\circ}_{\text{Fe}} (\text{antes}) = \mathbf{10,169094 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$Cp^{\circ}_{\text{Fe}} (\text{após}) = \mathbf{10,4936 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$\Delta Cp^{\circ}_t(\text{Fe}) = \mathbf{0,324506 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

$$\Delta H^{\circ}_t(\text{Fe}) = 3,300 \text{ Kcal.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta H^{\circ}_t(\text{produto}) = 2 (3,300) = \mathbf{6,6 \text{ Kcal.mol}^{-1}}$$

$$\Delta S^{\circ}_t(\text{Fe}) = 1,824 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \Rightarrow \Delta S^{\circ}_t(\text{produto}) = 2 (1,824) = \mathbf{3,648 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$



APÊNDICE D

Diagramas Eh-pH e pFe-pH do sistema Mn-Zn-Fe-H₂O a 25, 100, 200 e 300°C para o caso de Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ como sendo uma solução ideal de MnFe₂O₄ e ZnFe₂O₄ a 25°C.

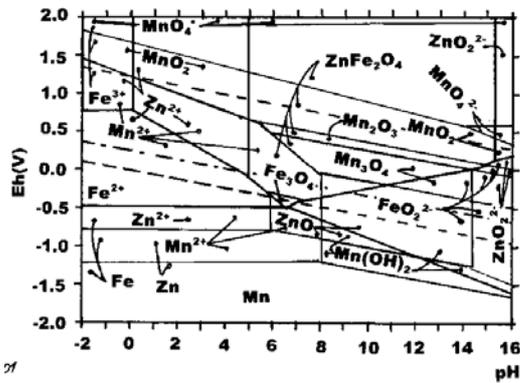


Figura 154: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 25°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ $a_{Fe} = 1$ M em solução aquosa, supondo que Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ é uma solução ideal de MnFe₂O₄ e ZnFe₂O₄.

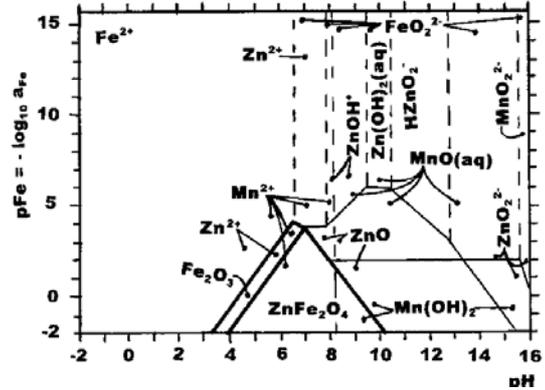


Figura 155: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 25°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ $a_{Fe} = 0,0591563$ e Eh = 0,25 - 0,0591563 pH, supondo Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ como sendo uma solução ideal de MnFe₂O₄ e ZnFe₂O₄.

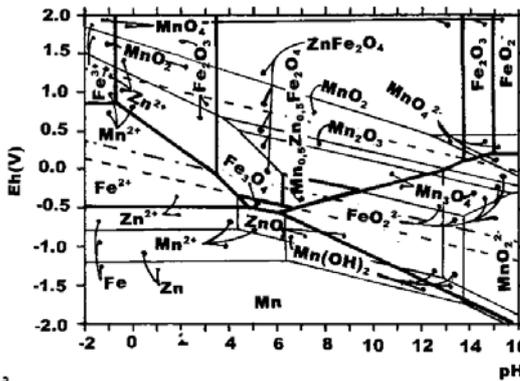


Figura 156: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 100°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ $a_{Fe} = 1$ molar de ferro em solução aquosa, supondo Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ como sendo uma solução ideal de MnFe₂O₄ e ZnFe₂O₄.

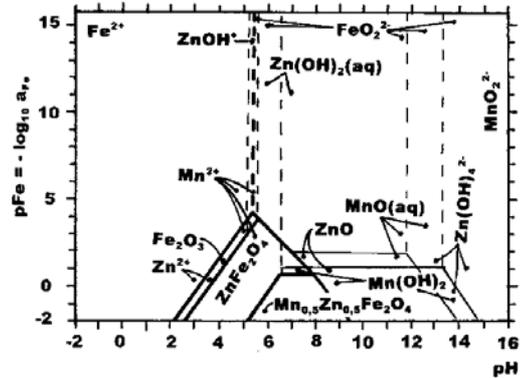


Figura 157: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 100°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ $a_{Fe} = 0,2273 - 0,074078$ pH, supondo Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ como sendo uma solução ideal de MnFe₂O₄ e ZnFe₂O₄.

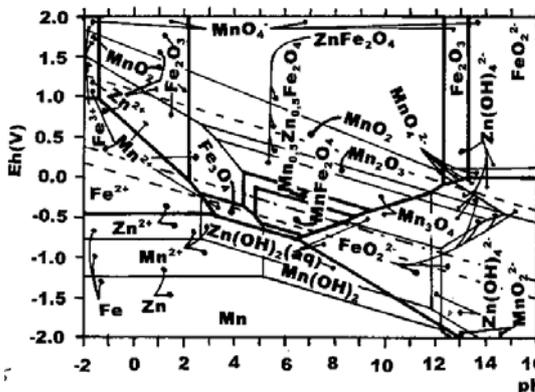


Figura 158: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 200°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ $a_{Fe} = 1$ molar de ferro em solução aquosa, supondo Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ como sendo uma solução ideal de MnFe₂O₄ e ZnFe₂O₄.

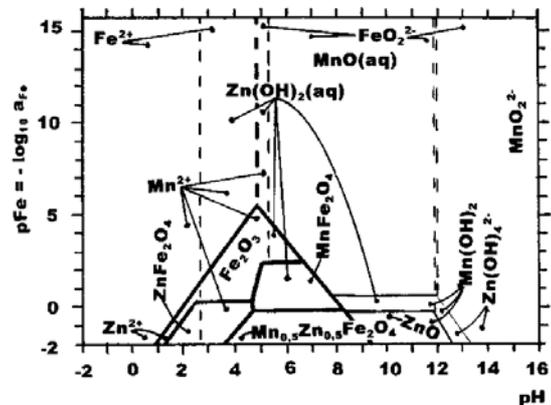


Figura 159: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 200°C para $a_{Mn} = a_{Zn} = 0,25$ $a_{Fe} = 0,18182 - 0,0938918$ pH, supondo Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ como sendo uma solução ideal de MnFe₂O₄ e ZnFe₂O₄.

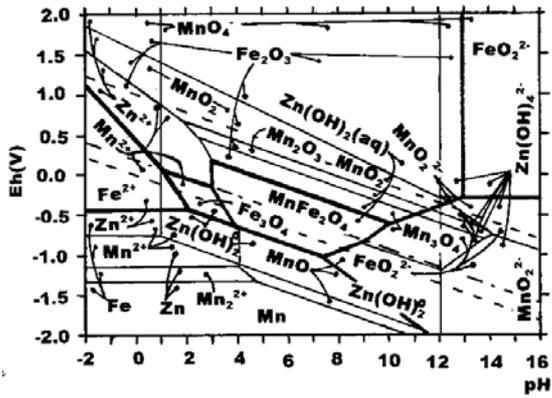


Figura 160: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 300°C para $a_{\text{Mn}} = a_{\text{Zn}} = 0,25 a_{\text{Fe}}$ e atividade 1 molar de ferro em solução aquosa, supondo $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como sendo uma solução ideal de MnFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 .

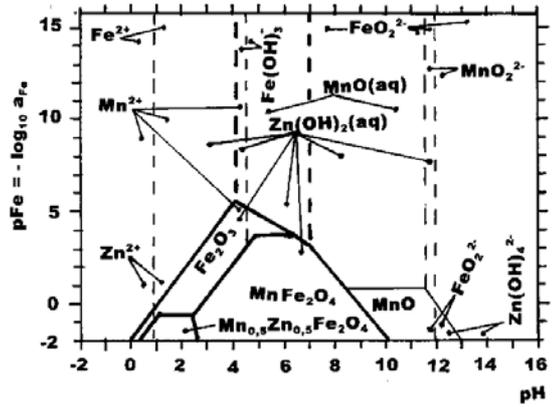


Figura 161: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 300°C para $a_{\text{Mn}} = a_{\text{Zn}} = 0,25 a_{\text{Fe}}$ e $\text{Eh} = 0,18182 - 0,1137358 \text{ pH}$, supondo $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como sendo uma solução ideal de MnFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 .

APÊNDICE E

Diagramas Eh-pH e pFe-pH do sistema Mn-Zn-Fe-H₂O a 25, 100, 200 e 300°C, considerando o Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ uma solução regular de MnFe₂O₄ e ZnFe₂O₄ a 25°C, com $\Delta H_{\text{excesso}} = -2400 \text{ cal.mol}^{-1}$.

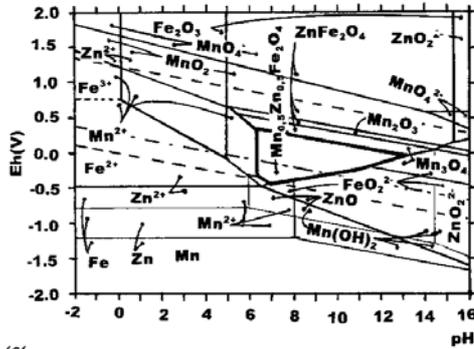


Figura 162: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 25°C para $a_{\text{Mn}} = a_{\text{Zn}} = 0,25$ a_{Fe} e $a_{\text{Fe}} = 1$ M, supondo Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ como uma solução regular de MnFe₂O₄ e ZnFe₂O₄, com $\Delta H_{\text{excesso}} = -2400 \text{ cal.mol}^{-1}$ a 25°C.

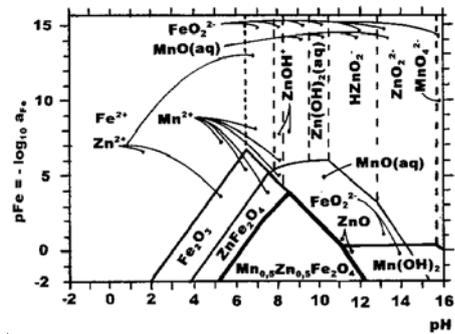


Figura 163: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 25°C para $a_{\text{Mn}} = a_{\text{Zn}} = 0,25$ a_{Fe} e $E_h = 0,25 - 0,0591563$ pH, supondo Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ como sendo uma solução regular de MnFe₂O₄ e ZnFe₂O₄, com $\Delta H_{\text{excesso}} = -2400 \text{ cal.mol}^{-1}$ a 25°C.

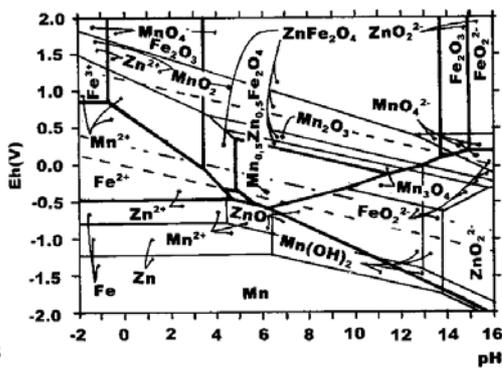


Figura 164: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 100°C para $a_{\text{Mn}} = a_{\text{Zn}} = 0,25$ a_{Fe} e $a_{\text{Fe}} = 1$ M em solução aquosa, supondo Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ como sendo uma solução regular de MnFe₂O₄ e ZnFe₂O₄, com $\Delta H_{\text{excesso}} = -2400 \text{ cal.mol}^{-1}$ a 25°C.

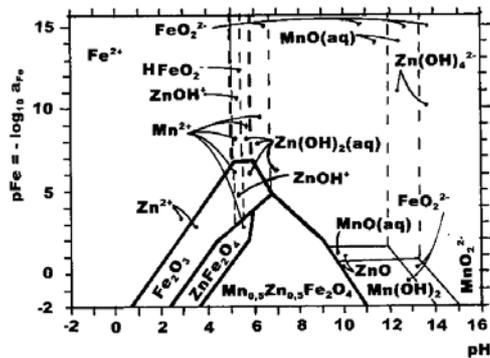


Figura 165: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 100°C para $a_{\text{Mn}} = a_{\text{Zn}} = 0,25$ a_{Fe} e $E_h = 0,25 - 0,074078$ pH, supondo Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ como sendo uma solução regular de MnFe₂O₄ e ZnFe₂O₄, com $\Delta H_{\text{excesso}} = -2400 \text{ cal.mol}^{-1}$ a 25°C.

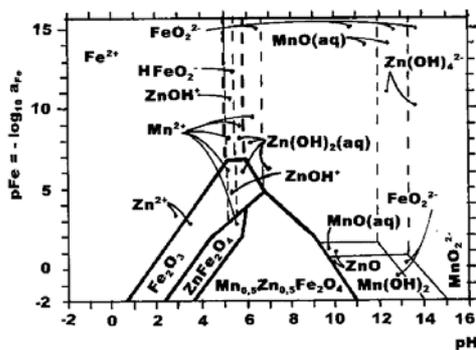


Figura 166: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 200°C para $a_{\text{Mn}} = a_{\text{Zn}} = 0,25$ a_{Fe} e $a_{\text{Fe}} = 1$ M em solução aquosa, supondo Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ como sendo uma solução regular de MnFe₂O₄ e ZnFe₂O₄, com $\Delta H_{\text{excesso}} = -2400 \text{ cal.mol}^{-1}$ a 25°C.

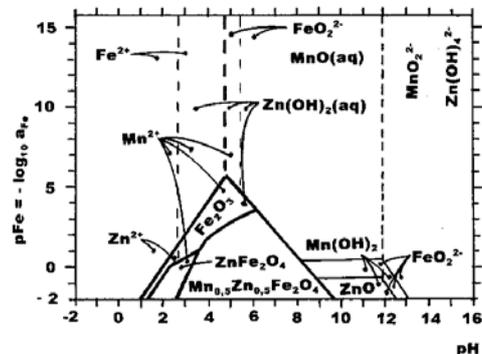


Figura 167: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 200°C para $a_{\text{Mn}} = a_{\text{Zn}} = 0,25$ a_{Fe} e $E_h = 0,2272727 - 0,0938918$ pH, supondo Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ como sendo uma solução regular de MnFe₂O₄ e ZnFe₂O₄, com $\Delta H_{\text{excesso}} = -2400 \text{ cal.mol}^{-1}$ a 25°C.

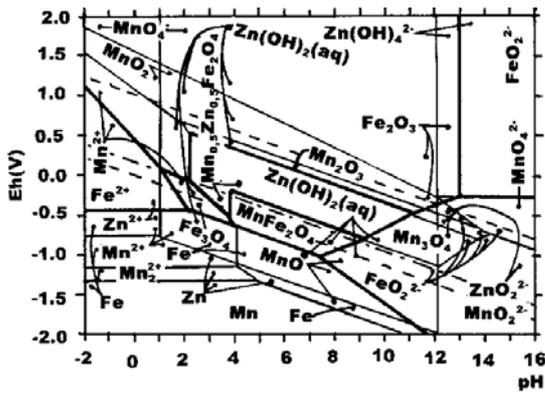


Figura 168: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 300°C para $a_{\text{Mn}} = a_{\text{Zn}} = 0,25$, $a_{\text{Fe}} = 1\text{M}$ de ferro em solução aquosa, supondo $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como sendo uma solução regular de MnFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 , com $\Delta H_{\text{excesso}} = -2400 \text{ cal.mol}^{-1}$ a 25°C.

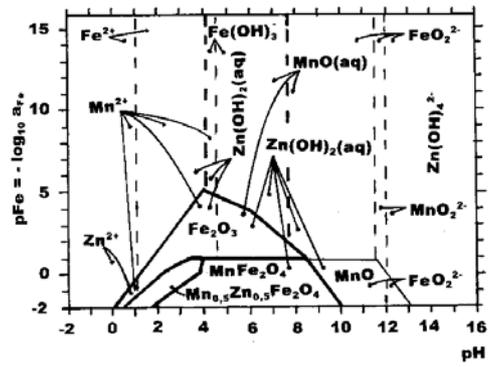


Figura 169: Diagrama pFe-pH do sistema Mn-Zn-H₂O a 300°C para $a_{\text{Mn}} = a_{\text{Zn}} = 0,25$, $a_{\text{Fe}} = 1\text{M}$ e $\text{Eh} = 0,181818 - 0,1137358\text{pH}$, supondo que $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ é uma solução regular de MnFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 , com $\Delta H_{\text{excesso}} = -2400 \text{ cal.mol}^{-1}$ a 25°C

APÊNDICE F:

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA MOAGEM ALCALINA DE ÓXIDOS PARA A SÍNTESE DE FERRITA DE MANGANÊS E ZINCO

1. INTRODUÇÃO

Sabe-se que a temperatura de formação da ferrita de manganês e zinco, tipo $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, é diminuída substancialmente quando se parte de uma mistura de óxidos de ferro, zinco e manganês consistindo de partículas nanométricas, devendo ser ZnO, Fe_2O_3 e MnO as fases destes óxidos componentes, já que desejada ferrita é equivalente a $0,5MnO \cdot 0,5ZnO \cdot Fe_2O_3$. O presente trabalho trata da análise termodinâmica da moagem alcalina dos referidos óxidos de ferro, zinco e manganês, individualmente, bem como sua mistura final por moagem alcalina, antes da calcinação ou, alternativamente, do tratamento hidrotérmico, para a formação da mesma ferrita de manganês e zinco.

2. DADOS TERMODINÂMICOS

Os necessários dados termodinâmicos foram encontrados na Base de Dados do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1, da Outokumpu Oy, em sua forma licenciada ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

3. CÁLCULO E CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS

A Seção Potencial-pH do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1 foi utilizada para calcular os diagramas Eh-pH dos sistemas Fe-Na-Água, Mn-Na-Água e Zn-Na-Água, a 25 e 80° C para as necessárias diferentes atividades de Si, Fe, Mn e Zn em solução aquosa. A partir de cada diagrama Eh-pH, pares de valores (atividade, pH) correspondentes ao limites de predominância entre suas espécies dominantes foram extraídos e usados no cálculo dos diagramas pi-pH, onde $pi = -\log_{10} a_i$ (onde $i = Fe, Mn$ ou Zn).

4. APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS DIAGRAMAS

As Figuras 170 a 175 mostram que o emprego de uma solução de NaOH com pH igual a 14 e potencial de oxigênio equivalente a $Eh = 0,5 - 0,0591653$ pH a 25°C, ou $Eh = 0,5 - 0,0700796$ pH a 80° C, permite colocar toda a hematita em solução aquosa, na forma de FeO_2^{2-} , isto é, o alcance um estado de "cominuição química extrema", com "partículas" de dimensões iônicas ou nanométricas mínimas. As Figuras 55 e 58 mostram que o subsequente abaixamento do pH até a faixa de 8 a 10, em qualquer uma das 2 temperaturas consideradas, reconduzirá à re-precipitação da hematita (que deverá ser também nanométrica); se houver alguma dificuldade cinética, bastará o concomitante aumento do potencial de oxigênio da solução com aquele em

equilíbrio com 0,21 atmosfera de oxigênio gasoso (composição própria do ar atmosférico) durante o abaixamento do pH até à faixa de 8 a 10.

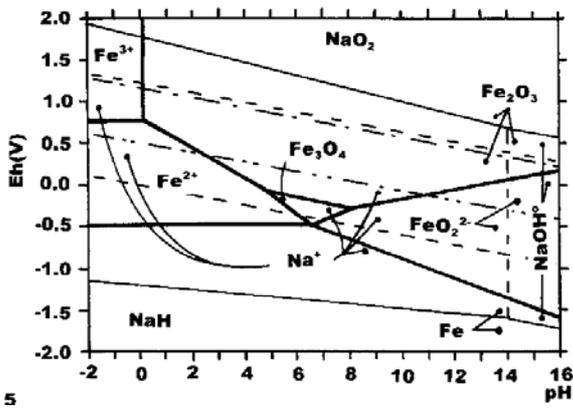


Figura 170: Diagrama Eh-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 25°C para $a_{Na} = a_{Fe} = 1$ molar.

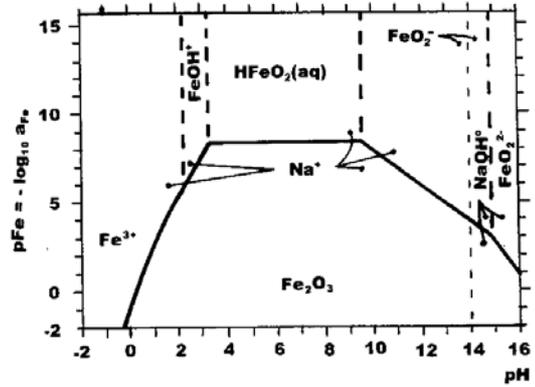


Figura 171: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 25°C $a_{Na} = a_{Fe}$ e solução aquosa bem arejada.

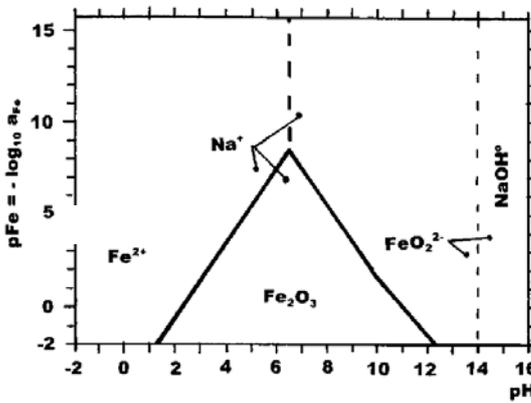


Figura 172: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 25°C $a_{Na} = a_{Fe}$ e solução aquosa redutora, isto é, com baixo potencial de oxigênio, correspondente a $Eh = 0,5 - 0,0591653$ pH.

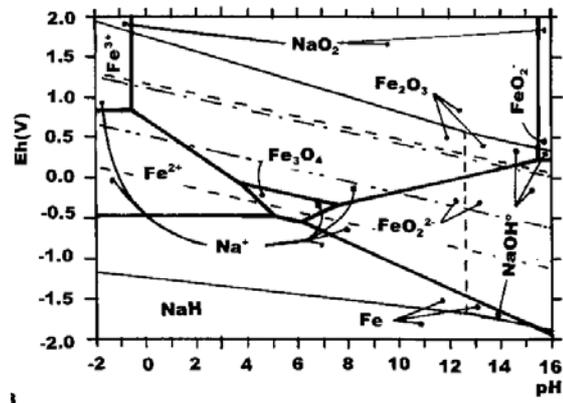


Figura 173: Diagrama Eh-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 80°C para $a_{Na} = a_{Fe} = 1$ molar.

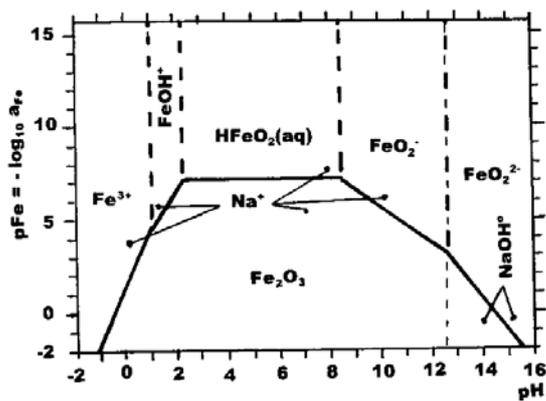


Figura 174: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 80°C $a_{Na} = a_{Fe}$ e solução aquosa bem arejada.

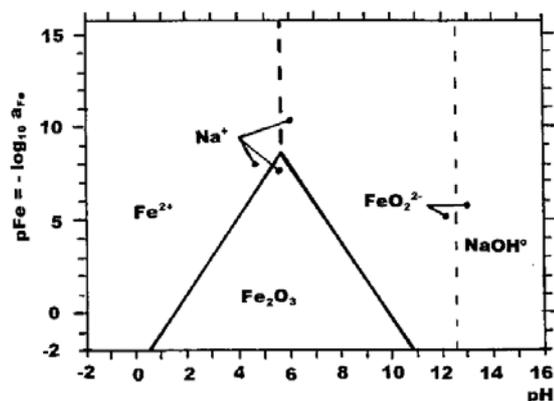


Figura 175: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 80°C $a_{Na} = a_{Fe}$ e solução aquosa redutora, isto é, com baixo potencial de oxigênio, correspondente a $Eh = 0,5 - 0,0700796$ pH.

As Figuras 176 e 177 apresentam os diagramas Eh-pH e pZn-pH do sistema Zn-Na-Água a 25°C. Pode-se observar na Figura 176 que a espécie do zinco predominante numa faixa de valor de pH não varia ao longo de toda a faixa Eh compreendida entre os dois limites padrões de estabilidade de soluções aquosas (as duas linhas tracejadas inclinadas do diagrama). Assim, o diagrama pZn-pH da Figura 177 representa bem o sistema Zn-Na-Água em qualquer valor de potencial de oxigênio dentro dos limites padrões de estabilidade de soluções aquosas. O que o diagrama diz é que pode-se por moagem alcalina em NaOH com pH = 14 colocar a esmagadora maioria do ZnO em solução aquosa, sob a forma de ZnO_2^{2-} . Um subsequente abaixamento do pH até a faixa de 8 a 12 recolocará a esmagadora maioria do zinco na forma re-precipitada de ZnO (desta feita em partículas nanométricas).

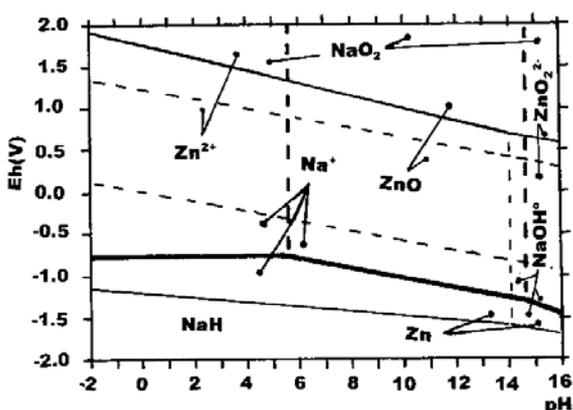


Figura 176: Diagrama Eh-pH do sistema Zn-Na-H₂O a 25°C para $a_{\text{Na}} = a_{\text{Zn}} = 1$ molar.

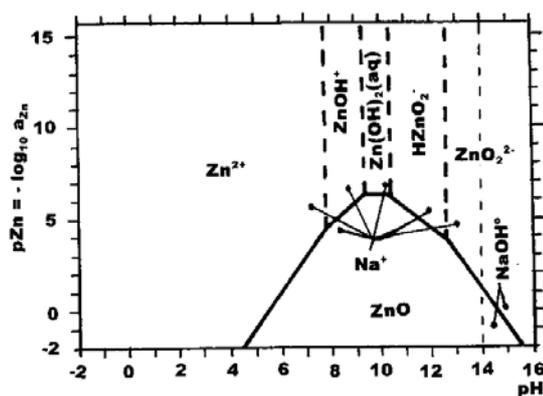


Figura 177: Diagrama pZn-pH do sistema Zn-Na-H₂O a 25°C $a_{\text{Na}} = a_{\text{Zn}}$ e solução aquosa bem arejada.

As Figuras 178 a 183 apresentam os diagramas Eh-pH e pMn-pH do sistema Mn-Na-Água a 25, para 4 diferentes níveis de potencial de oxigênio. Se o potencial de oxigênio for alto, isto é, $Eh = 1,2 - 0,0591653 \text{ pH}$ (correspondente ao equilíbrio da solução aquosa com 0,21 atm de oxigênio), então (Figura 179) é praticamente impossível dissolver MnO_2 por moagem alcalina, mesmo na alcalinidade extrema (pH = 16). Se o potencial de oxigênio for menor, isto é, $Eh = 0,93 - 0,0591653 \text{ pH}$, então (Figura 180), a indissolubilidade continua mesmo na alcalinidade extrema, só que desta vez a fase predominante de óxido de manganês é o Mn_2O_3 . Num potencial de oxigênio um pouco menor do que este último caso anterior, isto é, $Eh = 0,80 - 0,0591653 \text{ pH}$, então (Figura 181) a indissolubilidade do óxido de manganês

ainda continua, desta feita tendo Mn_3O_4 como o óxido de manganês predominantes neste nível de potencial de oxigênio. Finalmente, com baixo potencial de oxigênio, isto é, $Eh = 0,4 - 0,0591653$ pH, então (Figura 182) a indissolubilidade do óxido de manganês durante a moagem alcalina continua tendo $Mn(OH)_2$ como a espécie sólida predominante do óxido de manganês. Diferentemente dos casos anteriores, o $Mn(OH)_2$ tem tendência coloidal, isto é, dispersar-se-á como suspensão coloidal (em partículas de dimensões nanométricas) na medida em que se formar durante a moagem alcalina. Cabe lembrar que o abaixamento do potencial de oxigênio no interior do moinho requererá o emprego de uma atmosfera gasosa de nitrogênio ultra-puro assistida pela presença de um poderoso agente redutor (por exemplo, manganês metálico) para a redução dos óxidos superiores do manganês até o nível de oxidação inferior desejado. Alternativamente, o MnO_2 poderá ser pré-reduzido até MnO , antes da moagem alcalina, condições para tal já se encontrando bem conhecida na literatura [5001, 5002].

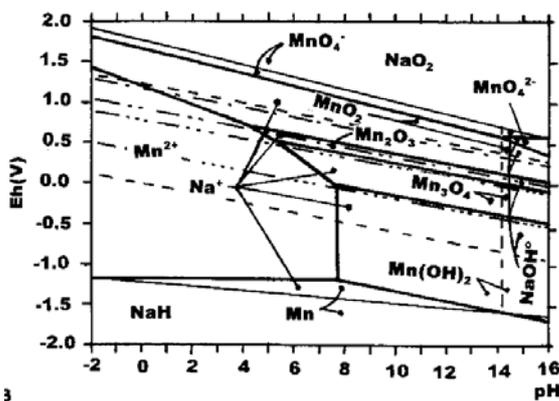


Figura 178: Diagrama Eh-pH do sistema Mn-Na-H₂O a 25°C para $a_{Na} = a_{Mn} = 1$ molar.

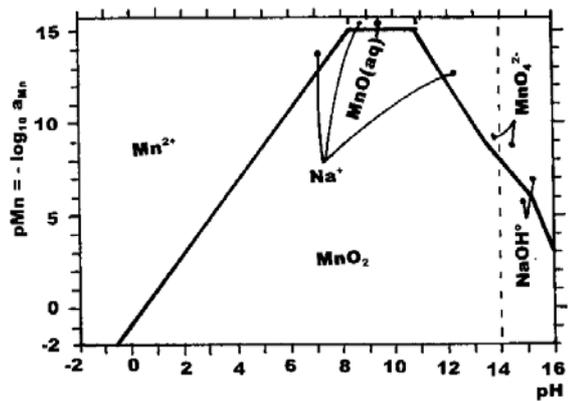


Figura 179: Diagrama pMn-pH do sistema Mn-Na-H₂O a 25°C $a_{Na} = a_{Mn}$ e solução aquosa bem arejada.

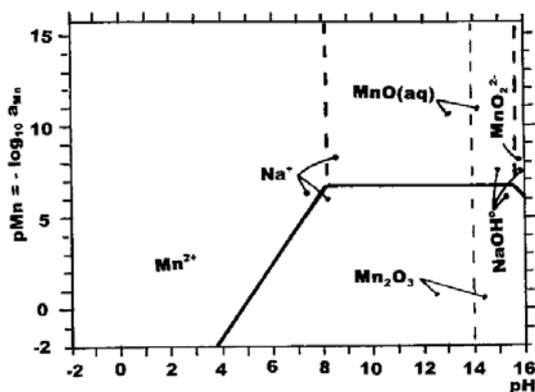


Figura 180: Diagrama pMn-pH do sistema Mn-Na-H₂O a 25°C $a_{Na} = a_{Mn}$ e solução aquosa com potencial de oxigênio equivalente a $Eh = 0,93 - 0,0591653$ pH.

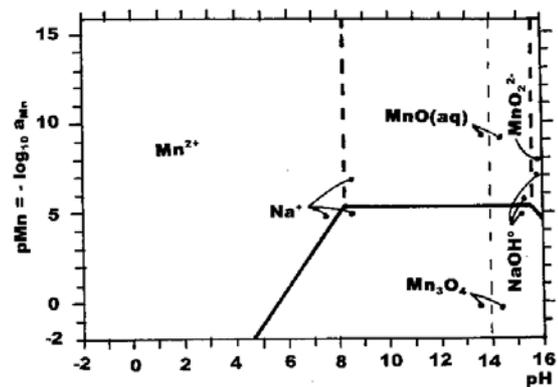


Figura 181: Diagrama pMn-pH do sistema Mn-Na-H₂O a 25°C $a_{Na} = a_{Mn}$ e solução aquosa com potencial de oxigênio equivalente a $Eh = 0,8 - 0,0591653$ pH.

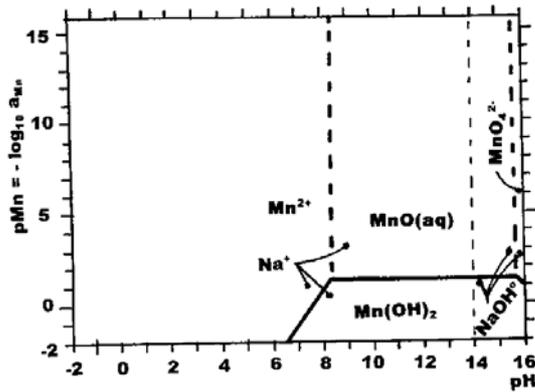


Figura 182: - Diagrama pMn-pH do sistema Mn-Na-H₂O a 25°C $a_{Na} = a_{Mn}$ e solução aquosa com potencial de oxigênio equivalente a $Eh = 0,4 - 0,0591653$ pH.

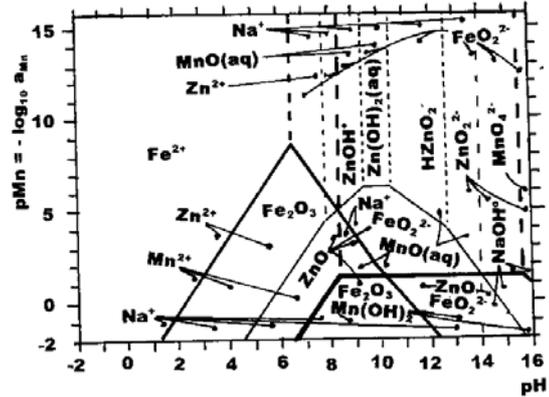


Figura 183: - Diagrama pi-pH dos sistemas Fe-Na-H₂O, Zn-Na-H₂O e Mn-Na-H₂O a 25°C $a_{Na} = a_i$ (com $i = Fe, Zn$ ou Mn) e solução aquosa com potencial de oxigênio equivalente a $Eh = 0,4 - 0,0591653$ pH.

5. DISCUSSÃO FINAL DOS RESULTADOS

Seria possível colocar partículas de hematita nanométricas (previamente disponíveis) dentro da faixa de pH entre 8 e 10 e em condições redutoras ($Eh = 0,5 - 0,0591653$ pH a 25°C, ou $Eh = 0,5 - 0,0700796$ pH a 80°C) empregando hidróxido de amônio em lugar de hidróxido de sódio? A resposta é positiva uma vez que a amônia é capaz de colocar o sistema aquoso nesta referida faixa de pH, numa atmosfera em equilíbrio com nitrogênio ultra-puro.

A possibilidade seria análoga para partículas nanométricas de ZnO previamente disponíveis.

No caso do óxido de manganês, é também possível colocar a partículas previamente disponíveis de $Mn(OH)_2$ coloidal dentro da faixa de pH entre 8 e 10 e nas condições redutoras correspondentes a $Eh = 0,4 - 0,0591653$ pH em hidróxido de amônio, em vez de hidróxido de sódio.

Finalmente, cabe perguntar se é possível encontrar uma coexistência estável dos 3 óxidos precursores (ZnO , Fe_2O_3 e $Mn(OH)_2$) dentro da mesma faixa de pH (entre 8 e 10) e nas mesmas condições redutoras, isto é, de $Eh = 0,4 - 0,0591653$ pH, para mistura em moinho de rolos de aço em meio amoniacal (de hidróxido de amônio)? A resposta é positiva, conforme pode-se depreender do exame da Figura 66. Fica assim garantida a possibilidade de mistura dos 3 componentes precursores da ferrita de manganês e zinco, usando solução de hidróxido de amônio em moinho de rolos de aço e atmosfera redutora, de nitrogênio ultra-puro assistido por um poderoso agente redutor (ferro, zinco ou manganês metálicos) em quantidades suficientes para o referido rebaixamento do potencial de oxigênio.

6. CONCLUSÕES

A análise termodinâmica revelou que:

- a) é possível cominuir, individualmente, óxidos de ferro, zinco e manganês (até tamanhos de partícula nanométricos) em moinho de rolos de aço e em meio altamente (de NaOH), porque é termodinamicamente viável (nas especificadas condições) a solubilização majoritária/integral dos óxidos de zinco e de ferro (este último em condições redutoras) ou a dispersão coloidal (de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, também em condições redutoras);
- b) no caso do óxido de ferro, o re-arejamento da solução conduzirá à re-precipitação de hematita (desta vez, em partículas nanométricas);
- c) no caso do óxido de zinco, o simplesmente abaixo do pH (até à faixa entre 8 e 10) promoverá a re-precipitação do ZnO (desta feita, como partículas nanométricas);
- d) é possível, usando solução aquosa alcalina de hidróxido de amônio misturar partículas nanométricas de hematita, ZnO e $\text{Mn}(\text{OH})_2$ em moinho de rolos de aço, com atmosfera redutora de nitrogênio ultra-puro assistindo por um poderoso redutor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[5001] Ogasawara T., Uma Análise Termodinâmica da Redução parcial de Minérios Oxidados de Manganês Contendo Apreciáveis Teores de Ferro, Anais do XI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, 23 a 25 de outubro de 1985, Natal-RN, Volume II, p. 171-189.

[5002] Silva F.T. & Ogasawara T, Redução Parcial Gasosa do Minério de Manganês de Urucum Visando sua Concentração Magnética, Anais do XI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, 13 a 25 de outubro de 1985, Natal-RN, Volume I, p. 431-440.

APÊNDICE G

Demais resultados de análises realizadas.

Tabela 24: Potencial zeta em função do pH

pH	6,3	6,4	8,0	9,16	9,46	9,95	10,0	10,4	10,9	11,2
Potencial zeta	4,7	2,	-4,4	-11,3	-12,2	-15,3	-15,7	-17,4	-18,3	-17,9
pH	11,4	11,5	11,8	12,1	12,5	12,7	12,8	12,9	13,1	13,2
Potencial zeta	-17,5	-17,3	-15,1	-12,7	-8,6	-6,9	-5,8	5,5	7,7	9,3

Summary of results					
Sample: S/4HS					
Measured: 12/12/02 14:07					
Quantified: 19/12/02 17:58					
Sum: 98.4 %					
RMS: 0.000					
Used lines: 3					
Traces: Al K Cr Mn Ni Rh					
Qual. program: SQUANT 14					
Concentrations					
Analyte	Type	Calibration status	Compound	Concentration (%)	Calculation method
	Flux	Not matched	Li2B4O7	3499.998	Fixed
Si	Sample	Calibrated	SiO2	0.769	Calculate
S	Sample	Calibrated	SO3	1.191	Calculate
Fe	Sample	Calibrated	Fe2O3	96.471	Calculate

Figura 184: Resultado da análise de fluorescência de raios-X realizada no óxido de ferro recebido da CSN e pré-cominuído durante 1 h em moinho de barras.

Summary of results					
Sample: S/ 8HS					
Measured: 17/12/02 13:44					
Quantified: 19/12/02 18:00					
Sum: 97.4 %					
RMS: 0.000					
Used lines: 2					
Traces: Na Al Si Ca Cr Ni Rh					
Qual. program: SQUANT 14					
Concentrations					
Analyte	Type	Calibration status	Compound	Concentration (%)	Calculation method
	Flux	Not matched	Li2B4O7	3499.998	Fixed
S	Sample	Calibrated	SO3	0.095	Calculate
Fe	Sample	Calibrated	Fe2O3	97.341	Calculate

Figura 185: Resultado da análise de fluorescência de raios-X realizada no óxido de ferro moído durante 6 h em meio de hidróxido de sódio 1,0 M em moinho de bolas.

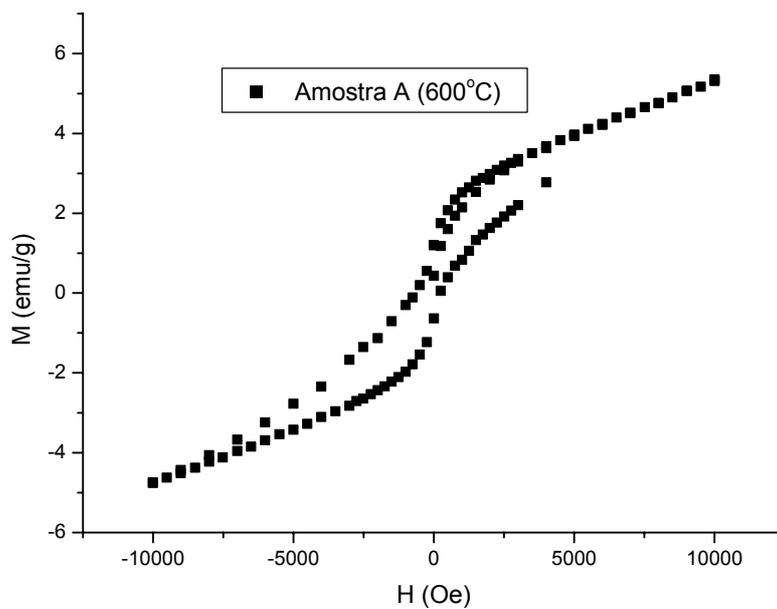


Figura 186: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 1 calcinada a 600° C.

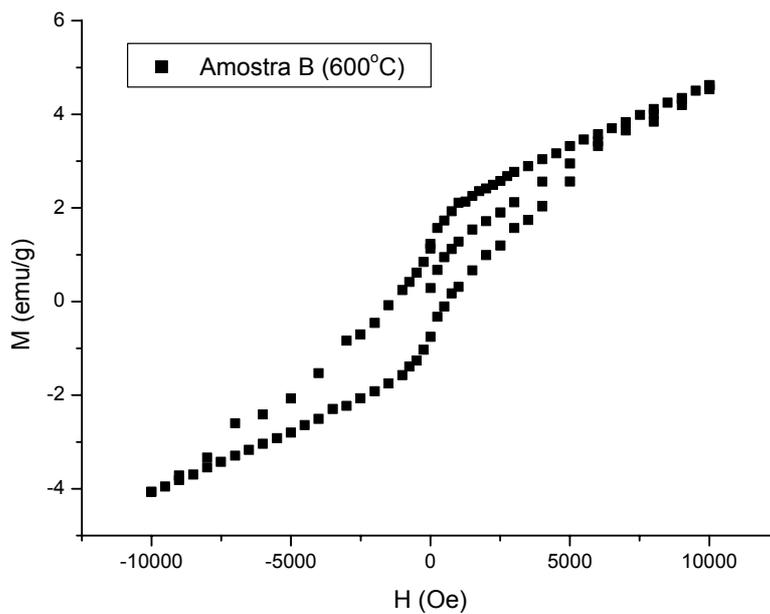


Figura 187: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 2 calcinada a 600° C.

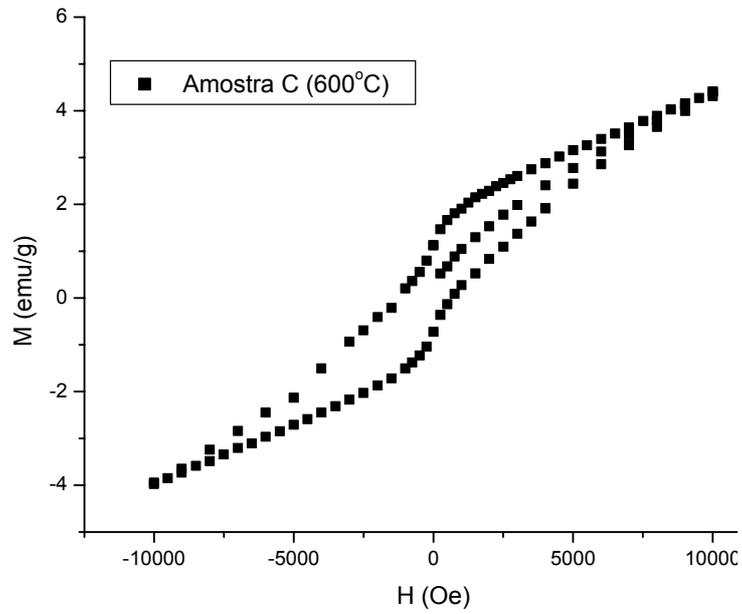


Figura 188: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 3 calcinada a 600° C.

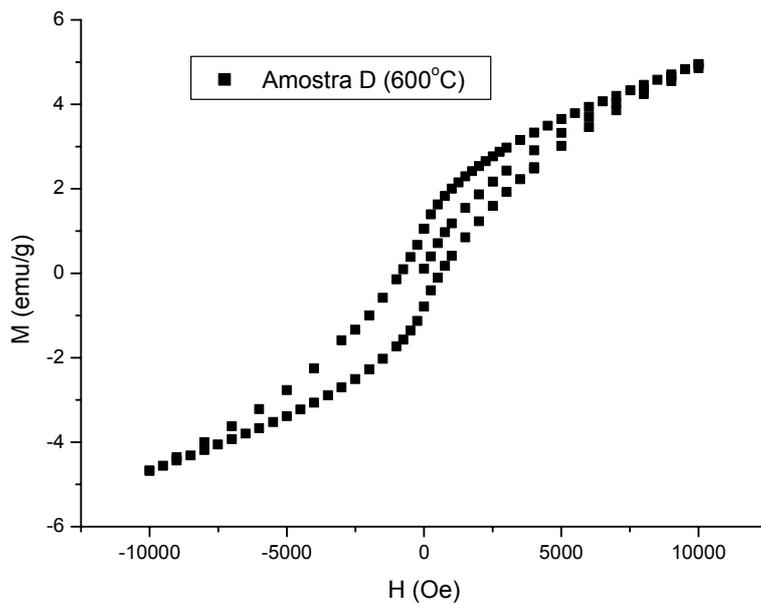


Figura 189: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 4 calcinada a 600° C.

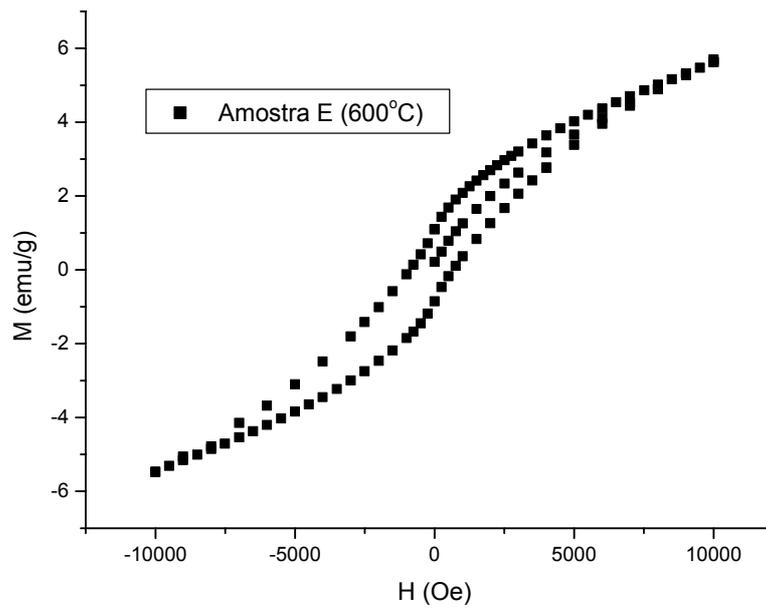


Figura 190: Magnetometria de amostra vibrante da amostra 5 calcinada a 600° C.