

SÍNTESE DE HEXAFERRITA DE BÁRIO POR INTER-DISPERSÃO ULTRASSÔNICA DE PRECIPITADOS QUÍMICOS

Edilberto Sanches Garcia Junior

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Tsuneharu Ogasawara

Rio de Janeiro Julho de 2009

SÍNTESE DE HEXAFERRITA DE BÁRIO POR INTER-DISPERSÃO ULTRASSÔNICA DE PRECIPITADOS QUÍMICOS

Edilberto Sanches Garcia Junior

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Tsuneharu Ogasawara, D.Sc.

Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Dr. Roberto da Costa Lima, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL JULHO DE 2009 Garcia Junior, Edilberto Sanches

Síntese de Hexaferrita de Bário por Inter-Dispersão Ultrassônica de Precipitados Químicos/ Edilberto Sanches Garcia Junior – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XIII, 113 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Tsuneharu Ogasawara

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de

Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 103-110.

1. Hexaferrita de Bário. 2. Síntese. 3. Precipitação Química. 4. Inter-Dispersão coloidal por ultrassom. I. Ogasawara, Tsuneharu. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Titulo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que meu deu saúde possibilitando tudo o que foi realizado nesta Dissertação.

A minha família, que sempre esteve ao meu lado me dando força das mais variadas formas.

Ao Prof. Tsuneharu Ogasawara pela confiança depositada, orientação e amizade durante todo o mestrado. O seu apoio e incentivo foram fundamentais para a elaboração e conclusão desta Dissertação.

Ao Prof. Flávio Teixeira, que sempre se colocou a disposição para tirar qualquer tipo de dúvida necessária em relação ao assunto da Dissertação.

Ao Pesquisador Roberto da Costa Lima que contribuiu com sua exímia correção na minha proposta de dissertação, o que me ajudou bastante para o processo de desenvolvimento escrito final da Dissertação. Além de se colocar a disposição para tirar qualquer tipo de dúvida necessária em relação ao assunto da Dissertação.

Ao Prof. Miguel Alexandre Novak do Instituto de Física que realizou as medidas magnéticas do meu material e que sempre me atendeu muito bem em todas as ocasiões.

A técnica Aline Fernandes do laboratório de Processamento Cerâmico, I-235, que me ajudou na preparação do material, com auxílio técnico indispensável.

Aos meus inúmeros amigos por todo incentivo, ajuda e compreensão. Em especial, os amigos George Gilberto, Max Minato, Marta Duarte e Renata Nunes.

Aos órgãos financiadores CNPQ, CAPES, PADCT, FINEP e FAPERJ e a estrutura do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM/COPPE/UFRJ, que atuaram nesta Dissertação fornecendo suporte financeiro direto ou indireto.

iv

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SÍNTESE DE HEXAFERRITA DE BÁRIO POR INTER-DISPERSÃO ULTRASSÔNICA DE PRECIPITADOS QUÍMICOS

Edilberto Sanches Garcia Junior

Julho/2009

Orientador: Tsuneharu Ogasawara

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho consiste no estudo da síntese do pó de hexaferrita de bário tipo M por precipitação química e inter-dispersão ultrassônica, seguida de secagem e calcinação, que foi comparada com o método convencional de mistura de pós para observar a eficiência relativa do novo método de síntese da considerada hexaferrita de bário.

Uma análise termodinâmica prévia do sistema Fe-Ba-H₂O a 25° C foi realizada a fim de determinar as espécies de equilíbrio em função do pH, potencial de oxigênio e das atividades de Fe e Ba no meio aquoso, bem como das espécies metaestáveis transitórias antes do alcance do equilíbrio termodinâmico.

O hidróxido férrico foi precipitado a partir de uma solução de nitrato férrico usando hidróxido de amônio como agente titulante, filtrado e inter-disperso ultrassônicamente em pó de Ba(OH)₂ umedecido. A resultante mistura coloidal de hidróxido foi seca e calcinada a várias temperaturas e o seu produto foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA), análise termodiferencial (DTA), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS e magnetometria de extração (ME).

Concluiu-se que o método de inter-dispersão ultrassônica coloidal é de fato, melhor do que o método cerâmico convencional na síntese da hexaferrita de bário tipo M. Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS OF THE BARIUM HEXAFERRITE BY ULTRASONIC INTER-DISPERSION OF CHEMICAL PRECITATES

Edilberto Sanches Garcia Junior

July/2009

Advisor: Tsuneharu Ogasawara

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work consists of study on the synthesis of M type barium hexaferrite powder by ultrasonic inter-dispersion of colloidal barium and ferric hydroxides followed by drying and calcination, which was compared with the conventional powders mixing method to observe the relative efficiency of the new method of synthesis for the considered barium hexaferrite.

A previous thermodynamic analysis of the system $Ba-Fe-H_2O$ at 25°C was done in order to determine the equilibrium species as a function of the pH value, oxygen potential and activities of Fe and Ba in the aqueous medium, as well as the metastable species of the system in the meantime from chemical titratiun and the final achievement of the thermodynamic equilibrium.

The ferric hydroxide was precipitated from the ferric nitrate aqueous solution by titration with ammonium hydroxide, filtered and ultrasonically inter dispersed with wet barium hydroxide colloidal powder. The resultant colloidal mixture of hydroxides was dried and calcined at different temperatures and it's product was characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential thermoanalysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) with EDS, and extraction magnetometry (EM).

It was concluded that the colloidal ultrasonic inter-dipersion is effectively better than the conventional powder mixing method for the sythesis of M-type barium hexaferrite.

ÍNDICE

1)	Introdução1			
2)	2) Revisão Bibliográfica			
2	.1) Mag 2.1.1)	gnetismo nos Materiais Histórico	3 3	
	2.1.2)	Interação entre os Momentos Magnéticos e seu Mecanismo	5	
	2.1.3)	Fenômenos Críticos e a relação com a Baixa Dimensionalidade	5	
	2.1.4) Materiais Magnéticos e as Técnicas utilizadas em seu Estudo		6	
	2.1.5) Magnetismo e sua Importância		6	
	2.1.6) Comportamento dos Materiais Magnéticos			
	2.1.7) Tipos de Magnetismo		10	
	2.1.7.1) Diamagnetismo	11	
	2.1.7.2	Paramagnetismo	12	
	2.1.7.3) Ferromagnetismo	13	
	2.1.7.4) Antiferromagnetismo	14	
	2.1.7.5) Ferrimagnetismo	14	
	2.1.8)	Propriedades Magnéticas	15	
	2.1.8.1) Propriedades Magnéticas Intrínsecas	15	
	2.1.8.2	Propriedades Magnéticas Extrínsecas	17	
	2.1.9)	Processos de magnetização e estrutura de domínios	21	
	2.1.10)	Cerâmicas Ferrimagnéticas	22	
	2.1.11)	Ferritas Hexagonais tipo M	23	
	2.1.11.	1) Aplicações - Imãs permanentes	25	
	2.1.11.	2) Aplicações - Circuitos elétricos	25	
	2.1.11.	3) Aplicação - Armazenamento magnético	25	
	2.1.12)	Hexaferrita de Bário-Composição Química	26	
	2.1.13)	Hexaferrita de Bário-Estrutura Cristalina	26	
	2.1.14)	Influência, Características e Vantagens em relação aos aspectos	de	
	processamento			
	2.1.15)	Características, Vantagens e Desvantagens da escolha do método	de	
	precipita	ção para a obtenção e síntese de hexaferrita de bário tipo M	30	
3)	Materiais	s e Métodos	31	
3	.1) Mat	eriais	31	

3.2) Mé 3.2.1)	étodos Análise Termodinâmica da Hexaferrita de Bário tipo M			
3.2.1.	.1) Desenvolvimento Termodinâmico			
3.2.1.	.2) Dados Termodinâmicos			
3.2.1.	.3) Cálculo e Construção dos diagramas			
3.2.1.	.4) Apresentação e Interpretação dos Diagramas			
3.2.2)	Métodos de síntese			
3.2.2.	.1) Método de Precipitação Química			
3.2.3)	Método de mistura de pós			
3.2.3.	.1) Cominuição do Óxido Férrico			
3.2.3.	.2) Preparação/Cominuição da Mistura de Pós			
3.2.4)	Calcinação dos Pós obtidos			
3.2.4.	.1) Mistura de Pós	41		
3.2.4.	2) Precipitação Química			
3.2.5)	Caracterização dos Pós Calcinados			
3.2.6)	Métodos de Caracterização			
4) Apresen	ntação e Discussão dos Resultados das Sínteses dos Pós	49		
4.1) Ana 4.1.1)	álise Termodinâmica Discussão dos Resultados da Análise Termodinâmica	49 49		
4.1.2)	Conclusões da Análise Termodinâmica	50		
4.2) Con 4.2.1)	mportamento Termogravimétrico e Termodiferencial Precipitação Química	50 50		
4.2.2)	Mistura de Pós			
4.3) Car 4.3.1)	racterização do Pó Cerâmico após a Calcinação Difratometria de raios-X (DRX)	54 54		
4.3.2)	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	69		
4.3.3)	EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva)	89		
4.3.4)	Propriedades Magnéticas dos Pós			
4.4) Dis 5) Conclus	scussão Final			
6) Sugestõe	es para Trabalhos Futuros	102		
7) Referências Bibliográficas 103				
Anexo I111				
Anexo II				

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variação da magnetização em função da temperatura [10]
Figura 2 - Momento de dipolo magnético ($\mu = p_m$) e momento angular intrínseco (L)
para um elétron [40]
Figura 3 – Exemplos de arranjo dos momentos magnéticos e comportamento da
susceptibilidade magnética χ_m para diferentes materiais de acordo com sua classe
magnética [41] 11
Figura 4 – Esboço do comportamento da susceptibilidade magnética em relação à
temperatura de um material. T_N = temperatura de Néel e T_C = temperatura de Curie.
Adaptado da referência [10] 12
Figura 5 – Curva de histerese formada pela magnetização (1° e 3° quadrantes) e
desmagnetização (2° e 4° quadrantes) de um material magnético por um campo
magnético H em ambos os sentidos. Adaptado da referência [34] 17
Figura 6 – Esquema da divisão da magnetização em domínios. (a) monodomínio, (b)
dois domínios, (c) quatro domínios e (d) domínios fechados [41] 20
Figura 7 – Exemplo de paredes entre domínios magnéticos. (a) parede fina e (b) parede
grossa [41]
Figura 8 – Célula unitária da Hexaferrita de Bário tipo M 27
Figura 9 – Diagrama Eh-pH do sistema Fe-Ba-H ₂ O a 25°C para $a_{Fe} = 1M e a_{Ba} =$
0,08333M
Figura 10 – Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ba-H ₂ O a 25° C para $a_{Ba} = 0,08333$ a_{Fe} para
$pO_2 = 0,21 \text{ atm.}$ 35
Figura 11 – Diagrama Eh-pH de estado transitório do sistema Fe-Ba-H ₂ O a 25°C para
$a_{Fe} = 1M e a_{Ba} = 0,08333M36$
Figura 12 – Diagrama pFe-pH de estado transitório do sistema Fe-Ba-H ₂ O a 25°C para
$a_{Ba} = 0,08333 a_{Fe}$ para pO ₂ = 0,21 atm, desconsiderando as mesmas espécies excluídas
no diagrama da Figura 11
Figura 13 – Rota utilizada pelo método de Mistura de Pós
Figura 14 – Rota utilizada pelo método de Precipitação Química
Figura 15 – Difração com interferência destrutiva (a) e com interferência construtiva (b)
de raios X por um cristal

Figura 16 – Análise Termogravimétrica da mistura coloidal de hidróxidos férrico e de
bário
Figura 17 – Análise Termodiferencial da mistura coloidal de hidróxidos férrico e de
bário
Figura 18 – Análise Termogravimétrica da mistura de pós de Fe ₂ O ₃ e BaCO ₃ 53
Figura 19 – Análise Termodiferencial da mistura de pós de Fe ₂ O ₃ e BaCO ₃ 53
Figura 20 – difratograma de raios-X do pó calcinado à 200°C por 4 horas 55
Figura 21 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 300°C por 4horas 56
Figura 22 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 400°C por 4 horas 56
Figura 23 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 500°C por 4 horas 57
Figura 24 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 600°C por 4 horas 58
Figura 25 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 650°C por 4 horas 59
Figura 26 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 700°C por 4 horas 60
Figura 27 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 800°C por 4 horas
Figura 28 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 900°C por 4 horas
Figura 29 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 930°C por 4 horas
Figura 30 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 950°C por 4 horas 64
Figura 31 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 970°C por 4 horas 65
Figura 32 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 1000°C por 4 horas 66
Figura 33 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 1100°C por 4 horas 67
Figura 34 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 1150°C por 4 horas
Figura 35 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 1200°C por 4 horas 69
Figura 36 – Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 650°C
por 4 horas, a partir de precipitação química70
Figura 37 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 650°C
por 4 horas, a partir de precipitação química70
Figura 38 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 650°C
por 4 horas, a partir de precipitação química71
Figura 39 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 700°C
por 4 horas, a partir de precipitação química72
Figura 40 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 700°C
por 4 horas, a partir de precipitação química72
Figura 41 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 700°C
por 4 horas, a partir de precipitação química

Figura 42 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 800°C
por 4 horas, a partir de precipitação química74
Figura 43 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 800°C
por 4 horas, a partir de precipitação química74
Figura 44 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 800°C
por 4 horas, a partir de precipitação química75
Figura 45 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 900°C
por 4 horas, a partir de precipitação química76
Figura 46 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 900°C
por 4 horas, a partir de precipitação química76
Figura 47 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 900°C
por 4 horas, a partir de precipitação química77
Figura 48 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 950°C
por 4 horas, a partir de precipitação química
Figura 49 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 950°C
por 4 horas, a partir de precipitação química
Figura 50 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 950°C
por 4 horas, a partir de precipitação química
Figura 51 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário tipo M, produzido por calcinação a
1000°C por 4 horas, a partir de precipitação química
Figura 52 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário tipo M, produzido por calcinação a
1000°C por 4 horas, a partir de precipitação química
Figura 53 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário tipo M, produzido por calcinação a
1000°C por 4 horas, a partir de precipitação química
Figura 54 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 900°C
por 4 horas, a partir do método de mistura de pós
Figura 55 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 900°C
por 4 horas, a partir do método de mistura de pós
Figura 56 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 900°C
por 4 horas, a partir do método de mistura de pós
Figura 57 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 950°C
por 4 horas, a partir do método de mistura de pós
Figura 58 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 950°C
por 4 horas, a partir do método de mistura de pós

Figura 59 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 950°C
por 4 horas, a partir do método de mistura de pós
Figura 60 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 1100°C
por 4 horas, a partir do método de mistura de pós
Figura 61 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 1100°C
por 4 horas, a partir do método de mistura de pós
Figura 62 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 1100°C
por 4 horas, a partir do método de mistura de pós
Figura 63- Morfologia do pó da hexaferrita de bário tipo M, produzido por calcinação a
1200°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós
Figura 64 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário tipo M, produzido por calcinação a
1200°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós
Figura 65 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário tipo M, produzido por calcinação a
1200°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós
Figura 66 – EDS do pó da Hexaferrita de Bário tipo M com outras fases presentes,
calcinada a 650°C por 4 horas preparadas pelo método de precipitação química90
Figura 67 – EDS do pó da Hexaferrita de Bário tipo M com outras fases presentes,
calcinada a 950°C por 4 horas preparadas pelo método de precipitação química91
Figura 68 – EDS do pó da Hexaferrita de Bário tipo M pura, calcinada a 1000°C por 4
horas preparadas pelo método de precipitação química
Figura 69 – EDS do pó da Hexaferrita de Bário tipo M com outras fases presentes,
calcinada a 900°C por 4 horas preparada pelo método de mistura de pós
Figura 70 – EDS do pó da Hexaferrita de Bário tipo M, com outras fases presentes,
calcinada a 1100°C por 4 horas preparada pelo método de mistura de pós
Figura 71 – EDS do pó da Hexaferrita de Bário tipo M pura, calcinada a 1200°C por 4
horas preparada pelo método de mistura de pós95
Figura 72 - Ciclo de histerese magnética da hexaferrita de bário tipo M obtida a 1000°C
pelo método de precipitação química96
Figura 73 – Ciclo de histerese magnética da hexaferrita de bário tipo M obtida a 1200°C
pelo método de Misturas de Pós

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classes das principais ferritas [52].	22			
Tabela 2 - Parâmetros magnéticos dos pós das amostras são listados em função	da			
temperatura de calcinação, onde obteve a formação da hexaferrita de bário tipo M pura.				
	98			

1) Introdução

Especificamente no campo de produção e distribuição de energia, na área de armazenamento de informações e nas comunicações, uma classe especial de materiais cerâmicos magnéticos, as ferritas, aparece em 1987 como elemento principal no desenvolvimento de dispositivos de alto desempenho [1].

Ferritas são materias cerâmicos representados por óxidos mistos formados pela hematita (óxido férrico – Fe₂O₃) e por certos óxidos metálicos. A magnetita foi a primeira ferrita conhecida, uma vez que se trata da combinação dos óxidos férrico e ferroso (FeO.Fe₂O₃) = (Fe₃O₄). As ferritas despertaram a atenção dos pesquisadores a partir de 1950 e foram exaustivamente estudadas desde então. Apesar das ferritas apresentarem valores de magnetização de saturação inferiores aqueles das ligas ferromagnéticas, elas apresentam vantagens em relação a estas, destacando-se a aplicabilidade em altas freqüências (> 200kHz), baixo custo, resistência térmica e resistência à corrosão [3, 39, 59].

Dependendo de sua composição química, as ferritas apresentam diferentes estruturas cristalinas e propriedades, originando diferentes classes: (a) ferritas de estrutura de espinélio, que apresentam óxidos de metais de transição de valência (II), por exemplo ferritas de níquel (NiFe₂O₄), de zinco (ZnFe₂O₄) e de manganês (MnFe₂O₄); (b) ferritas de estrutura granada ("*garnets*"), de forma geral M₃Fe₅O₁₂, onde M pode ser um metal de transição de valência (III) ou terras–raras da mesma valência; (c) ferritas hexagonais ou hexaferritas [12, 13].

As hexaferritas tipo M, também conhecidas como ferritas duras, devido à necessidade de um alto campo desmagnetizante para levar sua indução magnética à zero (alta coercividade), são usualmente aplicadas como magnetos para diversos fins, entre eles os geradores elétricos, os sistemas de gravações magnéticas e, recentemente, em sistemas que envolvem dispositivos para microondas como filtros e absorvedores, entre outros. Esses materiais servem bem à grande maioria das aplicações práticas exigida pelas demandas industriais, mas com uma enorme vantagem devido a custos menores. Esse baixo preço devido ao fácil acesso as matérias–primas, constituídas por óxidos de elementos baratos e abundantes na natureza [3, 39, 53, 59].

De todas as ferritas duras, a hexaferrita de bário (BaO.6Fe₂O₃ = BaFe₁₂O₁₉) é a que apresenta maior numero de aplicações atualmente. Muitas vezes denotada também como hexaferrita de bário tipo-M [2].

Devido às suas características de excelente estabilidade química, resistência à corrosão, elevada temperatura Curie e relativamente elevada magnetização de saturação, a hexaferrita de bário tipo M atua, basicamente, como fonte de campo magnético, influenciando uma região próxima a sua posição num sistema magnético. Por isso, a hexaferrita de bário tipo-M passou a ocupar uma parte significativa do mercado de materiais magnéticos mesmo após o surgimento da ligas ferromagnéticas de terras–raras como o SmCo e o NdFeB [4].

O método de co-precipitação química permite que elementos solúveis em água se incorporem aos precipitados durante a titulação [5]. Esta incorporação pode acontecer de duas maneiras: (a) por formação de solução sólida; (b) adsorção na superfície de um precipitado [6]. Esta técnica proporciona a formação de hidróxidos, sendo necessária a etapa de calcinação para obtenção dos óxidos anidros desejados [6]. O método de co-precipitação tem sido muito usado, pois se trata de um método seguro quando a estequiometria pode ser facilmente controlada [2,18]. É um método que oferece a vantagem de fácil homogeneização da mistura dos componentes principais [15]. Em geral, pós preparados por esta técnica, são constituídos por aglomerados de partículas nanométricas. Estes aglomerados podem dar origem a heterogeneidades químicas ou físicas na microestrutura da cerâmica sinterizada. Dependendo da resistência dos aglomerados, estes podem induzir retração preferencial durante a sinterização, dando origem a poros consideravelmente grandes. Além disso, pode causar a redução da taxa de densificação, facilitando o crescimento de grãos e limitando a densidade da cerâmica sinterizada [3].

Diversas técnicas para o controle da aglomeração durante a síntese e o processamento de pós podem ser utilizadas. Algumas destas envolvem a otimização das condições de precipitação, sendo que esta envolve o uso de tratamentos especiais dos precipitados antes ou após a secagem e a seleção cuidadosa das condições empregadas na calcinação. Ainda assim aglomerados com resistência mecânica considerável, também chamados agregados, podem ser formados e sua eliminação requer uma etapa adicional de dispersão ultrassônica.

No presente trabalho, optou-se pela síntese usando a inter-dispersão ultrassônica dos pós coloidais de $Ba(OH)_2$ e de $Fe(OH)_3$, este último obtido por precipitação química a partir da solução aquosa de nitrato férrico. A estratégia consistiu em garantir uma melhor estequiometria Ba/Fe, que é de 1/12 na hexaferrita de bário pura.

2) Revisão Bibliográfica

2.1) Magnetismo nos Materiais

2.1.1) Histórico

A palavra magnetismo está associada ao fenômeno pelo qual um ente tem o poder de atrair e influenciar outro ente. Sua origem está ligada á Magnésia, nome de uma cidade da região da Turquia Antiga que era rica em magnetita; um minério de ferro. A palavra surgiu na Antiguidade, associada à propriedade que fragmentos de ferro têm de serem atraídos pela magnetita, um mineral encontrado na natureza, de composição química Fe₃O₄, o primeiro material magnético descoberto pelo homem [7]. O magnetismo foi um dos primeiros fenômenos a despertar a curiosidade do homem pelo interior da matéria. Os primeiros relatos de experiência com a força misteriosa da magnetita, o imã natural, são atribuídos aos Gregos e datam de 800 a.C. A primeira utilização prática do magnetismo foi

O magnetismo e a eletrostática são as únicas forças que podem atrair ou repelir objetos. Ao contrário da eletrostática, no magnetismo existe um pólo magnético isolado, ele é sempre encontrado aos pares de iguais efeitos e de sinais opostos, denominados pólo norte (N) e pólo sul (S) [34].

Os fenômenos magnéticos ganharam uma dimensão muito maior a partir do século XIX, com a descoberta de sua correlação com a eletricidade. Em 1820, Oersted descobriu que a corrente elétrica passando por um fio também produzia efeito magnético, mudando a orientação da agulha de uma bússola. Mais tarde, Ampere formulou a lei que relaciona o campo magnético criado com a intensidade da corrente no fio. O efeito recíproco, pelo qual um fio condutor sofre a ação de uma força produzida pelo campo criado por um imã permanente, foi descoberto logo em seguida. Pouco depois em 1831, Faraday, na Inglaterra, e Henry nos Estados Unidos, descobriram que um campo variável podia induzir uma corrente elétrica num circuito. No final do Século XIX estes três fenômenos ficaram perfeitamente compreendidos e já tinham inúmeras aplicações tecnológicas, das quais o motor e o gerador elétrico eram os mais importantes.

A correlação entre o magnetismo e a eletricidade fez com que a comunidade científica voltasse a se interessar pelo estudo de materiais magnéticos devido às suas promissoras aplicações tecnológicas. Diante do crescimento pelo interesse por materiais magnéticos, muitos centros de pesquisa se empenharam na descoberta de novos magnetos e na otimização de seus processos de produção. No século XX foram descobertos os principais imãs encontrados comercialmente, como as ligas AlNiCo (1930), as ferritas (1950) e as ligas terras raras (SmCo em 1960 e NdFeB em 1983) [35].

Os materiais magnéticos hoje podem ser classificados em três categorias de aplicação tecnológica, cada uma abrangendo uma região de coercividade (Hc): materiais magnéticos moles (Hc < 10^3 Am⁻¹), materiais magnéticos duros (imãs) (Hc > ~ 10^4 Am⁻¹) e materiais para gravação magnética (10^3 Am⁻¹ < Hc < 10^4 Am⁻¹) [10].

Os magnetos moles são usualmente utilizados por equipamentos que necessitam produzir um alto fluxo magnético gerado por uma corrente elétrica, ou para produzir uma grande indução magnética ao serem submetidos a um campo elétrico externo, com o mínimo de dissipação de energia. Entre as aplicações dos magnetos moles se destacam os dispositivos de baixa freqüência como, por exemplo, os transformadores e geradores. Já os magnetos duros são conhecidos pela capacidade de reterem um campo magnético constante e seus maiores consumidores são as indústrias de motores elétricos e alto-falantes [10, 35].

A terceira categoria de materiais magnéticos surgiu há algumas décadas e adquiriu grande importância devido ao crescimento da indústria eletrônica. Os meios de gravação magnética são produzidos pela deposição de uma emulsão de partículas magnéticas sobre uma superfície ou pela evaporação a vácuo de filmes finos. Este meio com partículas magnéticas possibilita o armazenamento de informações contidas em sinais elétricos, pela alteração de seu estado de magnetização e, conseqüentemente, a recuperação das informações gravadas é feita pela indução de uma corrente elétrica com o movimento do meio magnético. A gravação magnética é a melhor tecnologia da eletrônica para o armazenamento de informações até o momento, estando presentes no cotidiano como em cartões magnéticos, discos rígidos de computadores, sistemas mistos óptico-magnéticos, entre outros [10, 35].

Na pesquisa básica um dos tópicos fundamentais é a origem do magnetismo tanto em materiais isolantes quanto em metálicos. Isto envolve dois aspectos importantes, a origem dos momentos magnéticos microscópicos e a natureza das interações existente entre eles. Os momentos têm a sua origem na estrutura eletrônica dos átomos ou íons que constituem o material e têm, portanto, características bem diferentes das existentes nos isolantes (ou semicondutores) e nos metais [10].

2.1.2) Interação entre os Momentos Magnéticos e seu Mecanismo

Considerações da estrutura eletrônica estabelecem também o mecanismo da interação entre os momentos magnéticos; se a interação for forte o suficiente para se sobrepor à agitação térmica, os momentos magnéticos tendem a ficar alinhados coletivamente resultando numa magnetização. Sendo esta magnetização que determina a resposta macroscópica do material quando for submetido a campos externos. Por outro lado, se a temperatura for elevada, a desordem térmica aumenta e a magnetização diminui, tendendo bruscamente a zero numa temperatura de transição Tc (temperatura crítica de Curie). A Figura 1 apresenta o comportamento típico da magnetização M em função da temperatura T de um material magnético [7]. Quando a temperatura ultrapassar o valor de Tc, o sistema passará da fase ordenada (momentos magnéticos alinhados) para a fase paramagnética, ocorrendo assim uma transição de fase [10].



Figura 1 – Variação da magnetização em função da temperatura [10].

2.1.3) Fenômenos Críticos e a relação com a Baixa Dimensionalidade

Os fenômenos críticos que ocorrem nas vizinhanças das transições de fase são de extrema importância para a mecânica estatística. Como os sistemas magnéticos podem ser representados por uma variedade de modelos matemáticos relativamente simples, o magnetismo é o campo da Física de maior aplicabilidade da mecânica estatística. Já na década de 70, a pesquisa em magnetismo era voltada para materiais com interações entre momentos em três dimensões (d= 3), e com ordenamento simples, ferro, ferri ou antiferromagnético. A década de 70 presenciou uma elevada evolução na síntese de

materiais magnéticos. Foram descobertos materiais com interações predominantemente em planos (d= 2) ou em cadeias lineares (d= 1) e com ordenamentos mais complexos, como os sistemas modulados. Foram também produzidos materiais com desordem espacial dos momentos, como as ligas, os sistemas densos diluídos e os vidros de spin que estimularam os desenvolvimentos de novas técnicas de mecânica estatística. Foi devido às contribuições fundamentais a Física fornecida neste campo, que Louis Néel em 1970, T. H. Vleck e P. W. Anderson em 1977 receberam o prêmio Nobel. Os sistemas de baixa dimensionalidade (d= 1,2) e os sistemas ordenados constituem áreas de elevado interesse e atividade atualmente [10].

2.1.4) Materiais Magnéticos e as Técnicas utilizadas em seu Estudo

Os fenômenos magnéticos e as propriedades dos materiais são pesquisados experimentalmente por uma vasta variedade de técnicas. Estes fenômenos e propriedades são medidos, por exemplo, através da Magnetização, Susceptibilidade DC e AC, Resistividade Elétrica, Calor Especifico, Dilatação Térmica, Espalhamento de nêutrons, Ressonância magnética, Efeito Mossbauer, Efeito Termoelétrico, Efeito Hall, Efeito de Magnetoresistência Gigante, e o Efeito de Magnetoimpedância Gigante entre outros. Por outro lado, com técnicas de radiofreqüências e microondas, espalhamentos Raman e Brollouim da luz, absorção e luminescência ótica e infravermelha, entre outras, é possível estudar as excitações magnéticas básicas e os fenômenos dinâmicos [10].

2.1.5) Magnetismo e sua Importância

A importância do magnetismo não se restringe apenas a pesquisa elementar. Os materiais magnéticos exercem um importante papel na tecnologia moderna, pois encontram um elevado número de aplicações em produtos e processos industriais dos mais diversos setores. As aplicações vão desde aparatos com funções muito simples como os pequenos imãs permanentes usados para fechaduras de portas de móveis e utensílios, a inúmeros componentes sofisticados utilizados na indústria eletroeletrônica. Neste setor os materiais magnéticos somente são suplantados em volume de aplicação pelos semicondutores, mas em termos econômicos eles têm uma importância quase tão grande quanto estes. Muitas das aplicações atuais dos materiais magnéticos resultaram de avanços científicos e

tecnológicos obtidos nos últimos 20 anos nas universidades, laboratórios industriais e centros de pesquisa dos Estados Unidos, Japão, e Rússia [10].

2.1.6) Comportamento dos Materiais Magnéticos

O comportamento dos materiais num campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles. Os dipolos magnéticos têm origem no momento angular dos elétrons nos íons ou átomos que formam a matéria, sendo a sua natureza conservadora o fator fundamental do momento angular, isto é, se nenhum torque atuar sobre o objeto seu momentum angular permanecerá inalterado. Este momento tem natureza quântica, ou seja, só pode assumir certos valores discretos [8].

Os materiais respondem a um campo magnético aplicado (H) com a mudança em seu momento de dipolo magnético (p_m), de forma similar à resposta dos materiais a um campo elétrico aplicado (E) pela criação dos dipolos elétricos (p_e), como apresentado nas equações 1 e 2 respectivamente [37].

$$M = \chi_m H = np_m$$
(1)
$$P = \chi_e E = np_e$$
(2)

Os termos M e P das equações 1 e 2 representam respectivamente a densidade de momento de dipolo magnético macroscópica (também conhecida como magnetização) e a densidade de momento de dipolo elétrico, onde n = N/V (numero de dipolos/volume do material). Os coeficientes de correlação entre as densidades de dipolo e os campos magnético e elétrico aplicado, χ_m e χ_e , são respectivamente denominados de susceptibilidade magnética e susceptibilidade elétrica [37].

A resposta do material ao ser exposto a um campo magnético pode também ser representada pela densidade de fluxo magnético (B), também conhecida como indução magnética. Observa-se que B está relacionada à magnetização e ao campo magnético aplicado por meio da permeabilidade magnética (μ), como apresentado nas expressões 3 e 4 para o sistema mks (metros, kilogramas e segundos) e cgs (centímetros, gramas e segundos) respectivamente [34, 37, 38].

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 (H + \chi_m H) = \mu_0 (1 + \chi_m) H = \mu H$$
(3)

$$B = H + 4\pi M = H + 4\pi \chi_m H = (1 + 4\pi \chi_m)H$$
(4)

O termo μ_0 na equação 3 representa a permeabilidade magnética do vácuo ($4\pi \times 10^{-7}$ henry/m). Usualmente a permeabilidade magnética é representada pela permeabilidade relativa $\mu_r = \mu/\mu_0$, a qual está relacionada à susceptibilidade magnética pela expressão $\mu_r = (1 + \chi_m)$, como observado na equação 3. No sistema de unidades internacional (SI), o termo μ_0 M tem a mesma unidade de B (T, tesla) e, no sistema cgs, o termo 4π M tem a mesma unidade de B (G, Gauss) [34, 35, 38].

De diferentes formas, tanto a susceptibilidade magnética quanto a permeabilidade magnética descreve o comportamento do material ao ser submetido a um campo magnético. Em geral, estes parâmetros são tensores, uma vez que eles relacionam dois componentes vetoriais não necessariamente paralelos, ou seja, a indução magnética de um determinado material não está sempre direcionada com o campo magnético externo.

Em termos microscópicos, o magnetismo nos materiais deriva de momentos magnéticos atômicos, os quais provêm de movimentos circulares de correntes atômicas. Considerando um número N de átomos com seus orbitais atômicos alinhados ao longo de certa direção no material (movimentos circulares de correntes atômicas), pode ser utilizada a equação 5 de um solenóide para descrever a indução magnética dentro do material sem a presença de um campo magnético externo [37, 38].

$$B = \mu_0 M = \mu_0 \left(\frac{N}{l}\right) I \tag{5}$$

Onde N representa o número de voltas (lupos), l o comprimento do solenóide e I a corrente elétrica no fio. Ao considerar as escalas microscópicas, pode se afirmar que N representa o número de lupos circulares de correntes atômicas, l representa o comprimento dos átomos com seus orbitais atômicos alinhados e I representa a corrente microscópica de cada orbital atômico [37, 38].

Como já apresentado na equação 1, tem-se que $M = np_m e n = N / V = N / Al$, onde A é a área dos lupos de corrente atômica, logo da equação 5 se obtém $M = (N/l)I = (N/Al)p_m$, o que implica que $p_m = IA$. Assim sendo, verifica-se que o magnetismo de um material sólido provém de correntes microscópicas, o que possibilita determinar o momento de dipolo magnético a partir do conhecimento da corrente confinada no alinhamento e de sua área [37,38].

Uma outra contribuição para a corrente microscópica e, conseqüentemente, para o fenômeno do magnetismo de um material, se deve aos spins dos elétrons (rotação do elétron em torno de seu próprio eixo), ou seja, proveniente da interação entre o spin do elétron e momento angular intrínseco dos elétrons (L). Ambas as contribuições, aquela do momento de dipolo magnético (p_m) e a contribuição devida à interação spin-órbita, estão relacionadas entre si pelo termo γ denominado razão giromagnética, como apresentada na equação 6 para o sistema de um elétron [37].

$$\gamma = \frac{p_m}{L} = \frac{e}{2m_e} \tag{6}$$

Na equação 6, o símbolo *e* representa a carga do elétron e m_e a massa do elétron. Uma vez que *e* constitui-se de um número negativo ($-1,602 \times 10^{-19}$ C), L e p_m estão em direções opostas no orbital de um elétron, como ilustrado na Figura 2 onde o momento de dipolo magnético (p_m) é representado por μ . Em casos como este, onde o valor da razão giromagnética é constante, o magnetismo provém dos movimentos orbitais dos elétrons [38].



Figura 2 - Momento de dipolo magnético ($\mu = p_m$) e momento angular intrínseco (L) para um elétron [40].

Levando em consideração a força de Lorentz da Equação 7 sobre um elétron em uma órbita circular, uma precessão do momento angular do elétron ocorre com uma freqüência angular na direção da indução magnética, assim como no vetor momento magnético. Este movimento de precessão, conhecido como precessão de Larmor, tem sua freqüência (freqüência de Larmor, w_L) expressa pela equação 8 [37].

$$F = e(v \times B) \tag{7}$$

$$w_L = \frac{-p_m \times B}{L} = -yB = \frac{-e}{2m_e}B \tag{8}$$

O momento de dipolo magnético (p_m) é denominado de momento de dipolo magnético induzido, uma vez que ocorre devido à corrente gerada pelo campo magnético externo e este momento se opõe à direção do campo. O momento magnético angular intrínseco, devido à interação spin-órbita, é o responsável pelo comportamento paramagnético e ferromagnético dos átomos, onde elétrons desemparelhados apresentam momentos de spin alinhados ao momento angular intrínseco dos elétrons.

O momento de dipolo magnético permanente para um elétron simples, associado também ao momento de spin, é denominado de magnéton de Bohr (μ_B) em termos quânticos, como apresentado na equação 9, onde o termo $\eta = h/2\pi$ e h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J · s) [37].

$$\mu_B = \frac{e\eta}{2m_e} = 0.927 \times 10^{-23} (J/T)$$
(9)

2.1.7) Tipos de Magnetismo

Todos os elementos químicos podem ser classificados de acordo com o seu comportamento magnético, mais especificamente de acordo com a sua susceptibilidade magnética (χ_m). Esta grandeza descreve o comportamento do material ao ser submetido a um campo magnético externo (Equação 1). Os materiais magnéticos são divididos em cinco classes: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

2.1.7.1) Diamagnetismo

O diamagnetismo é o tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema. É caracterizado por ter susceptibilidade negativa e da ordem de grandeza de 10^{-5} e é independente da temperatura (figura 3 (a)). O diamagnetismo é resultado do movimento orbital dos elétrons que é induzido pelo campo magnético externo aplicado. A explicação clássica deste fenômeno vem da lei de Lens, pela qual uma variação de campo magnético resulta numa corrente elétrica induzida que tende a se opor a esta variação, isto é, criando um campo oposto ao aplicado. Este fenômeno ocorre em qualquer átomo. Mas como ele é muito fraco, só aparece quando, no material não houver dipolos magnéticos permanentes que produzam efeitos muito mais pronunciados. Os materiais diamagnéticos não possuem dipolos magnéticos permanentes, ou seja, seus átomos ou íons possuem suas camadas eletrônicas completas. Este é o caso dos gases nobres, He, Ne, Ar, Kr e Xe. É também o caso dos sólidos com ligações iônicas, cujos átomos trocam elétrons para completar suas camadas mais externas, tais como KBr, LiF, CaF₂ e NaCl. Deve-se salientar que nem todos os materiais diamagnéticos são não condutores, existindo materiais como o Cu, Ag e Au, que são diamagnéticos apesar de possuírem suas últimas camadas eletrônicas completas, isto se deve ao valor negativo de sua susceptibilidade [8, 10].



Figura 3 – Exemplos de arranjo dos momentos magnéticos e comportamento da susceptibilidade magnética χ_m para diferentes materiais de acordo com sua classe magnética [41].

2.1.7.2) Paramagnetismo

Pode-se dizer que um material exibe paramagnetismo quando seus átomos possuem elétrons desemparelhados e, na presença de um campo magnético externo, produzirá seu próprio campo magnético, resultante do alinhamento dos dipolos elementares atômicos (figura 3 (b)). A agitação térmica dos átomos se opõe a qualquer tipo de ordem e tenta manter os dipolos atômicos dispostos aleatoriamente.

Substâncias paramagnéticas apresentam uma susceptibilidade magnética de intensidade comparável à das diamagnéticas, porém positiva e dependente da temperatura. O fenômeno paramagnético diferencia-se do diamagnético pelo fato de que neste ultimo o momento atômico é induzido pelo campo magnético externo. No paramagnetismo os momentos atômicos existem mesmo na ausência de campo magnético externo. Quando um campo é aplicado os momentos atômicos se orientam em sua direção e produzem um campo magnético. Estas substâncias também podem ser caracterizadas pela susceptibilidade magnética. Ela é função do número de momentos de dipolos magnéticos, devidos aos elétrons desemparelhados por unidades de volume (n), do magnéton de Bohr e da temperatura. Portanto a susceptibilidade magnética dos materiais paramagnéticos é positiva e diminui com o aumento da temperatura (figura4) [8, 9, 10].



Figura 4 – Esboço do comportamento da susceptibilidade magnética em relação à temperatura de um material. T_N = temperatura de Néel e T_C = temperatura de Curie. Adaptado da referência [10].

2.1.7.3) Ferromagnetismo

Estes materiais se caracterizam por ter uma magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie Tc. Isto só é possível se existir algum tipo de interação entre os momentos magnéticos atômicos, que os alinham paralelamente entre si, em uma rede com os átomos organizados. Este alinhamento resulta em uma susceptibilidade magnética alta e positiva (figura 3 (c)) [12].

As principais interações possíveis são:

a) Dipolo-dipolo clássica: que tende a alinhar os momentos que estão ao longo do eixo paralelamente, ou antiparalelamente se os momentos magnéticos estiverem situados num plano perpendicular do eixo [12].

b) Interação de troca direta: esta interação pode ser resumida como a repulsão coulombiana, quando se faz a combinação linear dos orbitais atômicos localizados nos átomos vizinhos, na região de recobrimento levando–se em conta o principio de Pauli [12].

c) Interação de troca indireta, ou de supertroca: quando não há recobrimento direto das funções de onda atômicas, tipicamente em óxidos, havendo algum átomo não magnético interpondo os átomos magnéticos, este tem suas funções de onda com spins opostos parcialmente polarizadas pelas funções de onda dos átomos magnéticos e como conseqüência os dois átomos magnéticos interagem entre si [12].

d) Interação de troca indireta do tipo RKKY: o nome vem devido aos seus descobridores (Rudeman, Kittel, Kasuya e Yosida). Ocorre sempre em metais onde existem átomos com momentos magnéticos bem localizados, como nos terras raras [12].

e) Interação de troca indireta em semicondutores. (Bloembergen–Roland): esta interação é análoga a RKKY, envolvendo elétrons e buracos nos semicondutores, sendo de mais curto alcance pois além de oscilar e ter um termo em $\frac{1}{r^3}$, ela é amortecida por um termo exponencial [12].

2.1.7.4) Antiferromagnetismo

Esta é uma outra classe de materiais, que não apresenta uma magnetização espontânea macroscópica a baixas temperaturas. Abaixo da temperatura critica Tc, a magnetização e a susceptibilidade diminuem com a queda da temperatura tendendo a zero. Acima de Tc o comportamento é de um paramagneto com temperatura de Curie Weiss negativa [12]. Para este caso a temperatura de transição passa a se chamar temperatura de Néel (T_N). Existe ainda uma interação de troca entre átomos vizinhos que força os momentos magnéticos a assumir orientações antiparalelas e, portanto, substâncias com este comportamento apresentam um magnetismo externo muito pequeno ou mesmo nulo (figura 3 (d)) [9].

2.1.7.5) Ferrimagnetismo

O ferrimagnetismo só ocorre em compostos com estruturas cristalinas mais complexas que as formadas por elementos puros. Isso porque apenas estes tipos de estruturas podem apresentar processos semelhantes à soma de características ferromagnéticas e antiferromagnéticas ao mesmo instante. Em outras palavras, dentro de um material ferrimagnético ocorre o alinhamento paralelo em alguns sítios do cristal e antiparalelo em outros (Figura 3 (e)), devido às interações de troca [8, 9, 10, 34].

Uma vez que a quantidade dos momentos magnéticos alinhados paralelamente é maior que daqueles alinhados antiparalelamente, os materiais ferrimagnéticos apresentam domínios magnéticos e têm propriedades magnéticas semelhantes aos ferromagnéticos, a não ser pela magnetização de saturação, normalmente menor.

A susceptibilidade magnética dos materiais ferrimagnéticos é alta, positiva e dependente da microestrutura e do campo magnético, como a dos materiais ferromagnéticos. Em relação à dependência da temperatura, a susceptibilidade magnética dos ferrimagnéticos se comporta da mesma forma que os ferromagnéticos, como ilustrado na Figura 4.

Um exemplo de material ferrimagnético é a hexaferrita de bário (BaFe₁₂O₁₉), a qual tem em sua célula unitária sessenta e quatro íons, sendo que os íons oxigênio e bário não têm momentos magnéticos. Dentre os vinte e quatro íons que possuem momentos magnéticos (Fe³⁺), dezesseis deles estão alinhados paralelamente e oito alinhados

antiparalelamente, exercendo uma rede de magnetização na direção do campo magnético aplicado, porém com uma magnitude relativamente baixa devido à contribuição de apenas 1/8 do total de íons na célula unitária para a magnetização [27, 28].

Os materiais ferrimagnéticos possuem dois tipos diferentes de íons magnéticos que também se orientam antiparalelamente, mas como existem dois tipos de íons com momentos magnéticos bem distintos, a magnetização resultante não é nula. A resultante magnética é naturalmente inferior à do ferromagnetismo. Outra diferença entre os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos está na condutividade elétrica, que é muito pequena nestes últimos, fazendo com que eles sejam vantajosos em certas aplicações específicas [9,12].

2.1.8) Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas dos materiais magnéticos podem ser separadas em intrínsecas e extrínsecas. Dentre as propriedades magnéticas intrínsecas, que não são afetadas pela sua microestrutura, se encontram a temperatura Curie (Tc), anisotropia magnetocristalina (H_A) e a magnetização de saturação (M_S). As propriedades magnéticas extrínsecas abrangem basicamente a susceptibilidade magnética (χ_m), remanência (M_R) e a coercividade (Hc) [41].

2.1.8.1) Propriedades Magnéticas Intrínsecas

A temperatura Curie (Tc) representa a temperatura de transição magnética, ou seja, temperatura acima da qual o material ferromagnético ou ferrimagnético se torna paramagnético devido ao desordenamento da estrutura de momentos magnéticos pela agitação térmica. Esta temperatura é proporcional à constante de Curie: Tc = α C, onde α é a constante de Weiss, a qual está relacionada ao campo de interação dos momentos magnéticos. A constante de Curie (C) é dada pela equação 10 [37,38].

$$C = \frac{N\mu_0 m^2}{3k_B} \tag{10}$$

O termo N representa o número de momentos magnéticos por unidade de volume $[m^{-3}]$, m é o momento magnético $[A m^{-1}]$ e k_B a constante de Boltzmann. Portanto, a temperatura de Curie é representada pela equação 11 [37,38].

$$T_C = \frac{N\alpha\mu_0 m^2}{3k_B} \tag{11}$$

A anisotropia magnetocristalina descreve a preferência da magnetização em ser orientada ao longo de determinadas direções cristalográficas, refletindo a simetria do cristal. Isto significa que em determinadas direções o campo magnético necessário para saturar a magnetização é menor devido ao alinhamento dos dipolos magnéticos (direção de fácil magnetização), já em outras direções cristalográficas, é necessário um campo mais intenso para que a magnetização ocorra (direções de difícil magnetização) [43]. A anisotropia magnetocristalina acontece pelo acoplamento dos orbitais de elétrons na rede. Nas direções de fácil magnetização este acoplamento é tal que os orbitais estão em um estado de menor energia.

As interações que são responsáveis pelo fenômeno descrito anteriormente podem ser representadas pela energia de anisotropia magnetocristalina (E_{MC}), na qual sua simetria e magnitude dependem da simetria do cristal e da composição química do material.

Além da anisotropia magnetocristalina, existem outros diversos tipos de anisotropia magnética nos materiais. Dentre essas encontram-se a anisotropia de forma, de superfície, de troca, de tensão, induzida e de crescimento induzido. Estas outras formas ocorrem em casos específicos como, por exemplo, em interface entre dois materiais magnéticos (anisotropia de troca), em filmes ultrafinos e multicamadas em escalas nanométricas (anisotropia de superfície), em filmes magnéticos (anisotropia de tensão), em materiais cujo aquecimento ou tensão externa provoca um ordenamento direcional (anisotropia induzida), em situações onde há a presença de corpos na forma esferóides magnetizados (anisotropia de forma), e em situações onde o crescimento dos grãos leva a um ordenamento dos íons magnéticos, ou não, em certas direções de crescimento (anisotropia de crescimento induzido) [45].

A magnetização de saturação (M_S) acontece quando todos os domínios magnéticos estão alinhados em uma mesma direção, ou seja, a partir deste ponto o aumento do campo magnético sobre a amostra pouco influenciará na magnitude de magnetização. Esta

propriedade pode ser observada pela curva de histerese de uma amostra magnética, assim como as propriedades extrínsecas. Sendo que a magnetização de saturação é identificada no primeiro quadrante da curva de histerese (quadrante superior direito) da Figura 5, onde a magnetização passa a ser constante com o aumento do campo magnético externo aplicado.

2.1.8.2) Propriedades Magnéticas Extrínsecas

A susceptibilidade magnética (χ_m), remanência (M_R) e coercividade (H_C) são propriedades magnéticas extrínsecas que, somadas à magnetização de saturação (M_S) (propriedade intrínseca), podem ser representadas e determinadas por intermédio da curva de histerese de uma amostra abaixo da T_C, obtida pelo gráfico da indução magnética (B) ou magnetização (M) com relação ao campo magnético aplicado sobre ele (H). A Figura 5 ilustra um exemplo de curva de histerese, apresentando os pontos que representam algumas propriedades típicas de um material magnético [34, 41].



Figura 5 – Curva de histerese formada pela magnetização $(1^{\circ} e 3^{\circ} \text{ quadrantes})$ e desmagnetização $(2^{\circ} e 4^{\circ} \text{ quadrantes})$ de um material magnético por um campo magnético H em ambos os sentidos. Adaptado da referência [34].

A susceptibilidade magnética χ_m (equação 2.1) representa o comportamento da magnetização inicial do material ao ser submetido ao campo magnético. Este comportamento classifica o tipo de material magnético e é representado na curva de histerese pela função que parte do ponto inicial (M = 0 A/m em H = 0 Tesla) até o ponto onde ocorre a magnetização de saturação para os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, como apresentado na Figuras 3 (c) e (e), e Figura 5, no primeiro quadrante. A susceptibilidade magnética é dependente dos domínios magnéticos, ou seja, da microestrutura do material, visto que quanto mais fácil for a magnetização do material (mais fácil nucleação e crescimento dos domínios magnéticos), tanto maior será a susceptibilidade magnética [33, 37, 46].

A remanência (M_R) de um material magnético representa a intensidade de magnetização retida após a remoção do campo magnético externo aplicado. O ponto que representa M_R de um material magnético se encontra na divisa entre o primeiro e o segundo quadrante da curva de histerese, ou seja, onde o campo magnético é nulo após a sua redução gradual da magnetização partindo da magnetização de saturação do material.

Uma vez magnetizado, o material mantém alguns dos seus momentos magnéticos alinhados após a remoção do campo H. Desta forma, quanto mais momentos magnéticos se mantiverem alinhados após a remoção de H, tanto maior será a sua remanência e conseqüentemente maior será a intensidade do campo magnético gerado pelo material magnético.

A capacidade de um material magnético em manter a maioria de seus momentos magnéticos alinhados depende de sua microestrutura e da temperatura de aplicação. A microestrutura pode ser usada para controlar os domínios magnéticos, enquanto que o aumento da temperatura pode levar a um desalinhamento dos momentos magnéticos devido à agitação térmica, diminuindo a sua remanência [33, 37, 46].

A coercividade (H_c) ilustrada pelo ponto que se encontra na divisa entre o segundo e o terceiro quadrante na curva de histerese da Figura 5, representa a magnitude do campo magnético aplicado reversamente capaz de desmagnetizar totalmente o material. A coercividade é uma das propriedades magnéticas mais estudadas e pesquisadas devido à sua dependência em relação aos domínios magnéticos e, conseqüentemente, da microestrutura do material; vale ressaltar ainda a sua importância em diversas aplicações como, por exemplo, em meios de gravação [33, 48, 49].

18

Os domínios magnéticos são regiões de alinhamento uniforme dos momentos magnéticos em uma determinada direção. Em um monocristal o material pode ter um domínio magnético (monodomínio magnético), ou vários domínios magnéticos (polidomínios magnético) [3, 59]. A Figura 6 ilustra esquematicamente uma microestrutura composta por vários domínios magnéticos, indicados por flechas, e como estas são alinhadas com um campo magnético externo [37, 46].

O controle da coercividade é realizado por meio do grau de dificuldade imposto sobre a nucleação de domínios magnéticos (rotação dos momentos magnéticos direcionados pela magnetização) e sobre o crescimento dos domínios magnéticos (deslocamento das paredes dos domínios magnéticos). Quanto mais difícil for a nucleação dos domínios magnéticos e o crescimento destes, tanto maior será a coercividade do material. Esta dificuldade pode ser controlada pela microestrutura, uma vez que o tamanho dos grãos, a porosidade e as impurezas interferem na coercividade do material. Com o controle destes fatores, é possível tornar um material magnético duro em um material magnético mole [48, 50].

As partículas ou grãos com monodomínios magnéticos podem formar multidomínios pelo crescimento do monodomínio acima de um tamanho crítico. Para as partículas ou grãos de uma hexaferrita de bário, este tamanho crítico é da ordem de 1µm, ou seja, abaixo deste tamanho eles possuem monodomínios e acima multidomínios magnéticos [50, 59].

A divisão do monodomínio em dois domínios magnéticos leva a uma redução da energia magnetoestática (anisotropia de forma) pela metade, como pode ser observado na Figura 6. Se o domínio se dividir em N domínios, sua energia magnetoestática será reduzida em um fator de N^{-1} . Na Figura 6 (c), por exemplo, a energia magnetoestática é reduzida a um quarto da energia da Figura 6 (a), enquanto que na Figura 6 (d), onde a estrutura de domínio está fechada, a energia magnetoestática é zero. Este comportamento só ocorre em materiais que não possuem uma forte anisotropia uniaxial e também quando os domínios vizinhos não estão a 180° entre si [46].

Em um monocristal livre de imperfeições (defeitos cristalinos, impurezas, tensões, etc.), o campo magnético externo induz um aumento no tamanho dos domínios magnéticos pelo movimento de suas paredes sem encontrar obstáculos. Em situações onde imperfeições ocorrem, a intensidade de H para que ocorra este aumento dos domínios é maior, uma vez que é necessária a transposição das barreiras devido a imperfeições, as quais dificultam a mobilidade das paredes. Portanto, o crescimento dos domínios magnéticos favorece a baixa coercividade e um alto valor para a susceptibilidade magnética. Diante deste fato, pode se afirmar que a existência de imperfeições cristalinas

pode contribuir para o aumento da coercividade, devido ao bloqueio no movimento das paredes dos domínios [49,51].



Figura 6 – Esquema da divisão da magnetização em domínios. (a) monodomínio, (b) dois domínios, (c) quatro domínios e (d) domínios fechados [41].

As paredes dos domínios magnéticos são formadas por momentos magnéticos não direcionados ao eixo de fácil magnetização e, portanto, estão em um estado de elevada energia. Esta energia, nas paredes de domínio (em suas espessuras), é uma propriedade intrínseca ao material, a qual depende do grau de anisotropia magnetocristalina e da existência de interações de troca entre os átomos vizinhos [33,46].

Uma forte anisotropia magnetocristalina resulta em uma fina parede, enquanto que uma forte interação de troca entre os átomos favorece o aumento na espessura das paredes. A Figura 7 ilustra como ocorre o movimento da parede de domínios magnéticos em duas situações diferentes: 7 (a) quando esta é bastante fina (inversão repentina de 180° da direção de magnetização) e, 7 (b) quando a parede é espessa (inversão gradual da direção). Na situação ilustrada pela Figura 7 (b) a energia de interação é menor, porém há mais momentos em direções desfavoráveis do ponto de vista magnetocristalino [46].

A quantidade de domínios magnéticos depende do tamanho e da forma do material, condições que afetam a energia magnetoestática, e também das propriedades magnéticas intrínsecas do material, as quais afetam, além da energia magnetoestática do material, a energia das paredes de domínio [46].



Figura 7 – Exemplo de paredes entre domínios magnéticos. (a) parede fina e (b) parede grossa [41].

Em um material policristalino os contornos de grãos se tornam um obstáculo a mais ao movimento das paredes dos domínios magnéticos. Nestes materiais, quando os grãos forem grandes suficiente para abrangerem multidomínios magnéticos, os efeitos de bloqueio dos contornos de grãos não são tão efetivos e os fatores internos dos grãos para a nucleação de domínios magnéticos se tornam predominantes sobre a coercividade [49,51].

2.1.9) Processos de magnetização e estrutura de domínios

Quando T<<Tc, os momentos magnéticos de um ferromagneto estão praticamente todos alinhados na escala microscópica. No entanto, numa amostra macroscópica, o momento magnético é muito menor que o de saturação, sendo necessário a aplicação de um campo externo para saturar a amostra. Isto ocorre tanto em policristais como em monocristais. O processo de magnetização envolve mudanças na estrutura de domínios (movimento das paredes que separam os domínios) e na direção da magnetização de cada domínio (rotação de domínios). A caracterização macroscópica dos materiais ferromagnéticos é feita pelas curvas de magnetização (M X H) ou de indução (B X H), que normalmente apresentam uma histerese e por isto também são conhecidas por curvas de histerese, como apresentado na figura 5 [33].

Existe uma pequena diferença entre curva M x H e B x H. Na M x H, caso a amostra consiga alinhar completamente todos os momentos magnéticos, atinge-se a magnetização de saturação M_s . Partindo-se de uma amostra desmagnetizada, com M (H = 0) = 0, a curva inicial de magnetização tem um formato em S com uma inclinação inicial (em H = 0) chamada de susceptibilidade inicial ou no caso de curva B x H de permeabilidade inicial [33].

21

2.1.10) Cerâmicas Ferrimagnéticas

As cerâmicas ferrimagnéticas, também conhecidas como ferritas, são cerâmicas magnéticas compostas por óxido-férrico contendo usualmente, além do ferro, um ou mais íons metálicos. A família das ferritas abrange as três categorias tecnológicas dos materiais magnéticos (duro, mole e de gravação magnética) devido à grande gama de estruturas cristalinas e composições químicas que estes materiais podem apresentar. A Tabela 1 lista os maiores grupos estruturais das ferritas [52].

Tabela 1 – Classes das principais ferritas [52].

Classe da ferrita	Estrutura cristalina	Composição
Espinélios	Cúbica espinélio	M ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄ Onde M ²⁺ = Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Mg ²⁺ , etc. ou uma mistura entre eles.
Garnetes	Cúbica garnet	R ₃ ³⁺ Fe ₅ ³⁺ O ₁₂ Onde R ³⁺ é um elemento terra rara, normalmente Y ou Gd.
Hexaferritas	Hexagonal	$\begin{split} MFe_{12}O_{19} \;(Tipo\;M,\;magnetopumblita) \\ M_2Me^{2+}Fe_{12}O_{22}\;(Tipo\;Y) \\ M(Me^{2+})_2Fe_{16}O_{27}\;(Tipo\;W) \\ M_3(Me^{2+})_2Fe_{24}O_{41}\;(Tipo\;Z) \\ M_2(Me^{2+})_2Fe_{28}O_{46}\;(Tipo\;X) \\ M_4(Me^{2+})_2Fe_{36}O_{60}\;(Tipo\;U) \\ Onde\;M = Ba^{2+},\;Sr^{2+},\;Pb^{2+},\;etc.\;,\;ou \\ \\ mistura\;entre\;eles. \\ Onde\;Me^{2+} = Ni^{2+},\;Mn^{2+},\;Mg^{2+},\;etc.\;,\;ou \\ \\ uma\;mistura\;entre\;eles. \end{split}$
Ortoferritas	Ortorrômbica Peroviskita	R ³⁺ Fe ³⁺ O ₃ Onde R ³⁺ é um elemento terra rara ou uma mistura entre terras raras.

Os primeiros estudos das relações entre as composições químicas e as propriedades magnéticas das ferritas datam do início do século XX. Porém, as pesquisas mais intensas ocorreram a partir de 1950 devido à descoberta e a necessidade de novas aplicações das ferritas em diversos componentes eletrônicos [54].

As ferritas, apesar de terem uma magnetização de saturação (M_S) menor que as ligas ferromagnéticas, apresentam diversas vantagens como a maior resistência à corrosão, maior resistência térmica, menor custo de produção e a aplicabilidade em freqüências mais elevadas devido à alta resistividade elétrica. Essas vantagens fizeram com que a fabricação das ferritas viesse a crescer ano após ano e as perspectivas futuras são favoráveis aos seus produtores, devido ao aumento indiscutível da fabricação de produtos eletro-eletrônicos. Conseqüentemente, o aprimoramento das pesquisas básicas em prol de suas propriedades magnéticas, na obtenção e processamento de novas ferritas, processos de produção e em possíveis aplicações alternativas das ferritas se faz necessário.

2.1.11) Ferritas Hexagonais tipo M

A chamada ferrita hexagonal tipo M tem a formula $MFe_{12}O_{19}$, onde M é usualmente, bário (Ba), estrôncio (Sr), ou chumbo (Pb). A estrutura cristalina é complexa, mas que pode ser descrita como hexagonal, com um eixo c vertical. Este é o eixo de fácil magnetização na estrutura de base. Devido ao fato de que a direção de magnetização não pode ser mudada facilmente para um outro eixo, as ferritas hexagonais são referidas como materiais magneticamente duros [12, 28].

Hexaferrita de Bário tipo M é conhecida como um imã permanente com grande importância técnica que atraiu uma extensa atenção nas ultimas décadas, devido à sua importância comercial e possibilidade de aplicação em diversas áreas. Estes trabalhos abrangeram desde o estudo de seu processamento até, suas propriedades e aplicações [4, 19, 20, 23, 24, 34, 38]. A Hexaferrita de Bário tipo M é atualmente um material magnético com grande interesse científico e tecnológico, devido à sua relativamente elevada temperatura Curie, força coerciva, bem como sua excelente estabilidade química e resistência à corrosão [3, 21, 59]. Estas características distintivas da hexaferrita de bário de acordo com o parágrafo anterior podem ser devido a grande anisotropia cristalina, grande magnetização de saturação e possuir características ferrimagnéticas [19, 20, 23, 24, 26].

As primeiras aplicações das hexaferritas de bário se restringiram aos locais onde magnetos permanentes eram requeridos como, por exemplo, em motores de corrente contínua e alto-falantes. Estas aplicações necessitam de magnetos com alta coercividade e, obviamente, com baixo custo de produção. Em função disto, estudos sobre a coercividade das hexaferritas se tornaram comuns [4, 19, 20, 23, 24, 48, 49, 56, 59].
Na década passada, houve interesse crescente nos métodos de preparação de partículas finas de hexaferrita de bário, porque houve emergentes da sua aplicação na gravação magnética [21, 25].

Entretanto, ferritas devem ser o terreno para reduzir o tamanho da partícula de multidominio para um único domínio, através do método de preparação do material [26]. Isto geralmente produz misturas que não são homogêneas em um escala microscópica. No entanto os recentes avanços na produção de partículas foram na aplicação e na produção de partículas de hexaferrita de bário, e elas já estão disponíveis numa variedade de tamanhos e formas. No entanto, a preparação de partículas monodispersas de hexaferrita de bário em regime de nanopartículas (<0,1 μ m) continua a ser um desafio [26].

A Hexaferrita de Bário é produzida principalmente pelo método cerâmico convencional de mistura de óxidos, que envolve a calcinação de uma mistura de óxido de ferro e de carbonato de bário em cerca de 1200 ⁰C, seguido por prorrogada moagem para ruptura dos aglomerados [21].

Devido à presença de aglomerados pode-se dar origem a heterogeneidades químicas ou físicas na microestrutura da cerâmica sinterizada. Dependendo da resistência dos aglomerados, durante a sinterização estes podem induzir retração preferencial dando origem a poros consideravelmente grandes. Além disso, a presença de aglomerados pode reduzir a taxa de densificação, facilitando o crescimento de grãos e limitando a densidade da cerâmica sintetizada [3].

Também pode-se ter melhores condições para a formação da fase da Hexaferrita de Bário tipo M, através da variação do pH da solução precursora [5].

As partículas características do material e sua homogeneidade, morfologia e propriedades magnéticas são influenciadas significativamente pelos métodos de síntese [21].

A fim de alcançar elevada homogeneidade das partículas de hexaferritas de bário (ultrafinas ou não), varias técnicas como a química de co-precipitação, cristalização vítrea, método do precursor organometálico, sol-gel, micro-emulsão e síntese de aerosois têm sido desenvolvidos.

A demanda da hexaferrita de bário tipo M continua a ser importante atualmente, mesmo após o surgimento das ligas ferromagnéticas de terras-raras como SmCo e o NdFeB, devido ao seu baixo custo de produção, ao mesmo tempo em que proporciona excelentes propriedades magnéticas [4, 16].

24

2.1.11.1) Aplicações - Imãs permanentes

As ferritas magnéticas duras são utilizadas como imãs permanentes, sendo que suas maiores aplicações são em medidores, microfones, altos falantes e geradores de pequeno porte [12, 28].

2.1.11.2) Aplicações - Circuitos elétricos

Apesar das ferritas possuírem magnetização de saturação menores do que metais magnéticos, elas podem ser muito mais resistivas a correntes elétricas, características que ferritas moles, é proporcionada pela oxidação de contorno de grão durante processamento para resistividade de camada interna. Elevada resistividade reduz a ocorrência de corrente circulando, que são induzidas por campo magnético flutuante e resulta na perda de energia por aquecimento. Como conseqüência da redução da circulação de corrente elétrica, as ferritas moles são empregadas no setor de telecomunicações e transformadores, especialmente em freqüências elevadas.

Uma das primeiras utilizações das ferritas foi como um filtro de canal de telefonia, embora filtros de estado-sólido e fibras óticas sejam usados em aplicações obsoletas. Ferritas são utilizadas no tom de discagem de circuitos de teclas de telefones e bobinas de carga em linhas de transmissão para reduzir a perda de sinal a longas distâncias. Ferritas também são utilizadas extensivamente como filtros de entrada e saída, reguladores de chaveamento e transformadores elétricos de alta freqüência em sistemas de energia elétrica [12, 28].

2.1.11.3) Aplicação - Armazenamento magnético

Os primeiros computadores de memória não volátil consistiram de minúsculos fiosfinos de ferrita, os seus dois estados de remanência estáveis foram capazes de representar a lógica binária "1" e "0". Esta aplicação, desde há muito tempo, tem sido retomada por dispositivos semicondutores de memória, mas as ferrita continuam a dominar a memória de armazenamento externa sobre dispositivos de fita magnética, discos flexíveis, e discos rígidos. Em lugar de ferritas, regiões muito pequenas de partículas aciculares aderindo à fita ou ao disco também podem ser magnetizadas por um campo em uma lacuna de uma gravação. Fitas de ferritas para meios de comunicação social, tipicamente gama-ferrita (γ -Fe₂O₃), são utilizadas para áudio analógico e gravação de vídeo. O computador foi desenvolvido baseado nas ferritas magnéticas de estrutura granada [12, 28].

2.1.12) Hexaferrita de Bário-Composição Química

Quimicamente, a hexaferrita de bário tipo M é um óxido misto composto de óxido de Bário (BaO) e da hematita (Fe₂O₃), na proporção molar 1:6 respectivamente, gerando um terceiro composto estável da fórmula BaO.6Fe₂O₃ = BaFe₁₂O₁₉, com massa molecular de 1111,49g/mol e massa específica de aproximadamente $5,2g/cm^3$. Sua temperatura Curie (temperatura acima da qual o material perde suas propriedades magnéticas intrínsecas, passando a atuar como paramagnético) é de aproximadamente 450° C, possui elevada coercividade intrínseca de aproximadamente 6700Oe e grande magnetização de saturação, o que faz com que, possa ser utilizada em altas temperaturas, como, em alguns motores elétricos e outros dispositivos [19, 20, 24].

2.1.13) Hexaferrita de Bário-Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina da Hexaferrita de Bário tipo M, embora relacionada aquela dos espinélios, é muito mais complexa. Sua estrutura é formada por um arranjo hexagonal compacto de camadas de oxigênio(O²⁻), semelhante ao de um minério de ocorrência natural denominado magnetoplumbita (Pb(Fe,Mn)₁₂O₁₉).

A estrutura da hexaferrita de bário pode ser descrita simbolicamente como uma superposição de quatro blocos de estruturas fundamentais, pertencente ao grupo de simetria P63/mmc: RSR*S*. Cada um dos blocos R e R* são compostos por três camadas de oxigênio, com composição $(Ba^{2+}Fe_6^{3+}O_{11})^{2-}$, enquanto que os blocos S e S* são compostos por duas camadas de oxigênio cuja composição é de $(Fe_6^{3+}O_8)^{2+}$. Os asteriscos representam uma rotação de 180° do bloco em volta do eixo hexagonal c. Nesta estrutura os íons Fe³⁺ estão distribuídos entre os cinco diferentes sítios intersticiais. A hexaferrita de Bário tipo M tem uma alta anisotropia magnética, sendo o eixo c a direção de fácil magnetização. A figura 8 mostra a célula unitária para Ba Fe₁₂ O₁₉[12, 20, 27].



Figura 8 - Célula unitária da Hexaferrita de Bário tipo M.

O eixo principal que atravessa a estrutura verticalmente é denominado eixo hexagonal ou eixo c, e mede, aproximadamente, 23,2Å. Um outro eixo, que atravessa o cristal em sua largura, é denominado eixo a, e mede, aproximadamente, 5,88 Å.

A célula unitária, representada na figura 8 é composta por duas moléculas, que por sua vez, são constituídas por cinco camadas de íons oxigênio (representados por círculos azuis claros na Figura 8) cada uma. Uma dessas camadas de oxigênio contém somente três ânions O²⁻, pois o sitio do quarto ânion é ocupado pelo cátion Ba²⁺ (círculos vermelhos). Essa substituição iônica só é possível uma vez que os raios iônicos são equivalentes, para

os íons bário e oxigênio, sendo eles aproximadamente, 1,35 Å e 1,32 Å, respectivamente, o que não gera alterações na ordem cristalina [12, 27].

As duas moléculas da célula unitária estão arranjadas numa configuração de 180° uma em relação à outra ao redor do eixo C.

O íon férrico (círculos menores apresentando setas representativas de seus momentos magnéticos na figura 8), dentro da rede hexagonal, pode ocupar sítios tetraédricos (circulo azuis escuros), três diferentes posições distintas em sítios octaedricos (círculos verde, amarelo e cinza) e uma mais complexa, bipiramidal trigonal (apresentam círculos circunscritos a eles), que está situada na camada que contem o íon Bário. De acordo com a posição desses íons na rede, o momento magnético de cada um irá assumir uma orientação preferencial, como é indicado pelas setas na figura 8. Dessa forma, os aspectos cristalinos desempenham papel importante nas características magnéticas da hexaferrita de bário.

2.1.14) Influência, Características e Vantagens em relação aos aspectos de processamento

O método, tradicionalmente utilizado, para obtenção da hexaferrita de bário e outros materiais cerâmicos é o método convencional de mistura de pós. Este método envolve os sólidos dos diversos componentes do produto final, que são misturados em determinada proporção, moídos intensamente e calcinados a altas temperaturas para promover a reação no estado sólido [21]. Mesmo assim, invariavelmente este método gera pós de baixa pureza, mais brutos de pouco refino quanto às características microestruturais e não possibilita o controle dos parâmetros da relação modo de processamento e propriedades finais além de demandar o uso de grande quantidade de energia.

A fim de alcançar elevada homogeneidade do pó obtido, varias técnicas foram utilizadas pelo mundo ceramista, principalmente pelo setor científico que tem voltado a sua atenção para os métodos químicos de co-precipitação, síntese hidrotérmica, método do precursor organo-metálico, síntese de aerosóis, sol-gel, micro-emulsão, para a produção de materiais mais bem formados e com melhores propriedades finais [21].

Quanto ao processamento do pó, parâmetros de prensagem (força aplicada, tipo de prensagem, temperatura ou campos atuantes durante a compactação, etc.) adição de compostos químicos auxiliares de processamento (ligantes, plastificantes, lubrificantes,

etc.), atmosfera e temperatura de sinterização, entre outros, são fortes fatores que influenciam as propriedades finais do material cerâmico a ser produzido [27].

Para a hexaferrita de bário, a síntese do pó, deve seguir critérios bem definidos e utilizar matérias primas, que podem ser minerais que foram apenas purificados pelos métodos mecânicos ou produtos mais puros de processos químicos, a fim de se obter produtos ótimos e de excelentes propriedades [12].

Nas ferritas, a redução do tamanho de grão de 10 para 1 micrômetro eleva sua coercividade. Efeito de nucleação e crescimento de domínios é reduzir a coercividade abaixo do valor que seria obtido quando apenas rotação da magnetização era possível. Isso pressupõe a existência considerável anisotropia cristalina e de forma. O material pode existir numa tal condição que domínios não podem formar-se (partículas muito finas). Neste caso, apenas processos rotacionais são possíveis. Tem sido demonstrado que uma estrutura finamente dividida apresenta elevados valores de coercividade em quase todos os materiais magnéticos permanentes [13].

Podem ser obtidas melhorias adicionais por intermédio do alinhamento dos cristalitos durante o processo de prensagem ou colagem em barbotina realizado sob um elevado campo magnético. Assim, em ferrita de bário, os eixos hexagonais são preferencialmente alinhados, dando à massa policristalina um comportamento magnético anisotrópico. Amostras anisotrópicas podem ser preparadas pela aplicação de um campo magnético durante a prensagem e a sinterização. Isso resulta na rotação das partículas de maneira que as direções de fácil magnetização tendem a se tornarem alinhadas paralelamente ao campo magnético externo. Isto minimiza os efeitos do campo anisotrópico. Este tratamento reduz a coercividade, mas aumenta sua remanência (Br). Se o tamanho de grão estiver abaixo do tamanho de mono domínio, espera-se que a coercividade seja alta porque o contorno de grão interage com cada domínio. [13].

Dessa forma, os métodos de processamento influenciam enormente as propriedades magnéticas da hexaferrita de bário, como também, a densificação de peças durante a etapa de sinterização [27].

O processamento do pó da hexaferrita de bário, portanto, representa uma otimização das características magnéticas naturais dessa ferrita e deve ser cuidadosamente executado para que se possa produzir nateriais com o melhor desempenho possível. [27].

2.1.15) Características, Vantagens e Desvantagens da escolha do método de precipitação para a obtenção e síntese de hexaferrita de bário tipo M

O método de co-precipitação é um método químico, sendo uma escolha fácil e barata de produção em massa [22]. Este processo de co-precipitação permite que substâncias solúveis se incorporem aos precipitados durante a sua formação e pode se dar de duas formas: por intermédio de formação de soluções sólidas ou por adsorção na superfície. Essa técnica proporciona a formação de hidróxidos, que necessitam da etapa de calcinação para obtenção dos óxidos desejados [6].

O método de co-precipitação oferece a vantagem de fácil homogeneização da mistura dos componentes principais [15]. Partículas preparadas por este método apresentam melhores propriedades magnéticas [22]. O método de co-precipitação tem sido usado, pois se trata de um método seguro quando a estequiometria pode ser facilmente controlada [2,18]. Em geral pós preparados por esta técnica são constituídos por aglomerados de partículas nanométricas [3].

Uma das desvantagens de pós preparados por co-precipitação, é que os aglomerados de partícula nanométricas podem dar origem a heterogeneidades química ou física na microestrutura da cerâmica sinterizada [3]. Outra desvantagem é que a dimensão das partículas não é pequena o suficiente para alta densidade de gravação pedida, no entanto este problema pode ser superado através da escolha adequada dos cátions utilizados na dopagem [22].

3) Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os métodos de síntese da hexaferrita de bário utilizados na pesquisa de mestrado, bem como as matérias-primas e equipamentos empregados. Detalhe das etapas de preparação dos pós, tratamento térmico (calcinação) e as técnicas de caracterização e de análise dos materiais resultantes também são descritas.

3.1) Materiais

Para a síntese química do pó de hexaferrita de bário, foram utilizados os seguintes reagentes e equipamentos:

- a) Nitrato Férrico P.A. nonahidratado (Fe(NO₃)₃.9H₂O), 98% puro, adquirido da Vetec Química Fina Ltda;
- b) Hidróxido de Bário P.A.octahidratado (Ba(OH)₂8H₂O), 98% puro, adquirido da Vetec Química Fina Ltda;
- c) Hidróxido de Amônio P.A. (NH₄OH), também da Vetec Química Fina Ltda;
- d) Água bidestilada;
- e) Ultrassom Ultra Cleaner 1450, Unique Indústria e Comercio de Produtos Eletrônicos Ltda;
- f) Medidor de pH;
- g) Balança Ohaus;
- h) Gral de ágata;

Para a síntese do pó da Hexaferrita de Bário através do método convencional de mistura de pós, foram utilizados os seguintes reagentes e equipamentos:

- a) Hematita (Fe₂O₃), proveniente da Companhia Siderúrgica Nacional, 99,36% puro;
- b) Carbonato de Bário (BaCO₃), proveniente da Aldrich chemicals;
- c) Balança Ohaus;
- d) Corpo moedor de ferro (utilizado para moer a hematita da CSN);
- e) Peneira de abertura de malha 37µm (400 mesh);

Na etapa de secagem e calcinação do material obtido através do método de precipitação química, foram utilizados os seguintes equipamentos:

a) Estufa Luferco;

- b) Gral de ágata;
- c) Barcaças de porcelana;
- d) Cadinhos de platina;
- e) Forno tubular de temperatura máxima 1450°C, Carbolite;

Na etapa de calcinação do material obtido através do método convencional de mistura de pós, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- a) Cadinhos de platina;
- b) Barcaças de porcelana;
- c) Forno tubular de temperatura máxima 1450°C, Carbolite;

3.2) Métodos

3.2.1) Análise Termodinâmica da Hexaferrita de Bário tipo M

Um levantamento termodinâmico de todas as etapas que foram realizadas neste trabalho se mostrou importante para a melhor execução de todas as etapas, sem prejuízos dos resultados finais ou perdas de tempo e material.

Através da análise de diagramas para as soluções dos íons metálicos em questão, foi possível prever as condições reacionais para formação de espécies sólidas, levando-se em consideração parâmetros tais como pH e concentração das espécies iônicas. Foi possível, também, prever a estabilidade das espécies formadas sobre influência de diversos fatores atmosféricos e de temperatura.

De acordo com todos esses fatores, foi realizado um completo levantamento termodinâmico para a formação e estabilidade da hexaferrita de bário tipo M.

3.2.1.1) Desenvolvimento Termodinâmico

3.2.1.2) Dados Termodinâmicos

Os dados termodinâmicos utilizados no presente estudo foram extraídos da base de dados principal do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1 (em sua forma licenciada ao PEMM/COPPE/UFRJ),

3.2.1.3) Cálculo e Construção dos diagramas

Diagramas Eh-pH do sistema Fe-Ba-H₂O a 25°C (para várias atividades de ferro e bário em solução aquosa, na condição de $a_{Ba} = 0,083333 a_{Fe}$) foram calculados usando a seção potential-pH do programa aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1. A partir desses diagramas foram extraídos os dados necessários para a construção do diagrama pFe-pH do mesmo sistema a 25°C (onde pFe = $-\log_{10} a_{Fe}$).

Por intermédio da seção reações químicas do mesmo programa aplicativo foram calculados valores de energia livre de reação versus temperatura para algumas reações de interesse que envolve a hexaferrita de bário.

3.2.1.4) Apresentação e Interpretação dos Diagramas

A Figura 9 apresenta o diagrama Eh-pH do sistema Fe-Ba-H₂O a 25°C para atividades 1M de Fe e 0,08333M de Ba em solução aquosa. Pode-se observar que as espécies sólidas predominantes dentro dos limites de estabilidade padrão da água líquida são Fe₂O₃ em condições de potenciais de oxigênio neutras e oxidantes, enquanto Fe₃O₄ tem seu domínio na região de potencial de oxigênio redutor, em ambos os casos, as predominâncias das espécies sólidas de ferro acontecendo preferencialmente em pH neutro. Nas regiões ácidas predominam as espécies dissolvidas do ferro e do bário (Fe²⁺, Fe³⁺ e Ba²⁺), enquanto em condições alcalinas predominam as espécies dissolvidas FeO₂²⁻ e Ba(OH)₂(aq). Estes fatores estão melhores ilustrados na Figura 10 (diagrama pFe-pH a 25°C para pO₂ = 0,21 atm). Pode-se observar, neste diagrama, que o íon Ba²⁺ é realmente solúvel em água. De fato, a espécie sólida de bário, Ba(OH)₂•8H₂O só tem previsão para a_{Ba} = 10⁶M (que, em termos práticos, corresponde à secura quase total do sistema Ba-H₂O). Quanto à hematita cristalina (Fe₂O₃) há previsão de sua estabilidade na faixa 3<pH<15 para a_{Fe} \geq 0,001M.



Figura 9 – Diagrama Eh-pH do sistema Fe-Ba-H₂O a 25° C para $a_{Fe} = 1$ M e $a_{Ba} = 0,08333$ M



Figura 10 – Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ba-H₂O a 25° C para $a_{Ba} = 0,08333 a_{Fe}$ para $pO_2 = 0,21$ atm.

A Figura 11 apresenta o diagrama de estado transitório Eh-pH do sistema Fe-Ba-H₂O a 25°C para $a_{Fe} = 1M$ e $a_{Ba} = 0,083333M$ [espécies desconsideradas: Fe_{0,945}O, Fe_{0,947}O, FeO, FeO_{1,056}, Fe_{1,5}O(w), Fe₂O₃, Fe₂O₃(H), Fe₂O₃*H₂O, FeO*OH, BaFe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉, BaO*Fe₂O₃]. Pode-se observar que Fe(OH)₃ agora aparece no mesmo lugar onde antes existia Fe₂O₃. A Figura 12 apresenta o diagrama do mesmo estado transitório pFe-pH do sistema Fe-Ba-H₂O para $a_{Ba} = 0,08333$ a_{Fe} e pO₂ = 0,21 atm. Assim, basta preparar uma solução aquosa férrica com $a_{Fe} > 1M$ e a seguir titular esta solução com NH₄(OH) até que o pH final alcance um valor superior a 10. Após filtração e lavagem (com hidróxido de amônio concentrado), o precipitado de hidróxido férrico deve ser inter-dispersado numa dispersão concentrada de hidróxido s deverá ser promovida pelo emprego de um misturador ultrassônico.



Figura 11 – Diagrama Eh-pH de estado transitório do sistema Fe-Ba-H₂O a 25° C para $a_{Fe} = 1$ M e $a_{Ba} = 0,08333$ M.



Figura 12 – Diagrama pFe-pH de estado transitório do sistema Fe-Ba-H₂O a 25^oC para $a_{Ba} = 0,08333 a_{Fe}$ para pO₂ = 0,21 atm, desconsiderando as mesmas espécies excluídas no diagrama da Figura 11.

3.2.2) Métodos de síntese

A síntese de pó de Hexaferrita de Bário foi realizada através de duas rotas. A rota convencional, que é a do método de mistura de pós (figura 13) e a da precipitação química, com o objetivo de compará-las e demonstrar o melhor desempenho do material sintetizado pelo método de precipitação química (figura 14).



Figura 13 – Rota utilizada pelo método de Mistura de Pós.



Figura 14 - Rota utilizada pelo método de Precipitação Química.

3.2.2.1) Método de Precipitação Química

Seguindo a tendência de produção de materiais cerâmicos de melhor qualidade e com melhores propriedades finais, a produção da Hexaferrita de Bário tipo M realizada neste trabalho, segue o método químico de síntese, especificamente o de precipitação química.

Além de possuir todas as vantagens pertinentes ao método de precipitação química, tais como obtenção de partículas mais finas, facilidade de interação entre as espécies participantes das reações, trata-se de um método seguro quando a estequiometria pode ser facilmente controlada. A precipitação dos materiais precursores separadamente vem atender a dificuldade de se co-precipitar os íons de Bário e Férrico, em íntima interação, na estequiometria necessária.

No entanto cuidados especiais devem ser tomados para que não ocorram perdas dos reagentes utilizados, pois afetaria a estequiometria da reação, resultando na não obtenção do produto desejado. Neste sentido, é bom lembrar que a análise termodinâmica mostrou que o hidróxido de bário (sendo extremamente solúvel em água) não se co-precipita com o hidróxido férrico. Assim, é mais apropriado precipitar apenas hidróxido férrico em

separado e inter-dispersá-lo numa suspensão densa de hidróxido de bário em água. Uma alternativa a esta opção seria efetuar a co-precipitação usando carbonato de amônio, mas neste caso a incorporação de carbonato ao co-precipitado poderá trazer dificuldades à formação da hexaferrita durante a calcinação, conforme assinalado por Peres et al [29].

A reação genérica estequiométrica para a obtenção de hexaferrita de bário $(BaFe_{12}O_{19})$ durante a calcinação do hidróxido misto de ferro(III) e bário(II) encontra-se ilustrada pela Equação 12.

$$Ba(OH)_2 + 12Fe(OH)_3 \rightarrow BaO.6Fe_2O_3 + 19 H_2O(g)$$
(12)

Diferente do método de mistura de pós, no procedimento de síntese aqui adotado é possível uma maior e melhor interação entre os reagentes coloidais, uma vez que a interdispersão coloidal ultrassônica as coloca em íntima vizinhança, as distâncias a serem percorridas depois na calcinação serão da ordem nanométrica (bem menores que as distâncias intergranulares do método de mistura de pós).

Foram preparadas as seguintes soluções:

a) Nitrato férrico nonohidratado (Fe(NO₃)₃ .9H₂O) foi adicionado em quantidade suficiente para dissolução em água bidestilada. Obteve-se uma solução alaranjada escura e translúcida.

b) Hidróxido de Amônio foi adicionado em quantidade suficiente na solução de Nitrato férrico para provocar a precipitação e em conseqüência atingir o pH=10 esperado de acordo com o desenvolvimento termodinâmico.

c) Foi preparada uma dispersão coloidal concentrada de hidróxido de bário. Obteve-se uma suspenção incolor e translúcida.

Como quimicamente, a hexaferrita de bário tipo M é um óxido misto composto de óxido de Bário (BaO) e da hematita (Fe₂O₃), na proporção estequiométrica molar 1:6, respectivamente, gerando um composto estável da fórmula BaO•6Fe₂O₃ = BaFe₁₂O₁₉. Para se calcular as quantidades de reagentes a serem utilizadas na produção de um material, correspondendo à composição da hexaferrita de bário tipo M, foram produzidos duas quantidades de 4g de material, necessário para as demandas de síntese e caracterização previstas; detalhes de cálculos encontram-se no Anexo I.

Para a preparação da solução de nitrato férrico ou suspensão de hidróxido de bário, os sólidos foram pesados em uma balança analítica e colocados em um béquer. Água bidestilada foi adicionada a cada um, sob constante agitação realizada, através de um

bastão de vidro até completa dissolução total dos sólidos para o caso da solução de nitrato férrico e no caso do Hidróxido de Bário formar uma suspensão concentrada.

Desta forma, a solução aquosa férrica foi titulada com $NH_4(OH)$ até que o pH final alcançasse um valor superior a 10, o que possibilitou a precipitação, provendo uma concentrada lama aquosa de cor marrom. Após filtração e lavagem (com hidróxido de amônio concentrado), o precipitado de hidróxido férrico foi interdispersado numa dispersão concentrada de hidróxido de bário, empregando-se, para isso, ultrassom por uma hora e meia.

A secagem da lama de hidróxidos interdispersos, de $Fe(OH)_3$ e $Ba(OH)_2$ foi realizada numa estufa a 100°C, posteriormente os hidróxidos secos foram calcinados e conseqüentemente cristalizados dando a hexaferrita de bário, $BaFe_{12}O_{19}$.

3.2.3) Método de mistura de pós

3.2.3.1) Cominuição do Óxido Férrico

A cominuição do óxido férrico é necessária sempre que a matéria-prima se apresentar com granulometria maior do que a necessária para o processo de mistura de pós, como no caso do óxido de ferro da CSN, podendo com isso implicar em contaminação do produto pelo desgaste do meio moedor requerendo especial cuidado para minimizar esta e outras fontes de contaminação [36].

A cominuição de aproximadamente 25g de óxido férrico foi executada utilizando-se um corpo moedor e um bastão ambos de ferro. Sendo que essa quantidade de 25g do pó moído é o resultado do peso final depois do pó de óxido férrico passar por uma peneira de abertura de malha 37µm (400 mesh), Granutest.

3.2.3.2) Preparação/Cominuição da Mistura de Pós

A síntese de pó de hexaferrita de bário foi realizada por mistura de óxidos seguida de calcinação. Este processo, além de ser simples e ter baixo custo, é muito difundido em laboratórios de pesquisa e indústrias cerâmicas, onde ocorrem produções de larga escala [36].

A mistura dos reagentes químicos (óxidos e carbonatos) foi realizada objetivando-se a dispersão das partículas aglomeradas e a homogeneização entre as diferentes partículas no produto final. A garantia da homogeneidade assegura uma melhor difusão dos íons para a formação da fase desejada, durante a calcinação. A rota realizada pelo processo na Figura 13 ilustra as etapas envolvidas na síntese do pó de hexaferrita de bário tipo M pelo método de mistura de pós. A massa de cada reagente químico, para o processo de mistura, foi determinada com base na estequiometria esperada.

A equação13 apresenta a reação estequiométrica de formação da fase hexaferrita de bário tipo M, partindo do óxido de ferro e do carbonato de bário [2, 42, 59]. A taxa inicial das reações depende do processo de mistura utilizado, assim como da temperatura de calcinação [61].

$$BaCO_{3} + 6Fe_{2}O_{3} \rightarrow [BaO + CO_{2}]^{*} + 6Fe_{2}O_{3}$$

$$\rightarrow BaFe_{2}O_{4} + 5Fe_{2}O_{3} \rightarrow BaFe_{12}O_{19}$$
(13)

Para se calcular as quantidades de reagentes a serem utilizadas a fim de se produzir um material, que ao final de todo processo correspondesse à composição da hexaferrita de bário tipo M, foram produzidos 25g de material requeridos para todo o trabalho de síntese e de caracterização do material; detalhes de cálculos encontram-se no Anexo II.

Os pós foram pesados em uma balança analítica e colocados em um gral de ágata e misturados durante uma hora e meia.

3.2.4) Calcinação dos Pós obtidos

3.2.4.1) Mistura de Pós

A moagem (mistura) dos reagentes utilizando um gral de ágata por uma hora e meia, resultou em uma massa amorfa sem nenhuma característica de arranjo ordenado de rede.

O pó resultante da moagem dos reagentes foi dividido em porções de 500mg, cujas alíquotas foram calcinadas em temperaturas de 700°C, 800°C, 900°C, 950°C, 970°C, 1000°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C sob ar atmosférico por 4 horas, a fim de promover a formação da fase cristalina da Hexaferrita de Bário tipo M.

Esta calcinação foi executada em um forno tubular Carbolite RHF 1500 com uma taxa de aquecimento de 8°C/min até que a temperatura desejada fosse atingida e permanecendo nesta temperatura por 4 horas. Após este tempo o forno foi desligado e o

resfriamento ocorreu naturalmente dentro do forno, segundo uma taxa de resfriamento de 5°C/min até uma temperatura de 500°C, diminuindo para 3°C/min até chegar à temperatura ambiente.

Ao final desta etapa de calcinação, resultaram pós-finos, um pouco aglomerados, apresentando uma coloração cinza escura para todas as temperaturas de calcinação.

3.2.4.2) Precipitação Química

A lama dos hidróxidos foi seca e moída em um gral de ágata por uma hora e meia, resultando uma massa amorfa de óxidos de Ferro e Bário.

O pó resultante da moagem dos hidróxidos secos foi dividido em frações de 400mg e calcinados nas temperaturas de 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 650°C, 700°C, 800°C, 930°C, 950°C, 970°C, 1000°C, com insuflação de oxigênio por 4 horas, para ajudar na reação, com isso promovendo a formação da fase cristalina da hexaferrita de bário tipo M em temperaturas menores do que as obtidas pelo método de mistura de pós. Sendo que esta adição de oxigênio se deu através de um cilindro de oxigênio, adaptando uma borracha do cilindro até uma conexão adaptada em uma ponta do tubo de alumina do forno tubular, sendo que na outra ponta do tubo de alumina também possuía uma conexão adaptada com uma borracha presa a um borbulhador para determinar o fluxo de oxigênio.

Esta calcinação foi realizada em um forno carbolite RHF 1500 a uma taxa de aquecimento de 8°C/min até que a temperatura desejada fosse atingida e permanecendo nesta temperatura por 4 horas. Após este tempo o forno foi desligado e o resfriamento ocorreu naturalmente dentro do forno, segundo uma taxa de resfriamento de 5°C/min até uma temperatura de 500°C, diminuindo para 3°C/min até chegar à temperatura ambiente.

Ao final desta etapa de calcinação, resultaram pós-finos, apresentando coloração avermelhada quando calcinada nas temperaturas de 200°C até 600°C. Quando calcinada nas temperaturas de 650°C até 900°C apresentou uma coloração marrom escura. Já nas temperaturas de 930°C até 1000°C a coloração revelada foi cinza escuro e já apresentando características magnéticas, observadas quando aproximadas de um imã, gerando atração imediata das partículas do pó. Esta simples observação forneceu os primeiros indícios do sucesso da etapa de cristalização e da formação da fase magnética da hexaferrita de bário.

3.2.5) Caracterização dos Pós Calcinados

As amostras dos produtos calcinados tanto do método de mistura de pós quanto o de co-precipitação, foram submetidas ao trabalho de identificação de fases cristalinas nelas presentes. Estas análises foram feitas utilizando-se a técnica da difratometria de raios-X (DRX) do pó moído.

Na caracterização por DRX, certa quantidade do pó calcinado e moído foi depositada sobre um porta amostra de vidro que possuí uma pequena bifurcação circular de diâmetro de 10 mm e inserido no equipamento. Um feixe de raios-X (CuKα) incidiu, então sobre a amostra sob uma ampla faixa angular (3° a 80°), resultando em picos característicos para as distâncias dos arranjos cristalinos do material em análise.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada operando sob tensões aceleradoras de elétrons de 20 a 25 kV, com poder de amplificações de imagens de 1000 a 30000 vezes. Diversas regiões da superfície do pó moído foram fotografadas. EDS foi usado para confirmar a estequiometria do produto formado.

Magnometria de extração em alíquotas de pó calcinado foi realizado no IF/UFRJ para a determinação das propriedades magnéticas do material.

3.2.6) Métodos de Caracterização

Em qualquer processo de síntese é essencial realizar a caracterização dos produtos obtidos, com a máxima certeza possível determinado a sua composição e estequiometria, bem como outros parâmetros pertinentes a cada material e as propriedades que deles dependem.

O exame da literatura sobre a síntese da hexaferrita de bário mostrou que é fundamental o controle das características microestruturais dos produtos por causa da correlação entre elas e as propriedades magnéticas. Neste subcapitulo serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas, desde a síntese do pó até as posteriores etapas de calcinação.

a) Análise Termogravimétrica (TGA)

Neste tipo de procedimento, é observada qualquer alteração na massa do material a ser analisado em função da temperatura. É possível observar, portanto, perda de água

porventura existente no material e de materiais orgânicos presentes na mistura de pó a ser calcinada. Tudo isso é acompanhado através de picos característicos que podem ser observados em determinados valores de temperatura por intermédio dos termogramas.

Esta análise foi realizada utilizando um equipamento Shimadzu TGA-50H, com cerca de 14 mg de pó e taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C.

b) Análise Térmica Diferencial (DTA)

Neste tipo de análise, pode-se observar qualquer reação que ocorra com o material, ao longo de variações de temperatura, que possua caráter endotérmico ou exotérmico. Todas as reações envolvendo energia liberada ou absorvida como, mudanças de fases, quebras de ligações, alterações em parâmetros de rede, podem ser observadas através de picos ou vales existentes nos diagramas desse procedimento. Nesta análise foi empregado um equipamento Shimadzu DTA-50H, tendo alumina como padrão e aquecimento numa taxa de 10°C/min até a temperatura máxima de 1100°C (cerca de 14mg de amostra foram utilizadas em cada teste).

c) Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X é o método de análise da estrutura da matéria mais utilizado pela comunidade científica. Esta técnica, descoberta por Von Laue (1912) envolve a difração de raios X pelos planos cristalinos de um material, pela qual é possível obter várias informações da estrutura cristalina deste. Dentre estas informações cita-se a determinação da estrutura cristalina, tamanho de cristalitos, orientação preferencial, fases cristalinas presentes, tensões residuais etc [7].

Os raios X, ondas eletromagnéticas de alta energia (f $\approx 10^{18}$ Hz, Figura 15), possuem comprimento de onda de mesma ordem de grandeza que as distâncias interplanares de um material cristalino (ângstrons). As ondas monocromáticas de raios X incidindo sobre um material monocristalino ou policriltalino, são difratadas para um determinado ângulo de incidência, no qual ocorre a interferência construtiva dos raios X, ou seja, estes raios se somam por estarem em fase, aumentando a intensidade do feixe de raios X difratado. Em um ângulo diferente do qual ocorre à difração com os raios X em fase, acontece uma interferência destrutiva em que os raios X estão defasados [7]. A Figura 15 ilustra como ocorre a difração com interferência construtiva (em fase) e destrutiva (defasados) de raios X em um monocristal com distância interplanar d, onde os planos cristalinos estão posicionados em um ângulo θ com a direção do feixe de raios X incidente.

Considerando os círculos escuros na Figura 15 como sendo os átomos em uma rede cristalina, os raios X incidem sobre eles e são difratados. A difração dos raios X em fase significa que a diferença da distância percorrida entre eles (dsen θ) é igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios X incidentes (n λ). Esta relação, conhecida como lei Bragg em homenagem a Willian Lawrence Bragg, é apresentado na Equação 14 [7].



 $n\lambda = 2dsen\theta$ (14)

Figura 15 – Difração com interferência destrutiva (a) e com interferência construtiva (b) de raios X por um cristal.

Para a identificação das fases cristalinas presentes nos pós calcinados do material formado, foi utilizado o difratômetro de raios X Shimadzu 6000 do Laboratório de Difração de raios-X, pertencente ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O difratômetro citado é constituído de uma fonte de raios-X de cobre K α (λ =1,5418 Å) e monocromador de

grafite, o qual foi responsável pelo bloqueio de raios X provenientes da fluorescência dos íons ferro no detector.

Os difratogramas de raios X dos pós calcinados foram obtidos nas seguintes condições: tensão de aceleração dos elétrons: 30 kV, corrente de elétrons: 30 mA, distância em 2 θ percorrida: 3° a 80°, passo da varredura: 0,04°, velocidade de varredura: 2°/min.

O tamanho de cristalito foi determinado utilizando a conhecida fórmula Scherrer, a partir do alargamento da linha de difração dos cinco picos mais intensos e característico do material desejado (hexaferrita de bário tipo M). A fórmula, excluindo os efeitos do alargamento da máquina, é dada abaixo:

$$t = 0.9 \lambda / B \cos \theta \tag{15}$$

onde t é o tamanho médio das partículas cristalinas, 0.9 é a constante Scherrer, λ o comprimento de onda da radiação, B a largura do pico a meia-altura, e θ corresponde a posição pico [7, 18, 19].

d) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Um microscópio eletrônico se assemelha a um microscópio ótico em sua configuração, porém este utiliza um feixe de elétrons ao invés da luz visível, podendo fornecer imagens com resolução abaixo de um micrômetro, ou seja, aproximadamente mil vezes a resolução do ótico [60].

Basicamente, um microscópio eletrônico de varredura (MEV) é composto por uma fonte de elétrons e o anodo (canhão de elétrons), sistema de lentes condensadoras (lentes eletromagnéticas), bobinas de varredura, lentes objetivas (lentes eletromagnéticas para o posicionamento do foco sobre a amostra), câmara de amostras e, finalmente, detectores dos sinais oriundos da interação entre os elétrons do feixe e a amostra. Todo o sistema é mantido em vácuo, evitando a interferência do ar sobre o trajeto dos elétrons e sobre a vida útil do filamento emissor de elétrons.

Em um MEV, ao incidir o feixe de elétrons sobre a amostra, são gerados diversos sinais oriundos da interação entre eles. Estes sinais de diversas energias dependem do grau de interação dentro da amostra.

A interação depende da energia do feixe de elétrons e da densidade da amostra. Quanto maior a energia do feixe maior o poder de penetração, aumentando com isto esta interação e, quanto menor a densidade (número atômico), maior a penetração dos elétrons sem se chocar com íons da amostra, o que também aumenta o grau de penetração [60].

Os diversos sinais provenientes da interação entre o feixe de elétrons e a amostra são gerados praticamente em regiões definidas. O sinal denominado elétrons retroespalhados - backscattering electrons (BSE) - é originado do espalhamento elástico dos elétrons do feixe pelos átomos da amostra, sendo estes detectados com energia muito próxima ao do feixe [60].

Os demais sinais como os elétrons secundários - secondary eletctrons, (SE), elétrons Auger, catodoluminescência, raios X característicos, raio X contínuo, fluorescência de raios X, plásmons e fônons; são resultantes do espalhamento inelástico dos elétrons pelos átomos da amostra. Para cada tipo de sinal se utiliza um detector diferente, porém nem todos os MEVs estão equipados com a maioria destes [60].

Dos sinais mencionados, os mais utilizados na caracterização de amostras são os elétrons secundários (SE), os elétrons retroespalhados (BSE), raios X característico - energy dispersion spectroscopy (EDS) e, raios X contínuo - wavelenght dispersion spectroscopy (WDS). Os dois primeiros geram imagens e os outros dois resultam em espectros de energia e difratogramas, respectivamente. Os SE são elétrons de baixa energia (~ 5 a 50 eV), proveniente do espalhamento inelástico dos elétrons do feixe próximo a superfície da amostra, o que resulta em imagens de alta resolução topográfica devido a proximidade do detector [60].

Para um acompanhamento da microestrutura do material sendo processado, de acordo com os processos de calcinação do pó, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permite uma boa amostragem acerca da morfologia, tamanho e arranjo das partículas da substância em estudo. O pó calcinado sofreu esse tipo de caracterização para se conseguir relacionar seus parâmetros microscópicos com as propriedades magnéticas observadas.

Utilizou-se um equipamento da marca JEOL, modelo JSM-6460LV, operando sob tensões aceleradoras dos elétrons de 20kV, com poder de amplificações de imagens de 1000 a 30000 vezes, ao qual está acoplado um aparelho de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDS), da marca NORAM SYSTEM SIX, modelo – 200, que permitem a obtenção qualitativa dos elementos presentes na amostra.

O EDS é uma técnica de microanálise que detecta os diferentes raios X característicos emitidos pelos elementos que compõem a amostra devido ao espalhamento inelástico dos elétrons do feixe. A emissão ocorre com a ionização dos átomos da amostra pelos elétrons, que pela excitação de um elétron de uma determinada camada eletrônica mais externa, emite um raios-X com energia (comprimento de onda) única para cada camada e átomo.

A preparação das amostras em pó para análise por MEV foi realizada com uma pequena quantidade de 15 miligramas de pó, que foi moído em um gral de ágata por 2 minutos, disperso em um béquer com 15ml de álcool etílico e em seguida colocado no ultrassom, para assim ocorrer uma melhor dispersão do pó. Logo em seguida foi depositada através de uma seringa sobre um suporte de alumínio. Após a secagem do pó à temperatura ambiente, o suporte com a amostra foi submetido à deposição de uma fina camada de ouro por evaporação. Esta cobertura se faz necessária para que haja o aterramento da superfície da amostra, evitando o carregamento de elétrons, que é prejudicial às imagens durante a varredura do feixe.

e) Magnetometria de Extração

Dependendo da forma como o material a ser analisado se encontra, as suas propriedades magnéticas podem ser determinadas por meio de um Magnetômetro de Amostra Vibrante ou por um Histeresímetro. O Magnetômetro de Amostra Vibrante obtém resultados do material na forma de pó e o Histeresímetro obtém resultados do material na forma de disco rígido. Portanto, estas técnicas permitem a análise do comportamento magnético do pó calcinado ou das peças sinterizadas, através das curvas de histerese do material.

Na presente oportunidade, Magnetometria de Extração foi usada para determinar as propriedades magnéticas dos materiais através de alíquotas de 50mg dos pós calcinados de hexaferrita de bário pura, tanto para o método de precipitação química quanto para o método de mistura de pós. Esse trabalho foi realizado no IF/UFRJ com a ajuda do Professor Miguel Alexandre Novak.

48

4) Apresentação e Discussão dos Resultados das Sínteses dos Pós

4.1) Análise Termodinâmica

4.1.1) Discussão dos Resultados da Análise Termodinâmica

Peres et al. [29] fizeram a análise termodinâmica da síntese de ferritas de bário por co-precipitação, desenvolvendo diagramas termodinâmicos do sistema Fe-C-Ba-H₂O e concluíram que é fácil precipitar o ferro na região alcalina da solução aquosa, mas não o bário e que a co-precipitação de ferro e bário requer a evaporação do solvente até a completa secura do sistema ou o uso de BaCO₃. Outrossim, que deve-se controlar a pressão parcial do oxigênio e a temperatura de calcinação a fim de evitar a decomposição da ferrita à magnetita e BaO. Os diagramas de alta temperatura também mostraram que é mais difícil sintetizar as ferritas de bário quando os pós contiverem carbonatos. Este última conclusão decorre do fato de que temperatura mínima para a decomposição do BaCO₃ sobe de 840°C para, sucessivamente, 951°C, 1092°C, 1274°C e 1510°C quando a pressão parcial de gás carbônico (CO₂) subir de 0,0001 atm para 0,001 atm, 0,01 atm, 0,1 atm e 1 atm, respectivamente. Isto significa que, a fim de obter a formação da hexaferrita de bário numa temperatura menor (a fim de minimizar o agregamento do produto da síntese (que requerirá uma moagem mais intensa, custosa e contaminadora) é importante evitar o uso de BaCO₃ e prevenir o sistema reacional do contato com atmosfera gasosa contendo gás carbônico (cabe lembrar que a respiração humana é fonte permanente de gás carbônico).

Há, entretanto, relato [30] de que o uso de bicarbonato de amônio como agente titulante (30% a mais do que o estequiometricamente necessário) proporciona algum benefício anti-agregante do produto da calcinação, uma vez que a evolução dos gases CO₂, NH₃ e HCl acarretam aumento do volume do produto da reação (" massa esponjosa" cheia de "vazios residuais no produto sólido"). Estes autores prepararam as suas soluções de partida usando nitratos de ferro e de bário e lograram a obtenção de hexaferritas monofásicas numa calcinação a 900°C ao ar durante 10h. É possível que tenha havido a manutenção do gás carbônico na forma combinada de carbonato de amônio tanto na solução aquosa quanto no material sólido submetido à calcinação. Esta temperatura de calcinação é substancialmente menor do que aquela do método da mistura de pós de hematita com carbonato de bário, mesmo usando moagem em moinho de bolas durantes

tempos tão grandes quanto 16 a 62h, onde foi preciso empregar tratamentos em uma faixa de temperatura de 1000 a 1200°C (durante 2h) para lograr um produto magnético.

A síntese de hexaferrita de bário, a partir de solução aquosa de nitrato férrico e carbonato de bário, empregando agitação ultra-sônica foi testada por Reis et al. [31], que obteve cristalização do produto na calcinação já a 750°C, com completa eliminação de hematita a 1100°C. Outrossim, Martines et al. [32] já mostraram a utilidade da agitação ultrassônica como poderosa ferramenta para reações químicas diversas, na medida que ocorre uma mistura íntima (em escalas sub-micrométricas, talvez nanométricas) os componentes que devem reagir, promovendo posteriores reações muito mais rápidas e/ou em temperaturas bem inferiores às tradicionais.

4.1.2) Conclusões da Análise Termodinâmica

(a) Ficou claro que a co-precipitação química pura dos hidróxidos férrico e de bário é termodinamicamente impossível, cabendo obter Fe(OH)₃ coloidal por precipitação química individual em condições apropriadas de atividade do ferro e de pH e depois efetuar a sua inter-dispersão ultra-sônica em dispersão coloidal de hidróxido de bário concentrado.

(b) A secagem do produto obtido em (a) foi realizada em estufa a 100°C e calcinado para a decomposição de hidróxidos e formação de óxidos mistos, cuja cristalização deverá ocorrer numa temperatura suficientemente baixa para evitar exagerada agregação do produto.

(c) Todas as operações de síntese e calcinação deverão ser realizadas em atmosfera isenta de gás carbônico para evitar a formação de carbonato de bário cuja decomposição exigirá temperaturas maiores de calcinação.

4.2) Comportamento Termogravimétrico e Termodiferencial4.2.1) Precipitação Química

As Figuras 16 e 17 mostram os comportamentos Termogravimétricos (TGA) e Termodiferenciais (DTA), da mistura coloidal de hidróxidos férrico e de bário secos, que durante todo o processo de calcinação resultaram inicialmente na mistura de ortoferritas de bário com óxido férrico, posteriormente convertido à fase cristalina da hexaferrita de bário tipo M monofásica no aquecimento até temperaturas maiores, como indicam os resultados de Difração de raios-X.

O gráfico de análise termogravimétrica (TGA), Figura 16, mostra que a perda de massa a partir da temperatura ambiente até 100°C é referente à perda de água do material (6,3%). A partir de 100°C até 285°C a perda massa é de 37,3%, referente à conversão de hidróxidos a óxido anidro. A massa de amostra utilizada nesta análise foi de 12,57mg e a taxa de aquecimento, 10°C/min até 1000°C. No intervalo de 570°C até 1000°C, nenhuma perda de massa é observada.



Figura 16 – Análise Termogravimétrica da mistura coloidal de hidróxidos férrico e de bário.

A massa de amostra utilizada na análise DTA foi de 12,5mg e a taxa de aquecimento foi de 10°C/min até 1100°C. O gráfico de DTA, figura 17, mostra um pico exotérmico a 240°C. Como já constatado pela análise do gráfico 16, o pico indicado é referente à transformação dos hidróxidos férrico e de bário a seus óxidos anidros.



Figura 17 – Análise Termodiferencial da mistura coloidal de hidróxidos férrico e de bário.

4.2.2) Mistura de Pós

As Figuras 18 e 19 mostram os comportamentos Termogravimétricos (TGA) e Termodiferenciais (DTA), da mistura de pós de Fe_2O_3 e BaCO₃, que durante o processo de calcinação resultou na mistura de ortoferrita de bário e óxido férrico que se converteu à fase cristalina da hexaferrita de bário tipo M monofásica em temperaturas maiores, como indicam os resultados de Difração de raiox-X.

A reação de decomposição do carbonato de bário que começa a ocorrer em uma temperatura entre 600°C e 750°C, dependendo da reatividade dos reagentes e da homogeneidade da mistura.

O Gráfico de Análise termogravimétrica (TGA), Figura 18, mostra a reação de decomposição do carbonato de bário começando a ocorrer em uma temperatura de 700°C e terminando a 970°C. A massa de amostra utilizada nesta análise foi de 14,43mg e a taxa de aquecimento, 10°C/min até 1000°C. A perda de massa (4,09%) ocorre durante a decomposição do carbonato de bário, o que permite concluir que a pequena perda de massa do material até o momento antes da decomposição do carbonato de bário deve-se a perda de água residual do material (0,54%).



Figura 18 – Análise Termogravimétrica da mistura de pós de Fe₂O₃ e BaCO₃.

A massa de amostra utilizada na análise DTA foi de 14,5mg e a taxa de aquecimento foi de 10°C/min até 1100°C. O gráfico de DTA, Figura 19, mostra um pico endotérmico em aproximadamente 850°C. Como já constatado pela análise do gráfico 18, o pico indicado corresponde ao processo de decomposição do carbonato de bário.



Figura 19 – Análise Termodiferencial da mistura de pós de Fe₂O₃ e BaCO₃.

4.3) Caracterização do Pó Cerâmico após a Calcinação

4.3.1) Difratometria de raios-X (DRX)

Os pós obtidos após a etapa de calcinação foram primeiramente submetidos à análise por difratometria de raios-X com intuito de determinar as fases cristalinas presentes e consequentemente determinar o tamanho médio das partículas para algumas temperaturas de calcinação de interesse.

Os Gráficos das Figuras 20 a 35 mostram os resultados dessas análises por difração de raios-X dos pós obtidos por precipitação química e dos pós obtidos pelo método de mistura de pós, após passarem por um processo criterioso de calcinação que variou de 200°C a 1000°C para o método de precipitação química e de 700°C a 1200°C para o método de precipitação química e de 700°C a 1200°C para o método de mistura de pós, sendo que cada processo de calcinação foi realizado durante 4 horas no patamar de alta temperatura, usada para alcançar a fase cristalina monofásica da hexaferrita de bário tipo M.

Observa-se ao longo do processo de calcinação a presença de óxidos e de ortoferritas e a obtenção da fase pura da hexaferrita de bário tipo M só a 1000°C pelo método de precipitação química. Isto já era esperado, pois, de fato, a obtenção da hexaferrita de bário tipo M só ocorre em elevadas temperaturas, porém em temperaturas bem menores do que aquela requerida pelo método da mistura de pós, onde só se obteve á fase pura da hexaferrita de bário tipo M a 1200°C, concordando com a literatura pesquisada [29, 31, 32].

Tamanho médio das partículas foi determinado através da Equação de Sherrer a partir da posição dos cinco picos mais intensos, de acordo com o difratograma padrão do cartão JCPDS número: 27-1029, para hexaferrita de bário tipo M, onde foi realizada uma média final desse cálculo para os cinco picos. Sendo que os cinco picos escolhidos como bases estão indexados nas seguintes regiões; $2\theta = 30.272$, $2\theta = 32.172$, $2\theta = 34.061$, $2\theta = 37.120$, $2\theta = 56.591$. Os difratogramas de raios-X do pó calcinado escolhidos para determinar o tamanho médio de partícula são os realizados nas seguintes temperaturas 650°C, 700°C, 800°C, 900°C, 950°C, 1000°C, para o método de precipitação química e 900°C, 950°C, 1100°C, 1200°C, para o método de mistura de pós. Sendo que estas são as temperaturas correspondentes ao surgimento da fase inicial

da hexaferrita de bário tipo M com outras fases presentes até a obtenção da fase pura da hexaferrita de bário tipo M.

A Figura 20 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 200°C, preparado pelo método de precipitação química. Identificou-se a presença de Fe_2O_3 , BaO, BaFe_{0,72}Fe_{0,28}O_{2,64}, BaO_{1,3} e Fe₃O₄ cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 33-0664, 26-0178, 20-0130, 47-1488 e 26-1136 respectivamente.



Figura 20 – difratograma de raios-X do pó calcinado à 200°C por 4 horas.

A Figura 21 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 300°C, preparado pelo método de precipitação química. Identificou-se a presença de Fe_2O_3 , BaO, BaFe_{0,72}Fe_{0,28}O_{2,64}, BaO_{1,3} e Fe₃O₄ cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 33-0664, 26-0178, 20-0130, 47-1488 e 26-1136 respectivamente.



Figura 21 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 300°C por 4horas.

A Figura 22 mostra o difratograma de raios-x obtido para o pó calcinado a 400°C, preparado pelo método de precipitação química. Identificou-se a presença de Fe_2O_3 , BaO, BaFe_{0,72}Fe_{0,28}O_{2,64}, BaO_{1,3} eFe₃O₄ cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 33-0664, 26-0178, 20-0130, 47-1488 e 26-1136 respectivamente.



Figura 22 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 400°C por 4 horas.

A Figura 23 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 500°C, preparado pelo método de precipitação química. Identificou-se a presença de Fe₂O₃, BaO, BaFe₂O₄, cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 33-0664, 26-0178, 25-1191 respectivamente.



Figura 23 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 500°C por 4 horas.

A Figura 24 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 600°C, preparado pelo método de precipitação química. Identificou-se a presença de Fe₂O₃, BaFeO₃, BaFe₂O₄, cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 33-0664, 14-0180, 25-1191 respectivamente.



Figura 24 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 600°C por 4 horas.

A Figura 25 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 650°C, preparado pelo método de precipitação química. Identificou-se a presença de BaFe₁₂O₁₉, Fe₂O₃, BaFe₂O₄, cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 27-1029, 33-0664, 25-1191 respectivamente. O tamanho médio destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foi calculado utilizando a Equação de Scherrer, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 41nm. Sendo que os cinco picos escolhidos como bases para determinar este tamanho médio de partículas, estão indexados nas seguintes regiões; $2\theta = 30.3317$, $2\theta = 32.0877$, $2\theta = 34.0871$, $2\theta = 37.0711$, $2\theta = 56.3548$.



Figura 25 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 650°C por 4 horas.

A Figura 26 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 700°C, preparado pelo método de precipitação química e pelo método de mistura de pós. Identificou-se a presença de BaFe₁₂O₁₉, Fe₂O₃, BaFe₂O₄, no pó preparado pelo método de precipitação química cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 27-1029, 33-0664, 25-1191 respectivamente. Já no pó preparado pelo método de mistura de pós identificou-se a presença de Fe₂O₃ e BaCO₃, cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 33-0664 e 5-0378 respectivamente. O tamanho médio destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foi calculado utilizando a Equação de Scherrer, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 55nm para o método de precipitação química. Sendo que os cinco picos escolhidos como bases para determinar este tamanho médio de partículas, estão indexados nas seguintes regiões; 20 = 30.3346, 20 = 32.1491, 20 = 34.1104, 20 = 37.0923, 20 = 56.4447.


Figura 26 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 700°C por 4 horas.

A Figura 27 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 800°C, preparado pelo método de precipitação química e pelo método de mistura de pós. Identificou-se a presença de BaFe₁₂O₁₉, Fe₂O₃, BaFe₂O₄, no pó preparado pelo método de precipitação química cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 27-1029, 33-0664, 25-1191 respectivamente. Já no pó preparado pelo método de mistura de pós identificou-se a presença de Fe₂O₃, BaCO₃, BaFe₂O₄ cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 33-0664, 5-0378, 25-1191 respectivamente. O tamanho médio destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foi calculado utilizando a Equação de Scherrer, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 100nm para o método de precipitação química. Sendo que os cinco picos escolhidos como bases para determinar este tamanho médio de partículas, estão indexados nas seguintes regiões; $2\theta = 30.2024$, $2\theta = 32.8000$, $2\theta = 34.0874$, $2\theta = 37.0582$, $2\theta = 56.4418$.



Figura 27 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 800°C por 4 horas.

A Figura 28 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 900°C, preparado pelo método de precipitação química e pelo método de mistura de pós. Identificou-se a presença de BaFe₁₂O₁₉, Fe₂O₃, BaFe₂O₄, no pó preparado pelo método de precipitação química cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 27-1029, 33-0664, 25-1191 respectivamente. Já no pó preparado pelo método de mistura de pós identificou-se a presença de Fe₂O₃, BaCO₃, BaFe₂O₄ cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 33-0664, 5-0378, 25-1191 respectivamente. O tamanho médio destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foi calculado utilizando a Equação de Scherrer, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 145nm para o método de precipitação química e de 242nm para o método de mistura de pós. Sendo que os cinco picos escolhidos como bases para determinar este tamanho médio de partículas, estão indexados nas seguintes regiões; $2\theta = 30.3267$, $2\theta = 32.1714$, $2\theta =$

34.1176, $2\theta = 37.0904$, $2\theta = 56.5600$ para o método de precipitação química e $2\theta = 30.3305$, $2\theta = 32.7930$, $2\theta = 34.1133$, $2\theta = 37.0802$, para o método de mistura de pós.



Figura 28 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 900°C por 4 horas.

A Figura 29 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 930°C, preparado pelo método de precipitação química. Identificou-se a presença de BaFe₁₂O₁₉, Fe₂O₃, BaFe₂O₄, cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 27-1029, 33-0664, 25-1191 respectivamente.



Figura 29 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 930°C por 4 horas.

A Figura 30 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 950°C, preparado pelo método de precipitação química e pelo método de mistura de pós. Identificou-se a presença de BaFe₁₂O₁₉, Fe₂O₃, BaFe₂O₄, no pó preparado pelo método de precipitação química cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS nºs 27-1029, 33-0664, 25-1191 respectivamente. Já no pó preparado pelo método de mistura de pós identificou-se a presença de BaFe12O19, Fe2O3, BaCO3, BaFe2O4 cujos picos estão n^{os} indexados pelos cartões JCPDS 27-1029, 33-0664, 5-0378, 25-1191 respectivamente. O tamanho médio destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foi calculado utilizando a Equação de Scherrer, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 210nm para o método de precipitação química e de 353nm para o método de mistura de pós. Sendo que os cinco picos escolhidos como bases para determinar este tamanho médio de partículas, estão indexados nas seguintes regiões; $2\theta = 30.3119$, $2\theta = 32.1566$, $2\theta = 34.1004$, $2\theta = 37.0724$, $2\theta = 56.5600$ para o método de precipitação química e $2\theta = 30.4165$, $2\theta = 32.2567$, $2\theta = 34.2032$, $2\theta = 37.1780$, $2\theta = 56.6800$, para o método de mistura de pós.



Figura 30 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 950°C por 4 horas.

A Figura 31 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 970°C, preparado pelo método de precipitação química e pelo método de mistura de pós. Identificou-se a presença de BaFe₁₂O₁₉, Fe₂O₃, BaFe₂O₄, no pó preparado pelo método de precipitação química cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 27-1029, 33-0664, 25-1191 respectivamente. Já no pó preparado pelo método de mistura de pós identificou-se a presença de BaFe₁₂O₁₉, Fe₂O₃, BaFe₂O₄ cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 27-1029, 33-0664, 25-1191 respectivamente. Já no pó preparado pelo método de mistura de pós identificou-se a presença de BaFe₁₂O₁₉, Fe₂O₃, BaFe₂O₄ cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 27-1029, 33-0664, 25-1191 respectivamente.



Figura 31 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 970°C por 4 horas.

A Figura 32 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 1000°C, preparado pelo método de precipitação química e pelo método de mistura de pós. Identificou-se a presença de BaFe₁₂O₁₉ monofásico, no pó preparado pelo método de precipitação química cujo pico está indexado pelo cartão JCPDS n^{os} 27-1029. Já no pó preparado pelo método de mistura de pós identificou-se a presença de BaFe₁₂O₁₉, Fe₂O₃, BaFe₂O₄ cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 27-1029, 33-0664, 25-1191 respectivamente. O tamanho médio destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foi calculado utilizando a Equação de Scherrer, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 255nm para o método de precipitação química. Sendo que os cinco picos escolhidos como bases para determinar

este tamanho médio de partículas, estão indexados nas seguintes regiões; $2\theta = 30.3389$, $2\theta = 32.1872$, $2\theta = 34.1312$, $2\theta = 37.1020$, $2\theta = 56.5600$ para o método de precipitação química.



Figura 32 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 1000°C por 4 horas.

A Figura 33 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 1100°C, preparado pelo método de mistura de pós. Identificou-se a presença de BaFe₁₂O₁₉, Fe₂O₃, BaFe₂O₄ cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 27-1029, 33-0664, 25-1191 respectivamente. O tamanho médio destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foi calculado utilizando a Equação de Scherrer, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 744nm para o método de

mistura de pós. Sendo que os cinco picos escolhidos como bases para determinar este tamanho médio de partículas, estão indexados nas seguintes regiões; $2\theta = 30.3908$, $2\theta = 32.2388$, $2\theta = 34.1803$, $2\theta = 37.1536$, $2\theta = 56.5985$ para o método de mistura de pós.



Figura 33 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 1100°C por 4 horas.

A Figura 34 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 1150°C, preparado pelo método de mistura de pós. Identificou-se a presença de BaFe₁₂O₁₉, Fe₂O₃, BaFe₂O₄ cujos picos estão indexados pelos cartões JCPDS n^{os} 27-1029, 33-0664, 25-1191 respectivamente.



Figura 34 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 1150°C por 4 horas.

A Figura 35 mostra o difratograma de raios-X obtido para o pó calcinado a 1200°C, preparado pelo método de mistura de pós. Identificou a presença de BaFe₁₂O₁₉, cujo pico está indexado pelo cartão JCPDS n^{os} 27-1029. O tamanho médio destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foi calculado utilizando a Equação de Scherrer, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 1150nm para o método de mistura de pós. Sendo que os cinco picos escolhidos como bases para determinar este tamanho médio de partículas, estão indexados nas seguintes regiões; 20 = 30.4703, 20 = 32.3201, 20 = 34.2610, 20 = 37.2303, 20 = 56.6931 para o método de mistura de pós.



Figura 35 – Difratograma de raios-X do pó calcinado a 1200°C por 4 horas.

4.3.2) Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras a seguir mostram as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) dos pós calcinados a 650°C, 750°C, 800°, 900°C, 950°C e 1000°C por 4 horas no caso do produto de precipitação química e a 900°C, 950°C, 1100°C e 1200°C no caso do produto de mistura de pós.

As figuras 36, 37, 38 são micrografias eletrônicas de varreduras representativas do pó da hexaferrita de bário calcinado a 650°C produzido pelo método de precipitação química. Estas figuras mostram que o pó apresenta uniformidade de tamanhos das partículas primárias, onde o tamanho destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foram calculados utilizando a Equação de Scherrer através dos difratogramas de raios-X, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas são de 41nm. Observa-se que as partículas encontram-se em alguns pontos aglomeradas contendo um numero variável de partícula. Este tamanho de partícula fica mais visível com os aumentos de 10000 e 30000 vezes.



Figura 36 – Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 650°C por 4 horas, a partir de precipitação química.



Figura 37 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 650°C por 4 horas, a partir de precipitação química.



Figura 38 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 650°C por 4 horas, a partir de precipitação química.

As figuras 39, 40 e 41 são micrografias eletrônicas de varreduras representativas do pó da hexaferrita de bário calcinado a 700°C produzido pelo método de precipitação química. Estas figuras mostram que o pó apresenta uniformidade de tamanhos das partículas primárias, onde o tamanho destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foram calculados utilizando a Equação de Scherrer através dos difratogramas de raios-X, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas são de 55nm. Observa-se que as partículas encontram-se em alguns pontos aglomeradas contendo um numero variável de partícula. Este tamanho de partícula fica mais visível com os aumentos de 10000 e 30000 vezes.



Figura 39 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 700°C por 4 horas, a partir de precipitação química.



Figura 40 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 700°C por 4 horas, a partir de precipitação química.



Figura 41 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 700°C por 4 horas, a partir de precipitação química.

As figuras 42, 43 e 44 são micrografias eletrônicas de varreduras representativas do pó da hexaferrita de bário calcinado a 800°C produzido pelo método de precipitação química. Estas figuras mostram que o pó apresenta uniformidade de tamanhos das partículas primárias, onde o tamanho destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foram calculados utilizando a Equação de Scherrer através dos difratogramas de raios-X, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 100nm. Observa-se que as partículas encontram-se em sua grande parte aglomerada contendo uma pequena parte dispersa, ambas possuindo um numero variável de partícula. Este tamanho de partícula fica mais visível com os aumentos de 10000 e 30000 vezes.



Figura 42 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 800°C por 4 horas, a partir de precipitação química.



Figura 43 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 800°C por 4 horas, a partir de precipitação química.



Figura 44 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 800°C por 4 horas, a partir de precipitação química.

As figuras 45, 46 e 47 são micrografias eletrônicas de varreduras representativas do pó da hexaferrita de bário calcinado a 900°C produzido pelo método de precipitação química. Estas figuras mostram que o pó apresenta uniformidade de tamanhos das partículas primárias, onde o tamanho destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foram calculados utilizando a Equação de Scherrer através dos difratogramas de raios-X, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 145nm. Observa-se que as partículas encontram-se em sua grande parte aglomeradas contendo uma pequena parte dispersa, ambas possuindo um numero variável de partícula. Este tamanho de partícula fica mais visível com os aumentos de 10000 e 30000 vezes.



Figura 45 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 900°C por 4 horas, a partir de precipitação química.



Figura 46 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 900°C por 4 horas, a partir de precipitação química.



Figura 47 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 900°C por 4 horas, a partir de precipitação química.

As figuras 48, 49 e 50 são micrografias eletrônicas de varreduras representativas do pó da hexaferrita de bário calcinado a 950°C produzido pelo método de precipitação química. Estas figuras mostram que o pó apresenta uniformidade de tamanhos das partículas primárias, onde o tamanho destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foram calculados utilizando a Equação de Scherrer através dos difratogramas de raios-X, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 210nm. Observa-se que as partículas encontram-se em sua grande parte aglomeradas contendo uma pequena parte dispersa, ambas possuindo um numero variável de partícula. Este tamanho de partícula fica mais visível com os aumentos de 10000 e 30000 vezes.



Figura 48 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 950°C por 4 horas, a partir de precipitação química.



Figura 49 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 950°C por 4 horas, a partir de precipitação química.



Figura 50 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 950°C por 4 horas, a partir de precipitação química.

As figuras 51, 52 e 53 são micrografias eletrônicas de varreduras representativas do pó da hexaferrita de bário tipoM calcinado a 1000°C produzido pelo método de precipitação química, onde já podemos observar a forma hexagonal de algumas partículas não aglomeradas. Estas figuras mostram que o pó apresenta uniformidade de tamanhos das partículas primárias, onde o tamanho destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foi calculado utilizando a Equação de Scherrer através dos difratogramas de raios-X, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 255nm. Observa-se que as partículas encontram-se aglomeradas na forma de emaranhados formando uma grande ilha e outras pequenas espalhadas contendo um numero variável de partícula. Este tamanho de partícula fica mais visível com os aumentos de 10000 e 30000 vezes.



Figura 51 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário tipo M, produzido por calcinação a 1000°C por 4 horas, a partir de precipitação química.



Figura 52 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário tipo M, produzido por calcinação a 1000°C por 4 horas, a partir de precipitação química.



Figura 53 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário tipo M, produzido por calcinação a 1000°C por 4 horas, a partir de precipitação química.

As figuras 54, 55 e 56 são micrografias eletrônicas de varreduras representativas do pó da hexaferrita de bário calcinado a 900°C produzido pelo método de mistura de pós. Estas figuras mostram que o pó não apresenta uniformidade de tamanhos das partículas primárias, onde o tamanho destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foi calculado utilizando a Equação de Scherrer através dos difratogramas de raios-X, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 242nm. Observa-se que as partículas encontram-se em alguns pontos aglomeradas estando em sua grande maioria dispersa, ambas possuindo um numero variável de partícula. Este tamanho de partícula fica mais visível com os aumentos de 5000 e 10000 vezes.



Figura 54 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 900°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós.



Figura 55 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 900°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós.



Figura 56 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 900°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós.

As figuras 57, 58, e 59 são micrografias eletrônicas de varreduras representativas do pó da hexaferrita de bário calcinado a 950°C produzido pelo método de mistura de pós. Estas figuras mostram que o pó não apresenta uniformidade de tamanhos das partículas primárias, onde o tamanho destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foi calculado utilizando a Equação de Scherrer através dos difratogramas de raios-X, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 353nm. Observa-se que as partículas encontram-se em alguns pontos aglomeradas contendo uma parte dispersa, ambas possuindo um numero variável de partícula. Este tamanho de partícula fica mais visível com os aumentos de 5000 e 10000 vezes.



Figura 57 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 950°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós.



Figura 58 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 950°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós.



Figura 59 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 950°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós.

As figuras 60, 61 e 62 são micrografias eletrônicas de varreduras representativas do pó da hexaferrita de bário calcinado a 1100°C produzido pelo método de mistura de pós. Estas figuras mostram que o pó não apresenta uniformidade de tamanhos das partículas primárias, onde o tamanho destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foi calculado utilizando a Equação de Scherrer através dos difratogramas de raios-X, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 744nm. Observa-se que as partículas encontram-se aglomeradas com poucas partículas dispersas, contendo um numero variável de partícula. Este tamanho de partícula fica mais visível com os aumentos de 5000 e 10000 vezes.



Figura 60 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 1100°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós.



Figura 61 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 1100°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós.



Figura 62 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário produzido por calcinação a 1100°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós.

As figuras 63, 64 e 65 são micrografias eletrônicas de varreduras representativas do pó da hexaferrita de bário tipo M calcinado a 1200°C produzido pelo método de mistura de pós, onde já podemos observar a forma hexagonal de algumas partículas não aglomeradas. Estas figuras mostram que o pó não apresenta uniformidade de tamanhos das partículas primárias, onde o tamanho destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foi calculado utilizando a Equação de Scherrer através dos difratogramas de raios-X, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 1150nm. Observa-se que as partículas encontram-se totalmente aglomeradas contendo um numero variável de partícula. Este tamanho de partícula fica mais visível com os aumentos de 5000 e 10000 vezes.



Figura 63- Morfologia do pó da hexaferrita de bário tipo M, produzido por calcinação a 1200°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós.



Figura 64 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário tipo M, produzido por calcinação a 1200°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós.



Figura 65 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário tipo M, produzido por calcinação a 1200°C por 4 horas, a partir do método de mistura de pós.

4.3.3) EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva)

As figuras 66 a 71 mostram de forma qualitativa os elementos presentes nas amostras analisadas sendo os espectros referentes a uma região em relação às amostras analisadas, confirmando a inexistência de picos para os elementos interferentes a formação da fase pura da hexaferrita de bário tipo M nas temperaturas de 1000°C (figura 68) para o método de precipitação química e 1200°C (figura 71) para o método de mistura de pós. Já para temperaturas abaixo da formação da fase pura da hexaferrita de bário tipo M com outras fases presentes (Figuras 66, 67, 69, 70) para ambos os métodos de síntese realizados, as análises já apresentam a existência de picos para os elementos interferentes como já era esperado.

Nestas figuras (66 a 71) podemos observar os picos bem pronunciados dos elementos Fe, Ba, O, como era esperado.

Os picos referentes ao elemento Au são devidos ao fato de as amostras terem sido douradas para poderem ser submetidas ao MEV. Já o pico de Al é devido ao fato de o suporte utilizado ser constituído deste elemento.

650°C – Precipitação química



Figura 66 – EDS do pó da Hexaferrita de Bário tipo M com outras fases presentes, calcinada a 650°C por 4 horas preparadas pelo método de precipitação química.

950°C – Precipitação química



Atom %							
	<i>C-K</i>	O-K	Al-K	Fe-K	Ba-L	Au-L	
950°C	20.97	43.29	9.96	23.09	1.98	0.72	

Figura 67 – EDS do pó da Hexaferrita de Bário tipo M com outras fases presentes, calcinada a 950°C por 4 horas preparadas pelo método de precipitação química.

1000°C – Precipitação química

500

klm - 1 - H

0



Ba

4

Fe

6

8

10

Au

2

AI

Massa %							
	C-K	О-К	Al-K	Fe-K	Ba-L	Au-L	
1000°C	5.28	21.86	0.49	53.27	12.28	6.83	
			Atom %				
	C-K	— <i>O</i>-<i>K</i>	Al-K	Fe-K	Ba-L	Au-L	
1000°C	15.15	47.08	0.62	32.87	3.08	1.19	

keV

Figura 68 – EDS do pó da Hexaferrita de Bário tipo M pura, calcinada a 1000°C por 4 horas preparadas pelo método de precipitação química.

900°C – Mistura de Pós



Tensão de aceleração: 20.0 kV Ampliação: 1000

Contagem: 2014



Massa %							
	<i>C-K</i>	O-K	Al-K	Fe-K	Ba-L	Au-L	
900°C	8.44	21.20	3.12	47.29	12.33	7.62	
			Atom %				
	С-К	<i>O-K</i>	Al-K	Fe-K	Ba-L	Au-L	
900°C	22.53	42.49	3.71	27.15	2.88	1.24	

Figura 69 – EDS do pó da Hexaferrita de Bário tipo M com outras fases presentes, calcinada a 900°C por 4 horas preparada pelo método de mistura de pós.

1100°C – Mistura de Pós



Tensão de aceleração: 20.0 kV

Ampliação: 1000

Contagem: 2041



Massa %							
	C-K	О-К	Al-K	Fe-K	Ba-L	Au-L	
1100°С	6.96	17.51	0.61	53.91	11.00	10.01	
			Atom %				
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	Al-K	Fe-K	Ba-L	Au-L	
1100°C	20.76	39.18	0.81	34.56	2.87	1.82	

Figura 70 – EDS do pó da Hexaferrita de Bário tipo M, com outras fases presentes, calcinada a 1100°C por 4 horas preparada pelo método de mistura de pós.

1200°C – Mistura de pós



Atom %						
	<i>O-K</i>	Al-K	Fe-K	Ba-L	Au-L	
1200°C	50.23	1.13	43.88	4.13	0.63	

Figura 71 – EDS do pó da Hexaferrita de Bário tipo M pura, calcinada a 1200°C por 4 horas preparada pelo método de mistura de pós.

4.3.4) Propriedades Magnéticas dos Pós

De acordo com a literatura os parâmetros de processamento são de vital importância para as propriedades magnéticas, não só da hexaferrita de bário tipo M, como para qualquer outro material cerâmico. Além de predisposições naturais apresentadas pelo material, um
cuidadoso trato de engenharia microestrutural deve ser levado a cabo a fim de otimizar essas características, através da condução correta das etapas de processamento.

A hexaferrita de bário tipo M por se tratar de um material de elevada anisotropia ou material magneticamente duro, sempre são esperados valores elevados de coercividade.

Inicialmente, para se obter máximo rendimento magnético de um material policristalino de hexaferrita de bário tipo M, os grãos componentes devem possuir dimensões da ordem de 1µm ou menores, o que garante a existência de um único domínio magnético por grão. Além disso, existe uma relação inversamente proporcional entre o tamanho de grão e a coercividade apresentada pelo material, levando-se a necessidade de se ter grãos pequenos para se conseguir elevados valores de coercividade. Que pode ser verificado através da comparação das propriedades magnéticas e da microscopia eletrônica de varredura dos pós de hexaferrita de bário tipo M produzidos pelos dois métodos de síntese, tanto por precipitação química quanto pelo método convencional de mistura de pós.

As medidas magnéticas em pós de hexaferritas de bário tipo M foram realizadas para os dois métodos de síntese: 1000°C no método de precipitação química e 1200°C no método convencional de mistura pós. Sendo que ambas são as temperaturas de formação da hexaferrita de bário tipo M monofásica para os respectivos métodos de síntese apresentados na dissertação. As curvas de histerese dos pós de hexaferrita para ambos os métodos são apresentadas nas Figuras 72 e 73



Figura 72 - Ciclo de histerese magnética da hexaferrita de bário tipo M obtida a 1000°C pelo método de precipitação química.



Figura 73 – Ciclo de histerese magnética da hexaferrita de bário tipo M obtida a 1200°C pelo método de Misturas de Pós.

O campo magnético gerado pelo Magnetômetro não foi suficiente para que houvesse o máximo alinhamento dos momentos magnéticos das partículas dos pós de hexaferrita de bário tipo M, na direção do campo aplicado. Ou seja, o campo magnético programado não foi suficiente para que fosse alcançado o ponto de saturação, tanto para a hexaferrita preparada pelo método de precipitação química quanto pelo método de misturas de pós (Figuras 72 e 73).

O pó de hexaferrita de bário tipo M preparado pelo método de precipitação química alcançou cristalização plena e apresentou maior coercividade (4618 Oe) em relação ao pó de hexaferrita de bário tipo M preparado pelo método de mistura de pós, que apesar de conseguir a cristalização plena apresentou uma coercividade de 2092 Oe, porém o método de mistura de pós apresentou uma remanência um pouco maior (32,67 emu/g) e uma magnetização de saturação mais elevada, que em conseqüência apresentou um comportamento mais mole que a do pó produzido pelo método de precipitação química que apresentou uma remanência de 24,83 emu/g. O que pode ser verificado através da tabela 2. Uma vez que, ambos os pós possuem apenas a fase hexaferrita de bário em sua composição, as propriedades magnéticas são dependentes somente das características cerâmicas dos pós.

Método	Temp. (°C)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Ms	Hc (Oe)	Média de Granulometria (nm)
Precipitação química	1000°C	47,54	24,83	0,522	4618	255
Mistura de pós	1200°C	64,49	32,67	0,507	2092	1150

Tabela 2 – Parâmetros magnéticos dos pós das amostras.

A distribuição granulométrica das partículas de hexaferrita de bário tipo M produzida pelo método de precipitação química é visivelmente mais estreita e muito menor em relação às partículas produzidas pelo método de misturas de pós, como pode ser comparado através das ilustrações das micrografias das Figuras 52 e 65. Além disso, o tamanho médio das partículas produzidas pelo método de precipitação química se encontra abaixo de 1 μ m (255nm) e o tamanho médio das partículas produzidas produzidas pelo método de mistura de pós (1150nm). E, como mencionado anteriormente, aproximadamente 1 μ m é o limite de tamanho de partículas ou grãos para que estas passem a possuir polidomínios magnéticos em vez de monodomínios magnéticos [3, 39, 53, 59]. Estas características são suficientes para garantir uma maior coercividade, como comprovado nas Figuras 72 e 73.

Em relação à magnetização de saturação e remanência, os agregados das partículas do pó de hexaferrita de bário tipo M preparado pelo método de misturas de pós foram fundamentais para os seus elevados valores. Uma vez que aproximou-se melhor da saturação e teve um comportamento mais "mole" ou "macio" do que o produto novo, com isso alcançando um melhor alinhamento dos polidomínios magnéticos das partículas; a indução resultante de agregados é maior que dos aglomerados de partículas do pó de hexaferrita de bário tipo M preparado pelo método de precipitação química, devido ao contato entre elas.

Conseqüentemente, ao remover o campo magnético aplicado, o desalinhamento dos momentos magnéticos naturalmente (sem um campo magnético na direção inversa) é menor nos agregados, resultando em uma maior remanência. Além desta explicação, Kubo et al. [57] e Kurisu et al [58] mostraram que, em partículas nanométricas, a magnetização de saturação das hexaferritas de bário diminui com o aumento da área superficial das partículas, ou seja, com a diminuição do tamanho das partículas. Segundo estes autores, a

98

magnetização de saturação aumenta devido ao crescimento preferencial dos monocristais no plano perpendicular ao eixo c em relação à direção do eixo c.

4.4) Discussão Final

Os resultados do presente estudo mostraram claramente que hexaferrita de bário tipo M pura é obtida numa calcinação a 1000°C durante 4 horas da mistura coloidal por interdispersão ultrassônica dos hidróxidos férrico e de bário, isto é, uma síntese bem sucedida numa temperatura 200°C abaixo daquela requerida pelo método da mistura de pós (1200°C durante 4 horas). Isto mostra que o método aqui explorado é uma opção muito promissora de obter os resultados que deveriam ser obtidos se a co-precipitação estequiométrica de hidróxidos férrico e de bário fosse termodinamicamente possível.

Vários autores experimentaram a síntese de hexaferrita de bário pelo método da coprecipitação [19, 63, 65, 68, 69], mas relataram produtos contendo outras fases além da hexaferrita de bário tipo M, bem como a necessidade do uso de uma razão Fe/Ba = 8 (bem diferente da estequiométrica 12) e necessidade de recorrer a titulantes de carbonatos ou de NaOH, que impurificam o produto final. Assim, a presente alternativa corresponde um avanço em termos de obtenção de hexaferrita de bário tipo M pura numa temperatura inferior àquela requerida pelo método da mistura de pós.

Naturalmente é conhecido o fato de que é possível obter hexaferrita de bário nanocristalina a relativamente baixa temperatura usando rotas que empregam precursores metalorgânicos (alcóxidos, ácido cítrico e outros orgânicos) [20, 64, 66, 67, 70, 71, 72,], mas tratam-se de processos bem mais complexos, com desagrável etapa de queima de orgânicos para a sua eliminação e obtenção da "calcina" de óxidos mistos de ferro e bário, que finalmente são cristalizados numa temperatura superior. São rotas cientificamente interessantes, mas ainda demasiado caras para a comercialização em larga escala.

Assim, sendo o presente estudo constitui um desenvolvimento de uma rota simples, prática, exequível em grande escala bem maior do que a laboratorial, para produção de pós de hexaferrita tipo M de tamanhos de partícula micrométrica ou sub-micrométrica sem requerer moagem pesada e custosa.

Paralelamente, o crescimento dos grãos do produto final da síntese em função da temperatura de calcinação é visível: 41nm numa calcinação a 650°C e 255nm numa calcinação a 1000°C, na síntese por precipitação química/interdispersão ultrassônica; 242nm numa calcinação a 900°C e 1150nm numa calcinação a 1200°C, na síntese pelo

método da mistura de pós. Os tamanhos de grão obtidos na síntese por precipitação química/interdispersão ultrassônica são bem menores do que aqueles obtidos na síntese pelo método da mistura de pós. Literatura recente [63, 66] relata nanogrãos de 35 nm (ou 60 nm) obtidos na síntese por co-precipitação reativa usando precursor polimérico e calcinação a 700°C, que é uma das alternativas de síntese de nanocristais de hexaferrita de bário tipo M. Os valores obtidos no presente trabalho (41nm) fica dentro da referida faixa nanométrica; nanopós de BaFe₁₂O₁₉ de 113 nm foram obtidos por co-precipitação química/calcinação realizada por Radwan, Rashad & Hessien [19]. Portanto tamanhos de grão de hexaferrita de bário do presente trabalho estão dentro da expectativa a julgar pelos resultados experimentais de outros investigadores internacionais.

Naturalmente, resta uma avaliação exaustiva das propriedades magnéticas da hexaferrita de bário tipo M obtida por precipitação química/interdispersão ultrassônica, o que não pôde ser realizado na presente dissertação de mestrado pela exigüidade de tempo disponível. Por isso foram feitas apenas duas avaliações em magnetômetro de extração: uma para o produto novo e outra para o produto da mistura de pós, Figuras 72 e 73, respectivamente. Estas figuras não deixam dúvida de que o produto da síntese por precipitação química/interdispersão ultrassônica alcançou cristalização plena com uma coercividade muito maior do que aquela do produto da mistura de pós (4618 Oe versus 2092 Oe), conforme esperado, mesmo não tendo alcançado o ponto de sua saturação. O produto da mistura de pós, cristalizado em maior temperatura e com maior tamanho de grão aproximou-se melhor da saturação e teve um comportamento mais "mole" ou "macio" do que o produto novo. As coercividades de BaFe₁₂O₁₉ relatadas em hexaferrita nanoparticuladas são: 3115 a 4579 Oe [62], 3580 Oe [64], 5300 Oe [66], 642 a 4580 Oe [19], 5300 Oe [20]. Estes valores mostram a coercividade da hexaferrita de bário tipo M desenvolvida no presente estudo se enquadra bem dentro da faixa internacionalmente conhecida para esta classe de material magnético.

5) Conclusões

(a) O método de síntese desenvolvido na presente pesquisa de mestrado é uma opção muito promissora de obter os resultados que deveriam ser obtidos se a co-precipitação estequiométrica de hidróxidos férrico e de bário fosse termodinamicamente possível, uma vez que consegue obter completa cristalização de hexaferrita de bário tipo M pura numa calcinação a 1000°C durante 4 horas da mistura coloidal por inter-dispersão ultrassônica dos hidróxidos férrico e de bário, 200°C abaixo daquela requerida pelo método da mistura de pós (1200°C durante 4 horas).

(b) Os tamanhos de grão obtidos na síntese por precipitação química/interdispersão ultrassônica (41nm) são bem menores do que aqueles obtidos na síntese pelo método da mistura de pós (242nm) e estão dentro da faixa nanométrica dos mais finos pós nanocristalinos de hexaferrita de bário tipo M conhecidos na literatura recente.

(c) As duas avaliações ilustrativas feitas em magnetômetro de extração, uma para o produto novo e outra para o produto da mistura de pós, Figuras 72 e 73, não deixam dúvida de que o produto da síntese por precipitação química/interdispersão ultrassônica alcançou cristalização plena com uma coercividade muito maior do que aquela do produto da mistura de pós (4618Oe versus 2092 Oe), conforme esperado, mesmo não tendo alcançado o ponto de sua saturação, e se enquadra bem dentro da faixa internacionalmente conhecida para esta classe de material magnético.

6) Sugestões para Trabalhos Futuros

Durante o desenvolvimento experimental deste trabalho e, ao avaliar os resultados obtidos e as conclusões, detectaram-se alguns pontos que requerem maior atenção e estudo, os quais são sugeridos a fim de contribuir para o melhor conhecimento da hexaferrita de bário tipo M e suas aplicações:

- Conformação e sinterização do pó da hexaferrita de bário tipo M calcinado.
- Caracterizar as pastilhas sinterizadas quanto à densidade, tamanho de grão e propriedades magnéticas.
- Realizar a secagem da lama mista de hidróxidos férricos e bário por microondas.
- Testes de distintas condições de sinterização por microondas sobre as microestruturas das pastilhas de hexaferrita de bário e, conseqüentemente, sobre as suas propriedades magnéticas.
- Realizar a preparação do material, desde a pesagem até a preparação da solução numa câmara fechada com um gás inerte, com isso prevenindo o sistema reacional do contato com a atmosfera gasosa contendo gás carbônico.

7) Referências Bibliográficas

[1] WOHLFART, E. P., Magnetism and Magnetic Materials: Historical Development and Present Role in Industry and Technology in Ferromagnetic Materials. v. 3, North-Holland, 1987.

[2] MALLICK, K. K., SHEPHERD, P., GREEN, R. J. "Dieletric Properties of M-Type Barium Hexaferrite Prepared by Co-Precipitation", *Journal of the European Ceramic Society* v. 27, pp. 2045-2052, 2007.

[3] TOPAL, U., OZKAN, H., SOZEN, H., "Synthesis and Charactherization of nanocrytalline BaFe12O19 obtained at 850°C by using ammonium nitrate melt", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 284, pp. 416-422, 2004.

[4] YASUDA, M. T., HASEGAWA, H. L., PAULIN, P. I. F., *et al.* 'Effect of Stoichiometric Variation on the BaM Ferrite Production by SHS and Traditional Ceramic Processes', **Cerâmica** v. 53, pp. 404-410, 2007.

[5] BRAGA, G. S., XAVIER, C. S., SOLEDADE, L. E. B., *et al.* ´Efeito do pH na formação da Fase da Hexaferrita de Bário``, V Congresso Brasileiro de Analise Térmica e Calorimetria –V CBRATEC, 2006.

[6] ALMEIDA, R. N., SANTOS, S. F., SAMPAIO, J. A., *et al.* "Synthesis of Ceramic Pigments by Chemical Precipitation", **Cerâmica** v. 53, pp. 57-61, 2007.

[7] CULLITY, B.D., Introduction to Magnetic Materials. 1ed., Addison-Wesley, 1972.

[8] FARIA, R. N., LIMA, L. F. C. P., Introdução ao Magnetismo dos Materiais, 1ed., 2005.

[9] MORRISH, A. H., The Physical Principles of Magnetism, 2ed., 1965.

[10] RODRIGUEZ, G. J. B., 'Why do we Study Magnetic Materials', **Revista Brasileira de Ensino de Física** v. 20, n. 4, Dez. 1998.

[11] KITTEL, C., Introduction to Solid State Physics, 3ed. New York, Jonh Wiley&Sons, 1966.

[12] MOULSON, A. J., HERBERT, J. M., Eletroceramics-Materials, Properties, Applications, 1990.

[13] KINGERY, W. D., BOWEN ,H. K., UHLMANN, D. R., Introduction to ceramics, 2 ed. New York , JohnWiley&Sons, 1976.

[14] LIMA, R. C., LEANDRO, J. C. S., OGASAWARA, T. 'Synthesis and Characterisation of Lanthanum and Sodium Doped Mtype Barium Hexaferrite to be Used as Microwave Absorber', **Cerâmica** v. 49, pp. 44-47, 2003.

[15] RANGEL, A. M., OGASAWARA, T., NOBREGA, M. C. S., 'Investigation of Sintered Cobalt-Zinc Ferrite Synthesized by Co-Precipitation at Different Temperatures: A Relation between Microstruture and Histeresis Curves``, **Materials Research** v. 9, n. 3, pp. 257-262, 2006.

[16] OGASAWARA, T., OLIVEIRA, M.A.S., 'Microstructure and Hyteresis Curves of the Barium Hexaferrite from Co-Precipitation by Organic Agent', Journal of Magnetism and Magnetic Materials v. 217, pp. 147-154, 2000.

[17] MALLICK, K. K., SHEPHERD, P., GREEN, R. J., "Magnetic Properties of Cobalt Substituted M-Type Barium Hexaferrite Prepared by Co-Precipitation", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 312, pp. 418-429, 2007.

[18] SHEPHERD, P., MALLICK, K. K., GREEN, R. J., "Magnetic and Structural Properties of M-Type Barium Hexaferrite Prepared by Co-Precipitation", Journal of Magnetism and Magnetic Materials v. 311,pp. 683-692, 2007.

[19] RADWAN, M., RASHAD, M. M., HESSIEM, M. M., 'Synthesis and Characterization of Barium Hexaferrite Nanoparticles', Journal of Materials Processing Technology v. 181, pp. 106-109, 2007.

[20] CASTRO, S., GAYOSO, M., RIVAS, J., 'Structural and magnetic properties of barium hexaferrite nanostructured particles prepared by the combustion method``, **Journal of the Magnetism and Magnetic Materials**, v. 152, pp. 61-69, 1996.

[21] MOGHADDAM, K. S., ATAIE, A., 'Role of Intermediate Milling in the Processing of Nano-Size Particles of Barium Hexaferrite via Co-Precipitation Method``, **Journal of Alloys and Compounds**; v. 426, pp. 415-419, 2006.

[22] FANG, H. C., YANG, Z., ONG, C. K., *et al.* "Preparation and Magnetic Properties of (Zn-Sn) Substituted Barium Hexaferrite Nanoparticles for Magnetic Recording", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 187, pp.129-135, 1998.

[23] FANG, H. C., ONG, C. K., ZHANG, X. Y., *et al.* 'Low Temperature Characterization of Nano Sized BaFe_{12-2x}Zn_xSn_xO₁₉ Particles``, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 191, pp. 277-281, 1999.

[24] RASHAD, M. M., RADWAN, M., HESSIEM, M. M., 'Effect of Fe/Ba Mole Ratios and Surface-Active Agents on the Formation and Magnetic Properties of Co-Precipitated Barium Hexaferrite``, Journal of Alloys and Compounds v. 453, pp. 304-308, 2008.

[25] IQBAL, M. J., ASHIQ, M. N., GOMEZ, P. H., *et al.* "Synthesis, Physical Magnetic and Electrical Properties of Al-Ga substituetd Co-Precipitated Nanocrystalline Strontium Hexaferrite", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 320, pp. 881-886, 2008.

[26] PALLA, B. J., SHAH, D. O., CASILLAS, P. G., *et al.* "Preparation of Nanoparticles of Barium Ferrite from Precipitation in Microemulsions", **Journal of Nanoparticle Research** v. 1, n. 2, pp.215-221, 1999.

[27] OLIVEIRA, M. A. S., Síntese da Hexaferrita de Bário por Co-precipitação. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.

[28] MASON, T. O., Magnetic Ceramic - Encyclopedia Britannica, 2009, Disponível em: <<u>http://www.britannica.com/EBchecked/topic/357014/magnetic-ceramics></u>. Acesso em 10 mar. de 2009.

[29] PERES, B. S., NÓBREGA, M. C. S., OGASAWARA, T., "Síntese de Ferritas de Bário por co-precipitação: Análise Termodinâmica", **Anais do 41º.Congresso Brasileiro de Cerâmica**, v. 1, pp.146-146, São Paulo, Jun. 1997.

[30] Li, Y., LIU, R., ZHANG, Z., *et al.* "Synthesis and characterization of nanocrystalline $BaFe_{9.6}Co_{0.8}Ti_{0.8}M_{0.8}O_{19}$ particles [M = Cu, Zn, Cr, Al, Sn, Sb]", Materials Chemistry and Physics v. 64, pp. 256-259, 2000.

[31] REIS, I. G., SILVA, J. B., BRITO, W., *et al.* "Síntese de Ferrita de Bário utilizando ultra-som", Anais do 30°. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

[32] MARTINES, M. A. U., DAVOLOS, M. R., JUNIOR, M. J., "O Efeito do ultrasom em Reações Químicas", **Quím. Nova**, v. 23, n. 2, pp.251-256, 2000.

[33] NOVAK, M. A., 'Introdução ao Magnetismo``, **II Escola Brasileira de** Magnetismo, I. F., UFRJ, 1999.

[34] LOVEJOY, D., Magnetic Particle Inspection: A Practical Guide. 1. ed., London: Chapman & Hall, 1993.

[35] KNOBEL, M., "Aplicações do magnetismo", Ciência Hoje, v. 36, n. 215, pp.18-26, 2005.

[36] CABRAL, A. J. O., Síntese de Hexaferrita de Bário dopada com Co-Ti por mistura de pós ultra-cominuídos. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

[37] O'HANDLEY, R. C., Modern Magnetic Materials – Principles and Applications. New York: John Wiley & Sons, 2000.

[38] TIPPLER, P. A., **Física, Eletricidade e Magnetismo**, v. 3, 3. ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1991.

[39] MOZAFFARI, M., TAHERI, M., AMIGHIAN, J., 'Preparation of barium hexaferrite nanopowders by the sol-gel using goethite``, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 321, pp. 1285-1289, 2009.

[40] SAN JOSÉ STATE UNIVERSITY. Magnetic Fields & Forces. Disponível em: <<u>http://www.physics.sjsu.edu/becker/physics51/mag_field.htm></u>. Acesso em: 20 abr. 2009.

[41] APPLIED ALLOY CHEMISTRY GROUP, UNIVERSITY OF BIRMINGHAM.MagneticMaterials.Materials.Disponívelem:<http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/>.Acesso em: 29 abr. 2009.

[42] ZLATKOV, B. S., NIKOLIC, M. V., ALEKSIC, O., et al. "A study of magnetocrytalline alignment in sintered barium hexaferrite fabricated by powder injection molding", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.321, pp. 330-335, 2009.

[43] KREISEL, J. et al., "An investigation of the magnetic anisotropy change in BaFe12-2xTixCoxO19 single crystals", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 224, pp. 17-29, 2001.

[44] STEPANKOVA, H., KOURIL, K., CHLAN, V., *et al.* 'Internal magnetic fields in submicron particles of barium hexaferrite detected by Fe NMR``, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2009.

[45] SZYMCZAK, H., Anisotropy in Magnetic Materials. In: EVETTS, J., Concise Encyclopedia of Magnetic & Superconducting Materials. Oxford: Pergamon Press, pp.36-43, 1992.

[46] JILES, D., Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. 1. ed., London: Chapman & Hall, 1991.

[47] SERRA, R. A., OGASAWARA, T., OGASAWARA, A. S., 'Detailed crytallization study of co-precipitated $Y_{1,47}Gd_{1,53}Fe_5O_{12}$ and relevant magnetic properties'', **Quím. Nova,** v. 30 n. 7, pp. 1545-1549, 2007.

[48] KACZMAREK, W. A., NINHAM, B. W., 'Preparation of high-coercivity barium ferrite powder', **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 10, pp. 6065-6067, 1994.

[49] TURILLI, G. et al., "Influence of the particle size and intrinsic magnetic characteristics on the coercivity of sintered magnets", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 104, pp. 1143-144, 1992.

[50] KOOLS, F. 'Factors governing the coercivity of sintered anisotropic M type ferrite``, **Journal de Physique**, v. 46, n. 6, pp. 349-354, 1985.

[51] DHO, J. *et al.*, ´Effects of the grain boundary on the coercivity of barium ferrite BaFe12O19``, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 285, pp. 164-168, 2005.

[52] RICHES, E. E., Ferrites: A review of materials and applications. 1. ed., London: Mills & Boon, 1972. 88p.

[53] YAMAUCHI, T., TSUKAHARA, Y., SAKATA, T., *et al.* "Barium ferrite powders prepared by microwave-induced hydrothermal reaction and magnetic property", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, pp. 8-11, 2009.

[54] SUGIMOTO, M., "The past, present, and future of ferrites", Journal of American Ceramic Society, v. 82, n. 2, pp. 269-280, 1999.

[55] MAAZ, K., KARIM, S., MUMTAZ, A., *et al.* "Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, pp. 1838-1842, 2009.

108

[56] SCHIPPAN R. A.; HEMPEL, K. A., 'Nucleation effect in small BaFe12O19 particles``, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.38, pp. 319-324, 1983.

[57] KUBO, et al. ´Particle effects on magnetic properties of BaFe12-2xTixCoxO19 fine particles``, **Journal of Applied Physics**, v.57, n.1, pp. 4280-4282, 1985.

[58] KURISU, S.; IDO, T.; YOKOYAMA, H., 'Surface effect on saturation magnetization of Co and Ti substituted Ba-ferrite fine particles', **IEEE Transactions on Magnetics**, v.MAG-23, n.5, pp. 3137-3139, 1987.

[59] SOZERI, H., "Simple recipe to synthesize single- domain BaFe12O19 with high saturation magnetization", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2009.

[60] BRANDON, D., KAPLAN, W. D., Microsctructural characterization of materials. New York: John Wiley & Sons, 1999.

[61] SURIG, C. et al. "Effects of variations in stoichiometry on M-type hexaferritas", **Journal de Physique IV**, v.C1, pp. 315-316, 1997.

[62] XUE, G., GONG, C.R., LIANG, J.S., *et al.* 'Facile Synthesis and Characterization of BaFe₁₂O₁₉ Nanoparticles with Different Morphologies', **Journal of Dispersion** Science and Tehcnology, v. 30, Issue 2, pp. 231-236, 2009.

[63] MONTAZERI-POUR, M., ATAIE, A., NIKKHAH-MOSHAIE, R., 'Synthesis of Nano-Crystalline Barium Hexaferrite Using a Reactive Co-Precipitated Precursor', **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 44, n. 11, pp. 4239-4242, 2008.

[64] KIM, S. G., WANG, W. N., IWAKI, T., *et al.* 'Low-Temperature crystallization of barium ferrite nanoparticles by a sodium citrate-aided synthetic process``, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, Issue 28, pp. 10175-10180, 2007.

[65] HSIANG, H., YAO, RO., 'Hexagonal ferrite powder synthesis using chemical coprecipitation', **Materials Chemistry and Physics**, v. 104, pp. 1-4, 2007.

[66] SHANG, H., WANG, J., LIU, O., "Synthesis and charactrization of nanocrystalline BaFe₁₂O₁₉ obtained by using glucose as a fuel", **Materials Science and Engineering A**, v. 456, pp. 130-132, 2007.

[67] XU, P., HAN, XJ., WANG, MJ., "Synthesis and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ hexaferrite nanoparticles by a reverse microemulsion technique", **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, Issue 16, pp. 5866-5870, 2007.

[68] TOPAL, U., OZKAN, U., DOROSINSKII, L., 'Finding optimal Fe/Ba ratio to obtain single phase BaFe₁₂O₁₉ prepared by ammonium nitrate melt technique``, **Journal** of Alloys and Compounds, v. 428, pp. 17-21, 2007.

[69] AQUINO, J. M., CASTAÑÓN, S. D., GARCIA, M. M., *et al.* 'Synthesis by Coprecipitation and Study of Barium Hexaferrite powders', **Scripta Materialia**, v. 42, pp. 295-292, 2000.

[70] SHAFI, K. V. P. M., GEDANKEN, A., 'Sonochemical Approach to the Preparation of Barium Hexaferrite Nanoparticles', **NanoStructured Materials**, v. 12, pp. 29-34, 1999.

[71] DUFOUR, J., LATORRE, R., ALCALA, E. M., *et al.* "Synthesis of M-type hexaferrites from steel pickling liquors", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 157/158, pp. 125-126, 1996.

[72] SANKARANARAYANAN, V. K., KHAN, D. C., 'Mechanism of the formation of M-type barium hexaferrite in the citrate precursor method``, Journal of the Magnetism and Magnetic Materials, v. 153, pp. 337-346, 1996.

<u>ANEXO I</u> – MEMÓRIA DE CÁLCULOS DA BATELADA PARA SÍNTESE POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA/INTERDISPERSÃO ULTRASSÔNICA

Para a obtenção de 4g do material hexaferrita de bário tipo M, foram tomadas as massas atômicas dos elementos químicos de interesse:

Ba = 137,34 Fe = 55,847 O = 16 Cálculo das massas moleculares: BaO = 153,34 g/mol $6Fe_2O_3 = 958,164g/mol$

 $BaFe_{12}O_{19} = 1111,49g/mol$

Quantidade de BaO no composto BaFe₁₂O₁₉ 153,34 _____ 1111,504 X_1 _____ 4g $X_1 = 0,5518g$ de BaO

Quantidade de Fe₂O₃ no composto BaFe₁₂O₁₉ 958,164 _____ 1111,504 X_2 _____ 4g $X_2 = 3,4482g$ de Fe₂O₃

Para cada 1 mol de Fe₂O₃ são necessários 2 moles de Fe(OH)₃ 159,694 _____ 213,694 3,4482 _____ X₃ X₃ = 4,6142g de Fe(OH)₃

Obter Fe(OH)₃ a partir de Fe(NO₃)₃. 9H₂O : Para cada 1 mol de Fe(OH)₃ são necessário 1 mol de Fe(NO₃)₃. 9H₂O 106,847g/mol _____ 404g/mol 4,6142g _____ X₄ $X_4 = 17,447g$ de Fe(NO₃)₃. 9H₂O Para cada 1mol de BaO é necessário 1 mol de Ba(OH)₂.8H₂O

153,34g/mol _____ 315,34g/mol

0,5518g _____X₅

 $X_5 = 1,1348 \text{ Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

<u>ANEXO II</u> - MEMÓRIA DE CÁLCULOS DA BATELADA PARA SÍNTESE PELO MÉTODO DA MISTURA DE PÓS

Para a obtenção de 25g do material Hexaferrita de Bário Tipo M, foram tomadas as massas atômicas dos elementos químicos de interesse:

Ba = 137,34 Fe = 55,847 O = 16 Cálculo das massas moleculares: BaO = 153,34 g/mol $6Fe_2O_3 = 958,164g/mol$

 $BaFe_{12}O_{19} = 1111,49g/mol$

Quantidade de BaO no composto BaFe₁₂O₁₉ 153,34 _____ 1111,504 X_6 _____ 25g $X_6 = 3,4489g$ de BaO

Quantidade de Fe₂O₃ no composto BaFe₁₂O₁₉ 958,164 _____ 1111,504 X_7 _____ 25g $X_7 = 21,551g$ de Fe₂O₃

Para cada 1mol de BaO é necessário 1 mol de BaCO3

153,34g/mol _____ 197,34g/mol

3,4489g _____X₈

 $X_8 = 4,4386 \text{ de BaCO}_3$