

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HEXAFERRITA DE BÁRIO TIPO- Y POR INTERDISPERSÃO ULTRASSÔNICA DE PRECIPITADOS QUÍMICOS

Maylla Regina Cardoso dos Santos

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: Luís Marcelo Marques Tavares

Rio de Janeiro
Dezembro de 2011

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HEXAFERRITA DE BÁRIO TIPO- Y POR
INTERDISPERSÃO ULTRASSÔNICA DE PRECIPITADOS QUÍMICOS

Maylla Regina Cardoso dos Santos

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.

Examinada por:

Prof. Luís Marcelo Marques Tavares, Ph.D.

Prof^a. Mônica Calixto de Andrade, D.Sc.

Prof^a. Paula Mendes Jardim, D.Sc.

Dr. Roberto da Costa Lima, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2011

Santos, Maylla Regina Cardoso dos

Síntese e Caracterização de Hexaferrita de Bário tipo-Y por Interdispersão Ultrassônica de Precipitados Químicos/
Maylla Regina Cardoso dos Santos – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XIII, 94 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luís Marcelo Marques Tavares

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

Referencias Bibliográficas: p. 64-71.

1. Hexaferrita de Bário Tipo- Y. 2. Síntese. 3. Caracterização. 4. Precipitação Química. 5. Inter-Dispersão coloidal por ultrassom. I. Tavares, Luís Marcelo. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

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, em memória, pela confiança depositada, orientação e amizade durante grande parte do mestrado.

Ao Prof. Luís Marcelo Marques Tavares pela confiança depositada, orientação e amizade durante o fim do 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 esclarecer 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 esclarecer qualquer tipo de dúvida necessária em relação ao assunto da dissertação.

Ao Prof. Mohammed El Massalami, do Instituto de Física, que realizou as medidas magnéticas do material produzido e que sempre me atendeu muito bem em todas as ocasiões.

À professora Marisa Nascimento e ao professor Manuel Castro Carneiro, ambos do CETEM, por se colocar a disposição para tirar qualquer tipo de dúvida necessária em relação ao assunto da Dissertação.

Aos técnicos Aline Fernandes e Rodrigo Xavier, do Laboratório multi-usuário de caracterização de materiais do PEMM, e Nathalia Borges, laboratório de caracterização-

núcleo de catálise- NUCAT, que me ajudaram na preparação e análise do material, com auxílios técnicos indispensáveis.

Aos meus inúmeros amigos por todo incentivo, ajuda e compreensão. Em especial, os amigos Daniel Pereira, Edilberto Sanches, George Gilberto, Julianna Prata, Marcele Alves, Marta Duarte, Natalia Mantuano Guerra, Priscila Schroeder, Raquel Domingues e Samanta Cedrola.

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

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HEXAFERRITA DE BÁRIO TIPO-Y POR INTERDISPERSÃO ULTRASSÔNICA DE PRECIPITADOS QUÍMICOS

Maylla Regina Cardoso dos Santos

Dezembro/2011

Orientador: Luís Marcelo Marques Tavares

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho consiste no estudo da síntese do pó de hexaferrita de bário tipo Y por precipitação química e interdispersão ultrassônica, seguida de secagem e calcinação. O pó foi caracterizado e submetido à análise magnética.

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

Os hidróxidos Fe(OH)₃, Co(OH)₂ e Zn(OH)₂ foram precipitados a partir de solução de nitrato férrico, nitrato de cobalto e nitrato de zinco, respectivamente, usando hidróxido de amônio como agente titulante, filtrado e interdisperso ultrassonicamente em pó de Ba(OH)₂ umedecido. A mistura coloidal de hidróxido resultante foi seca e calcinada a várias temperaturas e o seu produto foi caracterizado por TGA, DTA, DRX, MEV e magnetometria de amostra vibrante. Verificou-se que a fase de hexaferrita de bário do tipo- Y não se formou completamente. Observou-se também que o material sintetizado apresentou ótimas características magnéticas no que se refere às curvas de histerese obtidas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE TYPE- Y BARIUM
HEXAFERRITE BY ULTRASONIC INTERDISPERSION OF CHEMICAL
PRECIPITATES

Maylla Regina Cardoso dos Santos

December /2011

Advisor: Luís Marcelo Marques Tavares

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work aims to study the synthesis and characterization of T- type as barium hexaferrite powder by chemical precipitation and ultrasonic interdispersion, followed by drying and calcining, which was subjected to magnetic analysis of the material for a potential future use as a microwave absorber.

Preliminary thermodynamic analysis of the system Fe-Ba-Co-Zn-H₂O at 25°C was conducted in order to determine the equilibrium species as a function of the pH value, oxygen potential and of Fe, Ba, Co and Zn activities in the aqueous medium, as well as the transient metastable species of the system from chemical titration prior to achievement of the thermodynamic equilibrium.

The ferric, cobalt and zinc hydroxides were precipitated from the solution of ferric nitrate, cobalt nitrate and zinc nitrate, respectively, using ammonium hydroxide as titration agent, filtered and ultrasonically interdispersed in humidified Ba(OH)₂ powder. The resulting colloidal hydroxide mixture was dried and calcined at various temperatures and its product was characterized by TGA, DTA, XRD, SEM and vibrating sample magnetometry. It was found that the Y- type barium hexaferrite phase was not formed completely. It was also observed that the synthesized material showed excellent magnetic characteristics in relation to the hysteresis curves obtained.

ÍNDICE

1) Introdução.....	1
2) Revisão Bibliográfica.....	4
2.1) Magnetismo nos Materiais	4
2.2) Tipos de Magnetismo	5
2.2.1) Diamagnetismo	6
2.2.2) Paramagnetismo	7
2.2.3) Ferromagnetismo.....	7
2.2.4) Antiferromagnetismo.....	8
2.2.5) Ferrimagnetismo	9
2.3) Propriedades Magnéticas Fundamentais.....	10
2.3.1) Curva de Histerese	10
2.3.2) Temperatura de Curie.....	12
2.3.3) Anisotropia Magnética.....	12
2.4) Cerâmicas Ferrimagnéticas- Ferritas.....	13
2.4.1) Hexaferrita de Bário Tipo	16
2.5) Métodos de Síntese de Hexaferritas.....	23
2.5.1) Método da Precipitação Química.....	24
2.5.2) Método da Interdispersão Ultrassônica.....	25
2.6) Método de Caracterização da Hexaferrita.....	27
2.7) Conclusões Sobre a Revisão Literária.....	28
3) Materiais e Métodos.....	29
3.1) Materiais.....	29
3.2) Métodos	30
3.2.1) Análise Termodinâmica da Hexaferrita de bário Tipo Y.....	30
3.2.1.1) Construção dos Gráficos.....	30
3.2.1.2) Apresentação e Interpretação dos Diagramas.....	31
3.2.2) Método de Síntese.....	36
3.2.3) Análises Quantitativas por Difração de Raios- X	39
3.2.4) Análises Adimensionais	39
4) Apresentação e Discussão dos Resultados das Sínteses dos Pós.....	40
4.1) Difração de Raios- X.....	40

4.2) Análise Térmica.....	46
4.3) Fluorescência de Raios-X.....	48
4.4) Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
4.5) Magnetometria de Amostra Vibrante.....	57
5) Conclusões.....	62
6) Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	63
7) Referências Bibliográficas.....	64
Anexo I.....	72
Anexo II.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curva de histerese de um material ferromagnético	11
Figura 2 – Triângulo de composição AO-Fe ₂ O ₃ -BaO, onde A representa um metal divalente , diagrama da composição de ferritas hexagonais onde: B=BaFe ₂ O ₄ , M=BaFe ₁₂ O ₁₉ , S=BaFe ₂ O ₄ , T=BaFe ₄ O ₇ , W=BaA ₂ Fe ₁₆ O ₂₇ , X= Ba ₂ A ₂ Fe ₂₈ O ₄₆ , Y= Ba ₂ A ₂ Fe ₁₂ O ₂₂ e Z=Ba ₃ A ₂ Fe ₂₄ O ₄₁	16
Figura 3 – Diagrama Eh-pH de estado transitório do sistema Fe-H ₂ O a 25°C para a _{Fe} = 1M.....	32
Figura 4 – Diagrama pFe-pH de estado transitório do sistema Fe-H ₂ O a 25°C desconsiderando sete espécies selecionadas e pO ₂ =0,21 atm.....	32
Figura 5 – Diagrama Eh-pH de estado transitório do sistema Zn-H ₂ O a 25°C para a _{Zn} = 1M.....	33
Figura 6 – Diagrama pZn-pH de estado transitório do sistema Zn-H ₂ O a 25°C desconsiderando as sete espécies excluídas e pO ₂ =0,21 atm.....	34
Figura 7 – Diagrama Eh-pH de estado transitório do sistema Co-H ₂ O a 25°C para a _{Co} = 1M.....	35
Figura 8 – Diagrama pCo-pH de estado transitório do sistema Co-H ₂ O a 25°C desconsiderando as sete espécies excluídas e pO ₂ =0,21 atm.....	35
Figura 9 – Fluxograma utilizado para a obtenção da hexaferrita de bário tipo- Y pelo método da precipitação química.....	38
Figura 10 – Difratoograma de raios-X do pó calcinado à 900°C por 4 horas.....	42
Figura 11 – Resultado do refinamento de Rietveld da amostra de hexaferrita de bário tipo Y para temperatura de calcinação de 900°C. (a) Ba ₂ ZnCoFe ₁₂ O ₂₂ , (b) BaFe ₂ O ₄ , (c) Fe ₂ O ₃ , (d) Fe ₃ O ₄ e (e) BaFe ₁₂ O ₁₉	42
Figura 12 – Difratoograma de raios-X do pó calcinado à 950°C por 4 horas.....	43
Figura 13 – Resultado do refinamento de Rietveld da amostra de hexaferrita de bário tipo Y para temperatura de calcinação de 950°C. (a) Ba ₂ ZnCoFe ₁₂ O ₂₂ , (b) BaFe ₂ O ₄ , (c) Fe ₂ O ₃ , (d) Fe ₃ O ₄ e (e) BaFe ₁₂ O ₁₉	43
Figura 14 – Difratoograma de raios-X do pó calcinado à 1000°C por 4 horas.....	44
Figura 15 – Resultado do refinamento de Rietveld da amostra de hexaferrita de bário tipo Y para temperatura de calcinação de 1000°C. (a) BaFe ₁₂ O ₁₉ , (b) Ba ₂ ZnCoFe ₁₂ O ₂₂ , (c) Fe ₂ O ₃ , (d) Fe ₃ O ₄ e (e) BaFe ₂ O ₄	44

Figura 16 – Difratoograma de raios-X do pó calcinado à 1100°C por 4 horas.....	45
Figura 17 – Resultado do refinamento de Rietveld da amostra de hexaferrita de bário tipo Y para temperatura de calcinação de 1100°C. (a) $\text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22}$, (b) Fe_2O_3 , (c) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ e (d) BaFe_2O_4	45
Figura 18 – Análise Termogravimétrica da mistura coloidal de hidróxidos férrico e de bário.....	47
Figura 19 – Análise termodiferencial da mistura coloidal de hidróxidos férrico e de bário.....	48
Figura 20 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 950°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (aumento de 100 vezes).....	50
Figura 21 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 950°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (1.000 vezes).....	50
Figura 22 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 950°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (20.000 vezes).....	51
Figura 23 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 950°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (aumento de 30.000).....	51
Figura 24 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1000°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (1.000 vezes).....	52
Figura 25 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1000°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (10.000 vezes).....	53
Figura 26 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1000°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (20.000 vezes).....	53
Figura 27 – Aumento de 30000 vezes para observar a fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzido por calcinação a 1000°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais.....	54

Figura 28 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1100°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (1.000 vezes).....	55
Figura 29 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1100°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (3.000 vezes).....	55
Figura 30 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1100°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (10.000 vezes).....	56
Figura 31 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1100°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (20.000 vezes).....	56
Figura 32 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1100°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (30.000 vezes).....	57
Figura 33 – Ciclo de histerese magnética da hexaferrita de bário tipo Y obtida a 950°C pelo método da precipitação química.....	58
Figura 34 – Ciclo de histerese magnética da hexaferrita de bário tipo Y obtida a 1000°C pelo método da precipitação química.....	59
Figura 35 – Ciclo de histerese magnética da hexaferrita de bário tipo Y obtida a 1100°C pelo método da precipitação química.....	59
Figura 36 – Comparação entre os ciclos de histerese magnética da hexaferrita de bário tipo- Y obtida pelo método da precipitação química, nas diferentes temperaturas de calcinação.....	61
Figura 37 – Comparação temperatura de calcinação e magnetização remanente das hexaferritas de bário tipo- Y obtidas pelo método da precipitação química.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais tipos de magnetismo.....	6
Tabela 2 – Valores de temperaturas de Curie de metais selecionados	12
Tabela 3 – Principais classes de ferritas.....	14
Tabela 4 – Indicadores do refinamento.....	46
Tabela 5 – Resultado da quantificação das fases pelo método de Rietveld.....	46
Tabela 6 – Comparação entre estequiometria (teórico) e resultados de fluorescência de raios-X (experimental) dos pós usados na síntese.....	49
Tabela 7 – Parâmetros magnéticos dos pós produzidos.....	60

1) INTRODUÇÃO

Na indústria e tecnologia, observa-se um crescente emprego de materiais nanocristalinos devido às suas amplas aplicações tecnológicas nas áreas de telecomunicações, gravação de dados e dispositivos de microondas [IQBAL et al., 2008; GHASEMI et al., 2006].

As vantagens na utilização das ferritas estão no seu baixo custo, na grande estabilidade química e na possibilidade de aplicações tecnológicas como, por exemplo, em núcleos de transformadores, filtros de alta qualidade, circuitos de alta frequência (VHF) e altíssima frequência (UHF) e dispositivos de operação [IQBAL et al., 2008].

As ferritas são materiais representados por óxidos mistos formados pela hematita (óxido férrico – Fe_2O_3) e por outros óxidos metálicos. A primeira ferrita conhecida foi a magnetita, que é a combinação dos óxidos férrico e ferroso ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) = (Fe_3O_4). 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 àqueles das ligas ferromagnéticas, elas apresentam vantagens em relação a estas, já que possuem uma boa aplicabilidade em altas frequências ($> 200\text{kHz}$), baixo custo, resistência térmica e resistência à corrosão [SOZERI et al., 2009; TOPAL et al., 2004; HAIJUN et al., 2002.].

Para se obter uma ferrita, devem-se controlar as seguintes propriedades: composição química, temperatura e tempo de calcinação, tipo e quantidade de substituições de elementos químicos [BAI et al., 2003]. Elas também podem ser obtidas sob a forma de pigmentos para formulações de tintas que geralmente são aplicadas por pistola, pincel ou rolo, com constante agitação, pois se assim não fosse ocorreria a sedimentação das partículas, já que as mesmas são densas [KWON et al., 1994].

As hexaferritas de bário são classificadas em cinco tipos em função de suas fórmulas químicas e estruturas cristalinas, são elas: tipo-M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), tipo-U ($\text{Ba}_4(\text{A}^{2+})_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$), tipo-W ($\text{BaA}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$), tipo-Y ($\text{Ba}_2\text{A}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$), tipo-Z ($\text{Ba}_3\text{A}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$), e tipo-X ($\text{Ba}_2\text{A}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$) nas quais A representa um cátion divalente da primeira série de transição, ou seja, Zn, Cu, Co, Mg, Mn [CHANG et al., 1988]. Dentro das classes de ferritas existentes, neste trabalho é investigada a classe das hexaferritas tipo-Y.

Dentre as hexaferritas utilizadas em dispositivos eletrônicos, a hexaferrita de bário do tipo M é a mais estudada, enquanto as demais hexaferritas dos tipos U, X, W e Y têm sido menos investigadas.

As hexaferritas do tipo-Y, inicialmente descobertas por Jonker in 1956, são excelentes materiais para aplicações em dispositivos de micro-ondas, em VHF e UHF devido à sua anisotropia magnetocristalina planar e alto valor de permeabilidade inicial [YASUDA et al., 2007; BAI et al., 2003; BAI et al., 2002].

Muitos métodos têm sido utilizados na obtenção da hexaferrita; incluindo o método da mistura de pós, o método sol-gel, o método de interdispersão ultrassônica, os métodos químicos de co-precipitação, síntese hidrotérmica e gel nitrato ou citrato entre outros [IQBAL et al., 2008; LIMA, 2007; CAFFARENA, 2004; CABRAL, 2001; OLIVEIRA, 1999].

O método clássico cerâmico para a preparação da ferrita de bário $Ba_2A_2Fe_{12}O_{22}$ demanda uma alta temperatura de calcinação, que induz à agregação das partículas. Muitas propriedades físicas de ferritas policristalinas são muito sensíveis à microestrutura, sendo o tamanho e o contorno de cristalito os principais componentes que determinam a microestrutura. Assim, as informações sobre os parâmetros físicos associados a microestruturas são importantes na compreensão das propriedades gerais dos materiais [PIRES JÚNIOR et al., 2010].

O método de precipitação química permite que elementos solúveis em água se incorporem, por formação de solução sólida ou por adsorção na superfície de um precipitado, aos precipitados durante a titulação. Esta técnica proporciona a formação de hidróxidos, sendo necessária a etapa de calcinação para obtenção dos óxidos anidros desejados [ALMEIDA et al., 2007]. A precipitação tem sido muito utilizada, por se tratar de um método seguro no qual a estequiometria pode ser facilmente controlada [MALLICK et al., 2007], sendo que a sua característica principal é a fácil homogeneização da mistura dos componentes que ela permite [RANGEL et al., 2006.]. Geralmente, pós preparados por precipitação são constituídos por aglomerados de partículas nanométricas, que podem originar heterogeneidades químicas ou físicas na microestrutura da cerâmica sinterizada. Poros relativamente grandes podem ser originados pela retração induzida durante a sinterização. O surgimento desses poros pode causar a redução da taxa de densificação, favorecendo o crescimento de cristalitos e limitando a densidade da cerâmica sinterizada [TOPAL et al., 2004].

Muitas técnicas podem ser utilizadas para o controle da aglomeração durante a síntese e o processamento de pós. Algumas delas envolvem a otimização das condições de precipitação, utilizando tratamentos dos precipitados antes ou após a secagem e a seleção cuidadosa das condições empregadas na calcinação. Ainda assim, aglomerados com resistência mecânica apreciável, chamados agregados, podem ser formados e sua eliminação requer etapa adicional de dispersão ultrassônica.

No presente trabalho, optou-se pela síntese usando a interdispersão ultrassônica dos pós coloidais de Ba(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Co(OH)_2 e Zn(OH)_2 , sendo os três últimos obtidos por precipitação química a partir da solução aquosa de nitrato férrico, nitrato de cobalto e nitrato de zinco, respectivamente. A estratégia consistiu em garantir uma melhor estequiometria Ba/Zn/Co/Fe, que é de 2/1/1/12 na hexaferrita de bário pura.

2) FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1) MAGNETISMO DOS MATERIAIS

Magnetismo é o fenômeno físico que consiste nas forças de atração e repulsão exercidas por certos materiais, como, por exemplo, o ferro, o cobalto e o níquel, devido à presença de cargas elétricas em movimento [SEVERIN et al, 1967].

O magnetismo foi um dos primeiros fenômenos a despertar a curiosidade do homem pelo interior da matéria. No século XIX, os fenômenos magnéticos ganharam uma maior notoriedade, com a descoberta de sua correlação com a eletricidade. A descoberta dos principais imãs, como as ligas AlNiCo (1930), as ferritas (1950) e as ligas de terras-raras (SmCo em 1960 e NdFeB em 1983), utilizados comercialmente, aconteceu no século XX [LOVEJOY, 1993].

As únicas forças capazes de atrair ou repelir objetos são o magnetismo e a eletrostática. No magnetismo existem polos magnéticos isolados, conhecidos como polo norte (N) e polo sul (S). Estes polos são sempre encontrados aos pares de iguais efeitos e de sinais opostos e, por mais que se divida o objeto magnético, a presença desses dois polos é observada [KNOBEL, 2005].

A origem do magnetismo tanto em materiais isolantes quanto em metálicos é um dos tópicos de maior relevância para o entendimento do assunto. A origem dos momentos magnéticos microscópicos e a natureza das interações existentes entre eles são aspectos importantes. A estrutura eletrônica dos átomos ou íons que constituem o material origina os momentos magnéticos e, por isso, as características dos metais são tão diferentes dos materiais isolantes [OTHMER, 1983].

Atualmente, os materiais magnéticos são classificados em três categorias de aplicação tecnológica, cada uma abrangendo uma região de coercividade (H_c): materiais magnéticos moles ($H_c < 10^3 \text{ Am}^{-1}$), materiais magnéticos duros (imãs) ($H_c > 10^4 \text{ Am}^{-1}$) e materiais para gravação magnética ($10^3 \text{ Am}^{-1} < H_c < 10^4 \text{ Am}^{-1}$) [RODRIGUEZ, 1998].

Os materiais magnéticos moles são utilizados em 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 mínima dissipação de energia. Exemplos de aplicações dos magnetos moles são os

dispositivos de baixa frequência como transformadores e geradores [RODRIGUEZ, 1998; LOVEJOY, 1993].

Os materiais magnéticos duros possuem capacidade de reter um campo magnético constante e as indústrias de motores elétricos e alto-falantes são os seus maiores usuários [RODRIGUEZ, 1998; LOVEJOY, 1993].

Os materiais para gravação magnéticos são mais recentes e adquiriram espaço no mercado devido ao crescimento da indústria eletrônica. Eles são produzidos pela deposição de uma emulsão de partículas magnéticas sobre uma superfície ou pela evaporação a vácuo de filmes finos, que possibilitam 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. Atualmente, a gravação magnética é a melhor tecnologia da eletrônica para o armazenamento de informações, estando presentes em nossas vidas na forma de cartões magnéticos, discos rígidos de computadores, entre outros [BAI et al., 2003; RODRIGUEZ, 1998; LOVEJOY, 1993].

2.2) TIPOS DE MAGNETISMO

Os elementos químicos podem ser classificados de acordo com o seu comportamento magnético através da sua susceptibilidade magnética (χ_m). Esta grandeza descreve o comportamento do material quando é submetido a um campo magnético externo. Ela é uma característica intrínseca e o seu valor está relacionado diretamente com a estrutura atômica e molecular de cada material.

Os materiais magnéticos são classificados em cinco classes, como ilustra a Tabela 1.

Tabela 1. Principais tipos de magnetismo

Tipo de magnetismo	Movimento orbital dos elétrons	
Antiferromagnetismo	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	
Diamagnetismo	$\nearrow\swarrow\searrow\swarrow\leftarrow\downarrow\uparrow\rightarrow\leftarrow\nearrow\swarrow\searrow\leftarrow\downarrow$ Ausência do campo externo aplicado	$\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$ Campo externo aplicado
Ferrimagnetismo	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	
Ferromagnetismo	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	
Paramagnetismo	$\nearrow\swarrow\searrow\swarrow\leftarrow\downarrow\uparrow\rightarrow\leftarrow\nearrow\swarrow\searrow\leftarrow\downarrow$ Ausência do campo externo aplicado	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ Campo externo aplicado

2.2.1) DIAMAGNETISMO

A existência do diamagnetismo está ligada à aplicação de um campo magnético externo, e esta é uma forma muito fraca do magnetismo. A sua indução é feita através de uma alteração no movimento orbital dos elétrons resultante da aplicação de um campo magnético. A magnitude do momento magnético induzido é extremamente pequena, sendo que essa apresenta uma direção oposta àquela do campo que foi aplicado.

O diamagnetismo é resultado do movimento orbital dos elétrons que é induzido pelo campo magnético externo aplicado, sendo esse fenômeno explicado pela lei de Lenz. Ela afirma que uma variação de campo magnético forma uma 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. Porém, por ser fraco, só aparece quando não houver no material dipolos magnéticos permanentes que produzam efeitos mais fortes. Esse tipo de magnetismo é observado em substâncias como os cristais iônicos ou os gases nobres, sem momento magnético permanente e com estrutura eletrônica simétrica [FARIA et al., 2005].

2.2.2) PARAMAGNETISMO

O paramagnetismo é a tendência que os dipolos magnéticos atômicos têm de se alinharem paralelamente com um campo magnético externo. Este efeito ocorre devido ao spin mecânico-quântico, assim como o momento angular orbital dos elétrons. Se estes dipolos magnéticos estiverem fortemente unidos, o fenômeno poderá ser classificado como ferromagnetismo ou o ferrimagnetismo.

No paramagnetismo os átomos devem possuir, individualmente, dipolos magnéticos permanentes, mesmo que nenhum campo seja aplicado, o que geralmente implica em um átomo desemparelhado com os orbitais atômicos ou moleculares. No paramagnetismo puro, estes dipolos atômicos não interagem uns com os outros e são orientados aleatoriamente na ausência de um campo externo, tendo como resultado um momento líquido zero. No caso de existir uma interação, um alinhamento espontâneo pode ou não acontecer, tendo como resultado o ferromagnetismo ou o antiferromagnetismo, respectivamente [FARIA et al., 2005].

O comportamento paramagnético pode também ser observado nos materiais ferromagnéticos que estão acima da temperatura de Curie, e nos antiferromagnéticos acima da temperatura de Néel [FARIA et al., 2005].

Em um campo magnético os materiais paramagnéticos sofrem o mesmo tipo de atração e repulsão que os ímãs normais, mas quando o campo é removido o movimento Browniano rompe o alinhamento magnético. No geral os efeitos paramagnéticos são pequenos (susceptibilidade magnética na ordem entre 10^{-3} e 10^{-5}) [RODRIGUEZ, 1998; O'HANDLEY, 2000].

2.2.3) FERROMAGNETISMO

O ferromagnetismo é o ordenamento magnético de todos os momentos magnéticos de um material, na mesma direção e sentido. Estes materiais possuem um momento magnético permanente na ausência de um campo magnético externo e manifestam magnetizações muito elevadas e permanentes. Por conta desta interação magnética, os momentos magnéticos tendem a se dispor em uma mesma direção e sentido. O ferromagnetismo é o resultado do acoplamento spin-órbita dos elétrons desemparelhados que se alinham em regiões chamadas domínios magnéticos. Em geral, as amostras possuem magnetização nula, pois os domínios são orientados

aleatoriamente. Aplicando um campo magnético em materiais com esse tipo de comportamento, os domínios se orientam no mesmo sentido e o material passa a apresentar uma magnetização não nula. Mesmo quando o campo externo é desligado, esse tipo de material permanecerá apresentando uma magnetização não nula (magnetização remanente) [FARIA et al., 2005].

Estes materiais possuem uma magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie (T_c). Isto somente 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 elevada e positiva.

Essas características são exibidas pelos metais de transição, dentre os quais citam-se ferro, cobalto, níquel, alguns dos metais de terras-raras, como o gadolínio e algumas ligas metálicas que se caracterizam por serem fortemente magnetizáveis. Os materiais anteriormente citados, quando colocados em um campo magnético intenso, têm os seus domínios alinhados, dando origem à formação de um pólo norte e outro sul (magnéticos) [CALLISTER, 2000].

2.2.4) ANTIFERROMAGNETISMO

A interação antiferromagnética é a interação que faz com que os momentos magnéticos dos materiais tendam a dispor-se na mesma direção e em sentido inverso. As forças mútuas entre pares de dipolos atômicos adjacentes são causadas por interações de troca e, como resultado, os dipolos adjacentes tendem a se alinhar de forma antiparalela.

Esta classe de materiais magnéticos não apresenta uma magnetização espontânea macroscópica a baixas temperaturas. A uma temperatura inferior à temperatura crítica (T_c), a magnetização e a susceptibilidade decrescem com a diminuição da temperatura, podendo até ser anulada. Acima de T_c o comportamento é paramagnético com temperatura de Curie Weiss negativa [TIPPLER, 1991].

Caso o comportamento do material passe a ser paramagnético, a temperatura de transição passa a se denominar temperatura de Néel (T_N). Existe ainda uma interação de troca entre átomos vizinhos, que força os momentos magnéticos a assumirem orientações antiparalelas e, portanto, substâncias com este comportamento apresentam um magnetismo externo muito pequeno ou até mesmo nulo [O'HANDLEY, 2000].

O estado de antiferromagnetismo ordenado é espontaneamente mais complexo que o estado ferromagnético ordenado pois, para aquele, deve existir ao menos dois pares de dipolos que apontam em direções contrárias, enquanto para este só um dipolo apontado em uma direção já o caracteriza. Com um número igual de dipolos de mesmo tamanho em cada par, não há nenhuma magnetização espontânea líquida em escala macroscópica. Por esta razão, substâncias antiferromagnéticas têm pouco interesse comercial. Em muitos compostos químicos isolantes, a troca de forças entre os íons magnéticos é de natureza de antiferromagnética [FARIA et al., 2005].

2.2.5) FERRIMAGNETISMO

O ferrimagnetismo é uma magnetização permanente que algumas cerâmicas exibem. As características magnéticas macroscópicas dos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos são parecidas; a diferença está na fonte dos momentos magnéticos líquidos. Este tipo de magnetização só ocorre em compostos com estruturas cristalinas mais complexas do que as formadas por elementos puros. Isso se deve ao fato que apenas estes tipos de estruturas podem apresentar processos semelhantes à soma de características ferromagnéticas e antiferromagnéticas ao mesmo instante.

Os materiais ferrimagnéticos apresentam domínios magnéticos e têm propriedades magnéticas semelhantes aos ferromagnéticos, uma vez que a quantidade dos momentos magnéticos alinhados paralelamente é maior que daqueles alinhados antiparalelamente, a não ser pela magnetização de saturação, normalmente mais baixa. Eles possuem alta susceptibilidade magnética, positiva e dependente da microestrutura e do campo magnético, de forma análoga àquela observada nos materiais ferromagnéticos. Em relação à dependência da temperatura, a susceptibilidade magnética dos materiais ferrimagnéticos se comporta da mesma forma que a dos ferromagnéticos.

Um exemplo deste material é a hexaferrita de bário tipo- M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), que possui em sua célula unitária sessenta e quatro íons, sendo que os íons oxigênio e bário não possuem momentos magnéticos. Dentre os vinte e quatro íons que possuem momentos magnéticos (Fe^{3+}), 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 [CALLISTER, 2000].

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 aplicações específicas [O'HANDLEY, 2000; TIPPLER, 1991].

2.3) PROPRIEDADES MAGNÉTICAS FUNDAMENTAIS

Os materiais magnéticos possuem propriedades magnéticas que podem ser separadas em intrínsecas e extrínsecas. A temperatura de Curie, anisotropia magnetocristalina e a magnetização de saturação são propriedades magnéticas intrínsecas, ou seja, que não são afetadas pela sua microestrutura. Por outro lado, a susceptibilidade magnética, a magnetização remanente e o campo coercivo são propriedades magnéticas extrínsecas.

2.3.1) CURVA DE HISTERESE

A curva de histerese é a representação gráfica da relação entre força magnética e a magnetização induzida resultante (número de linhas magnéticas por unidade de área na direção do fluxo) de um material ferromagnético e depende da composição do material a ser analisado.

Por intermédio da curva de histerese, podem ser definidos vários parâmetros utilizados no magnetismo, que são:

B_s = Indução de saturação

B_r = Indução residual

H_c = Campo coercitivo

H_s = Campo de saturação

A intensidade do campo magnético, **H**, atua sobre o material como força magnética. À medida que um material ferromagnético é sujeito a uma força magnética cada vez maior, a densidade do fluxo, **B**, aumenta até que o material atinge a saturação

(vide curva **12** na Figura 1). No ponto 2, não há uma corrente de magnetização ($H = 0$) e o valor de B não é nulo, significando uma indução residual B_r (ímã permanente). A fim de anular a magnetização residual, é necessário um valor negativo de intensidade (ponto 3) H_c , que é usualmente denominado **campo coercitivo** ou **força coercitiva** (campo desmagnetizante necessário para reduzir a indução magnética a zero). Aumentando o valor negativo de H , chega-se ao ponto de saturação 4, de sentido contrário ao 1 anterior, sendo que o caminho de retorno até o ponto 1 inicial é dado pela curva 4561, com B_r e H_c de sinais contrários aos sinais dos anteriores [LEITE et al., 2007].

Sob o ponto de vista termodinâmico, pode-se afirmar que a histerese representa as irreversibilidades do processo de magnetização e desmagnetização do material. Na Figura 1 a área interna da curva 1234561 é proporcional à energia dissipada sob forma de calor [<http://www.mspc.eng.br/elemag/eletmr0260.shtml>. Acesso em 13 de junho de 2011].

É relevante lembrar que histerese magnética não ocorre em materiais paramagnéticos, sendo apenas observada nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

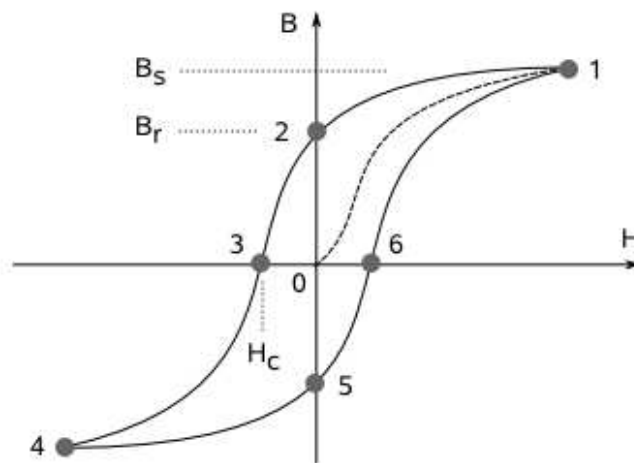


Figura 1 - Curva de histerese de um material ferromagnético

[<http://www.mspc.eng.br/elemag/eletmr0260.shtml>. Acesso em 13 junho de 2011].

2.3.2) TEMPERATURA DE CURIE (T_c)

Acima de uma determinada temperatura crítica, certos materiais perdem suas propriedades magnéticas, enquanto abaixo delas os momentos magnéticos encontram-se alinhados. A agitação térmica sempre compete com o alinhamento dos domínios magnéticos, mas para cada metal tem-se uma dada temperatura a partir da qual a agitação térmica é maior, sendo responsável pelo desalinhamento completo dos domínios. Como consequência, os condutores perdem suas propriedades magnéticas. Esta temperatura, que é constante para cada substância, é denominada **Temperatura de Curie** ou **Ponto de Curie** (Tabela 2). Nesta temperatura os materiais perdem suas propriedades ferromagnéticas. Entre muitas aplicações destaca-se a desmagnetização dos materiais. Esta transição é reversível através do resfriamento do material [http://scienceworld.wolfram.com/physics/CurieTemperature.html, Acesso em 13 junho de 2009].

Tabela 2. Valores de temperaturas de Curie de metais selecionados

Metal	Temperatura de Curie
Ferro	770°C
Cobalto	1075°C
Níquel	365°C
Gadolínio	15°C

2.3.3) ANISOTROPIA MAGNÉTICA

A anisotropia é a característica que uma substância possui em que uma certa propriedade física varia com a direção [CULLITY, 1972].

A anisotropia das partículas compreende duas componentes: a anisotropia cristalina e a de forma. A anisotropia cristalina surge da ação da rede cristalina na orientação dos spins dos elétrons, conduzindo a uma orientação preferencial segundo determinadas direções, denominadas por eixo ou plano “fácil”. A anisotropia de forma surge pelo fato de ao aplicarmos um campo externo geramos pólos magnéticos “norte” e “sul” nas extremidades dos cristalitos da rocha. Em cristalitos com forma assimétrica, as forças magnetostáticas geradas são mínimas quando os pólos superficiais estão mais

distantes, pelo que a magnetização se realiza preferencialmente ao longo do eixo maior do cristalito. No caso da magnetita, a anisotropia cristalina é muito reduzida em comparação à anisotropia de forma. Em outros casos, como na hematita, a anisotropia cristalina é dominante. Existem, no entanto, maiores diferenças entre a resposta anisotrópica destes minerais, que são determinadas pelo tamanho do cristalito [MIRANDA, 2003].

As propriedades magnéticas de um determinado material exibem dependência direcional. O momento magnético dos materiais cristalinos tende a alinhar-se com facilidade ao longo dos eixos cristalográficos, conhecidos como direções de fácil magnetização ou direções de mínima energia anisotrópica [CULLITY, 1972].

2.4) CERÂMICAS FERRIMAGNÉTICAS –FERRITA

As ferritas são a classe de componentes óxidos magnéticos, que contêm como principal componente o óxido férrico (Fe_2O_3), em combinação com um óxido metálico bivalente [THOMAS et al., 1996].

Devem-se levar em conta as diferentes características de desempenho das ferritas para as diversas aplicações, sendo as mais importantes: alta permeabilidade, elevada saturação magnética, alta temperatura de Curie e baixa perda por histerese. As ferritas são vantajosas, pois possuem grande estabilidade química e baixo custo em relação aos metais que por ventura poderiam ser usados em materiais eletrônicos [SARNOT et al., 1996].

Estas cerâmicas magnéticas abrangem as três classes tecnológicas dos materiais magnéticos (duro, mole e de gravação magnética) devido ao amplo número de estruturas cristalinas e composições químicas que estes materiais podem proporcionar. Existem diferentes classes de estrutura cristalina para as ferritas: espinélio, granada, hexagonal e ortoferritas, como ilustra a Tabela 3 [LAX et al., 1962].

Tabela 3. Principais classes de ferritas

Classe da ferrita	Estrutura cristalina	Fórmula geral
Espinélios	Cúbica espinélio	$A^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ Onde $A^{2+} = Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}$, etc. ou uma mistura entre eles.
Garnetes	Cúbica garnet	$A_3^{3+}Fe_5^{3+}O_{12}$ Onde A^{3+} é um elemento terra rara normalmente Y ou Gd.
Hexaferritas	Hexagonal	$AFe_{12}O_{19}$ (Tipo M) $A_2B^{2+}Fe_{12}O_{22}$ (Tipo Y) $A(B^{2+})_2Fe_{16}O_{27}$ (Tipo W) $A_3(B^{2+})_2Fe_{24}O_{41}$ (Tipo Z) $A_2(B^{2+})_2Fe_{28}O_{46}$ (Tipo X) $A_4(B^{2+})_2Fe_{36}O_{60}$ (Tipo U) Onde $A = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}$, etc., ou mistura entre eles. Onde $B^{2+} = Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}$, etc., ou uma mistura entre eles.
Ortoferritas	Ortorrômbica Peroviskita	$A^{3+}Fe^{3+}O_3$ Onde A^{3+} é um elemento terra rara ou uma mistura entre terras raras.

As ferritas do tipo espinélio são materiais com muitas aplicações e consistem de um grande grupo de óxidos, que apresentam a estrutura do espinélio natural, $MgAl_2O_4$. A estabilidade de sua forma cristalina garante a elevada fatura destes materiais [LAX et al., 1962].

As ferritas do tipo granada (*garnet*) apresentam estrutura cristalina análoga a do mineral granada, $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$, onde o silício (Si) e o manganês (Mn) podem ser substituídos pelo ítrio (Y) e o alumínio (Al) por um mecanismo de dupla substituição, para obter-se $Y_3Al_5O_{12}$. Estas ferritas apresentam o Fe^{3+} no lugar do Al^{3+} . Sua estrutura cristalina apresenta simetria cúbica e relativa complexidade. A fórmula genérica destes materiais é $A_3Fe_5O_{12}$, onde A é um cátion trivalente de terras raras ou de ítrio [WINKLER, 1971].

Uma das maiores classes de óxidos ferrimagnéticos são as ferritas hexagonais. Nela o óxido férrico está combinado com um óxido bivalente (BaO , SrO ou PbO) e um óxido bivalente de um metal de transição [ADELSKOLD, 1938].

Para a fabricação de ímãs permanentes os materiais mais usados são as hexaferritas de bário, com composição $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, sendo imprescindíveis para a indústria como componentes de inúmeros dispositivos utilizados em gravação magnética, eletrônicos para geração e distribuição de energia elétrica, comunicação, aplicações em equipamentos médicos e automotivos, entre outras aplicações importantes para a sociedade [GHENO et al., 2005]. A sua diversidade pode ser atribuída às seguintes características principais: o baixo custo, a alta anisotropia, o elevado campo coercitivo, a alta magnetização de saturação, além da excelente estabilidade química e resistência à corrosão [WINKLER, 1971]. Somada à sua comercialização, estes materiais demonstram potencialidade em aplicações na área de gravação magnética avançada, como exemplo em vídeos de alta definição e em discos flexíveis, devido à alta densidade de gravação [RADWAN et al., 2007; SANKARANARAYANAN et al., 1996]. Por todos os motivos aqui citados, muitas técnicas de processamento destes materiais vêm sendo estudadas [RADWAN et al., 2007].

As configurações e as interações dos íons são responsáveis pelas propriedades magnéticas de ferritas. Entretanto, para o entendimento do comportamento destes materiais deve-se analisar a sua estrutura cristalina. Com isso, a estrutura cristalográfica das hexaferritas de bário determina as propriedades magnéticas do material. Foi Adelskold quem demonstrou que estes materiais possuem uma estrutura hexagonal [LIMA et al., 2004; WINKLER, 1971; ADELSKOLD, 1938].

Estes materiais normalmente agem como fonte de campo magnético, influenciando a região que está ao seu redor, o que relaciona a estrutura e as propriedades magnéticas das partículas [GHENO et al., 2005].

As hexaferritas de bário tipo- Y são materiais magnéticos moles com magníficas propriedades magnéticas e são aplicadas em VHF, UHF e absorvedores de micro-ondas. Hexaferritas do tipo Y, com estruturas mais simples, têm menor temperatura de sinterização [BAI et al., 2002]. As hexaferritas de bário do tipo- M são classificadas como materiais magnéticos duros, pois a sua direção de magnetização não pode ser mudada com facilidade para outro eixo. As ferritas duras possuem algumas vantagens significativas sobre os demais magnetos duros como, por exemplo, ligas AlNiCo e as ligas terras raras, a alta estabilidade química, a resistência a corrosão e ao baixo custo de produção [RADWAN et al., 2007].

Observando a Figura 2, pode-se observar a composição química das principais ferritas de bário hexagonais [GREGORI, 1997].

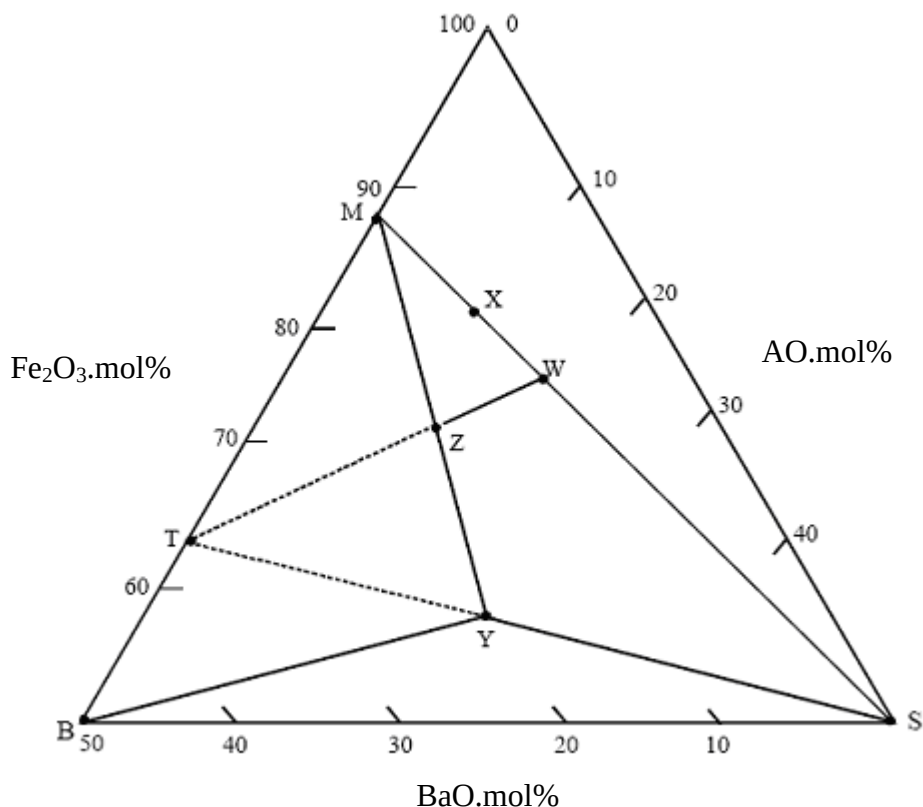


Figura 2 - Triângulo de composição AO-Fe₂O₃-BaO, onde A representa um metal divalente, diagrama da composição de ferritas hexagonais onde: B=BaFe₂O₄, M=BaFe₁₂O₁₉, S=BaFe₂O₄, T=BaFe₄O₇, W=BaA₂Fe₁₆O₂₇, X= Ba₂A₂Fe₂₈O₄₆, Y= Ba₂A₂Fe₁₂O₂₂ e Z=Ba₃A₂Fe₂₄O₄₁

2.4.1) HEXAFERRITA DE BARIO

A seguir são revisados alguns trabalhos que relatam o estudo da hexaferrita de bário em diversas aplicações.

Bai e colaboradores [BAI et al., 2002; BAI et al., 2003] numa tentativa de melhorar a eficiência de chips eletrônicos aumentando a permeabilidade magnética da hexaferrita para alta faixa de frequência, substituíram a estrutura de espinélio NiZnCu da hexaferrita por Co₂. Porém, ao observar as propriedades desse material, constatou-se

que sua permeabilidade inicial não era suficientemente alta. A substituição de íons de Zn não magnéticos poderia aumentar a magnetização de saturação, aumentando a permeabilidade inicial. A substituição reduziu a temperatura de sinterização. De acordo com o conhecimento dos autores, não havia investigações sobre Cu, Zn modificados sendo realizadas. Por isso, devido ao grande potencial da substituição utilizando CuZn, foi realizado este estudo enfocando as propriedades magnéticas dessa hexaferrita em elevada faixa de frequência.

Neste trabalho, as amostras de hexaferrita de bário tipo-Y foram preparadas através do método de mistura de pós e as mesmas foram caracterizadas com o auxílio das técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades magnéticas foram investigadas com o auxílio de um analisador de impedância. Os resultados experimentais mostram que a modificação da quantidade de Cu pode diminuir a temperatura de sinterização, e que a alteração na quantidade de Zn leva a um aumento da permeabilidade magnética inicial. Esse trabalho demonstrou que a adição de Cu e Zn confere às hexaferritas melhores propriedades magnéticas em uma faixa de alta frequência.

Costa e colaboradores [COSTA et al., 2010] prepararam uma amostra de hexaferrita de bário tipo-Y, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, pelo método de reação em estado sólido. A técnica de difração de raios-X (DRX) foi utilizada para estudar as propriedades estruturais. O método de Rietveld de refinamento confirmou a existência de uma estrutura cristalina hexagonal. As propriedades dielétricas e elétricas foram estudadas na faixa de frequência (1 Hz a 1 MHz) e temperatura (313-493 K) utilizando a técnica de espectroscopia de impedância complexa (CIS). Um espectro complexo foi medido com o objetivo de compreender o mecanismo do processo de transporte elétrico, o que indica que um tipo não-exponencial de relaxamento da condutividade se encontra presente no material. O estudo da propriedade dielétrica, condutividade e perdas magnéticas, em função da temperatura, são importantes para aplicações em absorvedores de micro-ondas. A proteção de circuitos sensíveis a interferência da radiação de micro-ondas externa, é uma importante aplicação tecnológica desses materiais.

Zhang e colaboradores [ZHANG et al., 2002] fizeram a análise da hexaferrita $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Co}_{2-z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ preparada por 5 horas pelo processo sol-gel a uma temperatura de 1100° C. Com isso, mostraram que, conforme a diminuição constante da perda dielétrica complexa, ocorre o aumento da frequência, ou seja, quando a perda dielétrica estava perto de zero a frequência era máxima. Eles também mostraram com o estudo deste

material que a parte real da permeabilidade diminui com o aumento da frequência em todo o seu intervalo de medição (100 MHz a 6 GHz). A substituição dos íons de zinco teve como efeito diminuir as propriedades de atenuação das microondas das ferritas $\text{Ba}_2\text{ZnCo}_{2-z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, de maneira que, quanto maior o teor de íons de zinco, menor a frequência de ressonância natural. Os resultados experimentais mostraram que a substituição de Co por Zn leva a uma diminuição da magnetização de saturação e a um aumento da anisotropia magnética. Em temperatura ambiente, a magnetização de saturação não aumenta linearmente com o aumento da concentração de Zn devido ao efeito da agitação térmica.

Pires Júnior e colaboradores [PIRES JÚNIOR et al., 2010] observam as propriedades magnéticas e dielétricas da hexaferrita de bário tipo-Y, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, obtida através de método da mistura de pós. A difratometria de raios X confirmou a formação de uma única fase com estrutura cristalina hexagonal, enquanto a análise por microscopia eletrônica de varredura mostrou uma distribuição uniforme dos cristalitos em toda superfície da amostra. As propriedades dielétricas foram investigadas em ampla faixa de frequência (100 Hz a 100 MHz) a temperatura ambiente com o auxílio da técnica de espectroscopia (CIS). Esta técnica mostrou que as propriedades dielétricas estão fortemente ligadas à frequência e ao nível de impurezas agregadas à amostra. Os pesquisadores estudaram também o efeito do álcool polivinílico (PVA) e ortossilicato de tetraetila (TEOS) sobre as propriedades da hexaferrita estudada. Neste trabalho, as características magnéticas foram investigadas, sendo a curva de histerese magnética, a saturação magnetização remanente e a força coercitiva obtidas. As análises magnéticas das amostras mostraram que a forma das curvas de histerese é uma característica de ferritas moles. Todas as amostras preparadas com PVA apresentaram menor valor de tangente de perda dielétrica em comparação aos valores obtidos para as amostras preparadas com TEOS.

Bai e colaboradores [BAI et al., 2003] investigaram as propriedades magnéticas da série de hexaferritas tipo Y [$\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Me = Zn, Co, Cu)]. Os pós policristalino de hexaferrita foram preparado pelo método de reação em estado sólido e foram caracterizados com o auxílio da técnica de difração de raios-X e pelo magnetômetro de amostra vibrante. A permeabilidade das amostras foi medida com o auxílio de um analisador de impedância. Os resultados experimentais mostram que a substituição de Co para Zn leva a uma diminuição da magnetização de saturação e a um aumento da anisotropia magnética. À temperatura ambiente, a magnetização de

saturação não sofre aumento linear com o acréscimo de Zn devido ao efeito da agitação térmica. Observou-se que a magnetização de saturação e a anisotropia magnética da amostra determinam a variação da permeabilidade inicial e que adições de Cu podem diminuir a temperatura de sinterização. É demonstrado no estudo que estes materiais são promissores para a próxima geração de componentes de chips magnéticos de alta frequência (indutores, incluindo chip e chip de filtros EMI). Foram desenvolvidos rapidamente, como uma nova classe de chip de componentes eletrônicos, chips contendo componentes magnéticos moles (incluindo multicamadas indutores chip (MLCI) e filtros chip EMI). O desenvolvimento da tecnologia de informação e comunicação possibilitou a aplicação do MLCI ou filtros EMI em altas frequências. Os materiais tradicionais de MLCI, tais como ferritas espinélio NiCuZn, não podem fornecer elevados valores de permeabilidade magnética inicial em faixas de altas frequências em decorrência do limite da frequência de ressonância dos materiais ferrimagnético.

O trabalho desse grupo enfoca o comportamento magnético das hexaferritas tipo Y, contendo Zn, Co, Cu. Para amostras, cuja composição $\text{Ba}_2\text{Zn}_{2-2y}\text{Co}_{2x}\text{Cu}_{2y}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, foram sinterizadas e medidas da propriedade magnética foram realizadas. As ferritas hexagonais do tipo Y selecionadas apresentaram excelentes propriedades como alta frequência de corte, alta permeabilidade magnética inicial no intervalo de altas frequências, e baixa temperatura de sinterização. Os materiais mostraram-se promissores para aplicação em chips MLCI e MLCB, na faixa de altas frequências.

Bai e colaboradores [BAI et al., 2003] investigaram o efeito da substituição de Co, Cu no mecanismo de magnetização da ferrita hexagonal tipo Y dopada com de Zn^{2+} . As amostras foram preparadas pelo método da mistura de pós. Os resultados de difração de raios-X confirmam a fase bem definida da hexaferrita tipo Y para cada amostra. A microestrutura foi analisada com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura e as propriedades magnéticas foram investigadas através da análise de impedância. Os resultados experimentais mostram que a substituição de Co elevou, de maneira significativa, a anisotropia magnética da hexaferrita. A substituição pelo Co reduziu o movimento da parede de domínio magnético, movendo o pico de ressonância para uma região de mais alta frequência. A substituição por Cu diminuiu a permeabilidade inicial e o caráter de sintonizar em frequência muito alta. O controle adequado das condições de tratamento foram necessários para melhorar as propriedades magnéticas do material. A aplicação de hexaferritas do tipo Y depende de suas

propriedades magnéticas, sendo essa influenciada pela sua composição química. A substituição por Co e/ou Cu afetou o mecanismo de magnetização e ajustou as propriedades de frequência. Este trabalho enfoca o efeito da substituição de Co e/ou Cu sobre as propriedades magnéticas da hexaferrita tipo Y em VHF. Os pesquisadores sugerem que a investigação do mecanismo de magnetização de ferritas do tipo Y dá uma idéia direta e clara para a sua aplicação em VHF.

Iqbal e colaboradores [IQBAL et al., 2008] pesquisaram o comportamento magnético e elétrico das nanopartículas de hexaferrita tipo- M com a composição $\text{SrZr}_x\text{Cu}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$. As amostras foram sintetizadas pelo método de co-precipitação química. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ é um semicondutor, no entanto, quando substituído Zr_xCu_x no lugar do ferro resultou em um metal transição semicondutor. A hexaferrita de estrôncio é considerada um material cientificamente promissor e com aplicações tecnológicas nas áreas de telecomunicações, gravação de dados e dispositivos de micro-ondas, etc. Além disso, ela possui, relativamente, altos valores de anisotropia magnética, resistividade elétrica e da temperatura de Curie, além de possuir excelente resistência à corrosão e estabilidade química. A hexaferrita foi sintetizada pelo método de mistura de pós, o qual envolve uma mistura estequiométrica de carbonato de estrôncio com óxido de ferro em alta temperatura ($\sim 1200^\circ\text{C}$), porém a obtenção de pós ultrafinos e nanopartículas dispersas, pode ser difícil. Os parâmetros estruturais das amostras foram obtidos por espectroscopia de infravermelho (FTIR), DRX, EDX, MEV e análises de MET. O espectro de FTIR e DRX mostraram que os materiais sintetizados representaram uma única fase. Os tamanhos de partículas situaram-se na faixa de 26-37 nm, estimados pela fórmula de Scherrer, sendo esses comparáveis com os valores estimados a partir das análises por MEV (40-80 nm) e MET (30-60 nm).

Pires Júnior e colaboradores [PIRES JÚNIOR et al., 2010] investigaram as propriedades magnéticas e dielétricas da hexaferrita tipo Y (Co_2Y : $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) acrescida de PbO e Bi_2O_3 , obtida pelo método da mistura de pós. A análise por difração de raios-X (DRX), utilizando o método de refinamento de Rietveld confirmou a formação de uma única fase com estrutura cristalina hexagonal. Micrografias eletrônicas de varredura do material mostraram uma distribuição uniforme de cristalitos em toda a superfície das amostras. A espectroscopia de impedância complexa (CIS) informou que as propriedades magnéticas e dielétricas da substância estudada são diretamente dependentes da frequência aplicada pelo equipamento sobre a amostra e do nível de impureza existente na amostra. O efeito do álcool polivinílico (PVA) e

tetraetilortosilicato (TEOS) sobre as propriedades da Co_2Y hexaferrita também foi estudada.

As hexaferritas foram preparadas pelo método da mistura de pós. A análise por difração de raios-X (DRX) da amostra usando o método de refinamento de Rietveld confirmou a formação de um composto de fase única com estrutura cristalina hexagonal. A morfologia da superfície das amostras, estudada por MEV, permitiu estimar o tamanho de cristalito em torno de 2-5 nm para a hexaferrita tipo- Y com cristalitos uniformemente e densamente distribuídos sobre a superfície da amostra. A adição de PbO e Bi_2O_3 alterou a morfologia da área estudada, enquanto o tamanho de cristalito das amostras aumentou significativamente e a porosidade diminuiu. As análises magnéticas das amostras mostraram que a forma das curvas de histerese permite classificá-las como ferritas moles. O estudo das propriedades magnéticas e dielétricas se faz importante, tendo em vista as aplicações da $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ hexaferrita (Co_2Y) em componentes de RF e circuitos.

Caffarena [CAFFARENA, 2004] observou as propriedades eletromagnéticas da hexaferrita tipo Z, $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{-Co}_2\text{Z}$, estudando sua viabilidade como absorvedor de micro-ondas. Para a síntese desse material, Caffarena utilizou o método do precursor citrato para reduzir a temperatura que seria necessária para obter esse mesmo material pelo método convencional de mistura de pós. Para estudar a evolução da formação de fases, o material foi calcinado em diferentes temperaturas. Observou-se que a fase desejada formou-se em atmosfera de N_2 a 950°C . Para caracterizar o pó obtido, utilizaram-se as técnicas de difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análise térmica, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, magnetometria de amostra vibrante e magnetometria de extração. Com os resultados do DRX e com o formato das curvas de histerese, obtidas pela magnetometria, revelou-se a formação da fase desejada de acordo com a elevação da temperatura. Através da análise das propriedades magnéticas, Caffarena observou um aumento na permeabilidade magnética dos materiais que tiveram o Co^{+2} substituído por Cu^{+2} e Zn^{+2} , em toda a faixa de frequência considerada. Observou-se também que o aumento da permeabilidade magnética das peças sinterizadas seguiu-se pelo aumento da resistividade elétrica. O MEV mostrou a ótima densificação das peças, que claramente se diferenciaram do formato hexagonal dos cristalitos hexagonais da hexaferrita. Com a análise em guias-de-ondas do compósito formado com matriz de policloropreno e os pós de hexaferrita de bário tipo Z observou-se a amostra que continha $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ absorveram

melhor micro-ondas na faixa de 2,8-4,0 GHz. Para uma faixa de 8,0-16,0 GHz todas as composições mostraram bons absorvedores.

Lima [LIMA, 2007] estudou a síntese da hexaferrita de bário tipo- Y pelo método de combustão do gel de citrato e as propriedades eletromagnéticas do material obtido. As técnicas de fluorescência e difração de raios-X, magnetometria de amostra vibrante e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para caracterizar as amostras. A utilização deste método de síntese colaborou para a obtenção de uma hexaferrita de bário tipo- Y com elevado grau de pureza, como provado pelas análises de DRX e FRX. Para observar a eficiência do compósito, da hexaferrita com epóxi, como absorvedores de micro-ondas utilizou-se um guia de ondas para a faixa de 8,2-12,4 Hz de frequência. A adição de Cu^{+2} foi responsável pela diminuição da temperatura de sinterização do material. Vários compósitos de epóxi com hexaferritas composições com adição de Cu^{+2} e Co^{+2} em diversas proporções foram estudadas e algumas se destacaram por sua ótima absorção, é o caso do compósito que contém Zn e Cu, que absorve até 99,92% das micro-ondas incidentes.

Garcia [GARCIA JUNIOR, 2009] caracterizou a hexaferrita de bário tipo- M obtida pelo método da precipitação química e interdispersão ultrassônica e pelo método da mistura de pós, comparando as propriedades dos materiais obtidos pelos dois métodos. A mistura coloidal de hidróxido foi seca e calcinada a diversas temperaturas e o seu produto foi caracterizado por análise térmica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com EDS e magnetometria de extração. De acordo com a análise feita pelo MEV, o tamanho dos cristalitos foi significativamente reduzido quando utilizado o método da interdispersão ultrassônica (41nm) em comparação com o método da mistura de pós (242nm). O material derivado da síntese por precipitação química alcançou cristalização plena com uma coercividade muito maior (4618 Oe) do que aquela alcançada pelo produto da mistura de pós (2092 Oe). O autor concluiu que o método de interdispersão ultrassônica de hidróxidos coloidais é mais adequado para obter materiais com melhores características magnéticas do que o método de mistura de pós na síntese da hexaferrita de bário tipo M.

2.5) MÉTODOS DE SÍNTESE DE HEXAFERRITAS

Em maior parte das pesquisas já desenvolvidas, o método mais utilizado para obtenção de hexaferritas de bário e outros materiais cerâmicos é o método da mistura de óxidos (pós). Este método constitui-se da mistura seguida de moagem dos óxidos ou dos nitratos dos óxidos que interessam à pesquisa. O pó é seco e então calcinado na temperatura de formação da fase cristalina da ferrita. Este método tem as desvantagens de gerar pós de baixa pureza, de elevada granulometria, de pouco refino em relação às características microestruturais, não possibilitando o controle dos parâmetros de processamento e propriedades finais, além de demandar o uso de grande quantidade de energia [MOGHADDAM et al., 2006; GHASEMI et al., 2008].

No caso da hexaferrita de bário, a síntese do pó deve seguir critérios bem definidos e as matérias primas, que podem ser minerais que foram apenas purificados pelos métodos mecânicos ou produtos mais puros de processos químicos. [GARCIA JUNIOR et al., 2009].

A fim de contornar as dificuldades associadas aos métodos citados, vários métodos de síntese foram implementados para a obtenção do pó de hexaferrita de bário de elevada homogeneidade, dentre os quais incluem-se: o método de interdispersão ultrassônica, os métodos químicos de precipitação ou de co-precipitação, a síntese hidrotérmica e o método da combustão do gel de nitrato ou de citrato. A precipitação pode ocorrer também pela remoção do solvente por evaporação (método *spray-drying*) ou solidificação (método *freeze-drying*), ou ainda pela adição de um solvente (método sol-gel). No caso de uma matéria prima molecular a técnica pode ser o método do precursor orgânico, para a produção de materiais mais bem formados e com melhores propriedades finais. [LIMA, 2007; GARCIA JUNIOR, 2009; OBOL et al., 2004].

Um dos principais problemas apresentados pelas técnicas anteriormente citadas é que nelas as partículas possuem a tendência de se aglomerarem durante a precipitação ou remoção do solvente [LIMA, 2007; GARCIA JUNIOR, 2009]. Segundo Montazeri e colaboradores as características das partículas do pó são influenciadas significativamente pelo método de síntese utilizado. Entre estes métodos, a co-precipitação é mais atraente devido à simples operação e facilidade de produção em massa. No entanto, muitas vezes não é fácil de sintetizar partículas monodispersas ou nanodispersas utilizando esta técnica, devido à agregação das partículas resultantes [MONTAZERI-POUR et al., 2008].

Radwan e colaboradores investigaram o efeito da razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ e da adição de surfactantes sobre a síntese do pó hexaferrita de bário pelo método da co-precipitação química. Esse estudo foi importante para compreender como controlar o tamanho das partículas ultrafinas na síntese com pó de hexaferrita de bário monofásico homogêneo em baixa temperatura de calcinação [RADWAN et al., 2007]. Neste trabalho utilizou-se o método da interdispersão ultrassônica para realizar a mistura dos óxidos necessários para a obtenção da hexaferrita, já que, além de promover uma mistura íntima entre as partículas o ultrassom permite ainda a diminuição da granulometria dessas [BANERT et al., 2004; BANERT et al., 2006].

2.5.1) MÉTODO DA PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

Entre os métodos citados, a precipitação é um dos mais atraentes devido à sua simples operação e sua fácil produção em massa. No entanto, muitas vezes não é fácil sintetizar nanopartículas monodispersas utilizando esta técnica, devido à agregação de partículas resultante [DRMOTA et al., 2010; MONTAZERI-POUR et al., 2008]. Este processo permite que substâncias solúveis se juntem aos precipitados durante a sua formação, o que pode ocorrer de duas formas distintas: por intermédio de formação de soluções sólidas ou por adsorção na superfície. Com essa técnica ocorre a formação de hidróxidos, que necessitam da etapa de calcinação para obter-se os óxidos desejados [NANDOTARI et al., 2011; GARCIA JUNIOR, 2009].

Neste método são utilizados nitratos hidratados e carbonatos como precursores químicos. Uma solução de água contendo os cátions é vertida em uma solução alcalina. A suspensão aquosa contendo os produtos precipitados é agitada e aquecida em uma autoclave. Os materiais precipitados são lavados com cuidado e filtrados usando água deionizada e, só então, são secos a uma temperatura de aproximadamente 100 °C. Um tratamento térmico posterior é realizado a fim de se obter a fase desejada. Este método tem sido utilizado com sucesso para produzir partículas de hexaferrita de domínio único [RADWAN et al., 2007; HSIANG et al., 2007].

2.5.2) MÉTODO DA INTERDISPERSÃO ULTRASSÔNICA

No método da interdispersão ultrassônica, o ultrassom é aplicado sobre reações químicas e processos químicos e físicos. Com ele é possível romper ligações químicas de acordo com as condições extremas a que é submetida a amostra (condições de alta temperatura e pressão) [<http://www.europeansocietysonochemistry.eu>, acesso em 13 de jun. de 2011].

A sonoquímica é a área de investigação em que as moléculas sofrem uma reação química devido à aplicação de radiação ultrassom potente (acima de 20 kHz-1 MHz) [GEDANKEN, 2007]. O ultrassom é a parte do espectro sonoro que varia de cerca de 20 kHz a 10 MHz e pode ser basicamente dividido em três regiões principais:

- baixa frequência, ultrassom de alta potência (20-100 kHz),
- alta frequência, ultrassom de média potência (100 kHz - 1 MHz) e
- alta frequência, ultrassom de baixa potência (1-10 MHz).

O intervalo entre 20 kHz e 1 MHz é usado em sonoquímica, considerando que as frequências muito acima de 1 MHz são usados como ultra-sonografia médica e de diagnóstico. O ultrassom com frequência de 20 kHz pode romper ligações químicas [CABANAS-POLO, 2011; GEDANKEN, 2007].

As ondas ultrassônicas é uma ferramenta que facilita a preparação de pós cerâmicos homogêneos e finos através de reações em soluções aquosas. A irradiação ultra-sônica permite a geração de alta energia em uma solução através da vibração, tendo como resultado a formação, o crescimento, e o colapso das bolhas nos líquidos [CAMPOS et al., 2007; GEDANKEN, 2004]. A primeira etapa é a criação da bolha a partir da diminuição das forças intermoleculares das moléculas existentes. A segunda etapa é o crescimento da bolha, que ocorre através da difusão de vapor de soluto para o volume da bolha. A terceira etapa é o colapso da bolha, que acontece quando o seu tamanho alcança seu valor máximo. De acordo com o mecanismo de “*hot-spot*”, este colapso eleva a temperatura local para 5.000 K e a pressão em 100 atmosferas. Estas condições extremas causam a ruptura das ligações químicas [GEDANKEN, 2007].

Por conta das forças de cisalhamento, jatos e ondas de choque resultante da transferência rápida de massa, o ultrassom pode proporcionar um efeito mecânico importante na interação entre partículas como a limpeza de superfícies, redução de tamanho de partículas e ativação das partículas metálicas, ocorrendo a modificação das

propriedades das partículas sólidas. [<http://www.europeansocietysonochemistry.eu>, acesso em 18/02/2011].

A aplicação desse método na ciência dos materiais encontra alguns obstáculos. Em um sistema heterogêneo, uma pequena superfície de um sólido pode ser revestida com camadas de óxido ou impurezas. A difusão ocorre na superfície dos materiais, a deposição dos produtos (óxidos ou impurezas) na mesma pode inibir algumas reações no material sintetizado. Aplicações de ultrassom para tais sistemas são:

- para preparação de metais ativados por redução de sais metálicos;
- para geração de metais ativados por sonicação;
- para o uso de óxido para impregnação em metais ou em halogenetos metálicos para preparação de soluções de metal ativado;
- para preparação de compostos organometálicos do grupo principal ou metais de transição, entre outros.

[<http://www.europeansocietysonochemistry.eu>, acesso em 18/02/2011; CAMPOS et al., 2007.]

A irradiação ultra-sônica possui efeitos múltiplos, isto é, dispersão, pulverização e ativação [GEDANKEN, 2007].

Outro campo que está em desenvolvimento é o do uso de ultrassom na confecção de revestimentos de cerâmica com esferas submicrométricas (sílica, alumina e zircônia). As esferas são introduzidas no banho de ultrassom misturado com a solução do precursor por um determinado tempo. Desta forma, esferas de metais (Ni e Co, por exemplo), óxidos metálicos (Fe_2O_3 , Mo_2O_5), óxidos de terras raras (Eu_2O_3 , Tb_2O_3), semicondutores (CdS, ZnS) e Mo_2C são depositadas na superfície das nanopartículas de cerâmica [SONG et al., 2011, GEDANKEN, 2007].

A aplicação de ultrassom a precipitação foi demonstrado por Banert e seus colaboradores nos seus estudos sobre a magnetita. Este grupo utilizou um reator químico otimizado para produzir nanopartículas de magnetita por co-precipitação de uma solução aquosa de ferro (III) e ferro (II) com uma relação molar de $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 2:1$. Em seu trabalho, Banert e colaboradores compararam diferentes modelos de reatores. A solução de ferro foi precipitada com hidróxido de amônio concentrado e hidróxido de sódio, respectivamente. A fim de evitar qualquer gradiente de pH, o precipitante teve que ser bombeado em excesso. A distribuição de tamanho de partículas de magnetita foi medida utilizando a espectroscopia de correlação de fótons. Sem ultrassom, partículas de um tamanho médio de partícula de 45 nm foram produzidas

exclusivamente pela mistura hidrodinâmica. Quando a mistura ultrassônica foi utilizada o tamanho das partículas resultantes foi da ordem de 10 nm ou menor [BARNERT et al., 2006; BARNERT et al., 2004].

2.6) MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA HEXAFERRITA

Os procedimentos de caracterização dos produtos obtidos após a síntese têm grande importância, pois se necessita da composição, da estequiometria, dos valores das propriedades que deles dependem, bem como vários outros parâmetros conexos a cada material [OLIVEIRA, 1999].

Dentre os métodos mais importantes de caracterização das hexaferritas estão a microscopia eletrônica de varredura (MEV) [MANNHEIMER, 2002], a espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), a difratometria de raios X (DRX) [CULLITY, 2001], análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratório diferencial (DSC) [HATAKEYAMA, 1999] e a magnetometria de amostra vibrante [SURHONE et al., 2010].

2.7) CONCLUSÕES SOBRE A REVISÃO LITERÁRIA

Há muitos estudos sobre hexeferrita de bário já disponíveis na literatura. Entretanto, o método de síntese mais utilizado nesses estudos ainda é a mistura de pós. Observa-se também que a hexeferrita do tipo M tem sido a mais pesquisada nos últimos anos.

Com base na literatura consultada, fica explícito que estudos sobre o método de síntese de precipitados por interdispersão ultrassônica para obtenção de pós cerâmicos são escassos, mostrando a necessidade de pesquisa na área.

Para a realização desta pesquisa, utilizou-se os pós coloidais de Ba(OH)_2 ; de Fe(OH)_3 , de Co(OH)_2 e Zn(OH)_2 estes obtido pelo método da precipitação química a partir da solução aquosa de nitrato férrico ($\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobalto ($\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de zinco ($\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), respectivamente.

3) MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentado o método de síntese utilizado para obtenção da hexaferrita de bário, assim como as matérias-primas e os equipamentos empregados na pesquisa. Detalhes das etapas de preparação dos pós, do tratamento térmico (calcinação) e das técnicas de caracterização e de análise dos materiais resultantes também são descritos.

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 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 98% puro, adquirido da Vetec Química Fina Ltda;
- b) Nitrato de Zinco P.A. hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 98% puro, adquirido da Sigma-Aldrich Co;
- c) Nitrato de Cobalto P.A. hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 98% puro, adquirido da Sigma-Aldrich Co;
- d) Hidróxido de Bário P.A. octahidratado ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), 98% puro, adquirido da Vetec Química Fina Ltda;
- e) Hidróxido de Amônio P.A. (NH_4OH), adquirido da Vetec Química Fina Ltda;
- f) Água bidestilada;
- g) Ultrassom Ultra Cleaner 1450, Unique Indústria e Comercio de Produtos Eletrônicos Ltda;
- h) Medidor de pH;

i) Balança analítica Ohaus;

j) Gral de ágata;

Na etapa de secagem e calcinação do material foram utilizados os seguintes equipamentos:

a) Estufa da marca Luferco;

b) Gral de ágata;

c) Barças de porcelana;

d) Cadinhos de platina;

e) Forno tubular de temperatura máxima 1450°C, Carbolite;

3.2) MÉTODOS

3.2.1) ANÁLISE TERMODINÂMICA DA HEXAFERRITA DE BÁRIO TIPO Y

Para uma melhor execução do processamento cerâmico e otimização do trabalho, foi realizado um estudo termodinâmico das etapas de obtenção dos hidróxidos precursores da hexaferrita de bário tipo Y.

A análise dos diagramas possibilitou a previsão das condições reacionais necessárias para que as espécies sólidas fossem formadas, levando-se em consideração parâmetros tais como pH e concentração das espécies iônicas.

3.2.1.1) CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS

O diagrama Eh-pH é uma representação gráfica das prováveis fases de equilíbrio estáveis de um sistema eletroquímico. As fronteiras entre as áreas de estabilidade das diversas espécies iônicas de cada elemento químico são indicadas pelas linhas.

Diagramas Eh-pH do sistema Fe-H₂O, Zn-H₂O e Co-H₂O a 25°C (para várias atividades de ferro, zinco e cobalto em solução aquosa) 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 dos diagramas pFe-pH, pZn-pH e pCo-pH do mesmo sistema a 25°C (onde $pFe = -\log_{10} a_{Fe}$, $pZn = -\log_{10} a_{Zn}$ e $pCo = -\log_{10} a_{Co}$).

Os valores de energia livre versus temperatura para algumas reações de interesse para a pesquisa foram calculados por intermédio da seção “reações químicas” do mesmo aplicativo.

3.2.1.2) APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS DIAGRAMAS

A Figura 3 apresenta o diagrama Eh-pH do sistema Fe-H₂O a 25°C para atividades 1M de Fe ($a_{Fe} = 1M$) em solução aquosa. Algumas espécies foram desconsideradas por não terem formação espontânea dentro da reação, já que possuem valores de entalpia positivo (valores obtidos no programa HSC Chemistry for Windows 4.1) [espécies desconsideradas: Fe₂O₃•H₂O, Fe₂O₃, Fe₂O₃(H), FeO•OH, Fe_{1,5}O, Fe₂O₄ e Fe₃O₄(H)]. [POURBAIX, 1963]. Pode-se observar que as espécies sólidas predominantes dentro dos limites de estabilidade padrão da água líquida são Fe(OH)₃ em condições de potenciais de oxigênio neutras e oxidantes, enquanto Fe(OH)₂ tem seu domínio na região de potencial de oxigênio redutor. Em ambos os casos, as predominâncias das espécies sólidas de ferro se deram preferencialmente em pH neutro.

Observa-se que nas regiões ácidas predominam as espécies dissolvidas do ferro (Fe²⁺ e Fe³⁺), enquanto em condições alcalinas predominam as espécies dissolvidas FeO₂²⁻. Estes aspectos estão melhores ilustrados na Figura 4, em diagrama pFe-pH a 25°C para pO₂ = 0,21 atm, na qual é previsto que o hidróxido de ferro III (Fe(OH)₃) se encontra estável na faixa de pH compreendida entre 2 e 13 para $a_{Fe} \geq 1M$. 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 esteja entre 2 < pH < 13 para que ocorra a precipitação do hidróxido.

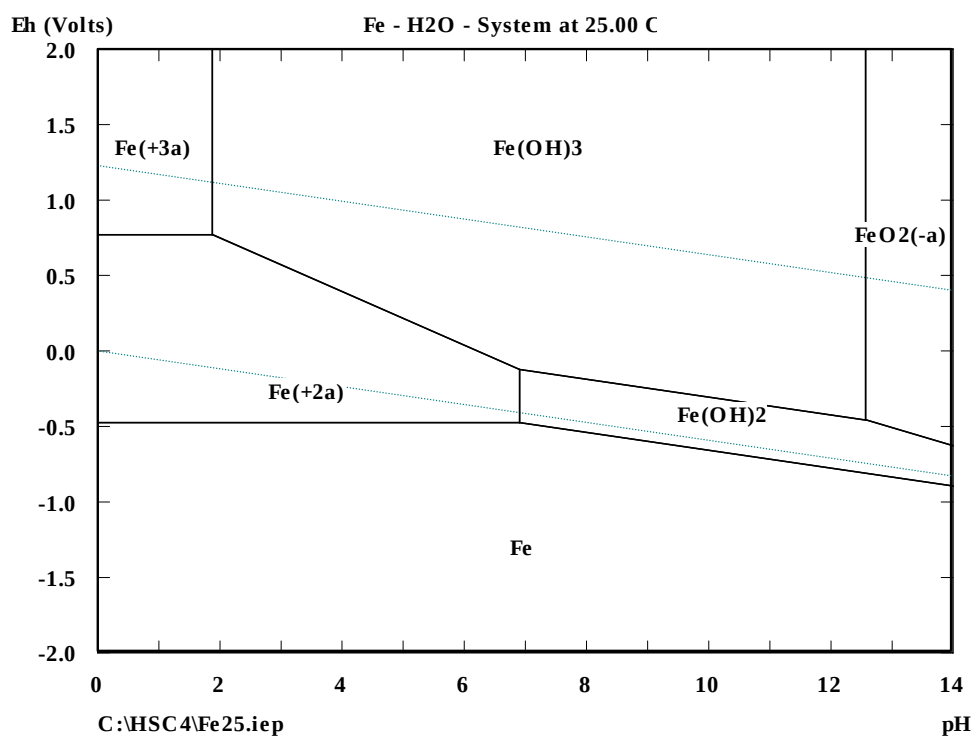


Figura 3 – Diagrama Eh-pH de estado transitório do sistema Fe-H₂O a 25°C para $a_{\text{Fe}} = 1\text{M}$.

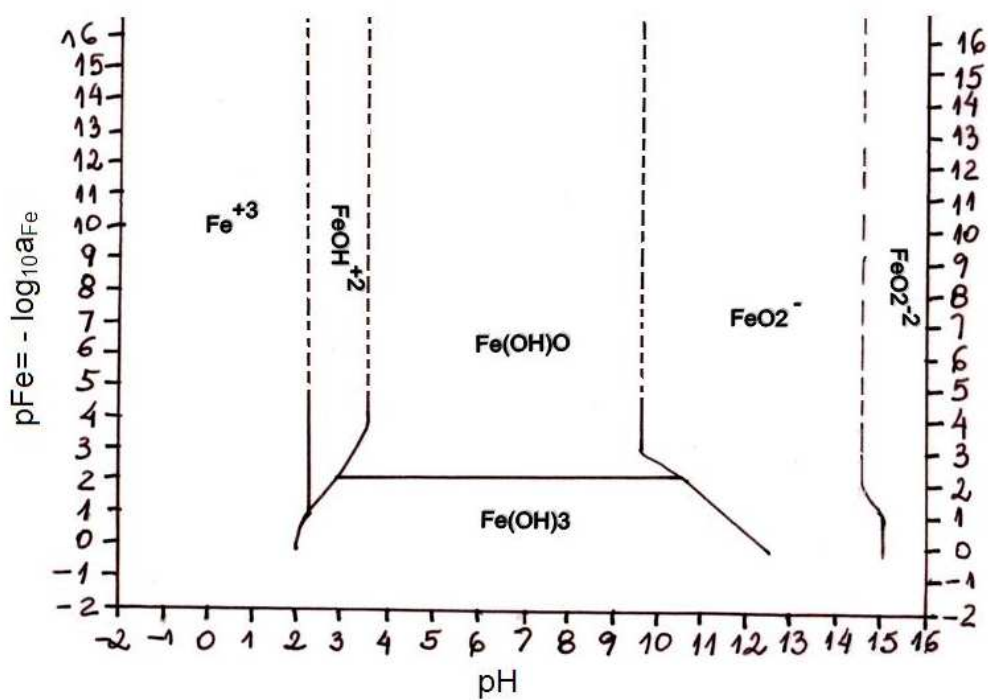


Figura 4 – Diagrama pFe-pH de estado transitório do sistema Fe-H₂O a 25°C desconsiderando sete espécies selecionadas e $p\text{O}_2 = 0,21 \text{ atm}$ [OGASAWARA, 2010].

A Figura 5 apresenta o diagrama Eh-pH do sistema Zn-H₂O a 25°C para atividades 1M de Zn ($a_{\text{Zn}} = 1\text{M}$) em solução aquosa, sendo que, nesse caso apenas uma espécie foi desconsiderada por não ter formação espontânea dentro da reação [ZnO]. Observa-se que as espécies predominantes dentro dos limites de estabilidade padrão da água líquida são Zn^{+2} , ZnO_2^{-2} e Zn(OH)_2 em condições de potenciais de oxigênio neutras, redutoras e oxidantes.

Observa-se que nas regiões ácidas predominam as espécies dissolvidas do zinco (Zn^{2+}), enquanto em condições neutras e alcalinas predomina a espécie precipitante Zn(OH)_2 . Estes aspectos estão mais bem ilustrados na Figura 6, em diagrama pZn-pH a 25°C para $p\text{O}_2 = 0,21 \text{ atm}$, no qual observa-se que o hidróxido de zinco (Zn(OH)_2) possui previsão de sua estabilidade na faixa de pH compreendida entre 6 e 14 para $a_{\text{Zn}} \geq 0,001\text{M}$. Com isso, basta preparar uma solução aquosa de zinco com $a_{\text{Zn}} > 1\text{M}$ e a seguir titular esta solução com $\text{NH}_4(\text{OH})$ até que o pH final esteja entre $6 < \text{pH} < 14$ para que ocorra a precipitação do hidróxido.

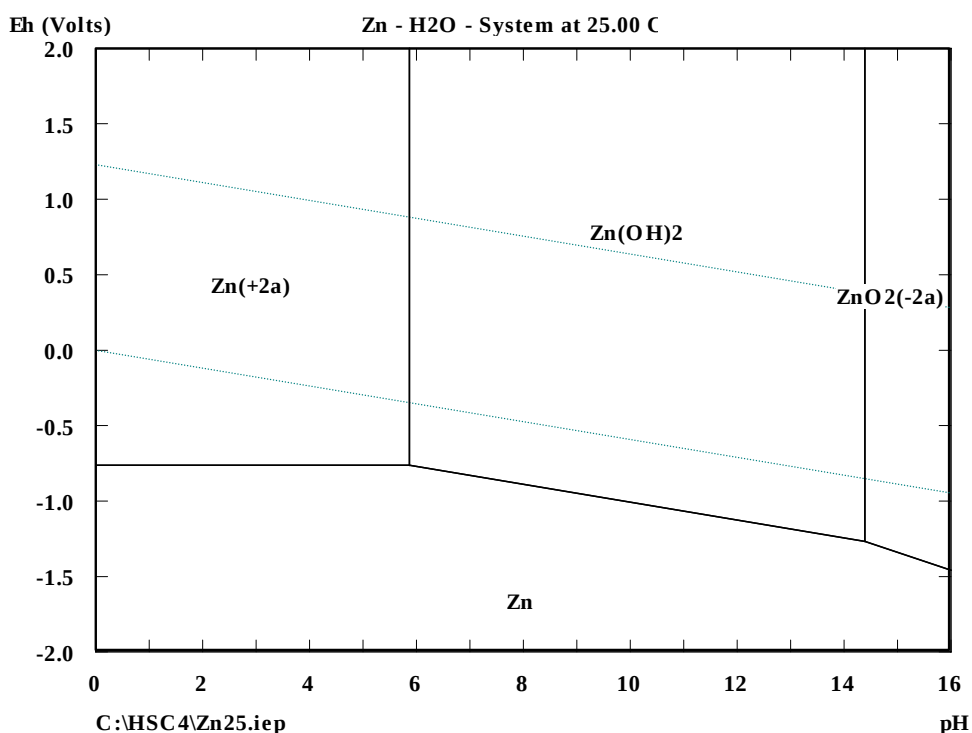


Figura 5 – Diagrama Eh-pH de estado transitório do sistema Zn-H₂O a 25°C para $a_{\text{Zn}} = 1\text{M}$.

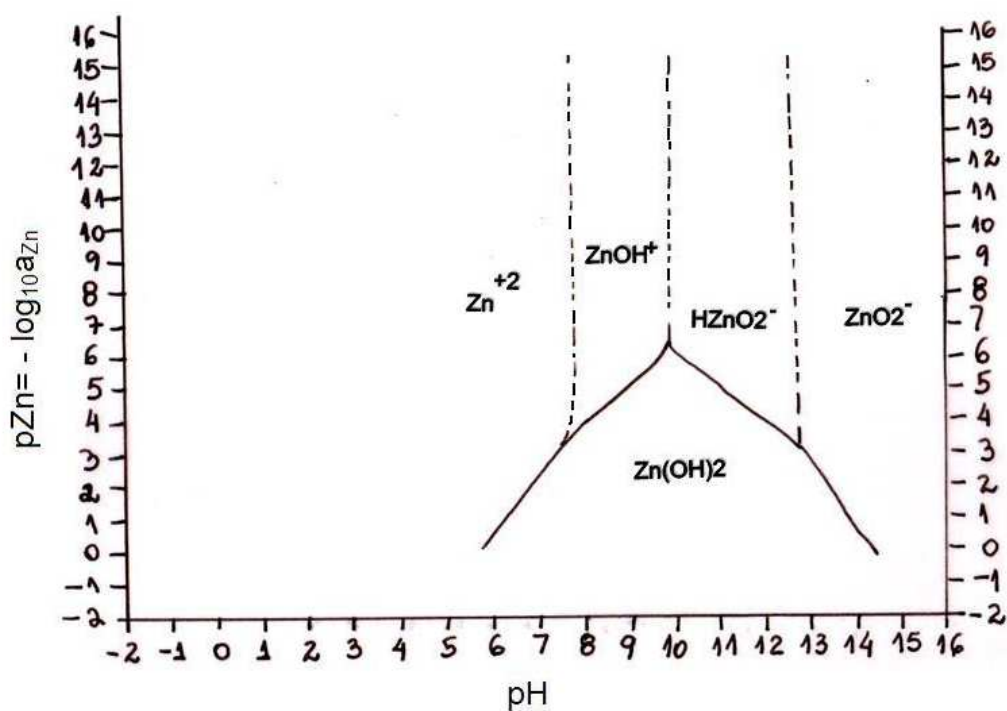


Figura 6 – Diagrama pZn-pH de estado transitório do sistema Zn-H₂O a 25°C desconsiderando a espécie excluída e pO₂=0,21 atm [OGASAWARA, 2010].

A Figura 7 apresenta o diagrama Eh-pH do sistema Co-H₂O a 25°C para atividades 1M de Co ($a_{Co} = 1M$) em solução aquosa, sendo que apenas uma espécie foi desconsiderada por não ter formação espontânea [Co₃O₄]. Pela análise do diagrama, vê-se que as espécies predominantes dentro dos limites de estabilidade padrão da água líquida são Co₂OH⁺³, Co₄(OH)₄⁺⁴ e Co(OH)₂ em condições de potenciais de oxigênio neutras e oxidantes. Na região ácida predomina a espécie dissolvida do Co₂OH⁺³, enquanto em condições neutras há predominância de Co₄(OH)₄⁺⁴ e na alcalinas predomina o hidróxido de cobalto (Co(OH)₂). Estes aspectos estão melhor ilustrados na Figura 8, em diagrama pCo-pH a 25°C para pO₂ = 0,21 atm, na qual observa-se que o hidróxido de cobalto (Co(OH)₂) possui estabilidade na faixa de pH compreendida entre 6 e 14 para $a_{Co} \geq 0,001M$. Após a análise dessas figuras, se torna evidente que basta preparar uma solução aquosa de cobalto com $a_{Co} > 1M$ e, a seguir, titular esta solução com NH₄(OH) até que o pH final esteja entre 6 < pH < 14 para que ocorra a precipitação do hidróxido.

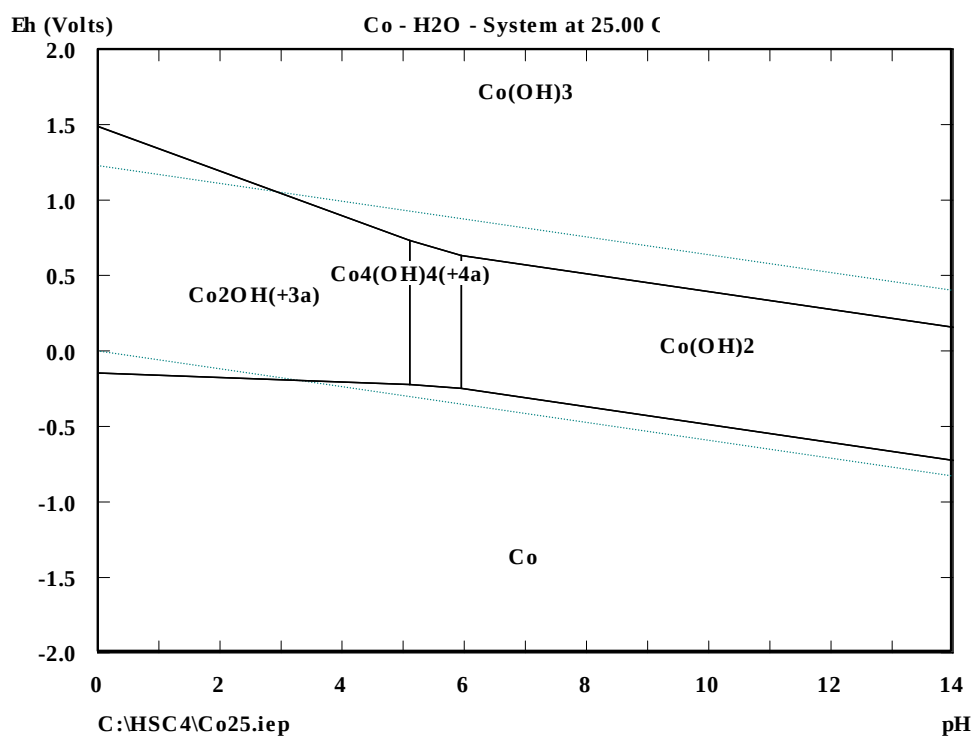


Figura 7 – Diagrama Eh-pH de estado transitório do sistema Co-H₂O a 25°C para $a_{\text{Co}} = 1\text{M}$.

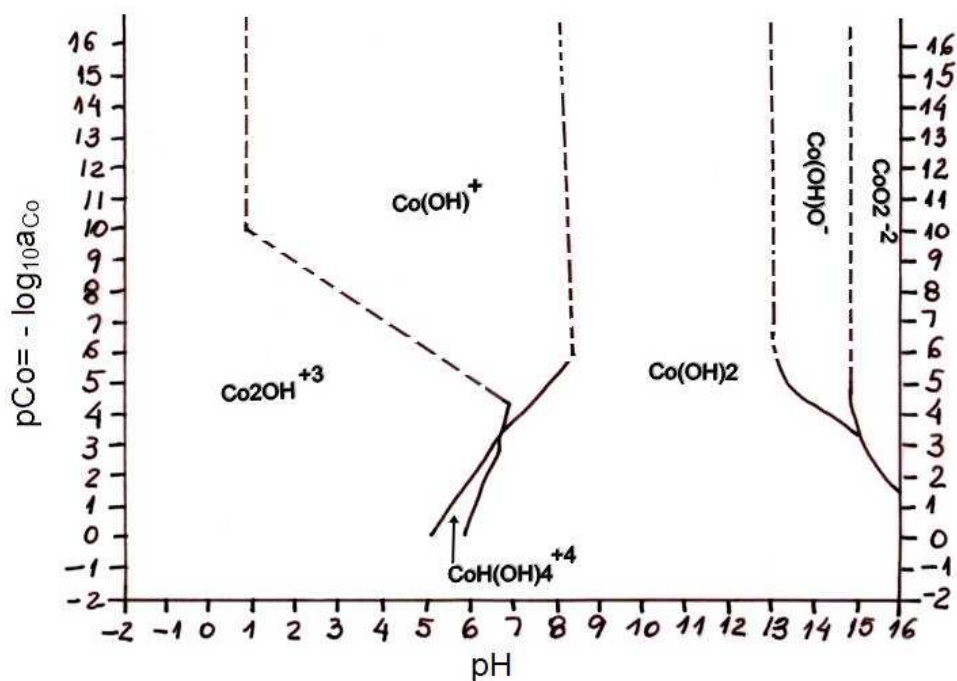


Figura 8 – Diagrama pCo-pH de estado transitório do sistema Co-H₂O a 25°C desconsiderando a espécie excluída e $p\text{O}_2 = 0,21 \text{ atm}$ [OGASAWARA, 2010].

Após filtração e lavagem os precipitados (hidróxido férrico, de zinco e de cobalto) foram agregados a uma dispersão concentrada de hidróxido de bário, cujo pH é superior a 10. Para que a mistura entre os precipitados ocorresse sem que houvesse incompatibilidade, foi necessário homogeneizar o pH dentro de uma faixa de $10 < \text{pH} < 13$, obedecendo as faixas de pH nas quais cada hidróxido é obtido. A fim de promover a mistura íntima dos quatro hidróxidos (interdispersão), utilizou-se o ultrassom.

3.2.2) MÉTODO DE SÍNTESE

A precipitação química foi o método de síntese adotado no presente trabalho. Este método visou à síntese de material cerâmico de melhor qualidade e com propriedades finais satisfatórias.

Conforme discutido no capítulo 2, o método se destaca pela baixa granulometria das partículas, pela fácil interação das espécies participantes das reações e pelo fácil controle da estequiometria, o que torna a precipitação química um método bastante eficaz. Precipitaram-se os materiais precursores separadamente a fim de sanar a dificuldade da co-precipitação dos íons de bário e férrico, na estequiometria necessária.

Para não comprometer a estequiometria da reação, cuidados durante a precipitação foram tomados para que não ocorresse perda de reagentes. A análise termodinâmica mostrou que o hidróxido de bário, por ser extremamente solúvel em água, não co-precipitaria com o hidróxido férrico. [PIRES JÚNIOR et al., 2010]. Por esse motivo, precipitaram-se os hidróxidos férrico, de cobalto e de zinco separadamente e, em seguida, os mesmos foram interdispersos numa suspensão densa de hidróxido de bário em água.

A reação estequiométrica genérica para a obtenção de hexaferrita de bário ($\text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22}$) durante a calcinação do hidróxido misto de ferro(III), bário(II), zinco(II) e cobalto (II) é descrita por



Diferente do método de mistura de pós, no procedimento de síntese adotado no presente trabalho foi possível uma maior e melhor interação entre os reagentes coloidais, uma vez que a interdispersão coloidal ultrassônica os coloca em íntima

interação, de maneira que as distâncias a serem percorridas após a calcinação se localizam na escala nanométrica, as quais são bem menores que as distâncias intergranulares do método de mistura de pós.

Foram preparadas as seguintes soluções:

- a) Nitrato férrico nonohidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) foi dissolvido em quantidade suficiente de água bidestilada. Obteve-se uma solução alaranjada escura e translúcida.
- b) Nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi dissolvido em quantidade suficiente de água bidestilada. Observou-se uma solução incolor.
- c) Nitrato de Cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi dissolvido em quantidade suficiente de água bidestilada. Observou-se uma solução avermelhada e translúcida.
- d) Adicionou-se hidróxido de Amônio em quantidade suficiente na solução de nitrato férrico, nitrato de zinco e nitrato de cobalto para atingir o $\text{pH}=10$ demandado gerando a precipitação dos hidróxidos, conforme foi demonstrado no desenvolvimento termodinâmico.
- e) Uma dispersão coloidal concentrada de hidróxido de bário foi preparada. Obteve-se uma suspensão incolor e translúcida.

Quimicamente a hexaferrita de bário tipo Y é um óxido misto composto de óxido de bário (BaO), óxido de zinco e óxido de cobalto e da hematita (Fe_2O_3), na proporção estequiométrica molar 2:1:1:6, respectivamente, gerando um composto estável da fórmula $2\text{BaO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{CoO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22}$. A fim de se calcular as quantidades de reagentes a serem utilizadas na produção de um material, correspondendo à composição da hexaferrita de bário tipo Y, foram produzidas três quantidades de 4 g de material, necessárias para as demandas de síntese e caracterização previstas. Detalhes dos cálculos encontram-se no anexo I.

Para a preparação da solução de nitrato férrico, nitrato de zinco, nitrato de cobalto 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 com o auxílio de um bastão de vidro, até dissolução total dos sólidos, formando uma suspensão concentrada de cada nitrato e do hidróxido. Desta forma, as soluções aquosas férrica, de zinco e de cobalto foram tituladas com hidróxido de amônio, $\text{NH}_4(\text{OH})$, até que o pH final alcançasse um valor superior a 10, o que possibilitou a precipitação, provendo uma lama aquosa concentrada de cor marrom, uma lama aquosa branca e uma lama aquosa verde, respectivamente. Após filtração e lavagem (com hidróxido de amônio concentrado), o precipitado de hidróxido férrico,

hidróxido de zinco e hidróxido de cobalto foram adicionados a solução concentrada e, em seguida, interdispersos, empregando-se, para isso, agitação por ultrassom pelo período de duas horas.

A secagem da lama de hidróxidos interdispersos, de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{Ba}(\text{OH})_2$ foi realizada em estufa a 100°C . Posteriormente, os hidróxidos secos foram calcinados e, conseqüentemente, cristalizados, dando origem à hexaferrita de bário, $\text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22}$, como ilustra a Figura 9.

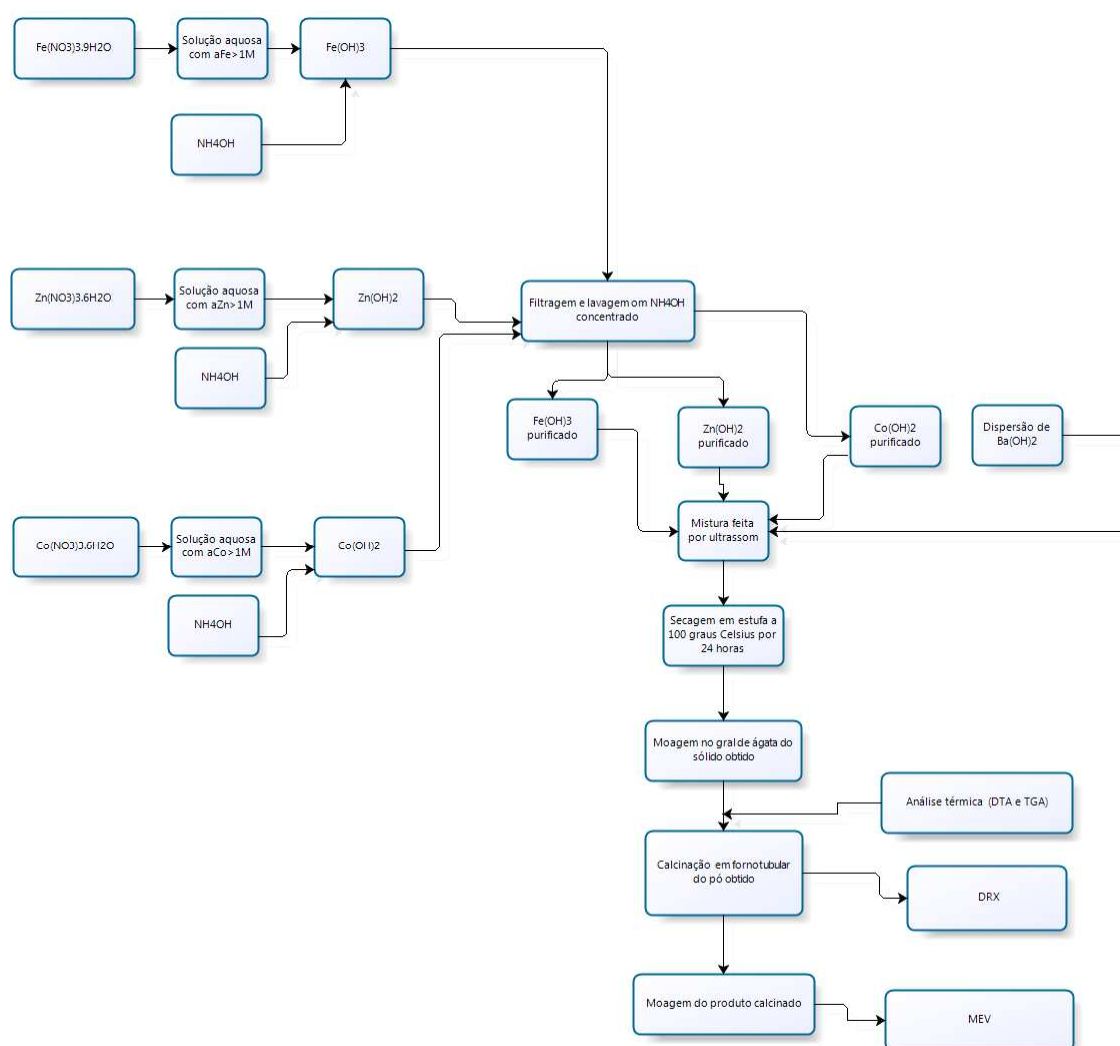


Figura 9 – Fluxograma utilizado para a obtenção da hexaferrita de bário tipo- Y pelo método da precipitação química.

3.2.3) ANÁLISES QUANTITATIVAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para uma análise quantitativa das fases presentes nas amostras, utilizou-se o refinamento de Rietveld [GOMES JR, 2009], que é um método de refinamento de estruturas cristalinas, que utiliza dados de difração de raios X, por pó. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado ou teórico com base na estrutura cristalina, se aproxime do difratograma observado ou experimental. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo a passo com incremento 2θ constante [PAIVA SANTOS, 2009].

3.2.4) ANÁLISES ADICIONAIS

Com o objetivo de complementar a caracterização das amostras sintetizadas utilizam-se as seguintes técnicas de caracterização:

- a) Difração de Raios-X (DRX);
- b) Análise Térmica (DTA e DSC);
- c) Fluorescência de Raios-X (FRX);
- d) Microscopia Eletrônica da Varredura (MEV) e
- e) Análise magnética no Magnetômetro de Amostra Vibrante.

4) APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados são apresentados e discutidos de acordo com a sequência que a pesquisa foi realizada. A caracterização dos pós obtidos e a identificação das principais fases presentes são apresentadas pela técnica de difração de raios-X (DRX), a formação de óxidos anidros foi observada pela análise térmica e a quantificação das fases identificadas foi obtida pelo método de Rietveld (DRX). Através da análise química por fluorescência de raios-X observou-se a comparação entre o cálculo estequiométrico e o percentual de massa do pó. A morfologia e o tamanho médio das partículas do pó foram observados pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o estudo das propriedades magnéticas dos pós por meio da análise por intermédio da magnetometria de amostra vibrante.

4.1) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Após a etapa de calcinação, os pós foram submetidos a análise por difratometria de raios-X (DRX) [JENKINS, 1996] para identificar as fases cristalinas presentes no material.

As Figuras 10, 12, 14 e 16 apresentam os resultados dos pós obtidos pelo método da precipitação química, após passarem por calcinação que variou de 900°C a 1100°C. Cada processo de calcinação foi realizado durante 4 horas no patamar de alta temperatura. Esse tempo foi necessário para que fosse alcançada uma maior quantidade da fase cristalina da hexaferrita de bário tipo Y. Observa-se ao longo do processo de calcinação a presença de óxidos, de ferritas de espinélio e de outros tipos de hexaferritas.

As Figuras 10, 12, 14 e 16 mostram os difratogramas de raios-X para os pós calcinados às temperaturas de 900°C, 950°C, 1000°C e 1100°C, respectivamente, preparados pelo método de precipitação química de hidróxidos coloidais.

Para realizar a análise quantitativa das proporções de fases formadas na calcinação, utilizou-se o método de Rietveld [RIETVELD, 1969] e [KÖNIG et al, 2002]. As Figuras 11, 13, 15 e 17 mostram os difratogramas teóricos (linha preta contínua), os difratogramas experimentais ou observados (linha vermelha), os índices de Miller de cada fase considerada (barras verdes) e a diferença entre o difratograma

observado e o teórico (linha azul). Para a construção do difratograma teórico utilizou-se as fichas do banco de dados do ICSD, presentes no anexo II, disponíveis no portal CAPES.

Nessa dissertação, em todos os refinamentos utilizou-se a função de perfil pseudo-Voigt para descrever os picos de raios-X [RIETVELD, 1969; PAIVA SANTOS, 2009].

O fator de escala, os parâmetros de rede (a, b e c), os parâmetros U, V, W, X e η , as coordenadas atômicas e o fator de assimetria são os dados coletados que foram refinados pelo método de Rietveld. Já o fator de ocupação e o $B_{\text{isotrópico}}$ (deslocamento atômico) não foram refinados.

O ideal é que não houvesse diferença entre os valores experimentais e teóricos. As figuras de mérito (χ^2 , Rwp e Rexp), que indicam a qualidade do refinamento, devem estar próximas dos seguintes valores: de 1 o valor de χ^2 , de 15 o valor de Rwp e de 5 o valor de Rexp, para que o resultado do refinamento de Rietveld da amostra em relação ao teórico sejam parecidos.

Identificou-se, na amostra obtida a 900°C, 950°, 1000° e 1100° C (Figuras 10, 12, 14 e 16) a presença de BaFe_2O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, e $\text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22}$, cujo picos foram indexados pelos cartões JCPDS números 25-1191, 27-1029, 44-0206 e 52-1861, respectivamente. Os picos menos intensos foram identificados em todas as temperaturas de calcinação como óxido de bário, óxido de cobalto, magnetita e hematita, porém, a fim de facilitar a representação dos resultados, os mesmos não foram indexados.

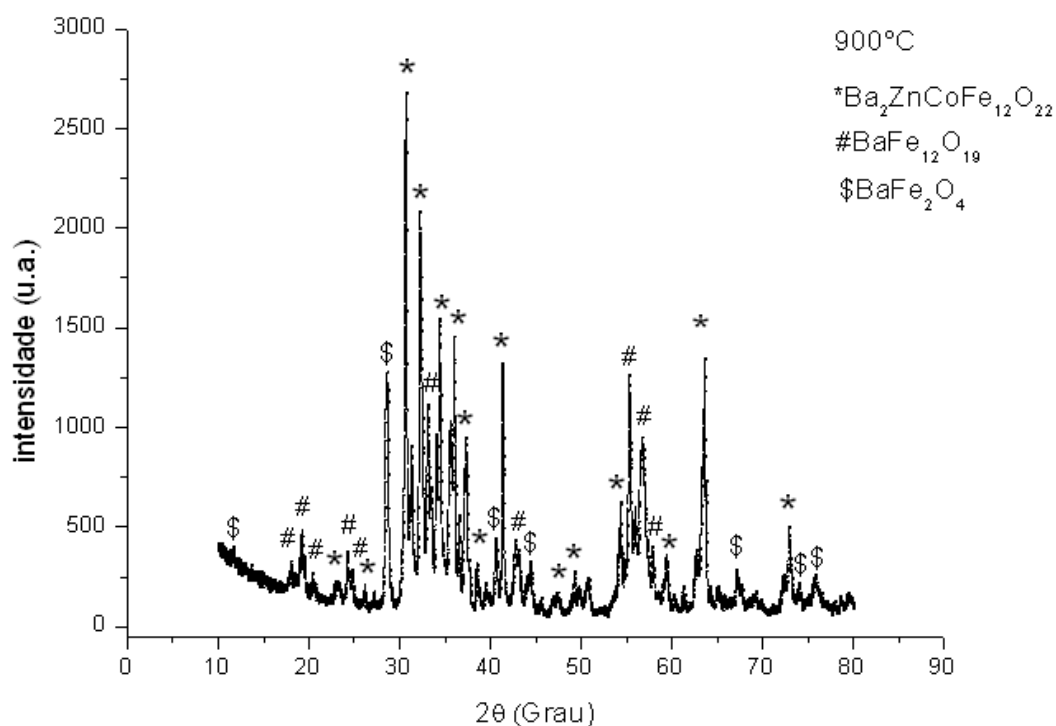


Figura 10 – Difratoograma de raios-X do pó calcinado à 900°C por 4 horas.

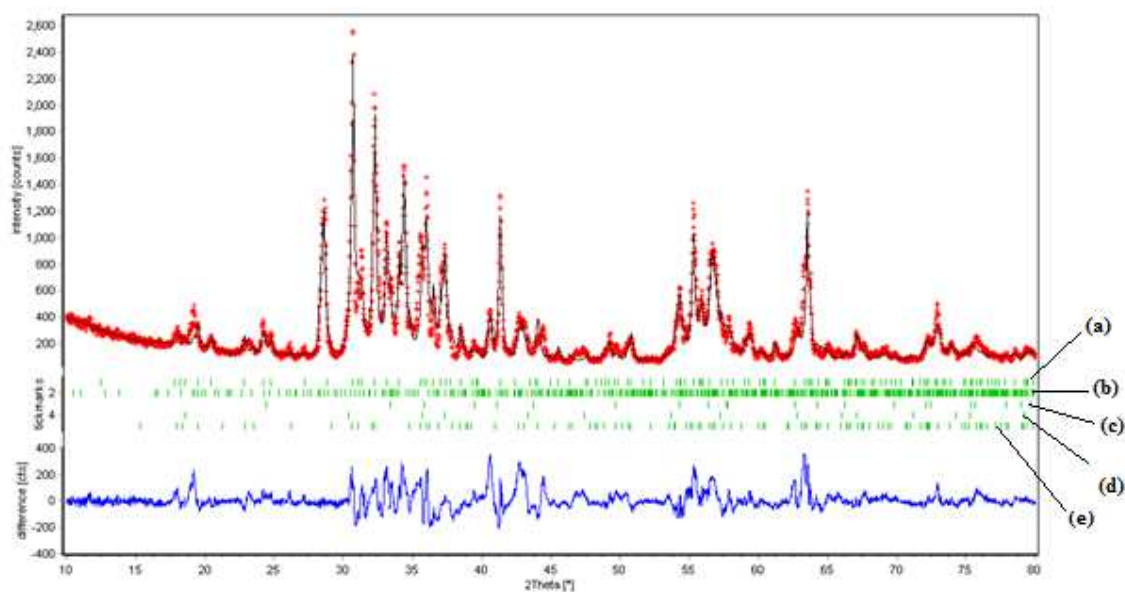


Figura 11 – Resultado do refinamento de Rietveld da amostra de hexaferrita de bário tipo Y para temperatura de calcinação de 900°C. (a) $\text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22}$, (b) BaFe_2O_4 , (c) Fe_2O_3 , (d) Fe_3O_4 e (e) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

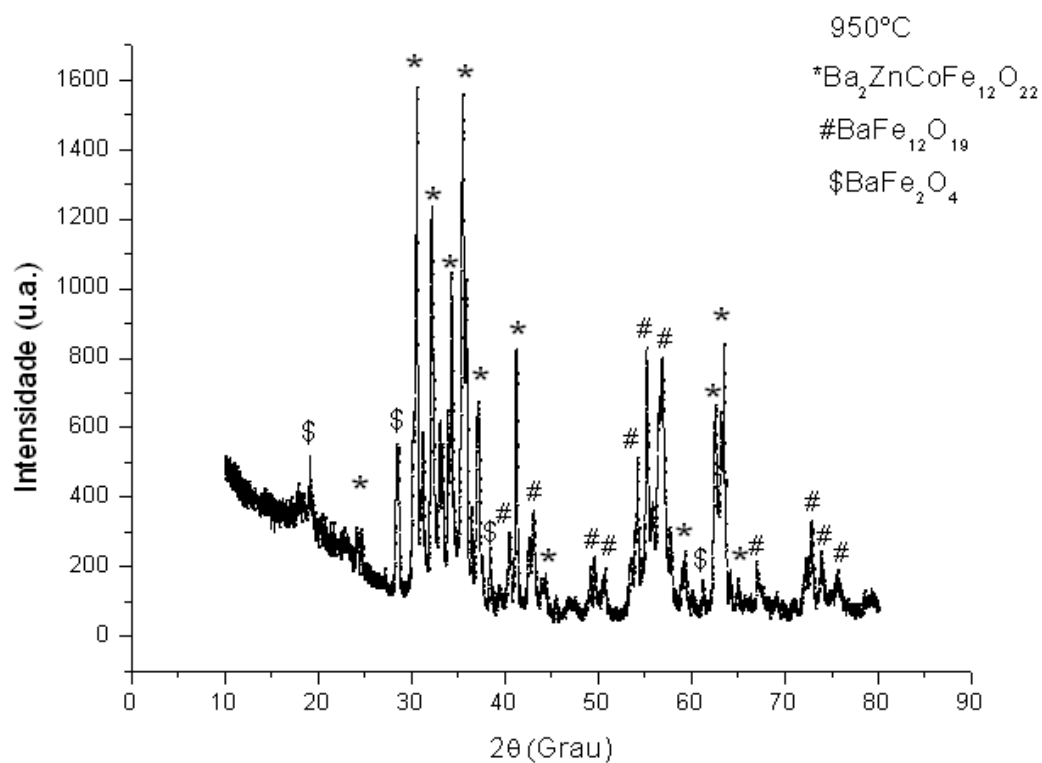


Figura 12 – Difratoograma de raios-X do pó calcinado à 950°C por 4 horas.

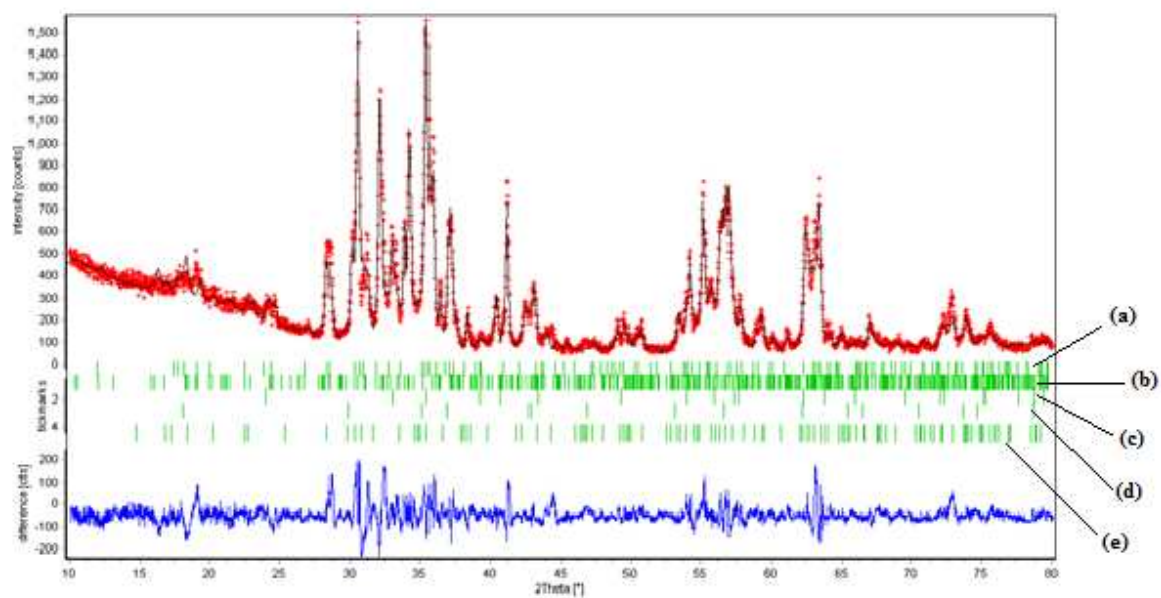


Figura 13 – Resultado do refinamento de Rietveld da amostra de hexaferrita de bário tipo Y para temperatura de calcinação de 950°C. (a) $\text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22}$, (b) BaFe_2O_4 , (c) Fe_2O_3 , (d) Fe_3O_4 e (e) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

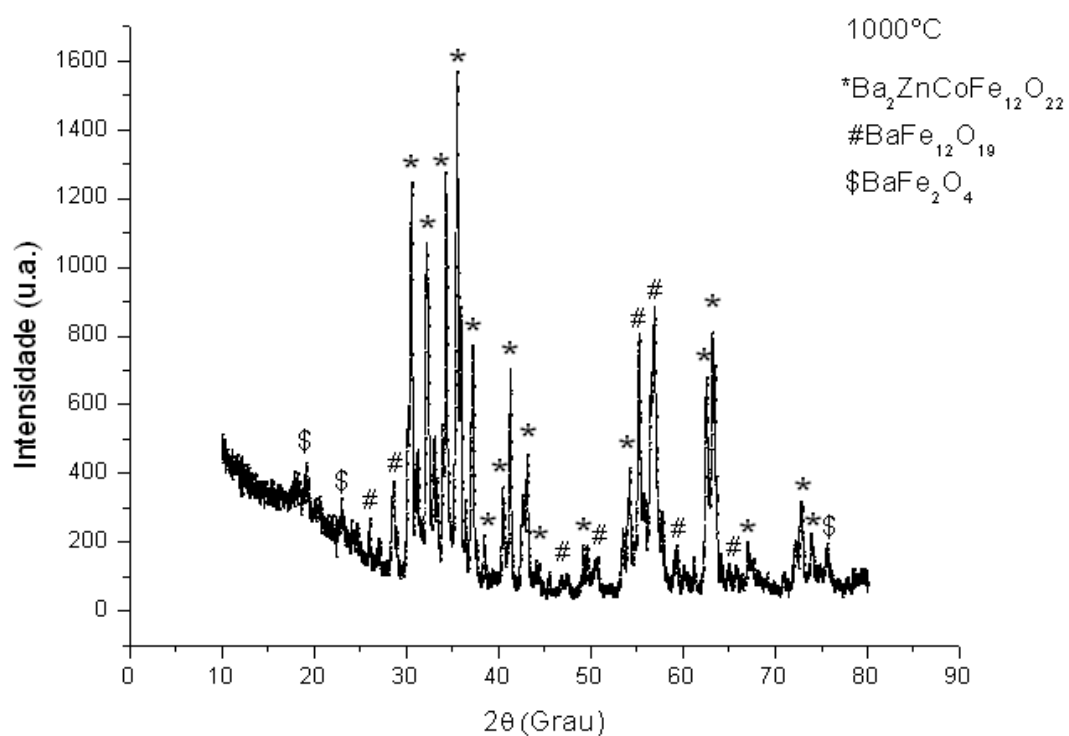


Figura 14 – Difratoograma de raios-X do pó calcinado à 1000°C por 4 horas.

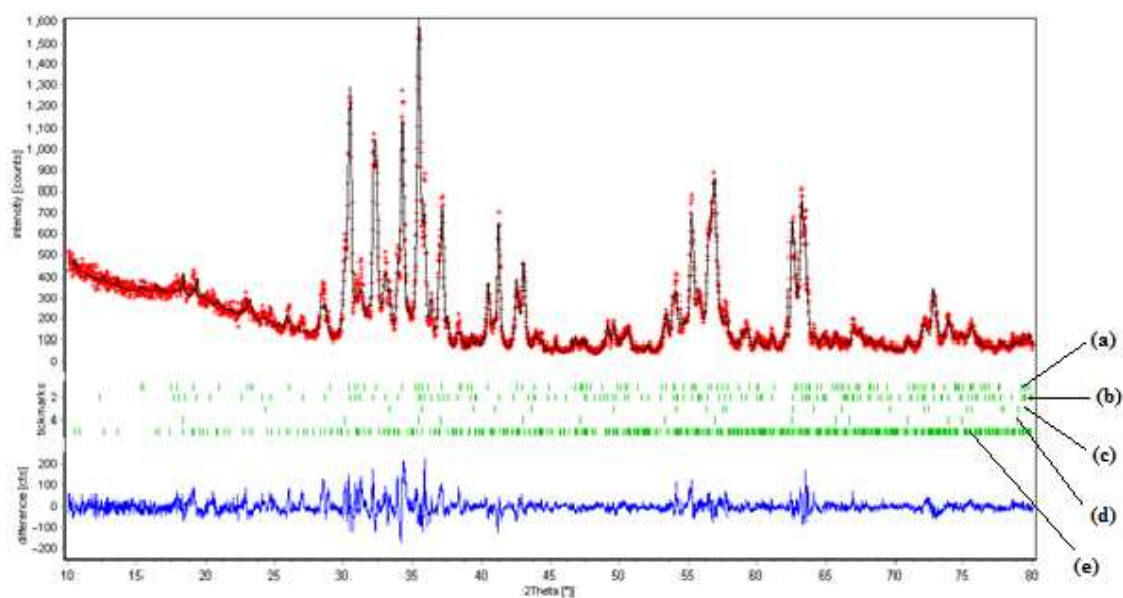


Figura 15 – Resultado do refinamento de Rietveld da amostra de hexaferrita de bário tipo Y para temperatura de calcinação de 1000°C. (a) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, (b) $\text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22}$, (c) Fe_2O_3 , (d) Fe_3O_4 e (e) BaFe_2O_4 .

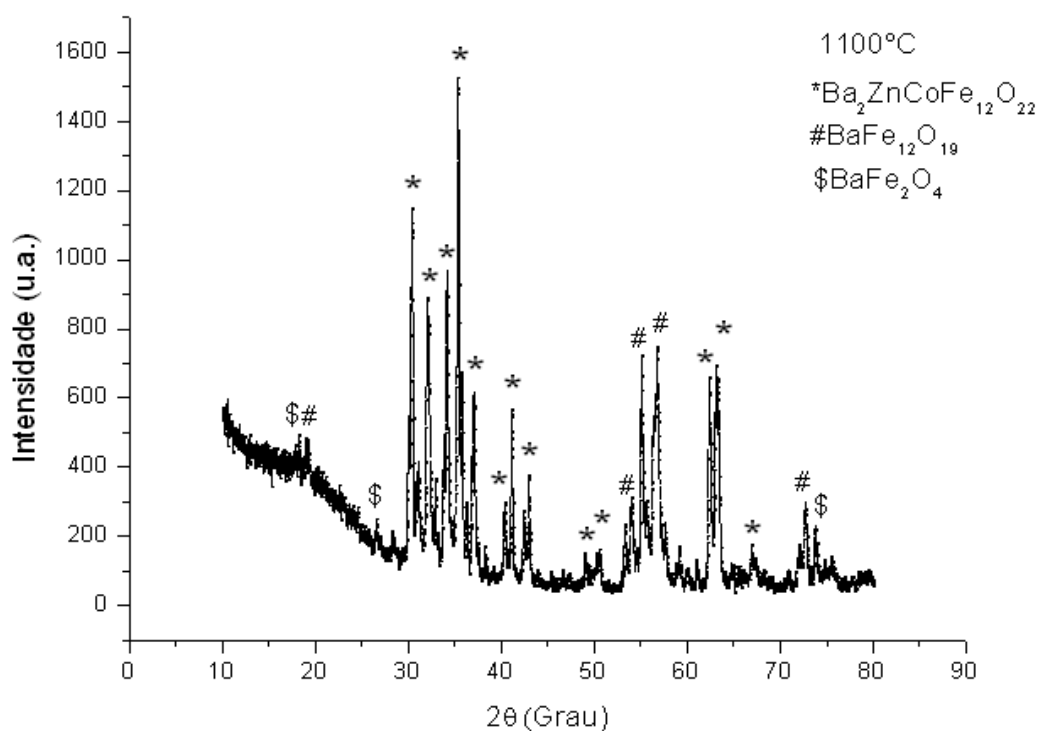


Figura 16 – Difratoograma de raios-X do pó calcinado à 1100°C por 4 horas.

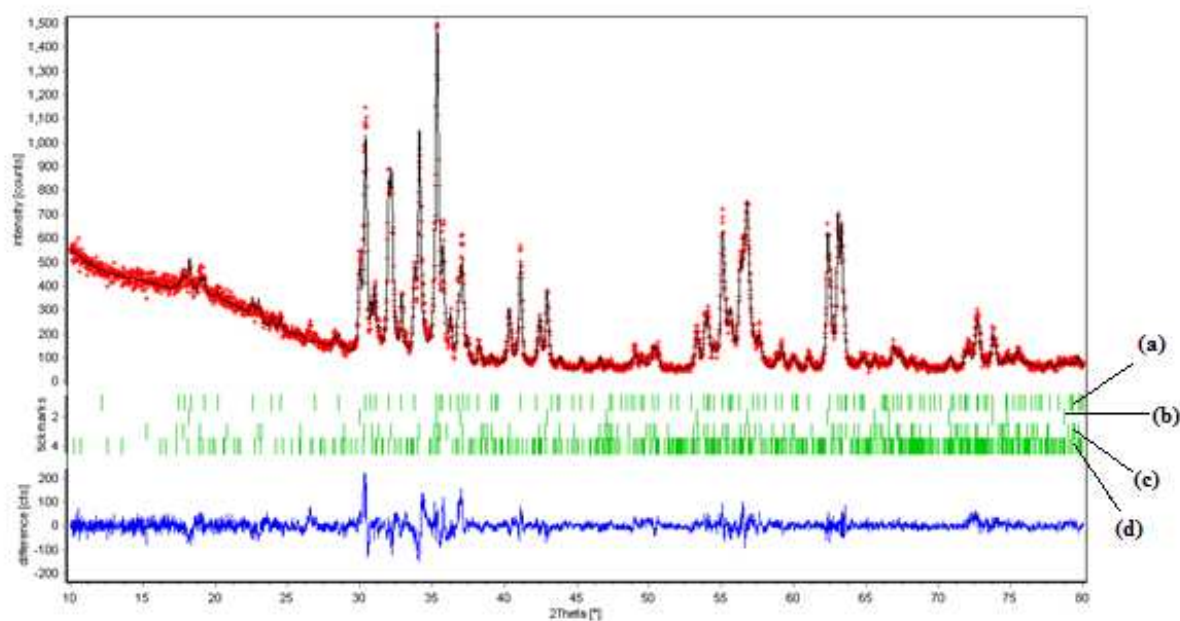


Figura 17 – Resultado do refinamento de Rietveld da amostra de hexaferrita de bário tipo Y para temperatura de calcinação de 1100°C. (a) $\text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22}$, (b) Fe_2O_3 , (c) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ e (d) BaFe_2O_4 .

Um refinamento chega ao seu fim quando os parâmetros não variam mais e as figuras de mérito convergiram para um valor mínimo [GOMES JR, 2009]. A convergência deve ser acompanhada através dos índices presentes na tabela 4, que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento, e que fornecem informações para o prosseguimento do refinamento, ou para encerrá-lo.

Tabela 4- Indicadores do refinamento

Temperatura de calcinação	R_{exp}	R_{wp}	R_p	χ^2
900 °C	10,02	24,15	14,21	2,53
950 °C	9,17	20,78	13,47	2,21
1000 °C	8,85	16,22	11,58	1,83
1100 °C	6,75	14,57	9,02	1,72

A quantificação, com base nos dados do refinamento de Rietveld, dos materiais presentes na amostra em relação à temperatura de calcinação segue na Tabela 5. A quantificação apresenta apenas a fase cristalina formada durante a calcinação, excluindo assim qualquer parte amorfa presente na amostra [GOMES JR, 2009].

Tabela 5- Resultado da quantificação das fases pelo método de Rietveld

	900 °C (%)	950 °C (%)	1000 °C (%)	1100 °C (%)
Ba ₂ ZnCoFe ₁₂ O ₂₂	24,43	31,17	36,77	43,92
BaFe ₁₂ O ₁₉	24,01	28,51	32,19	35,67
BaFe ₂ O ₄	28,75	17,59	10,36	3,01
Fe ₃ O ₄	17,94	19,32	18,07	17,40
Fe ₂ O ₃	4,87	3,41	2,61	-----

Pelos resultados obtidos, observa-se que a completa formação da hexaferrita de bário tipo Y desejada sem a presença de fases secundárias não foi atingida, o que pode ser comprovado pelos difratogramas. Maiores quantidades da hexaferrita desejada foram observadas com o aumento da temperatura de calcinação, porém não foi possível obter uma amostra monofásica, em contraste a dados de literatura obtidos com outros métodos de síntese da hexaferrita [CASAGRANDE et al., 2004].

4.2) ANÁLISE TÉRMICA

As Figuras 18 e 19 indicam os comportamentos termogravimétricos (TGA) e termodiferenciais (DTA) da mistura coloidal de hidróxidos férrico, de zinco, de cobalto e de bário secos. Elas mostram que, durante a parte inicial do processo de calcinação, as misturas coloidais resultaram principalmente na coexistência de ortoferritas de bário com óxido férrico, posteriormente convertido a diversas fases, em especial à fase cristalina da hexaferrita de bário tipo Y no aquecimento até temperaturas mais altas, como mostram os resultados de difração de raios-X.

A análise termogravimétrica (TGA) foi empregada com o objetivo de investigar as mudanças que ocorrem ao aquecer a amostra a uma taxa de 10°C/min. A Figura 18 mostra que a perda de massa a partir da temperatura ambiente até 100°C refere-se à perda de água absorvida pelos hidróxidos (3%). A partir de 100°C até 285°C a perda de massa é de 32%, referente à conversão de hidróxidos em óxidos anidros [IQBAL et al, 2008]. A massa de amostra utilizada nesta análise foi de 5 mg. A análise foi realizada da temperatura ambiente até 1000°C.

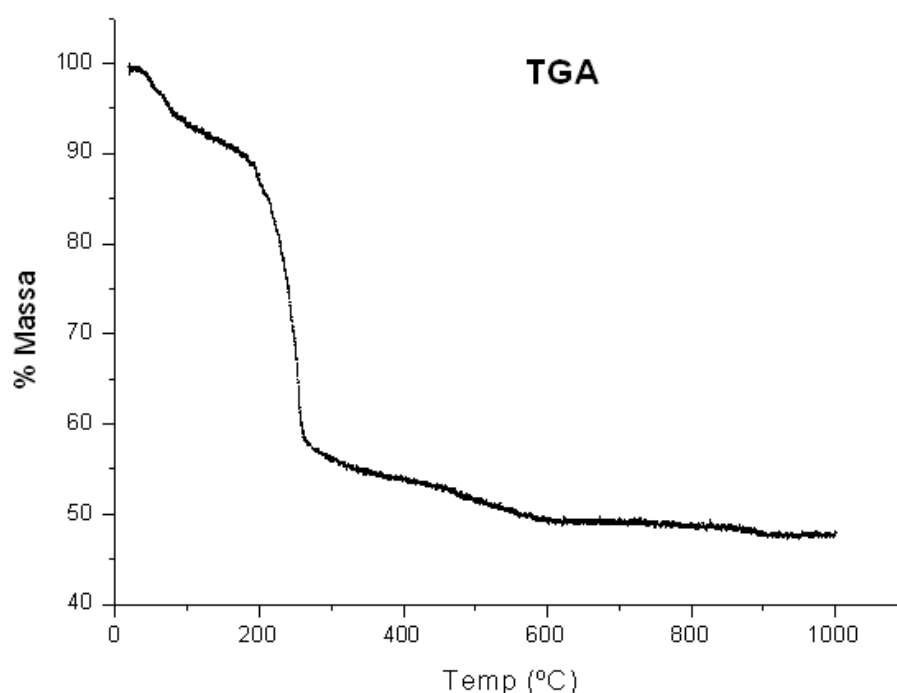


Figura 18 – Análise Termogravimétrica da mistura coloidal de hidróxidos férrico e de bário.

Utilizou-se 12,5mg de massa de amostra na análise DTA com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1100°C. O resultado de DTA (Figura 19) indica um pico exotérmico a 230°C. Como já constatado pela análise da Figura 18, o pico indicado é referente à transformação dos hidróxidos férrico, de zinco e de bário em seus óxidos anidros.

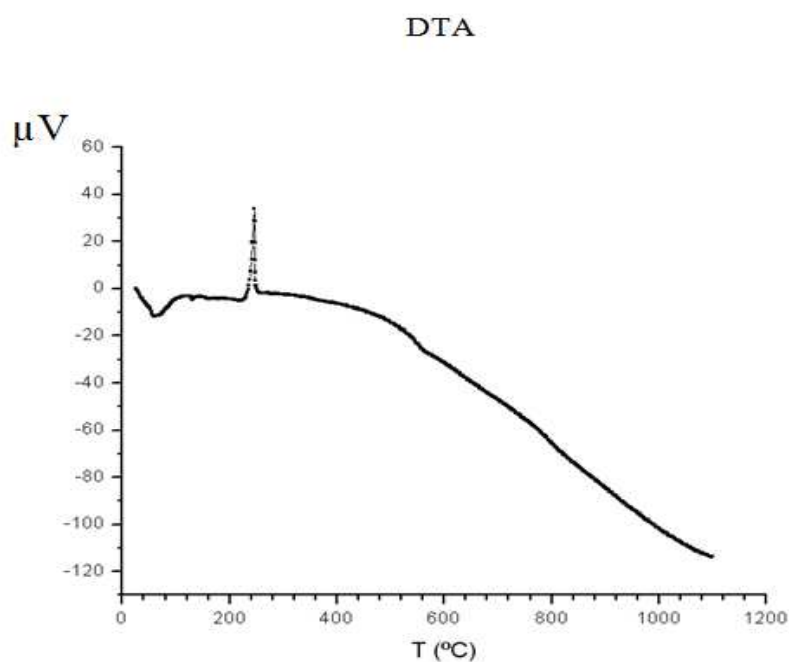


Figura 19 – Análise termodiferencial da mistura coloidal de hidróxidos férrico e de bário.

4.3) FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Os resultados da análise de fluorescência de raios-X, explicitados em porcentagem mássica, são apresentados na Tabela 6. O cálculo estequiométrico para obtenção da porcentagem em peso teórico está exposto no anexo 1.

Tabela 6- Comparação entre estequiometria (teórico) e resultados de fluorescência de raios-X (experimental) dos pós usados na síntese

Determinações	% em Peso Teórico	% em Peso Experimental
BaO	21,560	20,203
ZnO	5,7225	2,328
CoO	5,2725	2,753
Fe ₂ O ₃	67,445	74,717

As composições estequiométricas para a hexaferrita de bário tipo Y não foram confirmadas pela técnica de fluorescência de raios-X. Os resultados da amostra estudada não coincidem com os valores teóricos. Isso possivelmente é devido à antiguidade dos reagentes utilizados na preparação do material, que teria resultado no insucesso na obtenção completa dos hidróxidos, já que estes foram expostos ao ar atmosférico e o que ocasionou a elevação da umidade, hidratando ainda mais os nitratos e desequilibrando a relação estequiométrica.

4.4) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A seguir são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós produzidos pelo método da precipitação química calcinados durante 4 horas nas temperaturas de 950°C, 1000°C e 1100°C. O sinal BSE (elétrons retroespalhados - backscattering electrons) foi utilizado durante as microscopias. Este sinal é originado do espalhamento elástico dos elétrons do feixe pelos átomos da amostra, sendo estes detectados com energia muito próxima ao do feixe [BRANDON et al, 1999].

As Figuras 20 a 23 são imagens de microscopia eletrônica de varredura representativas dos pós da hexaferrita de bário tipo Y, calcinados a 950°C. A uniformidade do tamanho das partículas é demonstrada pelas micrografias. Observa-se que as partículas se encontram em alguns pontos aglomeradas contendo um número variável das mesmas, ou ainda podendo ser uma partícula policristalina. Alguns grandes aglomerados também são encontrados (Figura 20).



Figura 20 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 950°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (aumento de 100 vezes).

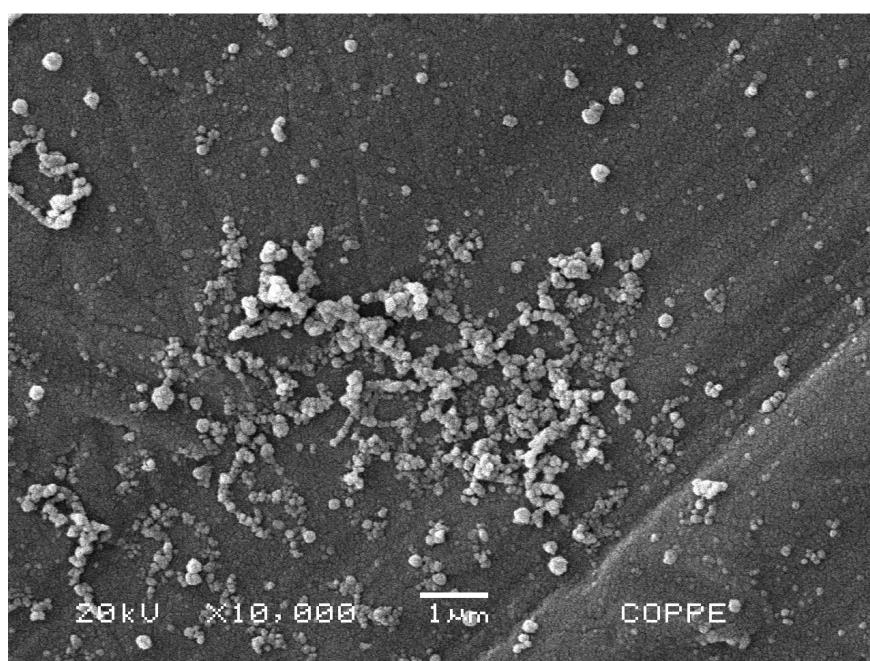


Figura 21 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 950°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (1.000 vezes).

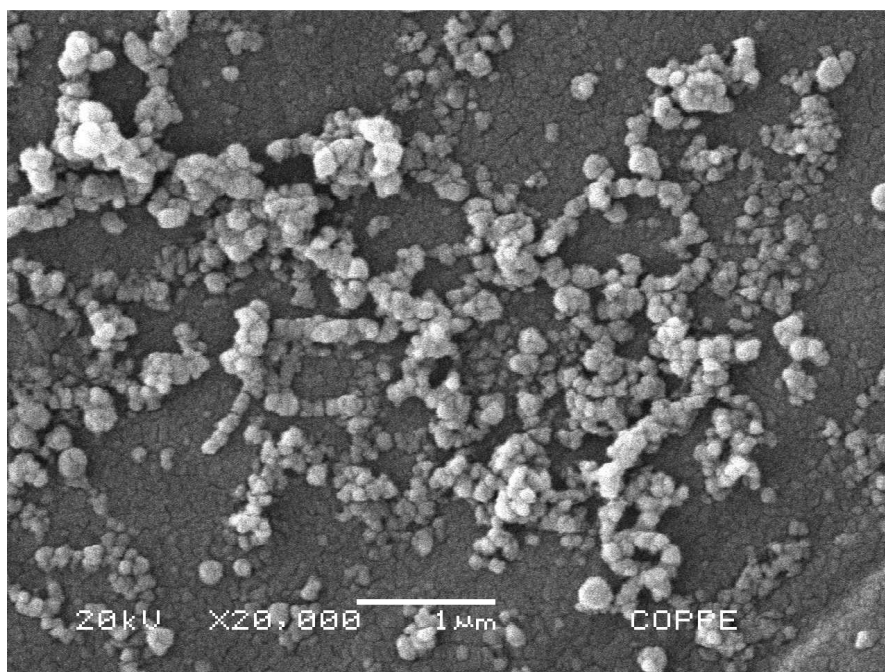


Figura 22 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 950°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (20.000 vezes).

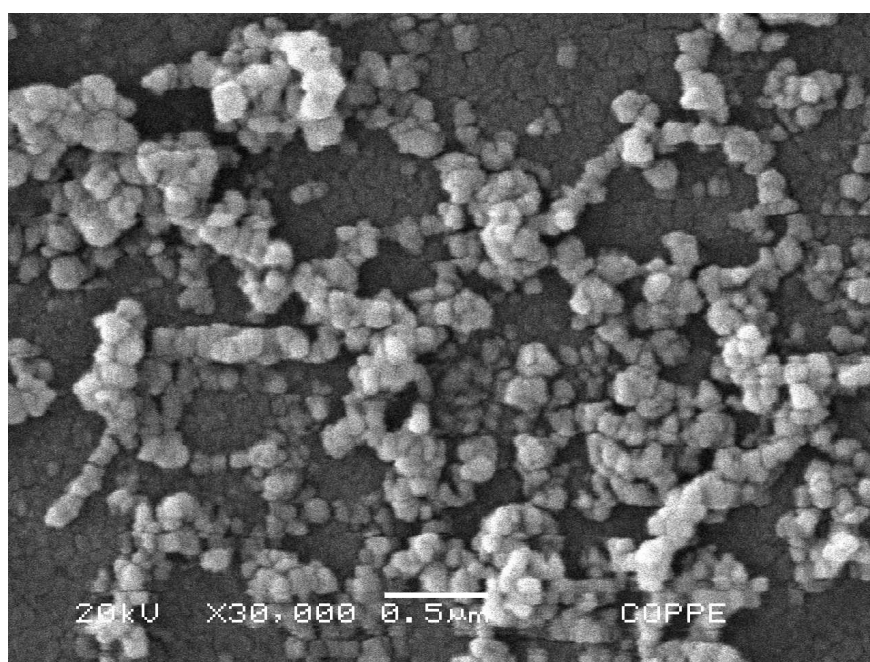


Figura 23 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 950°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (aumento de 30.000).

As Figuras 24 a 27 apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura representativas dos pós da hexaferrita de bário tipo Y calcinados a 1000°C. Assim como observado na temperatura de 900°C, as figuras mostram que as partículas se encontram em muitos pontos aglomeradas, contendo um número variável de partículas. Isso se torna mais evidente para maiores aumentos (10.000 e 30.000 vezes).

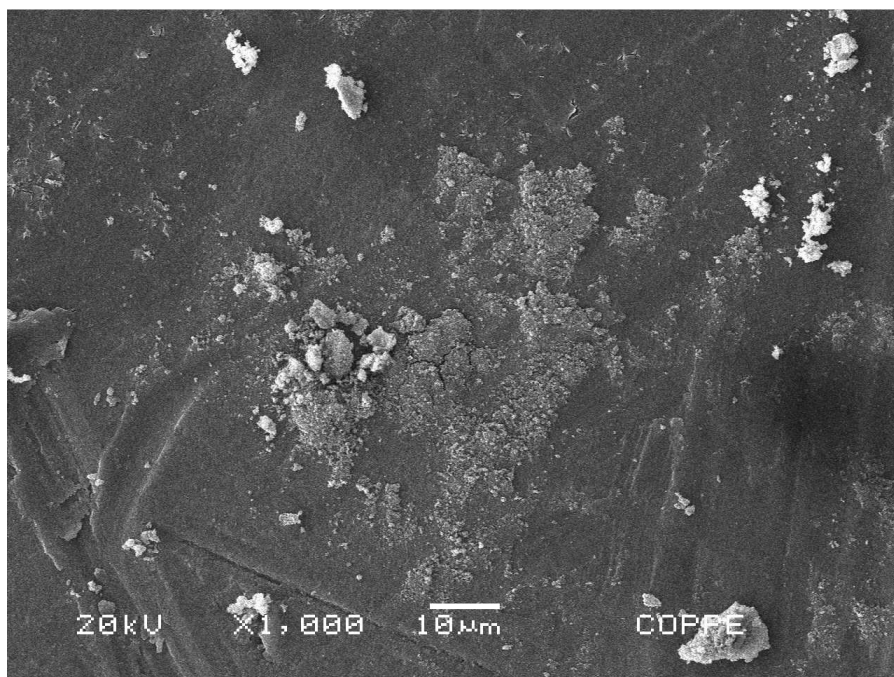


Figura 24 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1000°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (1.000 vezes).

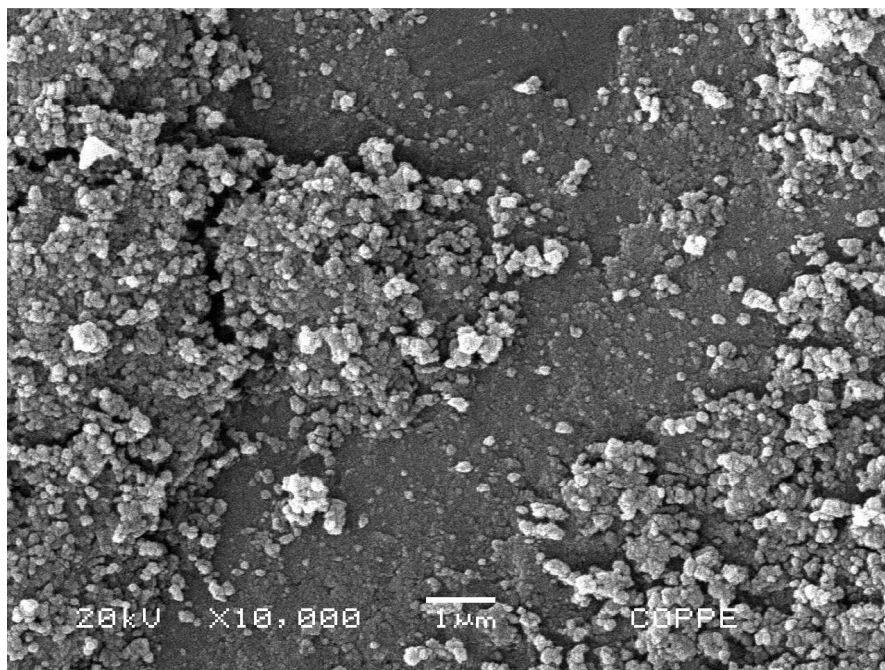


Figura 25 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1000°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (10.000 vezes).

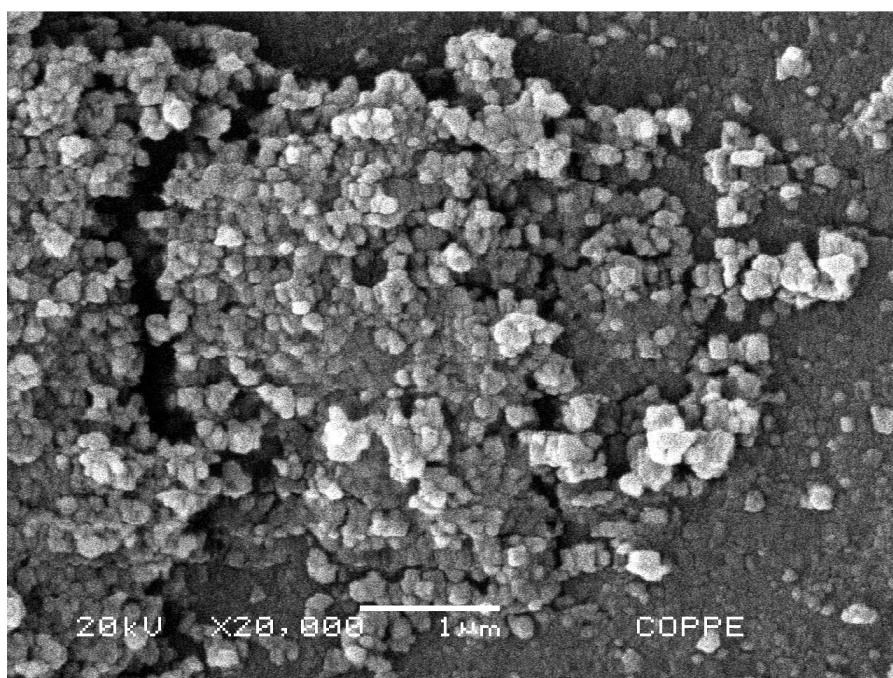


Figura 26 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1000°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (20.000 vezes).

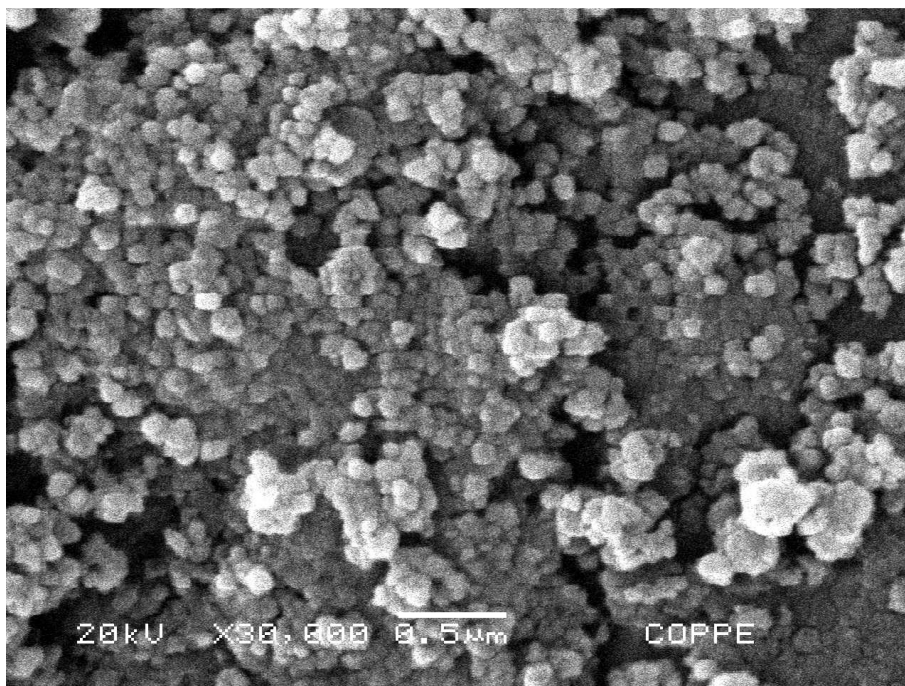


Figura 27 – Aumento de 30000 vezes para observar a fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzido por calcinação a 1000°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais.

As Figuras 28 a 32 apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura representativas dos pós da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1100°C. A uniformidade do tamanho das partículas primárias é mostrada pelas micrografias. Observa-se que as partículas encontram-se emaranhadas em alguns pontos contendo um número variável de partículas primárias (cristalitos).

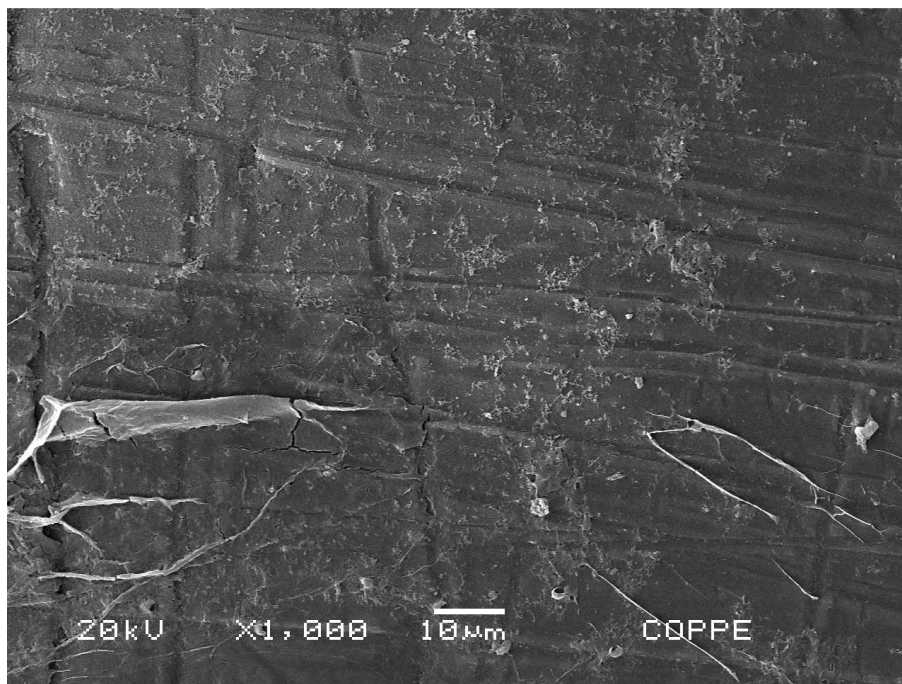


Figura 28 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1100°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (1.000 vezes).

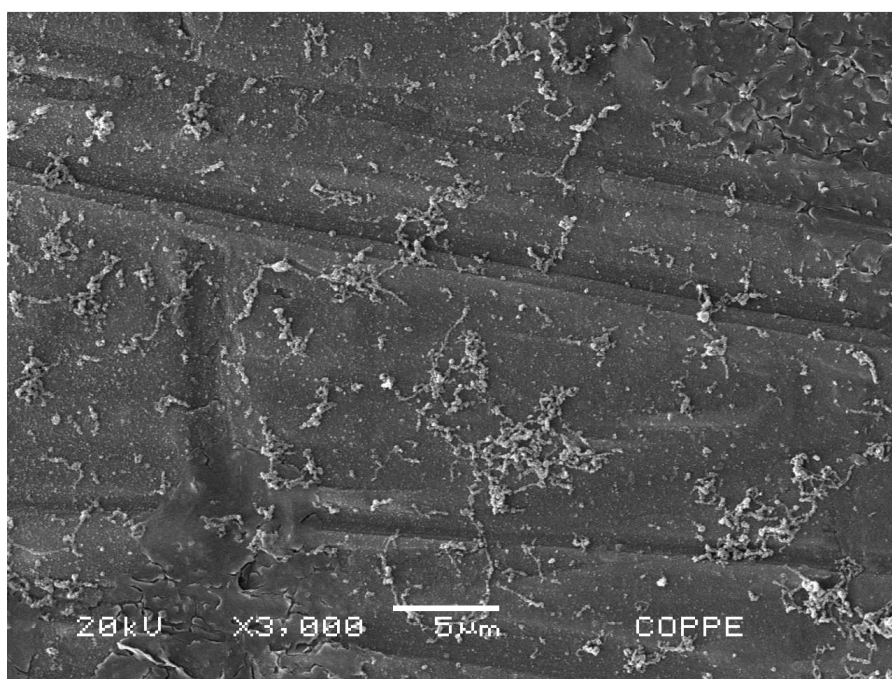


Figura 29 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1100°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (3.000 vezes).

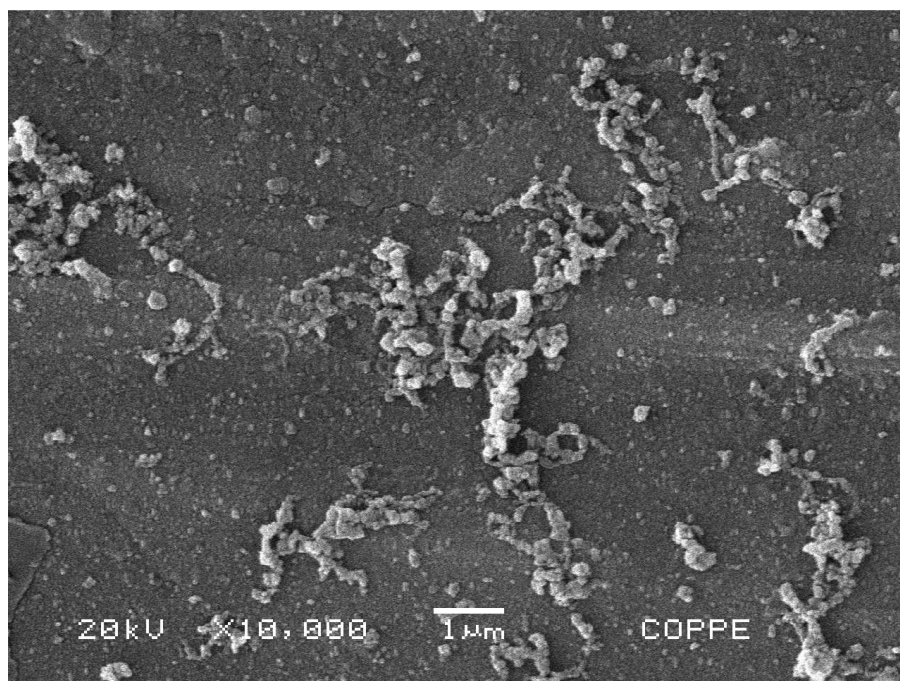


Figura 30 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1100°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (10.000 vezes).

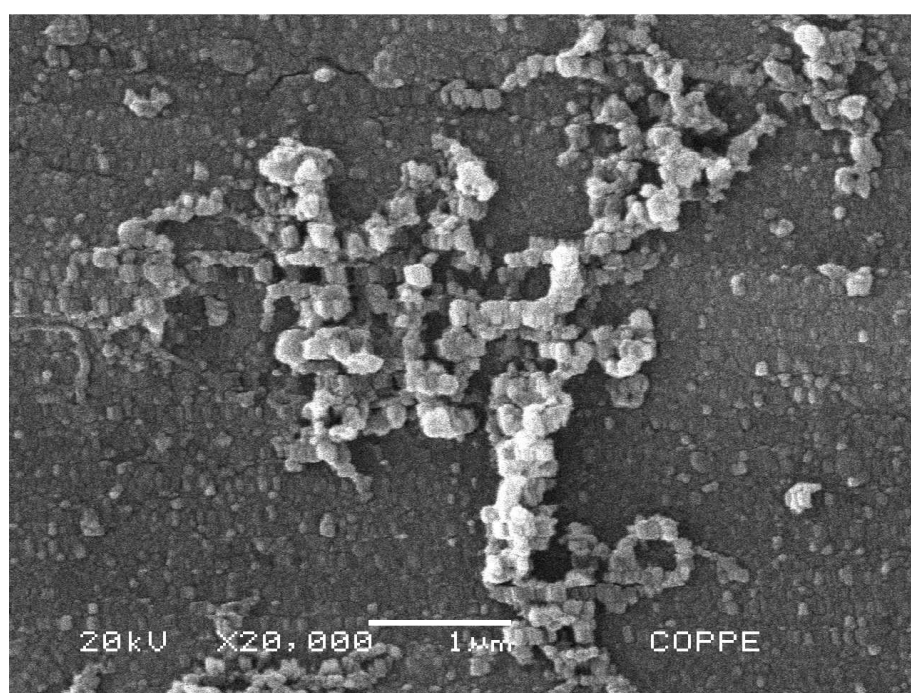


Figura 31 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1100°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (20.000 vezes).

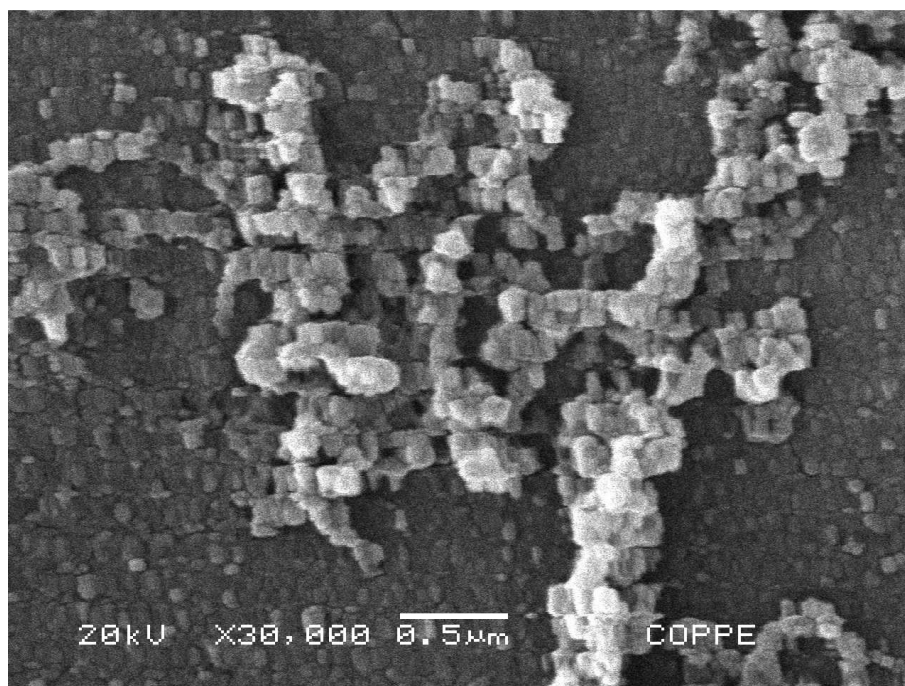


Figura 32 – Fotomicrografia do pó da hexaferrita de bário tipo Y produzidos por calcinação a 1100°C por 4 horas, a partir do método da precipitação química de hidróxidos coloidais (30.000 vezes).

O tamanho médio de partícula foi calculado com o auxílio das fotomicrografias com o aumento de 20000 vezes. A Tabela 7 mostra que ocorre o aumento do tamanho médio de partícula com a temperatura de calcinação.

Tabela 7 – Tamanho médio de partícula em função da temperatura de calcinação

Temperatura de calcinação (°C)	Tamanho médio de partícula (nm)
950	115,4
1000	118,9
1100	135,2

4.5) MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE

De acordo com a vasta literatura consultada, as técnicas de processamento do material são importantes para a obtenção de propriedades magnéticas desejáveis para todos os materiais cerâmicos magnéticos, inclusive a hexaferrita de bário tipo Y.

Através de um processamento cuidadoso pode-se aperfeiçoar as características magnéticas dos materiais que já apresentam naturalmente características desse tipo.

A hexaferrita de bário tipo Y é classificada como um material magneticamente mole, por se tratar de um material de elevada permeabilidade inicial e baixa coercividade, sendo facilmente magnetizados e desmagnetizados.

Para o rendimento magnético máximo do material policristalino de hexaferrita de bário tipo Y, os cristalitos devem possuir dimensões menores ou da ordem de $1\mu\text{m}$, uma vez que isso garante a existência de apenas um domínio magnético por cristalito. A coercividade do material apresenta-se maior quando o tamanho da partícula de hexaferrita é menor (são inversamente proporcionais), assim quanto menor as partículas mais elevados são os valores de coercividade [GARCIA JUNIOR, 2009; LIMA, 2007].

As medidas magnéticas em pós de hexaferritas de bário tipo Y foram realizadas para os materiais calcinados nas temperaturas de 950°C , 1000°C e 1100°C . As curvas de histerese dos pós de hexaferrita são apresentadas nas Figuras 33 a 35.

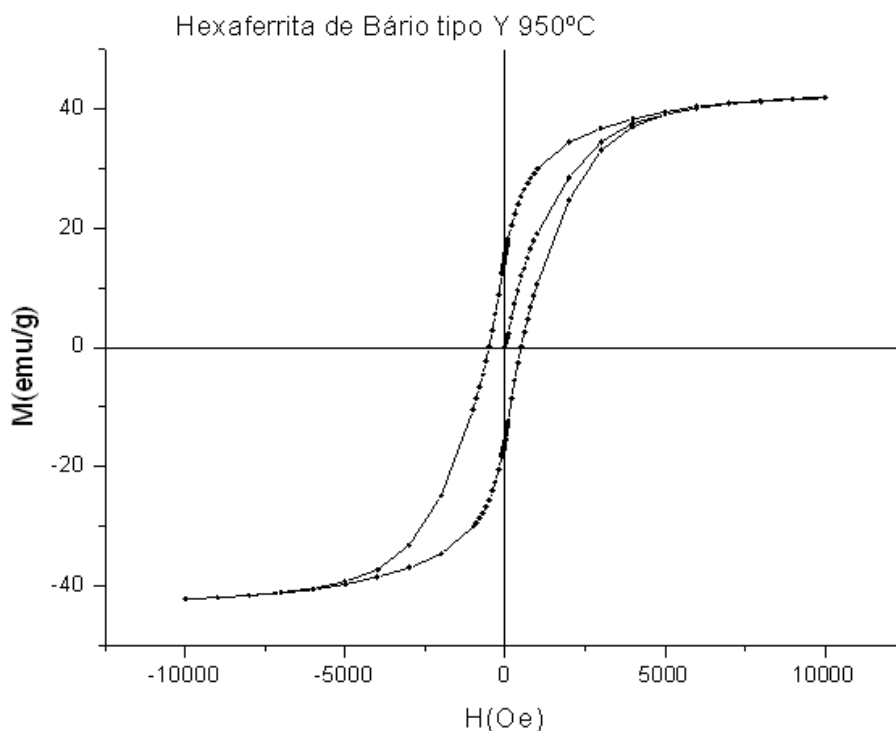


Figura 33 – Ciclo de histerese magnética da hexaferrita de bário tipo Y obtida a 950°C pelo método da precipitação química.

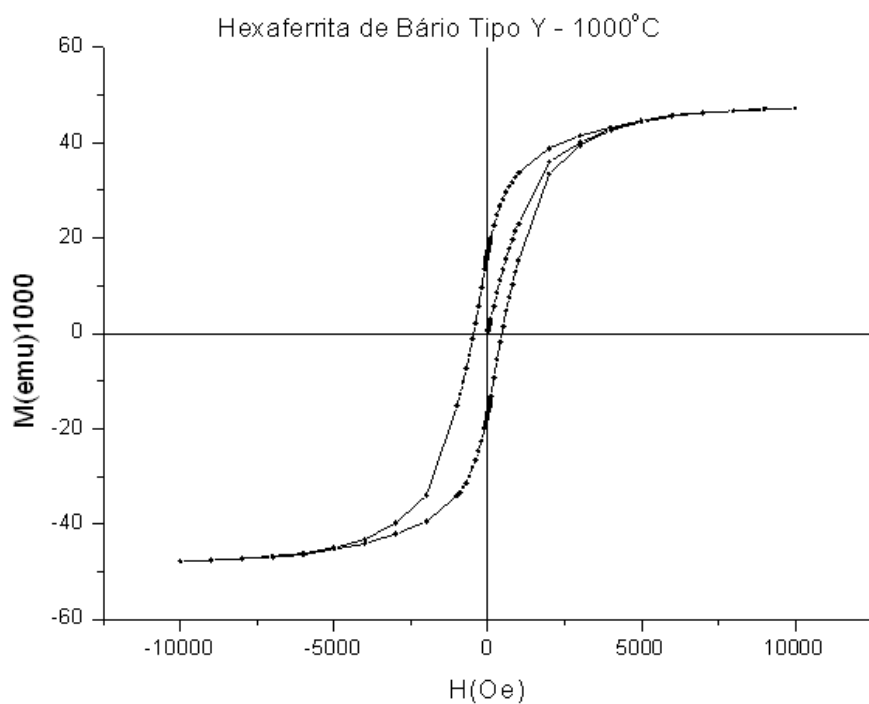


Figura 34– Ciclo de histerese magnética da hexaferrita de bário tipo Y obtida a 1000°C pelo método da precipitação química.

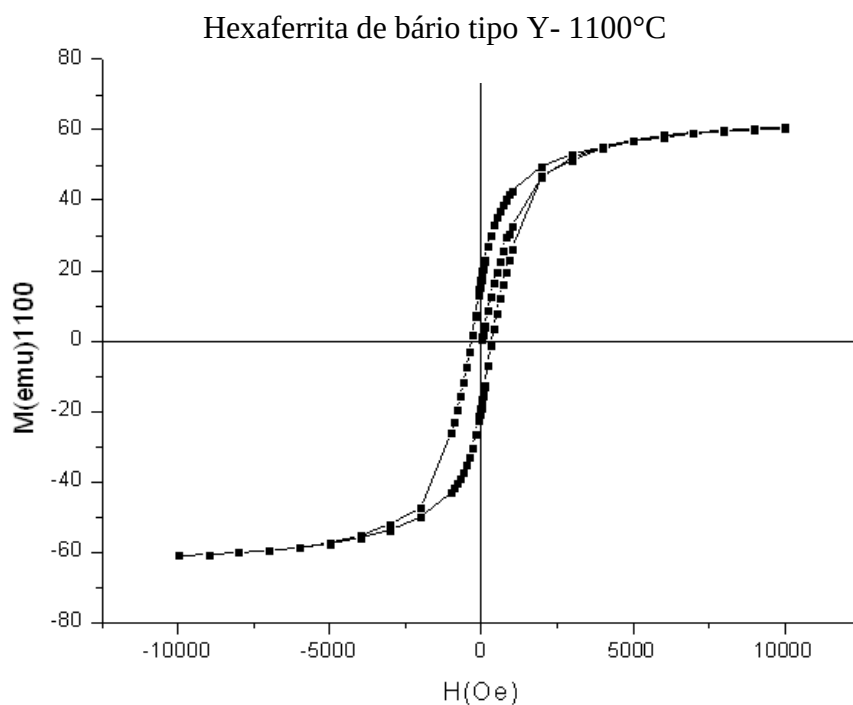


Figura 35– Ciclo de histerese magnética da hexaferrita de bário tipo Y obtida a 1100°C pelo método da precipitação química.

O campo magnético gerado pelo magnetômetro foi suficiente para que houvesse o máximo alinhamento dos momentos magnéticos das partículas dos pós de hexaferrita de bário tipo Y, na direção do campo aplicado, ou seja, o campo magnético programado foi suficiente para que fosse alcançado o ponto de saturação (Figuras 33 a 35).

Os pós de hexaferrita de bário tipo Y preparados pelo método de precipitação química apresentou diminuição do valor de coercividade (H_c) com o aumento da temperatura de calcinação. Isso pode ser verificado através da Tabela 8. O material apresentou aumento na remanência e na magnetização de saturação com os aumentos da temperatura de calcinação e do tamanho médio da partícula.

Tabela 8- Parâmetros magnéticos dos pós produzidos

Temperatura (°C)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Ms	Hc (Oe)	Tamanho médio de partícula (nm)
950°C	41	15,49	0,38	508	115,4
1000°C	46	16,99	0,37	462	118,9
1100°C	60	18,37	0,31	342	135,2

Conforme mostra a Tabela 8, o tamanho médio dos cristalitos produzidos pelo método de precipitação química se encontra significativamente abaixo de 1000 nm, de maneira que pode-se considerar que eles apresentam monodomínio magnéticos [YAMAUCHI et al., 2009; GARCIA JUNIOR, 2009].

Com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma elevação da concentração da hexaferrita de bário tipo Y e também tipo M, das Figuras 10 a 17. A elevação da hexaferrita tipo M contribui significativamente para o crescimento do valor de magnetização de saturação (Ms) e remanência (Mr). Uma vez que quanto menor é o valor do campo coercitivo mais “mole” ou “macio” é o material, em uma maior

temperatura de calcinação melhor é o alinhamento dos monodomínios magnéticos das partículas.

Ao comparar as três curvas (Figura 36) observa-se uma curva de magnetização crescente. Quanto maior a temperatura de calcinação, mais magnético se tornou o material, apresentando uma magnetização remanente (M_r) aproximadamente proporcional ao aumento da temperatura (Figura 37).

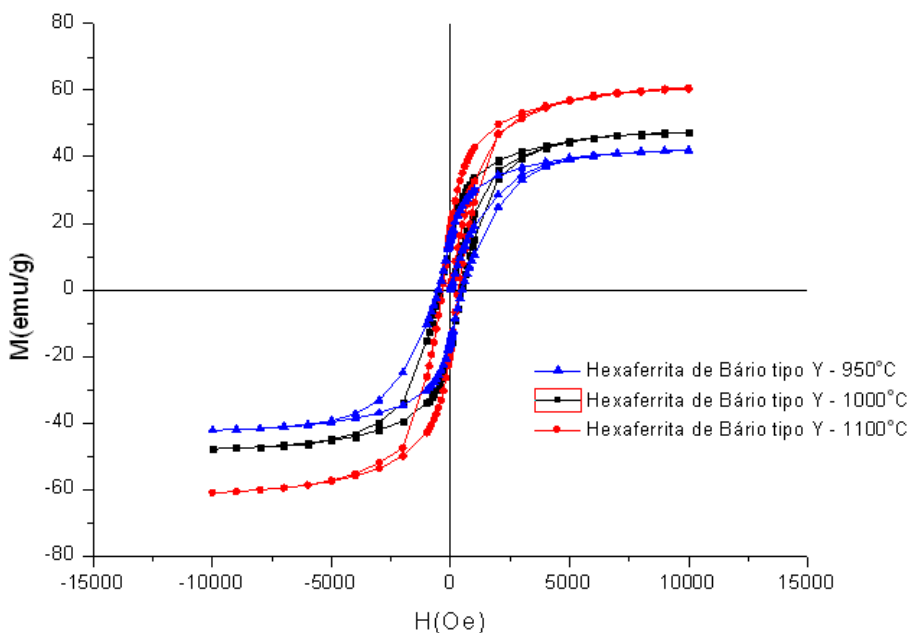


Figura 36– Comparação entre os ciclos de histerese magnética da hexaferrita de bário tipo- Y obtida pelo método da precipitação química, nas diferentes temperaturas de calcinação.

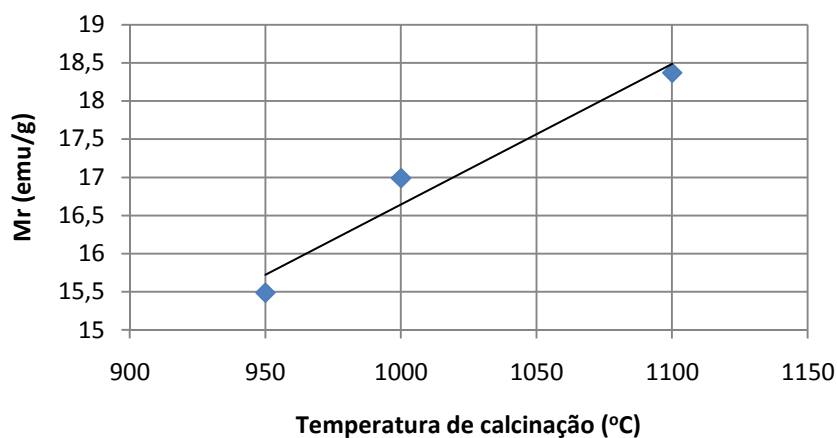


Figura 37– Comparação temperatura de calcinação e magnetização remanente das hexaferritas de bário tipo- Y obtidas pelo método da precipitação química.

5) CONCLUSÕES

(a) Verificou-se que a fase de hexaferrita de bário do tipo Y não se formou diretamente, e sim pela gradual passagem de fases intermediárias, ou seja, passa pela fase espinélio e forma-se juntamente com a hexaferrita tipo M.

(b) Uma comparação dos resultados do presente trabalho, no qual o método da precipitação química de hidróxidos coloidais foi utilizado, com resultados da literatura, mostra que os métodos da mistura de pós e o da combustão de gel de citrato apresentam-se mais eficientes na síntese da hexaferrita de bário do tipo Y. Isso é evidenciado pelo fato que estes últimos apresentam pós monofásicos a temperatura de 1100°C [PIRES JÚNIOR et al., 2010; COSTA et al., 2010; BAI et al., 2003; ZHANG et al., 2002].

(c) O aumento da temperatura de calcinação de 900 até 1100°C permitiu a elevação do tamanho médio das partículas de 115,4 nm para 135,2 nm, bem como o aumento da concentração da hexaferrita de bário do tipo Y ($\text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22}$) de 24 a 44%.

(d) Os tamanhos de cristalito obtidos na síntese por precipitação química com interdispersão ultrassônica se encontram na faixa nanométrica, o que permitiu diminuir o monodomínio magnético do pó, garantindo assim maior coercividade ao material sintetizado.

(e) Embora o método de precipitação química não tenha permitido a obtenção da hexaferrita de bário do tipo Y pura, o material sintetizado apresentou ótimas características magnéticas no que se refere às curvas de histerese obtidas no magnetômetro de amostra vibrante. Observou-se uma elevação na magnetização de saturação, assim como a elevação da magnetização remanente com a elevação da temperatura de calcinação.

6) SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Proporcionar mudanças no método da precipitação química de hidróxidos coloidais visando garantir a precipitação completa dos hidróxidos, realizando, por exemplo, a substituição do hidróxido de amônio por outro agente químico capaz de reagir com os nitratos de modo a levar à precipitação completa dos hidróxidos.
- Realizar medidas de absorção eletromagnética em uma ampla faixa de frequência, com o objetivo de avaliar o desempenho do material como absorvedor de micro-ondas.
- Estudar as possíveis aplicações do material obtido para utilização nas áreas de eletrônica, medicina, militar, telecomunicações, entre outras.

7) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

ADELSKOLD, V., “X-ray studies on magneto-plumbite $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ and other substances resembling beta-alumina, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, **Mineral Geology**, v. __, pp. 1-9, 1938.

ALMEIDA, R. N., SANTOS, S. F., SAMPAIO, J. A., LUZ, A. B., OGASAWARA, T., ANDRADE, M. C., “Synthesis of Ceramic Pigments by Chemical Precipitation”, **Cerâmica**, v. 53, pp. 57-61, 2007.

BAI, Y., ZHOU, J., GUI, Z., LI, L., “Magnetic properties of Cu, Zn-modified Co_2Y hexaferrites”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 246, pp. 140–144, 2002.

BAI, Y., ZHOU, J., GUI, Z., LI, L., “Magnetic properties of non-stoichiometric Y-type hexaferrite”; **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 250, pp. 364-369, 2002.

BAI, Y., ZHOU, J., GUI, Z., YUE, Z., LI, L., “Complex Y-type hexagonal ferrites: an ideal material for high-frequency chip magnetic components”; **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 264, pp. 44–49, 2003.

BAI, Y., ZHOU, J., GUI, Z., YUE, Z., LI, L., “Effect of substitution on magnetization mechanism for Y-type hexagonal ferrite”; **Materials Science and Engineering**, v. 103 pp.115- 117, 2003.

BANERT, T., BRENNER, G., PEUKER, “Operating parameters of a continuous sono-chemical precipitation reactor”, **Proc. 5th WCPT**, pp. 23-27, UA, 2006.

BANERT, T., HORST, C., KUNZ, U., PEUKER, “Kontinuierliche Fällung im Ultraschalldurchflußreaktor am Beispiel von Eisen-(II,III) Oxid, ICVT, TU-Clausthal”, **Poster presented at GVC Annual Meeting**, UA, 2004.

BRANDON, D., KAPLAN, W. D., **Microstructural characterization of materials**. New York: John Wiley & Sons, 1999.

CABANAS-POLO, S., SUSLICK, K.S., SANCHEZ-HERENCIA A.J., “Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni(OH)₂ powders”, *Science Direct*, v. 18, n.4, pp. 901–906 , 2011.

CABRAL, A. J. O., **Síntese de Hexaferrita de Bário dopada com Co-Ti por mistura de pós ultra-cominuídos**. Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

CAFFARENA, V. R., **Estudo das propriedades magnéticas e absorvedoras de microondas da hexaferrita de bário tipo Z obtida pelo método do citrato**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

CALLISTER, W. D. JR., **“Materials Science and Engineering: An Introduction”**, 5ed., John Wiley & Sons, 2000.

CAMPOS, M., MÜLLER, F. A., BRESSIANI, A. H. A., BRESSIANI, J. C., GREIL, P., “Sonochemical synthesis of calcium phosphate powders”, **J Mater Sci: Mater Med**, v.18, pp.669–675, 2007.

CASAGRANDE, S. P., BLANCO, R. C., **“Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas”**, Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, 2004.

CHANG, Y.H., WANG, C.C., CHIN, T.S., YEN, F.S., “The phases and magnetic properties of (Ti, Co), and Cr doped Zn₂Y-Type Hexagonal Ferrite”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 72, pp. 343-348, 1988.

COSTA, M.M., PIRES JUNIOR, G.F.M., SOMBRA, A.S.B., “Dielectric and impedance properties’ studies of the of lead doped (PbO)-Co₂Y type hexaferrite (Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ (Co₂Y))”, **Materials Chemistry and Physics**, v.123, pp. 35–39, 2010.

CULLITY, B.D., “**Introduction to Magnetic Materials**”. 1ed., Addison-Wesley, 1972.

CULLITY, B.D., STOCK, S.R., “**Elements of X-Ray Diffraction**”, 3 ed., USA, Prentice-Hall Inc., 2001.

Curva de histerese de um material ferromagnético. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/elemag/eletm0260.shtml>. Acesso em 13 jun. de 2011.

DRMOTA, A., ŽNIDARŠIČ, A., KOŠA, A., “**Synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles prepared using co-precipitation method and microemulsion processing**”, Journal of Physics, Conference Series 200, 2010.

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

GARCIA JUNIOR, E. S., **Síntese De Hexaferrita De Bário Por Inter-Dispersão Ultrassônica De Precipitados Químicos**. Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

GEDANKEN, A., “Doping nanoparticles into polymers and ceramics using ultrasound radiation”, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, pp. 418-430, 2007.

GEDANKEN, A., “Sonochemistry and its Application in Materials Science”, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, pp. 47-55, 2004.

GHASEMI, A., HOSSIENPOUR, A., MORISAKO, A., LIU, X., ASHRAFIZADEH, A., “Investigation of the microwave absorptive behavior of doped barium ferrites”, **Materials & Design**, v. 29, pp. 112-117, 2008.

GHASEMI, A., HOSSIENPOUR, A., MORISAKO, A., SAATCHI, SALEHI, M., “Electromagnetic properties and microwave absorbing characteristics of doped barium hexaferrite”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 302, pp. 429-435, 2006.

GHENO, S. M., CORRÊA, R. R., PAULIN FILHO, P. I., “Domínios magnéticos em hexaferrita de bário magnetizada progressivamente”, **Cerâmica**, v. 51, p.139-143, 2005.

GOMES JR, G. G., **Refinamento de Rietveld aplicado a cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica de sistema Bi-Ca-Sr-Cu-Pb-O**. Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

GREGORI, M.L., **Synthesis and Characterisation of Barium Hexaferrite to be used as Microwave Absorber**. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de Sheffield, Inglaterra, 1997.

HAIJUN, Z., XI, Y., LIANGYING, Z., “The preparation and microwave properties of Ba₂Zn_zCo_{2-z}Fe₁₂O₂₂ hexaferrites”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, pp. 835 -840, 2002.

HATAKEYAMA, T., **Handbook of Thermal Analysis**, ed. Wiley, 1999.

HSIANG, Y., “Hexagonal ferrite powder synthesis using chemical coprecipitation”, **Materials Chemistry and Physics**, v.104, pp.1-4, 2007.

IQBAL, M. J., ASHIQ, M. N., “Physical and electrical properties of Zr–Cu substituted strontium hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method”, **Chemical Engineering Journal**, v. 136, pp. 383-389, 2008.

JENKINS, R., SNYDER, R.L., **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**, John Wiley & Sons Inc., New York, pp. 89-91, 1996.

KNOBEL, M., “Aplicações do magnetismo”, **Ciência Hoje**, v. 36, n. 215, pp.18-26, 2005.

KWON, H. J.; SHIN, J. Y.; OH, J. H., “The microwave absorbing and resonance phenomena of Y-type hexagonal ferrite microwave absorbers”, **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 10, pp. 6109-6111, 1994.

LAX, B.; BUTTON, K. J., Microwave Ferrites and Ferrimagnetics, McGraw-Hill Book Company, Inc, pp. 30- 60, New York, 1962.

LEITE V. S.; FIGUEIREDO W., “Determinação da Curva de Histerese”, **Rev. Bras. Ensino Fís.**, vol.29, n.1, São Paulo, 2007.

LIMA, R. C., **Propriedades Absorvedoras De Microondas De Compósitos Epoxídicos De Y-Hexaferritas De Bário Obtidas Pelo Método De Combustão Do Gel De Citrato**. Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

LIMA, R. C., PINHO, M. S., GREGORI, M. L., NUNES, R. C. R., OGASAWARA, T., “Effect of Double Substituted M-Barium Hexaferrite on the Microwave Absorption Properties”, **Journal of Materials Science**, v.22, pp. 245 -252, 2004.

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

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

MANNHEIMER, W., **“Microscopia dos Materiais: Uma Introdução”**, 1 ed., E-papers; 2002.

Método de interdispersão ultrassônica. Disponível em: <http://www.europeansocietysonchemistry.eu>, acesso em 18/02/2011.

MIRANDA, J. M. A., **Introdução ao Geomagnetismo**, Centro de Geofísica da Universidade de Lisboa, Licenciatura em Ciências Geofísicas, Capítulo 4, pp. 65-77, 2003.

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.

MONTAZERI-POUR, ATAIE, M., NIKKHAH-MOSHAIE, A., “Synthesis of Nano-Crystalline Barium Hexaferrite Using a Reactive Co-Precipitated Precursor”, **Magnetics, IEEE Transactions on**, v. 44, pp. 4239-4242, 2008.

NANDOTARI, R. A., JOTANIA, R. B., “Formation and Structural Properties of Cobalt Doped Sr-Cu Magnetic Hexaferrite Particles”, **International Journal of Soft Computing and Engineering**, v.1, pp. 45-48, 2011.

OBOL, M, VITTORIA, C; “Microwave permeability of Y-type hexaferrites in zero and low fields”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272–276, pp. 1799–1800, 2004.

O’HANDLEY, R. C., “**Modern Magnetic Materials – Principles and Applications.**” New York: John Wiley & Sons, 2000.

OGASAWARA, T., arquivo pessoal, 2010.

OLIVEIRA, M. A. S., “**Síntese de Hexaferrita de Bário por Co-precipitação.**” Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.

OTHMER, K.; “**Magnetic Materials**”, v. 12, pp 737-771, 1983.

PAIVA SANTOS, C. O., “Aplicação do Método de Rietveld”, Instituto de Química, UNESP, 2009.

PIRES JÚNIOR, G.F.M., RODRIGUES, H.O., ALMEIDA, J.S., SANCHO, E.O., GÓES, J.C., COSTA, M.M., DENARDIN, J.C., SOMBRA, A.S.B. , “Study of the dielectric and magnetic properties of Co₂Y, Y-type hexaferrite (Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂) added with PbO and Bi₂O₃ in the RF frequency range”, **Journal of Alloys and Compounds**, v.493, pp. 326–334, 2010.

POURBAIX, M., “**Atlas d'Équilibres Electrochimiques à 25°C**”, Gauthier-Villars Paris, 1963.

RADWAN, M., RASHAD, M.M., HESSIEN, M.M., “Synthesis and characterization of barium hexaferrite nanoparticles”, **Journal of Materials Processing Technology**, v.181, pp. 106-10, 2007.

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 Microstructure and Hysteresis Curves”, **Materials Research**, v. 9, n. 3, pp. 257-262, 2006.

RIETVELD, H. M., “A Profile Refinement Method For Nuclear And Magnetic Structures”, **J. Appl. Cryst.**, v. 2, pp.65-71, 1969.

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

SANKARANARAYANAN, V. K., KHAN, D. C., “Mechanism of the formation of nanoscale M-type barium hexaferrite in the citrate precursor method”, **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 153, n.3, pp. 337-346, 1996.

SARNOT, S. L.; MATHUR, A.; GOVILA, R. K., “Proceedings of VII International Conference on Ferrites (ICF-7)”, **Journal de Physique IV**, Colloque C1, Supplément au Journal de Physique III, pp. 131-134, França, 1996.

SEVERIN, H., STOLL, P. J. Z., “Zur primären Schädigung vegetativer Ganglien nach Infektion mit dem *Herpes suis* Virus bei verschiedenen Tierarten”, **Angew. Phys.**, v.23, n.3, pp. 209-212, 1967.

SONG, L., CHEN, C., ZHANG, S., WEI, Q., “Sonocatalytic degradation of amaranth catalyzed by La^{3+} doped TiO_2 under ultrasonic irradiation”, **Science Direct**, v.18, n.5, pp. 1057-1061, 2011.

SOZERI, H., “Simple recipe to synthesize single- domain BaFe₁₂O₁₉ with high saturation magnetization”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, pp. 2717-2722, 2009.

SURHONE, LAMBERT, M., TENNOE, MARIAM, T., HENSSONOW, SUSAN, F., “**Vibrating Sample Magnetometer**”; ed. Betascript Publishing; 2010.

Temperatura de Curie. Disponível em: [HTTP://scienceword.wolfram.com/physics/CurieTemperature.html](http://scienceword.wolfram.com/physics/CurieTemperature.html). Acesso em 13 jun. de 2011.

THOMAS, G. F., HOFFNER, J. A., “**Broadband microwave absorber**”, Patente Americana, 5.543.796, Texas, Estados Unidos, 1996.

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

TOPAL, U., OZKAN, H., SOZEN, H., “Synthesis and Characterization of nanocrystalline BaFe₁₂O₁₉ obtained at 850°C by using ammonium nitrate melt”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 284, pp. 416-422, 2004.

UWE KÖNIG, H. P., SIMÕES, A. R.; “O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro”; **Rev. Esc. Minas**, v.55, n. 2, 2002.

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

YASUDA, M. T., HASEGAWA, H. L., PAULIN, P. I. F., MORELLI, M. R., “Effect of Stoichiometric Variation on the BaM Ferrite Production by SHS and Traditional Ceramic Processes”, **Cerâmica**, v. 53, n.328, pp. 404-410, 2007.

ZHANG, H., YAO, X., ZHANG, L., “Preparation and microwave properties of Y-type magneto plumbite microcrystalline glass ceramic with the composition 0,5 (Ba₂Zn₂Co_{2-z}Fe₁₂O₂₂). 0,5SiO₂”, **Material Research Innovations**, v. 5, pp. 129-134 , 2002.

ANEXO I – CÁLCULOS DA BATELADA PARA SÍNTESE POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA/INTERDISPERSÃO ULTRASSÔNICA

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

$$\text{Ba} = 137,34 \text{ u.m.a}$$

$$\text{Fe} = 55,85 \text{ u.m.a}$$

$$\text{H} = 1 \text{ u.m.a}$$

$$\text{O} = 16 \text{ u.m.a}$$

$$\text{Zn} = 65,4 \text{ u.m.a}$$

$$\text{Co} = 59 \text{ u.m.a}$$

Cálculo das massas moleculares:

$$\text{BaO} = 153,34 \text{ g/mol}$$

$$6\text{Fe}_2\text{O}_3 = 958,164 \text{ g/mol}$$

$$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 = 241,88 \text{ g/mol}$$

$$\text{NH}_4\text{OH} = 35,05 \text{ g/mol}$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 = 106,87 \text{ g/mol}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ g/mol}$$

$$\text{Ba}(\text{OH})_2 = 171,35 \text{ g/mol}$$

$$\text{ZnO} = 81,4 \text{ g/mol}$$

$$\text{Zn}(\text{OH})_2 = 99,4 \text{ g/mol}$$

$$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \bullet 6 \text{H}_2\text{O} = 297,4 \text{ g/mol}$$

$$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \bullet 6 \text{H}_2\text{O} = 291 \text{ g/mol}$$

$$\text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22} = 1422,4 \text{ g/mol}$$

Quantidade de BaO no composto $\text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22}$

$$2 \cdot 153,34 \text{ _____ } 1422,4$$

$$X_1 \text{ _____ } 4\text{g}$$

$$X_1 = 0,8624 \text{ g de BaO}$$

Quantidade de Fe_2O_3 no composto $\text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22}$

$$958,164 \text{ _____ } 1422,4$$

$$\text{X}_2 \text{ _____ } 4\text{g}$$

$$\text{X}_2 = 2,6946 \text{ g de } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Para cada 1 mol de Fe_2O_3 são necessários 2 moles de $\text{Fe}(\text{OH})_3$

$$159,694 \text{ _____ } 2 \cdot 106,87$$

$$2,6946 \text{ _____ } \text{X}_3$$

$$\text{X}_3 = 3,6065 \text{ g de } \text{Fe}(\text{OH})_3$$

Obter $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \bullet 9\text{H}_2\text{O}$:

Para cada 1 mol de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ são necessário 1 mol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \bullet 9\text{H}_2\text{O}$

$$106,847 \text{ g/mol _____ } 404,42 \text{ g/mol}$$

$$3,6065 \text{ g _____ } \text{X}_4$$

$$\text{X}_4 = 13,6473 \text{ g de } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \bullet 9\text{H}_2\text{O}$$

Para cada 1mol de BaO é necessário 1 mol de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

$$153,34 \text{ g/mol _____ } 315,34 \text{ g/mol}$$

$$0,8624 \text{ g _____ } \text{X}_5$$

$$\text{X}_5 = 1,7744 \text{ g de } \text{Ba}(\text{OH})_2 \bullet 8\text{H}_2\text{O}$$

Quantidade de zinco ZnO no composto $\text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22}$

$$81,4 \text{ g/mol _____ } 1422,4 \text{ g/mol}$$

$$\text{X}_6 \text{ _____ } 4\text{g}$$

$$\text{X}_6 = 0,2289 \text{ g de } \text{ZnO}$$

Para 1 mol de ZnO é necessário 1 mol de $\text{Zn}(\text{OH})_2$

$$99,4 \text{ g/mol _____ } 81,4 \text{ g/mol}$$

$$\text{X}_7 \text{ _____ } 0,2289 \text{ g}$$

$$\text{X}_7 = 0,2795 \text{ g de } \text{Zn}(\text{OH})_2$$

Obter Zn(OH)_2 a partir de $\text{Zn(NO}_3)_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$:

Para cada 1 mol de Zn(OH)_2 são necessário 1 mol de $\text{Zn(NO}_3)_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$

297,4 g/mol _____ 99,4 g/mol

X_8 _____ 0,2795 g

$X_8 = 0,8363$ g de $\text{Zn(NO}_3)_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$

Quantidade de zinco CoO no composto $\text{Ba}_2\text{ZnCoFe}_{12}\text{O}_{22}$

75 g/mol _____ 1422,4 g/mol

X_9 _____ 4g

$X_9 = 0,2109$ g de ZnO

Para 1 mol de CoO é necessário 1 mol de Co(OH)_2

93 g/mol _____ 75 g/mol

X_{10} _____ 0,2109 g

$X_{10} = 0,2615$ g de Co(OH)_2

Obter Co(OH)_2 a partir de $\text{CoZn(NO}_3)_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$:

Para cada 1 mol de Co(OH)_2 são necessário 1 mol de $\text{Co(NO}_3)_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$

291 g/mol _____ 93 g/mol

X_{11} _____ 0,2615 g

$X_4 = 0,7244$ g de $\text{Co(NO}_3)_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$

ANEXO II – FICHAS ICSD

data_14239-ICSD

_database_code_ICSD 14239

_audit_creation_date 1980-01-01

_audit_update_record 1987-10-13

_chemical_name_systematic 'Dibarium dizinc dodecairon(III) oxide'

_chemical_formula_structural 'Ba2 Zn2 Fe12 O22'

_chemical_formula_sum 'Ba2 Fe12 O22 Zn2'

_chemical_name_structure_type BaZnFe6O11

_exptl_crystal_density_diffn 5.46

_publ_section_title 'Refinement of the crystal structure of Ba2 Zn2 Fe12 O22'

loop_

_citation_id

_citation_journal_full

_citation_year

_citation_journal_volume

_citation_page_first

_citation_page_last

_citation_journal_id_ASTM

primary;

Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik,

Kristallchemie (-144,1977)

; 1970 131 196 205 ZEKGAX

loop_

_publ_author_name

'Townes, W.D.'

'Fang, J.H.'

_cell_length_a 5.876

_cell_length_b 5.876

_cell_length_c 43.558

_cell_angle_alpha 90.

_cell_angle_beta 90.

_cell_angle_gamma 120.


```

_cell_volume 1302.45
_cell_formula_units_Z 3
_symmetry_space_group_name_H-M 'R -3 m H'
_symmetry_Int_Tables_number 166
_refine_ls_R_factor_all 0.07
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'x-y, -y, -z'
2 '-x, -x+y, -z'
3 'y, x, -z'
4 'x-y, x, -z'
5 'y, -x+y, -z'
6 '-x, -y, -z'
7 '-x+y, y, z'
8 'x, x-y, z'
9 '-y, -x, z'
10 '-x+y, -x, z'
11 '-y, x-y, z'
12 'x, y, z'
13 'x-y+2/3, -y+1/3, -z+1/3'
14 '-x+2/3, -x+y+1/3, -z+1/3'
15 'y+2/3, x+1/3, -z+1/3'
16 'x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3'
17 'y+2/3, -x+y+1/3, -z+1/3'
18 '-x+2/3, -y+1/3, -z+1/3'
19 '-x+y+2/3, y+1/3, z+1/3'
20 'x+2/3, x-y+1/3, z+1/3'
21 '-y+2/3, -x+1/3, z+1/3'
22 '-x+y+2/3, -x+1/3, z+1/3'
23 '-y+2/3, x-y+1/3, z+1/3'
24 'x+2/3, y+1/3, z+1/3'
25 'x-y+1/3, -y+2/3, -z+2/3'
26 '-x+1/3, -x+y+2/3, -z+2/3'

```

27 'y+1/3, x+2/3, -z+2/3'

28 'x-y+1/3, x+2/3, -z+2/3'

29 'y+1/3, -x+y+2/3, -z+2/3'

30 '-x+1/3, -y+2/3, -z+2/3'

31 '-x+y+1/3, y+2/3, z+2/3'

32 'x+1/3, x-y+2/3, z+2/3'

33 '-y+1/3, -x+2/3, z+2/3'

34 '-x+y+1/3, -x+2/3, z+2/3'

35 '-y+1/3, x-y+2/3, z+2/3'

36 'x+1/3, y+2/3, z+2/3'

loop_

_atom_type_symbol

_atom_type_oxidation_number

Ba2+ 2

Fe3+ 3

Zn2+ 2

O2- -2

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_symmetry_multiplicity

_atom_site_Wyckoff_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_B_iso_or_equiv

_atom_site_occupancy

_atom_site_attached_hydrogens

Ba1 Ba2+ 6 c 0 0 0.29997(2) 0.75 1. 0

Fe1 Fe3+ 3 a 0 0 0 0.47 1. 0

Fe2 Fe3+ 3 b 0 0 0.5 0.5 1. 0

Fe3 Fe3+ 6 c 0 0 0.06523(5) 0.55 1. 0

Fe4 Fe3+ 18 h 0.5035(1) -.5035(1) 0.10967(3) 0.55 1. 0

Fe5 Fe3+ 6 c 0 0 0.15233(5) 0.53 0.5 0

Fe6 Fe3+ 6 c 0 0 0.37619(5) 0.65 0.5 0
 Zn1 Zn2+ 6 c 0 0 0.15233(5) 0.53 0.5 0
 Zn2 Zn2+ 6 c 0 0 0.37619(5) 0.65 0.5 0
 O1 O2- 6 c 0 0 0.4194(3) 0.82 1. 0
 O2 O2- 6 c 0 0 0.1968(3) 0.87 1. 0
 O3 O2- 18 h 0.1552(7) -.1552(7) 0.0286(2) 1.07 1. 0
 O4 O2- 18 h 0.8300(6) -.8300(6) 0.0849(1) 0.74 1. 0
 O5 O2- 18 h 0.1797(7) -.1797(7) 0.1376(1) 0.69 1. 0
 #End of data_14239-ICSD

data_16157-ICSD
 _database_code_ICSD 16157
 _audit_creation_date 1980-01-01
 _audit_update_record 2009-02-01
 _chemical_name_systematic 'Barium dodecairon(III) oxide'
 _chemical_formula_structural 'Ba Fe12 O19'
 _chemical_formula_sum 'Ba1 Fe12 O19'
 _chemical_name_structure_type CaAl12O19
 _exptl_crystal_density_diffn 5.46
 _publ_section_title
 'A neutron diffraction study of the structure of magnetoplumbite'
 loop_
 _citation_id
 _citation_journal_full
 _citation_year
 _citation_journal_volume
 _citation_page_first
 _citation_page_last
 _citation_journal_id_ASTM
 primary 'Powder Diffraction' 1988 3 113 121 PODIE2
 loop_

_publ_author_name
 'Aleshko-Ozhevskii, O.P.'
 'Faek, M.K.'
 'Yamzin, I.I.'
 _cell_length_a 5.8
 _cell_length_b 5.8
 _cell_length_c 23.18
 _cell_angle_alpha 90.
 _cell_angle_beta 90.
 _cell_angle_gamma 120.
 _cell_volume 675.31
 _cell_formula_units_Z 2
 _symmetry_space_group_name_H-M 'P 63/m m c'
 _symmetry_Int_Tables_number 194
 _refine_ls_R_factor_all 0.062
 loop_
 _symmetry_equiv_pos_site_id
 _symmetry_equiv_pos_as_xyz
 1 'x, x-y, -z+1/2'
 2 '-x+y, y, -z+1/2'
 3 '-y, -x, -z+1/2'
 4 '-x+y, -x, -z+1/2'
 5 '-y, x-y, -z+1/2'
 6 'x, y, -z+1/2'
 7 '-x, -x+y, z+1/2'
 8 'x-y, -y, z+1/2'
 9 'y, x, z+1/2'
 10 'x-y, x, z+1/2'
 11 'y, -x+y, z+1/2'
 12 '-x, -y, z+1/2'
 13 '-x, -x+y, -z'
 14 'x-y, -y, -z'
 15 'y, x, -z'
 16 'x-y, x, -z'

17 'y, -x+y, -z'
 18 '-x, -y, -z'
 19 'x, x-y, z'
 20 '-x+y, y, z'
 21 '-y, -x, z'
 22 '-x+y, -x, z'
 23 '-y, x-y, z'
 24 'x, y, z'
 loop_
 _atom_type_symbol
 _atom_type_oxidation_number
 Ba2+ 2
 Fe3+ 3
 O2- -2
 loop_
 _atom_site_label
 _atom_site_type_symbol
 _atom_site_symmetry_multiplicity
 _atom_site_Wyckoff_symbol
 _atom_site_fract_x
 _atom_site_fract_y
 _atom_site_fract_z
 _atom_site_B_iso_or_equiv
 _atom_site_occupancy
 _atom_site_attached_hydrogens
 Ba1 Ba2+ 2 d 0.6667 0.3333 0.25 . 1. 0
 Fe1 Fe3+ 2 a 0 0 0 . 1. 0
 Fe2 Fe3+ 2 b 0 0 0.25 . 1. 0
 Fe3 Fe3+ 4 f 0.3333 0.6667 0.0271 . 1. 0
 Fe4 Fe3+ 4 f 0.3333 0.6667 0.1902 . 1. 0
 Fe5 Fe3+ 12 k 0.1667 0.3334 -.1083 . 1. 0
 O1 O2- 4 e 0 0 0.1497 . 1. 0
 O2 O2- 4 f 0.3333 0.6667 -.0495 . 1. 0
 O3 O2- 6 h 0.1861 0.3722 0.25 . 1. 0

O4 O2- 12 k 0.162 0.324 0.0539 . 1. 0

O5 O2- 12 k 0.5 0 0.148 . 1. 0

#End of data_16157-ICSD

data_26410-ICSD

_database_code_ICSD 26410

_audit_creation_date 1981-12-31

_audit_update_record 1998-06-26

_chemical_name_systematic 'Iron diiron(III) oxide'

_chemical_formula_structural 'Fe3 O4'

_chemical_formula_sum 'Fe3 O4'

_chemical_name_structure_type Al2MgO4

_chemical_name_mineral Magnetite

_exptl_crystal_density_diffn 5.2

_publ_section_title 'The Structure of Magnetite'

loop_

_citation_id

_citation_journal_full

_citation_year

_citation_journal_volume

_citation_page_first

_citation_page_last

_citation_journal_id_ASTM

primary 'Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982)' 1981 37 917 920 ACBCAR

loop_

_publ_author_name

'Fleet, M.E.'

_cell_length_a 8.3941(7)

_cell_length_b 8.3941(7)

_cell_length_c 8.3941(7)

_cell_angle_alpha 90.

_cell_angle_beta 90.
 _cell_angle_gamma 90.
 _cell_volume 591.46
 _cell_formula_units_Z 8
 _symmetry_space_group_name_H-M 'F d -3 m Z'
 _symmetry_Int_Tables_number 227
 _refine_ls_R_factor_all 0.033
 loop_
 _symmetry_equiv_pos_site_id
 _symmetry_equiv_pos_as_xyz
 1 '-z, y+3/4, x+3/4'
 2 'z+3/4, -y, x+3/4'
 3 'z+3/4, y+3/4, -x'
 4 '-z, -y, -x'
 5 'y+3/4, x+3/4, -z'
 6 '-y, x+3/4, z+3/4'
 7 'y+3/4, -x, z+3/4'
 8 '-y, -x, -z'
 9 'x+3/4, -z, y+3/4'
 10 'x+3/4, z+3/4, -y'
 11 '-x, z+3/4, y+3/4'
 12 '-x, -z, -y'
 13 '-z, x+3/4, y+3/4'
 14 'z+3/4, x+3/4, -y'
 15 'z+3/4, -x, y+3/4'
 16 '-z, -x, -y'
 17 'y+3/4, -z, x+3/4'
 18 '-y, z+3/4, x+3/4'
 19 'y+3/4, z+3/4, -x'
 20 '-y, -z, -x'
 21 'x+3/4, y+3/4, -z'
 22 'x+3/4, -y, z+3/4'
 23 '-x, y+3/4, z+3/4'
 24 '-x, -y, -z'

25 'z, -y+1/4, -x+1/4'
 26 '-z+1/4, y, -x+1/4'
 27 '-z+1/4, -y+1/4, x'
 28 'z, y, x'
 29 '-y+1/4, -x+1/4, z'
 30 'y, -x+1/4, -z+1/4'
 31 '-y+1/4, x, -z+1/4'
 32 'y, x, z'
 33 '-x+1/4, z, -y+1/4'
 34 '-x+1/4, -z+1/4, y'
 35 'x, -z+1/4, -y+1/4'
 36 'x, z, y'
 37 'z, -x+1/4, -y+1/4'
 38 '-z+1/4, -x+1/4, y'
 39 '-z+1/4, x, -y+1/4'
 40 'z, x, y'
 41 '-y+1/4, z, -x+1/4'
 42 'y, -z+1/4, -x+1/4'
 43 '-y+1/4, -z+1/4, x'
 44 'y, z, x'
 45 '-x+1/4, -y+1/4, z'
 46 '-x+1/4, y, -z+1/4'
 47 'x, -y+1/4, -z+1/4'
 48 'x, y, z'
 49 '-z, y+1/4, x+1/4'
 50 'z+3/4, -y+1/2, x+1/4'
 51 'z+3/4, y+1/4, -x+1/2'
 52 '-z, -y+1/2, -x+1/2'
 53 'y+3/4, x+1/4, -z+1/2'
 54 '-y, x+1/4, z+1/4'
 55 'y+3/4, -x+1/2, z+1/4'
 56 '-y, -x+1/2, -z+1/2'
 57 'x+3/4, -z+1/2, y+1/4'
 58 'x+3/4, z+1/4, -y+1/2'

59 ' $-x, z+1/4, y+1/4$ '
 60 ' $-x, -z+1/2, -y+1/2$ '
 61 ' $-z, x+1/4, y+1/4$ '
 62 ' $z+3/4, x+1/4, -y+1/2$ '
 63 ' $z+3/4, -x+1/2, y+1/4$ '
 64 ' $-z, -x+1/2, -y+1/2$ '
 65 ' $y+3/4, -z+1/2, x+1/4$ '
 66 ' $-y, z+1/4, x+1/4$ '
 67 ' $y+3/4, z+1/4, -x+1/2$ '
 68 ' $-y, -z+1/2, -x+1/2$ '
 69 ' $x+3/4, y+1/4, -z+1/2$ '
 70 ' $x+3/4, -y+1/2, z+1/4$ '
 71 ' $-x, y+1/4, z+1/4$ '
 72 ' $-x, -y+1/2, -z+1/2$ '
 73 ' $z, -y+3/4, -x+3/4$ '
 74 ' $-z+1/4, y+1/2, -x+3/4$ '
 75 ' $-z+1/4, -y+3/4, x+1/2$ '
 76 ' $z, y+1/2, x+1/2$ '
 77 ' $-y+1/4, -x+3/4, z+1/2$ '
 78 ' $y, -x+3/4, -z+3/4$ '
 79 ' $-y+1/4, x+1/2, -z+3/4$ '
 80 ' $y, x+1/2, z+1/2$ '
 81 ' $-x+1/4, z+1/2, -y+3/4$ '
 82 ' $-x+1/4, -z+3/4, y+1/2$ '
 83 ' $x, -z+3/4, -y+3/4$ '
 84 ' $x, z+1/2, y+1/2$ '
 85 ' $z, -x+3/4, -y+3/4$ '
 86 ' $-z+1/4, -x+3/4, y+1/2$ '
 87 ' $-z+1/4, x+1/2, -y+3/4$ '
 88 ' $z, x+1/2, y+1/2$ '
 89 ' $-y+1/4, z+1/2, -x+3/4$ '
 90 ' $y, -z+3/4, -x+3/4$ '
 91 ' $-y+1/4, -z+3/4, x+1/2$ '
 92 ' $y, z+1/2, x+1/2$ '

93 ' $-x+1/4, -y+3/4, z+1/2$ '
 94 ' $-x+1/4, y+1/2, -z+3/4$ '
 95 ' $x, -y+3/4, -z+3/4$ '
 96 ' $x, y+1/2, z+1/2$ '
 97 ' $-z+1/2, y+3/4, x+1/4$ '
 98 ' $z+1/4, -y, x+1/4$ '
 99 ' $z+1/4, y+3/4, -x+1/2$ '
 100 ' $-z+1/2, -y, -x+1/2$ '
 101 ' $y+1/4, x+3/4, -z+1/2$ '
 102 ' $-y+1/2, x+3/4, z+1/4$ '
 103 ' $y+1/4, -x, z+1/4$ '
 104 ' $-y+1/2, -x, -z+1/2$ '
 105 ' $x+1/4, -z, y+1/4$ '
 106 ' $x+1/4, z+3/4, -y+1/2$ '
 107 ' $-x+1/2, z+3/4, y+1/4$ '
 108 ' $-x+1/2, -z, -y+1/2$ '
 109 ' $-z+1/2, x+3/4, y+1/4$ '
 110 ' $z+1/4, x+3/4, -y+1/2$ '
 111 ' $z+1/4, -x, y+1/4$ '
 112 ' $-z+1/2, -x, -y+1/2$ '
 113 ' $y+1/4, -z, x+1/4$ '
 114 ' $-y+1/2, z+3/4, x+1/4$ '
 115 ' $y+1/4, z+3/4, -x+1/2$ '
 116 ' $-y+1/2, -z, -x+1/2$ '
 117 ' $x+1/4, y+3/4, -z+1/2$ '
 118 ' $x+1/4, -y, z+1/4$ '
 119 ' $-x+1/2, y+3/4, z+1/4$ '
 120 ' $-x+1/2, -y, -z+1/2$ '
 121 ' $z+1/2, -y+1/4, -x+3/4$ '
 122 ' $-z+3/4, y, -x+3/4$ '
 123 ' $-z+3/4, -y+1/4, x+1/2$ '
 124 ' $z+1/2, y, x+1/2$ '
 125 ' $-y+3/4, -x+1/4, z+1/2$ '
 126 ' $y+1/2, -x+1/4, -z+3/4$ '

127 ' $-y+3/4, x, -z+3/4$ '
 128 ' $y+1/2, x, z+1/2$ '
 129 ' $-x+3/4, z, -y+3/4$ '
 130 ' $-x+3/4, -z+1/4, y+1/2$ '
 131 ' $x+1/2, -z+1/4, -y+3/4$ '
 132 ' $x+1/2, z, y+1/2$ '
 133 ' $z+1/2, -x+1/4, -y+3/4$ '
 134 ' $-z+3/4, -x+1/4, y+1/2$ '
 135 ' $-z+3/4, x, -y+3/4$ '
 136 ' $z+1/2, x, y+1/2$ '
 137 ' $-y+3/4, z, -x+3/4$ '
 138 ' $y+1/2, -z+1/4, -x+3/4$ '
 139 ' $-y+3/4, -z+1/4, x+1/2$ '
 140 ' $y+1/2, z, x+1/2$ '
 141 ' $-x+3/4, -y+1/4, z+1/2$ '
 142 ' $-x+3/4, y, -z+3/4$ '
 143 ' $x+1/2, -y+1/4, -z+3/4$ '
 144 ' $x+1/2, y, z+1/2$ '
 145 ' $-z+1/2, y+1/4, x+3/4$ '
 146 ' $z+1/4, -y+1/2, x+3/4$ '
 147 ' $z+1/4, y+1/4, -x$ '
 148 ' $-z+1/2, -y+1/2, -x$ '
 149 ' $y+1/4, x+1/4, -z$ '
 150 ' $-y+1/2, x+1/4, z+3/4$ '
 151 ' $y+1/4, -x+1/2, z+3/4$ '
 152 ' $-y+1/2, -x+1/2, -z$ '
 153 ' $x+1/4, -z+1/2, y+3/4$ '
 154 ' $x+1/4, z+1/4, -y$ '
 155 ' $-x+1/2, z+1/4, y+3/4$ '
 156 ' $-x+1/2, -z+1/2, -y$ '
 157 ' $-z+1/2, x+1/4, y+3/4$ '
 158 ' $z+1/4, x+1/4, -y$ '
 159 ' $z+1/4, -x+1/2, y+3/4$ '
 160 ' $-z+1/2, -x+1/2, -y$ '

161 ' $y+1/4, -z+1/2, x+3/4$ '
 162 ' $-y+1/2, z+1/4, x+3/4$ '
 163 ' $y+1/4, z+1/4, -x$ '
 164 ' $-y+1/2, -z+1/2, -x$ '
 165 ' $x+1/4, y+1/4, -z$ '
 166 ' $x+1/4, -y+1/2, z+3/4$ '
 167 ' $-x+1/2, y+1/4, z+3/4$ '
 168 ' $-x+1/2, -y+1/2, -z$ '
 169 ' $z+1/2, -y+3/4, -x+1/4$ '
 170 ' $-z+3/4, y+1/2, -x+1/4$ '
 171 ' $-z+3/4, -y+3/4, x$ '
 172 ' $z+1/2, y+1/2, x$ '
 173 ' $-y+3/4, -x+3/4, z$ '
 174 ' $y+1/2, -x+3/4, -z+1/4$ '
 175 ' $-y+3/4, x+1/2, -z+1/4$ '
 176 ' $y+1/2, x+1/2, z$ '
 177 ' $-x+3/4, z+1/2, -y+1/4$ '
 178 ' $-x+3/4, -z+3/4, y$ '
 179 ' $x+1/2, -z+3/4, -y+1/4$ '
 180 ' $x+1/2, z+1/2, y$ '
 181 ' $z+1/2, -x+3/4, -y+1/4$ '
 182 ' $-z+3/4, -x+3/4, y$ '
 183 ' $-z+3/4, x+1/2, -y+1/4$ '
 184 ' $z+1/2, x+1/2, y$ '
 185 ' $-y+3/4, z+1/2, -x+1/4$ '
 186 ' $y+1/2, -z+3/4, -x+1/4$ '
 187 ' $-y+3/4, -z+3/4, x$ '
 188 ' $y+1/2, z+1/2, x$ '
 189 ' $-x+3/4, -y+3/4, z$ '
 190 ' $-x+3/4, y+1/2, -z+1/4$ '
 191 ' $x+1/2, -y+3/4, -z+1/4$ '
 192 ' $x+1/2, y+1/2, z$ '
 loop_
 _atom_type_symbol

```

_atom_type_oxidation_number
Fe3+ 3
Fe2+ 2.5
O2- -2
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_occupancy
_atom_site_attached_hydrogens
Fe1 Fe3+ 8 a 0.125 0.125 0.125 . 1. 0
Fe2 Fe2+ 16 d 0.5 0.5 0.5 . 1. 0
O1 O2- 32 e 0.2549(1) 0.2549(1) 0.2549(1) . 1. 0
loop_
_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_type_symbol
_atom_site_aniso_B_11
_atom_site_aniso_B_22
_atom_site_aniso_B_33
_atom_site_aniso_B_12
_atom_site_aniso_B_13
_atom_site_aniso_B_23
Fe1 Fe3+ 0.00349(14) 0.00349(14) 0.00349(14) 0 0 0
Fe2 Fe2+ 0.00461(14) 0.00461(14) 0.00461(14) 0.00045(5) 0.00045(5) 0.00045(5)
O1 O2- 0.00541(24) 0.00541(24) 0.00541(24) -.00003(17) -.00003(17) -.00003(17)
#End of data_26410-ICSD

```

```

data_60662-ICSD
_database_code_ICSD 60662
_audit_creation_date 1987-03-16
_audit_update_record 2005-10-01
_chemical_name_systematic 'Barium diiron tetraoxide'
_chemical_formula_structural 'Ba Fe2 O4'
_chemical_formula_sum 'Ba1 Fe2 O4'
_exptl_crystal_density_diffn 4.72
_publ_section_title

;
Zur Verbindungsbildung MO: M2 O3; eine neue Form von Ba Fe2 O4 mit
aufgefuellter Tridymitstruktur
;
loop_
_citation_id
_citation_journal_full
_citation_year
_citation_journal_volume
_citation_page_first
_citation_page_last
_citation_journal_id_ASTM
primary 'Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw' 2002 1 1 123 GBOPT5
loop_
_publ_author_name
'Leib, W.'
'Mueller Buschbaum, H.'
_cell_length_a 17.3469(39)
_cell_length_b 9.3358(24)
_cell_length_c 10.8818(19)
_cell_angle_alpha 90.
_cell_angle_beta 90.
_cell_angle_gamma 90.
_cell_volume 1762.28

```

```

_cell_formula_units_Z 16
_symmetry_space_group_name_H-M 'P m c n'
_symmetry_Int_Tables_number 62
_refine_ls_R_factor_all 0.087
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'x, -y+1/2, z+1/2'
2 '-x+1/2, y, z'
3 'x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
4 '-x, -y, -z'
5 '-x, y+1/2, -z+1/2'
6 'x+1/2, -y, -z'
7 '-x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
8 'x, y, z'
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
Ba2+ 2
Fe3+ 3
O2- -2
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_occupancy
_atom_site_attached_hydrogens
Ba1 Ba2+ 4 c 0.25 0.2586(4) 0.8826(3) 0.65(4) 1. 0
Ba2 Ba2+ 4 c 0.25 0.7192(4) 0.1426(3) 0.95(5) 1. 0

```

Ba3 Ba2+ 8 d 0.9892(1) 0.2237(3) 0.8811(2) 1.11(4) 1. 0
 Fe1 Fe3+ 8 d 0.3521(2) 0.4102(6) 0.6363(5) 0.61(8) 1. 0
 Fe2 Fe3+ 8 d 0.3518(3) 0.9295(5) 0.8838(5) 0.59(7) 1. 0
 Fe3 Fe3+ 8 d 0.3861(3) 0.9123(6) 0.3895(5) 0.74(7) 1. 0
 Fe4 Fe3+ 8 d 0.0941(3) 0.4117(6) 0.1355(5) 0.70(8) 1. 0
 O1 O2- 8 d 0.642(1) 0.081(3) 0.777(3) 1.11(42) 1. 0
 O2 O2- 8 d 0.617(1) 0.748(4) 0.272(2) 1.01(34) 1. 0
 O3 O2- 8 d 0.643(2) 0.932(3) 0.515(3) 1.08(42) 1. 0
 O4 O2- 8 d 0.604(1) 0.075(3) 0.273(2) 1.05(41) 1. 0
 O5 O2- 8 d 0.647(1) 0.256(3) 0.536(2) 0.96(38) 1. 0
 O6 O2- 8 d 0.600(2) 0.563(3) 0.513(3) 1.82(51) 1. 0
 O7 O2- 8 d 0.492(2) 0.622(4) 0.892(3) 1.21(54) 1. 0
 O8 O2- 4 c 0.25 0.118(4) 0.107(4) 1.64(65) 1. 0
 O9 O2- 4 c 0.25 0.530(4) 0.349(4) 1.49(60) 1. 0
 #End of data_60662-ICSD

data_15840-ICSD

_database_code_ICSD 15840

_audit_creation_date 1980-01-01

_audit_update_record 2006-04-01

_chemical_name_systematic 'Iron(III) oxide - alpha'

_chemical_formula_structural 'Fe2 O3'

_chemical_formula_sum 'Fe2 O3'

_chemical_name_structure_type Al2O3

_chemical_name_mineral Hematite

_exptl_crystal_density_diffn 5.25

_publ_section_title 'Refinement of the hematite structure'

loop_

_citation_id

_citation_journal_full

_citation_year

_citation_journal_volume
 _citation_page_first
 _citation_page_last
 _citation_journal_id ASTM
 primary 'American Mineralogist' 1966 51 123 129 AMMIAY
 loop_
 _publ_author_name
 'Blake, R.L.'
 'Hessevick, R.E.'
 'Zoltai, T.'
 'Finger, L.W.'
 _cell_length_a 5.038(2)
 _cell_length_b 5.038
 _cell_length_c 13.772(12)
 _cell_angle_alpha 90.
 _cell_angle_beta 90.
 _cell_angle_gamma 120.
 _cell_volume 302.72
 _cell_formula_units_Z 6
 _symmetry_space_group_name_H-M 'R -3 c H'
 _symmetry_Int_Tables_number 167
 _refine_ls_R_factor_all 0.0365
 loop_
 _symmetry_equiv_pos_site_id
 _symmetry_equiv_pos_as_xyz
 1 'x-y, -y, -z+1/2'
 2 '-x, -x+y, -z+1/2'
 3 'y, x, -z+1/2'
 4 'x-y, x, -z'
 5 'y, -x+y, -z'
 6 '-x, -y, -z'
 7 '-x+y, y, z+1/2'
 8 'x, x-y, z+1/2'
 9 '-y, -x, z+1/2'

10 '-x+y, -x, z'
 11 '-y, x-y, z'
 12 'x, y, z'
 13 'x-y+2/3, -y+1/3, -z+5/6'
 14 '-x+2/3, -x+y+1/3, -z+5/6'
 15 'y+2/3, x+1/3, -z+5/6'
 16 'x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3'
 17 'y+2/3, -x+y+1/3, -z+1/3'
 18 '-x+2/3, -y+1/3, -z+1/3'
 19 '-x+y+2/3, y+1/3, z+5/6'
 20 'x+2/3, x-y+1/3, z+5/6'
 21 '-y+2/3, -x+1/3, z+5/6'
 22 '-x+y+2/3, -x+1/3, z+1/3'
 23 '-y+2/3, x-y+1/3, z+1/3'
 24 'x+2/3, y+1/3, z+1/3'
 25 'x-y+1/3, -y+2/3, -z+1/6'
 26 '-x+1/3, -x+y+2/3, -z+1/6'
 27 'y+1/3, x+2/3, -z+1/6'
 28 'x-y+1/3, x+2/3, -z+2/3'
 29 'y+1/3, -x+y+2/3, -z+2/3'
 30 '-x+1/3, -y+2/3, -z+2/3'
 31 '-x+y+1/3, y+2/3, z+1/6'
 32 'x+1/3, x-y+2/3, z+1/6'
 33 '-y+1/3, -x+2/3, z+1/6'
 34 '-x+y+1/3, -x+2/3, z+2/3'
 35 '-y+1/3, x-y+2/3, z+2/3'
 36 'x+1/3, y+2/3, z+2/3'
 loop_
 _atom_type_symbol
 _atom_type_oxidation_number
 Fe3+ 3
 O2- -2
 loop_
 _atom_site_label

```

_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_occupancy
_atom_site_attached_hydrogens
Fe1 Fe3+ 12 c 0 0 0.35530(1) . 1. 0
O1 O2- 18 e 0.3059(1) 0 0.25 . 1. 0
loop_
_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_type_symbol
_atom_site_aniso_beta_11
_atom_site_aniso_beta_22
_atom_site_aniso_beta_33
_atom_site_aniso_beta_12
_atom_site_aniso_beta_13
_atom_site_aniso_beta_23
Fe1 Fe3+ 0.0080(1) 0.0080(1) 0.00029(2) 0.0040(1) 0 0
O1 O2- 0.0068(2) 0.0083(3) 0.00046(2) 0.0042(1) 0.00058(4) 0.0012(1)
#End of data_15840-ICSD

```