

SÍNTESE DE HEXAFERRITA DE BÁRIO DOPADA COM COBALTO-TITÂNIO
POR MOAGEM QUIMICAMENTE ASSISTIDA SEGUIDA DE CALCINAÇÃO

Antonio José Oliveira Cabral

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

Aprovada por:

Prof. Tsuneharu Ogasawara, D.Sc.

Prof.: Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof. Luiz Carlos de Carvalho Benyosef, D.Sc.

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

Dra. Magali Silveira Pinho, D.Sc.

Dra. Maria Luisa Gregori, Ph.D.

Dra. Valeska da Rocha Caffarena, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2005

CABRAL, ANTONIO JOSÉ OLIVEIRA

Síntese de Hexaferrita de Bário Dopada com Cobalto-Titânio por Moagem Quimicamente Assistida Seguida de Calcinação [Rio de Janeiro] 2005.

XVIII, 164 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D. Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005).

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

1. Ferrita dura
 2. Cerâmica Magnética
 3. Caracterização magnética
- I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

Ao criador pelo dom da vida dada a todos os seres e sobretudo pela capacidade de raciocínio dada ao ser humano, sem a qual trabalhos como este não seriam possíveis.

À minha família, que sempre esteve ao meu lado me amparando das mais diversas formas.

Aos Professores Tsuneharu Ogasawara e Flávio Teixeira da Silva, pelos seus ensinamentos e imprescindível orientação ao longo da tese.

Aos Professores Luís Marcelo Marques Tavares, Maria Cecília de Souza Nóbrega e Aída Espínola, que me forneceram os conhecimentos necessários acerca dos materiais cerâmicos para que este trabalho de tese pudesse ser realizado.

A todos os amigos dos Laboratórios de Difração de Raios-X, Síntese Hidrotérmica de Cerâmicos e Análises Químicas do PEMM/COPPE, pela agradável convivência e troca de conhecimentos, em especial Rogério Arving Serra.

Aos demais professores que contribuíram para o desenvolvimento desta tese.

Ao Sr. Wilson Vanoni, do Laboratório de Difração de Raios-X do CBPF, pela inestimável ajuda dada na realização de análises de Difração de Raios-X.

Aos órgãos financiadores CNPq, CAPES, PADCT, FINEP e FAPERJ e à estrutura do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM/COPPE/UFRJ, bem como do IPqM/Marinha, que atuaram nesta tese fornecendo a infra-estrutura necessária para a realização da mesma.

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

SÍNTESE DE HEXAFERRITA DE BÁRIO DOPADA COM COBALTO-TITÂNIO PELA MOAGEM QUIMICAMENTE ASSISTIDA E CALCINAÇÃO

Antonio José Oliveira Cabral

Maio/2005

Orientadores: Tsuneharu Ogasawara
Flávio Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Nesta tese são focalizados os aspectos eletromagnéticos de compósitos absorvedores de radiação eletromagnética, sobretudo aqueles advindos da síntese da hexaferrita, que adequadamente incorporada a materiais dielétricos proporcionam um dado perfil de impedância a uma determinada onda eletromagnética incidente.

Dentro do exposto, um dos objetivos desta tese consistiu no estudo da obtenção do pó de Hexaferrita de Bário modificada com Cobalto e Titânio pelo método da mistura de pós mediante moagem quimicamente assistida a partir do tipo mais puro de Fe_2O_3 subproduto siderúrgico, que (depois de submicrometricamente cominuído em meio aquoso redutor) foi misturado estequiometricamente com os demais componentes da fórmula da hexaferrita, todos igualmente submicrométricos, objetivando maior reatividade a fim de minimizar a temperatura de síntese do referido produto, objetivo este alcançado com sucesso, visto que a fase desejada formou-se a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ após calcinação em único estágio.

A hexaferrita dopada foi produzida com três estequiometrias diferentes, com a finalidade de avaliar a influência dos íons dopantes sobre as características dos materiais analisados, além de serem avaliados os efeitos da granulometria do pó calcinado sobre a cinética de sinterização das peças cerâmicas.

Os resultados experimentais superaram as expectativas previstas, principalmente em relação a hexaferrita de composição $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ que apresentou magnetização de saturação próxima de 60 emu/g , tornando promissora para a absorção de radiações eletromagnéticas a ferrita obtida pelo método proposto.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Sciences (D. Sc.)

SYNTHESIS OF COBALTO-TITANIUM DOPED BARIUM HEXAFERRITE BY CHEMICALLY ASSISTED MILLING AND CALCINATION

Antonio José Oliveira Cabral

May/2005

Advisors: Tsuneharu Ogasawara
Flávio Teixeira da Silva

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this thesis, electromagnetic aspects of electromagnetic radiation absorbers' composites are focused, mainly on those arising from synthesis of the ferrite which properly dispersed in dielectric materials provide the desired impedance profile for a determined incident electromagnetic wave

In this context, one of the objectives of this thesis consisted of studying the production of barium hexaferrites substituted by cobalto and titanium by using powder mixing method, characterised by chemically assisted high energy milling in a CO₂-free atmosphere, starting from the purest type of Fe₂O₃ steelmaking byproduct which (after milled to submicrometer size in an aqueous reductive alkaline medium) was stoichiometrically mixed with the other formula's components, all of them equally submicrometer sized, with the aim to achieve high reactivity in order to minimize the temperature necessary to synthesize the desired product, a task which has been successfully achieved at a very low 1150 °C single step calcination.

The substituted hexaferrite was produced with three different chemical compositions, in order to get an insight on the influence of the replacing ions on the magnetic and wave-absorbing characteristics of the analyzed materials, besides the evaluation of the effect of the particle size of the powder calcined on the sintering kinetic of the ceramic discs.

The experimental results surpassed the predicted trends, mainly the hexaferrite of composition BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O₁₉ that presented saturation magnetization next to 60 emu/g, becoming a promising material for electromagnetic absorption.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Fundamentos Teóricos do Magnetismo	3
2.1.1. Descrição Macroscópica	3
2.1.2. Dipolos Permanentes e Dipolos Induzidos	5
2.1.3. Classificação dos Materiais Quanto às Propriedades Magnéticas	6
2.1.4. Histerese	13
2.2. Ferritas Hexagonais	15
2.3. Composição Química da Hexaferrita de Bário	18
2.4. Estrutura Cristalina da Hexaferrita de Bário	18
2.5. Hexaferritas Dopadas	21
2.5.1. Síntese e Propriedades	21
2.6. O Papel da Moagem na Produção de Hexaferritas	26
3. MATERIAIS	29
4. MÉTODOS	32
4.1. Análise Termodinâmica	32
4.2. Técnicas de Caracterização	33
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
5.1. Cominuição do Óxido Férrico	39
5.2. Caracterização do Óxido Férrico	40
5.3. Preparação da Mistura de Pós	41
5.4. Secagem da Mistura de Pós	43
5.5. Calcinação da Mistura de Pós	44
5.6. Caracterização dos Pós Calcinados	45
5.7. Conformação das Pastilhas.....	45
5.8. Sinterização	46

5.9. Caracterização das Peças Sinterizadas	46
6. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	47
6.1. Síntese do Pó	47
6.1.1. Resultados da Moagem do Óxido de Ferro	47
6.1.2. Resultados da Caracterização do Pó	56
6.2. Características das Peças Sinterizadas	87
7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	111
8. CONCLUSÕES	119
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
APÊNDICE I	129
APÊNDICE II	139
APÊNDICE III	145
APÊNDICE IV	155

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Comparação do campo produzido por uma espira circular com o de um dipolo magnético.....	3
Figura 2: Representação de um solenóide longo.....	4
Figura 3: Momentos magnéticos resultantes da aplicação de um campo magnético externo.....	5
Figura 4: Representação da Precessão de Larmor.....	6
Figura 5: Comportamento dos domínios.....	7
Figura 6: Íons de Fe^{3+} na condição antiparalela.....	10
Figura 7: Estrutura das ferritas do tipo espinélio.....	10
Figura 8: Alinhamento antiparalelo dos íons para a ferrita de zinco.....	11
Figura 9: Ilustra o predomínio da magnetização na direção do campo.....	12
Figura 10: Comparação de resultados.....	12
Figura 11: Ciclo de histerese representativo (a) e para uma ferrita mole (curva interna), comparado com o ciclo para uma ferrita dura (curva externa) (b).....	13
Figura 12: Curva inicial de magnetização em escala ampliada.....	14
Figura 13: Estrutura cristalina hexagonal da hexaferrita de bário.....	19
Figura 14: Rota convencional de sintetização do material.....	38
Figura 15: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moido no moinho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 3 horas e com a adição de ferro metálico.....	50

Figura 16: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moido no moinho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 5 horas e com a adição de ferro metálico.....	51
Figura 17: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moido no moinho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 7 horas e com a adição de ferro metálico.....	52
Figura 18: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moido no moinho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 24 horas e com a adição de ferro metálico.....	53
Figura 19: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moido no moinho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 40 horas e com a adição de ferro metálico.....	54
Figura 20: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moido no moinho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 48 horas e com a adição de ferro metálico.....	55
Figura 21: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moido no moinho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 15 horas e sem a adição de ferro metálico.....	56
Figura 22: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moido no moinho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 24 horas e sem a adição de ferro metálico	57
Figura 23: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moido no moinho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 48 horas e sem a adição de ferro metálico.	58
Figura 24: Distribuição granulométrica após 3 horas de moagem.....	60
Figura 25: Distribuição granulométrica após 5 horas de moagem.....	60
Figura 26: Distribuição granulométrica após 7 horas de moagem.....	61

Figura 27: Distribuição granulométrica após 24 horas de moagem.....	61
Figura 28: Distribuição granulométrica após 40 horas de moagem.....	62
Figura 29: Distribuição granulométrica após 48 horas de moagem.....	62
Figura 30: Distribuição granulométrica após 15 horas de moagem e sem ferro metálico.....	63
Figura 31: Distribuição granulométrica após 24 horas de moagem e sem ferro metálico.....	63
Figura 32: Distribuição granulométrica após 48 horas de moagem e sem ferro metálico.....	64
Figura 33: Microestrutura do pó de óxido de ferro da usina de recuperação de ácido (URA) da CSN, após moagem por 3 horas (3000x).....	65
Figura 34: Microestrutura do pó de óxido de ferro da URA, após moagem a úmido por 48 horas (20000x). Observar o estado de aglomeração das partículas.....	65
Figura 35: Distribuição granulométrica do óxido de titânio.....	69
Figura 36: Distribuição granulométrica do hidróxido de bário.....	69
Figura 37: Difratoograma de raios-X para o pó de hexaferrita ($BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O_{19}$) após sua calcinação durante duas horas na temperatura de 800°C sob atmosfera isenta de carbono.	71
Figura 38: Difratoograma de raios-X para o pó de hexaferrita ($BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O_{19}$) após sua calcinação durante duas horas na temperatura de 1000°C sob atmosfera isenta de carbono.	72

Figura 39: Difratoograma de raios-X para o pó de hexaferrita ($\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$) após sua calcinação durante duas horas na temperatura de 1070°C sob atmosfera isenta de carbono.	73
Figura 40: Difratoograma de raios-X para o pó de hexaferrita ($\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$) após sua calcinação durante duas horas na temperatura de 1150°C sob atmosfera isenta de carbono.	74
Figura 41: Difratoograma de raios-X para o pó de hexaferrita ($\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$) após sua calcinação durante duas horas na temperatura de 1230°C sob atmosfera isenta de carbono.	75
Figura 42: Difratoograma de raios-X para o pó de hexaferrita ($\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$) após sua calcinação durante duas horas na temperatura de 1150°C sob atmosfera isenta de carbono.	76
Figura 43: Difratoograma de raios-X para o pó de hexaferrita ($\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$) após sua calcinação durante duas horas na temperatura de 1150°C sob atmosfera isenta de carbono.	77
Figura 44: Microestrutura dos pós de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ após calcinação a 1150°C por duas horas com um aumento de 5000 vezes.....	79
Figura 45: Microestrutura dos pós de $\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$ após calcinação a 1150°C por duas horas com um aumento de 5000 vezes.....	79
Figura 46: Microestrutura dos pós de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ após calcinação a 1150°C por duas horas com um aumento de 10000 vezes.....	80
Figura 47: Microestrutura dos pós de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ após calcinação a 1300°C por duas horas seguido de moagem a úmido e com um aumento de 3000 vezes.....	81
Figura 48: Microestrutura dos pós de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ após calcinação a 1300°C por duas horas seguido de moagem a úmido, com um aumento de 10000 vezes.....	81

Figura 49: Curva de histerese por magnetometria de extração dos pós de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ após calcinação a 1150°C por duas horas.....	83
Figura 50: Curva de histerese por magnetometria de extração dos pós de $\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$ após calcinação a 1150°C por duas horas.....	83
Figura 51: Curva de histerese por magnetometria de extração dos pós de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ após calcinação a 1150°C por duas horas.....	84
Figura 52: Curva de histerese por magnetometria de amostra vibrante dos pós de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ após calcinação a 1150°C por duas horas.....	85
Figura 53: Curva de histerese por magnetometria de amostra vibrante dos pós de $\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$ após calcinação a 1150°C por duas horas.....	85
Figura 54: Curva de histerese por magnetometria de amostra vibrante dos pós de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ após calcinação a 1150°C por duas horas.....	86
Figura 55: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 50 vezes.....	89
Figura 56: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250°C por duas horas com um aumento de 50 vezes.....	89
Figura 57: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 500 vezes.....	90
Figura 58: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250°C por duas horas com um aumento de 500 vezes.....	90
Figura 59: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 1000 vezes.....	91
Figura 60: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250°C por duas horas com um aumento de 1000 vezes.....	91

- Figura 61: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 3000 vezes..... 92
- Figura 62: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250°C por duas horas com um aumento de 3000 vezes..... 92
- Figura 63: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 50 vezes..... 93
- Figura 64: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250°C por duas horas com um aumento de 50 vezes..... 93
- Figura 65: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 3000 vezes..... 94
- Figura 66: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250°C por duas horas com um aumento de 3000 vezes..... 94
- Figura 67: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 50 vezes..... 95
- Figura 68: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250°C por duas horas com um aumento de 50 vezes..... 95
- Figura 69: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 500 vezes..... 96
- Figura 70: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250°C por duas horas com um aumento de 500 vezes..... 96
- Figura 71: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 1000 vezes..... 97
- Figura 72: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250°C por duas horas com um aumento de 1000 vezes..... 97

Figura 73: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 3000 vezes.....	98
Figura 74: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250°C por duas horas com um aumento de 3000 vezes.....	98
Figura 75: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 1000 vezes.....	99
Figura 76: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250°C por duas horas com um aumento de 1000 vezes.....	100
Figura 77: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 100 vezes.....	100
Figura 78: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 800 vezes.....	101
Figura 79: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 300 vezes (ponto 1).....	101
Figura 80: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 300 vezes (ponto 2).....	102
Figura 81: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 300 vezes (ponto 3).....	102
Figura 82: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150°C por duas horas com um aumento de 300 vezes (ponto 4).....	103

Figura 83: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250°C por duas horas com um aumento de 1000 vezes.....	103
Figura 84: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250°C por duas horas com um aumento de 1000 vezes (ponto 1).....	104
Figura 85: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250°C por duas horas com um aumento de 1000 vezes (ponto 2).....	104
Figura 86: Curva de histerese de uma peça de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti ($\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$) sinterizada a 1150°C por duas horas.	106
Figura 87: Curva de histerese de uma peça de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti ($\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$) sinterizada a 1250°C por duas horas.	107
Figura 88: Curva de histerese de uma peça de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti ($\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$) sinterizada a 1150°C por duas horas.	107
Figura 89: Curva de histerese de uma peça de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti ($\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$) sinterizada a 1250°C por duas horas.	108
Figura 90: Curva de histerese de uma peça de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti ($\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$) sinterizada a 1150°C por duas horas.	108
Figura 91: Curva de histerese de uma peça de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti ($\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$) sinterizada a 1250°C por duas horas.	109
Figura 92: Diagrama Eh-pH do sistema Fe-Na- H_2O a 25°C para $a_{\text{Na}} = a_{\text{Fe}} = 1$ molar	112
Figura 93: Diagrama Eh-pH do sistema Fe-Na- H_2O a 80°C para $a_{\text{Na}} = a_{\text{Fe}} = 1$ molar	113
Figura 94: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na- H_2O a 25°C para $a_{\text{Na}} = 1\text{M}$, $\text{pH}_2 = 1$ atm e $E_h = -0,0591653\text{pH}$	113

- Figura 95: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 80°C para $a_{\text{Na}} = 1\text{M}$, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ e $E_h = - 0,0700796\text{pH}$ 114
- Figura 96: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 25°C $a_{\text{Na}} = a_{\text{Fe}}$ e solução aquosa redutora, isto é, com baixo potencial de oxigênio, correspondente a $E_h = 0,5 - 0,0591653 \text{ pH}$ 136
- Figura 97: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 25°C para $a_{\text{Na}} = a_{\text{Fe}}$ e solução aquosa bem arejada. 136
- Figura 98: Difratoograma do óxido de ferro com 3 horas de moagem e adição de ferro metálico. 137
- Figura 99: Difratoograma do óxido de ferro com 48 horas de moagem e adição de ferro metálico. 137
- Figura 100: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Co-Ti-Ba-H₂O a 25°C e $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ 141
- Figura 101: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Co-Ti-Ba-H₂O a 25°C e $E_h = 0,25 - 0,0591653\text{pH}$ 142
- Figura 102: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Co-Ti-Ba-H₂O a 300°C e $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ 143
- Figura 103: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Co-Ti-Ba-H₂O a 300°C e $E_h = 0,25 - 0,1137358\text{pH}$ 144
- Figura 104: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ti-H₂O + Fe-Co-H₂O + Ti-Ba-H₂O a 25°C, $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ para $a_{\text{Fe}} = a_{\text{Ti}} = a_{\text{Ba}} = 2a_{\text{Co}}$ 147
- Figura 105: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ti-H₂O + Fe-Co-H₂O + Ti-Ba-H₂O a 25°C, $E_h = 0,7955 - 0,0591653\text{pH}$ para $a_{\text{Fe}} = a_{\text{Ti}} = a_{\text{Ba}} = 2a_{\text{Co}}$ 148
- Figura 106: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ti-H₂O + Fe-Co-H₂O + Ti-Ba-H₂O a 300°C, $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ para $a_{\text{Fe}} = a_{\text{Ti}} = a_{\text{Ba}} = 2a_{\text{Co}}$ 149

- Figura 107: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ti-H₂O + Fe-Co-H₂O + Ti-Ba-H₂O a 300⁰C, Eh = 0,59090 - 0,1137358pH para $a_{Fe} = a_{Ti} = a_{Ba} = 2a_{Co}$ 150
- Figura 108: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ti-Co-Ba-H₂O a 25⁰C, pO₂ = 0,21 atm para $a_{Fe} = 0,056a_{Ti} = 0,093a_{Ba} = 0,056a_{Co}$ 151
- Figura 109: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ti-Co-Ba-H₂O a 25⁰C, Eh = 0,7955 - 0,0591653pH para $a_{Fe} = 0,056a_{Ti} = 0,093a_{Ba} = 0,056a_{Co}$ 152
- Figura 110: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ti-Co-Ba-H₂O a 300⁰C, pO₂ = 0,21 atm para $a_{Fe} = 0,056a_{Ti} = 0,093a_{Ba} = 0,056a_{Co}$ 153
- Figura 111: Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ti-Co-Ba-H₂O a 300⁰C, Eh = 0,59090 - 0,1137358pH para $a_{Fe} = 0,056a_{Ti} = 0,093a_{Ba} = 0,056a_{Co}$ 154
- Figura 112: Autoclave polimérica (de teflon). 161

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição estequiométrica elementar real para o óxido de ferro após 1 hora de moagem no grau mecânico.....	47
Tabela 2: Composição estequiométrica elementar real para o óxido de ferro após 48 horas de moagem no moinho de bolas.....	48
Tabela 3: Quantidade de SiO ₂ oriunda do óxido de ferro em diferentes tempos de moagem.....	49
Tabela 4: Distribuição granulométrica da alimentação.....	59
Tabela 5: Composição química referente a estequiometria 1.....	66
Tabela 6: Composição química referente a estequiometria 2.....	67
Tabela 7: Composição química referente a estequiometria 3.....	67
Tabela 8: Composição química para o reagente óxido de titânio.....	68
Tabela 9: Composição química para o reagente hidróxido de bário.....	68
Tabela 10: Resumo dos percentuais de densidades encontrados para peças sinterizadas sob diferentes temperaturas.....	106
Tabela 11: Resumo dos parâmetros encontrados nos ciclos de histerese para peças sinterizadas sob diferentes temperaturas.	109
Tabela 12: Condições experimentais da auto-clave.	162

1. INTRODUÇÃO

As aplicações de materiais absorvedores de microondas concentram-se nas indústrias de telecomunicações e militar, podendo relacionar:

- revestimentos de câmara anecóica para ensaios eletromagnéticos;
- blindagens de ambientes com fontes intensas de rádio frequência (RF) danosas ao tecido humano;
- antenas de alto desempenho;
- controle de interferência eletromagnética;
- redução de seção reta radar (radar-cross-section) de veículos militares e artefatos;
- blindagens de fornos microondas.

Os aspectos eletromagnéticos de projeto de um material absorvedor de radiação eletromagnética são focalizados, principalmente, sobre a sua síntese, com o arranjo dos materiais dielétrico e magnético que proporcionam um dado perfil de impedância de onda para uma determinada onda eletromagnética incidente.

Desta forma, a evolução da tecnologia de produção desses materiais absorvedores está relacionada diretamente com o estudo dos materiais, e exploração de técnicas para obtenção de revestimentos com qualidades de absorção de radiação eletromagnética, para uma faixa cada vez mais ampla do espectro.

Diante do exposto nos parágrafos anteriores, para a pesquisa da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti como absorvedor de microondas, um dos focos desta Tese consistiu no estudo da obtenção do pó de Hexaferrita de Bário modificada com Cobalto e Titânio pelo método da mistura de pós quimicamente assistida a partir de um subproduto da indústria siderúrgica e fazendo-se utilização de atmosfera controlada no processo, visando obter pós com dimensões reduzidas (sub-micrométricos a nanométricos) e como consequência deste fato, devido a maior reatividade dos pós, minimizar a temperatura de síntese do referido produto.

A Tese também consistiu em avaliar os efeitos da granulometria do pó de partida sobre a cinética da formação da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti, bem como da granulometria do pó calcinado sobre a cinética de sinterização das peças cerâmicas.

Além dos objetivos anteriores, a hexaferrita dopada foi produzida com três estequiometrias diferentes, com a finalidade de avaliar a influência dos íons dopantes sobre as características dos materiais analisados.

Esta tese, além de contribuição científica, busca solucionar um problema ambiental de destinação de rejeito, através da utilização do óxido de ferro oriundo da Unidade de Recuperação de Ácido (URA) da CSN, oriundo da lama do processo de decapagem ácida de chapas de aço como matéria prima na obtenção de um material com um maior valor agregado. As alterações propostas no presente trabalho em relação ao processo tradicional de mistura de pós, proporcionam a obtenção de um material economicamente mais viável, já que no processo ora proposto não há necessidade de se realizar uma dupla calcinação, com uma etapa de moagem entre as mesmas.

A seguir é feita uma breve revisão bibliográfica sobre alguns tópicos de magnetismo e das propriedades magnéticas de materiais cerâmicos. Esta revisão tem como finalidade relembrar conhecimentos básicos de magnetismo, possibilitando ao leitor deste trabalho de pesquisa, uma compreensão maior do estudo desenvolvido. A segunda etapa da revisão bibliográfica tem por finalidade mostrar o estado da técnica e da arte das hexaferritas, principalmente a hexaferrita de bário dopada com cobalto e titânio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fundamentos Teóricos do Magnetismo

2.1.1. Descrição Macroscópica [1]

Na descrição macroscópica das propriedades elétricas de uma substância discute-se a relação entre três grandezas físicas: o campo elétrico E , a densidade de fluxo elétrico D e a polarização P . As três grandezas físicas que descrevem as propriedades magnéticas de uma substância são: o campo magnético H , a indução magnética B e a magnetização M . Em estudo de dielétricos, a polarização elétrica é causada pela separação entre cargas positivas e negativas. Esta separação dá origem a dipolos elétricos; a polarização representa a concentração média do momento dipolar elétrico.

Enquanto que a polarização elétrica é causada pelo posicionamento das cargas, a magnetização deve-se ao movimento dessas cargas. Existe uma correspondência exata entre um dipolo magnético, imaginando como dois monopolos magnéticos separados no espaço (o análogo de um dipolo elétrico) e o campo magnético produzido por uma espira de raio a percorrida por uma corrente I (um modelo mais próximo do que ocorre na realidade), como podemos observar na Figura 1.

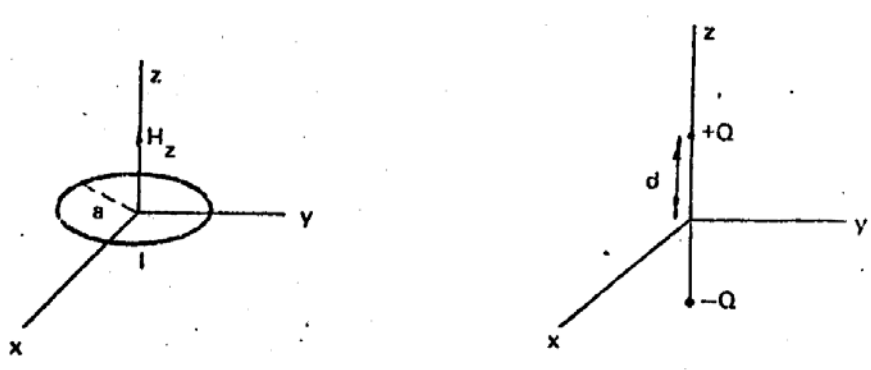


Figura 1: Comparação do campo produzido por uma espira circular com o de um dipolo magnético.

Macroscopicamente não há diferença entre uma pequena espira percorrida por corrente e um pequeno dipolo magnético.

Quantitativamente, o **momento dipolar** magnético é dado por

$$Q = \frac{I \cdot a \cdot n}{2d} \quad (1)$$

onde \underline{n} é um vetor unitário perpendicular ao plano da espira, I é a corrente, \underline{a} é o raio e $2\underline{d}$ é o vetor que liga os dois monopólos magnéticos.

A grandeza macroscópica \mathbf{M} , chamada magnetização, é definida como momento magnético por unidade de volume. Para calcularmos a relação entre H , B e M , vamos examinar o caso mais simples de um solenóide longo de volume V , que consiste de N espiras, de largura d e percorridas por uma corrente I (Figura 2).

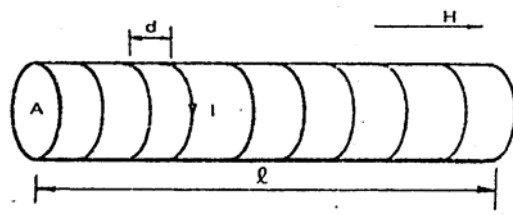


Figura 2: Representação de um solenóide longo

A indução magnética B no interior de uma substância magnética é a soma do fluxo produzido pelo campo externo e pelos campos magnéticos internos. Assim, no exemplo que acabamos de considerar, se o solenóide estiver imerso em um campo magnético uniforme H , na direção do eixo do solenóide, a indução magnética B no interior do solenóide será dada por:

$$B = \mu_0(H + H_{\text{int}}) = \mu_0(H + M) = \mu_0(H + I/d) \quad (2)$$

No caso mais geral, a indução em qualquer ponto no interior de uma substância magnética será dado por:

$$B = \mu_0(H + H_{\text{int}}) = \mu_0(H + M) \quad (3)$$

Onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo.

A equação (3) também pode ser escrita da seguinte forma:

$$B = \mu H = \mu_0 \mu_r H \quad (4)$$

Onde μ é a permeabilidade, que é a extensão da facilidade com que um material pode ser magnetizado e μ_r é a permeabilidade relativa do meio.

Combinando as equações (3) e (4), obtemos:

$$M = (\mu_r - 1)H = \chi_m H \quad (5)$$

Onde χ_m é a **susceptibilidade magnética** do material.

Nem sempre a constante μ (e portanto μ_r e χ_m) é um escalar (ou tensor de ordem zero). Em certos sólidos, o campo magnético em uma certa direção pode produzir B em outra direção. Nesse caso, a equação (4) deve ser re-escrita como:

$$B = \mu H \quad (6)$$

Onde a notação μ é um **tensor**.

2.1.2 Dipolos Permanentes e Dipolos Induzidos [2]

O fato de que diferentes materiais possuem diferentes propriedades magnéticas pode ser explicado através do estudo das propriedades microscópicas dos materiais. Sabemos que os elétrons de um átomo se movem de uma certa forma em torno do núcleo do átomo. As propriedades magnéticas de uma substância são determinadas pelo estado de momento angular dos elétrons.

Dizemos que uma substância possui dipolos magnéticos permanentes quando os elétrons dos átomos da substância possuem um momento angular médio, diferente de zero.

Além de serem produzidos por dipolos permanentes, os momentos magnéticos também podem resultar da aplicação de um campo magnético externo, B (Figura 3).

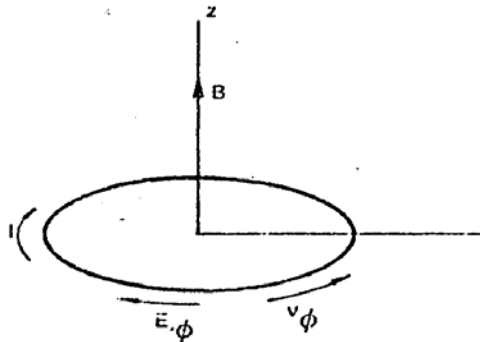


Figura 3: Momentos magnéticos resultantes da aplicação de um campo magnético externo.

O movimento orbital induzido pelo campo externo é chamado de **precessão de Larmor** (Figura 4).

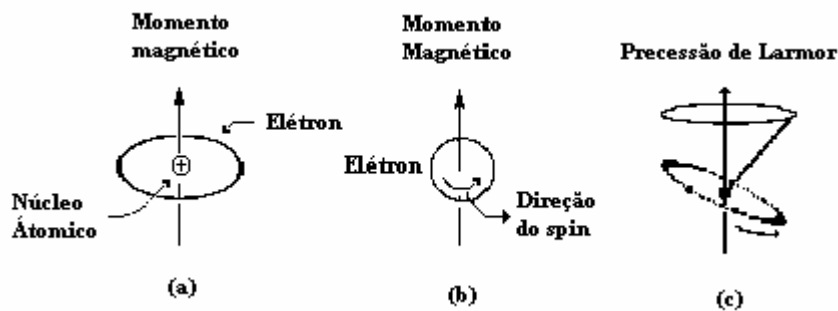


Figura 4: Representação da Precessão de Larmor.

O momento magnético induzido se opõe ao campo magnético aplicado.

Podemos estimar os efeitos magnéticos causados pelos dipolos permanentes e induzidos. De acordo com a teoria atômica, o momento angular de um elétron é medido em múltiplos de $h = h/2\pi$, onde h é a constante de Planck; assim, a intensidade de um dipolo magnético permanente pode ser medida em termos de uma unidade atômica que é chamada de magneton de Bohr e representada por μ_B :

$$1\mu_B = eh/2m_0 = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2 \quad (7)$$

De acordo com a equação (7), um dipolo permanente elementar tem uma intensidade da ordem de $9,27 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$. A intensidade de um dipolo induzido é proporcional a B . A intensidade do dipolo induzido é muito menor que a do dipolo permanente.

2.1.3. Classificação dos Materiais Quanto às Propriedades Magnéticas [2]

Na discussão anterior, vimos que as propriedades magnéticas de uma substância dependem: (1) se a substância possui ou não dipolos permanentes; (2) em caso positivo, da orientação relativa desses dipolos. Baseando-nos nesses dois critérios, podemos classificar os materiais em cinco categorias: (a) diamagnéticos; (b) paramagnéticos; (c) ferromagnéticos; (d) ferrimagnéticos, (e) antiferromagnéticos.

Em uma substância diamagnética, não existem dipolos magnéticos permanentes; assim, os efeitos magnéticos são muito pequenos. Os momentos

magnéticos induzidos sempre se opõem ao campo aplicado. A susceptibilidade magnética é portanto negativa. Além disso, ela é praticamente independente da temperatura. O momento magnético dos elétrons na presença de um campo magnético é o mesmo que na ausência do campo.

Os átomos de uma substância paramagnética possuem dipolos magnéticos permanentes. Entretanto, na ausência de campo aplicado, os dipolos estão orientados randomicamente, de modo que a magnetização total é zero. Quando aplicamos um campo magnético a este tipo de substância, o campo tende a alinhar os dipolos. Os movimentos térmicos tendem a desalinhar-los. Assim, a susceptibilidade paramagnética é positiva e diminui quando a temperatura aumenta. Os elementos de transição apresentam propriedades paramagnéticas.

Em uma substância ferromagnética, os dipolos magnéticos estão alinhados e portanto existe uma **magnetização espontânea** na ausência de campo magnético. Weiss postulou que este alinhamento se deve a um campo interno, que é chamado de **campo molecular** ou **campo de Weiss**. O campo molecular representa a interação entre íons magnéticos vizinhos. Quando o campo molecular é suficientemente intenso para competir com o movimento térmico, quase todos os dipolos ficam alinhados e a substância é ferromagnética. À medida que a temperatura aumenta, os movimentos térmicos se tornam mais violentos e menos dipolos permanecem alinhados. Em uma temperatura crítica (**temperatura de Curie**) a substância perde a magnetização espontânea e se torna paramagnética.

Domínio é o nome dado a regiões do sólido em que todos os dipolos atômicos são paralelos entre si. O comportamento dos domínios durante o processo de aplicação ou inversão de um campo pode ser usado para explicar o ciclo de histerese e este fenômeno é também característico da classe ferromagnética dos materiais magnéticos (Figura 5).

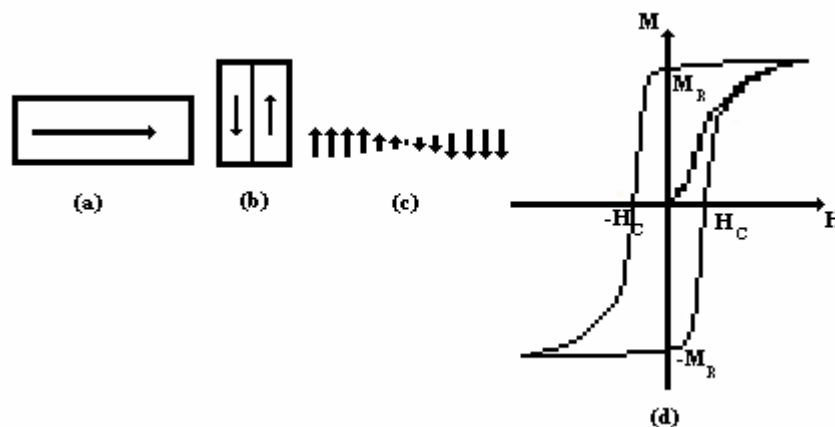


Figura 5: Comportamento dos domínios.

Considerando somente o quadrante positivo, vemos que a magnetização (M) pode ir de zero até um valor máximo ou saturação, com uma pequena mudança no campo aplicado, como mostra o gráfico da Figura 5. Weiss mostrou que os dipolos no material interagem de tal maneira a produzir altos campos internos e esta é a diferença entre materiais paramagnéticos e ferromagnéticos. Assim, foi observado que o campo interno, devido aos domínios, tem um profundo efeito nas propriedades magnéticas do material e ajuda a explicar porque um campo bem fraco aplicado, através de sua interação com os domínios, tem um enorme efeito na magnetização total.

Muitas substâncias magnéticas contêm mais de um tipo de átomo magnético. É conveniente dividir os íons magnéticos de acordo com as suas posições na rede cristalina, em subgrupos, que são chamados de sub-redes. Vamos chamar essas sub-redes de A e B. Os íons magnéticos do tipo A se alinham paralelamente aos do tipo B quando o campo molecular é positivo. Quando o campo molecular é negativo, os íons magnéticos dos dois tipos se alinham antiparalelamente. Nas substâncias antiferromagnéticas e ferrimagnéticas, o campo molecular é negativo e portanto os átomos tipo A e tipo B se alinham antiparalelamente. Se a magnetização total da sub-rede A, M_A , é exatamente igual à da sub-rede B, M_B , então a magnetização total $M_A - M_B$ é zero e a substância é antiferromagnética. Se $M_A > M_B$, a magnetização total $M_A - M_B$ é diferente de zero e a substância é ferrimagnética. As substâncias antiferromagnéticas também possuem uma temperatura crítica, que é chamada de **temperatura de Néel**. Acima da temperatura crítica, os momentos magnéticos dos dois tipos de íons ficam orientados randomicamente, como nas substâncias paramagnéticas.

Os metais de transição possuem uma camada incompleta (a camada 3d). Esses metais se comportam como não tivessem momento angular orbital. Nesse caso, dizemos que os momentos orbitais foram "cancelados".

A camada 3d, é a responsável pelo paramagnetismo dos metais de transição. Essa camada está sujeita ao campo elétrico produzido pelos átomos vizinhos. Este campo elétrico é chamado de **campo cristalino**.

Susceptibilidade Paramagnética dos Elétrons de Condução

A teoria clássica dos elétrons livres não consegue explicar a susceptibilidade paramagnética dos elétrons de condução. A cada elétron está associado um momento magnético igual a um magneton de Bohr (μ_B).

A susceptibilidade dos metais não ferromagnéticos é independente da temperatura e 100 vezes menor que o valor previsto pela teoria clássica para a temperatura ambiente.

A maioria dos elétrons de condução em um metal não pode inverter o spin quando o campo magnético é aplicado, porque os estados de spin oposto já estão ocupados. Ao calcular-se a susceptibilidade magnética, supõe-se que o movimento dos elétrons não é afetado pelo campo magnético. Entretanto, isto não é verdade. O campo magnético cria correntes diamagnéticas. É possível demonstrar que o efeito sobre os elétrons de condução é criar um momento diamagnético igual a $-1/3$ do momento paramagnético.

Na prática, a influência das correntes diamagnéticas pode ser maior ou menor do que a polarização dos spins eletrônicos, isto é, a susceptibilidade magnética total dos metais pode ser positiva ou negativa.

Substâncias Ferromagnéticas

Uma substância ferromagnética possui um momento magnético permanente, que existe mesmo na ausência de campo magnético externo. A presença deste momento sugere que os dipolos magnéticos nas substâncias ferromagnéticas estão dispostos de maneira ordenada.

Consideremos uma substância paramagnética com uma concentração de n íons por unidade de volume, cada um com um spin S . Se existir uma interação interna que tenda a alinhar paralelamente os dipolos magnéticos, a substância será ferromagnética. Vamos supor que existe uma interação deste tipo, que é chamada de **campo molecular** ou **campo de Weiss**. A agitação térmica se opõe ao efeito do campo molecular, de modo que em altas temperaturas a ordem é destruída.

A **temperatura de Curie** T_c é a temperatura acima da qual a magnetização espontânea desaparece; ela separa a fase ordenada ($T < T_c$), ferromagnética, da fase desordenada ($T > T_c$), paramagnética. De fato, Kakizaki *et al* [3] em trabalho com a hexaferrita de bário dopada com Co-Ti perceberam que a coercividade das partículas acirculares do seu material diminuía significativamente próximo à temperatura de Curie.

A magnetização é igual a uma susceptibilidade constante multiplicada por um campo magnético, apenas quando o grau de alinhamento dos spins não é muito elevado.

Substâncias Ferrimagnéticas

Em muitas substâncias que exibem magnetismo permanente, a magnetização a 0K não corresponde ao alinhamento paralelo dos momentos magnéticos dos íons paramagnéticos. Na magnetita (Fe_3O_4 ou $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), por exemplo os íons férricos (Fe^{3+}) estão em um estado com spin igual a 5/2 e zero de momento angular orbital. Assim, cada íon deveria contribuir com $5\mu_B$ para a magnetização a 0 K. Os íons ferrosos (Fe^{2+}) tem um spin igual a 2 e deveriam contribuir com $4\mu_B$. Assim, o número efetivo de magnetons de Bohr por "molécula" de Fe_3O_4 deveria ser igual a $2 \times 5 + 4 = 14$ se todos os spins estivessem paralelos. O valor observado é 4,1. A diferença pode ser explicada se supusermos que os íons de Fe^{3+} estão antiparalelos (Figura 6).

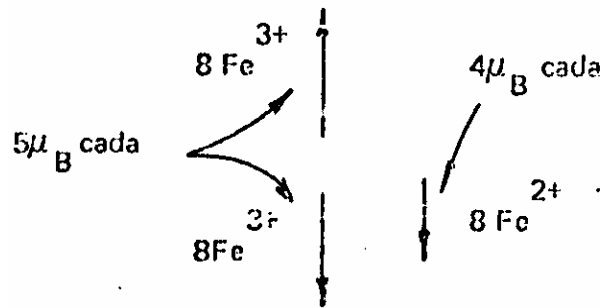


Figura 6 – Íons de Fe^{3+} na condição antiparalela.

As substâncias em que alguns spins se alinham antiparalelamente a outros à temperatura de 0K são chamadas de ferrimagnéticas. Entre elas, as mais estudadas são as ferritas do tipo espinélio, cuja fórmula é $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, onde M é um cátion divalente, que pode ser por exemplo Zn, Cd, Fe, Cu, Ni, Co ou Mg. A estrutura das ferritas do tipo espinélio (MgAl_2O_4) é mostrada na Figura 7.

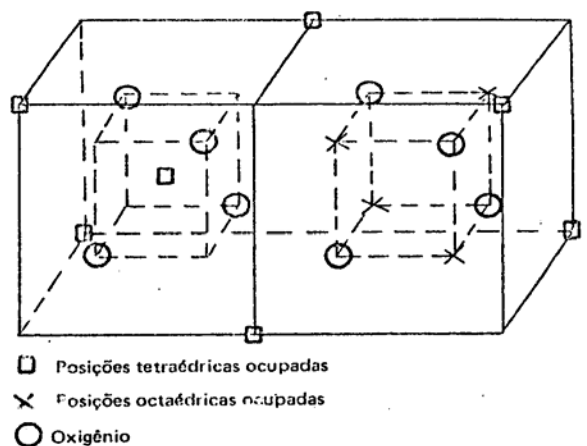


Figura 7 – Estrutura das ferritas do tipo espinélio.

Em uma célula unitária espinélica existem dois tipos de posições: A) As posições tetraédricas, cercadas por quatro íons O^{2-} ; B) As posições octaédricas, cercadas por 6 íons O^{2-} . As propriedades magnéticas de uma dada ferrita dependem da distribuição de cátions nessas duas posições. De acordo com a Figura 7, a relação entre o número de posições tetraédricas ocupadas e o número de posições octaédricas ocupadas é de 1 para 2. Em um espinélio normal, os íons divalentes ocupam as posições tetraédricas, enquanto que os íons Fe^{3+} ocupam as posições octaédricas. Exemplos: $ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$. Em um espinélio invertido, os íons divalentes e trivalentes ocupam cada um metade das posições octaédricas, enquanto que as posições tetraédricas são ocupadas por íons trivalentes. Exemplos: $MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$.

Nas ferritas, todas as interações de "câmbio" (AA, AB, BB) favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins ligados pela interação. Entretanto, a interação AB é a mais forte, de modo que os spins A se alinham paralelamente entre si. O mesmo acontece com os spins B.

Quando um íon divalente não é paramagnético, a interação AB não existe e portanto os íons da espécie A se alinham antiparalelamente. Nesse caso, a magnetização total é zero. Um exemplo é a ferrita de zinco (Figura 8).

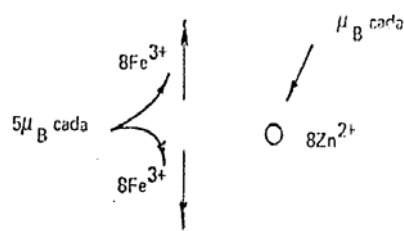


Figura 8 – Alinhamento antiparalelo dos íons para a ferrita de zinco.

As granadas de ferro são substâncias ferrimagnéticas cuja fórmula geral é $M_3Fe_5O_{12}$, onde M é um íon metálico trivalente. Um exemplo é a granada de ítrio, $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG). O ítrio não contribui para a magnetização.

A magnetização do YIG se deve à resultante de duas redes de íons de Fe^{3+} , com spins antiparalelos. A 0 K, cada íon férrico contribui com $5\mu_B$ para a magnetização, mas existem três íons de Fe^{3+} orientados em um sentido para cada dois íons de Fe^{3+} orientados no sentido oposto.

Nas granadas de terras raras, os íons M^{3+} são íons paramagnéticos. A magnetização desses íons é oposta à do ferro. Em baixas temperaturas, a magnetização dos íons das terras raras domina, mas como a interação entre os íons

das terras raras e os íons do ferro é relativamente fraca, a rede da terra rara perde a magnetização com o aumento da temperatura. Assim, a magnetização total passa por zero e depois aumenta novamente, quando os íons do ferro começam a dominar. Exemplos: $Gd_3Fe_5O_{12}$, $Tb_3Fe_5O_{12}$, etc ...

Substâncias Antiferromagnéticas

Uma substância antiferromagnética é um caso especial de uma substância ferrimagnética em que as magnetizações das duas redes A e B são iguais. Assim, $C_A = C_B$ e a temperatura crítica é chamada **temperatura de Néel**.

Em substâncias antiferromagnéticas à medida que a temperatura aumenta, o alinhamento dos dipolos diminui e portanto a magnetização na direção do campo predomina (Figura 9) sobre a magnetização na direção contrária à do campo. Na temperatura de Néel, a substância se torna paramagnética e portanto não há direção preferida.

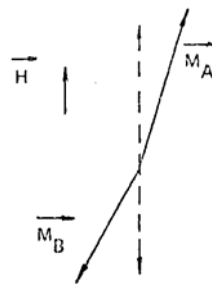


Figura 9 – Ilustra o predomínio da magnetização na direção do campo.

De forma simplificada, os os resultados para substâncias paramagnéticas, ferromagnéticas e antiferromagnéticas são apresentados na Figura 10.

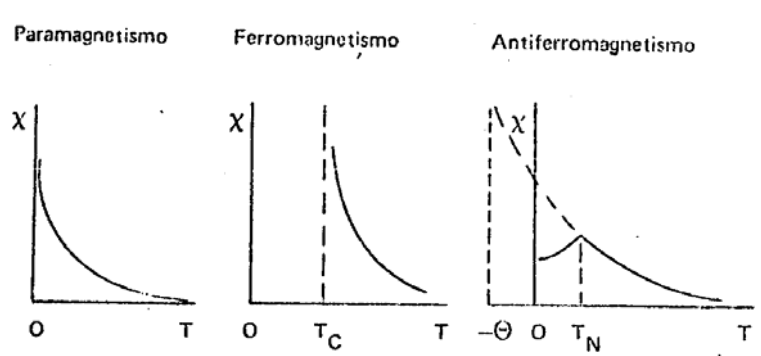


Figura 10 – Comparação de resultados.

2.1.4. Histerese

Quando um material magnético é submetido a um campo magnético externo, certas respostas são observadas, dependendo das estruturas de domínio e cristalina do composto. O conjunto de interações entre o campo aplicado (H) e a indução (B) apresentada pelo material, configuram o quadro do "Ciclo de Histerese". Dependendo do tipo de manifestação representada graficamente no ciclo, as propriedades observáveis do material serão entendidas. A Figura 11 representa uma curva de histerese (a) e em (b), um esboço das curvas de histerese para uma ferrita mole e de uma ferrita dura.

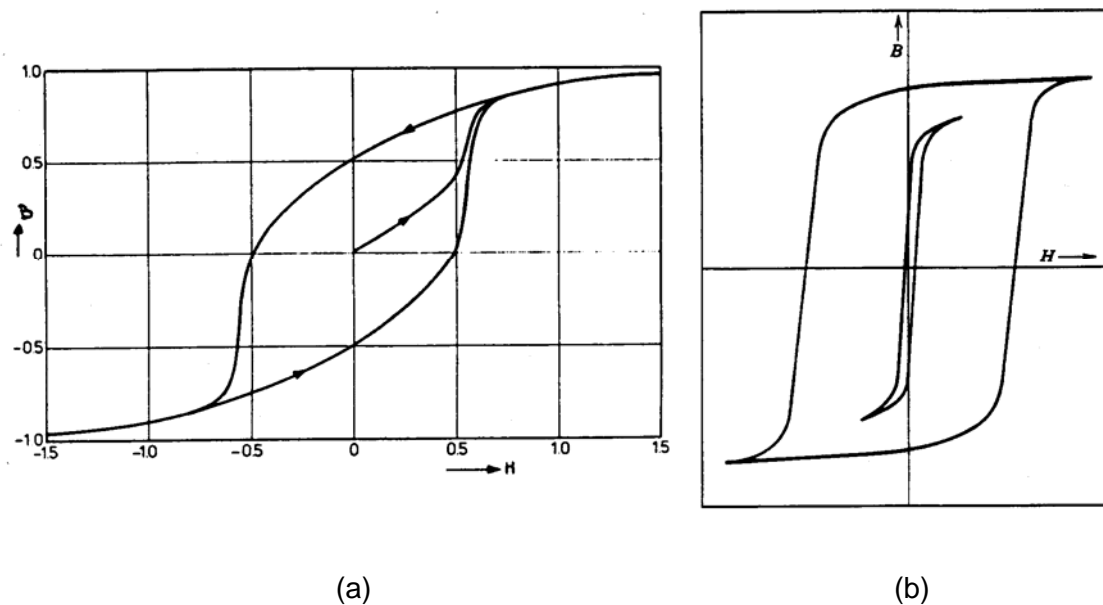


Figura 11 - Ciclo de histerese representativo (a) e para uma ferrita mole (curva interna), comparado com o ciclo para uma ferrita dura (curva externa) (b).

Verifica-se que enquanto não há atuação de nenhum campo magnético sobre o material ($H=0$), não se manifesta qualquer indução ($B=0$). Conforme valores positivos crescentes do campo magnético são aplicados, a indução magnética também varia não-linearmente, graças ao alinhamento interno dos domínios magnéticos do material paralelamente ao campo atuante. A indução experimentada pelo corpo apresenta um limite, denominado saturação magnética (B_s), onde qualquer valor de campo externo atuando sobre ele, não mais será efetivo no sentido de magnetizá-lo.

Nota-se que em região próxima e anterior à saturação magnética, é necessário um grande aumento de H para produzir um pequeno aumento em M , já que estamos numa rotação dos domínios das direções preferenciais de magnetização para as direções não privilegiadas. A Figura 12 mostra esta curva inicial de

magnetização em uma escala ampliada e dividida em regiões que correspondem ao processo descrito. De fato, na parte de magnetização preferencial, o movimento das paredes de domínio pode ser subdividido em uma parte reversível e outra irreversível.

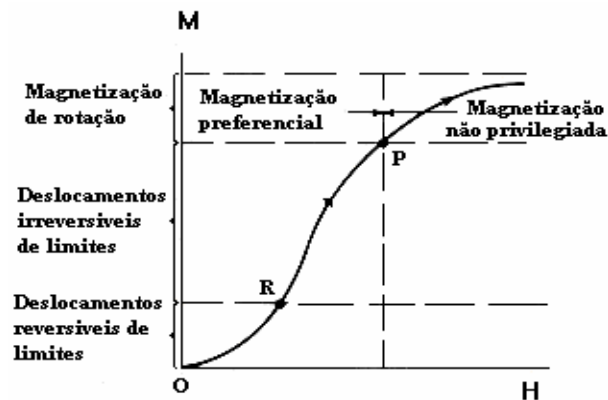


Figura 12 – Curva inicial de magnetização em escala ampliada.

O processo reversível é o que permite que o material retorne à sua condição original se invertermos o campo e o reduzirmos a zero. Entretanto, uma vez ultrapassado o ponto **R**, isto não é mais possível e este fato explica, em parte, a propriedade da histerese das substâncias ferromagnéticas.

Se, na situação de saturação, o campo se retrair e diminuir de intensidade até o estado novamente nulo ($H=0$), a neutralização da magnetização adquirida pelo material não se observa. Pelo contrário, uma certa indução é mantida, denominada magnetização remanescente (B_r), mesmo sob a total retirada da influência externa. Para que este resíduo de magnetização seja anulado, um campo externo, contrário ao alinhamento adquirido pelo material (campo desmagnetizante), deve ser aplicado. A partir daí, um contínuo aumento no valor do campo externo, implicará no mesmo fenômeno observado anteriormente até a nova saturação, sendo que, agora, o alinhamento dos domínios do material se encontra a 180° em relação ao alinhamento anterior, paralelo ao novo sentido do campo. A força externa a ser aplicada para promover essa rotação dos domínios, gera o denominado campo coercivo, ou simplesmente, coercividade (H_c).

As ferritas moles são caracterizadas por uma grande facilidade de indução, mesmo em pequenos campos, porém, apresentam uma pequena coercividade. Ou seja, ferritas de espinélio e granadas se magnetizam e desmagnetizam facilmente, sendo extremamente sensíveis a campos desmagnetizantes.

Em oposição, os materiais de magnetização permanente, tais como as ferritas hexagonais, mostram maior resistência à magnetização; porém, sua indução magnética é ainda, de certa forma, apreciável. Para a hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), $B_s \sim 6600$ Gauss. Entretanto, a magnetização remanescente é facilmente mantida devido à excepcional força coerciva desses compostos: ~ 3500 Oe para a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Existem trabalhos que relatam força coerciva maior, como em Huang *et al* [2], o qual mediu uma força coerciva de 5540 Oe em partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ com tamanho de partícula variando de 80 a 120 nm.

2.2. Ferritas Hexagonais

No início da década de 50, óxidos magnéticos de estrutura hexagonal foram desenvolvidos, gerando uma reviravolta no mercado mundial de materiais magnéticos. Até aquela época, o setor de materiais magnéticos permanentes (magnetos) era dominado, principalmente, por aços (de carbono, tungstênio e cobalto) num primeiro momento (1880) e por ligas metálicas de ferro e outros metais nobres (1930) na seqüência. Em 1952, WENT divulgou as propriedades magnéticas de ferritas de estrutura cristalina hexagonal denominadas, posteriormente, magnetos cerâmicos. Eram materiais que apresentavam grande coercividade e relativamente alta magnetização remanescente. Apesar de não significarem avanço científico e tecnológico de grande monta e não superarem as propriedades magnéticas das ligas já existentes, esses materiais serviam bem à grande maioria das aplicações práticas exigidas pelas demandas industriais, com uma enorme vantagem: eram sensivelmente mais baratos. Esse baixo preço advém do fácil acesso à matéria-prima, constituída por óxidos de elementos baratos e abundantes e da relativa facilidade de fabricação [5].

Devido às suas características de magnetização permanente, essas ferritas receberam a classificação geral de materiais duros, em oposição às ferritas de estrutura espinélio ou granada que, devido à peculiaridade de possuírem alta permeabilidade e facilidade de magnetização sob influência de campo magnético externo, têm a designação de materiais moles. Essas ferritas duras são compostas por óxido férrico e óxidos de bário, estrôncio ou chumbo, principalmente na proporção $\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ferrita tipo M), embora existam outras estequiometrias, tais como $\text{BaM}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ (tipo W), $\text{Ba}_2\text{M}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (tipo Y) e $\text{Ba}_3\text{M}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ (tipo Z), onde M representa um metal de transição dopante de valência (II) [6]. Dentre todas as ferritas

duras, a Hexaferrita de Bário ($\text{BaO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) é a que apresenta atualmente maior número de aplicações [5].

A primeira aplicação que se supõe para a hexaferrita de bário, devido às características de alta coercividade, é como magneto permanente. Atualmente em qualquer dispositivo eletro-eletrônico que requeira em sua composição um magneto permanente [7], as ferritas hexagonais, em especial a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, encontram aplicação [8].

Ultimamente vem sendo amplamente estudada a utilização da hexaferrita de bário em várias áreas. Utiliza-se este material em dispositivos de gravação magneto-ópticos [9], através de substituições dos íons férricos da sua rede por íons de cobalto e titânio.

É igualmente um material promissor para uso em sistemas de gravação de alta densidade [7-14]. Devido ao fato dos seus cristais terem a forma de um prisma hexagonal alongado sobre o eixo *c*, de uma alta densidade pode ser atingida sobre o substrato de depósito, com o eixo fácil de magnetização direcionado perpendicularmente a ele [7,13, 18].

Na década de 80, finas partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ para gravação magnética despertaram interesse devido às suas vantagens, como alta densidade de gravação e reprodução, resistência à oxidação e corrosão e alta velocidade de produção utilizando facilidades de recobrimento [7, 19]. Verificou-se que finas partículas de $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ preparadas pelo método de cristalização vítrea, mostram um excelente desempenho de gravação e reprodução como gravação magnética perpendicular [7].

A magnetização dos cristais de hexaferrita de bário na direção vertical faz com que eles sejam extremamente adaptados para aplicações em gravação de alta densidade e em dispositivos de microonda [18, 20].

A $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, junto com outras ferritas duras, representa parte significativa do mercado de magnetos permanentes. Apesar da existência e competição promovida por algumas ligas metálicas de excelentes propriedades, tais como NdFeB, AlNiCo e outros magnetos de terras-raras, as hexaferritas continuam a ser utilizadas em grande escala.

Os aspectos eletromagnéticos de produção de um material absorvedor de radiação eletromagnética são focalizados, principalmente, sobre a sua síntese, com o arranjo dos materiais dielétrico e magnético que proporcionam um dado perfil de impedância de onda para uma determinada onda eletromagnética incidente, desta forma, as ferritas apresentam características especiais que as habilitam como escolha preferencial para este tipo de aplicação, pois apresentam excelente combinação entre

as propriedades magnéticas e dielétricas reunidas em um mesmo material, sendo que suas propriedades podem ser ajustadas pela adição de íons metálicos divalentes e/ou trivalentes ou por modificação no processamento. A elevada resistividade elétrica permite que um maior volume da ferrita seja utilizada no processo de absorção. As ferritas são absorvedores de radiações eletromagnéticas e microonda por natureza e apresentam a versatilidade de poderem ser confeccionadas em geometrias diferentes, ou utilizadas na forma de ferritas policristalinas (corpo sinterizado), ou compósitos de ferrita (adição da ferrita em pó em uma matriz polimérica ou na forma dispersa num solvente como tinta).

Experimentalmente, verificou-se que a utilização de pós de ferrita dispersos em matriz polimérica, permitia construir absorvedores para toda a faixa de microondas entre 1 – 12 GHz. Porém, a ferrita em pó apresenta permeabilidade menor que a ferrita policristalina [21].

Infelizmente, para absorção na faixa de microondas nas proximidades da banda X (8 - 12 GHz), principalmente nas freqüências de operação de radares especiais para aquisição de alvos (6 – 12 GHz) e na de comunicação por satélites (9 – 12 GHz), existe uma escassez de materiais com valores de permeabilidade maiores que a unidade, importantes na produção de revestimentos finos e de banda larga. Isto tem levado à produção de absorvedores de ferritas com espessuras consideradas não satisfatórias [21].

Na busca por ferritas absorvedoras com maiores valores de permeabilidade, as ferritas macias como as de Níquel-Zinco e as duras como as Hexaferritas de Bário, têm sido revistas [21].

Algumas Hexaferritas de Bário atendem ao requisito de terem valores de permeabilidade maiores que a unidade, porém apresentam absorção em pequena faixa de freqüência dentro da banda-X ou, simplesmente, não apresentam absorção satisfatória. Isto ocorre, parcialmente, porque sua freqüência de ressonância é da ordem de 45 GHz, muito superior a faixa de interesse [21].

A literatura tem mostrado ao longo dos últimos anos que as ferritas macias absorvem mais que as ferritas duras em faixas de freqüências abaixo da banda X; diante deste fato, a hexaferrita de bário dopada com cobalto e titânio é proposta, objetivando aumentar sua absorção para uma faixa de freqüência maior dentro da banda X, ao mesmo tempo que a inserção dos íons dopantes (cobalto e titânio), tendem a amolecer a ferrita dura, objetivando melhorar sua condição de absorvedor para faixas de freqüências abaixo da banda X.

Vários são os elementos dopantes que podem ser introduzidos na hexaferrita de bário pura para amolece-la, mas os elementos titânio e cobalto,

principalmente este último, são os que têm conseguido um melhor desempenho magnético.

2.3. Composição Química da Hexaferrita de Bário

Quimicamente, a hexaferrita de bário simples é um óxido misto composto do óxido de bário (BaO) e óxido férrico (Fe_2O_3), na proporção 1:6 respectivamente, gerando um terceiro composto estável de fórmula $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, com peso molecular de 1111,49 g/mol e densidade de aproximadamente $5,2 \text{ g/cm}^3$ [6]. Sua temperatura de Curie (temperatura acima da qual o material perde suas propriedades magnéticas intrínsecas, passando a atuar como paramagnético) é de aproximadamente $450 \text{ }^\circ\text{C}$ [10], o que faz com que ela possa ser utilizada em regimes de trabalho em temperatura relativamente alta, como em alguns motores elétricos, por exemplo.

2.4. Estrutura Cristalina da Hexaferrita de Bário

Hexaferritas de bário são óxidos de ferro anisotrópicos, que podem apresentar altos valores de permeabilidade magnética. A estrutura cristalina da hexaferrita de bário é formada por um arranjo hexagonal compacto [6, 9, 22-24] de camadas de íons oxigênio (O^{2-}), semelhante ao de um mineral de ocorrência natural denominado magnetoplumbita ($\text{Pb}(\text{Fe},\text{Mn})_{12}\text{O}_{19}$), com um cátion Ba^{2+} ocupando um em cada 20 sítios de ânions oxigênio, enquanto íons Fe^{3+} posicionam-se nos interstícios desta rede de oxigênio (Figura 13).

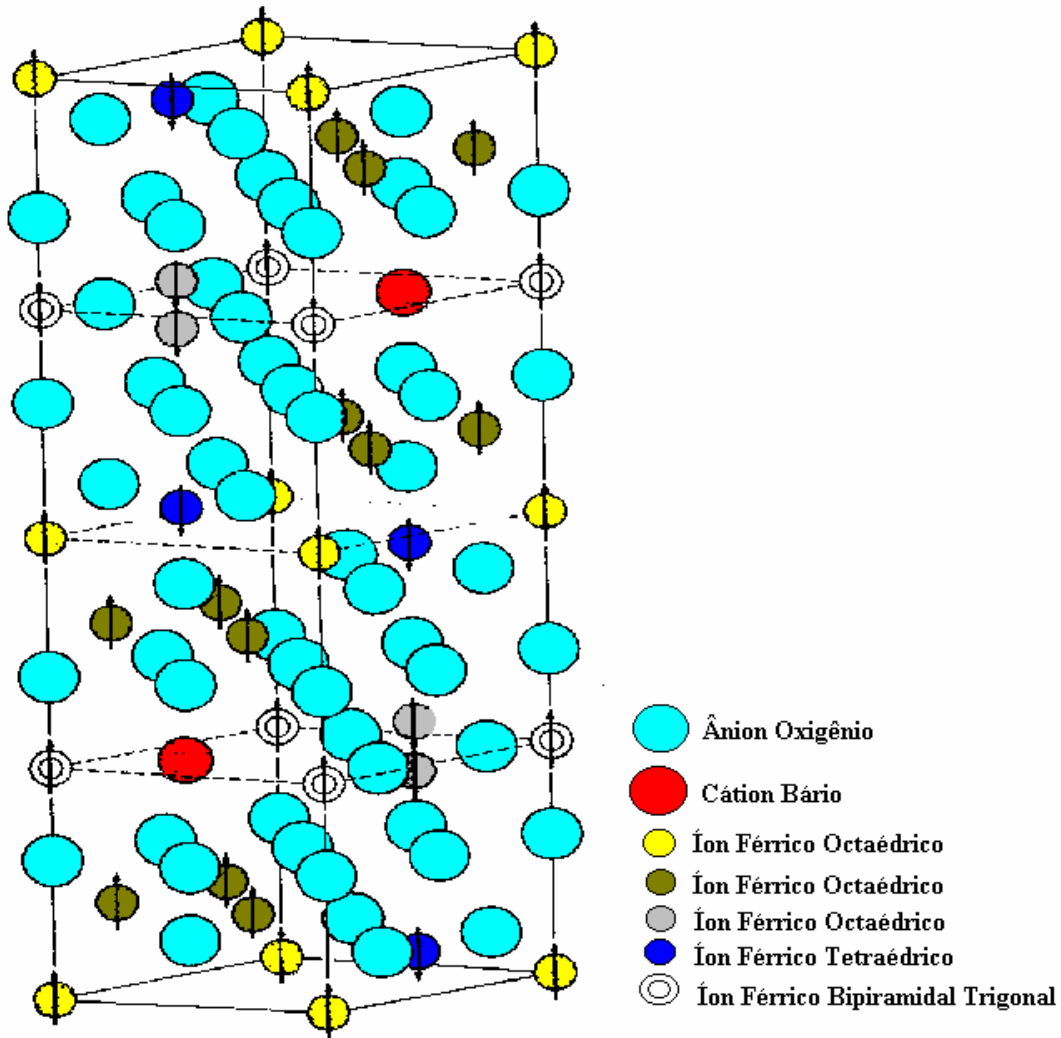


Figura 13: Estrutura cristalina hexagonal da hexaferrita de bário

O eixo principal que atravessa a estrutura verticalmente é denominado eixo hexagonal ou eixo c e mede, aproximadamente, $23,2 \text{ \AA}$ [25]. Um outro eixo, que atravessa o cristal em sua largura, é denominado eixo a e mede, aproximadamente, $5,88 \text{ \AA}$ [24, 25].

Kakizaki *et al* [26] relataram ter encontrado, em partículas acirculares de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti por eles pesquisadas, os seguintes valores: 90 \AA para o eixo longo e 8 \AA para o eixo curto.

A célula unitária, representada na Figura 13, é composta por duas moléculas, que por sua vez, são constituídas por cinco camadas de íons oxigênio (representados por círculos azuis claros). Uma dessas camadas de oxigênio contém somente três ânions O^{2-} , pois o sítio do quarto ânion é ocupado pelo cátion Ba^{2+} (círculos vermelhos). Esta substituição iônica é possível uma vez que os raios iônicos

do bário e oxigênio são próximos, aproximadamente, 1,35 Å e 1,32 Å, respectivamente, o que não gera alterações na ordem cristalina.

As duas moléculas da célula unitária estão arranjadas numa configuração de 180° uma em relação à outra quanto ao eixo *c*.

Os íons férricos (círculos menores apresentando setas representativas de seus momentos magnéticos), no interior da rede hexagonal, podem ocupar sítios tetraédricos (círculos azuis escuros), três diferentes posições distintas em sítios octaédricos (círculos verde, amarelo e cinza) e uma mais complexa, bipiramidal trigonal (apresentam círculos circunscritos a eles), que está situada na camada que contém o íon bário. De acordo com a posição desses íons na rede, o momento magnético de cada um irá assumir uma orientação preferencial, como é indicado pelas setas na Figura 13. Desta forma, essa orientação atômica desempenha um papel importante nas características magnéticas da hexaferrita de bário.

A magnetização dependerá do momento magnético por cátion e do número de íons magnéticos por região [27, 28]. Os efeitos da substituição do ferro por outros íons na anisotropia magnetocristalina devem ser considerados. A diminuição do campo coercivo é um sinal de que a anisotropia diminuiu. De acordo com a teoria de anisotropia do íon simples, é sabido que íons Co^{2+} entram em sítios octaédricos (círculos amarelos) dando uma contribuição negativa para o momento magnético total. Contudo uma considerável quantidade de íons Co^{2+} ocupam posições tetraédricas (círculos azuis escuros), então reduzindo o efeito desses íons. [7, 29]

O momento magnético total, assim como a coercividade, diminuem tanto quanto maior for a quantidade de elementos dopantes. Resultados da difração de neutrons mostraram que tanto nas séries Co-Ti, quanto nas séries Co-Sn, alguns íons Co^{2+} e Sn^{4+} ou Ti^{4+} ocupavam sítios octaédricos ou tetraédricos [29]. Alguns autores, em estudo mais aprofundado a respeito das substituições de íons nos sítios cristalinos, concordam que a série Co^{2+} e Ti^{4+} prefere os sítios octaédricos (círculos cinzas) e os sítios bipiramidais (dois círculos claros) [28], ao passo que a série Co^{2+} e Sn^{4+} prefere os sítios octaédricos (círculos cinzas), os sítios bipiramidais (dois círculos claros) e os sítios octaédricos (círculos amarelos) [7, 26, 27]. No entanto, como a magnetização específica depende da temperatura, pois a substituição de íons é influenciada pela temperatura, tem-se apenas uma idéia geral do que ocorre quanto a substituição dos elementos na rede cristalina, pois cada caso tem suas características peculiares [28]. A origem da diminuição da magnetização de saturação pode se entendida se considerarmos que, com a introdução de íons não magnéticos, algumas interações de troca são suprimidas. [29]

As direções dos spins do Co^{2+} são opostas àsquelas do Fe^{3+} nas subredes octaédrica (círculos cinza) e bipiramidal (dois círculos claros). Elas são invertidas da direção original nas subredes tetraédrica (círculos azuis) e octaédrica (círculos amarelos) quando o valor de $x \geq 0,70$. A análise quantitativa mostrou que os íons Co^{2+} e Ti^{4+} são preferencialmente substituídos nas subredes octaédrica (círculos cinza) e octaédrica (círculos amarelos), respectivamente. Os resultados encontrados mostraram que ambos os íons Fe^{3+} e Co^{2+} , sendo Fe^{3+} na subrede bipiramidal (dois círculos claros) e Co^{2+} nas subredes octaédrica (círculos cinza), tetraédrica (círculos azul escuro) e octaédrica (círculos amarelos) devem ter sofrido forte influencia das interações de troca de outras subredes. [20]

A substituição dos íons férricos pelos íons Co^{2+} e Ti^{4+} é um pensamento bem razoável, já que se observarmos a tabela periódica, perceberemos que os elementos Fe, Co e Ti estão bem próximos, demonstrando com isso que possuem raios atômicos próximos, com isso possibilitando essa substituição.

Autissier *et al* [30] verificaram uma pequena variação no comprimento do eixo c da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti por eles estudada. Os autores explicaram esse fato observando que o comprimento médio dos raios dos íons Ti^{4+} e Co^{2+} é de 0,627 Å, enquanto que para o ferro é de 0,550 Å.

2.5. Hexaferritas Dopadas

2.5.1. Síntese e Propriedades

Os aspectos eletromagnéticos de produção de um material absorvedor de radiação eletromagnética são focalizados, principalmente, sobre a sua síntese, com o arranjo dos materiais dielétrico e magnético que proporcionam um dado perfil de impedância de onda para uma determinada onda eletromagnética incidente.

Desta forma, a evolução da tecnologia de produção desses materiais absorvedores está relacionada diretamente com o estudo dos materiais e exploração de técnicas para obtenção de revestimentos com qualidades de absorção de radiação eletromagnética, para uma faixa cada vez mais ampla do espectro de frequências.

Vários trabalhos científicos têm sido desenvolvidos nas últimas décadas visando a aplicação das ferritas como absorvedores de microondas. Dependendo dos elementos que entram em sua composição e da estequiometria, variadas são as aplicações desse material. Várias técnicas podem ser utilizadas na síntese desse

material, como o método cerâmico convencional, o método do citrato precursor, a cristalização vítrea e uma variedade de métodos químicos como a coprecipitação, a síntese hidrotérmica e a técnica de mistura líquida [31, 32].

Na tentativa de determinação do melhor método de síntese, alguns pesquisadores produzem material sob diferentes rotas de síntese e fazem correlações entre elas. Cabanas *et al* [16] procuraram dar sua contribuição científica para o aprimoramento das hexaferritas investigando amostras de $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($0 < x < 1$), que foram sintetizadas por quatro diferentes métodos de preparação: a técnica de mistura líquida, coprecipitação química, método "pyrosol" e síntese hidrotérmica. Amostras com diferentes tamanhos de partícula e morfologia foram obtidas. As condições ótimas para a obtenção de fase única com o tamanho de partícula menor que $1 \mu\text{m}$ foram investigadas. Como consequência do procedimento sintético e tamanho de partícula, amostras com coercividade variando de 5500 [2, 11, 16] a 255 Oe foram obtidas. Os resultados mostraram que as propriedades magnéticas, principalmente o campo coercivo, são dependentes do tamanho de partícula [32] e da quantidade Co-Ti. Estes fatores podem ser independentemente controlados a fim de se obter uma coercividade específica para um dado tamanho de partícula. Os autores do trabalho perceberam que partículas pequenas (aproximadamente $1 \mu\text{m}$), com estequiometria definida e cristais bem formados são requisitos indispensáveis para que a hexaferrita de bário tenha suas propriedades magnéticas melhoradas, concluindo então que as propriedades magnéticas são fortemente dependentes do método de preparação, por isso, diversas rotas têm sido propostas com a finalidade de se obter amostras com tamanho de partícula menor que $1 \mu\text{m}$. Neste caso, o método sintético contribui para o controle de todos os parâmetros necessários à obtenção de um material com boas propriedades magnéticas.

Cabanãs *et al* [16] mostraram que para os métodos de preparação nos quais a quantidade de substituição é facilmente controlada, tais como a técnica de mistura líquida ou coprecipitação química, a coercividade é também facilmente controlada sem significativa redução na magnetização. Estes autores enfatizaram que a temperatura necessária para se obter hexaferrita de bário dopada com Co-Ti pelo método de síntese hidrotérmica é significativamente mais baixa do que em outros métodos e concluíram que a diminuição na coercividade e na magnetização de saturação é devida ao decréscimo da anisotropia magnética pela introdução de íons cobalto nas posições octaédricas e que a coercividade é influenciada pela forma e tamanho das partículas.

Na escolha não só do melhor método de síntese, como também do seu aprimoramento, Pankov *et al* [14] e Chou *et al* [7] estudaram as propriedades

magnéticas de partículas finas de hexaferrita de bário dopada $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($0 < x < 1$) obtida pelo método de coprecipitação com algumas modificações. Pankov *et al* [14] verificaram que os valores de magnetização específica dos pós diferiam significativamente daqueles outros pós preparados pela técnica de cristalização vítrea, obtendo uma diminuição na coercividade com muito menos Co e Ti do que os teores necessários destes elementos reportados anteriormente. Chou *et al* [7] chegaram a conclusão que a mais importante característica do método de coprecipitação acompanhada de um tratamento térmico de cristalização é a íntima mistura dos átomos, o que viabiliza a nucleação e cristalização a baixas temperaturas. Pode-se obter tamanho médio de partícula pequeno, por volta de $0,1 \mu\text{m}$, com uma distribuição bem estreita.

Objetivando o aprimoramento das propriedades eletromagnéticas das hexaferritas, principalmente no que diz respeito a sua síntese, Paulo *et al* [33] verificaram a influência da forma, tamanho dos aglomerados e densidade da partícula sobre as propriedades extrínsecas e visaram dar continuidade ao estudo do processamento cerâmico das ferritas, com o objetivo de desenvolver controles mais efetivos da sua microestrutura e, em consequência, promover o incremento das suas propriedades eletromagnéticas. A estequiometria foi aplicada para a produção de hexaferrita modificada de fórmula $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,92$), através do método da coprecipitação, o qual tem demonstrado ser um método satisfatório para a produção de ferritas, devido à grande homogeneidade da mistura e tamanho de partícula, como também em relação ao grau de pureza e reatividade. Foi observada a eliminação de poros e o crescimento de grão durante a sinterização. Em consequência, altas temperaturas de sinterização devem ser evitadas. Dentre os fatores que afetam o mecanismo de conformação dos pós estão o controle dos intervalos de temperatura de síntese e as propriedades iniciais dos pós precursores, que muitas vezes são funções das espécies constituintes. Apesar da coprecipitação ter seu sucesso questionado quanto à presença de mais de duas espécies iônicas, não ocorreu nenhum problema no caso do Co e do Ti, pois eles precipitam-se em meio alcalino, assim como o Ba, o que permite alcançar por este método as características necessárias para obter um produto com conformação favorável ao desejado.

O método de cristalização vítrea consegue controlar o tamanho de partícula e a sua morfologia [34, 35]. Com o regime nanocristalino, o método de cristalização vítrea consegue obter pós com tamanho médio de partícula variando de 80 \AA a 300 \AA com uma estreita distribuição de tamanho [35].

Partículas de $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,5$ e $0,85$) foram preparadas pelo método de cristalização vítrea por Kubo *et al* [32], que estudaram os efeitos do

tamanho de partícula nas propriedades magnéticas do material obtido. O decréscimo da magnetização de saturação com a diminuição do tamanho de partícula foi explicado pela existência de uma camada nanométrica na superfície das partículas. A dependência da coercividade em relação ao tamanho das partículas, inferior a 1000 Å, é explicada pela teoria do superparamagnetismo [32, 34], enquanto que a nucleação de multidomínios é indicada como um dos mecanismos possíveis na diminuição na coercividade acima de 2000 Å. O efeito da forma da partícula sobre a coercividade é bem explicada pelo modelo de rotação coerente, considerando a forma anisotrópica. [32]

A magnetização de saturação (M_s), a saturação remanescente (M_{rs}) e a coercividade (H_c) de pós de hexaferrita de bário com substituição por Co-Ti foram medidos por Pfeiffer *et al* [34, 36] em função da temperatura. Estas propriedades e a distribuição do tamanho de partícula foram avaliados após o aquecimento dos pós a uma temperatura entre 300 e 1200 °C. O pó de $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ ($x = 0,76$), preparado por cristalização vítrea, era constituído por partículas mono-domínio antes do início do aquecimento. Houve uma transição gradual das partículas para o comportamento multi-domínio durante o aquecimento.

Higuchi *et al* [10] observaram que à medida que a quantidade dos elementos dopantes aumentava, o tamanho de partícula diminuía, aumentando a área superficial específica. Este fato sugere que a substituição retarda o crescimento de grão dos microcristais de hexaferrita e é favorável ao controle do tamanho de partícula e da força coerciva.

A estrutura e as propriedades de hexaferritas da forma $MFe_{12}O_{19}$ com $M = Ba, Sr$ e Pb preparadas por “mechanical alloying” e tratamento térmico foram estudadas por Ding *et al* [22]. Coercividades de 6 a 7 kOe foram medidas para pós de hexaferrita de Ba e Sr. Os altos valores de coercividade foram associados aos tamanhos de partículas pequenos ($\sim 0,1 \mu m$). Amostras com alta coercividade foram sintetizadas usando prensagem à quente. Amostras prensadas à quente apresentaram anisotropia magnética, com direção de fácil magnetização paralela à direção de prensagem.

Sínteses de hexaferrita de bário usando $BaCO_3$ e Fe_2O_3 são também relatadas [22,23], uma vez que a obtenção do óxido de bário é bastante difícil, enquanto que o carbonato de bário é muito estável, a tal ponto que a sua decomposição requer temperaturas extremamente elevadas. Peres *et al* [37] relatam que a temperatura da decomposição do $BaCO_3$, depende da fugacidade do CO_2 na atmosfera do reator. Em seus cálculos, Peres *et al* [37] apuraram que a temperatura de decomposição do carbonato de bário pode variar de 840 a 1510 °C, para valores

crescentes da fugacidade do CO₂. Sínteses de hexaferrita de bário em moínho de bolas, utilizando BaO₂ e Fe₂O₃, demonstraram que os produtos sinterizados apresentaram força coerciva superior a da rota dos carbonatos e que a adição de La₂O₃ como refinador de grão, melhora as propriedades magnéticas pelo refino da microestrutura [38].

Além da preocupação com a otimização das propriedades eletromagnéticas da hexaferrita dopada com Co-Ti, o fato da produção do referido material ser rentável economicamente, não deve ser deixado de lado e assim, Higuchi *et al* [10] estudaram nanocristais de hexaferrita de bário dopada preparados pelo método de fluxo modificado usando KCl e concluíram que os custos de produção de hexaferrita de bário preparada por esse método pode ser mais baixo do que de outros métodos, excetuando o método cerâmico convencional de reação no estado sólido que, entretanto, não é adequado para a obtenção de cristais muito finos.

É bem sabido que a atenuação das altas coercividades nas hexaferritas requer tamanhos de partícula significativamente menores que 1 μm. Partículas finas de hexaferrita preparadas por diversos métodos, incluindo cristalização vítrea e coprecipitação têm mostrado altos valores de coercividade. Ferritas de bário preparadas por “mechanical alloying” também apresentam alta coercividade, isto é, altos valores do produto de energia máximo, (BH)_{máx}. A sinterização convencional não é adequada para partículas ultrafinas com alta coercividade, devido à dificuldade de alinhamento magnético e a sinterização a alta temperatura sempre conduzir a uma redução na coercividade resultante do crescimento da partícula. [22]

A mistura de óxidos tem demonstrado ser um método satisfatório para a produção de ferritas, entre os processos cerâmicos habituais. A nível industrial, o método mais utilizado é o de síntese no estado sólido (mistura de óxidos). Neste processo, a matéria prima é constituída de óxidos precursores (BaO e Fe₂O₃), misturados na proporção requerida e moídos para se obter uma menor faixa granulométrica e ativar energeticamente os sólidos que reagirão em altas temperaturas (> 1000 °C) [39, 40].

O método da mistura de óxidos exige menor controle dos parâmetros de processamento, sendo em consequência, de mais baixo custo dentre todos os métodos existentes. Esse método é aquele que possibilita a produção de grande quantidade de produto.

Nos últimos anos, a indústria tem voltado suas rotas de produção de ferritas para a mistura de pós. Sabendo-se deste fato e sendo o objetivo deste trabalho produzir um material que tenha aplicabilidade em larga escala industrial, optou-se pela utilização do óxido de ferro proveniente do licor da decapagem de

chapas de aço da unidade de recuperação de ácido da Cia Siderúrgica Nacional (CSN), seguido de mistura de pós, tentando-se não só obter o material pela rota proposta, mas também procurando otimizar o método.

2.6. O Papel da Moagem na Produção de Hexaferritas

Todas as propriedades dos materiais são governadas por uma ocasional combinação complexa de propriedades intrínsecas e extrínsecas. Uma propriedade intrínseca, como a magnetização de saturação, é governada pela composição do material, enquanto que uma propriedade extrínseca, como a coercividade magnética, é em grande parte, determinada pela microestrutura a qual é fortemente influenciada pelos procedimentos de processamento [41]. A granulometria do pó cerâmico deve atender aos requisitos específicos de cada aplicação, isto é, tamanho nanométrico para aplicação como pigmento e tamanho submicrométrico para aplicação como um compactado [42].

As técnicas comerciais de moagem são utilizadas na tecnologia dos materiais magnéticos para reduzir o tamanho de partícula de multidomínio para mono domínio. Este processo geralmente produz misturas que não são homogêneas em escala micrométrica. A técnica de moagem a seco introduz elevadas tensões na rede cristalina do material. Por outro lado, os processos de moagem a úmido produzem uma mais rápida diminuição do tamanho de partícula com uma distribuição estreita e reduz as tensões na rede cristalina do material. Moagens convencionais a seco ou a úmido, de pós de ferrita de bário, sem a utilização de surfactantes, causam poucas mudanças inesperadas nas propriedades físicas do material, embora leves mudanças nas propriedades magnéticas dos pós moídos a úmido tenham sido relatadas. Essas mudanças podem ser atribuídas a alterações morfológicas dos cristais. Campbell *et al* [42] relataram o uso de moagem convencional a úmido em aplicações industriais de pós de hexaferrita de bário com a utilização de um agente dispersante nos estágios finais do processamento. As mudanças magnéticas e estruturais causadas pela moagem assistida por um surfactante, podem vir a complicar a possibilidade da ativação mecânica e química superficial e as eventuais reações químicas entre os componentes moídos [42]. A adição de surfactantes, por outro lado, aumenta a eficiência da moagem a úmido, mostrando uma notável influência na morfologia da partícula e melhoria nas reações de estado sólido [43].

Kaczmarek *et al* [44] observaram um aumento da coercividade intrínseca dos pós de ferrita de bário depois de um tempo relativamente pequeno (20 – 50 h) de moagem a seco ou a úmido. Esse comportamento já seria esperado, uma vez que a moagem tende a reduzir o tamanho de partícula de multidomínio para mono domínio ($\approx 1 \mu\text{m}$). Uma moagem mais prolongada, tende a diminuir a coercividade e a magnetização de saturação, o que é explicado pela introdução de defeitos e a geração de frações de tamanho superparamagnético ou a existência de uma segunda fase com menor magnetização de saturação e uma temperatura de Curie mais baixa do que àquela do material mais grosseiro. Recentemente, fatores microestruturais têm sido apontados como determinantes das propriedades do material, mediante geração de um estado nanoestruturado, com uma fração volumétrica de cada partícula tendo uma desordem natural. As implicações magnéticas deste efeito incluem uma diminuição da saturação magnética, com um aumento na fração de bloqueios cristalinos de curto alcance volumétrico com uma efetiva camada superficial não magnética (predominantemente nas superfícies de direção do eixo c). A dependência do comportamento magnético em relação à temperatura foi atribuída a íons magnéticos (interações de troca magnética tipo ferrimagnético) na camada superficial do nanocristal.

Existem algumas mudanças da saturação magnética e coercividade na moagem a úmido dos pós de ferrita de bário que podem ser atribuídas à existência de finos, partículas superparamagnéticas no pó moído, mas nenhuma modificação na estrutura foi observada [43]. O objetivo da moagem do trabalho de Kaczmarek *et al* [43] foi o controle da coercividade magnética dos pós com a mínima influência na saturação magnética.

Teng *et al* [45] comentam em seu estudo de ferritas de estrôncio, que é necessária a redução do tamanho de grão da ferrita abaixo de $1 \mu\text{m}$ para se ter uma coercividade satisfatória, além de um alto grau de densificação e orientação para se obter uma indução residual alta. Entretanto, é difícil orientar partículas de ferrita de estrôncio com tamanho de partícula submicrométrico em um campo magnético no estágio de prensagem devido à adesão das partículas. Tratamentos com dispersantes e a redução da força coerciva das partículas da ferrita são métodos muito efetivos para prevenir esta adesão. Teng *et al* [45] conseguiram obter uma amostra pré-sinterizada com distribuição de tamanho de grão uniforme e coercividade baixa, correlacionando o grau de pureza e o estado de agregação dos materiais de partida com a força coerciva intrínseca e a microestrutura. Os resultados confirmaram que em comparação à moagem a úmido, um longo tempo de moagem a seco promove o desenvolvimento da deformação do cristal e reduz efetivamente a força coerciva dos pós. Os autores

relatam que uma notável melhoria de suas propriedades magnéticas é obtida pelo aumento do tempo de moagem a seco, a fim de controlar o tamanho de partícula médio abaixo de 1,8 μm e acima de 0,75 μm na moagem a úmido, usando uma quantidade ideal de dispersante.

Os principais fatores que afetam o desempenho magnético da ferrita de estrôncio incluem a pureza da fase magnética, alinhamento de grão durante a prensagem a úmido em presença de um campo magnético e a densificação das peças sinterizadas [45]. Magnetização de saturação específica (σ_s) e grau de alinhamento do grão destacam-se entre os muitos fatores que afetam a indução residual (B_r). A seleção de materiais de partida com alta pureza é a chave para elevar (σ_s), enquanto que o aumento do grau de alinhamento do grão é determinado pelo modo como o grão é arrumado durante a prensagem a úmido em um campo magnético, o que é afetado pela condição física da “lama”. Neste caso, a coesão da “lama” pode ser reduzida através da diminuição da coercividade intrínseca do pó de ferrita e pela adição de dispersante.

3. MATERIAIS

A etapa de moagem quimicamente assistida do óxido de ferro em presença de ferro metálico foi realizada em condições alcalinas, visando promover principalmente a remoção da sílica. Os seguintes reagentes e equipamentos foram utilizados:

- a) Óxido férrico , 99,36% Fe_2O_3 , proveniente da CSN;
- b) Ferro metálico PA, 99,5%, proveniente da MERCK;
- c) NaOH , proveniente da Vetec Química Fina;
- d) Hexa metil fosfato de sódio (calgon);
- e) Água bi-destilada;
- f) Moínho de bolas;
- g) Bolas de aço de diversos tamanhos (10, 20 e 30 mm de diâmetro);
- h) Balança modelo Helmac Hm 1000;
- i) Bandejas de aço inoxidável;
- j) Estufa;
- k) Câmara seca e,
- l) Bala de nitrogênio comercial.

A obtenção da mistura precursora do pó de hexaferrita de bário dopada, necessitou do uso dos seguintes reagentes e equipamentos:

- a) Óxido férrico , 99,36% Fe_2O_3 , proveniente da CSN;

- b) Hidróxido de bário, 98% $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, proveniente da Vetec Química Fina;
- c) Óxido de titânio , 99% TiO_2 , proveniente da Vetec Química Fina;
- d) Nitrato de cobalto, 98% $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, proveniente da Vetec Química Fina;
- e) Moínho planetário modelo PM-4 da Retsch;
- f) Recipientes de aço inoxidável revestidos internamente com carbeto de tungstênio;
- g) Corpos moedores de aço;
- h) Balança modelo Helmac Hm 1000;
- i) Bandejas de aço inoxidável;
- j) Câmara seca e,
- m) Bala de nitrogênio.

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

- a) Forno de Microondas;
- b) Bala de nitrogênio;
- c) Barças de porcelana;
- d) Hidróxido de Potássio , 85% KOH , proveniente da Quimibrás Indústrias Químicas (Reagen);
- e) Sílicagel, proveniente da Rio Lab Produtos e Equipamentos para Laboratórios;
- f) Compressor de ar da marca Schulz;

g) Lavador de gases e,

h) Forno carbolite para temperaturas até 1450 °C.

Nas subsequentes etapas de processamento do pó para obtenção de pastilhas (prensagem e sinterização), foram requeridos os seguintes materiais e equipamentos:

a) Prensa modelo, Carver Model "C" 24 – ton;

b) Matrizes de aço, ferramentas utilizadas na compactação uniaxial;

c) Barças de porcelana e

d) Forno carbolite para temperaturas até 1450 °C.

4. MÉTODOS

4.1. Análise Termodinâmica

A análise termodinâmica é uma preciosa ferramenta para determinar previamente à realização de qualquer trabalho experimental, isto é, a viabilidade ou não de reações entre os considerados reagentes para dar os desejados produtos. No presente estudo, a análise termodinâmica foi empregada para propósitos de determinar as condições de potencial de oxigênio e atividades das espécies na solução aquosa (incluindo H^+ e OH^-), numa dada temperatura que viabilizasse:

- a) A moagem quimicamente assistida em atmosfera inerte do óxido de ferro, viabilizando a eliminação da sílica por lixiviação seletiva;
- b) A mistura dos pós componentes (inclusive óxido de ferro) por moagem quimicamente assistida em condições alcalinas, inviabilizando a dissolução do CoO (ou $CoCO_3$), mantendo insolúvel o óxido férrico.

A análise termodinâmica relativa ao propósito (a), cujos resultados foram expostos no 59º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, encontra-se parcialmente desenvolvida no APÊNDICE I e mostrou que o caminho mais eficiente para a liberação da sílica a partir de óxido de ferro da unidade de recuperação de ácido - URA da CSN, durante uma moagem alcalina em solução de NaOH de pH = 14, é efetuar esta moagem em moinho de aço com barras de aço (macias e consumíveis), em atmosfera de nitrogênio, de modo que o ferro metálico consumido (a partir das referidas barras) possa abaixar o potencial de oxigênio do sistema reacional até níveis correspondentes a $Eh = 0,5 - 0,00591 \text{ pH a } 25^\circ\text{C}$ (ou a $Eh = 0,5 - 0,07008 \text{ pH a } 80^\circ\text{C}$). A seguir, deve-se retirar as barras de aço do moinho e agitar a solução com corrente de ar, cuja finalidade é a de oxidar os íons ferrosos a férricos e precipitá-los na forma de hidróxido férrico, enquanto a sílica permanece dissolvida na solução.

A análise termodinâmica referente ao item (b) está apresentada nos APÊNDICES II e III.

A partir da análise constante do Apêndice II pôde-se concluir que:

1º) Para efetuar a mistura de Fe_2O_3 , TiO_2 , $Ba(OH)_2$ e CoO (ou $CoCO_3$), sob moagem a 25°C , é preciso rebaixar o potencial de oxigênio do ambiente de

mistura/moagem até $Eh = 0,3 - 0,0591653$ pH, em atmosfera isenta de CO_2 a fim de conservar o cobalto em seu estado divalente;

2°) É preciso efetuar a eliminação da água em atmosfera inerte (de N_2 ultra-puro) para manter o cobalto divalente e evitar a carbonatação do bário.

A partir da análise constante do Apêndice III pôde-se concluir que:

1°) Para efetuar a mistura de Fe_2O_3 , $BaTiO_3$, $Ba(OH)_2$ e $CoFe_2O_4$, sob moagem a $25\text{ }^\circ\text{C}$, é preciso rebaixar o potencial de oxigênio do ambiente de mistura/moagem até $Eh = 0,7955 - 0,0591653$ pH, em atmosfera isenta de CO_2 , a fim de conservar o cobalto em seu estado divalente;

2°) É preciso efetuar a eliminação da água em atmosfera inerte (de N_2 ultra-puro) para manter o cobalto divalente e evitar a carbonatação do bário.

4.2. Técnicas de Caracterização

O exame da literatura sobre a síntese da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti mostrou que é fundamental o controle das características microestruturais dos produtos por causa da correlação entre elas e as propriedades magnéticas e dielétricas. Neste trabalho, todos os procedimentos, desde a síntese do pó até a obtenção das peças finais, foram sucedidos pelo emprego apropriado das técnicas de caracterização descritas a seguir.

A) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises morfológicas dos pós, tanto os de partida quanto os calcinados, e a microestrutura das peças cerâmicas sinterizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio Zeiss, modelo DSM 940A, operando com uma tensão de 20 a 25 kV para acelerar os elétrons e com poder de resolução correspondente a ampliações de até 20000 vezes. A finalidade desta técnica foi permitir a correlação entre os parâmetros microscópicos observados as propriedades do material obtidas através de outras técnicas.

B) ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectrometria de absorção atômica com chama oferece meios rápidos para a determinação dos elementos inorgânicos presentes na amostra a ser analisada. Foi utilizado o equipamento pertencente a Coordenação de Análises Mineraiis - COAM do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), o qual avaliou a presença quantitativa do elemento Si.

C) DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Esta caracterização teve por finalidade determinar a distribuição granulométrica do material, a qual é de grande importância para saber como o material encontra-se distribuído segundo faixas de tamanhos. A análise granulométrica é de grande importância após várias etapas do processo de síntese, pois mostra de forma rápida e fácil se o resultado esperado foi alcançado ou não. A análise granulométrica pode ser realizada sob as formas mecânica ou eletrônica.

A análise granulométrica mecânica foi feita empilhando-se peneiras de diferentes aberturas, colocando-se um material de partida previamente pesado e pesando-se a quantidade de material retido em cada uma das peneiras após um tempo determinado de peneiramento. De posse dos dados coletados é traçado o gráfico % de material passante x diâmetro da partícula.

A análise granulométrica eletrônica é realizada colocando-se o material a ser analisado em um recipiente contendo água destilada. O recipiente é então colocado no equipamento de análise, o qual introduz uma aleta de agitação e um sugador no recipiente que contém o material a ser analisado. O material é então sugado para dentro do equipamento de análise e passa por lentes. Os valores dos tamanhos das partículas são enviados para um microcomputador acoplado ao equipamento de análise. Os dados recebidos são transformados em gráfico % de material passante x diâmetro da partícula. As análises foram realizadas utilizando-se o equipamento Malvern UK pertencente ao laboratório de Sistemas Particulados do Instituto de Química da UFRJ. Este equipamento consegue medir o diâmetro de partículas na faixa de 100 a 500 nm.

D) ANÁLISE ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Esta análise foi feita utilizando um equipamento Philips PW 2400 do Instituto de Geociências da UFRJ e foi usada para confirmar a proporção dos elementos constituintes da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti sintetizada e avaliar um possível efeito dessa composição nas suas propriedades finais.

Através da revisão bibliográfica, pôde-se perceber que elementos contaminantes interferem nas propriedades magnéticas da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti, assim sendo, é de extrema importância que esses elementos sejam identificados e quantificados.

A requerida quantidade de pó a ser analisado é prensada (com ajuda de um aglomerante polimérico) e transformada numa fina pastilha que, ao ser inserida no aparelho, sofre a ação de Raios-X. A amostra excitada emite radiações de diversas intensidades que são detectadas e comparadas com padrões existentes, fornecendo os valores das concentrações dos elementos presentes na amostra.

E) DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A identificação de fases cristalinas presentes no material é uma caracterização essencial. Foram utilizados os difratômetros Zeiss HGz 4/C com gerador Seifert modelo ID3000 do CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CNPq e o modelo D5000 fabricado pela Siemens e pertencente a PUC – Pontifícia Universidade Católica. A quantidade requerida de pó pulverizado foi depositada sobre uma fina lâmina de vidro com o auxílio de um polímero adesivo (bálsamo ou cola) e inserido no equipamento. Um feixe de Raios-X incidiu, então, sobre a amostra ao longo de uma ampla faixa angular (20° a 90°), gerando picos característicos das distâncias interplanares dos materiais cristalinos.

F) DENSIMETRIA

A medida da densidade do material de partida, ainda não reagido, é importante pois auxilia em alguns cálculos matemáticos, como por exemplo, na obtenção da área superficial do material, a qual é de extrema importância, pois quanto maior for a área superficial maior será a sua reatividade.

Já a densidade das peças, auxilia no entendimento das propriedades finais desse material, uma vez que, de um modo geral, peças bem densificadas apresentam melhores propriedades magnéticas e conseqüentemente pode-se vir a obter um melhor absorvedor de microondas.

A densidade das peças de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti é medida através do princípio de Arquimedes (deslocamento de Mercúrio), fazendo-se uso de um picnômetro e uma balança analítica de precisão, ambos pertencentes ao grupo de materiais do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM-RJ).

G) HISTERESIMETRIA MAGNÉTICA

Dependendo da forma como o material a ser analisado se encontra, esta técnica pode ser desempenhada por um histeresímetro ou por um magnetômetro, que pode ser de amostra vibrante ou de extração. O histeresímetro obtém resultados do material nas formas de disco e os magnetômetros obtém resultados do material na forma de pó. Portanto, esta técnica permite a análise do comportamento magnético do pó calcinado ou de peças sinterizadas, através de curvas de histerese do material.

A técnica de histeresimetria magnética, para o caso da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti, traduz grande parte do resultado de um trabalho, pois mostra de forma clara se as propriedades magnéticas alcançadas foram satisfatórias ou não.

Quando a análise é feita através do histeresímetro, com amostras na forma de discos, as mesmas são colocadas em um analisador que contém um enrolamento interno e este arranjo é alojado entre os pólos de um eletroímã, que fornece valores de campo magnético. A resposta do material frente a esses campos magnéticos é coletada pelo analisador e decodificada pelo programa computacional do equipamento, ilustrada através da elaboração dos laços de histerese para aquelas condições. Todas as análises são feitas na freqüência da rede elétrica local (~60 Hz) e o equipamento utilizado foi o histeresímetro WALKER SCIENTIFIC INC, pertencente ao laboratório de DRX/PEMM/UFRJ.

Quando a análise é feita por um magnetômetro de amostra vibrante, o material a ser analisado na forma de pó é enrolado com fita teflon, pesado, sendo então fixado em haste do magnetômetro para análise, a qual é realizada aplicando-se um campo em direção transversal à direção de vibração, campo este que chega a 1 Tesla (10000 Oe). O equipamento utilizado foi o magnetômetro de amostra vibrante VSM PAR modelo 155, pertencente ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF),

o qual é composto por duas unidades, sendo uma de vibração e outra de controle com conexão para um microcomputador.

Quando a análise é feita por um magnetômetro de extração, o material a ser analisado na forma de pó é pesado e fixado no interior do porta amostras para análise, a qual é realizada deslocando-se o material magnético através das bobinas de detecção e o fluxo induzido é integrado. A configuração das bobinas de detecção usada no equipamento é a de simetria axial com duas bobinas enroladas em série e em oposição com o objetivo de cancelar contribuições externas. As análises foram realizadas no equipamento PHYSICAL PROPERTY MEASUREMENT SYSTEM (PPMS) – Quantum Design System do Instituto de Física da UFRJ utilizando hélio. O equipamento permite um resfriamento de até 1,9 K e alcança campos de até 9 T.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A produção de hexaferrita de bário dopada com cobalto e titânio foi realizada através da rota convencional (Figura 14). A rota convencional é a do método clássico de mistura de pós, onde as matérias primas são misturadas num moínho (no presente caso, um moínho de bolas convencional) seguido de calcinação, conformação e sinterização da pastilha cerâmica.

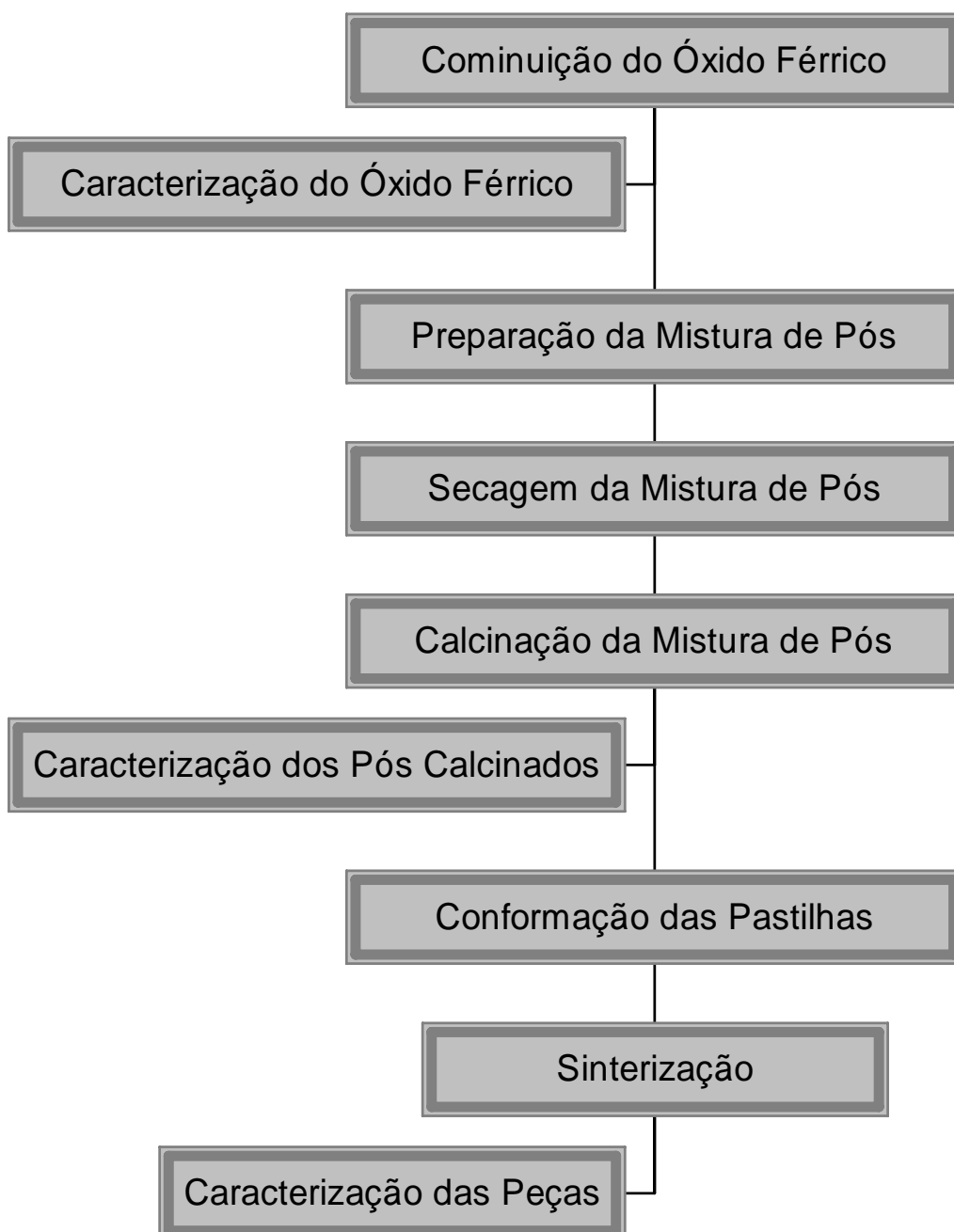


Figura 14: Rota convencional de síntese do material

5.1. Cominuição do Óxido Férrico

A cominuição do óxido férrico é necessária sempre que a matéria-prima apresentar granulometria maior do que a especificada (1 μm para absorção de microondas, como no caso do óxido de ferro da CSN) e implica em contaminação do produto pelo desgaste tanto do meio quanto dos corpos moedores, requerendo especial cuidado para minimizar esta e outras fontes de contaminação.

A cominuição do óxido férrico foi executada segundo o que foi determinado no estudo de moagem previamente realizado e que se encontra no apêndice I.

Uma amostra com aproximadamente 5 kg foi retirada do material enviado pela CSN e utilizada durante todo o processo para que não ocorressem problemas de amostragem.

Do lote de 5 kg foi coletada uma porção de material com 634,5 g para a etapa de moagem, a qual foi realizada no moinho de bolas, utilizando solução de NaOH (pH 14), conforme análise termodinâmica prévia e sob as seguintes condições de moagem:

- Volume do jarro: 5000 ml
- Número de jarros: 1
- Tamanho dos corpos moedores: 15 esferas de 30 mm, 40 de 20 mm e 10 de 10 mm
- Material dos corpos moedores: aço
- Grau de enchimento dos jarros: 30%
- Percentagem de sólidos na polpa: 15% (em volume)
- Preenchimento de vazios: 150%
- Velocidade de rotação do moinho: 78 rpm
- Tempo de moagem: 48 h.

Às condições de moagem acima corresponderam os seguintes outros dados:

- Volume aparente dos corpos moedores: 1500 ml
- Porosidade da carga: 40% (assumindo-se esferas com fator de empacotamento CFC)
- Volume de vazios: 600 ml
- Volume de polpa (para 150% de preenchimento): 900 ml (reagentes + solução NaOH)

- Volume de reagentes: 135 ml
- Massa de reagentes: 634,5 g
- Volume de solução de NaOH: 765 ml

Esta moagem fez a utilização de atmosfera inerte de nitrogênio e ferro metálico P.A. com tamanho de partícula inferior a 10 μm e correspondendo a aproximadamente 10% do total de massa dos reagentes.

5.2. Caracterização do Óxido Férrico

Do lote inicial com 5 kg foi amostrada uma pequena quantidade de material para a determinação de sua densidade utilizando-se a picnometria.

Análises químicas por fluorescência de raios-X foram realizadas em amostras de óxido de ferro coletadas em duas etapas distintas do processo de síntese do material: antes e após a etapa de moagem. Para cada análise química foram recolhidas aproximadamente 5 g de material. Como o material inicial oriundo da indústria se apresentava muito grosseiro, foi realizada uma cominuição em grau mecânico, previamente à análise química.

Inúmeras análises para a determinação do tamanho de partícula do óxido de ferro foram realizadas durante o estudo de moagem previamente realizado, até que o tamanho de partícula recomendado pela literatura fosse atingido. As análises foram realizadas no equipamento Malvern UK com a ajuda do dispersante hexa metil fosfato de sódio e de ultrassom presente no próprio equipamento. Paralelamente as análises de tamanho de partícula, foram realizadas análises por difração de raios-X nas amostras.

Para avaliar o teor de sílica no óxido de ferro e se sua eliminação foi efetiva, a solução de moagem foi devidamente separada e enviada para análise por absorção atômica. A separação sólido/líquido foi realizada sem o apoio de uma centrífuga, a qual serviria apenas para agilizar o processo, uma vez que até o material mais fino precipitou em menos de 60 min. Após esse procedimento, a parte sólida da polpa de moagem foi exaustivamente lavada com água bi-destilada para a total eliminação da solução de moagem.

5.3. Preparação da Mistura de Pós

Antes da etapa de mistura de todos os reagentes, foram realizadas análises de distribuição granulométrica e por fluorescência de raios-X do óxido de titânio, assim como do hidróxido de bário.

Uma etapa de mistura dos reagentes magnetita, óxido de titânio, nitrato de cobalto e hidróxido de bário foi realizada no moinho planetário, com jarros de aço, para propiciar uma melhor homogeneização de todos os reagentes. As condições experimentais desta mistura foram:

- Volume do jarro: 500 ml
- Número de jarros: 2 diametralmente opostos
- Tamanho dos corpos moedores: 5 esferas de 20 mm
- Material dos corpos moedores: aço
- Grau de enchimento dos jarros (corpos moedores): 20%
- Percentagem de sólidos na polpa: 5% (em volume)
- Preenchimento de vazios: 500%
- Velocidade de rotação do moinho: 250 rpm
- Tempo de mistura: 30 min.

Às condições de mistura acima corresponderam os seguintes outros dados:

- Volume aparente dos corpos moedores: 100 ml
- Porosidade da carga: 40% (assumindo-se esferas com fator de empacotamento CFC)
- Volume de vazios: 40 ml
- Volume de polpa (para 500% de preenchimento): 200 ml (reagentes + água)
- Volume de reagentes: 10 ml
- Massa de reagentes: 50 g
- Volume de água destilada: 190 ml

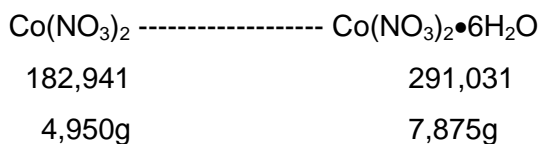
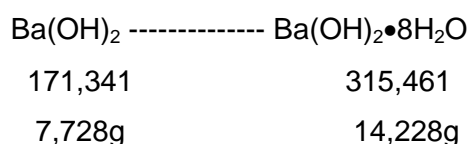
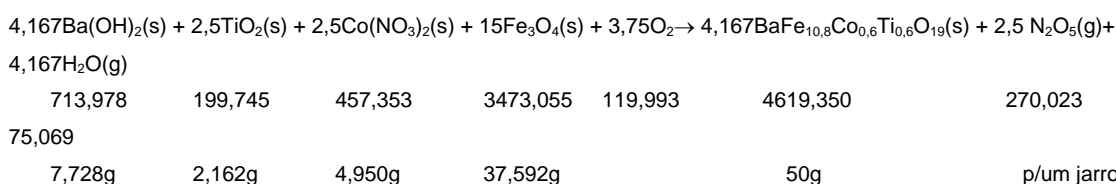
A mistura foi realizada em atmosfera de nitrogênio e para que essa atmosfera pudesse ser conseguida dentro dos jarros de mistura, uma câmara seca foi projetada e utilizada nas etapas de introdução dos reagentes nos jarros e retirada da polpa de moagem dos mesmos.

Todos os reagentes foram pesados em balança modelo Helmac Hm 1000, obtendo-se quantidades estequiométricas de reagentes de acordo com as

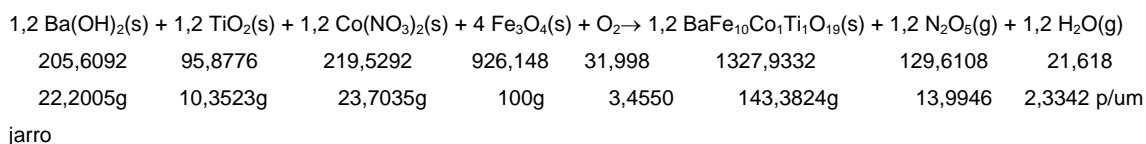
reações abaixo e suficientes para o enchimento dos jarros onde os mesmos foram misturados.

As experiências preliminares desta etapa de mistura indicaram a necessidade de rigoroso controle operacional para evitar ou minimizar as possíveis perdas de reagentes durante o seu manuseio, o que afetaria a estequiometria da hexaferrita de bário dopada com cobalto e titânio. Diante deste fato e da necessidade de avaliação da influência da quantidade dos elementos dopantes nas propriedades finais da hexaferrita, decidiu-se pela síntese da mesma com três composições diferentes $BaO \cdot xTiO_2 \cdot xCoO \cdot (6-x)Fe_2O_3$, isto é, $x = 0,6$, $x = 1,0$ e $x = 1,3$, sendo denominadas de reações 1, 2 e 3 respectivamente. A escolha das composições anteriores, deveu-se ao fato de vários trabalhos anteriores [20, 31, 32, 34, 46, 47, 48] utilizarem-se das estequiometrias propostas e terem atingido sucesso em seus experimentos.

Reação 1 para $x = 0,6$



Reação 2 para $x = 1,0$



Ba(OH) ₂ -----	Ba(OH) ₂ •8H ₂ O
171,341	315,461
22,2005g	40,8740g

Co(NO ₃) ₂ -----	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O
182,941	291,031
23,7035g	37,7086g

Reação 3 para x = 1,3

1,538 Ba(OH) ₂ (s) + 2 TiO ₂ (s) + 2 Co(NO ₃) ₂ (s) + 4,923 Fe ₃ O ₄ (s) + O ₂ → 1,538 BaFe _{9,4} Co _{1,3} Ti _{1,3} O ₁₉ (s) + 2 N ₂ O ₅ (g) +							
1,538 H ₂ O(g)							
263,5225	159,796	365,882	1139,8567	31,998	1699,7249	216,018	
27,7071							
23,1189g	14,0190g	32,0989g	100g	2,8072	149,1174	18,951	
2,4308	p/um jarro						

Ba(OH) ₂ -----	Ba(OH) ₂ •8H ₂ O
171,341	315,461
23,1189g	42,5649g

Co(NO ₃) ₂ -----	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O
182,941	291,031
32,0989g	51,0644g

5.4. Secagem da Mistura de Pós

Na tentativa da produção de pós finos, sem a formação de aglomerados, foi realizado um projeto/estudo denominado de secagem sub-crítica e que encontra-se detalhado no apêndice IV. Como a secagem sub-crítica não operou conforme esperado, foi realizada uma alternativa de secagem descrita a seguir.

Após a etapa de mistura em moinho de bolas planetário, o material de cada um dos jarros foi separadamente coletado e seco em forno de microondas, fazendo-se uso de atmosfera inerte de nitrogênio.

5.5. Calcinação da Mistura de Pós

Na moagem ultrafina dos reagentes resulta uma massa amorfa sem nenhuma característica de arranjo ordenado de rede.

Uma fração de aproximadamente 25 g do pó de composição $\text{BaO} \cdot x\text{TiO}_2 \cdot x\text{CoO} \cdot (6-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$, $x = 0,6$ foi separado e dividido em cinco porções, sendo estes calcinados nas temperaturas de 800 °C, 1000 °C, 1070 °C, 1150 °C e 1230 °C sob atmosfera isenta de CO_2 por duas horas ([49]), a fim de verificar em que temperatura ocorre a formação da fase cristalina da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti.

Estas calcinações foram executadas em forno carbolite tipo CMF ELP a uma taxa média de aquecimento de 2 °C/min até que a temperatura desejada fosse atingida e permanecendo nessas temperaturas por duas horas. Após esse tempo o forno foi desligado e o resfriamento ocorreu naturalmente dentro do forno, segundo uma taxa de resfriamento de aproximadamente 5 °C/min até chegar à temperatura ambiente.

Ao fim dessa etapa, obteve-se pós finos, apresentando a coloração cinza-preta quando calcinada nas temperaturas inferiores (800 °C e 1000 °C) e cinza para calcinação nas temperaturas de 1150 °C e 1230 °C.

A atmosfera isenta de CO_2 foi conseguida com a ajuda de um compressor de ar, o qual injetava ar numa solução de hidróxido de potássio (KOH) a 33%, passando a seguir por sílicagel antes de chegar ao forno.

De posse dos resultados obtidos com os pós oriundos da “moagem-teste”, foram realizadas várias calcinações dos pós com as estequiometrias anteriormente mencionadas ($x = 0,6, 1,0$ e $1,3$), com a finalidade de obtenção de quantidade de pó suficiente para as etapas seguintes do trabalho experimental. Estas novas etapas de calcinação foram realizadas na temperatura de 1150 °C sob atmosfera controlada (isenta de CO_2) por um período de duas horas, com taxas de aquecimento e resfriamento idênticas às realizadas previamente. Foram calcinados, aproximadamente, 100 g de material moído e seco para cada estequiometria descrita pelas reações 1, 2 e 3.

5.6. Caracterização dos Pós Calcinados

Amostras do material cominuído, misturado e calcinado segundo as estequiometrias das reações 1, 2 e 3 foram submetidas as seguintes técnicas de caracterização: a) fluorescência de raios-X, a fim de verificar sua composição elementar; b) difratometria de Raios-X (DRX) do pó moído para a identificação de fases cristalinas; c) microscopia eletrônica de varredura para observação da sua microestrutura, d) magnetometria de amostra vibrante para observação/medição do comportamento magnético dos pós.

Na caracterização por DRX, certa quantidade do pó calcinado e moído foi depositado sobre uma fina lâmina de vidro através de um polímero adesivo (cola) e inserido no equipamento. Um feixe de Raios-X incidiu, então, sobre a amostra sob uma ampla faixa angular (20° a 90°) [50], resultando em picos característicos para as distâncias dos arranjos cristalinos do material em análise. Fez-se uso do equipamento modelo D5000 fabricado pela Siemens.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada num equipamento marca ZEISS, modelo DSM 940 A, operando sob tensões aceleradoras de elétrons de 20 a 25 KV, com poder de ampliações de imagens de 200 a 20000 vezes. Diversas regiões da superfície do pó moído foram fotografadas sob diferentes graus de aumento.

5.7. Conformação das Pastilhas

Três conjuntos de pós de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti ($\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, para $x = 0,6, 1,0$ e $1,3$) seguiram a rota cerâmica convencional descrita na Figura 14, sendo prensados uniaxialmente em prensa hidráulica modelo Carver Model "C" de 24 toneladas de capacidade, utilizando-se matrizes de aço de modo a obter pastilhas cilíndricas com o tamanho de 1,5 cm de diâmetro x 0,5 cm de altura. Na formação das pastilhas foi aplicada uma pressão de compactação de $1,6 \text{ t / cm}^2$. A formação das pastilhas requereu 2,5 g em massa de pó precursor. Durante a compactação não foi utilizado nenhum tipo de ligante pelo fato da adesão magnética entre as partículas do pó, naturalmente, já responder por esta função.

5.8. Sinterização

As pastilhas de hexaferrita dopada obtidas na etapa 5.7 foram sinterizadas a 1150 °C e 1250 °C ao ar durante 2 horas.

A sinterização foi executada em forno carbolite RHF 1500 com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min até que a temperatura desejada fosse atingida e permanecendo nessa temperatura por duas horas. Após esse tempo o forno foi desligado e o resfriamento ocorreu naturalmente, segundo uma taxa de resfriamento de aproximadamente 5 °C/min até uma temperatura em torno de 500 °C, diminuindo para 3 °C/min até chegar a temperatura ambiente.

5.9. Caracterização das Peças Sinterizadas

A análise do comportamento magnético das peças sinterizadas de hexaferrita de bário dopadas consistiu na determinação das curvas de histerese utilizando-se um equipamento da Walker Scientific Inc., modelo AMH-Hysteresisgraph, programa AMH-40.

Algumas pastilhas representativas da rota descrita na Figura 14, em diferentes temperaturas de sinterização, foram quebradas e suas superfícies fraturadas ou não, foram fotografadas pelo microscópio eletrônico de varredura.

A densidade das pastilhas de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti foi medida através do princípio de Arquimedes (deslocamento de Mercúrio), utilizando-se um picnômetro de capacidade de 25 mL e uma balança analítica de precisão.

6. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

6.1. Síntese do Pó

6.1.1. Resultados da Moagem do Óxido de Ferro

Análise por Fluorescência de Raios-X

Amostras do óxido de ferro oriundo da usina de recuperação de ácido URA - CSN, tendo sofrido moagem em grau mecânico por 1 hora e em moinho de bolas por 48 horas, foram submetidas à análise por fluorescência de raios-X a fim de verificar sua composição elementar quantitativa.

As Tabelas 1 e 2 mostram os resultados da análise por fluorescência de raios-X.

Tabela 1: Composição química do óxido de ferro após 1 hora de moagem no grau mecânico.

ÓXIDOS	
<i>Al₂O₃</i>	2,962
<i>Fe₂O₃</i>	96,647
<i>SiO₂</i>	0,129
–	–
<i>MnO₂</i>	0,262
<i>Outros Óxidos</i>	Traços

Tabela 2: Composição química do óxido de ferro após 48 horas de moagem em moínho de bolas.

ÓXIDOS	
P_2O_5	0,336
Fe_2O_3	98,366
SiO_2	0,103
Cr_2O_3	0,558
NiO	0,191
CaO	0,074
MnO_2	0,372
Outros Óxidos	Traços

Confrontando-se os resultados, pode-se observar o aparecimento de novos elementos (P, Cr, Ni e Ca) após a cominuição realizada em moínho de bolas por 48 horas, fato este que está relacionado com a contaminação causada principalmente pelo desgaste das bolas de aço do meio moedor. O fato do elemento Al não ter aparecido na análise da amostra cominuída por 48 horas, demonstra de forma clara a afirmação anterior (contaminação por desgaste do meio moedor). Lembrando que, a análise do material inicial teve que passar por uma prévia cominuição para que a sua composição química fosse determinada, optou-se pela cominuição em grau mecânico, para que os mesmos pudessem ser confrontados com aqueles obtidos em moínho de bolas. Os percentuais dos elementos silício e manganês sofreram ligeiras mudanças, concluindo-se, que no caso do elemento silício, ele já estaria presente no óxido de ferro. Quanto ao aumento do teor de manganês, ele é atribuído a contaminação pelas bolas de aço.

Análise por Absorção Atômica

Esta análise serve para o acompanhamento da lixiviação da sílica na etapa de moagem em condições alcalinas.

Os teores de silício nas amostras da solução oriundas da moagem do óxido de ferro em condições alcalinas, para diferentes tempos de moagem, pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3: Quantidade de SiO₂ removida do óxido de ferro em condições alcalinas para diferentes tempos de moagem.

	Tempos de Moagem (horas)								
	Com ferro metálico						Sem ferro metálico		
	3	5	7	24	40	48	15	24	48
SiO ₂	716 mg/L	1,0 g/L	861 mg/L	786 mg/L	1,1 g/L	700 mg/L	1,1 g/L	604 mg/L	604 mg/L

Analisando-se os resultados da tabela 3, percebe-se que a quantidade de SiO₂ lixiviada do óxido de ferro durante a moagem foi grande. A quantidade lixiviada pode ser melhor percebida se levarmos em consideração os resultados das Tabelas 1 e 2, devidamente convertidos de valores percentuais para gramas e posteriormente utilizados em regras de três juntamente com os mesmos valores utilizados para o cálculo da polpa de moagem do óxido de ferro (seção 5.1.). Chega-se a conclusão que ocorreu a lixiviação de mais de 80% de SiO₂. As quantidades de SiO₂ oscilaram muito pouco desde a 3^a até a 48^a hora de moagem, período de tempo onde a razão de redução de tamanho de partícula é menor, levando-se a conclusão que a maior parte de SiO₂ é lixiviada até a 3^a hora. Pelos resultados da Tabela 3 pode-se perceber que o SiO₂ encontra-se disseminado nos grânulos de óxido de ferro uma vez que não foi lixiviado 100% de SiO₂. Portanto, só a redução de tamanho seria capaz de promover uma maior liberação do SiO₂ e em consequência uma melhoria de remoção.

Difratometria de Raios-X

As Figuras 15 a 23 mostram os difratogramas dos pós de óxido de ferro após moagens em solução de NaOH, sob atmosfera inerte para tempos variados de moagem e fazendo-se ou não uso de ferro metálico como agente redutor.

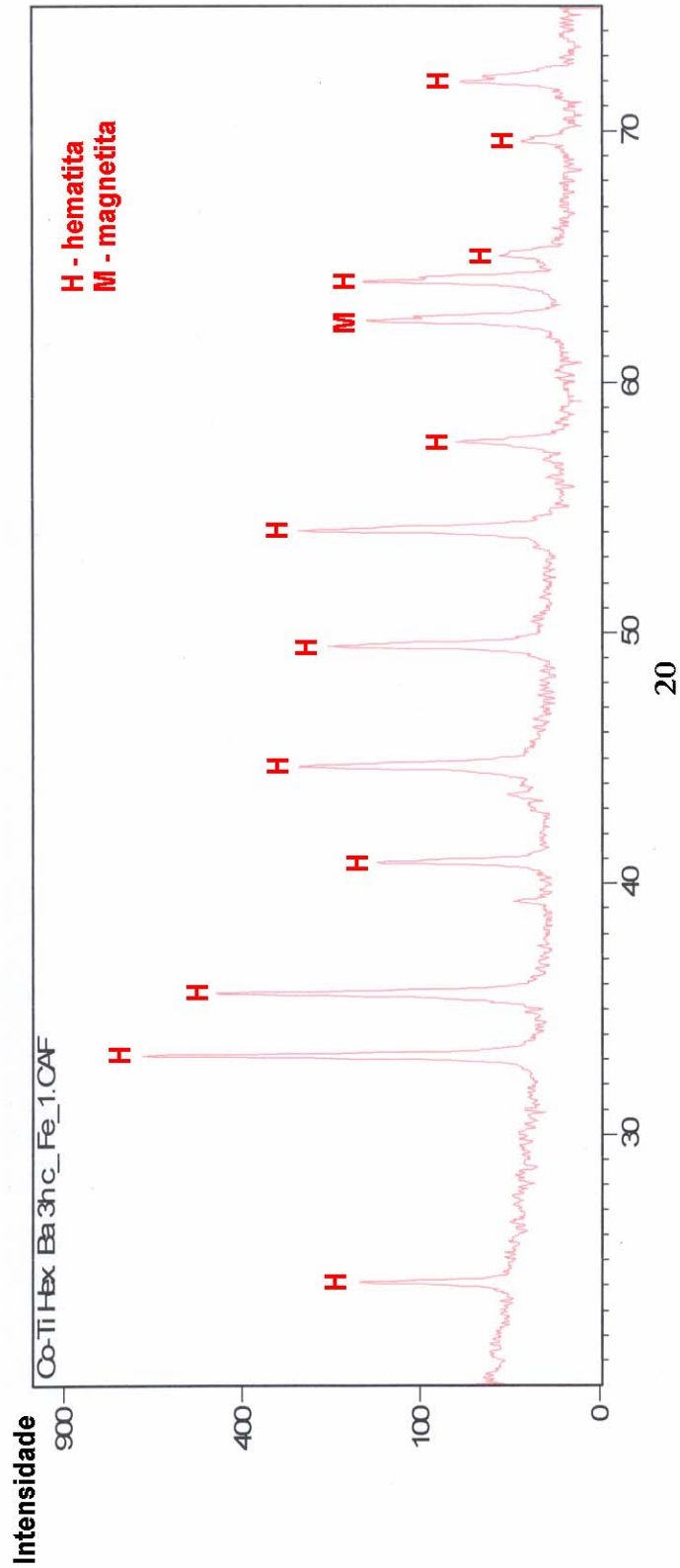


Figura 15: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moído no moíno de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 3 horas e com a adição de ferro metálico.

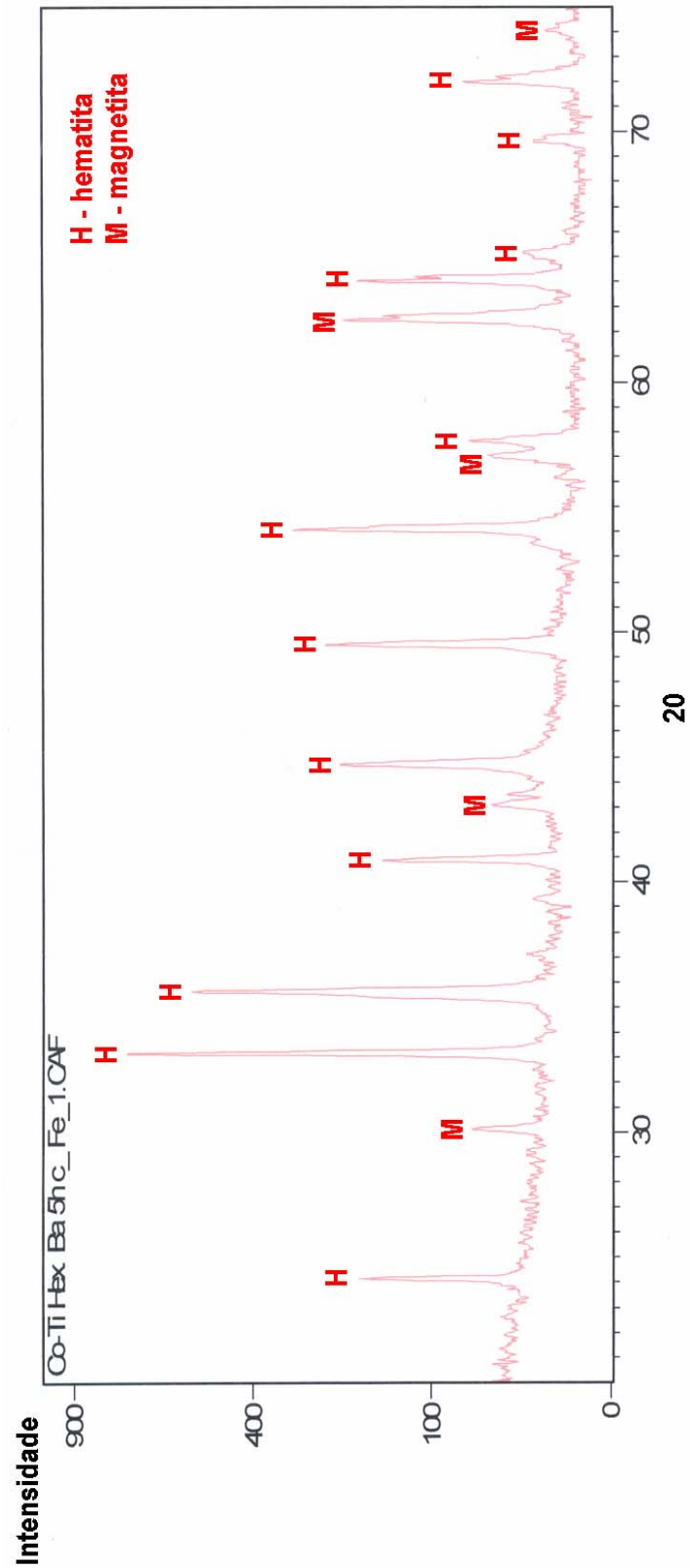


Figura 16: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moído no moinho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 5 horas e com a adição de ferro metálico.

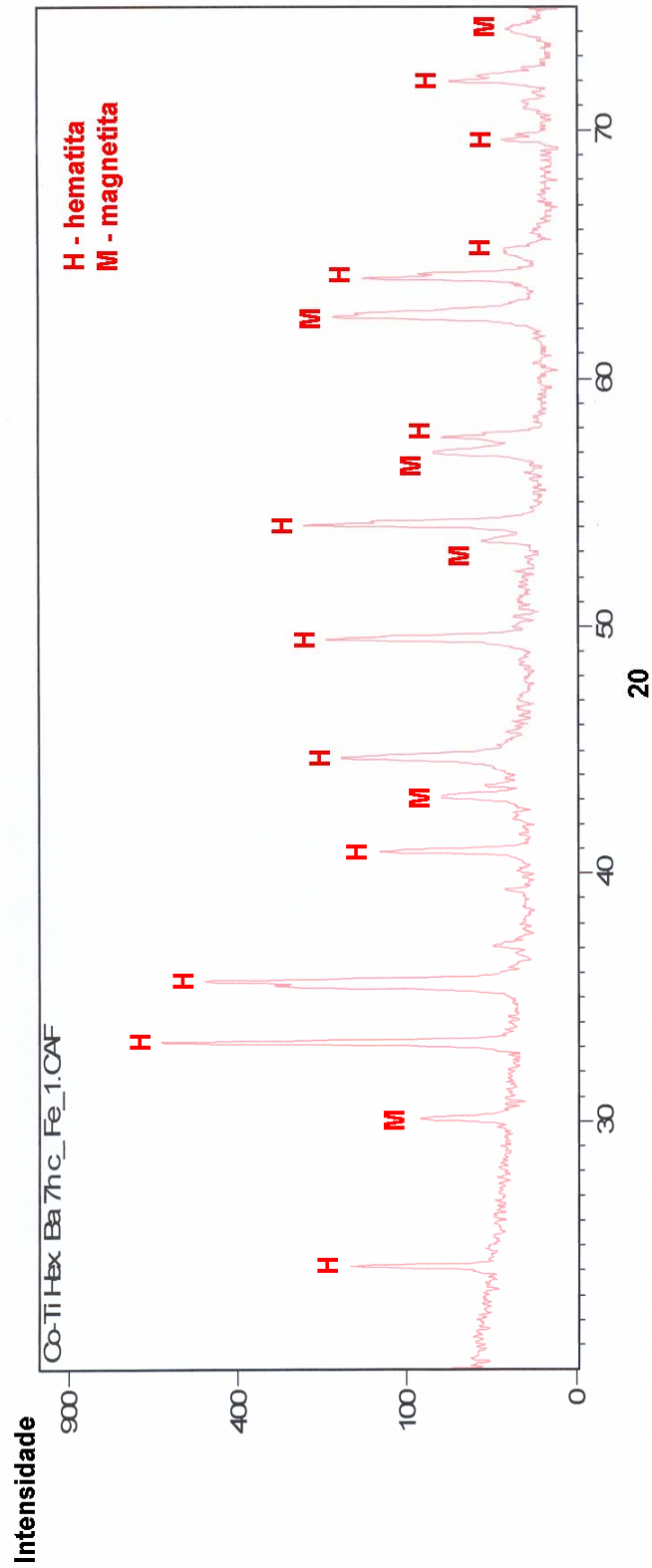


Figura 17: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moído no moinho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 7 horas e com a adição de ferro metálico.

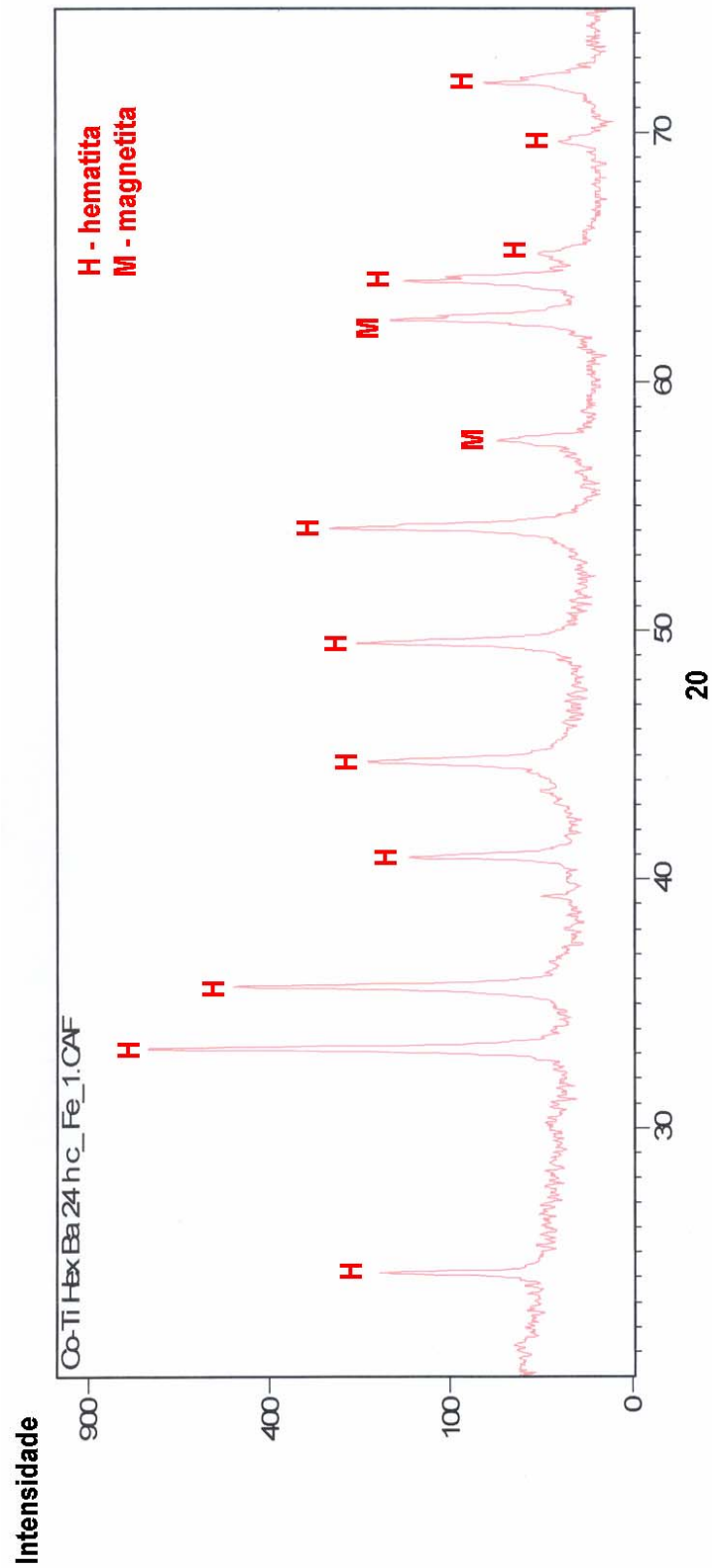


Figura 18: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moído no moinho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 24 horas e com a adição de ferro metálico.

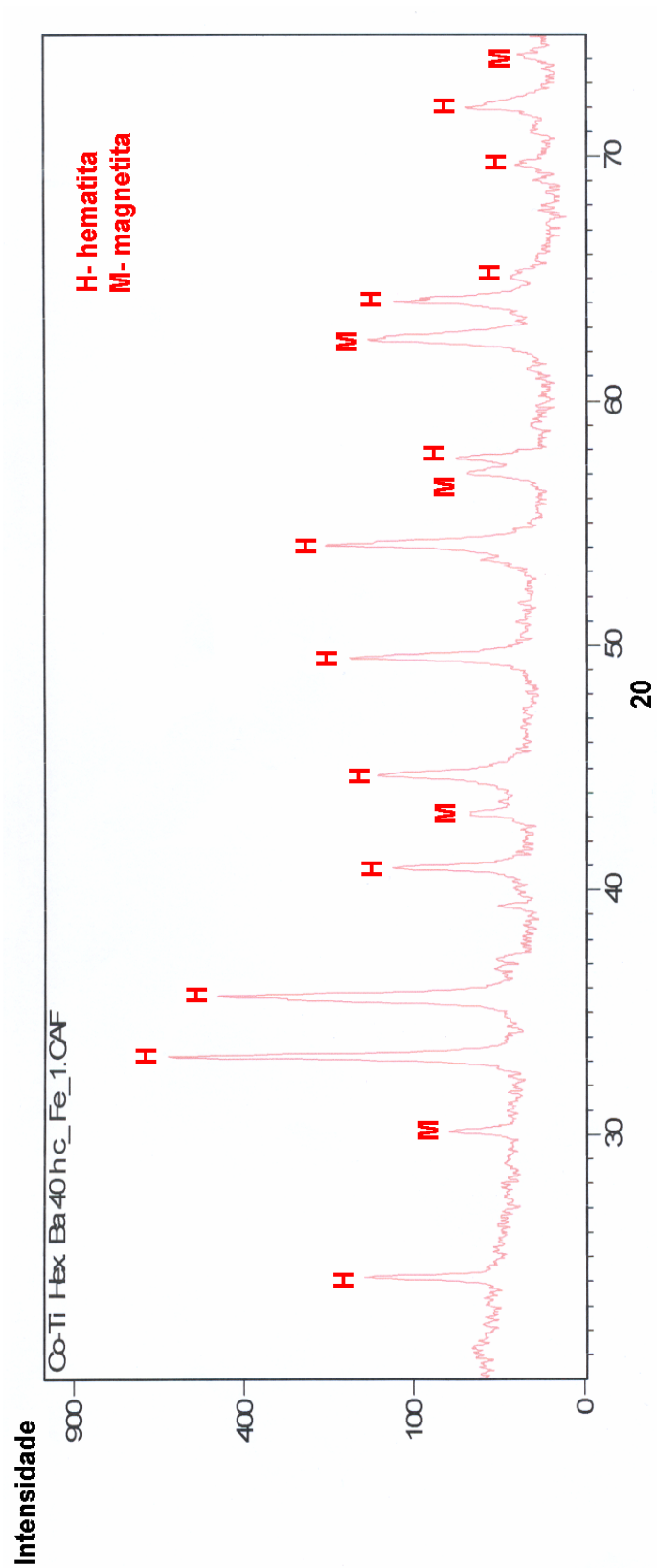


Figura 19: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moído no moinho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 40 horas e com a adição de ferro metálico.

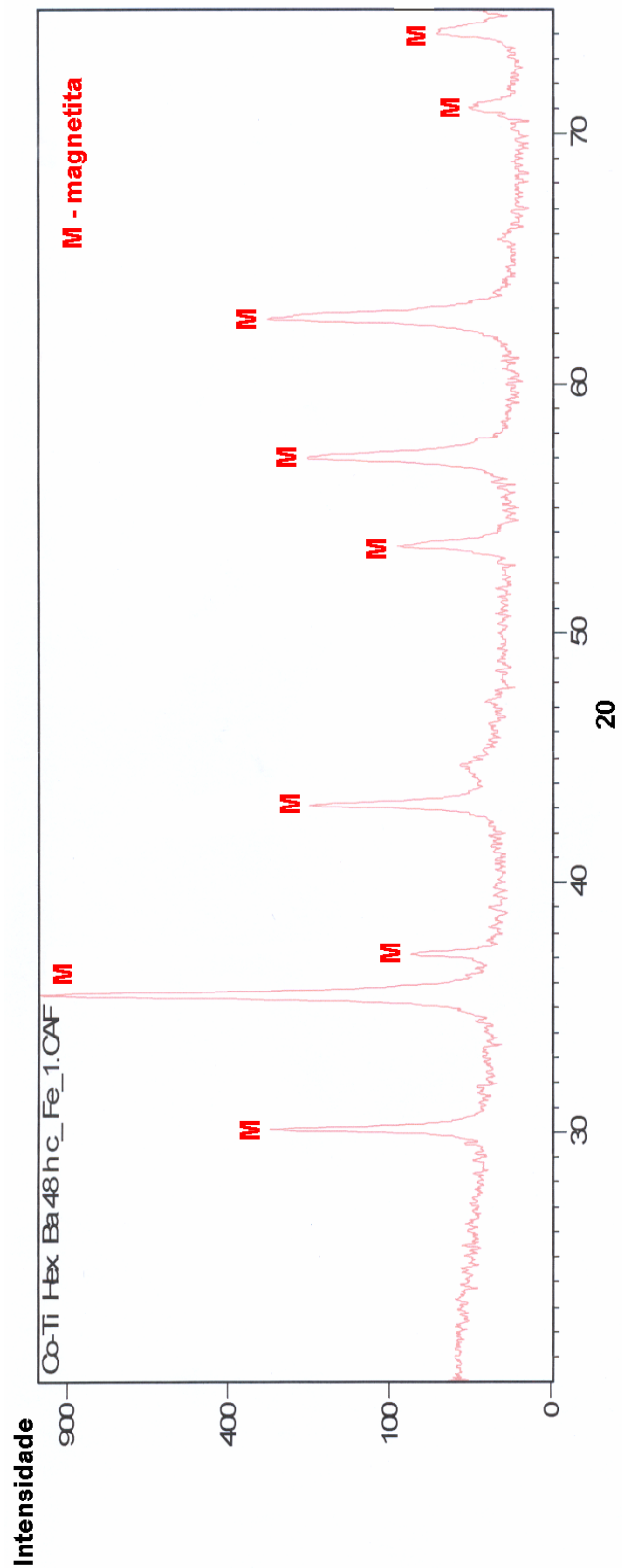


Figura 20: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moído no moínho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 48 horas e com a adição de ferro metálico.

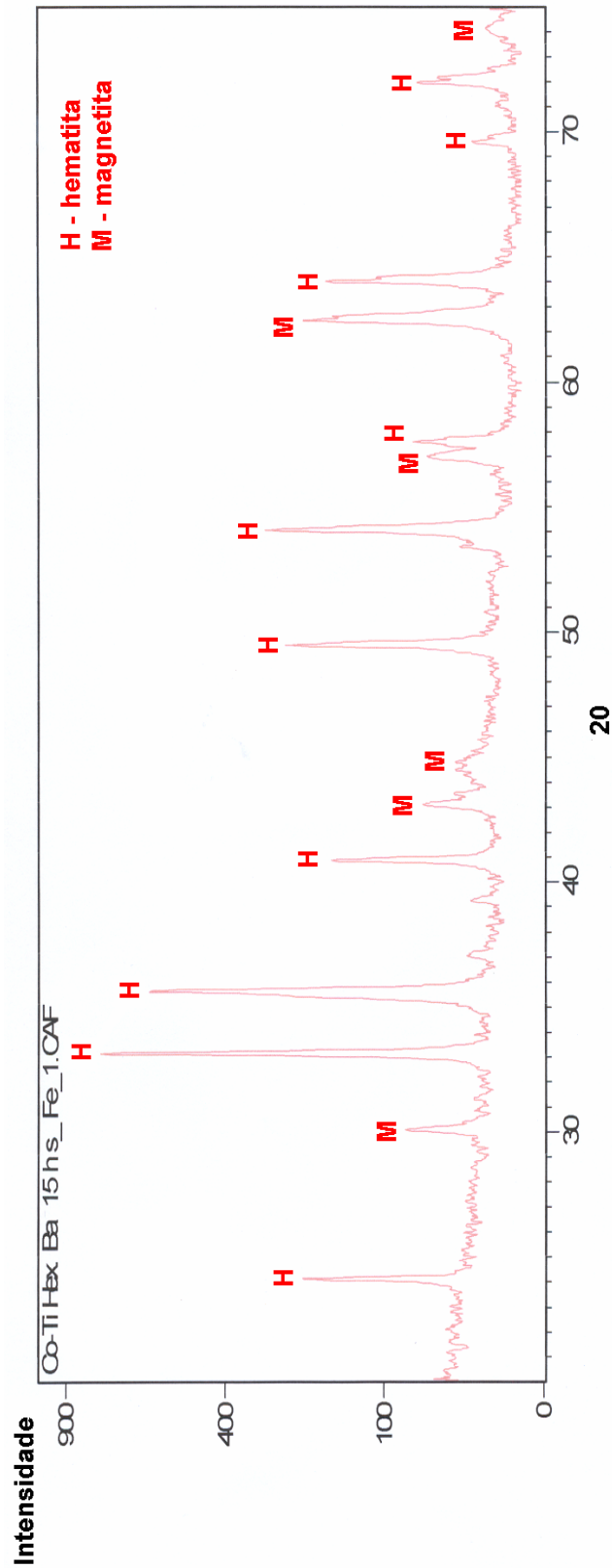


Figura 21: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moído no moinho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 15 horas e sem a adição de ferro metálico.

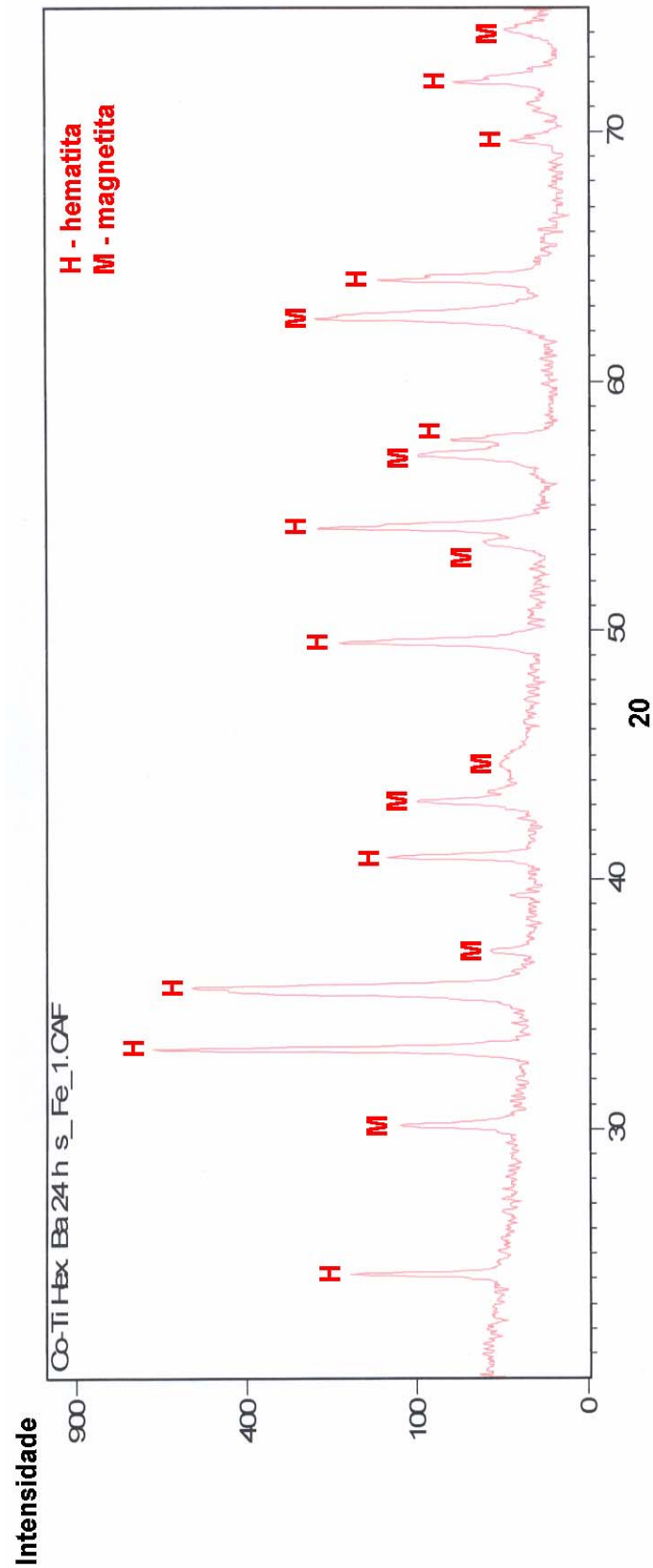


Figura 22: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moído no moínho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 24 horas e sem a adição de ferro metálico.

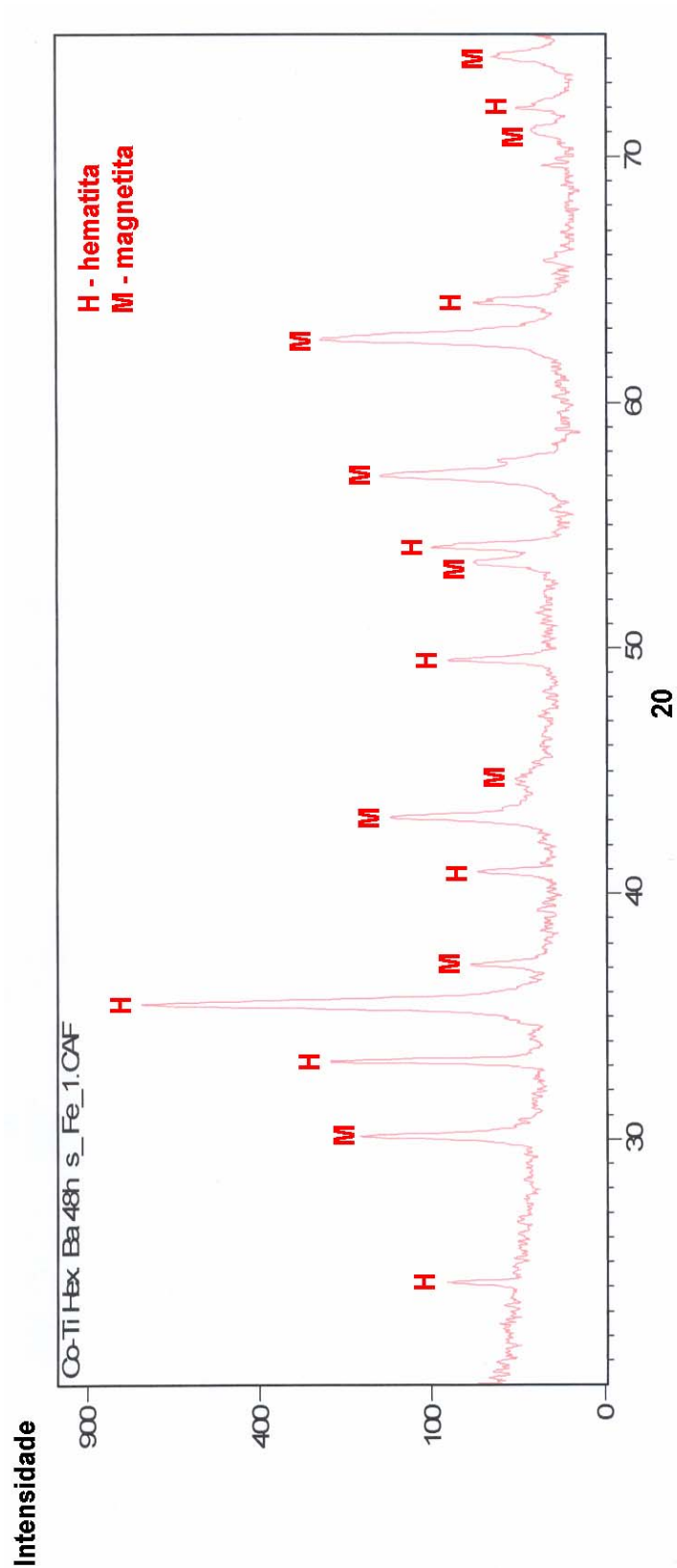


Figura 23: Difratoograma de raios-X para o pó de óxido de ferro moído no moínho de bolas de aço em solução de NaOH por um período de 48 horas e sem a adição de ferro metálico.

Comparando-se os resultados obtidos através dos difratogramas das Figuras 15 a 23 com os valores tabelados para a hematita e magnetita, percebe-se que gradativamente, com a evolução dos tempos de moagem, a hematita transforma-se em magnetita. Comparando-se os resultados obtidos através dos difratogramas das Figuras 21 a 23 com os resultados obtidos através dos difratogramas das Figuras 15 a 20, percebe-se que a introdução do ferro metálico foi fundamental não só para a redução dos tempos de moagem, mas também para que a moagem continuasse processando a redução do tamanho de partícula do óxido de ferro, atestando, assim, a eficiência dos parâmetros adotados para a cominuição do óxido de ferro.

Análise Granulométrica

Uma amostra com 100 g do material oriundo da CSN foi submetida à análise granulométrica. O resultado dessa análise é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Distribuição granulométrica da alimentação

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

Analisando-se a Tabela 4, percebe-se que a maior parte do material, cerca de 76%, fica retida na peneira de 1000 μm , podendo-se assumir um diâmetro médio para o óxido de ferro de 1 mm.

As Figuras 24 a 29 mostram os resultados da evolução da distribuição granulométrica do material durante a etapa de cominuição do óxido de ferro nas condições anteriormente descritas.

Figura 24: Distribuição granulométrica após 3 horas de moagem

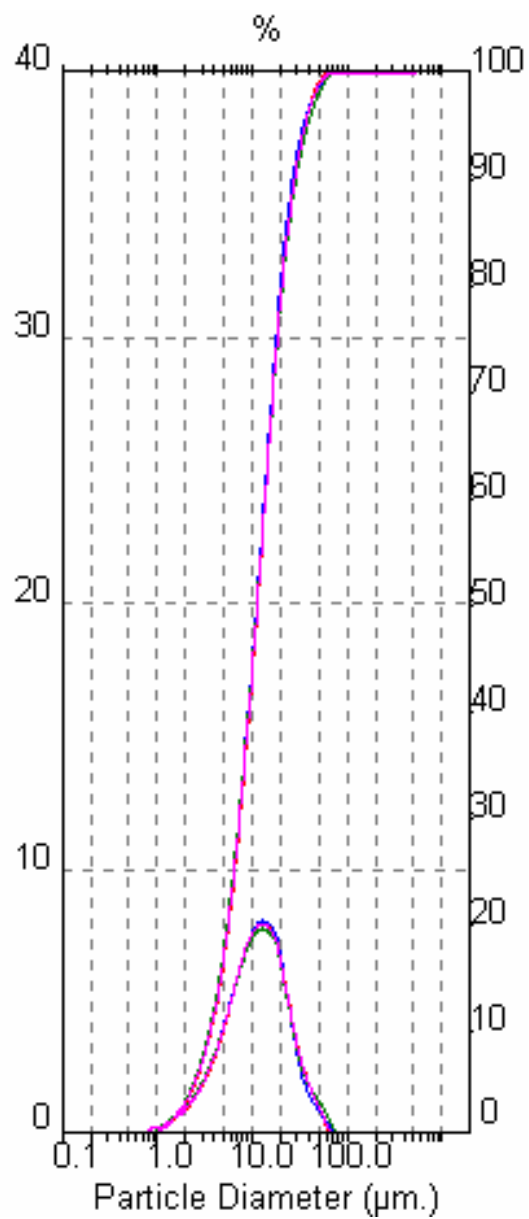


Figura 25: Distribuição granulométrica após 5 horas de moagem

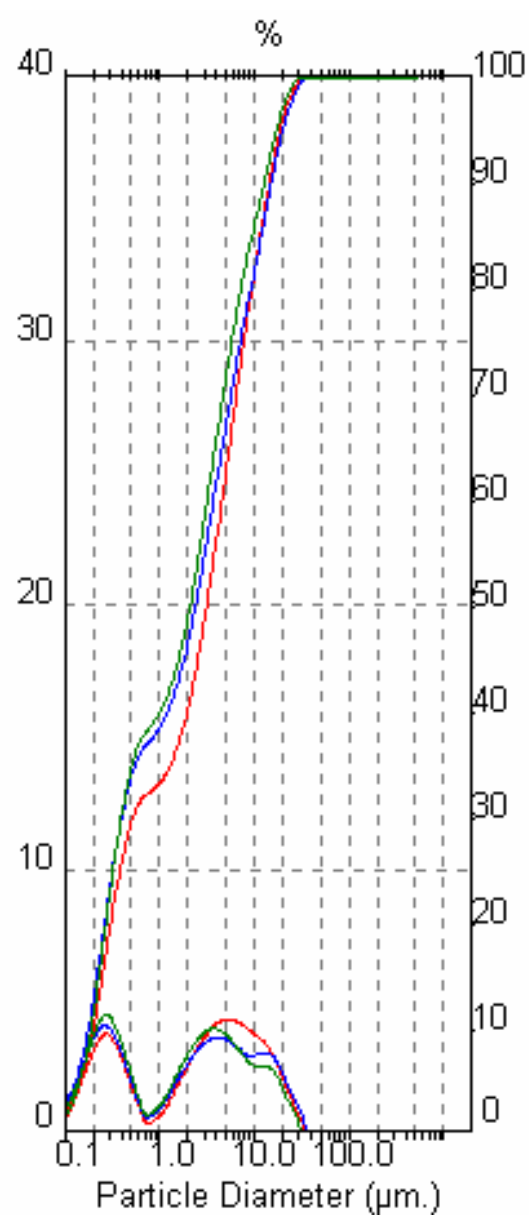


Figura 26: Distribuição granulométrica após 7 horas de moagem

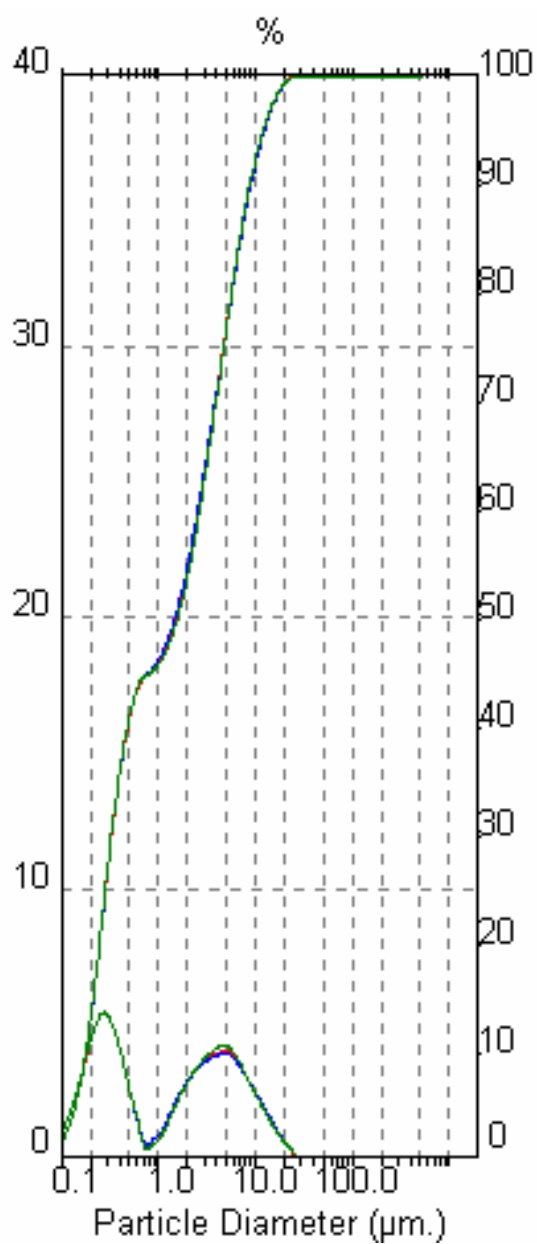


Figura 27: Distribuição granulométrica após 24 horas de moagem

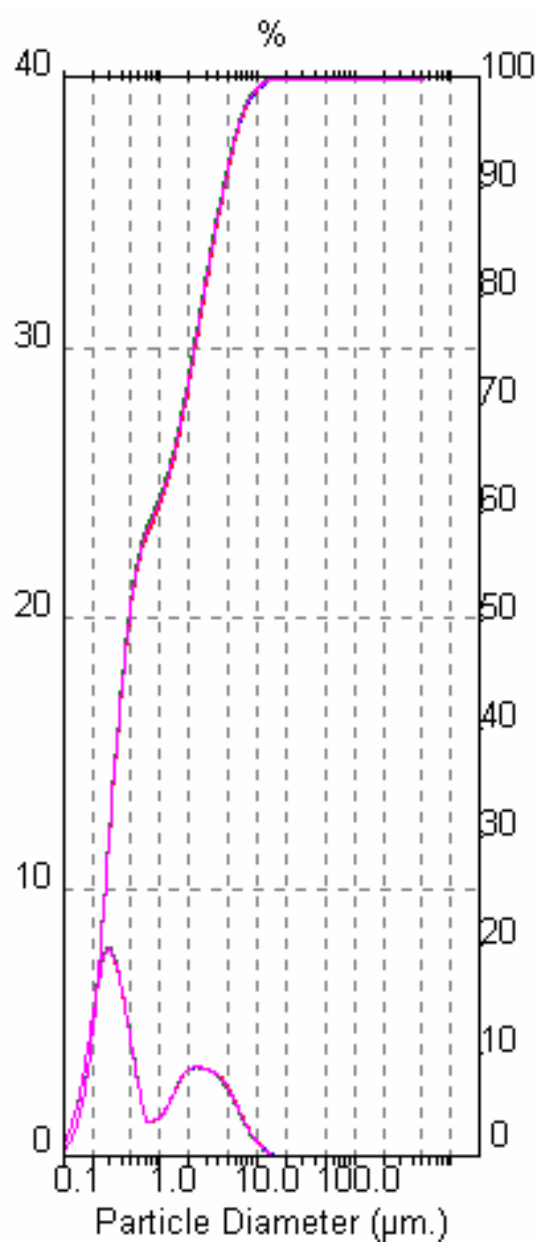


Figura 28: Distribuição granulométrica após 40 horas de moagem

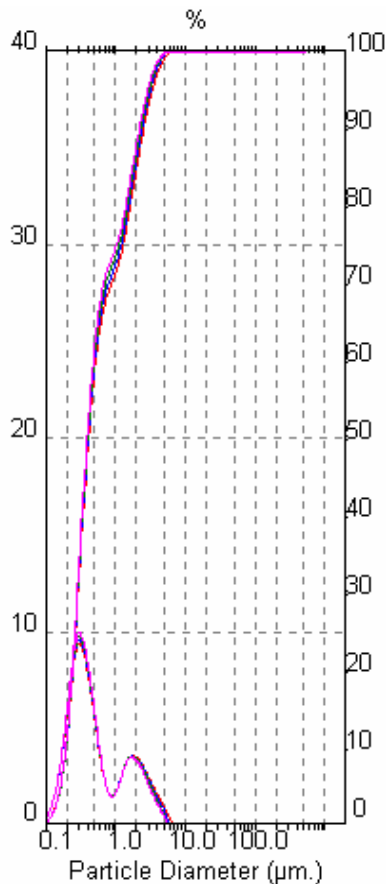
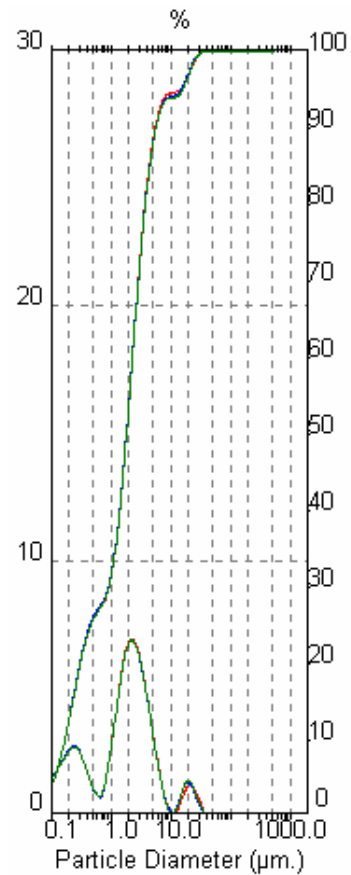


Figura 29: Distribuição granulométrica após 48 horas de moagem



Analisando-se a Figura 24, nota-se um tamanho médio de partícula de aproximadamente 11 μm para o óxido de ferro após 3 horas de moagem, tamanho este, que reduz-se para aproximadamente 2 μm após 5 horas de moagem (Figura 25). A partir da 5^a hora de moagem (Figuras 26 a 28), a redução do tamanho de partícula torna-se mais lenta, fato este, que está melhor explicado no Apêndice 1, sob o título preparação de pós precursores por moagem. Conforme comentado anteriormente, para que a hexaferrita tenha máximas propriedades quando aplicada como absorvedor de microondas, torna-se necessária uma cominuição do óxido de ferro a tamanho sub-micrométrico, isto é, abaixo de 1 μm e com D_{90} máximo correspondente o dobro do valor de D_{50} . Estas propriedades serão tão melhores quanto menor for o tamanho de partícula do óxido de ferro, já que, com o óxido de ferro de tamanho reduzido (nanométrico), maior a probabilidade de formação de monodomínio (< 200 nm) [51], com isso, o tamanho nanométrico para o óxido de ferro foi o objetivo desta etapa deste estudo e por este motivo a moagem prosseguiu até atingir um tempo de 48 horas, onde então, o objetivo foi alcançado, conforme pode-se perceber do confronto dos gráficos das Figuras 28 e 29. Observa-se na Figura 29, que o equipamento utilizado

para fazer a medição do tamanho de partícula não conseguiu medir parte das partículas, isto é, aquelas abaixo de 100 nm e ainda no mesmo gráfico, percebe-se que a distribuição granulométrica, com o passar dos tempos de moagem (Figuras 24 a 28) tornava-se cada vez mais estreita, começa, aparentemente, a caminhar no sentido contrário (Figura 29). O termo aparentemente é utilizado porque, na verdade, o que o gráfico está medindo na Figura 29 não é o tamanho de cada partícula e sim o tamanho dos aglomerados de partículas, que após uma severa redução do tamanho de partícula aumentaram sua interação, principalmente considerando-se o fato de que as partículas são magnéticas, o que naturalmente já lhes dá uma interação maior se compararmos com partículas não magnéticas. Nem a utilização de ultra-som, tão pouco a utilização de dispersante (calgon) foram capazes de vencer esta forte interação magnética.

As Figuras 30 a 32 mostram os resultados da evolução da distribuição granulométrica do material durante a etapa de cominuição do óxido de ferro nas condições anteriormente descritas, mas sem a utilização de ferro metálico.

Figura 30: Distribuição granulométrica após 15 horas de moagem e sem ferro metálico.

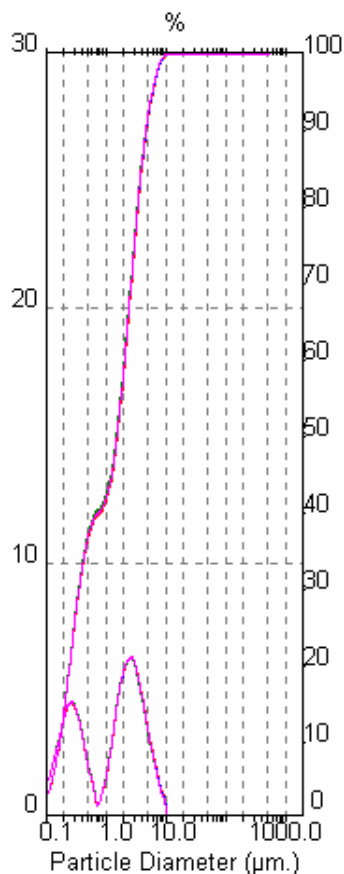


Figura 31: Distribuição granulométrica após 24 horas de moagem e sem ferro metálico.

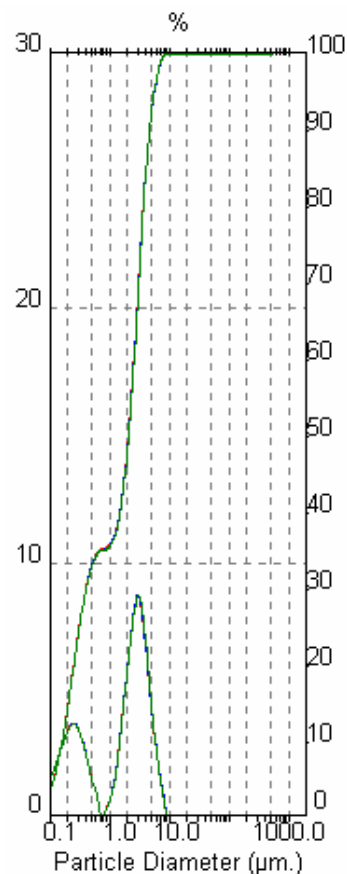
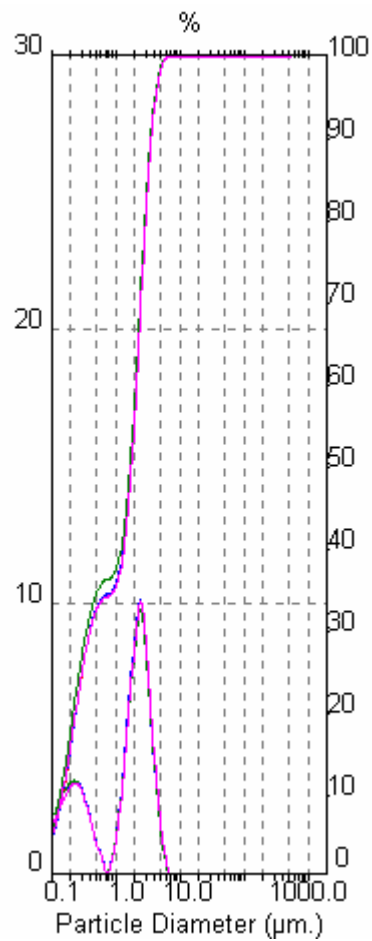


Figura 32: Distribuição granulométrica após 48 horas de moagem e sem ferro metálico.



Analisando-se as Figuras 30, 31 e 32, nota-se um tamanho médio de partícula de aproximadamente 1,5 µm para o óxido de ferro após 15, 24 e 48 horas de moagem, respectivamente. Estes valores são semelhantes aos encontrados na Figura 26, confirmando o que havia sido levantado previamente na análise termodinâmica que consta no Apêndice I, isto é, que o ferro metálico é fundamental no auxílio a cinética de moagem, pois sem ele, a moagem processa-se de forma mais lenta, não evoluindo depois de determinado ponto.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma amostra representativa do aspecto microestrutural do pó de óxido de ferro moído segundo diferentes tempos de moagem é apresentada nas Figuras 33 e 34, através da microscopia eletrônica de varredura.

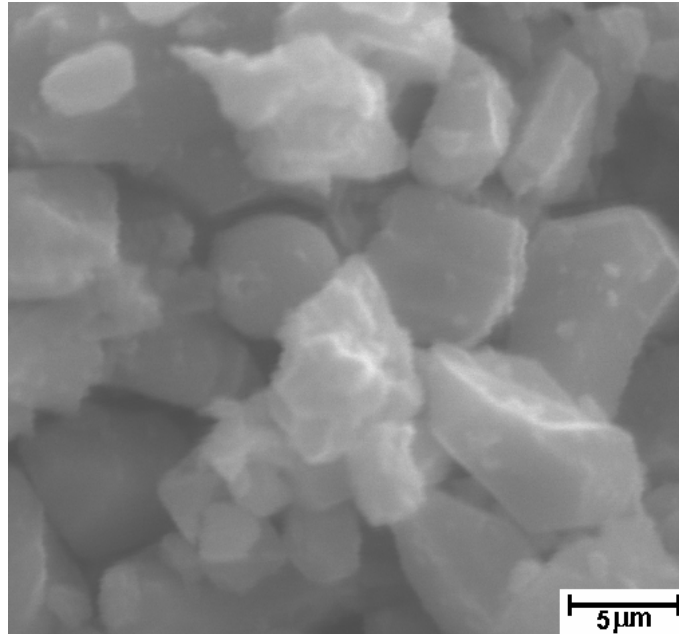


Figura 33: Microestrutura do pó de óxido de ferro da usina de recuperação de ácido (URA) da CSN, após moagem por 3 horas (3000x).

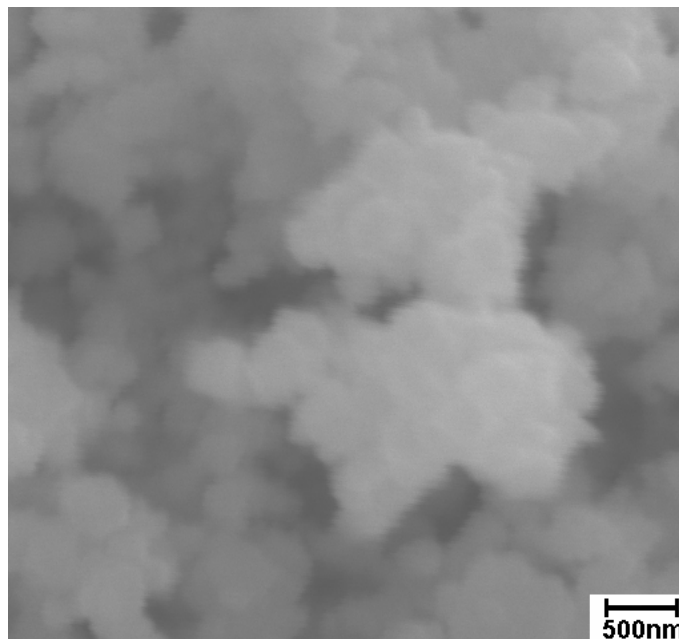


Figura 34: Microestrutura do pó de óxido de ferro da URA, após moagem a úmido por 48 horas (20000x). Observar o estado de aglomeração das partículas.

Comparando-se as micrografias do pó de óxido de ferro (Figuras 33 e 34), verifica-se que a moagem promoveu uma acentuada redução de tamanho das partículas. A razão dessa aglomeração é devida a duas forças de atração: as forças de Van der Waals devido a granulometria das partículas e as forças magnéticas oriundas da formação da magnetita.

6.1.2. Resultados da Caracterização do Pó

Análise por Fluorescência de Raios-X

Amostras do material cominuído, misturado e calcinado segundo as estequiometrias das reações 1, 2 e 3 (vide seção 5.3), foram submetidas à análise por fluorescência de raios-X a fim de verificar se a composição correspondia a estequiometria das reações. As Tabelas 5, 6 e 7 mostram os resultados encontrados.

Tabela 5: Composição química referente a estequiometria 1

ÓXIDOS	
<i>Al₂O₃</i>	0,268
<i>Fe₂O₃</i>	74,989
<i>SiO₂</i>	0,357
<i>Cr₂O₃</i>	0,428
<i>TiO₂</i>	4,175
<i>CoO</i>	4,003
<i>NiO</i>	0,185
<i>BaO</i>	15,595
-	-
<i>Outros Óxidos</i>	Traços

Tabela 6: Composição química referente a estequiometria 2

ÓXIDOS	
<i>BaO</i>	15,72
<i>Fe₂O₃</i>	69,757
<i>TiO₂</i>	7,044
<i>CoO</i>	6,815
<i>Cr₂O₃</i>	0,367
<i>NiO</i>	0,197
<i>Outros Óxidos</i>	Traços

Tabela 7: Composição química referente a estequiometria 3.

ÓXIDOS	
<i>BaO</i>	11,599
<i>Fe₂O₃</i>	69,645
<i>TiO₂</i>	9,112
<i>CoO</i>	9,004
<i>Cr₂O₃</i>	0,378
<i>MnO₂</i>	0,261
<i>Outros Óxidos</i>	Traços

Os resultados obtidos se aproximam dos teoricamente calculados, considerando-se as relações estequiométricas apresentadas anteriormente para a hexaferrita de bário dopada com Co-Ti.

Esse pequeno desvio (inferior a 2%) nas três reações já era esperado, uma vez que no método de mistura de pós está embutida a etapa de manipulação da mistura. Após a calcinação, não se deverá observar qualquer perda de material, já que a hexaferrita de bário dopada estará formada.

A comparação dos resultados entre a amostra de óxido de ferro que sofreu moagem a úmido em condições alcalinas por 48 horas e as amostras do mesmo óxido que sofreram cominuição, mistura e calcinação segundo as estequiometrias das reações 1, 2 e 3, mostra a introdução de um novo elemento, no caso o alumínio, principalmente na estequiometria 1. Os elementos Co, Ti e Ba são oriundos da introdução de elementos dopantes para a obtenção do produto final, mas

a presença em maior quantidade do elemento Si comprova a contaminação da mistura de reagentes após a etapa de mistura dos reagentes segundo a reação 1. O aumento da quantidade do elemento Si e a presença do elemento Al na mistura são atribuídas a um desprendimento desses elementos das paredes do jarro onde foi realizada a mistura, uma vez que a outra possível fonte de contaminação, a qual seria a introdução dos elementos em questão por contaminação dos reagentes, não confirmou tal fato, conforme pode-se perceber pela análise das Tabelas 8 e 9, as quais referem-se as análises por FRX realizadas nos reagentes óxido de titânio e hidróxido de bário. Os resultados obtidos para as reações 2 e 3 não apresentam vestígios de contaminação na etapa de mistura dos reagentes, não cabendo mais comentários.

Tabela 8: Composição química para o reagente óxido de titânio.

ÓXIDOS	
<i>P₂O₅</i>	0,341
<i>TiO₂</i>	99,659

Tabela 9: Composição química para o reagente hidróxido de bário.

ÓXIDOS	
<i>SrO</i>	0,609
<i>BaO</i>	99,391

Análise Granulométrica

Amostras com alguns gramas dos reagentes óxido de titânio e hidróxido de bário foram submetidas à análise granulométrica. Os resultados dessas análises são mostrados nas Figuras 35 e 36.

Figura 35: Distribuição granulométrica do óxido de titânio.

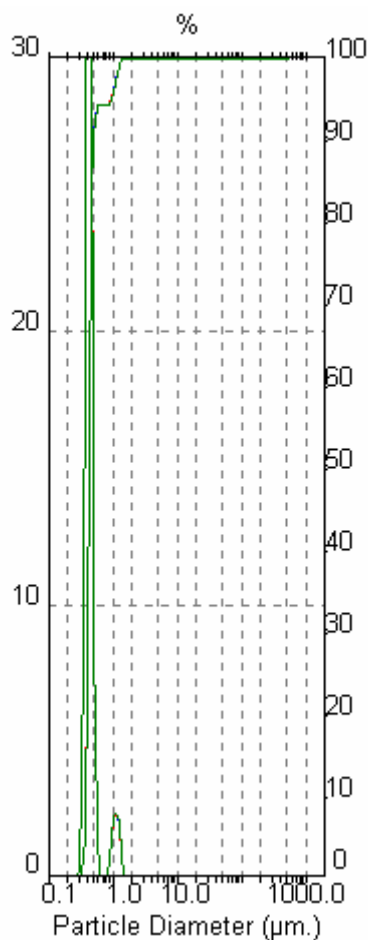
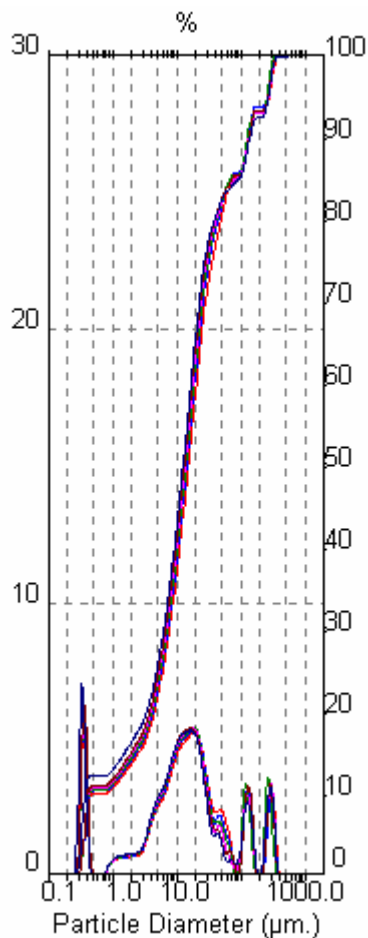


Figura 36: Distribuição granulométrica do hidróxido de bário.



Analisando-se as Figuras 35 e 36, nota-se um tamanho médio de partícula de aproximadamente $0,48 \mu\text{m}$ para o óxido de titânio e de $12,47 \mu\text{m}$ para o hidróxido de bário. O reagente nitrato de cobalto não teve sua análise granulométrica realizada, visto que o mesmo é solúvel em água. Conforme comentado anteriormente, para que a hexaferrita tenha máximas propriedades quando aplicada como absorvedor de microondas, torna-se necessário que todos os reagentes apresentem tamanho sub-micrométrico, isto é, abaixo de $1 \mu\text{m}$ e com D_{90} no máximo o dobro do valor de D_{50} . Pelas análises granulométricas realizadas, percebe-se que o único reagente que não atende a tais requisitos é o hidróxido de bário, o qual após a moagem passou a atender os requisitos necessários.

Difratometria de Raios-X

As Figuras 37 a 41 mostram os difratogramas dos pós obtidos ($\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$) após suas calcinações nas temperaturas de 800 °C, 1000 °C, 1070 °C, 1150 °C e 1230 °C, respectivamente, e as Figuras 42 e 43 mostram os difratogramas dos pós obtidos ($\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$ e $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$, respectivamente), após suas calcinações na temperatura de 1150 °C. Todas as calcinações dos pós foram realizadas sob atmosfera isenta de carbono por duas horas, a fim de verificar em que temperatura ocorre a formação da fase cristalina da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti.

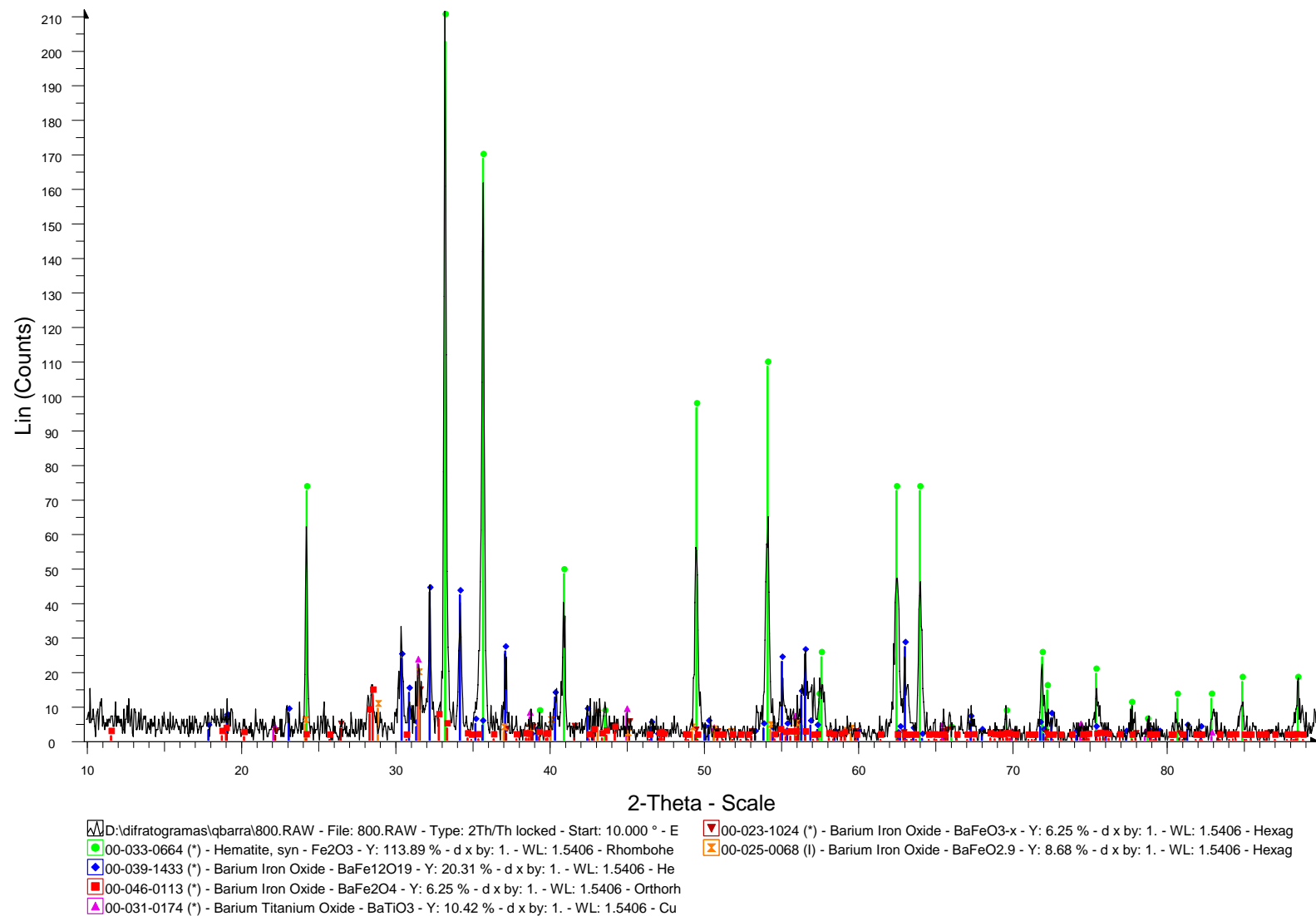


Figura 37: Difratoograma de raios-X para o pó de hexaferrita (BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O₁₉) após sua calcinação durante duas horas na temperatura de 800 °C sob atmosfera isenta de carbono.

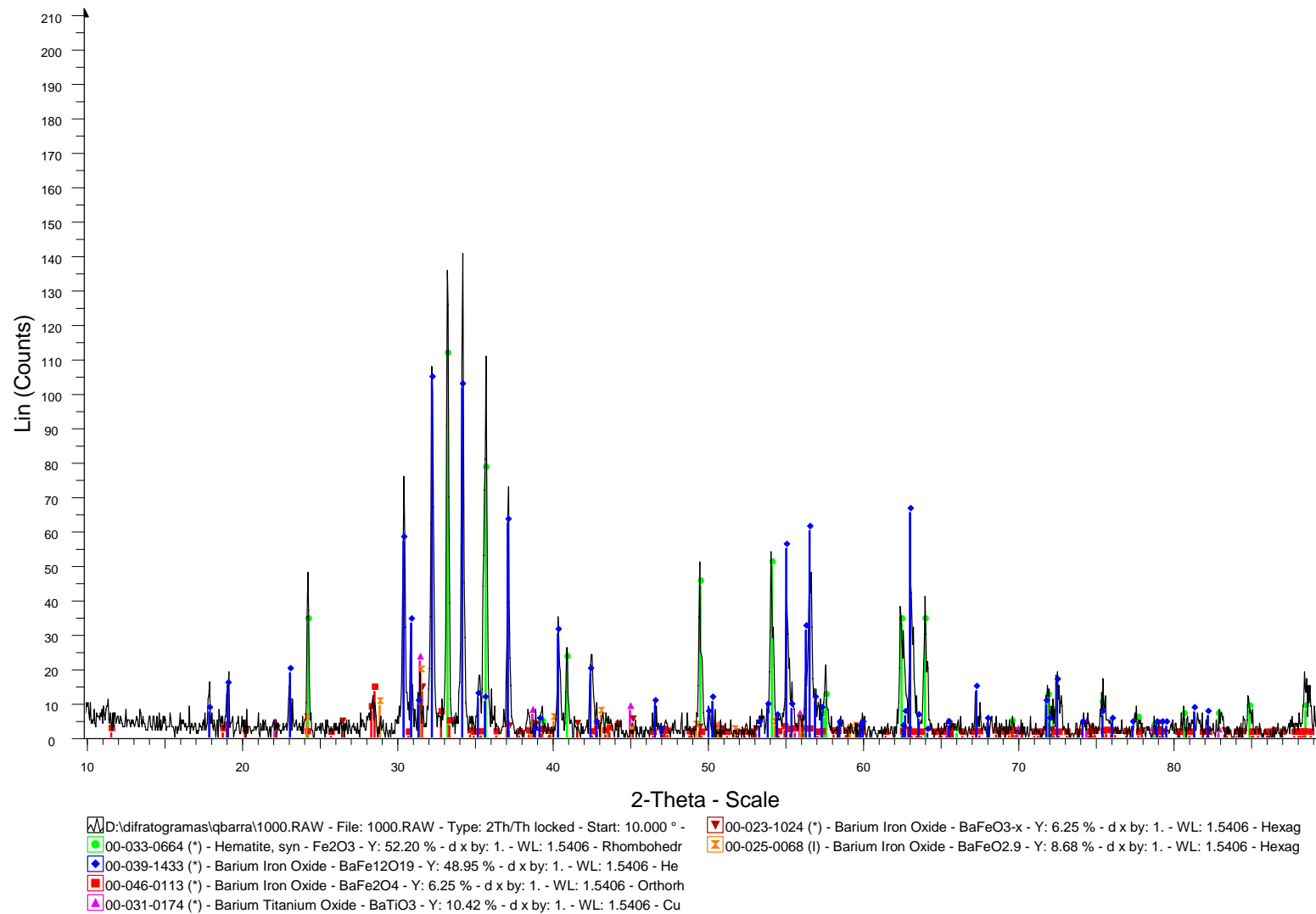


Figura 38: Difratoograma de raios-X para o pó de hexaferrita ($\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$) após sua calcinação durante duas horas na temperatura de 1000 °C sob atmosfera isenta de carbono.

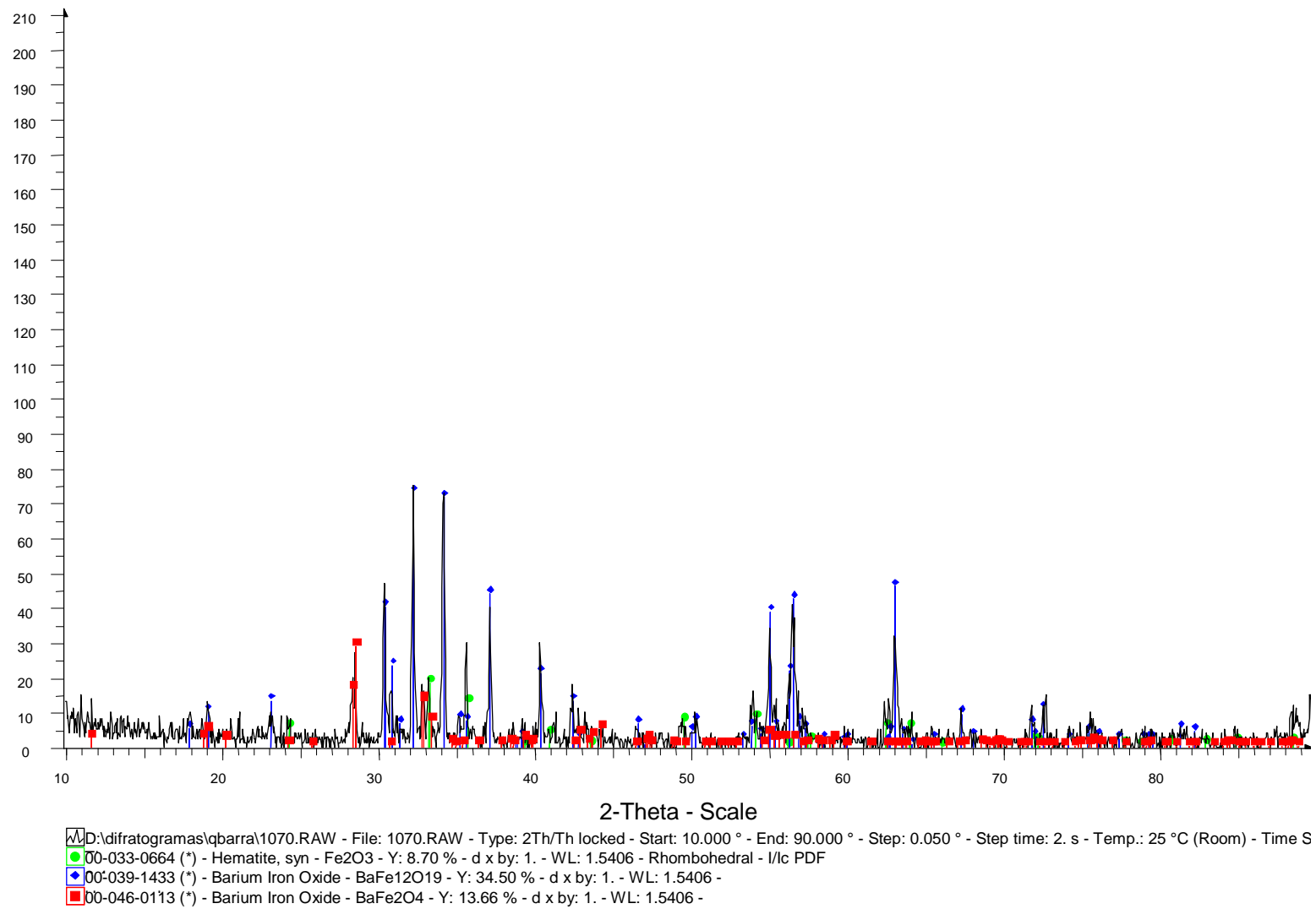


Figura 39: Difratoograma de raios-X para o pó de hexaferrita (BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O₁₉) após sua calcinação durante duas horas na temperatura de 1070 °C sob atmosfera isenta de carbono.

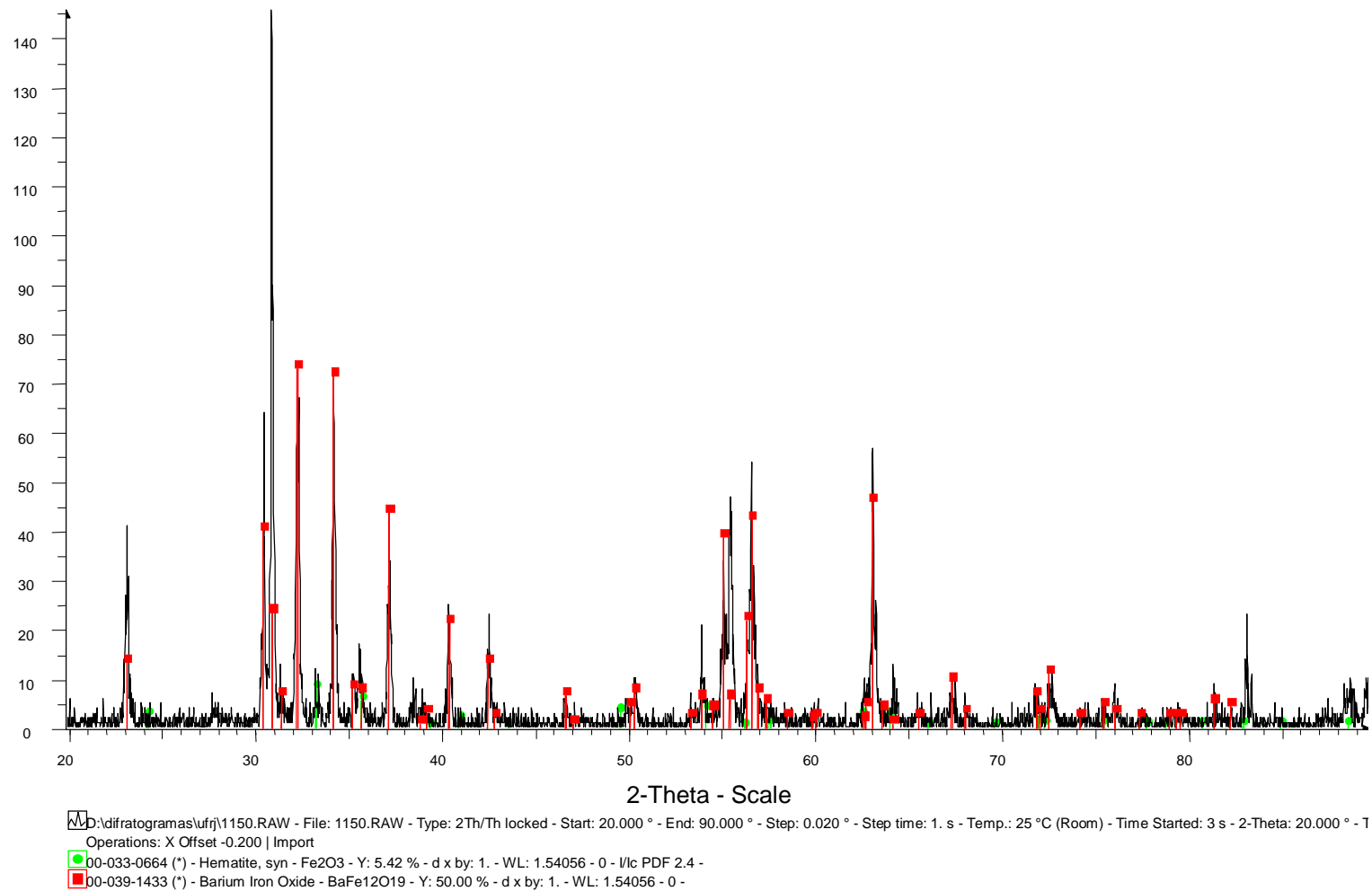


Figura 40: Difratoograma de raios-X para o pó de hexaferrita ($\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$) após sua calcinação durante duas horas na temperatura de 1150 °C sob atmosfera isenta de carbono.

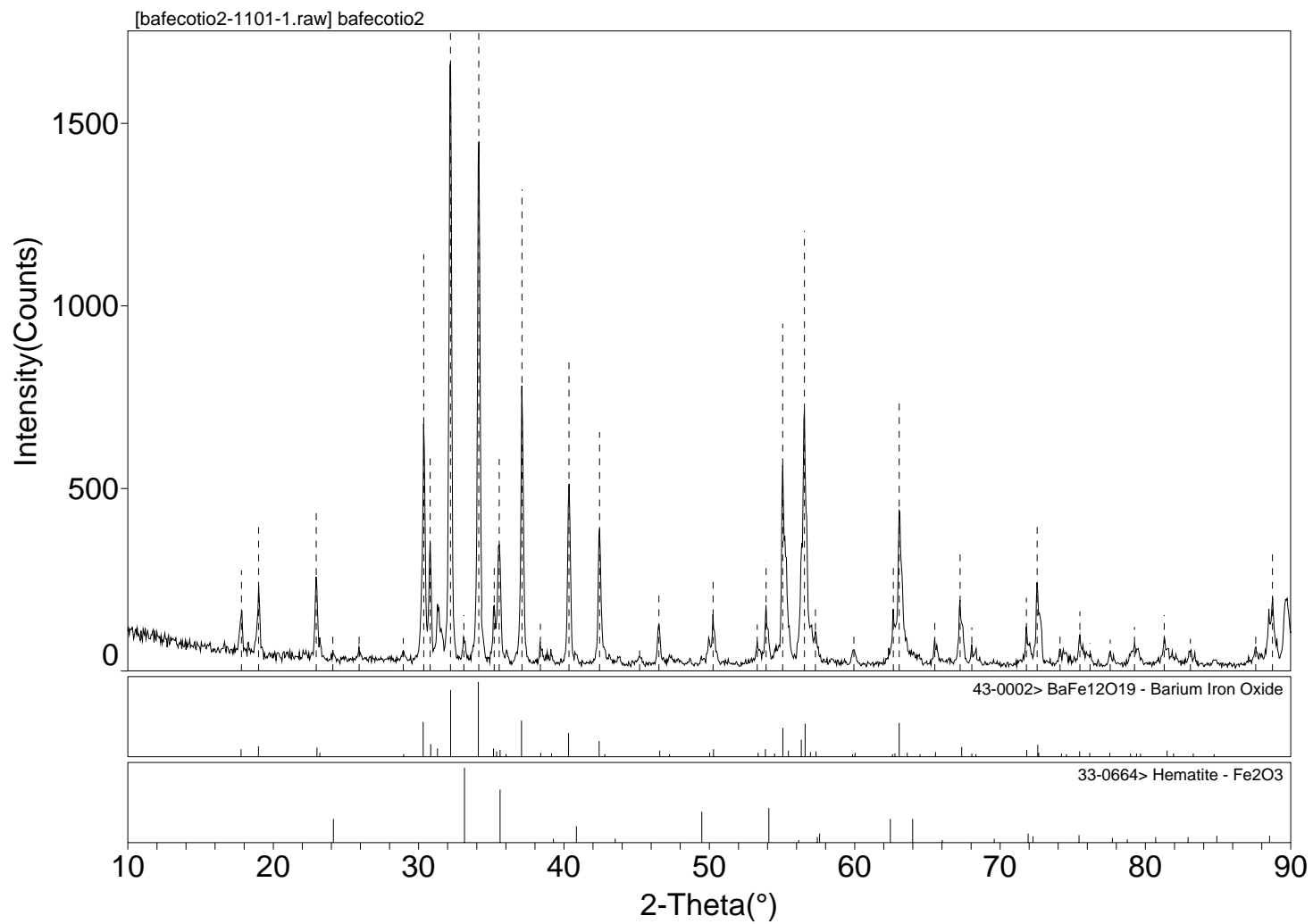


Figura 41: Difratoograma de raios-X para o pó de hexaferrita ($\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$) após sua calcinação durante duas horas na temperatura de 1230 °C sob atmosfera isenta de carbono.

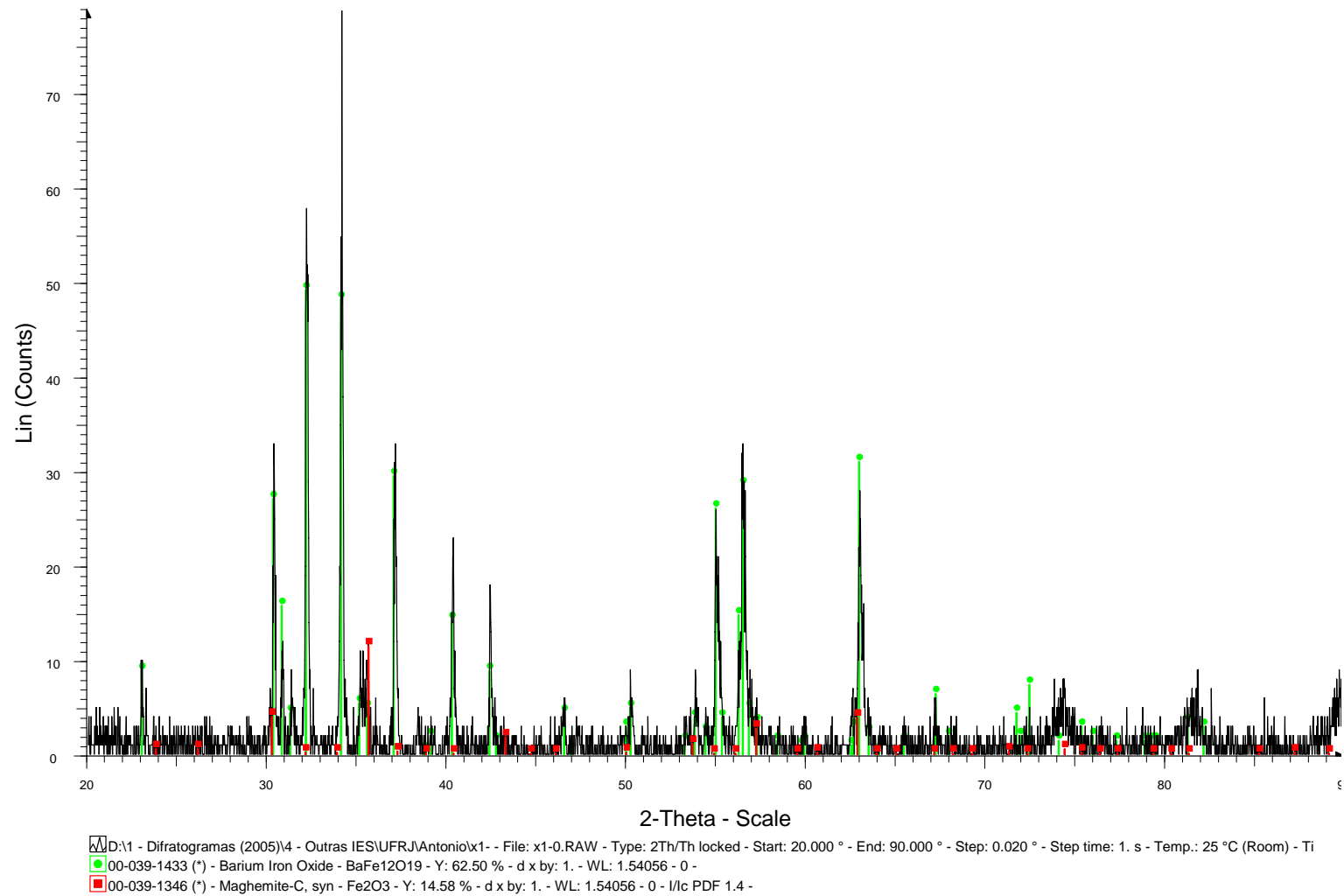


Figura 42: Difratoograma de raios-X para o pó de hexaferrita ($\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$) após sua calcinação durante duas horas na temperatura de 1150 °C sob atmosfera isenta de carbono.

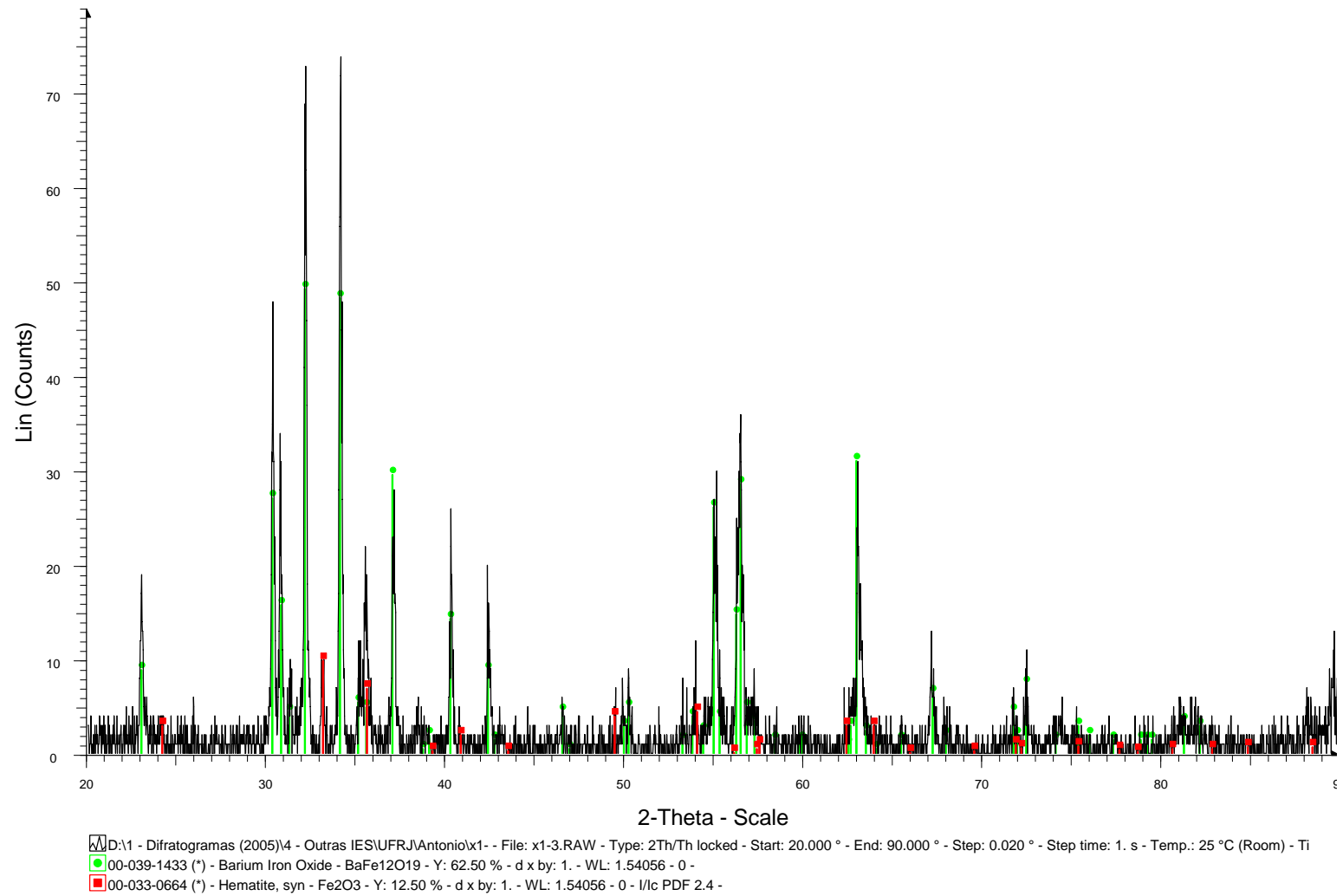


Figura 43: Difratograma de raios-X para o pó de hexaferrita ($\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$) após sua calcinação durante duas horas na temperatura de 1150 °C sob atmosfera isenta de carbono.

Comparando-se os resultados obtidos através dos difratogramas (Figuras 37 a 43) com os valores tabelados para a magnetoplumbita, que é o mineral de ocorrência natural que apresenta estrutura cristalina semelhante à hexaferrita de bário, pôde-se verificar que a mínima temperatura de formação da hexaferrita de bário dopada é 1150 °C. Os difratogramas (Figuras 37 a 41) apresentam a evolução da formação da hexaferrita de bário dopada com a temperatura de calcinação.

O fato da temperatura de calcinação ser superior a 1150 °C para a formação da hexaferrita, é devido a granulometria das partículas. Caso as partículas apresentassem um menor tamanho de partícula, a temperatura de calcinação seria mais baixa.

Em todos os difratogramas (Figuras 37 a 43), observou-se a presença de uma segunda fase, a qual representa valor inferior a 5% do total de material analisado. Esta segunda fase seria facilmente eliminada através da moagem do produto calcinado seguido de nova calcinação, fato este descartado no presente trabalho devido principalmente ao seu baixo percentual na amostra.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma amostra representativa do aspecto microestrutural do pó calcinado da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti para as três estequiometrias descritas no item 5.3 é apresentada nas Figuras 44 a 46, através da microscopia eletrônica de varredura.

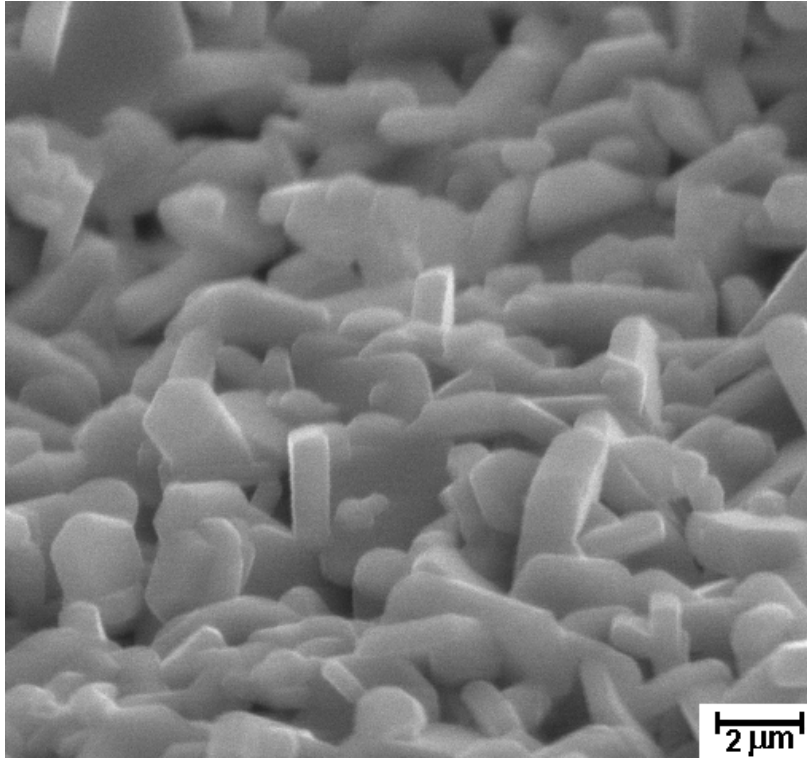


Figura 44: Microestrutura dos pós de BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O₁₉ após calcinação a 1150 °C por duas horas com um aumento de 5000 vezes.

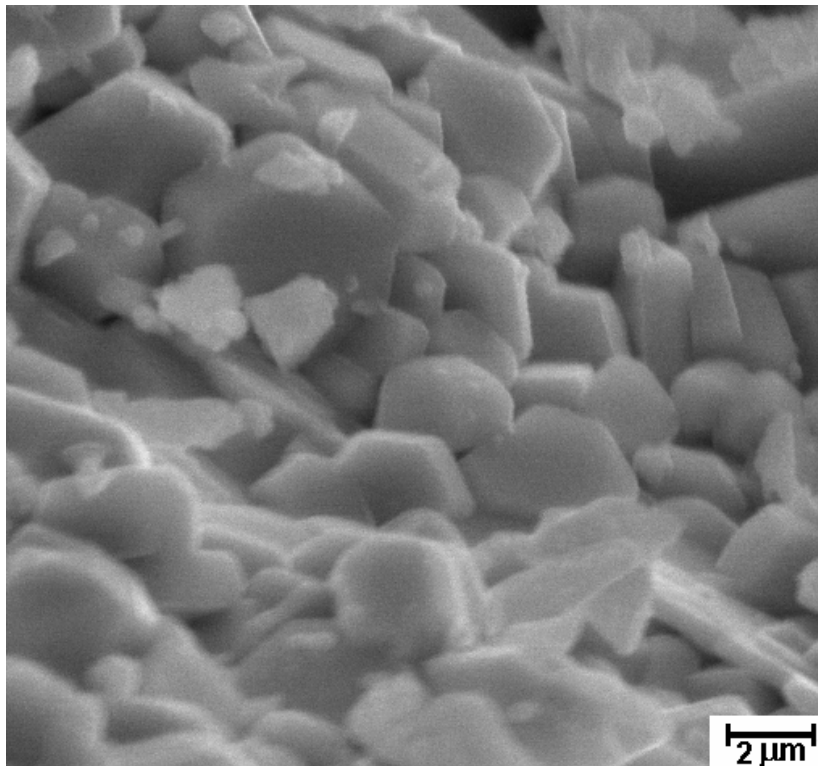


Figura 45: Microestrutura dos pós de BaFe_{10,0}Co_{1,0}Ti_{1,0}O₁₉ após calcinação a 1150 °C por duas horas com um aumento de 5000 vezes.

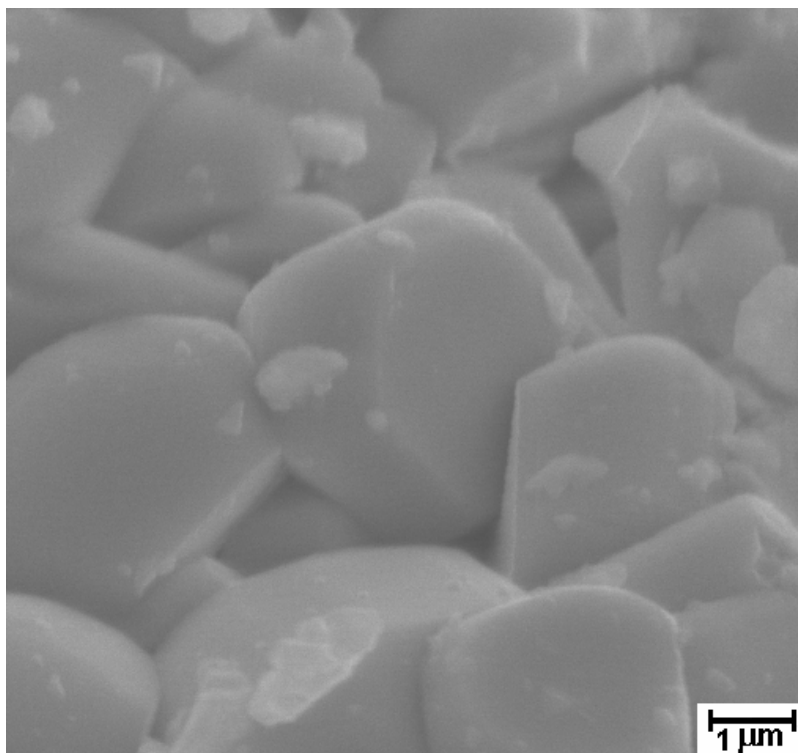


Figura 46: Microestrutura dos pós de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ após calcinação a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas com um aumento de 10000 vezes.

Analisando-se as micrografias dos pós calcinados a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas Figuras (44 a 46), verificou-se que os mesmos não apresentavam indícios de sinterização, observável através da não formação de pescoços entre as partículas. A formação de plaquetas hexagonais características da hexaferrita de bário dopada com cobalto e titânio estão claramente evidenciadas. É observado um tamanho médio de partícula de $2\text{ }\mu\text{m}$ nas figuras 44 a 46, valor este semelhante aos melhores valores relatados na literatura. Haijun *et al* [46] relatam a obtenção de tamanho médio de partícula entre $2\text{ e }3\text{ }\mu\text{m}$ para partículas de $\text{BaFe}_{10}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$ obtidas pelo método sol-gel e queimadas a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wang *et al* [47] encontrou valores semelhantes aos anteriores para partículas de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ obtidas pelo método de co-precipitação e queimadas a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$.

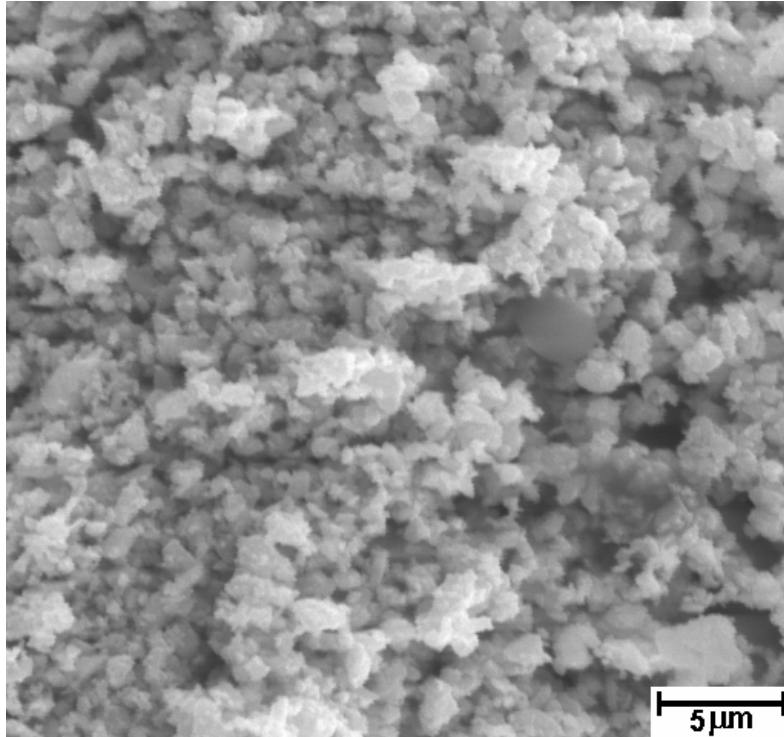


Figura 47: Microestrutura dos pós de BaFe_{10.8}Co_{0.6}Ti_{0.6}O₁₉ após calcinação a 1300 °C por duas horas seguido de moagem a úmido e com um aumento de 3000 vezes. [49]

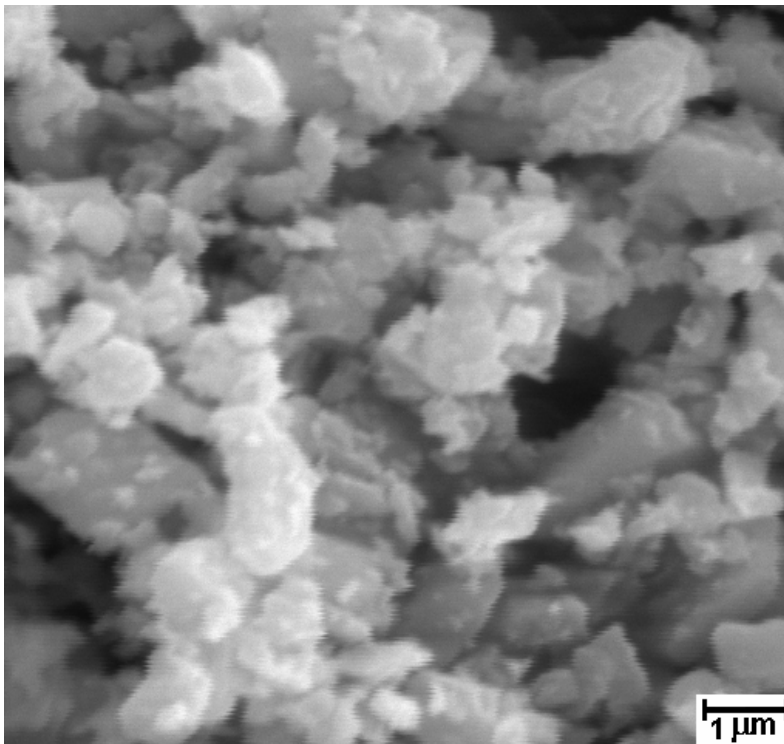


Figura 48: Microestrutura dos pós de BaFe_{10.8}Co_{0.6}Ti_{0.6}O₁₉ após calcinação a 1300 °C por duas horas seguido de moagem a úmido e com um aumento de 10000 vezes. [49]

Alguns trabalhos experimentais [50] relatam a necessidade de moagem após uma primeira calcinação do material, cuja finalidade é a de reduzir o tamanho de partícula e redistribuir o material, promovendo uma melhor interação entre as partículas que compõem o material durante uma segunda calcinação, facilitando com isso a reação no estado sólido para a obtenção de uma única fase.

Comparando-se as Figuras 44 a 46 com a Figura 47, observa-se uma destruição das estruturas de plaquetas hexagonais após moagem, causando com isso perturbações ao arranjo cristalino do material. A Figura 48 demonstra este fato com mais clareza. Na presente tese, a moagem seguida de uma segunda calcinação não foi adotada devido a dois fatores: 1º) Os difratogramas de raios-X (Figuras 37 a 43) indicaram a presença de uma segunda fase da hexaferrita dopada com Co-Ti em quantidade que não afeta significativamente as propriedades magnéticas do material e 2º) A destruição das plaquetas hexagonais da hexaferrita (Figura 48), indicaria perda das propriedades magnéticas do material e conseqüentemente a impossibilidade de orientação dessas plaquetas para uma melhor densificação do material, no caso da fabricação de peças e da capacidade para absorção de microondas no caso da aplicação do material como pó disperso num substrato polimérico.

Magnetometria de Extração

Amostras do material cominuído, misturado e calcinado segundo as estequiometrias das reações 1, 2 e 3 (vide seção 5.3), foram submetidas à análise por magnetometria de extração a fim de se realizar a caracterização magnética dos pós. As Figuras 49, 50 e 51 mostram os resultados encontrados.

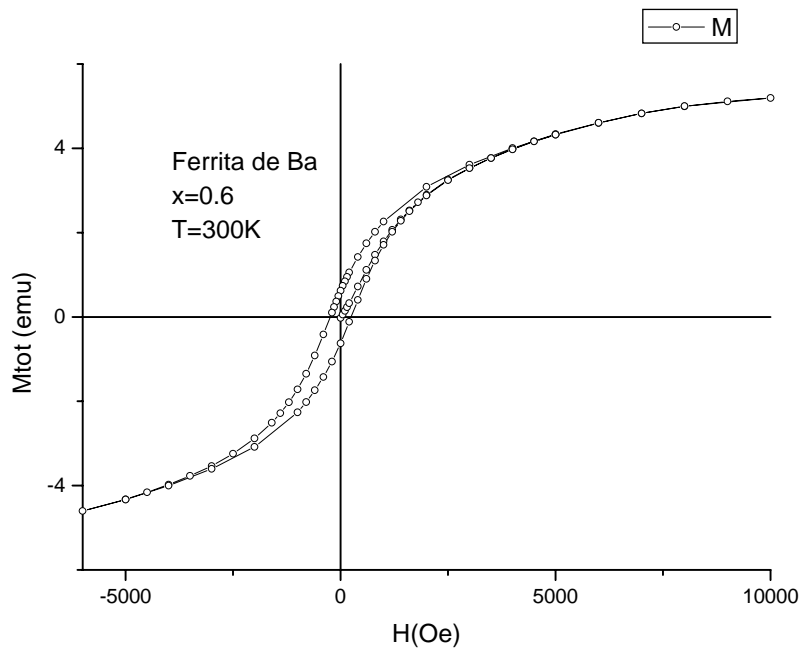


Figura 49: Curva de histerese por magnetometria de extração dos pós de $BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O_{19}$ após calcinação a $1150\text{ }^{\circ}C$ por duas horas.

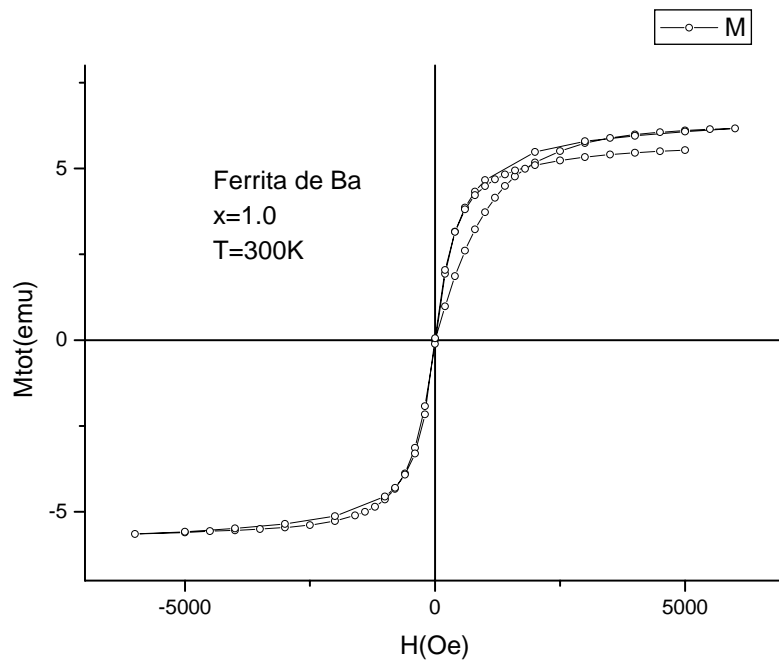


Figura 50: Curva de histerese por magnetometria de extração dos pós de $BaFe_{10,0}Co_{1,0}Ti_{1,0}O_{19}$ após calcinação a $1150\text{ }^{\circ}C$ por duas horas.

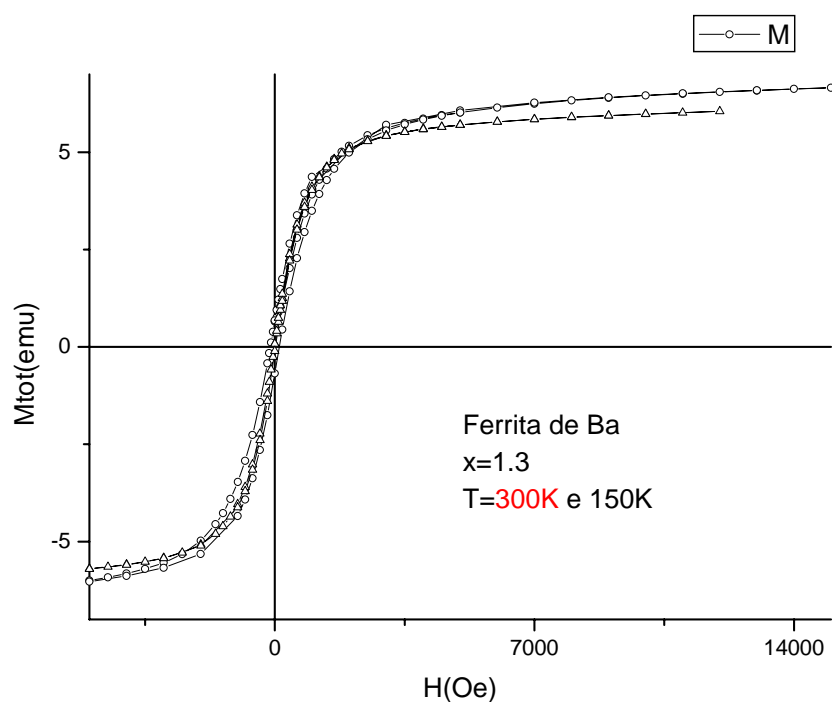


Figura 51: Curva de histerese por magnetometria de extração dos pós de $BaFe_{9,4}Co_{1,3}Ti_{1,3}O_{19}$ após calcinação a 1150 °C por duas horas.

Magnetometria de Amostra Vibrante

Amostras do material cominuído, misturado e calcinado segundo as estequiometrias das reações 1, 2 e 3 (vide seção 5.3), foram submetidas à análise por magnetometria de amostra vibrante a fim de se realizar a caracterização magnética dos pós. As Figuras 52, 53 e 54 mostram os resultados encontrados.

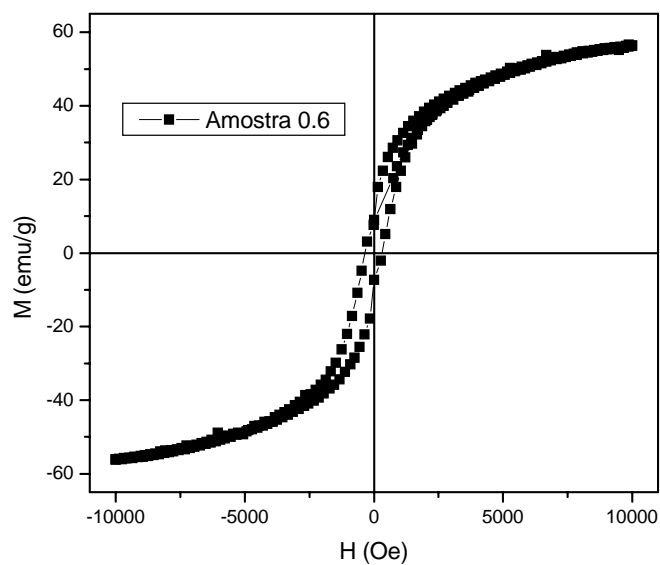


Figura 52: Curva de histerese por magnetometria de amostra vibrante dos pós de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ após calcinação a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas.

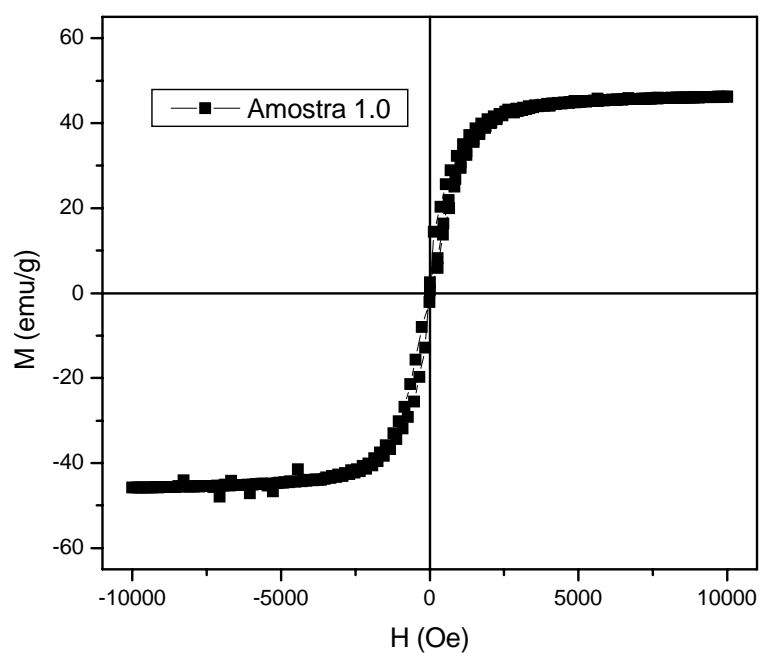


Figura 53: Curva de histerese por magnetometria de amostra vibrante dos pós de $\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$ após calcinação a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas.

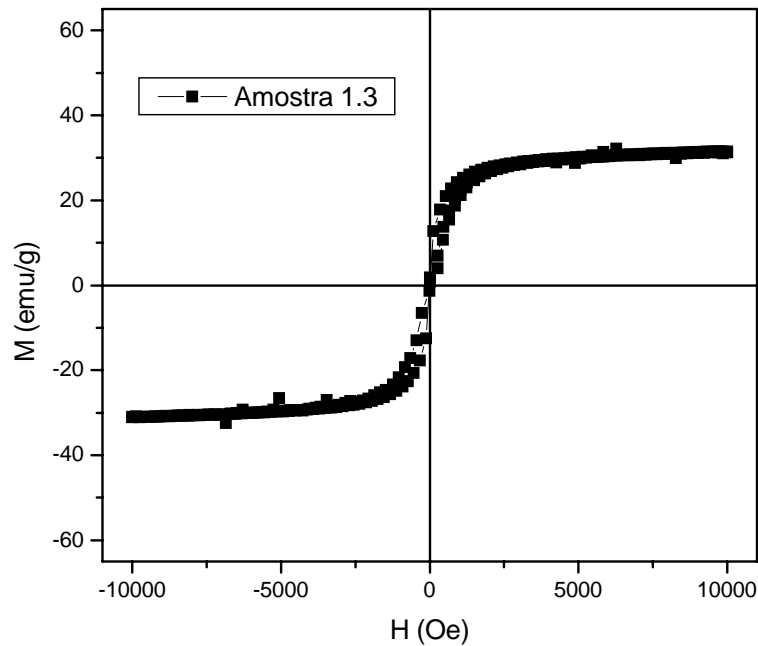


Figura 54: Curva de histerese por magnetometria de amostra vibrante dos pós de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ após calcinação a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas.

O comportamento da magnetização dos pós obtidos foi determinado pelas técnicas de magnetometria de extração e de amostra vibrante para que os resultados pudessem ser confrontados e as possíveis discrepâncias de resultados analisadas. A comparação entre as Figuras 49 e 52, 50 e 53, 51 e 54 demonstra claramente a coerência de resultados entre as duas diferentes técnicas.

O objetivo da realização das técnicas de magnetometria de extração e de amostra vibrante foi o de verificar a influência dos íons dos elementos dopantes (cobalto e titânio) na magnetização e campo coercivo.

As análises foram realizadas com material calcinado a temperatura de $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ uma vez que a quase totalidade do material é a hexaferrita de bário dopada com cobalto e titânio. A segunda fase presente é mínima e está associada a técnica de obtenção do material (mistura de pós) e assim, o que efetivamente distingue as curvas de histerese é a quantidade dos íons dopantes.

As Figuras 49 a 54 mostram a magnetização alcançada para cada uma das composições da ferrita em estudo, revelando mudanças significativas de acordo com a quantidade de íons dopantes em estudo. Observa-se que a medida que a quantidade dos elementos dos elementos dopantes aumenta ($x = 0,6$ para $x = 1,3$), a magnetização de saturação diminui ($\cong 60\text{ emu/g}$ para $\cong 30\text{ emu/g}$), fato este, que vem de encontro ao descrito pela literatura.

De forma análoga àquela observada quanto à magnetização de saturação, o campo coercivo varia com a quantidade de dopantes empregados. Observando-se as Figuras 49 e 52, percebe-se um campo coercivo diferente de zero (aproximadamente 200 Oe), campo este que evolui para valor próximo a zero (Figuras 50, 51, 53 e 54) quando a quantidade de elementos dopantes aumenta e vem de encontro ao descrito pela literatura.

6.2. Características das Peças Sinterizadas

Pós de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti ($x = 0,6, 1,0$ e $1,3$) calcinados à temperatura de $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas, foram então prensados uniaxialmente e sinterizados a diversas temperaturas pelo mesmo período de tempo, para que se pudesse avaliar o efeito do tamanho de partícula na temperatura de sinterização. O objetivo da sinterização foi promover a densificação do material, com conseqüente formação de grãos, conferir resistência à peça formada na compactação para que pudesse ser manuseada sem problemas de quebras e esfrelamentos e aplicada nas funções a que se destina, além de consolidar suas propriedades magnéticas finais.

Os materiais cerâmicos têm suas características modificadas dependendo da forma como o processo transcorre. Objetivando as melhores propriedades para o material, cuidados nas etapas de prensagem e sinterização foram tomados em relação à aplicação da carga e à temperatura de aquecimento e resfriamento, para evitar a introdução de trincas na peça.

Para se obter máximo rendimento magnético de um material policristalino de hexaferrita de bário pura, os grãos componentes devem possuir dimensões da ordem de $1\text{ }\mu\text{m}$ ou menores, o que garante a existência de um único domínio magnético por grão. Além disso, existe uma relação inversamente proporcional entre o tamanho de grão e a coercividade apresentada pelo material. Assim, o crescimento de grão deve ser cuidadosamente controlado através dos parâmetros de aquecimento (temperatura de queima), a fim de se evitar crescimentos excessivos e rápidos, o que poderia gerar, também, trincas e rachaduras nas peças [5]. Esse conhecimento foi aplicado para a obtenção de hexaferritas de bário dopadas com Co-Ti.

A introdução dos elementos dopantes, no caso cobalto e titânio, fazem com que a coercividade, segundo a literatura, reduza para um terço do valor original,

havendo apenas uma pequena redução da magnetização. Uma boa densificação para as pastilhas do material foi um dos objetivos a serem alcançados durante a etapa de sinterização, pois porosidade e/ou trincas existentes no material prejudicam a obtenção das propriedades magnéticas desejadas.

O processo de obtenção da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti buscou ser o mais simples possível, com isso não foi utilizado qualquer tipo de aditivo de compactação ou sinterização, deixando a temperatura de sinterização como o único fator responsável pela formação de uma microestrutura densa.

Um fator importantíssimo durante a etapa de processamento do pó de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti é o alinhamento dos eixos de magnetização natural das partículas. A estrutura cristalina básica (célula unitária) da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti possui um eixo de fácil magnetização (direção mole de magnetização) coincidente com seu eixo cristalino *c*. Uma vez todos os eixos, de todas as partículas alinhadas paralelamente, gera um efeito somatório quanto à magnetização final do material, caracterizando a magnetização anisotrópica típica para esta ferrita. Em oposição a isso, no material não alinhado, esses eixos de magnetização (dispostos randomicamente ao longo da peça) fatalmente se anulariam mutuamente, quando não totalmente, pelo menos de forma parcial, gerando um material mais pobre magneticamente. Por esta razão, é recomendável a prensagem uniaxial do pó de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti na presença de um campo magnético externo, já que este procedimento já é feito para a hexaferrita de bário pura. Por si só, uma prensagem uniaxial já garante um certo alinhamento dos eixos magnéticos, principalmente uma prensagem úmida, onde as partículas possuem maior mobilidade. Contudo, este procedimento unicamente não produz o efeito ideal.

As pastilhas deste trabalho foram prensadas a seco e sem a presença de campo magnético externo, levando a resultados com valores magnéticos abaixo dos valores descritos pela literatura nessas condições ideais de obtenção do material.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma amostra representativa do aspecto microestrutural de peças sinterizadas de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti para as composições previamente estabelecidas é fornecida nas Figuras 55 a 74, pela microscopia eletrônica de varredura; onde se pode notar o aumento da densificação com o aumento da temperatura.

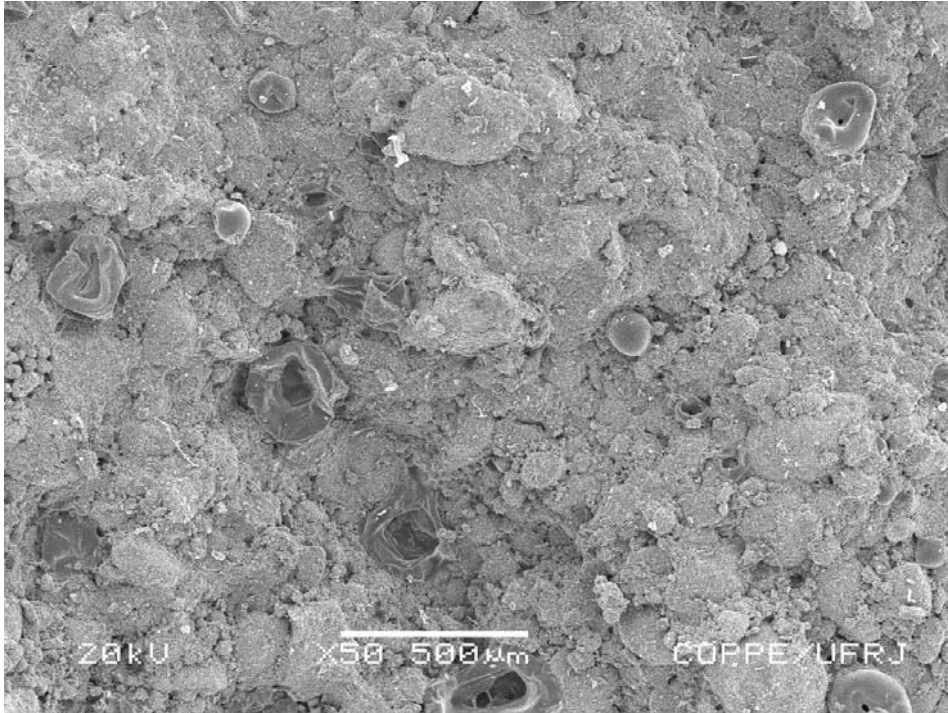


Figura 55: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{10.8}Co_{0.6}Ti_{0.6}O₁₉ sinterizada a 1150 °C por duas horas com um aumento de 50 vezes.

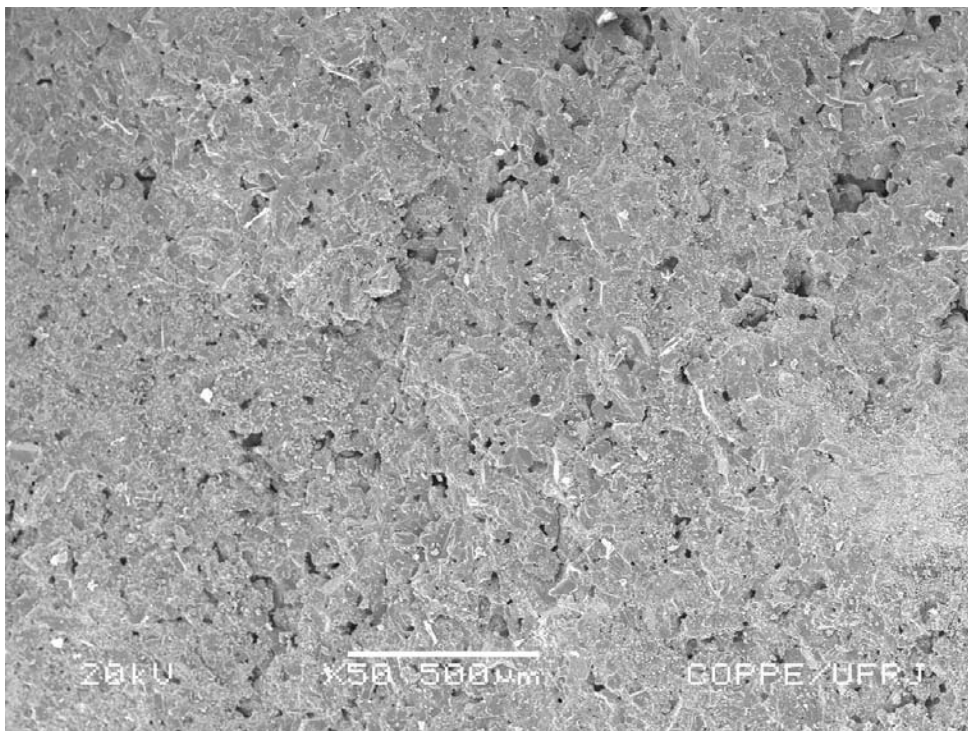


Figura 56: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{10.8}Co_{0.6}Ti_{0.6}O₁₉ sinterizada a 1250 °C por duas horas com um aumento de 50 vezes.

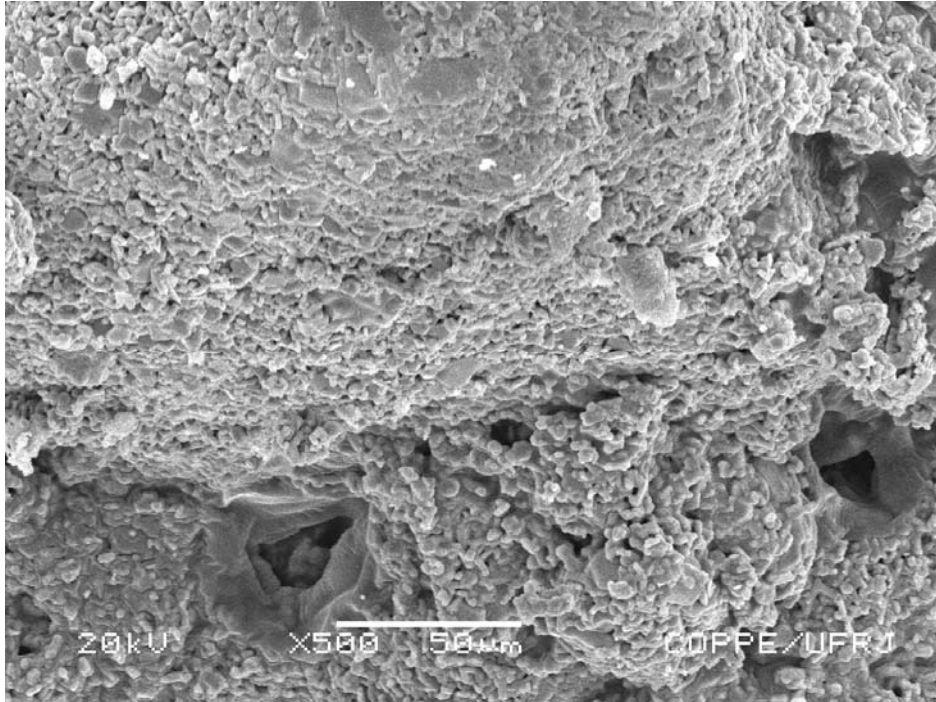


Figura 57: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{10.8}Co_{0.6}Ti_{0.6}O₁₉ sinterizada a 1150 °C por duas horas com um aumento de 500 vezes.

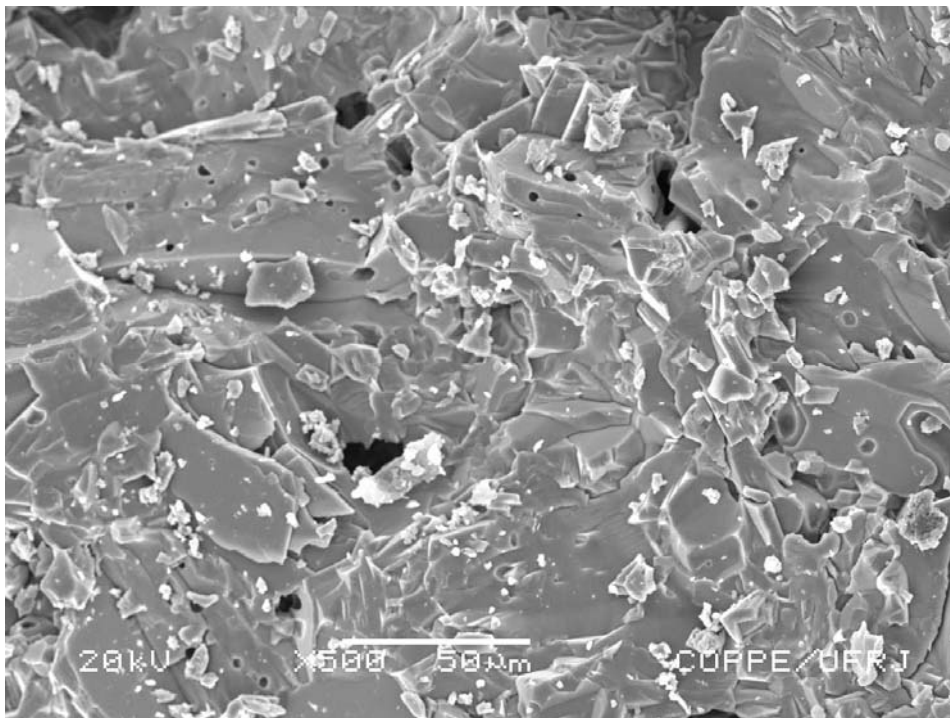


Figura 58: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{10.8}Co_{0.6}Ti_{0.6}O₁₉ sinterizada a 1250 °C por duas horas com um aumento de 500 vezes.

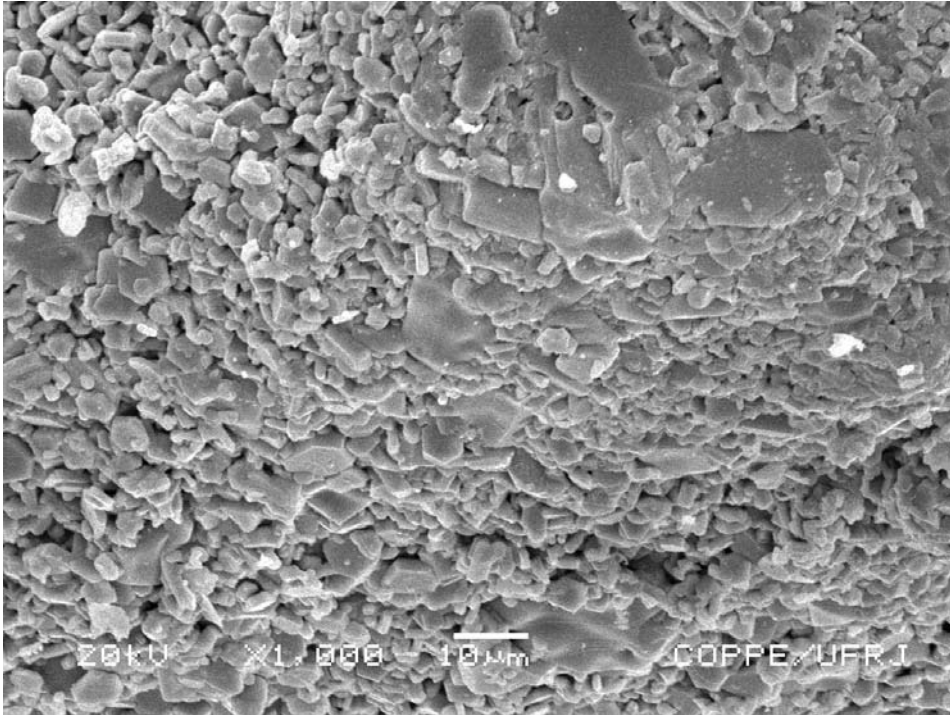


Figura 59: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{10.8}Co_{0.6}Ti_{0.6}O₁₉ sinterizada a 1150 °C por duas horas com um aumento de 1000 vezes.

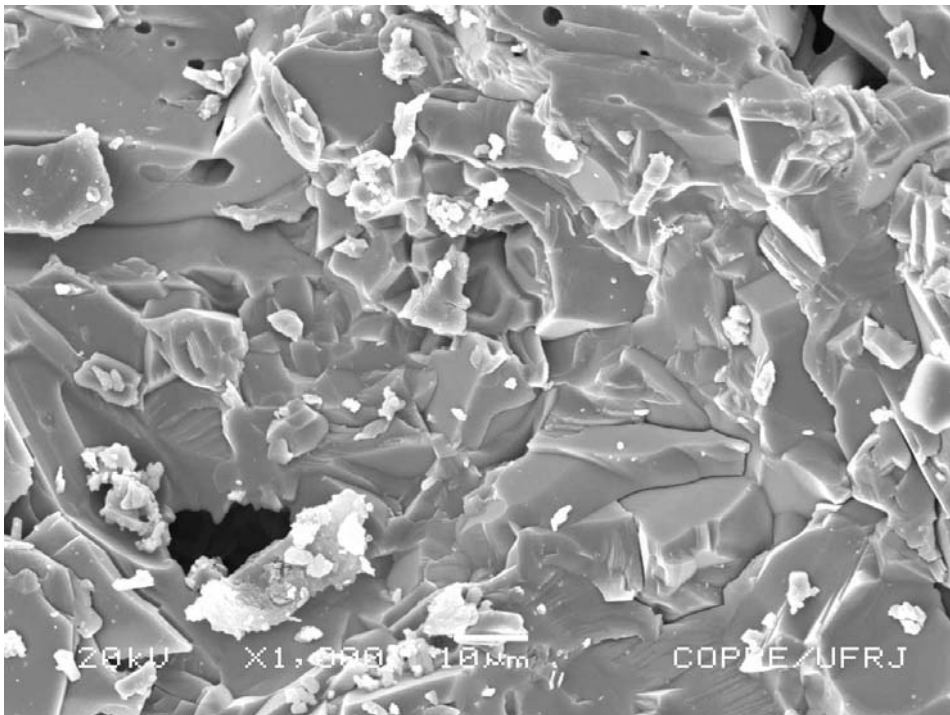


Figura 60: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{10.8}Co_{0.6}Ti_{0.6}O₁₉ sinterizada a 1250 °C por duas horas com um aumento de 1000 vezes.

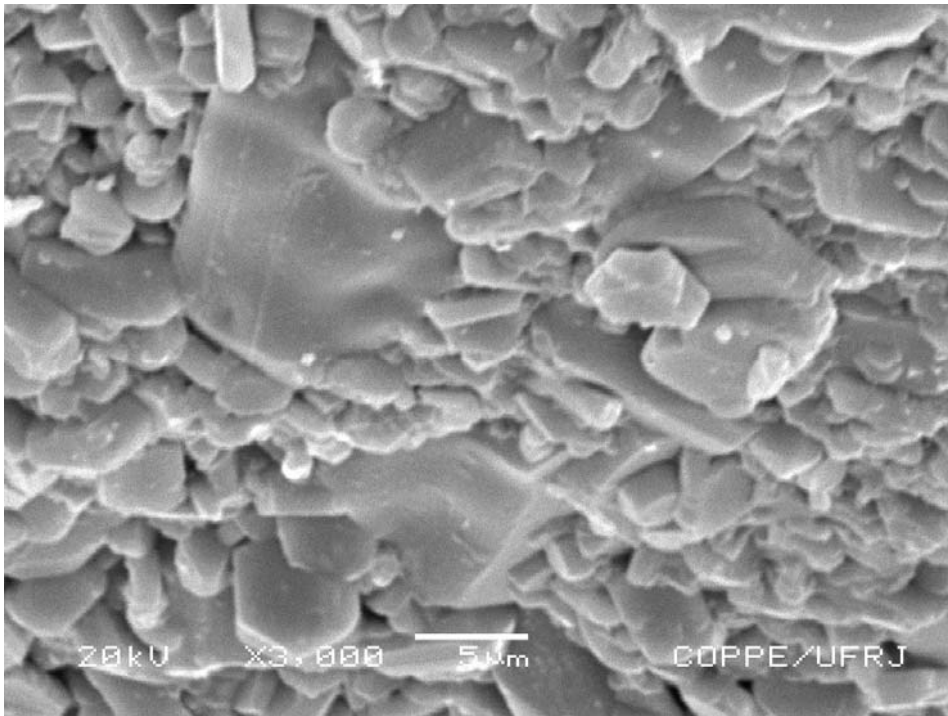


Figura 61: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O₁₉ sinterizada a 1150 °C por duas horas com um aumento de 3000 vezes.

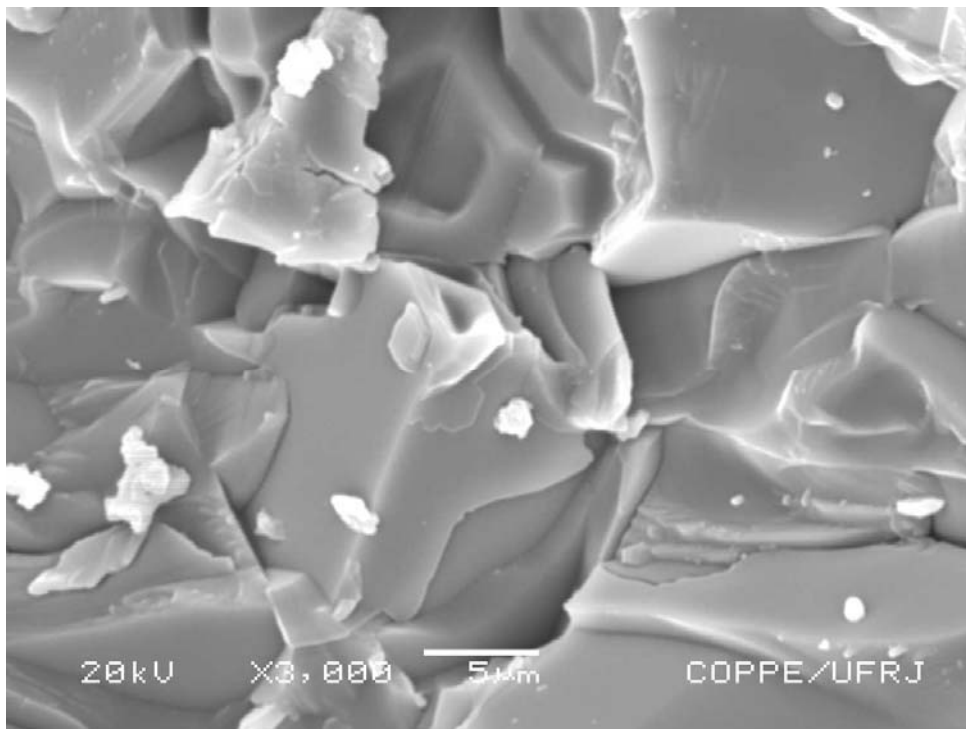


Figura 62: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O₁₉ sinterizada a 1250 °C por duas horas com um aumento de 3000 vezes.

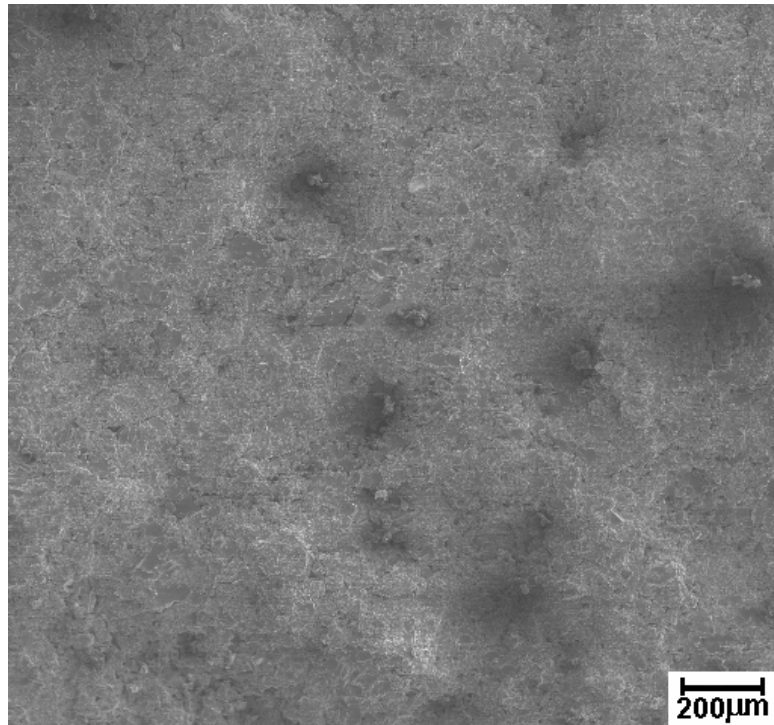


Figura 63: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{10.0}Co_{1.0}Ti_{1.0}O₁₉ sinterizada a 1150 °C por duas horas com um aumento de 50 vezes.

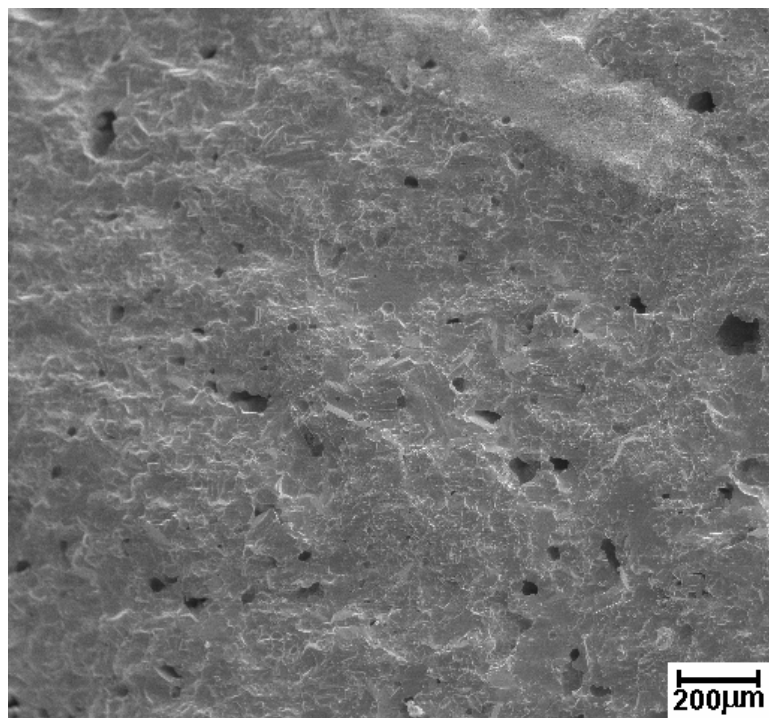


Figura 64: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{10.0}Co_{1.0}Ti_{1.0}O₁₉ sinterizada a 1250 °C por duas horas com um aumento de 50 vezes.

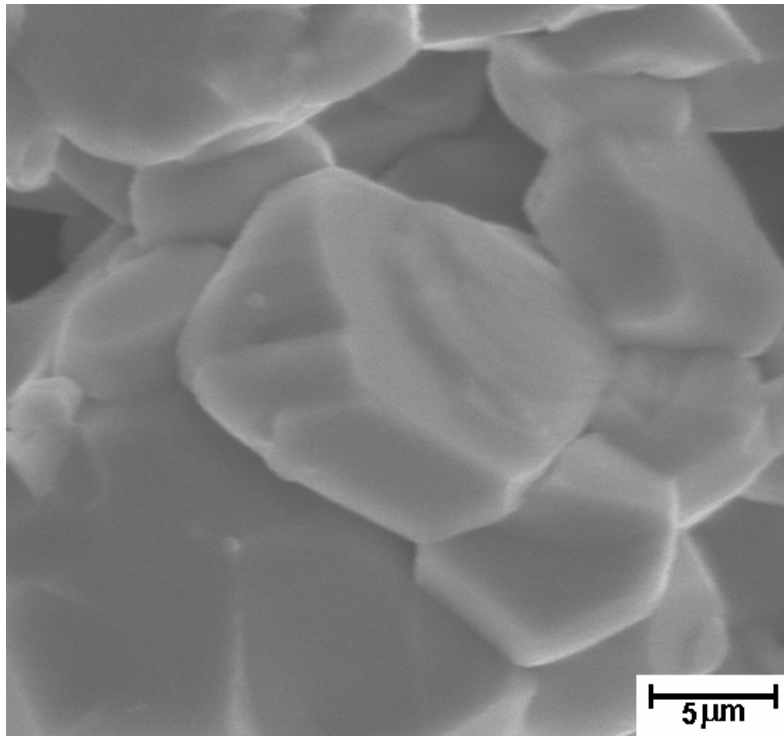


Figura 65: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{10,0}Co_{1,0}Ti_{1,0}O₁₉ sinterizada a 1150 °C por duas horas com um aumento de 3000 vezes.

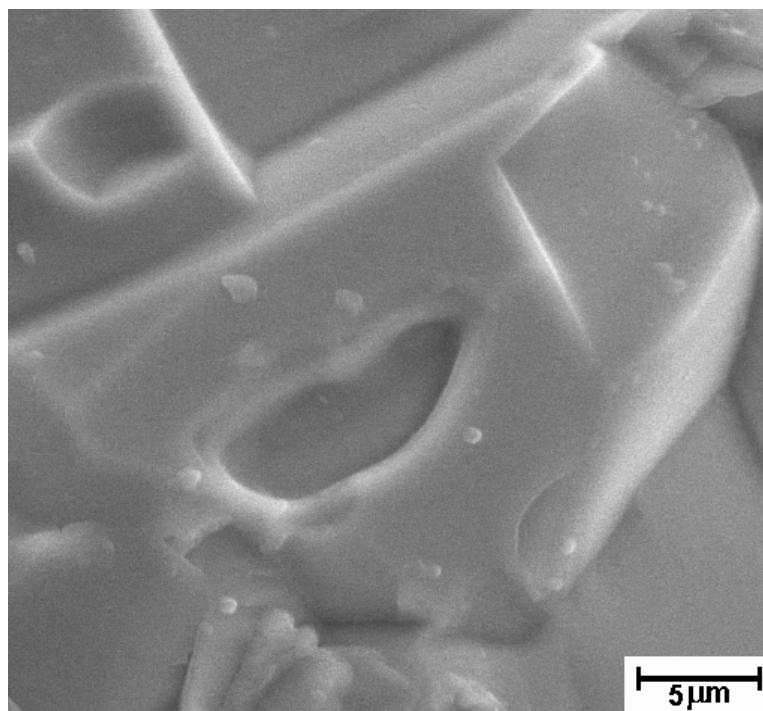


Figura 66: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{10,0}Co_{1,0}Ti_{1,0}O₁₉ sinterizada a 1250 °C por duas horas com um aumento de 3000 vezes.

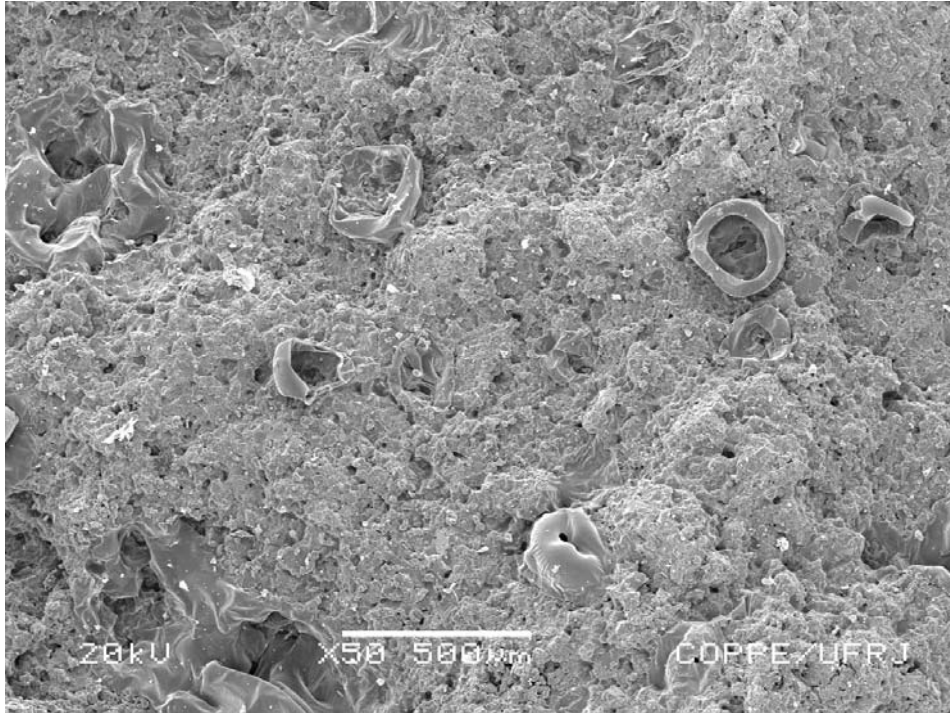


Figura 67: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{9.4}Co_{1.3}Ti_{1.3}O₁₉ sinterizada a 1150 °C por duas horas com um aumento de 50 vezes.

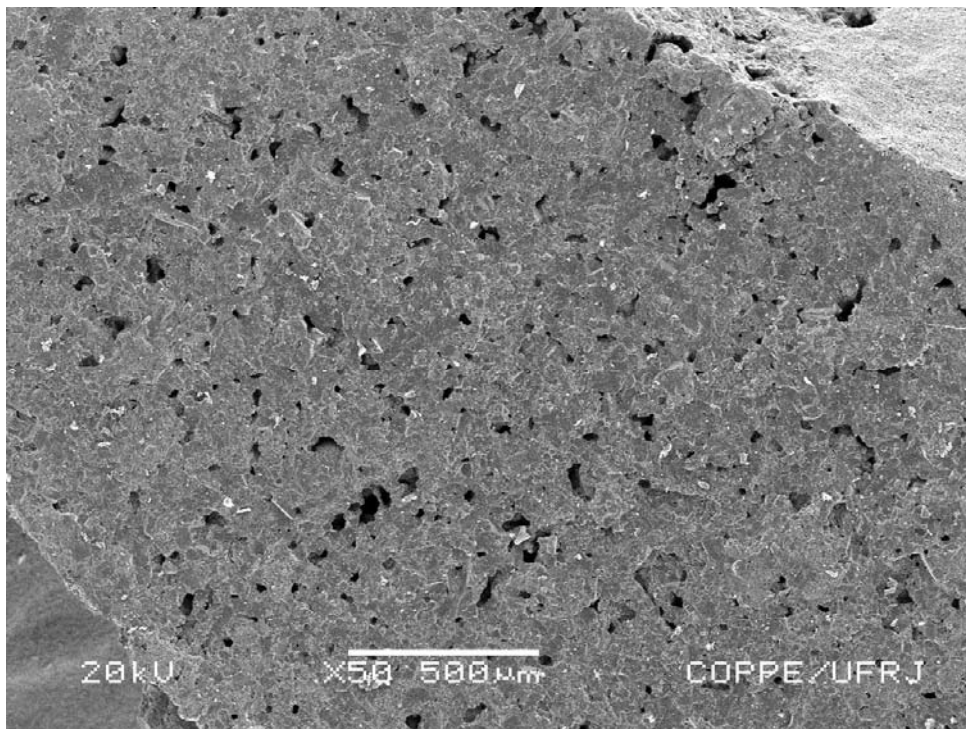


Figura 68: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{9.4}Co_{1.3}Ti_{1.3}O₁₉ sinterizada a 1250 °C por duas horas com um aumento de 50 vezes.

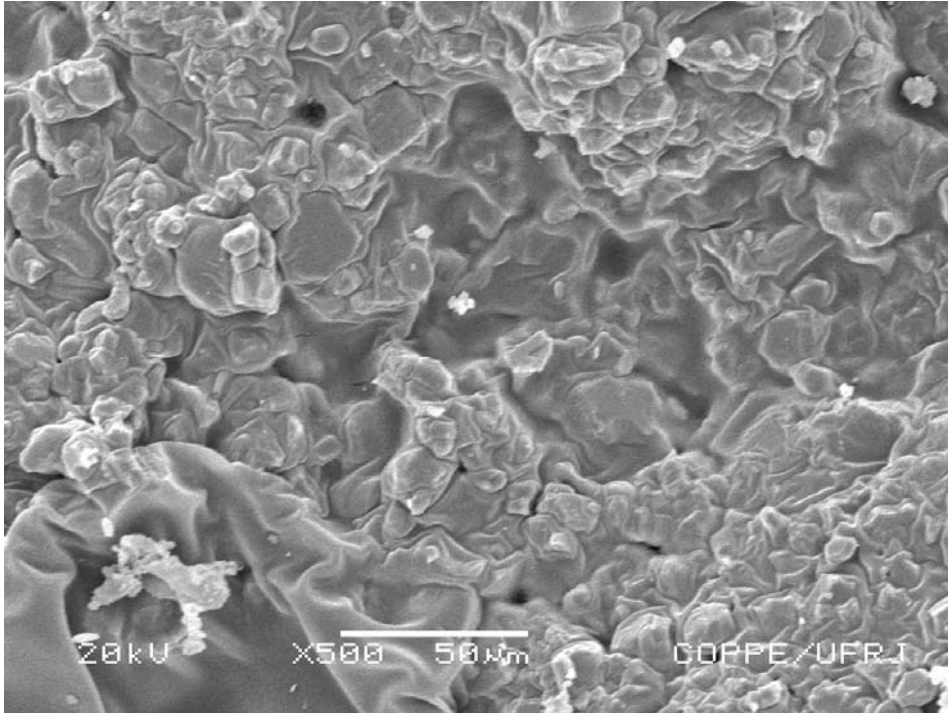


Figura 69: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{9,4}Co_{1,3}Ti_{1,3}O₁₉ sinterizada a 1150 °C por duas horas com um aumento de 500 vezes.

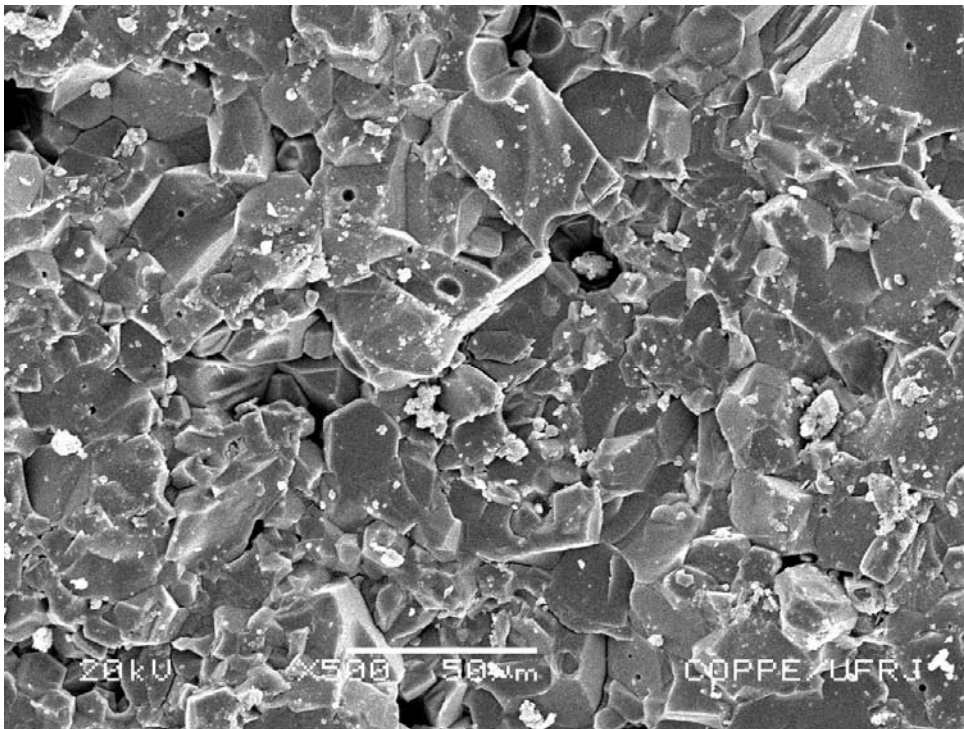


Figura 70: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{9,4}Co_{1,3}Ti_{1,3}O₁₉ sinterizada a 1250 °C por duas horas com um aumento de 500 vezes.

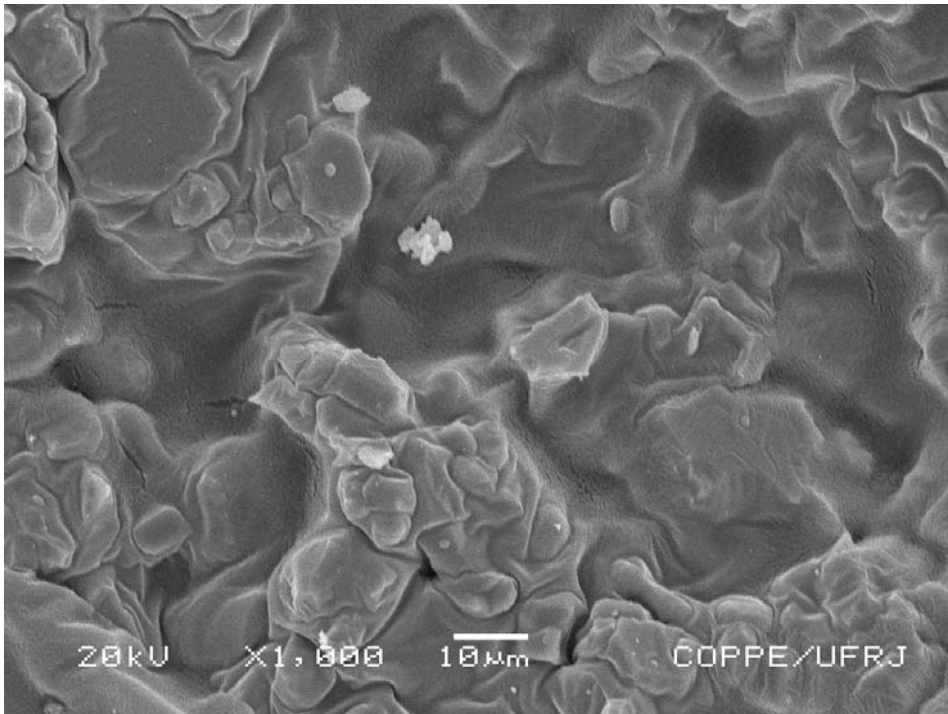


Figura 71: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{9,4}Co_{1,3}Ti_{1,3}O₁₉ sinterizada a 1150 °C por duas horas com um aumento de 1000 vezes.

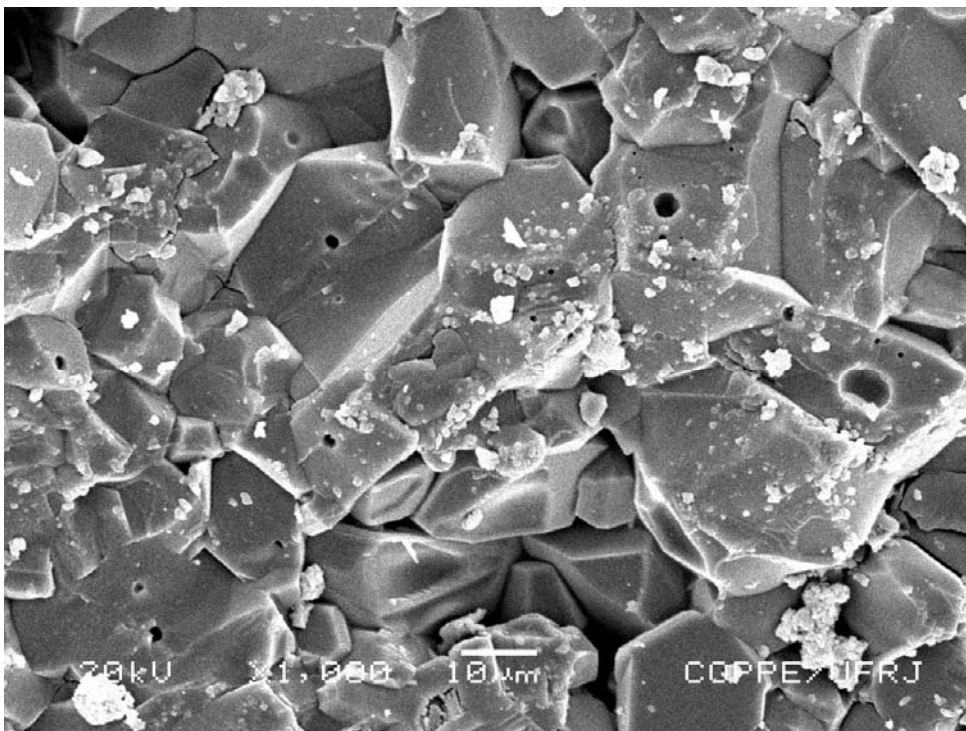


Figura 72: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{9,4}Co_{1,3}Ti_{1,3}O₁₉ sinterizada a 1250 °C por duas horas com um aumento de 1000 vezes.

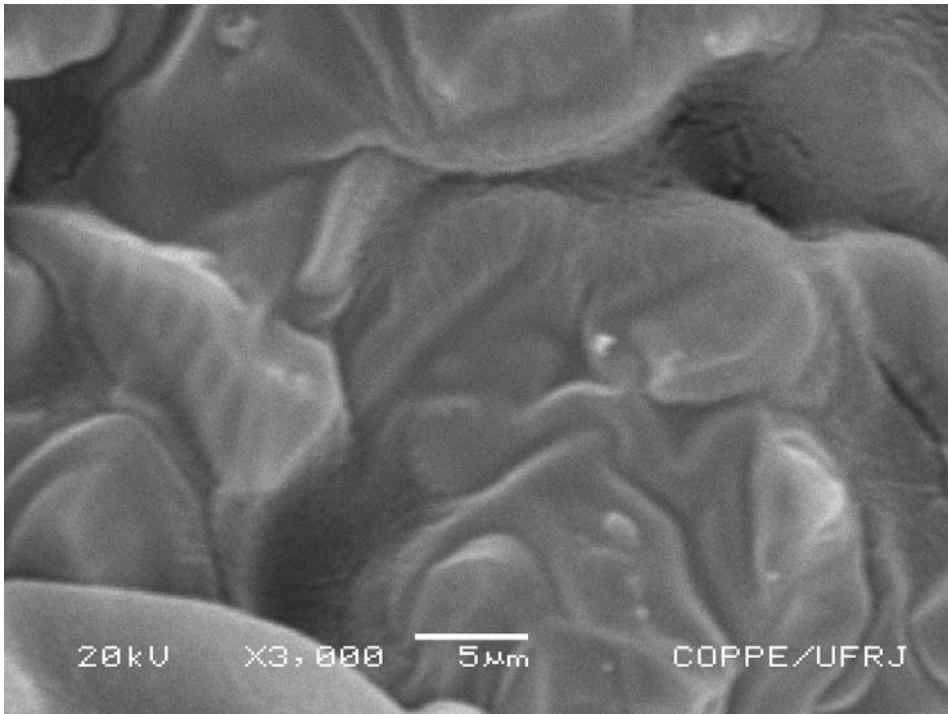


Figura 73: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{9,4}Co_{1,3}Ti_{1,3}O₁₉ sinterizada a 1150 °C por duas horas com um aumento de 3000 vezes.

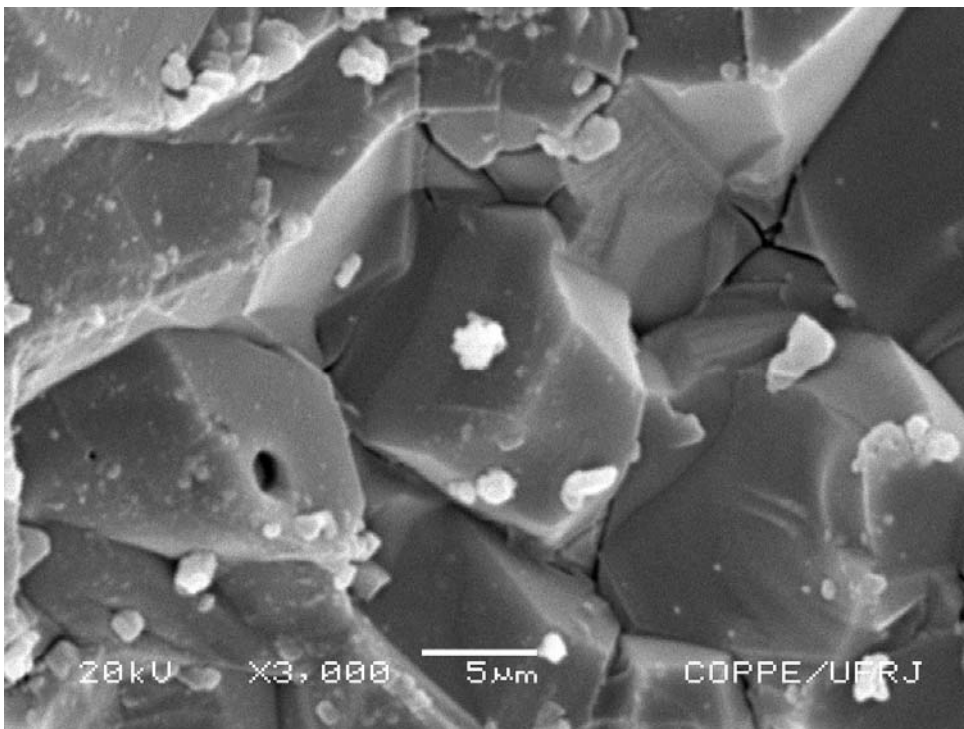


Figura 74: Microestrutura da região de fratura de uma peça de BaFe_{9,4}Co_{1,3}Ti_{1,3}O₁₉ sinterizada a 1250 °C por duas horas com um aumento de 3000 vezes.

Análise por Dispersão de Energia (EDS)

Algumas regiões de fratura de peças de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti obtidas a partir de diferentes estequiometrias, sofreram análise por dispersão de energia com o objetivo de fornecer informações que ajudassem na correlação entre microestrutura e propriedades magnéticas. As figuras 75 a 85 mostram os EDS realizados.

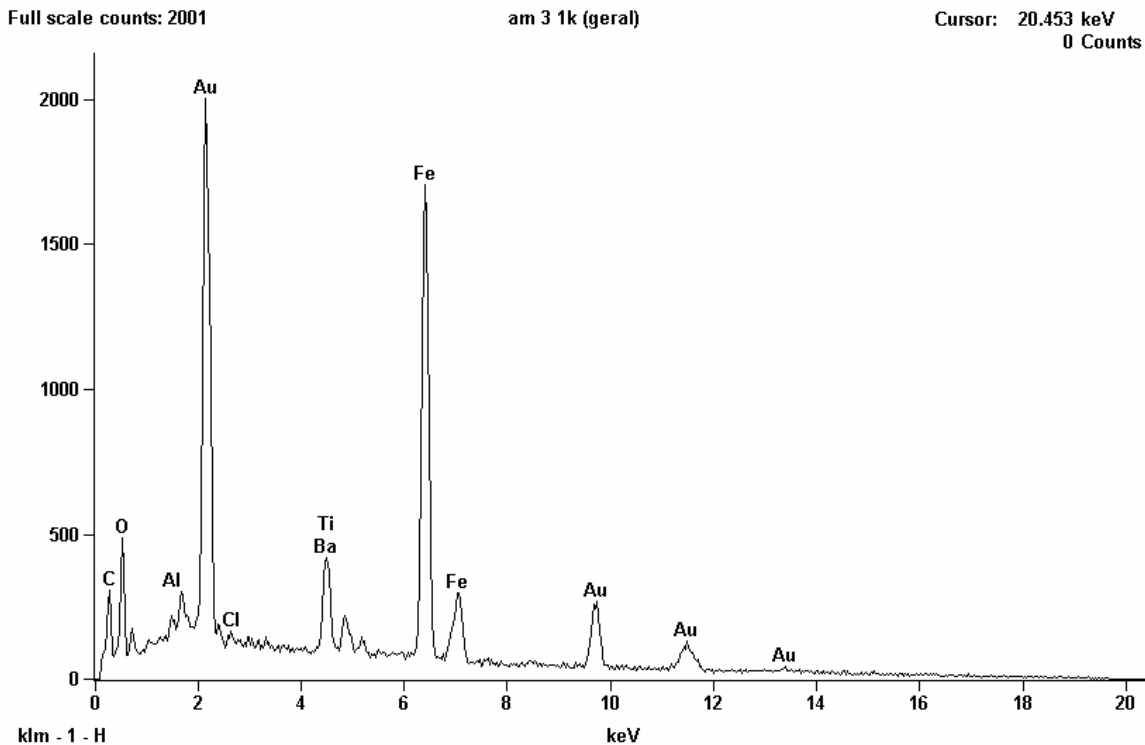


Figura 75: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1150 °C por duas horas com um aumento de 1000 vezes.

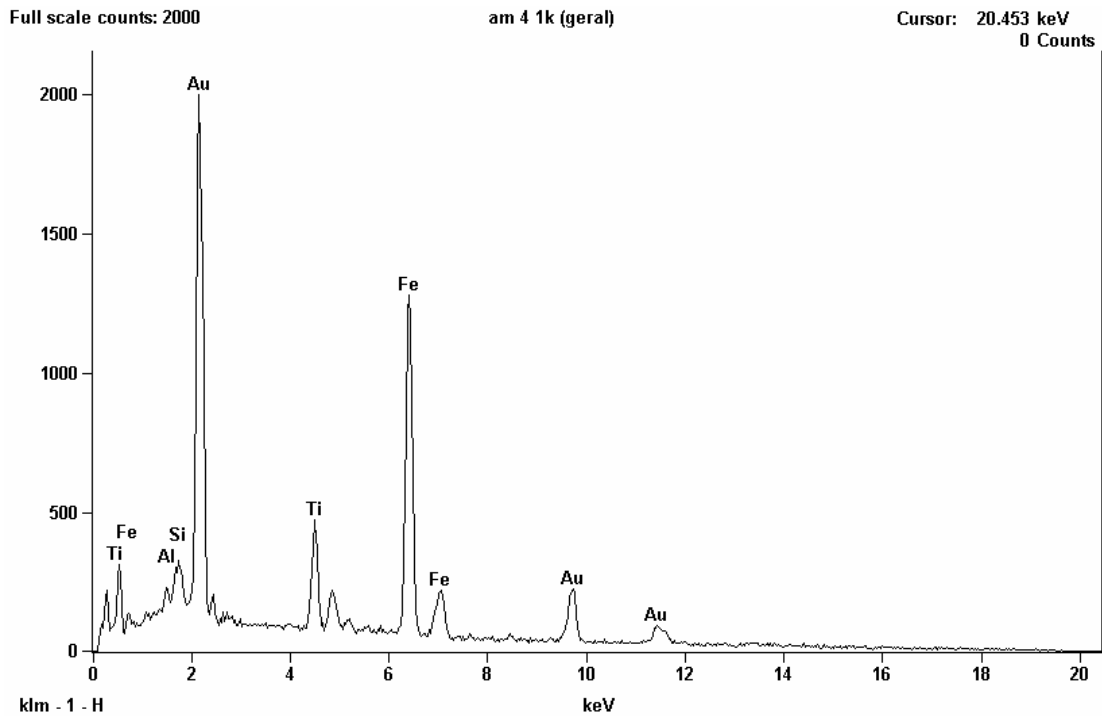


Figura 76: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ sinterizada a $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas com um aumento de 1000 vezes.

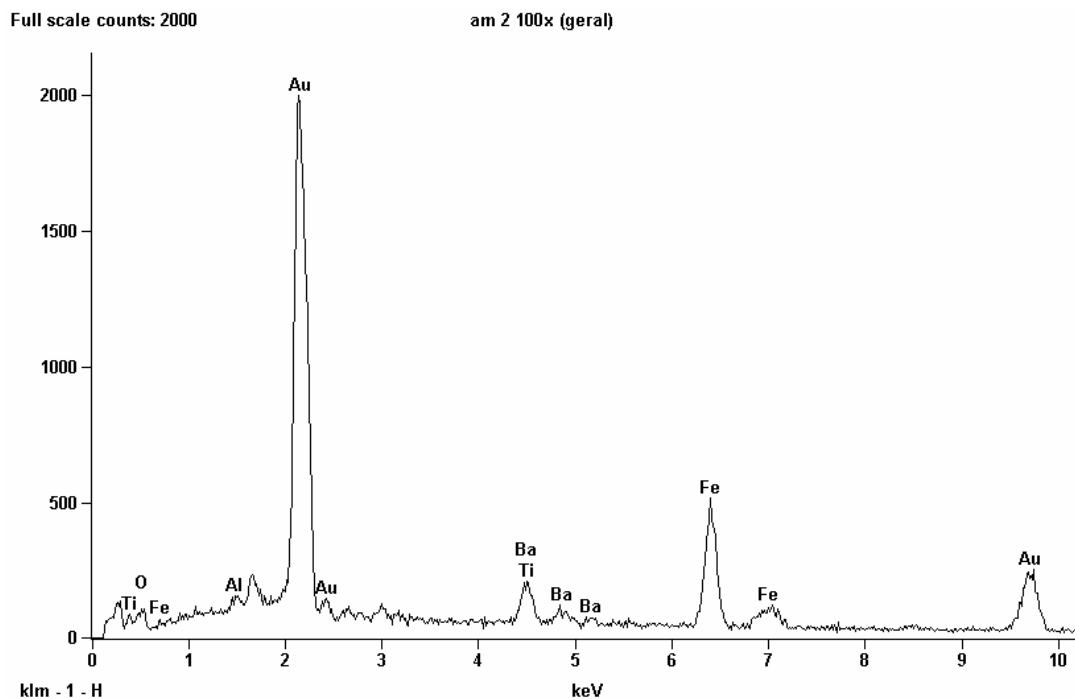


Figura 77: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas com um aumento de 100 vezes.

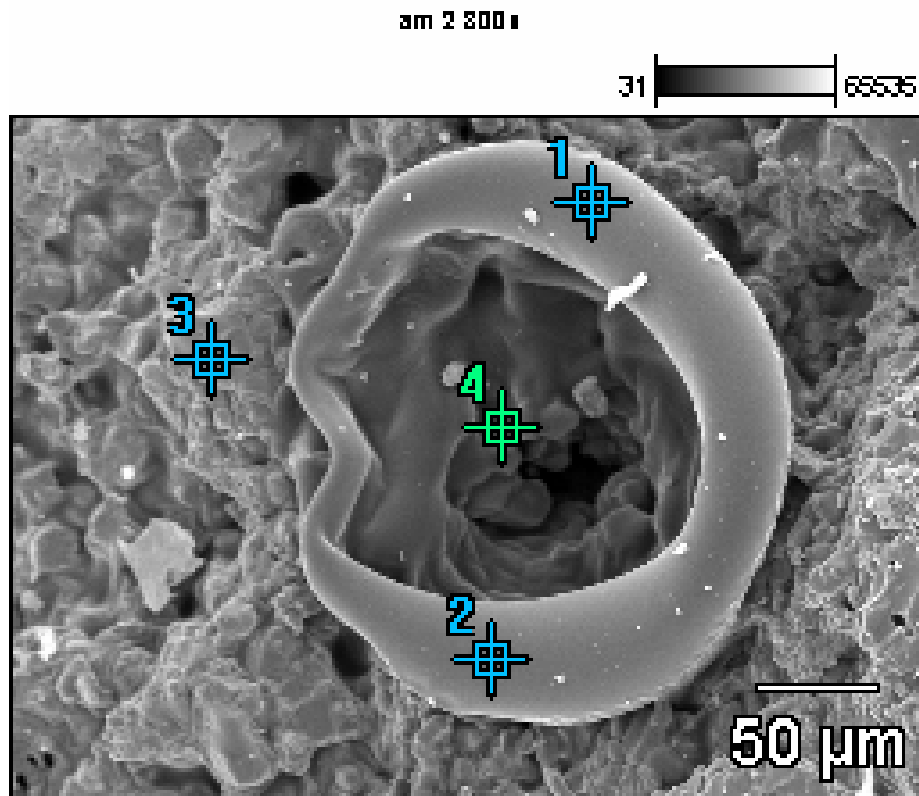


Figura 78: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas com um aumento de 800 vezes.

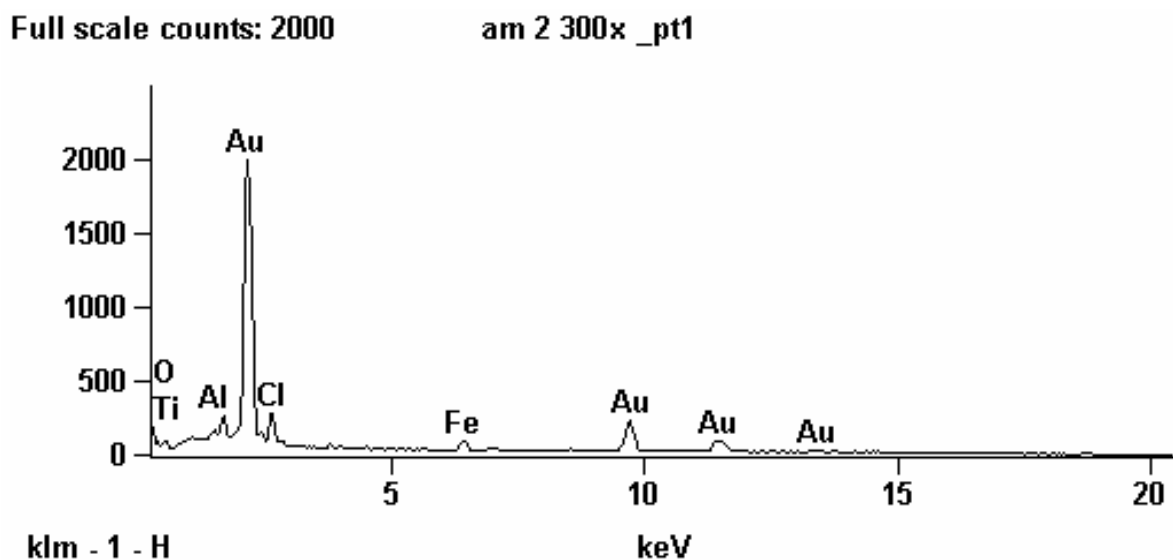


Figura 79: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas com um aumento de 300 vezes (ponto 1).

Full scale counts: 2000

am 2 300x _pt2

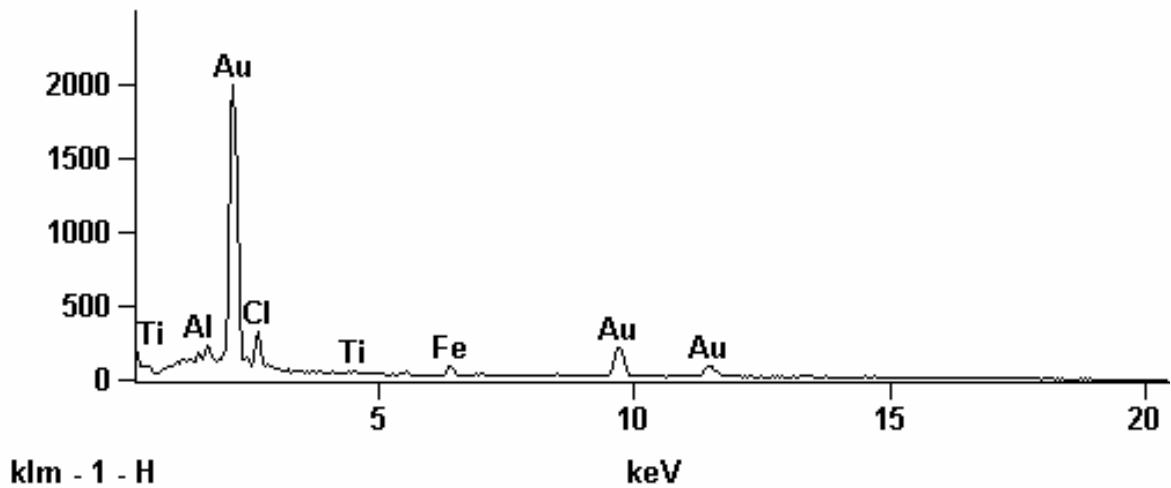


Figura 80: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas com um aumento de 300 vezes (ponto 2).

Full scale counts: 1418

am 2 300x _pt3

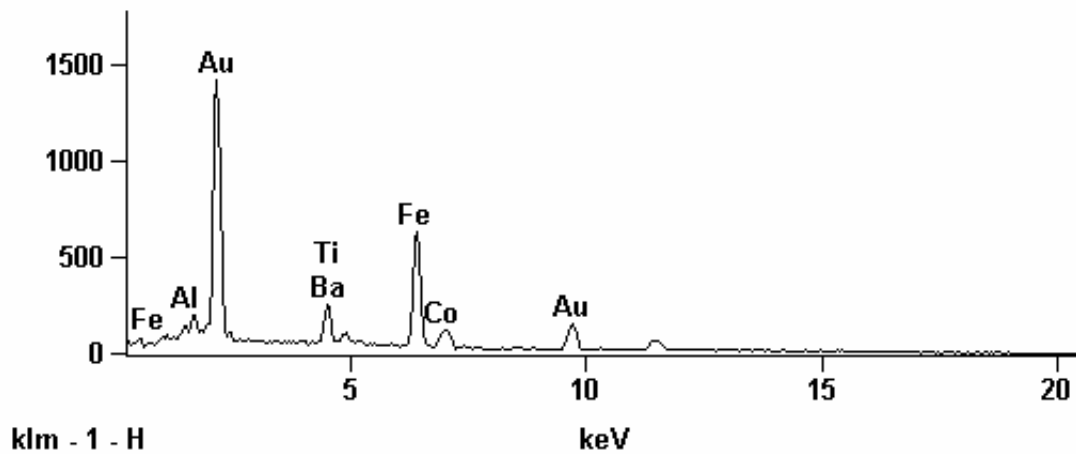


Figura 81: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas com um aumento de 300 vezes (ponto 3).

Full scale counts: 929

am 2 300x_pt4

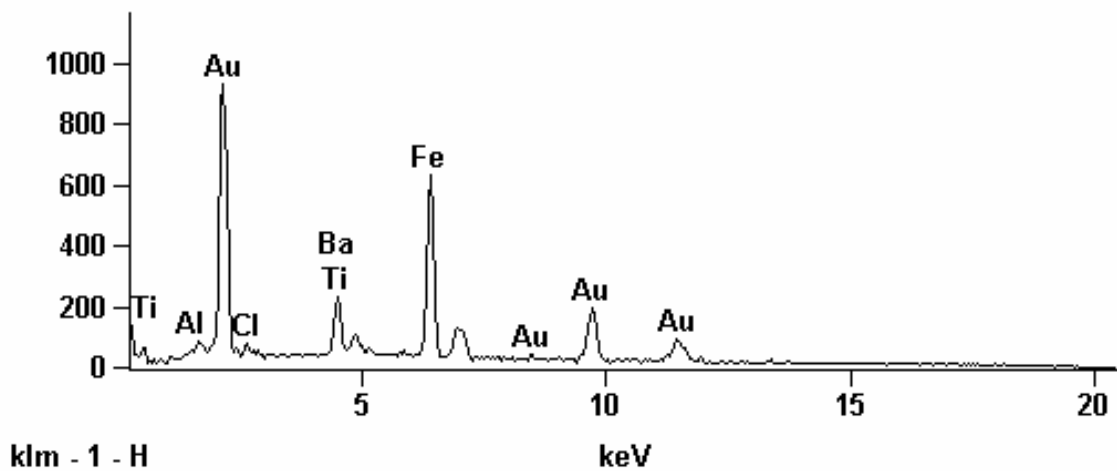


Figura 82: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas com um aumento de 300 vezes (ponto 4).

am 11k (geral)

31 | 65535

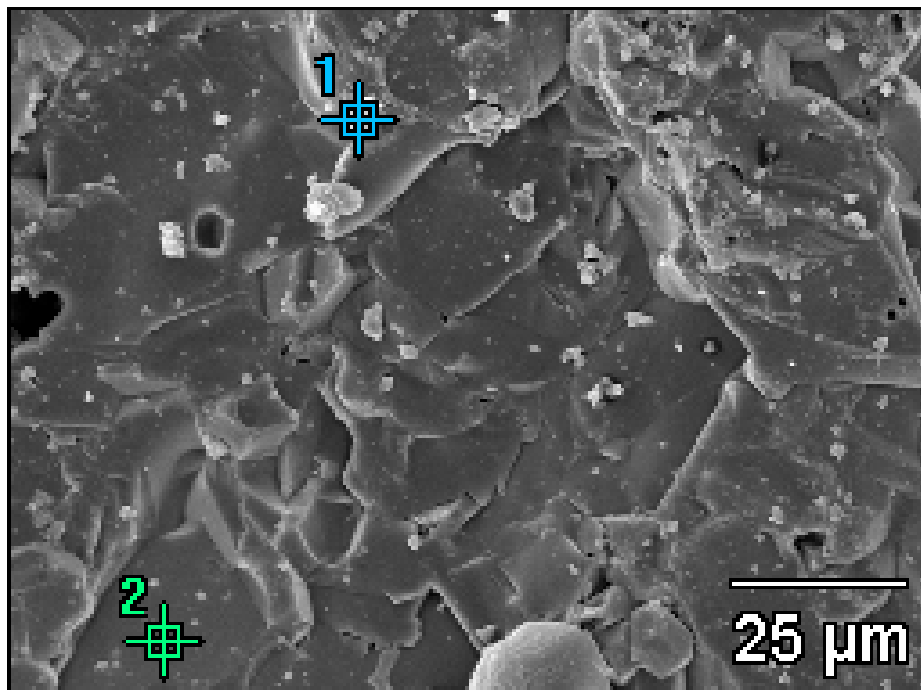


Figura 83: Microestrutura da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas com um aumento de 1000 vezes.

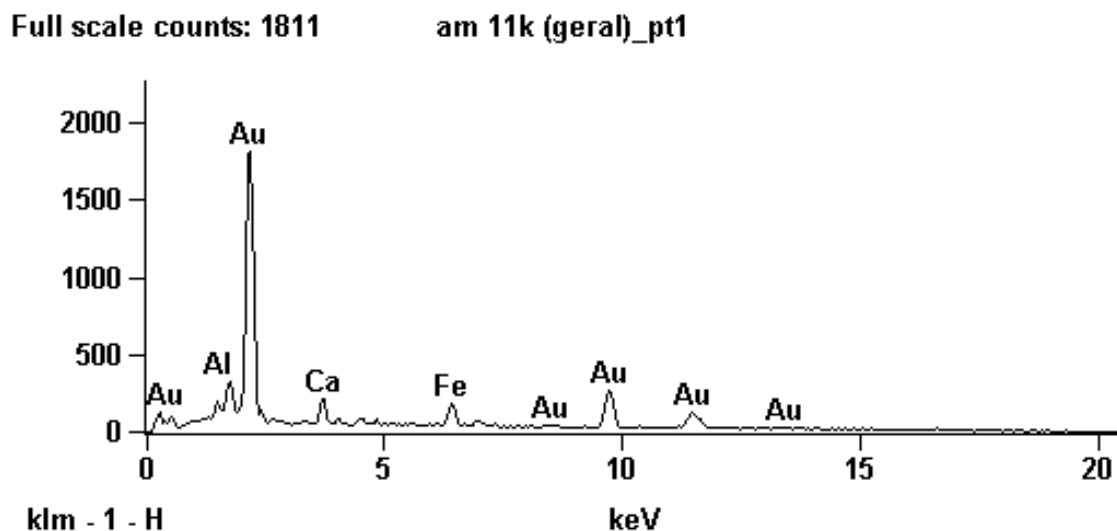


Figura 84: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250 °C por duas horas com um aumento de 1000 vezes (ponto 1).

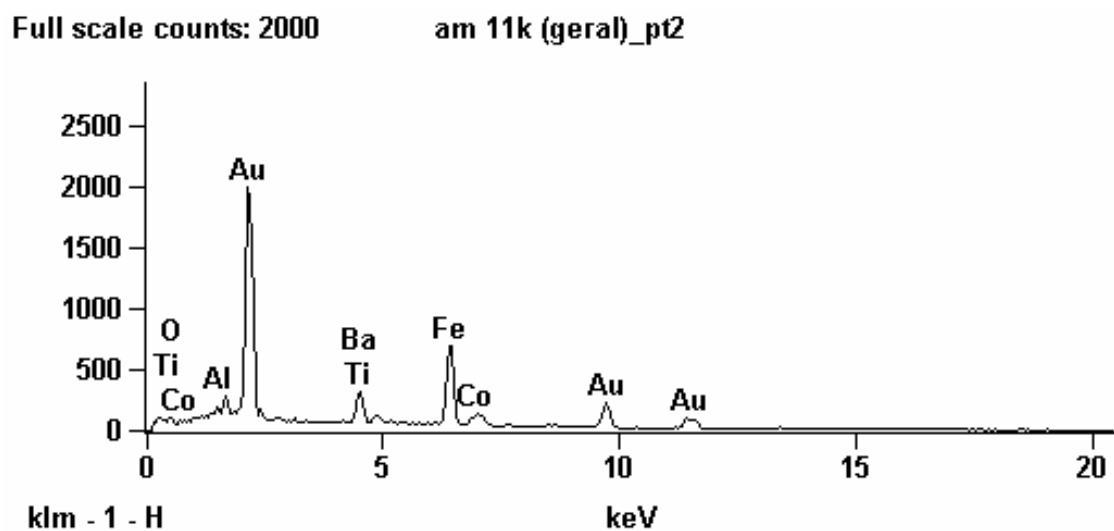


Figura 85: Análise por dispersão de energia da região de fratura de uma peça de $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1250 °C por duas horas com um aumento de 1000 vezes (ponto 2).

As análises por dispersão de energia das regiões de fratura das peças sinterizadas foram realizadas como forma de confirmar os resultados apresentados pela fluorescência de raios-X, sendo que, devido ao fato da análise por dispersão de energia fornecer resultados de forma pontual, esta técnica permite, por exemplo, a

identificação de elementos estranhos na amostra, a identificação de segregação de elementos para contorno de grão, a presença de outras fases, etc Estas identificações podem ser de grande ajuda na explicação da variação das propriedades do material em estudo.

Analisando-se as Figuras 75 a 85, percebe-se em todas as amostras a presença do elemento ouro (Au), que foi introduzido nas amostras durante a douragem, a qual é feita para que o material em estudo possa ser analisado. O elemento Au não faz parte do processo natural de obtenção da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti.

As Figuras 75 a 85, que fazem as análises das regiões de fratura das hexaferritas de composição $BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O_{19}$ e $BaFe_{9,4}Co_{1,3}Ti_{1,3}O_{19}$, mostram o aparecimento dos elementos Fe, Ba, Ti e Co, confirmando os resultados da fluorescência de raios-X e acrescentando a informação de que os elementos dopantes estão homogeneamente dispersos pela amostra não se apresentando segregados, fato este, principalmente observado quando se analisa as Figuras 83, 84 e 85. A Figura 84 é um EDS no contorno de grão e não mostra a segregação dos elementos Co e Ti. A Figura 85 é um EDS no centro do grão e mostra a presença de todos os elementos que formam a hexaferrita de bário dopada com Co-Ti (Ba, Fe, Co e Ti).

O EDS da microestrutura da região de fratura de uma peça de $BaFe_{9,4}Co_{1,3}Ti_{1,3}O_{19}$ sinterizada a 1150 °C por duas horas com um aumento de 800 vezes (Figura 78), serviu para explicar o fato de que certas estruturas diferentes do esperado e homogeneamente dispersas pela amostra eram inclusões de Au.

Medidas de Densidade

Os valores de densidade encontrados para as peças de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti segundo as três estequiometrias propostas na seção 5.3 e sob diferentes temperaturas de sinterização são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Resumo dos percentuais de densidades encontrados para peças sinterizadas sob diferentes temperaturas.

Peças (estequiometria)	Temperatura (°C)	Densidade (%)
$x = 0,6$	1150	73,24
$x = 0,6$	1250	94,57
$x = 1,0$	1150	78,19
$x = 1,0$	1250	95,72
$x = 1,3$	1150	80,77
$x = 1,3$	1250	91,02

Análise Magnética (Histerese)

As curvas de histerese das peças obtidas a partir de pós de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti segundo as três estequiometrias propostas na seção 5.3 são mostradas nas Figuras 86 a 91, as quais mostram curvas de histerese típicas de uma ferrita mole.

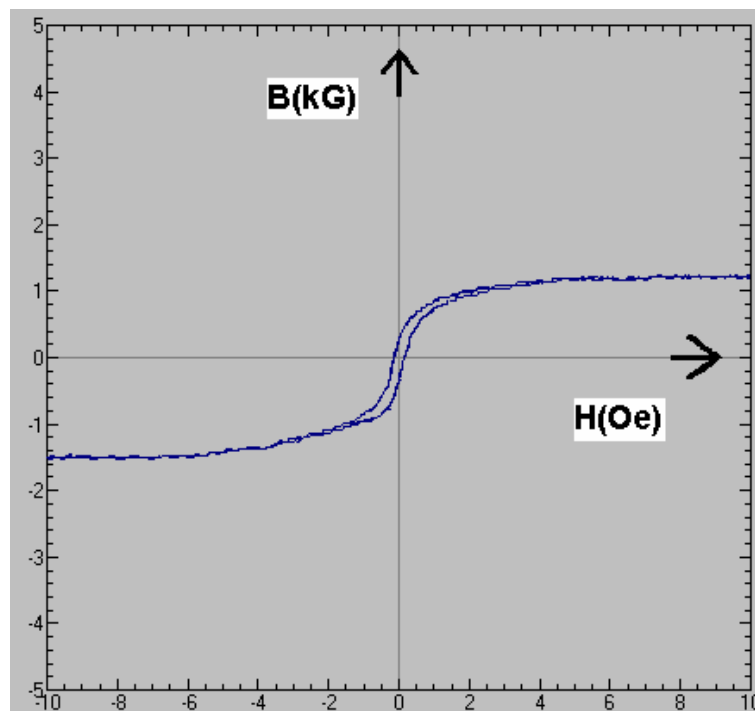


Figura 86: Curva de histerese de uma peça de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti ($\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$) sinterizada a 1150 °C por duas horas.

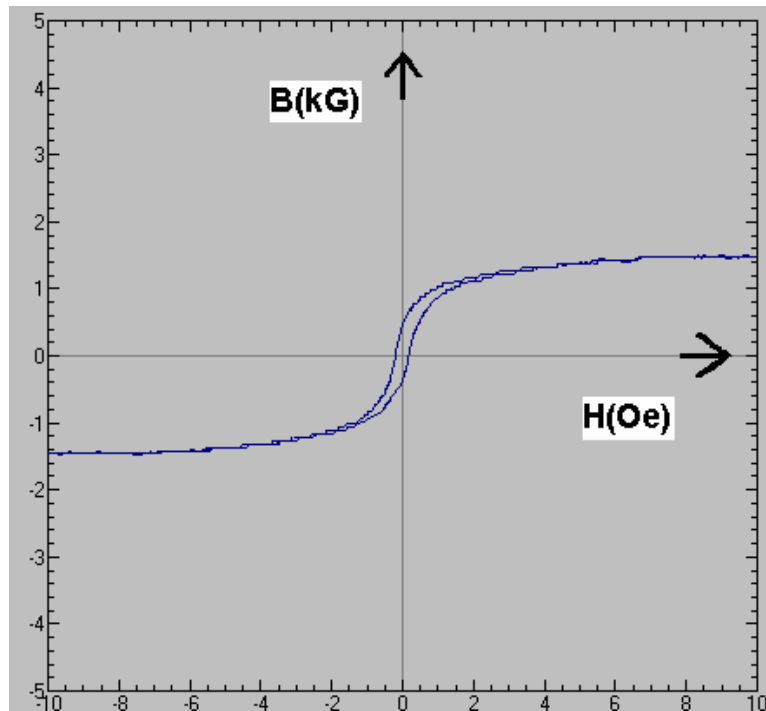


Figura 87: Curva de histerese de uma peça de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti ($BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O_{19}$) sinterizada a 1250 °C por duas horas.

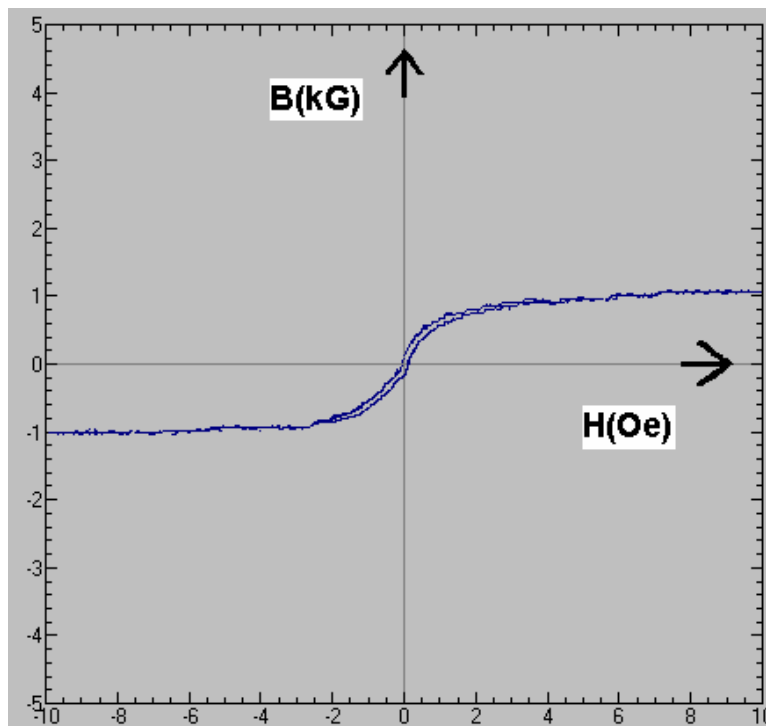


Figura 88: Curva de histerese de uma peça de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti ($BaFe_{10,0}Co_{1,0}Ti_{1,0}O_{19}$) sinterizada a 1150 °C por duas horas.

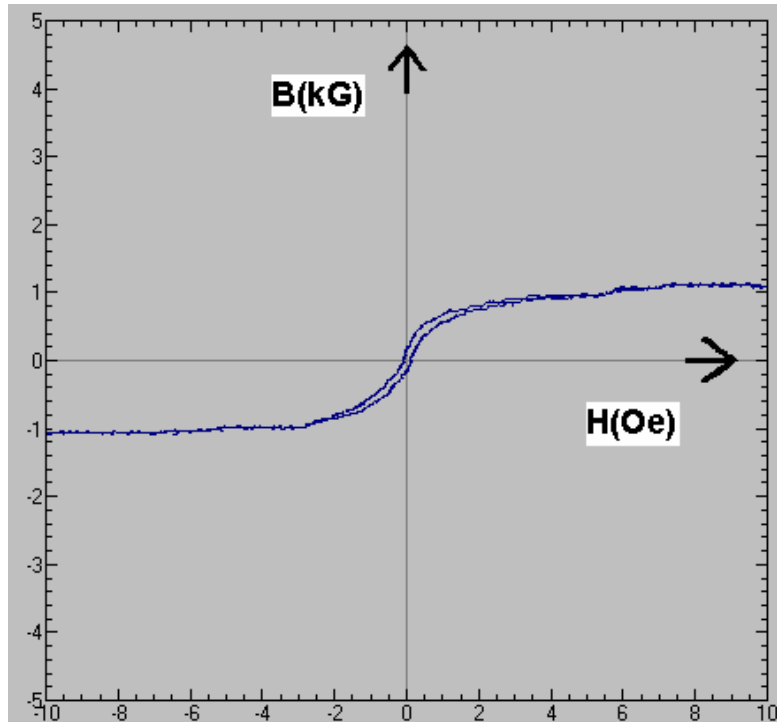


Figura 89: Curva de histerese de uma peça de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti ($\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$) sinterizada a 1250 °C por duas horas.

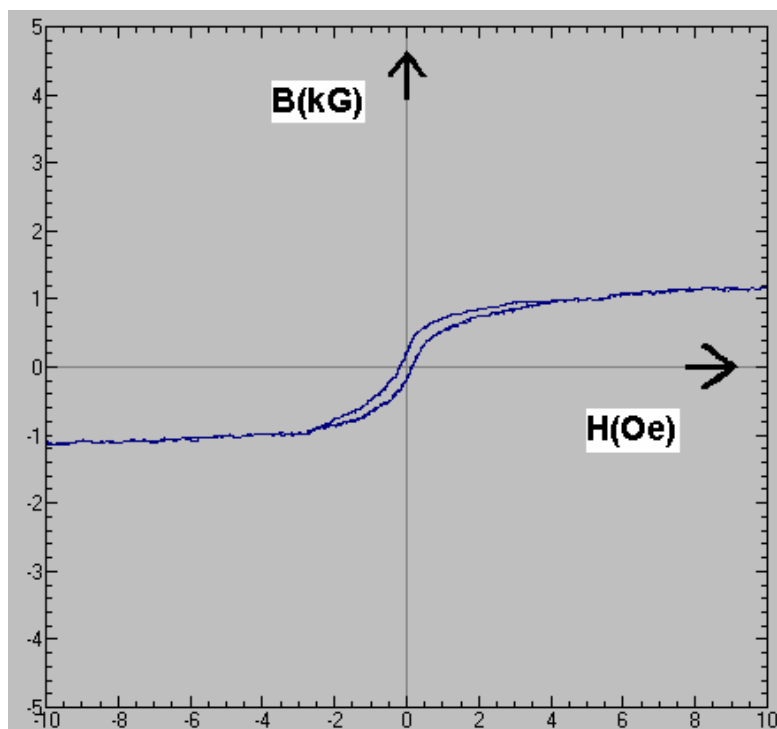


Figura 90: Curva de histerese de uma peça de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti ($\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$) sinterizada a 1150 °C por duas horas.

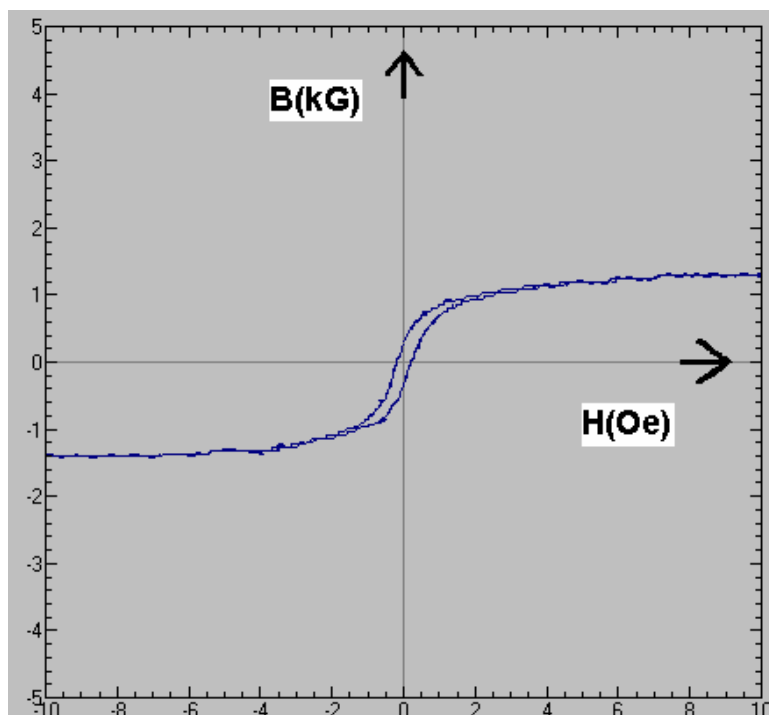


Figura 91: Curva de histerese de uma peça de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti ($\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$) sinterizada a 1250 °C por duas horas.

Tabela 11: Resumo dos parâmetros encontrados nos ciclos de histerese para peças sinterizadas sob diferentes temperaturas.

Peças (estequiometria)	Temperatura (°C)	Br (kG)	Hc (kOe)	BHmáx (MGOe)
$x = 0,6$	1150	0,2394	0,1841	0,017597
$x = 0,6$	1250	0,2500	0,1865	0,018679
$x = 1,0$	1150	0,1171	0,0822	0,004796
$x = 1,0$	1250	0,1597	0,1162	0,007615
$x = 1,3$	1150	0,1988	0,1609	0,010351
$x = 1,3$	1250	0,2594	0,2257	0,02830

Analisando-se as micrografias das peças anteriormente apresentadas (Figuras 55 a 74), percebe-se uma boa sinterização para as peças queimadas a 1150 °C. Observando-se a Tabela 10, percebe-se que a densificação das peças queimadas a 1250 °C (em torno de 95% da densidade teórica) aumentou acentuadamente em relação as peças queimadas a 1150 °C (em torno de 80%). As

micrografias das peças de composições $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ e $\text{BaFe}_{9,4}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ apresentaram aspectos micrográficos similares aos das peças de composição $\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$.

Ficou evidente através dos resultados apresentados pelas micrografias e pelos parâmetros magnéticos da hexaferrita (tabela 11), que a distribuição granulométrica das partículas afeta as propriedades magnéticas (Hc e Br) da mesma. A introdução dos elementos dopantes (Co e Ti) fizeram com que o valor de Hc reduzisse para 1/3 do valor apresentado pela hexaferrita pura, principalmente para a estequiometria $\text{BaFe}_{10,0}\text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$, onde a redução foi maior do que o descrito pela literatura [25, 27, 28]. No entanto, os valores de Br não alcançaram os níveis esperados, fato este atribuído ao excessivo tamanho de grão para se obter uma elevada densificação. Confirmando os resultados obtidos para as hexaferritas de composições $x = 0,6$ e $x = 1,0$, Autissier *et al* [30] estudando numa hexaferrita $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($1,1 < x < 1,5$) obtida pelo método de mistura de pós, observaram o fato da anisotropia cristalina induzir a anisotropia magnética e que à medida que a quantidade de cobalto aumentava, a magnetização da ferrita diminuía. A hexaferrita de composição $x = 1,3$ pesquisada neste trabalho de pesquisa não seguiu o que foi observado por Autissier *et al* [30]. Em seus estudos, Kreisel *et al* [55] estudando hexaferritas com baixas ($x < 1,0$) e altas taxas de substituição de Co-Ti ($x > 1,0$) chegaram a conclusão que para baixas taxas de substituição a anisotropia da hexaferrita é axial e a medida que a taxa de substituição aumenta a anisotropia axial é reduzida. Para altas taxas de substituição o eixo fácil de magnetização torna-se quase planar, permitindo uma anisotropia planar, fato este que justifica a discrepância dos valores encontrados para a hexaferrita de composição $x = 1,3$ em relação as outras composições.

Na prática industrial, hexaferrita de bário dopada com cobalto e titânio é utilizada na forma de pó fino disperso. Neste caso, dentre as caracterizações importantes temos: o comportamento reológico do pó no meio dispersor e os valores de Br e Hc do pó, valores estes medidos e comentados anteriormente. No entanto, o histeresímetro esteve sempre disponível e foi útil para o trabalho exploratório neste estudo de aplicação da hexaferrita de bário sob a forma de pastilha sinterizada, uma vez que permitiu avaliar o efeito da estequiometria dos reagentes sobre as propriedades magnéticas do produto, além de avaliar a possibilidade de aplicação da hexaferrita sob a forma de placas “flexíveis” ou “semi-flexíveis” uma vez que, a formação da hexaferrita na forma de peças permitiu avaliar parâmetros como: densificação, formação e crescimento de grãos, trincas, etc ...

7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A partir dos resultados apresentados na Seção 6.1.1, a introdução de ferro metálico em mistura com o óxido de ferro da URA/CSN, possibilitou reduzir drasticamente o tempo necessário para a cominuição. O produto obtido de granulometria muito fina, sofreu transformação de fase de hematita para magnetita durante a cominuição. O aumento da eficiência de moagem advindo da adição de ferro metálico foi confirmado pelas curvas de distribuição de granulométrica dos produtos.

Naturalmente, partículas muito finas tendem a se aglomerar para reduzir a energia livre superficial, devido principalmente as forças de Van der Waals e partículas muito finas de magnetita tendem a se aglomerar ainda mais devido ao somatório das forças de Van der Waals e das forças magnéticas de atração entre elas.

Tratando-se de um fato experimental de efeito tão notável, cabe perguntar se havia previsão termodinâmica da formação da magnetita nas condições da moagem de óxido férrico (hematita) em atmosfera de nitrogênio ultra-puro e presença de ferro metálico, uma vez que na análise termodinâmica prévia, este detalhe não tinha sido devidamente realçado. A resposta a esta pergunta se encontra nas Figuras 92 a 95 que apresentam, os diagramas Eh-pH (Fig. 92 e 93) e os diagramas pFe-pH (Fig.94 e 95), para o sistema Fe-Na-H₂O. As Figuras 92 e 93 apresentam (para 25 °C e 80 °C, respectivamente), os campos de estabilidade da magnetita em valores de Eh imediatamente superiores ao do limite de predominância do ferro metálico. As Figuras 94 e 95 mostram o domínio pFe-pH de estabilidade da magnetita no plano Eh-pH correspondente àquele do equilíbrio da água líquida com uma pressão de H₂ igual a 1 atm.

Enfatizando, a utilização de moagem quimicamente assistida mostrou-se eficiente na redução do tamanho de partícula do óxido de ferro oriundo da URA (CSN), porém, com a moagem, obteve-se magnetita e não hematita como seria previsto pela análise termodinâmica a partir dos dados disponíveis na Base de Dados do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1, para condições inertes, por exemplo, Eh = 0,25 – 0,0591653 pH, a 25 °C. O uso do ferro metálico deslocou o potencial de oxigênio do sistema para valores inferiores ao limite inferior de estabilidade da água líquida, isto é, Eh = - 0,0591653 pH, a 25 °C, correspondente ao equilíbrio da água líquida com H₂ a pressão de 1 atm. De fato, a linha de equilíbrio Fe⁰/Fe₃O₄ situa-se cerca de 0,15 V abaixo da referida linha do hidrogênio. Portanto,

enquanto houver ferro metálico, a hematita será convertida à magnetita na moagem em meio alcalino. No caso da moagem realizada a 80 °C (por exemplo, pelo aquecimento do sistema decorrente da energia liberada no atrito entre partículas, corpos moedores e paredes internas do moínho), a construção do diagrama Fe-Na-H₂O deve ser feita no plano $Eh = -0,0700796 \text{ pH}$, quando a atmosfera gasosa for de N₂ ultra-puro e ferro metálico estiver presente durante a moagem. É importante notar que em condições de elevada alcalinidade e potencial redutor, o destino termodinâmico dos óxidos de ferro em presença de ferro metálico, é o de transformar-se em ânions ferratos; no entanto, após a diminuição do potencial redutor combinado com a diminuição do pH, deverá ocorrer a hidrólise dos ânions ferratos, dando origem a partículas nanométricas de óxido férrico. Neste caso a mistura íntima dessas partículas com óxidos de bário, cobalto e titânio, deverá interagir mais rapidamente entre si durante a calcinação ao ar.

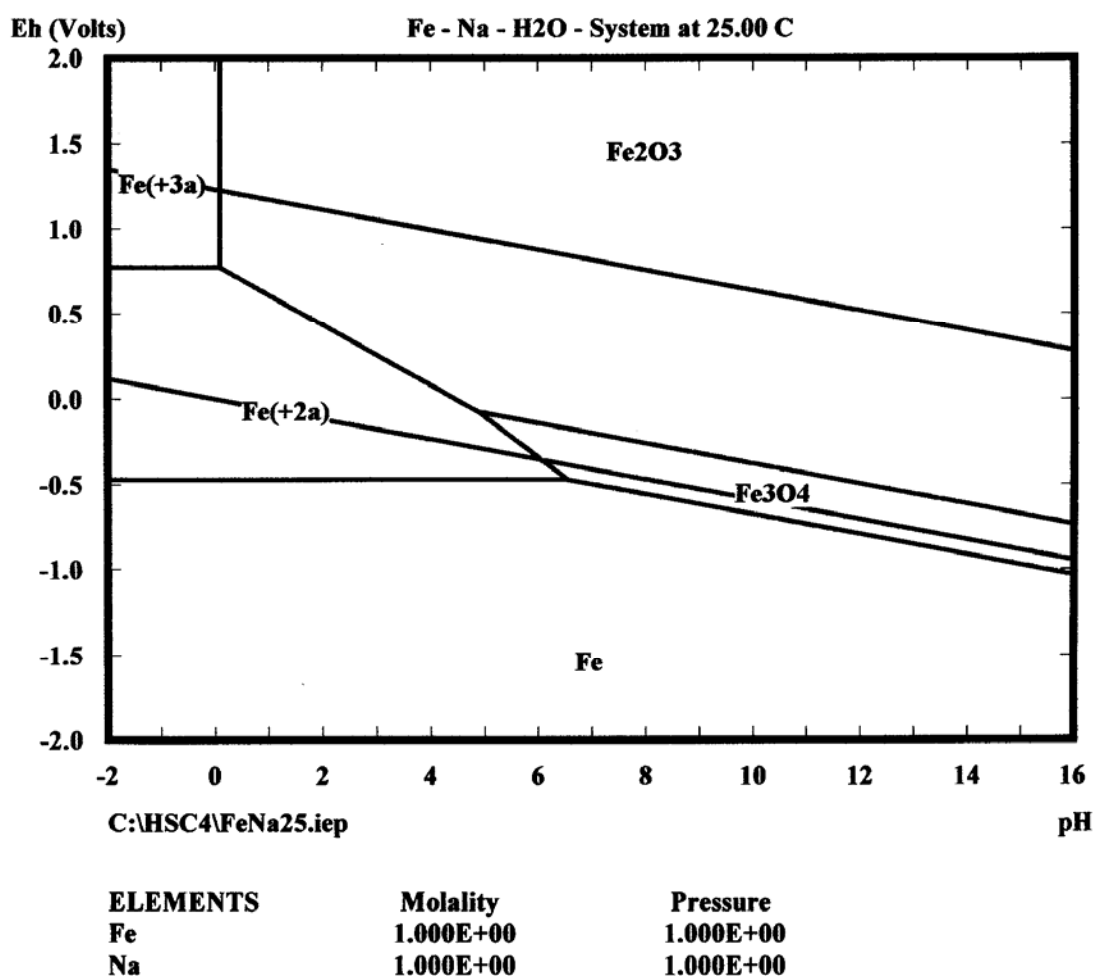


Figura 92 - Diagrama Eh-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 25 °C para $a_{\text{Na}} = a_{\text{Fe}} = 1$ molar.

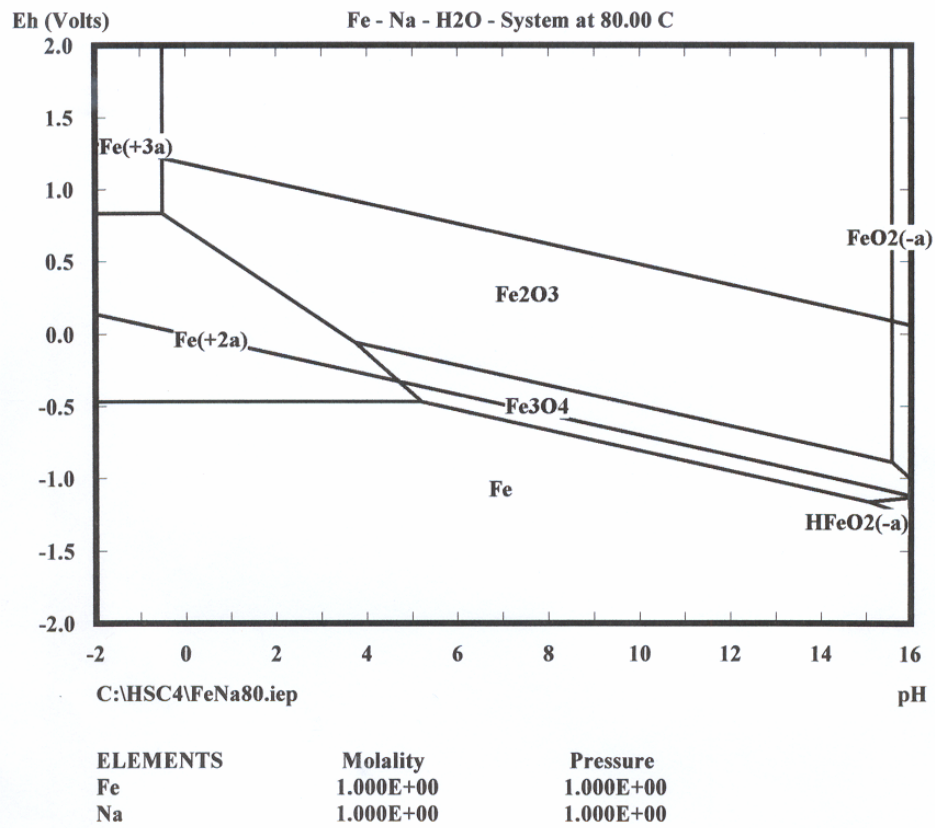


Figura 93 - Diagrama Eh-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 80 °C para $a_{\text{Na}} = a_{\text{Fe}} = 1$ molar.

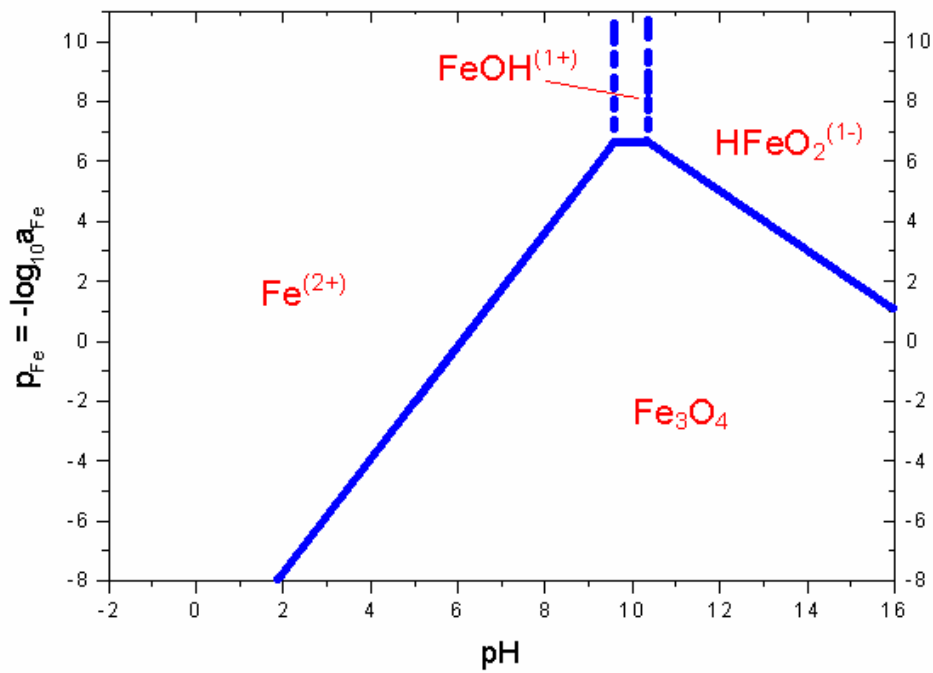


Figura 94 - Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 25 °C para $a_{\text{Na}} = 1\text{M}$, $\text{pH}_2 = 1$ atm e $\text{Eh} = -0,0591653$ pH

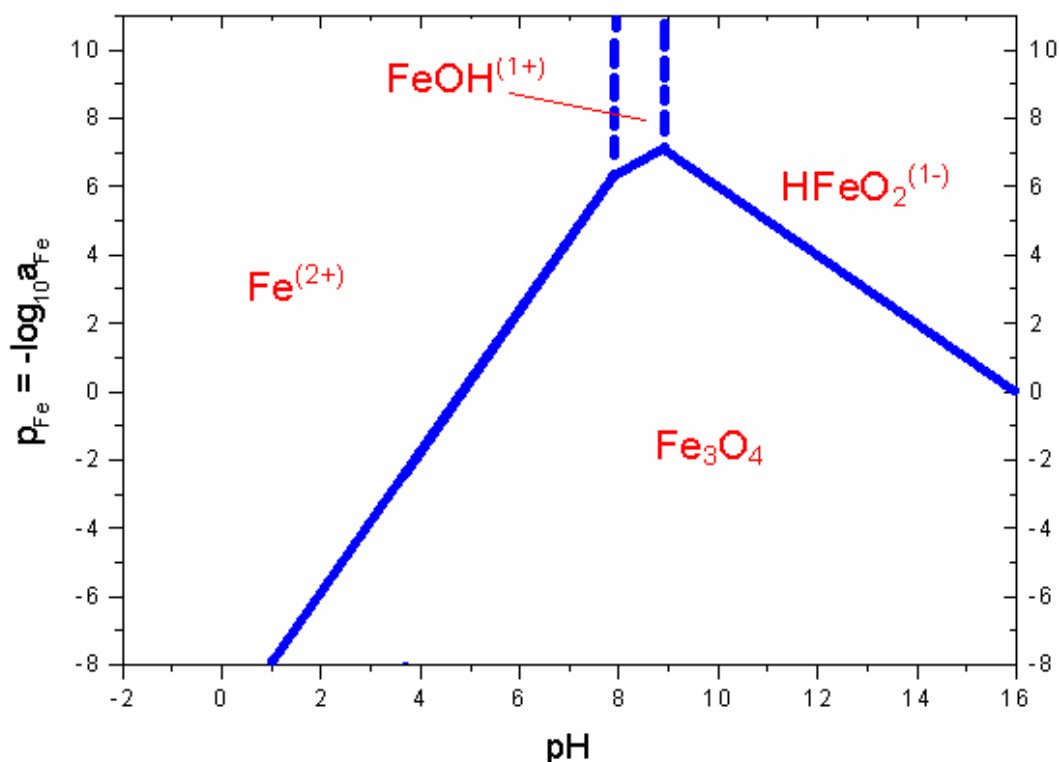


Figura 95 - Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 80 °C para $a_{\text{Na}} = 1\text{M}$, $\text{pH}_2 = 1 \text{ atm}$ e $E_h = - 0,0700796 \text{ pH}$

Na Seção 6.1.2 foi evidenciado o fato de que a calcinação da mistura foi bem sucedida em temperatura relativamente baixa (1150 °C), graças à granulometria fina dos constituintes de partida, o uso de nitrato de bário e ar isento de dióxido de carbono e de umidade. A prática industrial da produção de hexaferritas de bário utiliza partículas mais grosseiras e com o bário na forma de carbonato de bário, um produto muito estável que impede a formação de hexaferrita de bário em temperaturas inferiores a 1200 °C.

A presença da segunda fase apresentada no difratograma da Figura 40 (1150 °C) e confirmada pelo difratograma da Figura 41 (1230 °C), foi devido a ocorrência de um erro estequiométrico devido ao desgaste dos corpos moedores e jarro de moagem. De fato, se levamos em consideração os difratogramas das Figuras 21, 22 e 23, onde não foi introduzido ferro metálico e devido a este fato, a magnetita não poderia ter aparecido, percebe-se que ferro metálico foi introduzido no sistema auxiliando a transformação e a única forma deste fato ter ocorrido, foi pelo desgaste dos corpos moedores e jarro de moagem. Conforme comentado no

apêndice I, o desgaste dos corpos moedores deve ser levado em consideração no cálculo estequiométrico, principalmente quando os corpos moedores são de material macio (bolas de aço) e são utilizados longos tempos de moagem, pois um grande desgaste do material irá ocorrer. O desgaste dos corpos moedores não foi levado em consideração na etapa de mistura dos reagentes devido ao fato desta ter sido realizada em tempo relativamente curto. Decisão esta que teria sido correta se não fosse o fato da mistura ter sido realizada em moinho de bolas planetário, que introduz grande energia ao sistema, acelerando o processo de desgaste dos corpos moedores.

Um outro fato que pode justificar em parte o aparecimento da segunda fase após a calcinação, é o da mistura dos reagentes não ser íntima, visto que, parte dos reagentes é solúvel e outra não, levando a uma mistura não homogênea e conseqüentemente a não transformação de 100 % do material de partida.

Já que foi obtida magnetita resultante do processo de moagem do óxido de ferro em lugar da tradicional hematita, é interessante notar a existência de um fator energético adicional, isto é, a energia química da oxidação da magnetita servindo como fator cinético adicional na calcinação da mistura formadora da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti, uma vez que a oxidação da magnetita à hematita provocará a elevação da temperatura interna acelerando as reações entre os componentes da mistura.

A análise microestrutural das hexaferritas de bário dopadas com cobalto e titânio não deixa dúvidas quanto a sua microestrutural característica na forma de plaquetas hexagonais dos grãos dopadas com titânio e cobalto obtidas na calcinação a 1150 °C e sugere que as referidas plaquetas são eventualmente passíveis de separação por uma moagem relativamente tênue (quando se tem em vista a dispersão de pós de hexaferrita em meio polimérico visando seu uso como compósito absorvedor de microondas) sem que ocorra significativa destruição das mesmas plaquetas.

Uma alternativa em relação à essa etapa de moagem “tênue” seria a realização da calcinação pela técnica da aspersão térmica da lama (aquela resultante da mistura dos componentes de partida pela moagem intensiva a úmido) numa atmosfera oxidante isenta de dióxido de carbono, à temperatura compreendida entre 1150 °C e 1300 °C. Este processo seria vantajoso, no sentido de prover grânulos de partículas finas de hexaferrita de bário que poderão oferecer melhores resultados nos testes de absorção de microondas.

Os comportamentos da magnetização dos pós de ferritas estudados através das curvas de histerese magnética obtidos no magnetômetro de amostra

vibrante e no magnetômetro de extração foram similares para todas as composições em estudo.

Lembrando que a literatura diz que com a introdução dos elementos dopantes cobalto e titânio na hexaferrita de bário pura, o valor da magnetização de saturação da mesma decresce em torno de 30% e o valor da magnetização de saturação encontrado na literatura para pós de hexaferrita de bário pura é em torno de 50 emu/g [52, 53], pode-se concluir que os valores de magnetização de saturação dos pós encontrados neste trabalho de pesquisa são superiores aos descritos pela literatura, principalmente em relação a hexaferrita $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$ que apresenta um valor de magnetização de saturação ($M_s \cong 60$ emu/g) superior ao valor de M_s da hexaferrita de bário pura.

Os valores de coercividade dos pós encontrados neste trabalho de pesquisa (variando entre 5 a 200 Oe), foram bem menores em relação aquilo que era previsto teoricamente (1500 Oe), comprovando a eficácia dos elementos dopantes em “amolecer” a hexaferrita de bário pura.

Teoricamente, a coercividade sofre influência da estequiometria, da anisotropia, presença de segunda fase e da microestrutura/morfologia do material [54]. Analisando-se os difratogramas dos pós calcinados nas temperaturas de 800 °C, 1000 °C, 1070 °C, 1150 °C e 1230 °C, percebe-se a presença de uma segunda fase (hematita) em quantidade reduzida, fato este que poderia gerar prejuízo as propriedades do material. Observando-se as curvas de histerese dos pós de hexaferrita obtidos no magnetômetro de extração e no magnetômetro de amostra vibrante, percebe-se que os loops de histerese não apresentam patamares, fato este, que comprova que aparentemente a segunda fase não está afetando as propriedades magnéticas da hexaferrita. De fato, se for realizada uma comparação entre os picos mais intensos das duas fases (hexaferrita e hematita) nos difratogramas dos pós calcinados nas temperaturas de 800 °C, 1000 °C, 1070 °C, 1150 °C e 1230 °C, percebe-se que a segunda fase está presente em quantidade bastante reduzida, aproximadamente 5 %.

Analisando-se em conjunto os valores de magnetização de saturação (M_s) e coercividade (H_c) dos pós de hexaferrita dopada, pode-se afirmar que as expectativas com relação a função dos elementos dopantes foram superadas, pois ao invés de ser obtida uma ferrita dura amolecida, obteve-se uma “ferrita mole”. De fato, esta afirmação é viável ser for realizada uma comparação entre os valores de M_s e H_c dos pós de hexaferrita encontrados neste trabalho de pesquisa com os mesmos parâmetros encontrados no trabalho de pesquisa de Bueno [21], o qual trabalhou com

a ferrita mole de NiZn e que apresentou valores de M_s variando de 65 a 74 emu/g e H_c variando de 16 a 45 Oe.

Conforme comentado na revisão bibliográfica, a literatura tem mostrado ao longo dos últimos anos que as ferritas macias absorvem mais que as ferritas duras em faixas de frequências abaixo da banda X; diante deste fato, foi proposta a dopagem da hexaferrita de bário com cobalto e titânio objetivando aumentar sua absorção para uma faixa de frequência maior dentro da banda X, ao mesmo tempo que a inserção dos íons dopantes (cobalto e titânio), tendem a amolecer a ferrita dura, objetivando melhorar sua condição de absorvedor para faixas de frequências abaixo da banda X. O objetivo com relação a dopagem foi atingido e fazendo-se uma comparação entre os parâmetros M_s e H_c deste trabalho de pesquisa e da referência [21], a qual atingiu absorção da ordem de 99,9 %, percebe-se que a hexaferrita de bário dopada com Co-Ti pelo método proposto tem boa chance de ser um bom material absorvedor de microondas na banda X. Afirmar que a hexaferrita vai absorver bem, em que faixa de frequência e com que espessura de material, depende de testes específicos de absorção de microondas, os quais levam em consideração além das perdas magnéticas, as perdas dielétricas.

Em contraposição, amostras densificadas desta hexaferrita de bário dopadas com cobalto e titânio, após compactadas uniaxialmente sem a presença de um campo magnético externo e posteriormente sinterizadas a 1150 °C e 1250 °C por duas horas, revelaram uma curva de histerese característica de ferritas moles (bem diferente da grande quadratura apresentada pela hexaferrita de bário não dopada), uma microestrutura bem densificada quando sinterizada a 1250 °C, mas bastante porosa quando sinterizada a 1150 °C. Naturalmente, os valores de H_c , B_r e B_s ficaram aquém dos valores que teriam sido alcançados caso a compactação do pó tivesse sido feita sob aplicação de campo magnético para alinhar paralelamente as plaquetas de hexaferrita de bário com o eixo c (normal às faces maiores) paralelo à direção do campo magnético. Este procedimento de aplicação de um campo magnético externo durante a etapa de prensagem é praxe na produção de ímãs de hexaferrita dura.

O processo de secagem dos pós foi considerado de fundamental importância na obtenção de pós desaglomerados; neste caso, uma boa dispersão desses pós numa determinada matriz, foi tentada uma operação de secagem sub-crítica (numa autoclave polimérica, com aquecimento pela energia de microondas). No entanto, observou-se que a secagem como proposta não apresentou resultados satisfatórios,. Em razão desse fato, optou-se pelo processo de secagem convencional a baixas temperaturas, visando minimizar a aglomeração dos pós. Para pós de base não metálica, sugere-se o processo de secagem em autoclave, similar a proposta

nesta tese, porém alterando-se o projeto pela introdução de um dispositivo circular com inúmeros furos de diâmetro o menor possível. Esse dispositivo deve ser posicionado no interior da autoclave, numa região entre a superfície da polpa a ser seca e o dispositivo da válvula de alívio. Esse procedimento deverá eliminar o fator limitante desse procedimento que é o tamanho de partícula do material da polpa.

No caso de secagem de uma mistura de óxidos (com predominância de óxidos férricos), o projeto e construção de uma autoclave metálica de aço inoxidável, suficientemente robusta, permitirá a secagem hipercrítica, que como sempre se soube, é a solução mais adequada. Na presente tese, não se dispunha de nenhuma autoclave confiável para esta missão e, por razões de segurança, foi evitada qualquer tentativa.

8. CONCLUSÕES

O grau de pureza do óxido de ferro oriundo da URA(CSN), foi considerado satisfatório para a obtenção de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti. A lixiviação de mais de 80% de SiO₂ melhorou a pureza desse óxido, garantindo que as propriedades magnéticas da hexaferrita não fossem afetadas. A introdução de elementos contaminantes nas etapas de moagem e mistura dos reagentes, aparentemente não afeta de forma significativa as propriedades do produto final, visto que a quantidade de elementos contaminantes introduzidos foi bastante reduzida.

A previsão termodinâmica da etapa de moagem quimicamente assistida em presença de ferro metálico, confirmou a viabilidade de se produzir pós de óxido de ferro de granulometria muito fina. Além disso, esse procedimento viabilizou a redução da hematita a magnetita, o que deu origem a um ganho de energia adicional oriundo da reação de reoxidação da magnetita durante a etapa de calcinação. É importante salientar que a utilização dessa rota de processamento poderá ser adotada pelas indústrias que produzem hexaferritas, atestando com isso o sucesso dos resultados alcançados.

A obtenção de uma mistura de pós com granulometria muito fina, possibilitou a obtenção de hexaferrita de bário após calcinação em um único estágio e com uma redução acentuada dessa temperatura (de 1300 para 1150 °C).

A aglomeração dos pós precursores, devido as forças de atração de Van der Waals e forças magnéticas, aliado a aglomeração dos pós após a etapa de secagem em microondas em substituição a secagem subcrítica, inviabilizou a obtenção de pós totalmente desaglomerados, os quais não permitiram correlacionar o tamanho de partícula com o comportamento magnético dos pós, principalmente em termos de seu comportamento como absorvedor de microondas.

Os valores de magnetização de saturação dos pós encontrados neste trabalho de pesquisa são superiores aos descritos pela literatura, principalmente em relação a hexaferrita BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O₁₉ que apresenta um valor de magnetização de saturação ($M_s \cong 60$ emu/g) superior ao valor médio de M_s da hexaferrita de bário pura obtida por outros métodos de síntese.

Os valores de coercividade dos pós encontrados neste trabalho de pesquisa (próximos de zero), foram bem menores em relação aquilo que era previsto teoricamente, comprovando a eficácia dos elementos dopantes em “amolecer” a hexaferrita de bário pura.

O objetivo com relação a dopagem foi atingido e fazendo-se uma comparação entre os parâmetros M_s e H_c deste trabalho de pesquisa e da referência [21], a qual atingiu absorção da ordem de 99,9 %, percebe-se que a hexaferrita de bário dopada com Co-Ti pelo método proposto tem boa chance de ser um bom absorvedor de microondas.

As análises dos ciclos de histerese magnética das hexaferritas de bário dopadas, demonstraram que tamanhos de partículas menores para os pós calcinados causam uma sensível melhoria nos resultados de B_r e H_c . No entanto, as peças de hexaferrita de bário dopadas com Co-Ti, não apresentaram resultados satisfatórios quanto a indução magnética, devido principalmente ao crescimento de grão associado a etapa de calcinação. Por outro lado, os resultados das forças coercivas (H_c), apresentaram-se similares às aquelas reportados na literatura para as composições $BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O_{19}$ e $BaFe_{9,4}Co_{1,3}Ti_{1,3}O_{19}$ e superior ao descrito para a composição $BaFe_{10,0}Co_{1,0}Ti_{1,0}O_{19}$.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Um estudo aprofundado das reações intermediárias que envolvem a formação da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti, partindo-se dos reagentes propostos (motivos econômicos) e fazendo uso de equipamentos de análises térmicas (ATD e ATG) e de DRX, é um trabalho interessante visando a otimização do processo de calcinação e consequente melhora das propriedades (Hc, Br) do material, visto que, seriam utilizadas as melhores temperaturas e tempos de permanência do material em cada patamar de aquecimento para que o material final apresente boa densificação e não apresente crescimento excessivo de grão, fatos estes que acarretam alterações nos valores de Br e Hc.

Um outro trabalho interessante é a secagem da lama de moagem por “spray drying” (secagem por atomização), que proporciona pós soltos, tornando a mistura mais íntima e proporcionando uma sensível redução na temperatura de calcinação. A secagem da lama de mistura pela mesma técnica e com ar isento de CO₂ proporcionará pós soltos que provavelmente acarretarão em redução da temperatura de calcinação.

Uma outra sugestão é repetir o estudo para a hexaferrita de bário pura e conformar o pó calcinado com assistência de campo magnético, fato este que provocará uma densificação melhor e consequente melhora do valor de Br.

Outra sugestão é efetuar a calcinação direta da lama de mistura pelo uso de “plasma-pyrolysis” (pirólise a plasma) em ar isento de gás carbônico.

Como última, mas não menos importante, fica a sugestão da caracterização por absorção de microondas do material em estudo, já que os resultados encontrados para a magnetização de saturação e coercividade foram muito bons, principalmente na hexaferrita de composição $BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O_{19}$, a qual apresentou os melhores resultados dentre as composições estudadas.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KITTEL, C., *Introduction to Solid State Physics*, 3 ed., New York, John Wiley & Sons, Inc, 1966;
- [2] HUANG, J., ZHUANG, H., LI, W., “Synthesis and Characterization of Nano Crystallite BaFe₁₂O₁₉ Powders by Low Temperature Combustion”, *Materials Research Bulletin*, v. 38, pp. 149 – 159, 2003,
- [3] MIGLIANO, A. C. C., FREITAS, C. A. R., MELO, F. C. L., “Características de Absorção da Radiação Eletromagnética em Revestimentos Planos à Base de Ferritas de Mg-Mn”, *Revista Científica Periódica – Telecomunicações*, v. 5, n. 2, pp 33 - 36, Dezembro 2002.
- [4] CAFFARENA, V. R., *Estudo das Propriedades Magnéticas e Absorvedoras de Microondas da Hexaferrita de Bário Tipo Z Obtida Pelo Método Citrato*, Dissertação de Doutorado, UFRJ, RJ, Brasil, 2004,
- [5] OLIVEIRA, M. A , S., *Síntese da Hexaferrita de Bário por Co- precipitação*; Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997;
- [6] WOHLFARTH, E. P., *Magnetism and Magnetic Materials: Historical Development and Present Role in Industry and Technology in Ferromagnetic Materials*; vol. 3, North-Holland, 1987;
- [7] CHOU, F., FENG, X., LI, J., LIU, Y., “Magnetic-Properties of BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ Fine Particles Prepared by Coprecipitation Tempering”, *Journal of Applied Physics*, v. 61, n. 8, pp. 3881 – 3882, Apr. 1987;
- [8] JANASI, S. R., EMURA, M., LANDGRAF, F. J. G., RODRIGUES, D., “The Effects of Synthesis Variables on The Magnetic Properties of Coprecipitated Barium Ferrite Powders”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 238, pp. 168 – 172, 2002;

- [9] ATKINSON, R., PAPAKONSTANTINO, P., SALTER, I. W., GERBER, R., "Optical and Magneto-Optical Properties of Co-Ti Substituted Barium Hexaferrite Single Crystals and Thin Films Produced by Laser Ablation Deposition", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 138, pp. 222 – 231, 1994;
- [10] HIGUCHI, K., TAKAHASHI, S., ITOH, H., NAKA, S., "Synthesis of Barium Hexaferrite for Magnetic Recording Media Using The KCl Flux System", *Journal of Materials Science*, v. 23, pp. 588 – 592, 1988;
- [11] PERNET, M., OBRADORS, X., VALLET, M., HERNANDEZ, T., GERMI, P., "Synthesis and Characterization of New Substituted Barium-Ferrite Particles for Magnetic Recording", *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 24, n. 2, pp. 1898-1900, March 1988;
- [12] LICCI, F., TURILLI, G., BESAGNI, T., "Phase Analysis and Single Domain Detection in Hexaferrite Powders for Magnetic Recording", *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 24, n. 1, pp. 593 – 597, January 1988;
- [13] CHANTRELL, R. W., O'GRADY, K., *Journal of Physics*, v. 25, pp. 1, 1992;
- [14] PANKOV, V. V., PERNET, M., GERMI, P., MOLLARD, P., "Fine Hexaferrite Particles Prepared by Coprecipitation", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 120, pp. 69 - 72, 1993;
- [15] PFEIFFER, H., CHANTRELL, R. W., GÖRNET, P., SCHÜPPEL, W., SINN, E., RÖSLER, M., "Properties of Barium Hexaferrite Powders for Magnetic Recording", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 125, pp.373 – 376, 1993;
- [16] CABAÑAS, M. V., GONZÁLEZ-CALBET, J. M., VALLET-REGI, M., "Co-Ti Substituted Hexagonal Ferrites For Magnetic Recording", *Journal of Solid State Chemistry*, v. 115, pp. 347 –352, 1995;
- [17] LI, J., SINCLAIR, R., ROSENBLUM, S. S., HAYASHI, H., "As-Deposited Crystalline Barium Ferrite Thin Film Media For Longitudinal Recording", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 153, pp. 246 – 254, Feb. 1996;

- [18] MATHUR, M. C. A., DATTA, S., SPRATT, G. W. D., KRYDER, M., "Thermal Aging of Co, Ti Substituted Barium Ferrite Particles for Magnetic Recording Media", In: *Proceedings ICF – 5*, pp. 869 – 873, Índia, 1989;
- [19] MAYO, P. I., BRADBURY, A., CHANTRELL, R. W., KELLY, P. E., JONES, H. E., BISSELL, P. R., "Interaction Effects in The Remanence Curves of CoTi-Doped BaFe Systems", *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 26, n. 1, pp. 228 – 230, January 1990;
- [20] WILLIAMS, J. M., ADETUNJI, J., GREGORI, M., "Mössbauer Spectroscopic Determination of Magnetic Moments of Fe^{3+} and Co^{2+} in Substituted Barium Hexaferrite, $\text{Ba}(\text{Co,Ti})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ ", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 220, pp. 124 – 128, October 2000;
- [21] BUENO, A. R., *Síntese e Caracterização da Ferrita de Ni-Zn Dopada com Íons Metálicos Para Aplicações em Absorvedores de Radiações Eletromagnéticas*, Dissertação de Doutorado, UFRJ, RJ, Brasil, 2003,
- [22] DING, J., MAURICE, D., MIAO, W. F., McCORMICK, P. G., STREET, R., "Hexaferrite Magnetic Materials Prepared by Mechanical Alloying", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 150, pp. 417 – 420, November 1995;
- [23] DING, J., STREET, R., NISHIO, H., "Magnetic Properties of Ba- and Sr-Hexaferrite Prepared by Mechanical Alloying", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 164, pp. 385 - 389, Dec. 1996;
- [24] SMIT, J., WIJN, H. P. J., *Ferrites*, 1 ed., New York and Eindhoven, John Wiley & Sons and Philips Technical Library, 1959;
- [25] LIU, X. H, HONG, M. H., SONG, W. D., CHEN, G. X, CHEN, G. X., CHONG, J. F., WANG, J. P., WU, Y. H., CHONG, T. C., "Pulsed Laser Deposition of Oriented Barium Ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) Thin Films", *Applied Physics A*, v. 78, pp. 423 – 425, 2004;
- [26] KAKIZAKI, K., HIRATSUKA, N., NAMIKAWA, T., "Fine Structure of Acicular $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ Particles and Their Magnetic Properties", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 176, pp. 36 – 40, december 1997;

- [27] MORRISH, A. H., ZHOU, X. Z., YANG, Z., ZENG, H. X., "Substituted Barium Ferrites-Sources of Anisotropy", *Hyperfine Interactions*, v. 90, n. 1-4, pp. 365 – 369, 1994;
- [28] ZHOU, X. Z., MORRISH, A. H., LI, Z. W., HONG, Y. K., "Site Preference for Co^{2+} and Ti^{4+} in Co-Ti Substituted Barium Ferrite", *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 27, n. 6, pp. 4654 – 4656, Nov. 1991;
- [29] BATLLE, X., PERNET, M., OBRADORS, X., VALLET-REGI, M., "High Field Magnetization Study of Doped Barium Ferrite";
- [30] AUTISSIER, D., ROUSSELLE, D., PODEMBSKI, A., "Hexaferrite M(Co, Ti) Magnetic Properties Optimization", *Journal of The American Ceramic Society*, v. 77, n. 2, pp. 321 – 329, 1994;
- [31] LI, Y., LIU, R., ZHANG, Z., XIONG, C., "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline $\text{BaFe}_{9,6}\text{Co}_{0,8}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_{19}$ Particles", *Materials Chemistry and Physics*, v. 64, pp. 256 – 259, 2000;
- [32] HUANG, J., ZHUANG, H., LI, W., "Optimization of The Microstructure of Low-temperature Combustion-synthesized Barium Ferrite Powder", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 256, pp. 390 – 395, 2003;
- [33] PAULO, E. G., MOURE, C., LOZANO, F., "Síntese da Hexaferrita de Bário Modificada com Titânio e Cobalto", In: *Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, v. 2, pp. 780 – 786, Águas de Lindóia, SP, Junho 1995;
- [34] GÖRNERT, P., SINN, E., SCHÜPPEL, W., PFEIFFER, H., RÖSLER, M., SCHUBERT, T., JURISCH, M., SELLGER, R., "Structural and Magnetic-Properties of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ Powders Prepared by The Glass Crystallization Method", *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 26, n. 1, pp. 12 – 14, Jan. 1990;
- [35] BATLLE, X., DEL MURO, M. G., TEJADA, J., PFEIFFER, H., GÖRNERT, P., SINN, E., "Static Magnetic Properties of Nanocrystalline Co-Ti Doped Barium Ferrite $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x=0,8$)", *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 30, n. 2, pp. 708 – 710, March 1994;

- [36] MÜLLER, R., PFEIFFER, H., SCHÜPPEL, W., "Variation of The Magnetic Properties of Barium Ferrite Powders by Heat Treatment", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 101, pp. 237 – 238, 1991;
- [37] PERES, B. S., NÓBREGA, M. C. S., OGASAWARA, T., "Síntese de Ferritas de Bário por Co-Precipitação: Análise Termodinâmica", In: *Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, v 1, pp. 146 – 149, 1997;
- [38] BABU, V., PADAIKATHAN, P., "Structure and Hard Magnetic Properties of Barium Hexaferrite With and Without La_2O_3 Prepared by Ball Milling", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 241, pp. 85 – 88, 2002;
- [39] BENITO, G., MORALES, M. P., REQUENA, J., RAPOSO, V., VÁZQUEZ, M., MOYA, J. S., "Barium hexaferrite Monodispersed Nanoparticles Prepared by The Ceramic Method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 234, pp. 65 – 72, 2001;
- [40] BUCHANAN, R.C., "Ceramic Material for Electronic – Processing, Properties and Applications", chapter 4, EUA, 1986;
- [41] GIVORD, D., ROSSIGNOL, M., BARTHEM, V., M. T. S., "The Physics of Coercivity", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 258 - 259, pp. 1 – 5, 2003;
- [42] CAMPBELL, S. J., KACZMAREK, W. A., WU, E., JAYASURIYA, K. D., "Surfactant Assisted Ball-Milling of Barium Ferrite", *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 30, n. 2, pp. 742 – 745, March 1994;
- [43] KACZMAREK, W. A., NINHAM, B. W., "Magnetic Properties of Ba-Ferrite Powders Prepared by Surfactant Assisted Ball Milling", *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 30, n. 2, pp. 717 – 719, March 1994;
- [44] KACZMAREK, W. A., "Ball Milling of Barium Ferrite in Air and Vacuum", *Journal of Materials Science*, v. 31, n. 19, pp. 5271 – 5279, October 1996;

- [45] TENG, Y., LU, B., YAO, J., "Influence of Raw Materials and Milling Technological Process on Magnetic Properties of Sintered Anisotropic Sr-Ferrite Magnet", *Journal of Applied Physics*, v. 81, n. 8, pp. 5134 – 5136, 1997;
- [46] HAIJUN, Z., ZHICHAO, L., CHENLIANG, M., XI, Y., LIANGYING, Z., MINGZHONG, W., "Preparation and Microwave Properties of Co- and Ti-doped Barium Ferrite by Citrate Sol Gel Process", *Materials Chemistry and Physics*, v. 80, pp. 129 – 134, 2003,
- [47] WANG, C., LI, L., ZHOU, J., QI, X., YUE, Z., WANG, X., "Microstructures and High-frequency Magnetic Properties of Low –temperature Sintered Co-Ti Substituted Barium Ferrites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 257, pp. 100 – 106, 2003;
- [48] WANG, C., QI, X., LI, L., ZHOU, J., WANG, X., YUE, Z., "High-frequency Magnetic Properties of Low-temperature Sintered Co-Ti Substituted Barium Ferrites", *Materials Science and Engineering*, v. B99, pp. 270 – 273, 2003;
- [49] CABRAL, A. J. O., *Síntese da Hexaferrita de Bário Dopada com Co-Ti por Misturada Pós Ultra-Cominuídos*, Dissertação de Mestrado, UFRJ, RJ, Brasil, 2001,
- [50] GREGORI, M. L., *Synthesis and Characterization of Barium Hexaferrite to Use as Microwave Absorber*, Ph.D. dissertation, University of Sheffield, Sheffield, England, 1997;
- [51] YU, H., HUANG, K., "Effects of pH and Citric Acid Contents on Characteristics of Ester-derived $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Powder", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 260, pp. 455 – 461, 2003;
- [52] LIU, X., WANG, J., GAN, L., HG, S., "Improving The Magnetic Properties of Hydrothermally Synthesized Barium Ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 195, pp. 452 – 459, 1999;
- [53] GONZÁLEZ, T., MORALES, M. P., SERNA, C. J., "Barium Ferrite Nanoparticles Prepared Directly By Aerosol Pyrolysis", *Materials Letters*, v. 43, pp. 97 – 101, 2000;

[54] TEBBLE, R. S. AND CRAIK, D. J., "Ferrites". In: *Magnetic Materials*, Wiley-Interscience-John Wiley & Sons Ltda., London – New York – Sydney, pp 556 – 571, 1969.

[55] KREISEL, J., VINCENT, H., TASET, F., PATÉ, M., GANNE, J. P., "An Investigation of The Magnetic Anisotropy Change in $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ Single Crystals", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 224, pp. 17 – 29, 2001;

APÊNDICE I

MOAGEM ULTRAFINA ELETROQUIMICAMENTE ASSISTIDA DE ÓXIDO FÉRRICO DA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ÁCIDO DA CSN: RESULTADOS EXPERIMENTAIS E INTERPRETAÇÃO TERMODINÂMICA

INTRODUÇÃO

A síntese e caracterização de diferentes tipos de ferritas têm se mostrado um campo de estudo cada vez mais promissor e atraente. Ferritas têm sido largamente utilizadas na tecnologia de camuflagem “*stealth*” de aeronaves e navios (como o avião F-117 e o navio *Sea Shadow*); na prevenção de “fantasmas” nas transmissões de televisão [incluindo-se aplicação de compósitos polímero-ferrita (manta) e carbono-ferrita em paredes externas de edifícios de grandes cidades]; prevenção de interferências eletromagnéticas; em câmaras anecóicas e na proteção de microondas; além das já bem conhecidas aplicações como dispositivos de microondas (circuladores, núcleos de transformadores, indutores, dispositivos de registro magnético, dispositivos de mudança de fase, etc.).

No caso da aplicação como absorvedor de radiações eletromagnéticas, os materiais empregados são geralmente feitos de uma combinação de diferentes elementos absorvedores a fim de cobrir uma larga faixa de frequências.

O conjunto das várias aplicações de ferritas absorvedoras de radiações requer a disponibilidade de “fina película” capaz de absorver radiações na faixa de 30 MHz até 60 GHz, o que implica na necessidade de se ter uma película multicamada. Cada camada é constituída de um tipo diferente de ferrita (absorvendo numa estreita faixa de frequência), que no todo seja capaz de cobrir completamente a faixa de frequências de interesse. Isto requer o emprego de ferritas compostas de partículas nanométricas cuja dispersão coloidal em polímero deverá ser aplicada sobre a base metálica, camada sobre camada.

O efeito do tamanho quântico em nanocristais faz com que os níveis de energia se dividam. O espaçamento entre níveis de energia adjacentes aumenta inversamente com o volume da partícula. Ao mesmo tempo, com o decréscimo do tamanho de partícula, o número de moléculas incompletas e de defeitos na superfície e interface aumenta rapidamente, o que leva a uma multiplicação discreta dos níveis

de energia. Se o tamanho de partícula do absorvedor for suficientemente pequeno e o espaçamento discreto dos níveis de energia estiver na faixa de energia de microondas, o elétron pode absorver a energia quando ele salta de um nível para outro, o que pode levar a um aumento na atenuação. Desta forma, a obtenção de hexaferrita de bário dopada com Co-Ti segundo o método proposto e com óxido de ferro da CSN na forma nanométrica, permitirá a obtenção de um absorvedor mais eficiente. Concomitantemente, o material nanométrico apresentará melhores propriedades magnéticas.

Atualmente hexaferrita de bário substituídas são usadas como ferritas absorvedoras de radiações; em formas policristalinas para dispositivos de relativamente baixa potência e baixa perda, em bandas L e X, com largura de linha efetiva de ressonância magnética, ΔH_{eff} , afetada pela anisotropia cristalina e porosidade, requerendo matérias-primas de alta pureza, estequiometria controlada, alta densidade relativa e tamanho de grão selecionado.

Conforme é analisado na revisão da literatura, diversos processos têm sido usados na síntese de hexaferritas. A mistura de pós se destaca como uma das principais rotas com potencial de aplicação industrial, uma vez que permite a produção de pós em larga escala, quando comparada a outros métodos. A obtenção de hexaferritas de bário de alta pureza para aplicação como absorvedor de microondas requer que os pós precursores apresentem tamanho de partícula cuidadosamente controlado. O presente trabalho demonstra a viabilidade da utilização de diferentes rotas de moagem na produção do óxido de ferro de tamanho submicrométrico a nanométrico, através de moagem em moinho de bolas de aço convencional, utilizando-se um meio aquoso alcalino e redutor, conforme indicações obtidas em análises termodinâmicas prévias.

REVISÃO DA LITERATURA

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos nos últimos anos, visando o estudo das relações entre as propriedades eletromagnéticas das ferritas e sua microestrutura.

RELAÇÃO ENTRE SÍNTESE E PROPRIEDADES

Diversos processos têm sido usados na síntese do pó de hexaferritas. Processos podem ser divididos em processos a seco e processos a úmido. Dentre os processos a úmido podem-se citar a síntese hidrotérmica ⁽¹⁾ e a co-precipitação ⁽¹⁾ e dentre os processos a seco enquadra-se a mistura de pós ^(11, 12), por exemplo.

Além da forma de obtenção do pó de hexaferritas, uma outra variável que é introduzida ao processo é a adição de elementos dopantes, os quais podem variar segundo diferentes combinações de elementos químicos e quantidades em que os mesmos podem ser adicionados, resultando num produto final com diferentes propriedades.

A alta coercividade da hexaferrita de bário (2 a 4 KOe) ⁽⁶⁾ mostra-se pouco funcional para uso como absorvedor de microondas, sendo sua dopagem com outros íons metálicos necessária para a redução desses valores. A dopagem da hexaferrita de bário com Co-Ti tem se mostrado eficiente para este fim.

Dentre os processos de síntese a úmido, a coprecipitação tem demonstrado ser um método satisfatório quando se leva em consideração somente a qualidade boa do material obtido, devido a grande homogeneidade da mistura e tamanho de partícula, como também em relação ao grau de pureza e reatividade. A eliminação de poros na microestrutura ocorre durante a sinterização, que também promove o crescimento de grão, o que limita o emprego de altas temperaturas de sinterização. Entre os fatores que afetam o mecanismo de conformação da matéria, estão o controle dos intervalos de temperatura de síntese e as propriedades iniciais dos pós precursores, que muitas vezes são funções das espécies constituintes. Apesar da coprecipitação ter seu sucesso questionado quanto a presença de mais de duas espécies iônicas, no caso do Co e do Ti não ocorre problema, pois eles precipitam em meio alcalino, assim como o Ba e o Fe. Isto permite alcançar por este método as características necessárias para obter um produto com conformação desejada, o que motiva a tentativa de obtenção da hexaferrita de bário modificada com Co-Ti.⁽⁵⁾

Ainda dentro dos processos de síntese de pós a úmido, mostra-se como um método clássico, a síntese hidrotérmica. Ferrita de bário dopada com o cobalto e titânio tem sido obtida por este método, e as características morfológicas do grão e as propriedades magnéticas (temperatura Curie, magnetização de saturação e campo coercivo a temperatura ambiente) foram determinadas.

Ferritas de bário dopadas com os pares Co^{2+} e Ti^{4+} ou Co^{2+} e Sn^{4+} têm sido preparadas pela técnica de mistura líquida (mistura de pós a úmido), método muito interessante para se obter partículas finas a uma temperatura relativamente baixa. A combinação obtida $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($0 < x < 1$) é estudada por medidas de magnetização em alto campo para estudar o efeito do cobalto nos parâmetros magnéticos intrínsecos, como magnetização de saturação e susceptibilidade diferencial de alto campo. Medidas do ciclo de histerese provam que uma coercividade menor pode ser obtida nas séries Co-Sn com menor razão de

substituição de Fe do que nas séries Co-Ti.⁽²⁾ O comportamento magnético diferente em ambas as séries é atribuído à distribuição de cátion em subredes diferentes ⁽⁷⁾, mostrando como o efeito da variação de dopantes altera as propriedades do produto final.

PRODUÇÃO DE HEXAFERRITAS DOPADAS POR MISTURA DE PÓS

A mistura de pós tem demonstrado ser um método satisfatório para a produção de ferritas, dentre os processos cerâmicos habituais. A nível industrial, o método mais utilizado é o de síntese no estado sólido (mistura de pós). Neste processo, a matéria prima é constituída de óxidos precursores (BaO e Fe₂O₃), misturados na proporção requerida e moídos para se obter uma granulometria mais uniforme e fina e ativa r energeticamente os sólidos que serão, então, reagidos a altas temperaturas (> 1000°C) ⁽¹⁰⁾ para promover as interações entre as redes cristalinas dos óxidos.

Em laboratório, sínteses partindo de BaCO₃ e Fe₂O₃ também são relatadas (11,12), uma vez que a obtenção do óxido de bário é bastante difícil. Entretanto, o carbonato de bário é um composto altamente estável e sua decomposição requer altíssimas temperaturas, variando entre 850 e 1500 °C.⁽¹³⁾

Entre os fatores que afetam o mecanismo de conformação da matéria, estão o controle dos intervalos de temperatura de síntese e as propriedades iniciais dos pós precursores.

Recentemente, "mechanical alloying" tem sido utilizado como um novo processo de síntese para materiais como óxido de ferro.⁽⁹⁾

Ferritas de Co têm sido preparadas pelo método "mechanical alloying". Os materiais precursores são Fe₂O₃ e Co₃O₄ na forma de pó. A moagem é realizada em moinho de bolas planetário de alta energia com bolas e revestimento de aço. A razão bola:pó é de 300:10 e a moagem é parada a cada 24 horas para retirar pequenas quantidades de material. A moagem é monitorada por meio de DRX, espectroscopia Mössbauer e diferentes técnicas de caracterização magnética. A quantidade da fase CoFe₂O₄ cresce com o tempo de moagem e esta evolução é acompanhada por um aumento importante dos valores de magnetização em alto campo. Com relação à evolução do campo coercivo observa-se uma ligeira variação com o tempo de moagem em qualquer temperatura. Porém deveria ser notada uma mudança drástica em sua dependência com a temperatura.⁽⁹⁾

Propriedades magnéticas extrínsecas (campo coercivo, por exemplo) dependem fortemente do método de preparação e assim, partículas pequenas

(aproximadamente $1\mu\text{m}$) após a calcinação, com estequiometria definida e cristais bem formados são requisitos indispensáveis para que a hexaferrita de bário tenha suas propriedades magnéticas satisfatórias (adequadas).⁽²⁶⁾

PREPARAÇÃO DE PÓS PRECURSORES POR MOAGEM

A utilização da moagem ultrafina na síntese de pós cerâmicos (óxidos metálicos, carbetos, nitretos, boretos e compósitos metal-cerâmicos) tem sido muito estudada em anos recentes. A moagem ultrafina permite a produção de cristais ultrafinos, com alta área específica, alta deformação, amorfização, além de maior reatividade química. Esses materiais apresentam importantes propriedades associadas à nanoestrutura de cerâmicos densos e compósitos de matriz a partir desses pós, assim como uma melhor sinterabilidade.

Para aplicações cerâmicas – tanto na produção dos pós precursores para aplicação na síntese pela mistura de pós quanto na moagem do produto calcinado – processos de moagem precisam ser capazes de produzir pós até granulometrias muito finas (tipicamente sub-micrométricas), com um mínimo de contaminação da carga.

A cominuição de partículas até pós finos e ultrafinos é uma operação difícil e dispendiosa. Isso se deve ao fato que, à medida que diminuem de granulometria, partículas se tornam inerentemente mais resistentes, apresentam uma maior tendência à reaglomeração, além de uma probabilidade mais reduzida de ser encontrada no caminho de corpos moedores em colisão. Esses vários fatores resultam no elevado consumo energético e na cinética muito lenta da moagem ultrafina usando equipamentos convencionais de cominuição. Alguns tipos de moinhos têm sido desenvolvidos que permitem a aceleração do processo de moagem. Esses equipamentos – chamados de moinhos de alta energia – são capazes de produzir intensa fragmentação de materiais através da aplicação de energia a altas taxas. Exemplos de moinhos de alta energia são o atritor, o vibratório e o planetário.

No moinho planetário a energia é transferida através da combinação dos movimentos de rotação e translação dos jarros que contém a carga, causando o aparecimento de forças centrífugas e da aceleração de Coriolis. Esse equipamento, disponível comercialmente, tem sido utilizado com sucesso na moagem de materiais de alta tenacidade e no processo de “mechanical alloying”⁽⁹⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de óxido de ferro (Fe_2O_3) provenientes da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) foram utilizadas. A pureza determinada do material foi de 99 %, que mostrou-se satisfatória para que a hexaferrita de bário dopada com Co-Ti apresente boas propriedades magnéticas. A sua densidade específica (determinada por picnometria) é de $4,7 \text{ g/cm}^3$.

Ensaio de moagem foi realizado utilizando inicialmente um moinho de barras operando continuamente durante 60 minutos. A moagem é realizada utilizando-se um jarro de aço com volume de 5 litros e barras também de aço. Para este experimento foram adotadas as seguintes condições: grau de enchimento do jarro de 20 %, operando a 68 % da velocidade crítica; grau de preenchimento de vazios de 100 % e 1 kg de óxido de ferro na forma de grânulos. A moagem foi realizada a seco.

A segunda etapa de moagem iniciou-se então no moinho de bolas. O jarro foi o mesmo utilizado no moinho de barras, apenas trocando-se as barras por esferas de aço. As condições de moagem foram as mesmas utilizadas no moinho de barras, sendo a quantidade de óxido de ferro na forma de pó de 250 gramas e a moagem realizada em dois tempos diferentes: 1 e 2 horas. A moagem foi realizada a seco.

Tomando-se como base resultados de análise termodinâmica prévia, foi realizado um novo ensaio de moagem no moinho de bolas de aço, fazendo-se uso de solução de NaOH (pH 14), atmosfera inerte de nitrogênio e ferro metálico de alta pureza, segundo as seguintes condições de moagem: jarro de 5 litros, corpos moedores de aço (15 esferas de 30 mm, 40 esferas de 20 mm, 10 esferas de 10 mm), grau de enchimento do jarro de 30 %, percentagem de sólidos na polpa de 15 % em volume, preenchimento de vazios de 150 %, velocidade de rotação do moinho de 78 rpm e tempos de moagem de 3, 5, 7, 24 e 40 horas. Foram retiradas amostras da polpa de moagem para cada tempo de moagem. No cálculo do grau de enchimento e do preenchimento de vazios assumiu-se uma porosidade da carga de 40 %.

Diante dos resultados apresentados pelo experimento anterior, decidiu-se por nova moagem, seguindo os passos da moagem anterior, variando-se o tempo de moagem, o qual foi de 48 horas, sem que houvessem paradas para a retirada de amostras em outros tempos.

As amostras provenientes do moinho de barras e moinho de bolas foram submetidas a análises no granulômetro a difração de laser (Malvern, UK), fazendo-se uso do dispersante hexametáfosfato de sódio (calgon).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaaios de moagem fazendo uso de diferentes tipos de moinhos foram necessários para que se pudesse avaliar não só a possibilidade de obtenção da hexaferrita de bário dopada com Co – Ti, mas também o melhor caminho a ser seguido para que o processo pudesse ser econômico, já que este trabalho destina-se a um aproveitamento nobre de material oriundo de rejeito na indústria, fazendo com isso parte da linha de produção da mesma indústria.

A moagem iniciou-se no moinho de barras e não no moinho de bolas, pois em teste com o moinho de bolas percebeu-se que para o mesmo tempo de moagem em relação ao moinho de barras, o moinho de bolas não fazia a cominuição de uma parte dos grânulos de ferro.

O moinho de bolas mostrou-se eficiente em etapa subsequente ao moinho de barras. O óxido de ferro inicial é formado por grânulos que apresentam elevada resistência e diâmetro médio de 3 mm. Após uma hora de moagem no moinho de barras o d_{50} passa a ser de 66 μm . Dando seqüência à moagem, percebe-se que após a moagem no moinho de barras e com mais uma hora no moinho de bolas o d_{50} foi reduzido até 19 μm . Como foi percebida a eficiência na evolução do d_{50} com a utilização do moinho de bolas, decidiu-se fazer uma moagem de duas horas no mesmo moinho, constatando-se que o d_{50} passou a ser 6,4 μm .

Para que os pós tenham suas propriedades magnéticas satisfatórias, o tamanho de partícula deve ser menor que 1 μm , tornando-se necessárias alterações nas condições de moagem, como pode ser comprovado pela análise termodinâmica.

Conforme pode-se notar pela Figura 96, a cominuição do óxido de ferro será mais fácil em condições muito alcalinas e potencial de oxigênio baixo, condições em que a hematita se dissolverá integralmente. A fim de reduzir o íon férrico da hematita ao estado de FeO_2^{2-} , o emprego de um agente redutor (por exemplo: ferro metálico) é requerido. Uma vez completada a dissolução alcalina redutora, o subsequente re-arejamento da solução aquosa (Figura 97) levará o ferro a se re-precipitar na forma de Fe_2O_3 .⁽¹⁴⁾

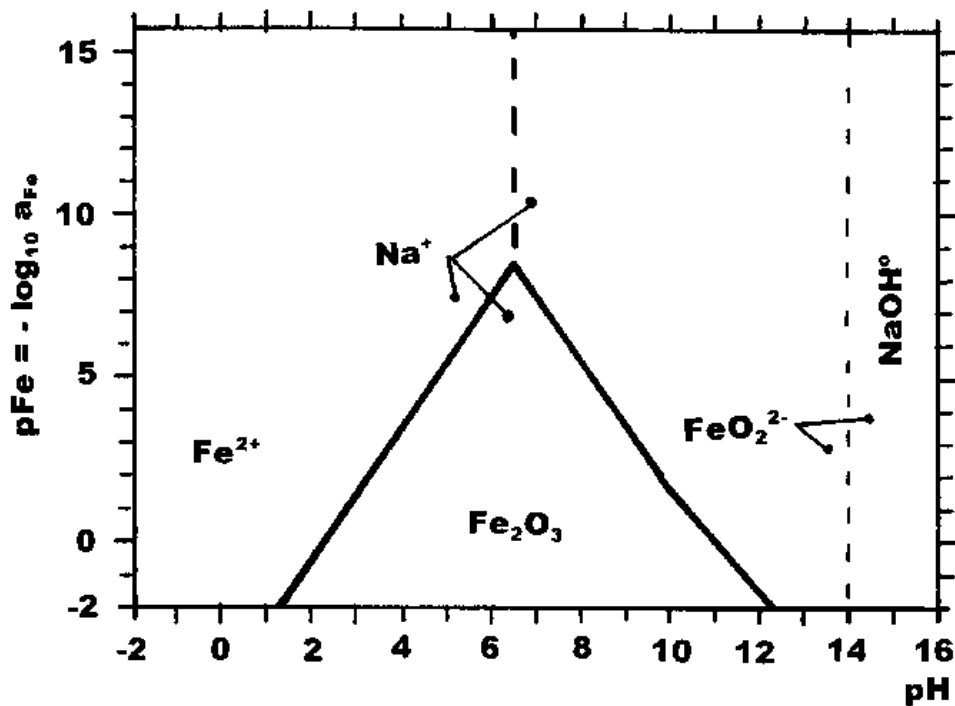


Figura 96 - Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 25 °C $a_{\text{Na}} = a_{\text{Fe}}$ e solução aquosa redutora, isto é, com baixo potencial de oxigênio, correspondente a $E_h = 0,5 - 0,0591653 \text{ pH}$.⁽¹⁴⁾

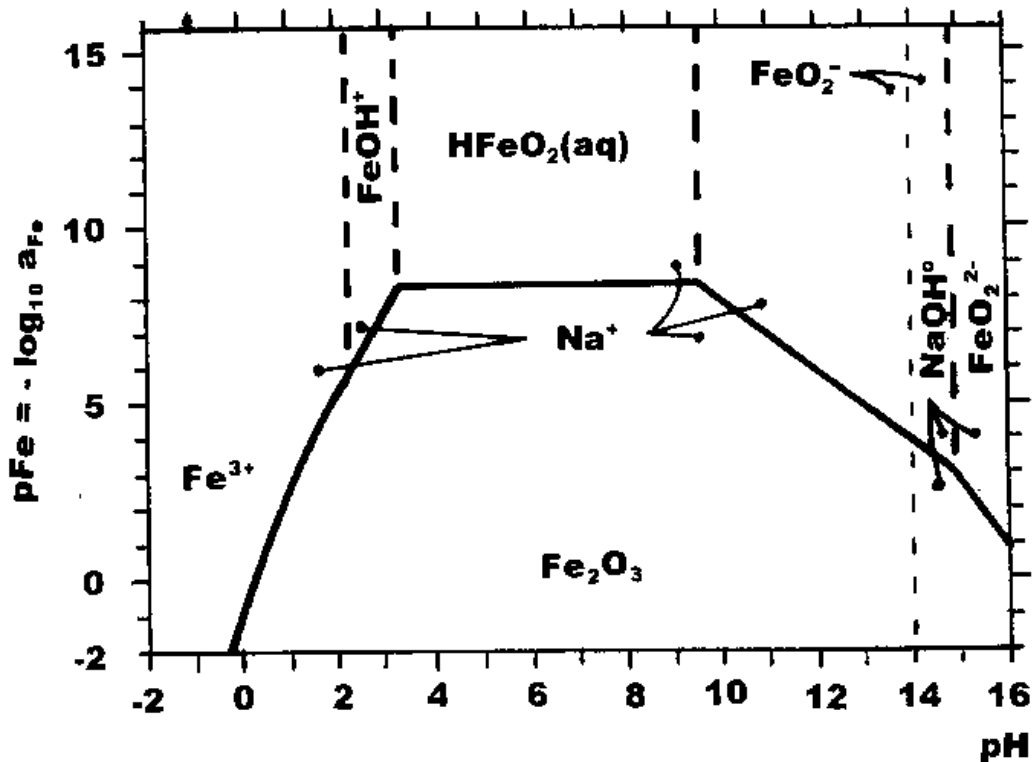


Figura 97 - Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Na-H₂O a 25 °C para $a_{\text{Na}} = a_{\text{Fe}}$ e solução aquosa bem arejada.⁽¹⁴⁾

Pela análise termodinâmica, para o material moído em presença de NaOH pH 14, esperava-se Fe_2O_3 como produto final da reoxidação, mas a moagem produziu partículas sub-micrométricas a nanométricas de Fe_3O_4 que não reoxidam a 25 °C em meio aquoso.

Todas as amostras do material para diferentes tempos de moagem foram analisadas por difratometria de raios-X e foi percebido que com a evolução dos tempos de moagem, o material de partida (hematita), Figura 98, foi gradativamente se transformando em magnetita, Figura 99.

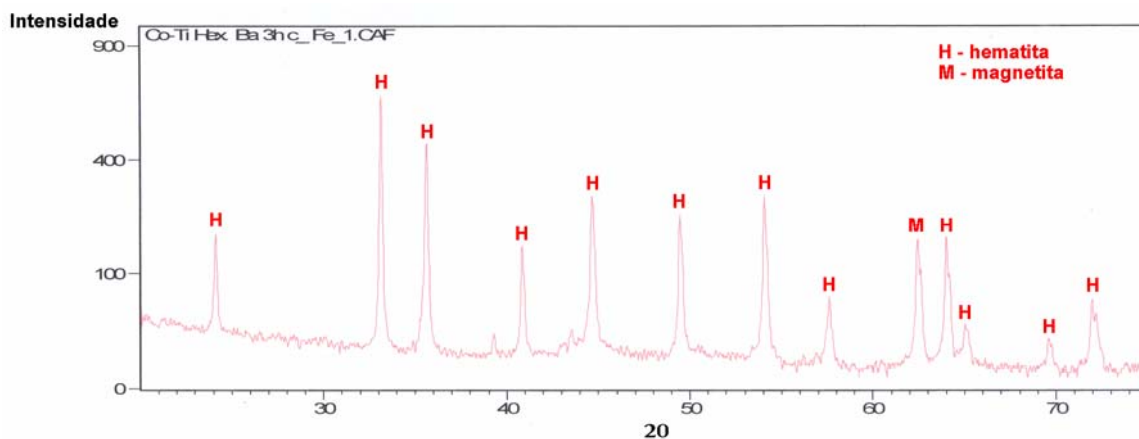


Figura 98 – Difratoograma do óxido de ferro com 3 horas de moagem e adição de ferro metálico.

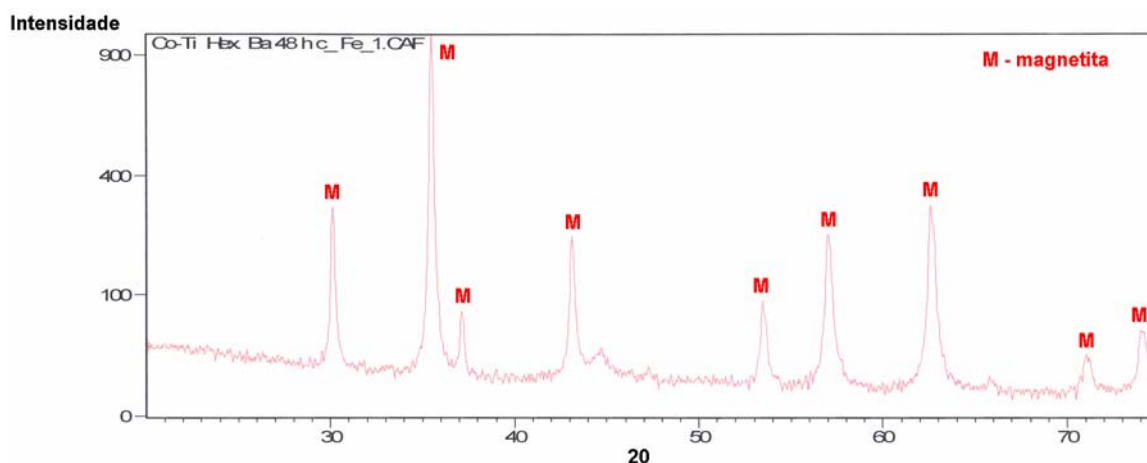


Figura 99 – Difratoograma do óxido de ferro com 48 horas de moagem e adição de ferro metálico.

As análises de tamanho de partícula das amostras comprovaram que com o passar dos tempos de moagem, o tamanho de partícula do pó vão diminuindo

até o valor de d_{50} igual a $1,84 \mu\text{m}$. Inicialmente poderia se pensar que o objetivo de um valor abaixo de $1 \mu\text{m}$ não teria sido atingido, mas se levarmos em conta que o material é magnético (magnetita) e que existe uma forte interação entre as partículas devido a este fato, chega-se a conclusão que o material está com tamanho de partícula bem abaixo do medido, de fato, pela medição do equipamento, 10 % do material está abaixo de 100 nm, 30 % está abaixo de $1 \mu\text{m}$, o que leva a conclusão que o restante do material também está cominuído abaixo de $1 \mu\text{m}$, mas devido à forte interação entre as partículas, interação esta que o dispersante não conseguiu suprimir, os resultados apresentam-se mascarados, sendo estes bem melhores que os medidos.

Em todas as etapas de moagens, fez-se uso de corpos moedores de aço, eliminando-se com isso problemas de contaminação que pudessem ser introduzidos no processo oriundos do desgaste dos corpos moedores.

Entretanto, a utilização de corpos moedores da mesma composição que a carga, introduz desgaste dos corpos moedores ao processo, problema este que deve ser cuidadosamente controlado. O desgaste dos corpos moedores verificado neste trabalho foi de 1,5 % em massa por hora. Este problema de desgaste deve ser cuidadosamente observado para que não haja alteração na estequiometria da reação, o que poderia acarretar diferentes propriedades ao produto final.

A não utilização de aditivos de moagem durante todo o circuito de moagem, também é de grande importância, pois reduz os problemas de eliminação desses elementos que são prejudiciais as propriedades magnéticas da hexaferrita de bário dopada com Co –Ti.

CONCLUSÃO

Tendo em vista que a grande dificuldade da síntese de hexaferrita dopada com Co – Ti, pelo método de mistura de pós, numa baixa temperatura de calcinação, é a obtenção de uma mistura homogênea submicrométrica-nanométrica (integralmente abaixo de $1 \mu\text{m}$) dos pós componentes mediante uma moagem ultrafina (a fim de alcançar as propriedades magnéticas satisfatórias no produto calcinado), os resultados alcançados no presente trabalho foram bem sucedidos. De fato, a etapa de moagem do óxido de ferro foi realizada com sucesso, uma vez que a magnetita resultante em lugar da tradicional hematita pode até ser vantajosa na calcinação subsequente, que será realizada em corrente de ar puro (isento de gás carbônico e de umidade), já que a energia química da oxidação da magnetita será uma força motriz adicional.

APÊNDICE II

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA MOAGEM QUIMICAMENTE ASSISTIDA PARA A SÍNTESE DA HEXAFERRITA DE BÁRIO DOPADA COM Co-Ti

INTRODUÇÃO

A temperatura de formação da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti, tipo $BaFe_{10,8}Co_{0,6}Ti_{0,6}O_{19}$, é diminuída substancialmente quando as partículas dos elementos que irão compô-la estiverem com tamanho nanométrico, com isso melhorando a reatividade das partículas. O presente trabalho trata da análise termodinâmica da moagem de Fe_2O_3 , TiO_2 , $CoCO_3$ e $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, individualmente, bem como sua mistura final por moagem quimicamente assistida, antes da calcinação ou, alternativamente, do tratamento hidrotérmico, para a formação da mesma ferrita de bário.

DADOS TERMODINÂMICOS

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

CÁLCULO E CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS

A Seção Potencial-pH do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1 foi utilizada para calcular os diagramas Eh-pH dos sistemas Fe - H_2O , Co - H_2O , Ti - H_2O , Ba - H_2O , a 25 e 300 °C para as necessárias diferentes atividades de Fe, Ba, Co e de Ti em solução aquosa. A partir de cada diagrama Eh-pH, pares de valores (atividade, pH) correspondentes ao limite de predominância entre suas espécies dominantes foram extraídos e usados no cálculo dos diagramas pi-pH, onde $pi = -\log_{10} a_i$ (onde $i = Fe, Ba, Co$ ou Ti).

APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS DIAGRAMAS

As Figuras 100 a 103 mostram o emprego de soluções aquosas e potenciais de oxigênio equivalente a $Eh = 1,2273 - 0,0591653 \text{ pH}$ a 25 °C e

$pO_2 = 0,21 \text{ atm}$, $Eh = 0,25 - 0,0591653 \text{ pH}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $Eh = 0,9773 - 0,1137358 \text{ pH}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $pO_2 = 0,21 \text{ atm}$, $Eh = 0,25 - 0,1137358 \text{ pH}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. As Figuras de 100 e 101 apresentam os diagramas pFe-pH do sistema Fe-Ba-Ti-Co-H₂O, para a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e dois diferentes níveis de potencial de oxigênio. Se o potencial de oxigênio for alto, isto é, $Eh = 1,2273 - 0,0591653 \text{ pH}$ (correspondente ao equilíbrio da solução aquosa com $0,21 \text{ atm}$ de oxigênio), então (Figura 100), obtém-se uma grande região de estabilidade para os elementos de Fe₂O₃, TiO₂, Co₃O₄. Se o potencial de oxigênio for menor, isto é, $Eh = 0,25 - 0,0591653 \text{ pH}$, então (Figura 101), a região mais favorável a moagem dos elementos é reduzida. A redução da área de trabalho é compensada pela presença do cobalto II (região de pH maior que 6 no gráfico 101), mais interessante para a reação de obtenção da hexaferrita de bário comparativamente ao cobalto III. As Figuras 102 e 103 apresentam os diagramas pFe-pH do sistema Fe-Ba-Ti-Co-H₂O, para a temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e dois diferentes níveis de potencial de oxigênio. As Figuras 102 e 103 são comparáveis as Figuras 100 e 101, respectivamente, apresentando uma boa região de estabilidade dos elementos. A Figura 103 apresenta região favorável ao cobalto II com pH entre 5 e 10.

DISCUSSÃO FINAL DOS RESULTADOS

Finalmente, cabe perguntar se é possível encontrar uma coexistência estável dos 4 elementos precursores (Fe₂O₃, TiO₂, CoCO₃ e Ba(OH)₂.8H₂O) dentro da mesma faixa de pH e nas mesmas condições redutoras para mistura em moinho de rolos de aço em meio aquoso? A resposta é negativa conforme pode-se depreender do exame dos diversos gráficos 100, 101, 102 e 103. O bário é estável dissolvido, por isso a necessidade de uma secagem sub-crítica, a qual consiste na secagem da polpa de moagem sem a utilização da filtração. A utilização desta técnica, a qual utiliza autoclave polimérica sob energia de micro ondas, faz com que o hidróxido de bário se precipite sobre as outras três fases.

CONCLUSÕES

A análise termodinâmica mostrou que é possível misturar em condições de atmosfera controlada e redutora: hematita, óxido de cobalto divalente, óxido de titânio, juntamente com hidróxido de bário dissolvido na fase aquosa de tal maneira a preservar o cobalto em seu grau de oxidação +2. A secagem deste sistema (mantida a atmosfera protetora e redutora da moagem) deverá conduzir a obtenção de uma mistura de óxidos e hidróxidos relativamente homogênea dos quatro elementos de interesse (Fe, Co, Ba e Ti)

Figura 100 - Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Co-Ti-Ba-H₂O a 25°C e pO₂ = 0,21 atm.

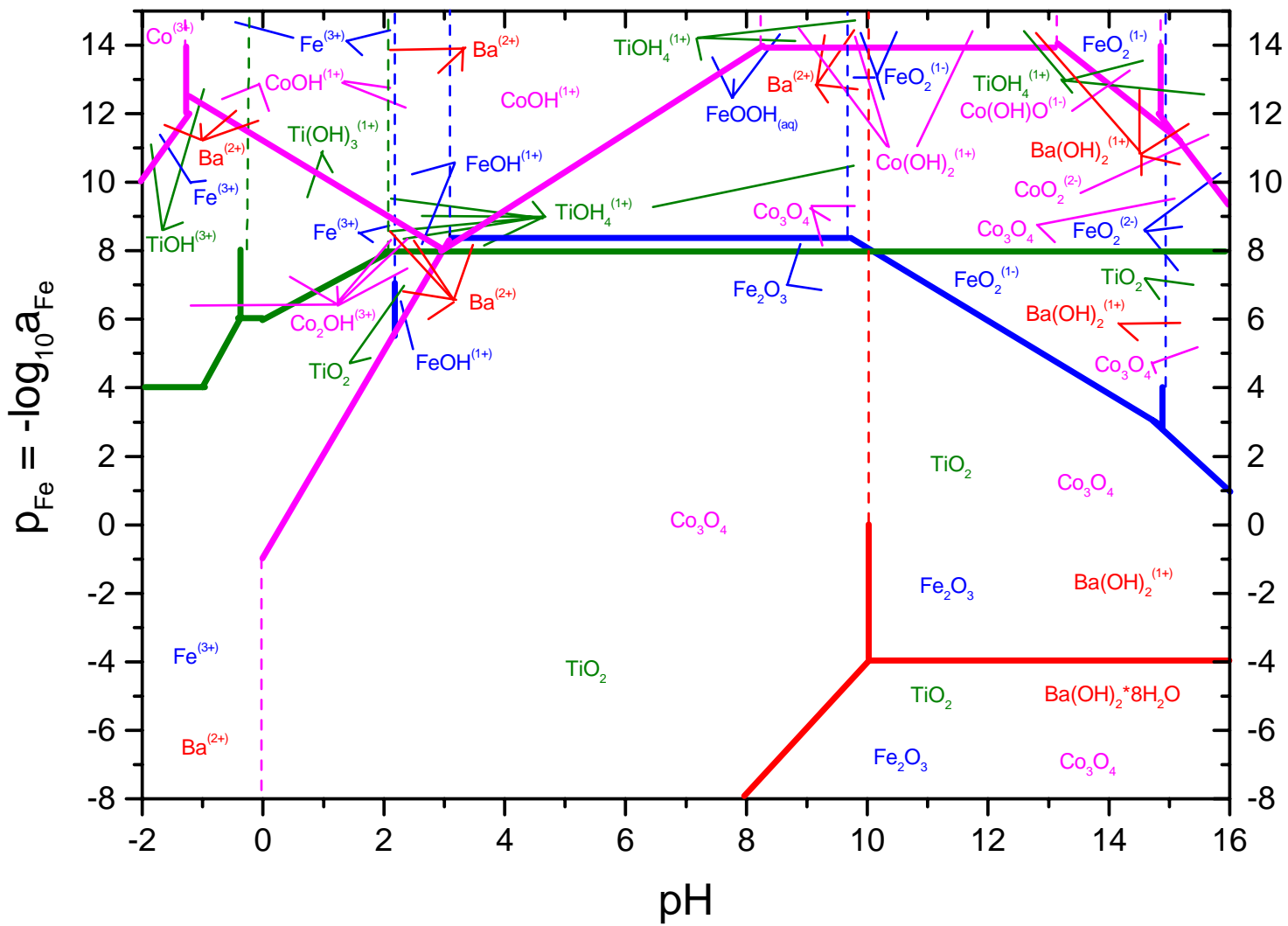


Figura 101 - Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Co-Ti-Ba-H₂O a 25°C e Eh = 0,25 - 0,0591 663pH.

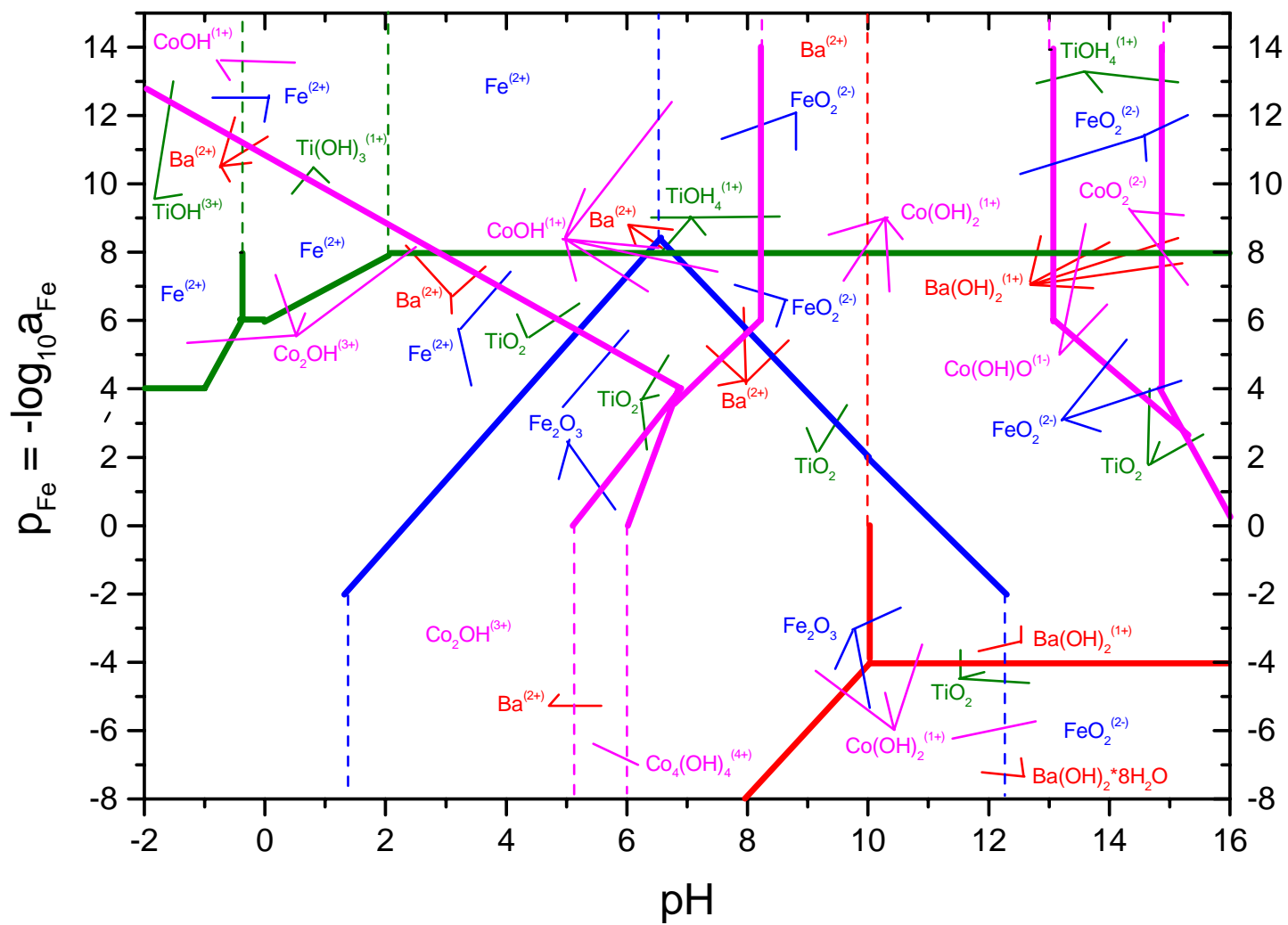


Figura 102 - Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Co-Ti-Ba-H₂O a 300°C e pO₂ = 0,21 atm.

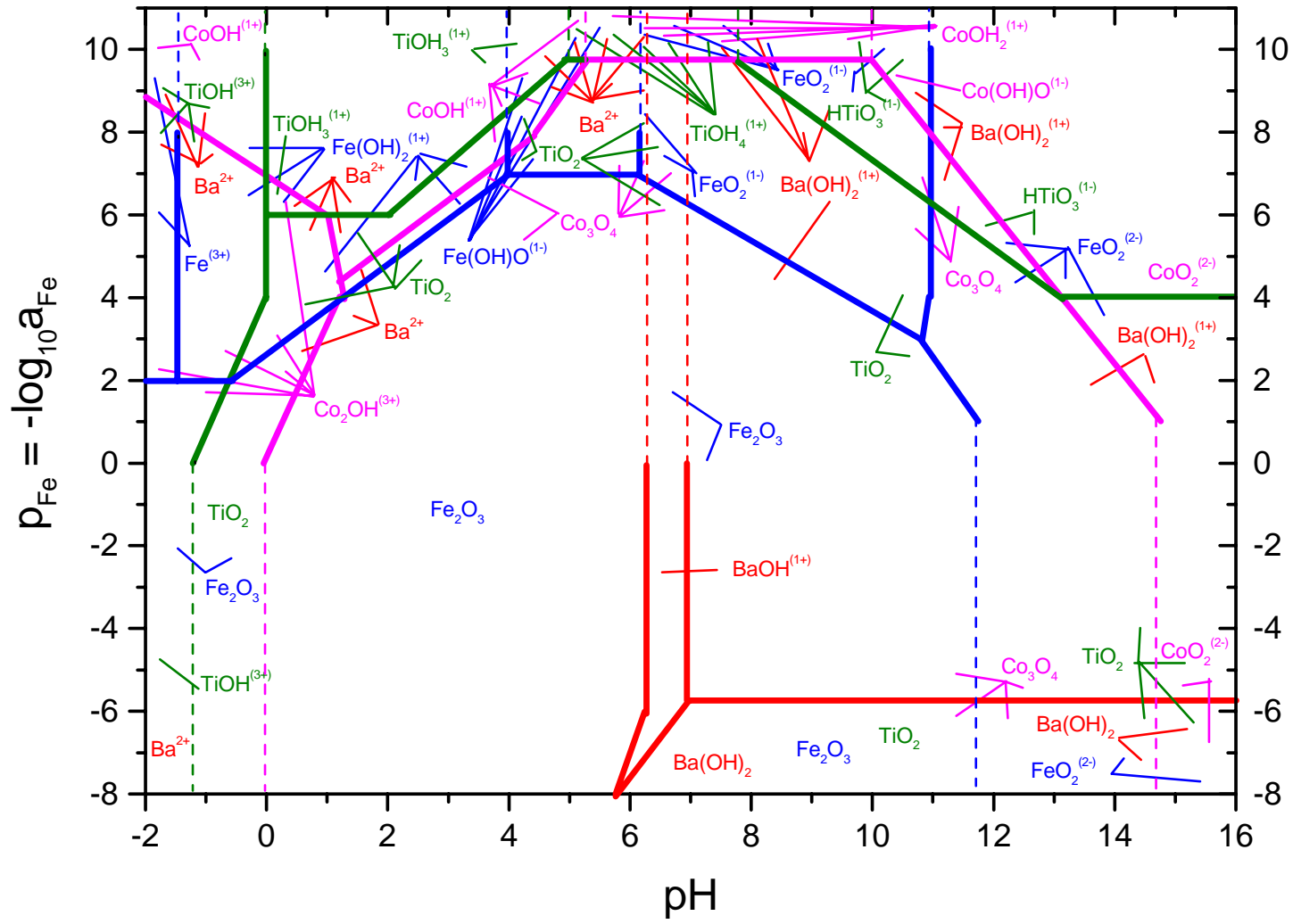
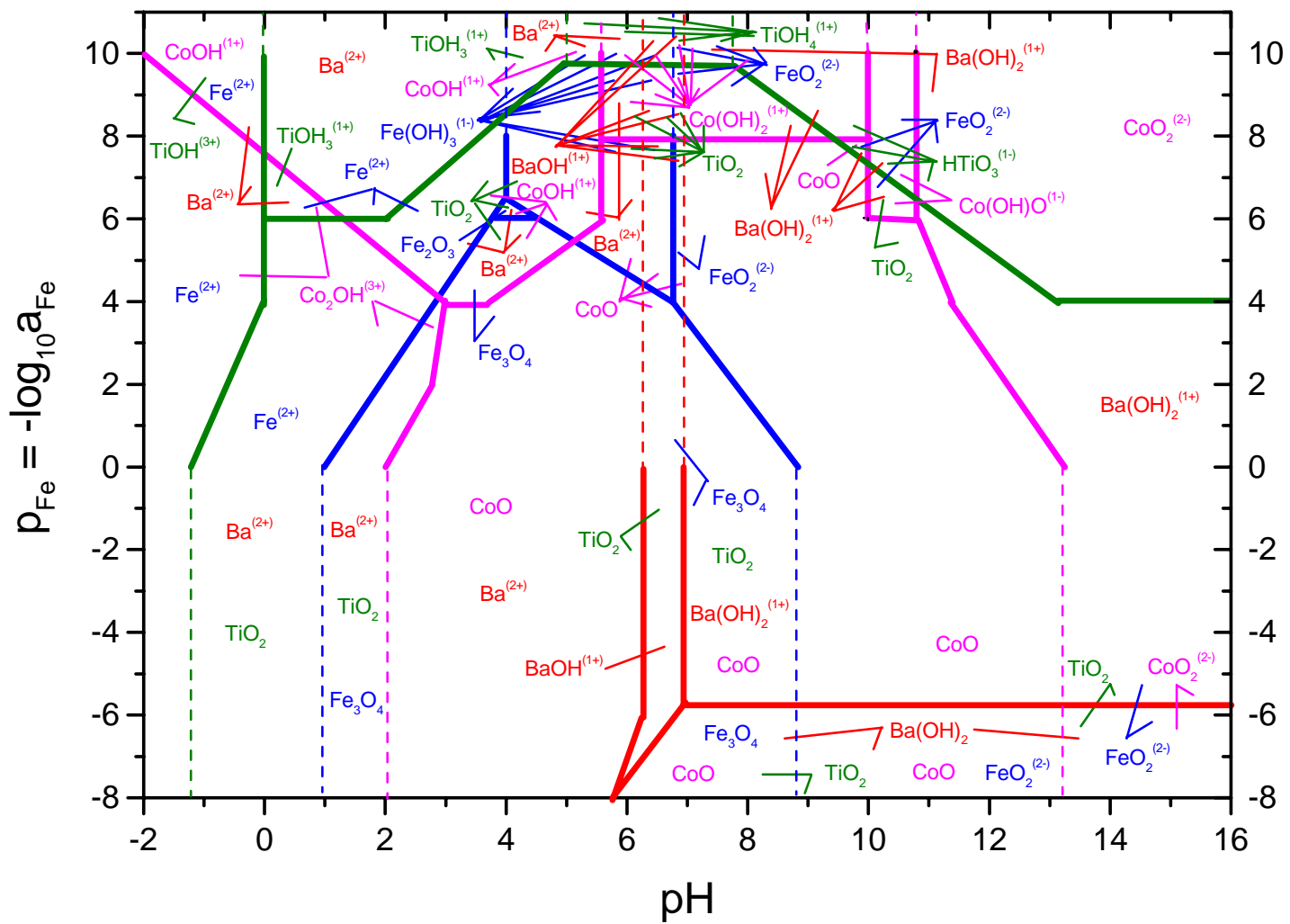


Figura 103 - Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Co-Ti-Ba-H₂O a 300°C e Eh = 0,25 - 0,1137358pH.



APÊNDICE III

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA MOAGEM QUIMICAMENTE ASSISTIDA PARA A SÍNTESE DA HEXAFERRITA DE BÁRIO DOPADA COM Co-Ti

INTRODUÇÃO

A temperatura de formação da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti, tipo $\text{BaFe}_{10,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$, é diminuída substancialmente quando as partículas dos elementos que irão compô-la estiverem com tamanho nanométrico, com isso melhorando a reatividade das partículas. O presente trabalho trata da análise termodinâmica da moagem de Fe_2O_3 , TiO_2 , CoCO_3 e $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, individualmente, bem como sua mistura final por moagem quimicamente assistida, antes da calcinação ou, alternativamente, do tratamento hidrotérmico, para a formação da mesma ferrita de bário.

DADOS TERMODINÂMICOS

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

CÁLCULO E CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS

A Seção Potencial-pH do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1 foi utilizada para calcular os diagramas Eh-pH dos sistemas Fe - H_2O , Co - H_2O , Ti - H_2O , Ba - H_2O , a 25 e 300 °C para as necessárias diferentes atividades de Fe, Ba, Co e de Ti em solução aquosa. A partir de cada diagrama Eh-pH, pares de valores (atividade, pH) correspondentes ao limite de predominância entre suas espécies dominantes foram extraídos e usados no cálculo dos diagramas pi-pH, onde $\text{pi} = -\log_{10} a_i$ (onde i = Fe, Ba, Co ou Ti).

APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS DIAGRAMAS

As Figuras 104 a 111 mostram o emprego de soluções aquosas e potenciais de oxigênio equivalente a $\text{Eh} = 0,7955 - 0,0591653 \text{ pH}$ a 25 °C e

$pO_2 = 0,21$ atm, $Eh = 0,25 - 0,0591653$ pH a 25 °C, $Eh = 0,9773 - 0,1137358$ pH a 300 °C e $pO_2 = 0,21$ atm, $Eh = 0,59090 - 0,1137358$ pH a 300 °C. As Figuras de 104 e 111 apresentam os diagramas pFe-pH do sistema Fe-Ba-Ti-Co-H₂O, para as temperaturas de 25 °C e 300 °C e dois diferentes níveis de potencial de oxigênio. Analisando-se as Figuras 104 e 105 percebe-se uma grande região de estabilidade para os elementos de Fe₂O₃, TiO₂, Co₃O₄ ou CoO em cada gráfico. Um rebaixamento do potencial de oxigênio faz com que o cobalto II apareça (Figura 105). As Figuras 106 e 107 apresentam regiões de cobalto II (pH entre 6 e 10). Analisando-se as Figuras 108 e 109, também para a temperatura de 25 °C e dois diferentes níveis de potencial de oxigênio, percebe-se uma boa região de estabilidade dos elementos Fe₂O₃, TiO₂, Co₃O₄ ou CoO, assim como a presença de cobalto II (Figura 109). As Figuras de 104 a 107 foram realizadas para avaliar a presença de duas espécies associadas e as Figuras de 109 a 111 para avaliar a presença de três ou mais espécies associadas. Analisando-se as figuras, percebe-se o não aparecimento de 4 elementos formando um composto único e sim apenas duas espécies associadas (BaO•TiO₂, CoO•Fe₂O₃), inclusive para as figuras realizadas a 300 °C.

DISCUSSÃO FINAL DOS RESULTADOS

Através da análise das Figuras 106, 107, 110 e 111 pode-se perceber a impossibilidade da síntese hidrotérmica direta da hexaferrita de bário dopada com Co-Ti devido ao não aparecimento dos 4 elementos formando composto único.

CONCLUSÕES

A análise termodinâmica mostrou que se TiO₂, CoO ou CoOH₂, BaO₂ forem misturados a 25 °C em atmosfera controlada com potencial de oxigênio $Eh = 0,7955 - 0,0591653$ pH e deixado em repouso durante uma eternidade, então os produtos finais deverão ser CoO•Fe₂O₃ e BaO•TiO₂ + BaOH₂⁽¹⁺⁾ na região de pH > 10 e $a_{Ba} > 1$ molar.

Para $a_{Ba} < 1$ molar e pH < 9 as espécies estáveis serão CoO•Fe₂O₃, Fe₂O₃, Ba⁽²⁺⁾ e TiO₂.

Alternativamente o diagrama da Figura 105 prevê que é possível usar CoO•Fe₂O₃ + BaO•TiO₂ + Fe₂O₃ + BaOH₂ como componentes iniciais a serem misturados em condição atmosférica controlada e redutora de tal maneira que a secagem calcinação deste sistema material em atmosfera controlada e redutora possa resultar na formação da hexaferrita dopada durante a calcinação.

Figura 104 - Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ti-H₂O + Fe-Co-H₂O + Ti-Ba-H₂O a 25°C, pO₂ = 0,21 atm para a_{Fe} = a_{Ti} = a_{Ba} = 2a_{Co}.

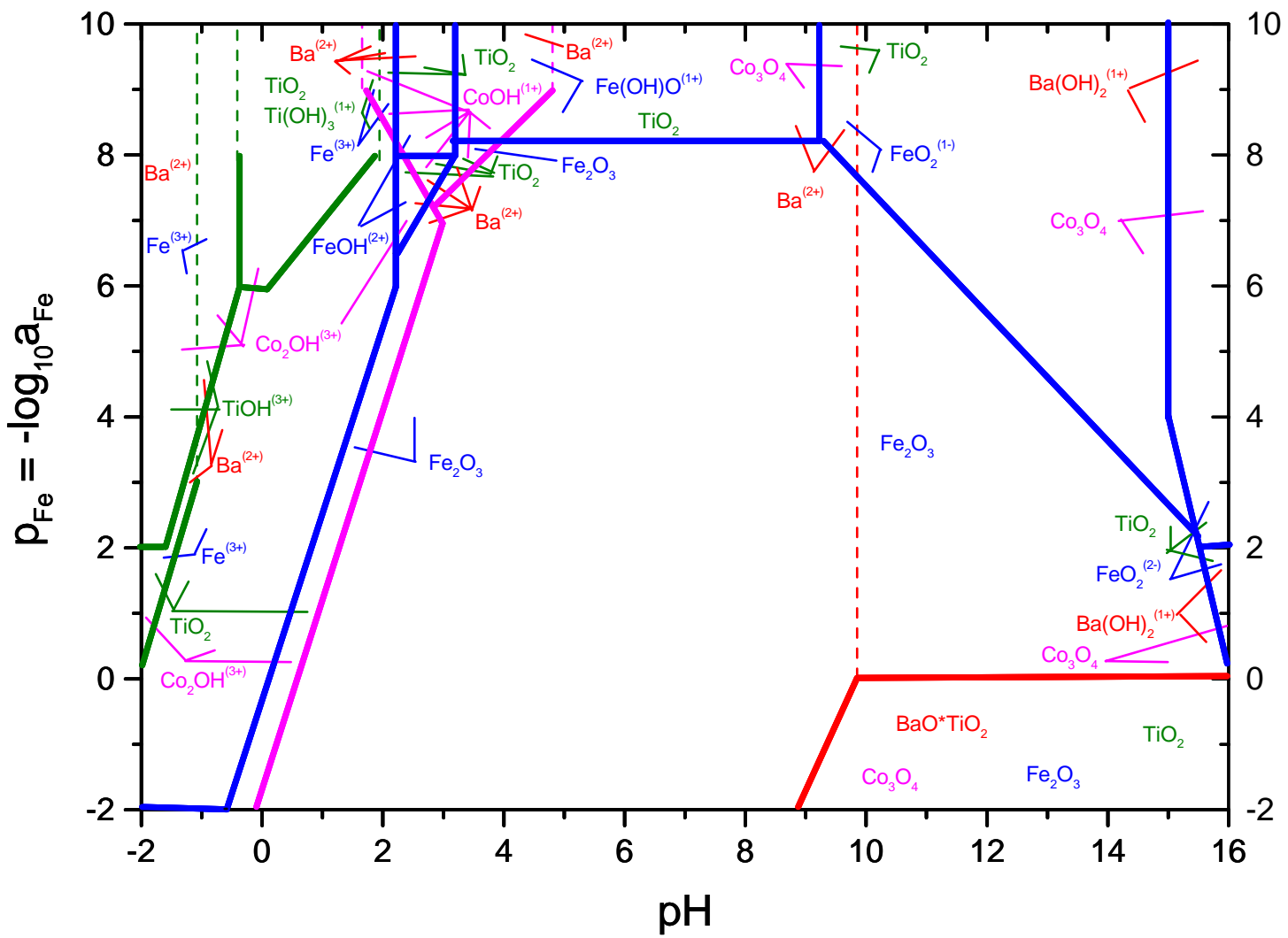


Figura 105 - Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ti-H₂O + Fe-Co-H₂O + Ti-Ba-H₂O a 25°C,
 $E_h = 0,7955 - 0,0591653\text{pH}$ para $a_{\text{Fe}} = a_{\text{Ti}} = a_{\text{Ba}} = 2a_{\text{Co}}$

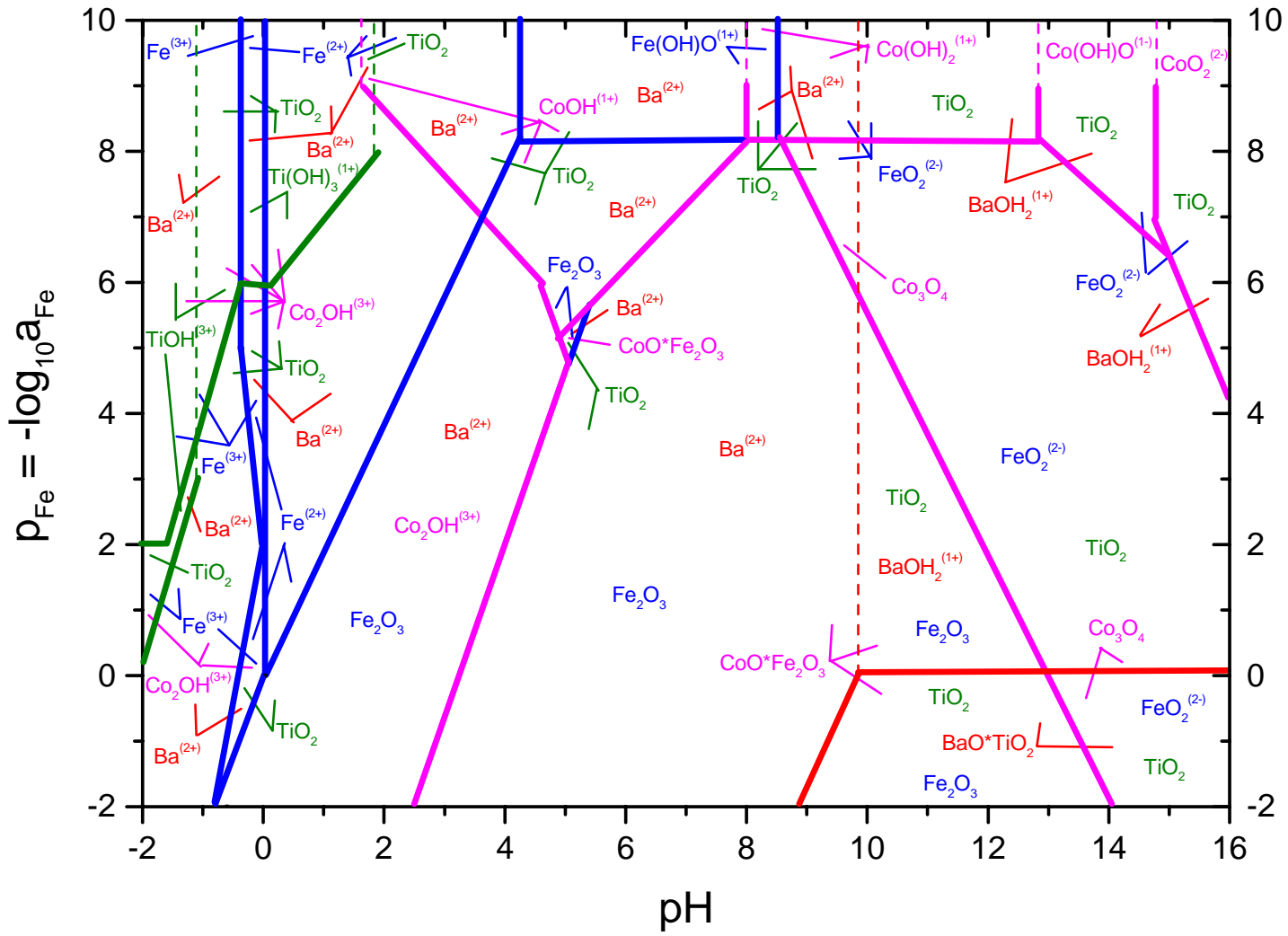


Figura 106 - Diagrama p-Fe-pH do sistema Fe-Ti-H₂O + Fe-Co-H₂O + Ti-Ba-H₂O a 300°C; pO₂ = 0,21 atm
para a_{Fe} = a_{Ti} = a_{Ba} = 2a_{Co}.

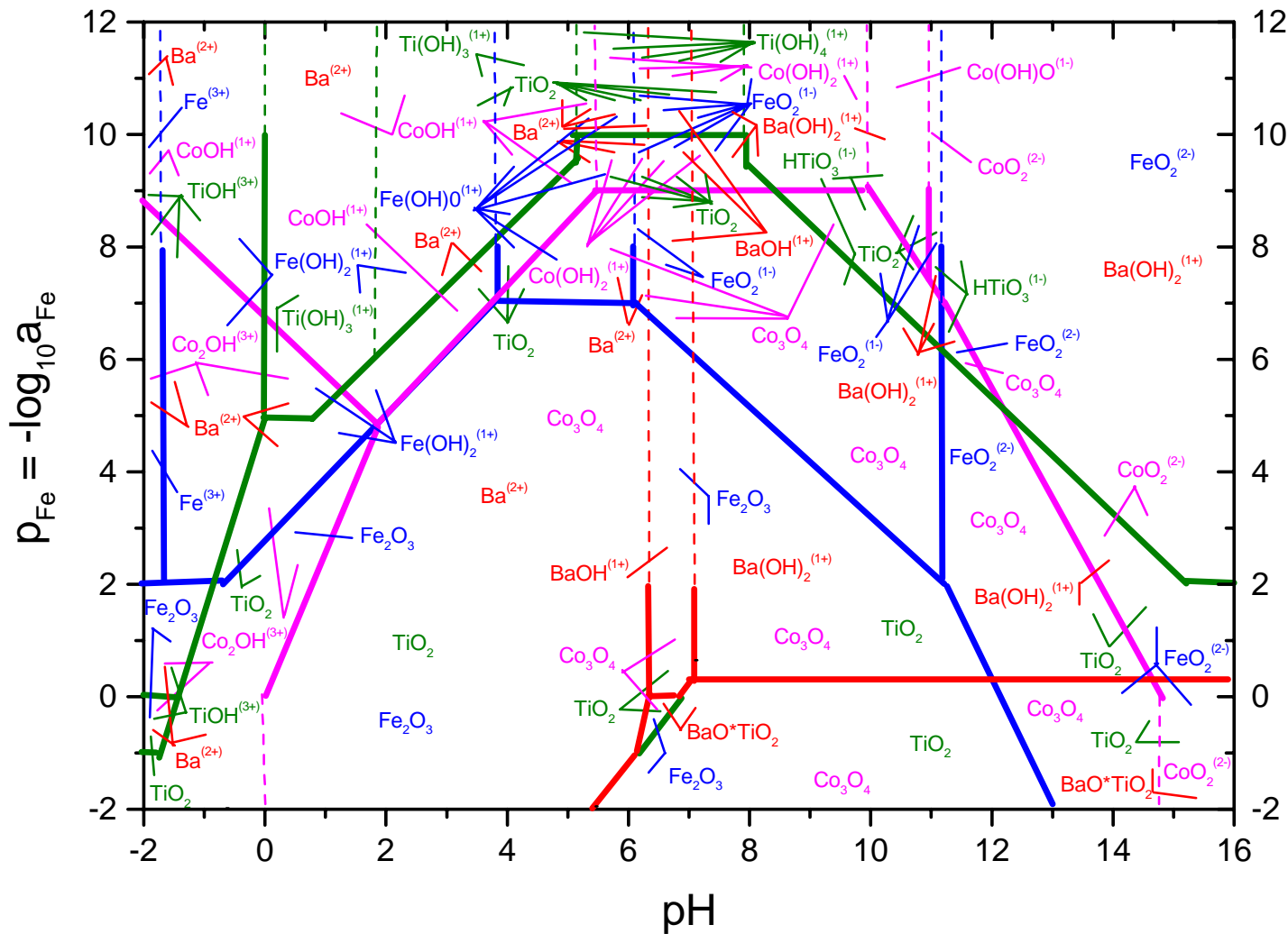


Figura 107 - Diagrama pFe-pH do sistema $\text{Fe}-\text{Ti}-\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}-\text{Co}-\text{H}_2\text{O} + \text{Ti}-\text{Ba}-\text{H}_2\text{O}$ a 300°C.
 $E_h = 0,59090 - 0,1137358\text{pH}$ para $a_{\text{Fe}} = a_{\text{Ti}} = a_{\text{Ba}} = 2a_{\text{Co}}$.

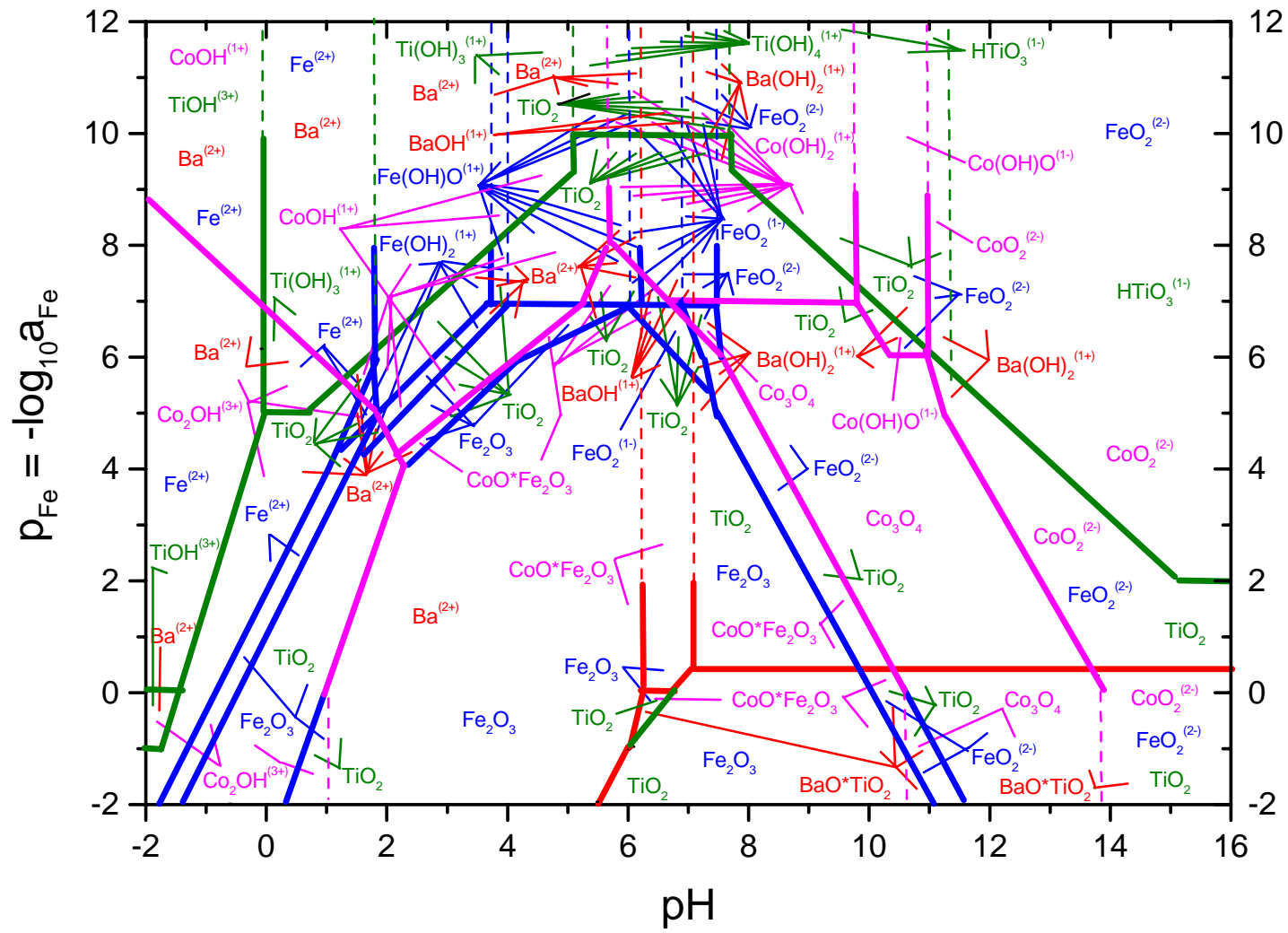


Figura 108 - Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ti-Co-Ba-H₂O a 25°C, pO₂ = 0,21 atm
 para $a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,056a_{\text{Ti}^{3+}} = 0,093a_{\text{Ba}^{2+}} = 0,056a_{\text{Co}^{3+}}$

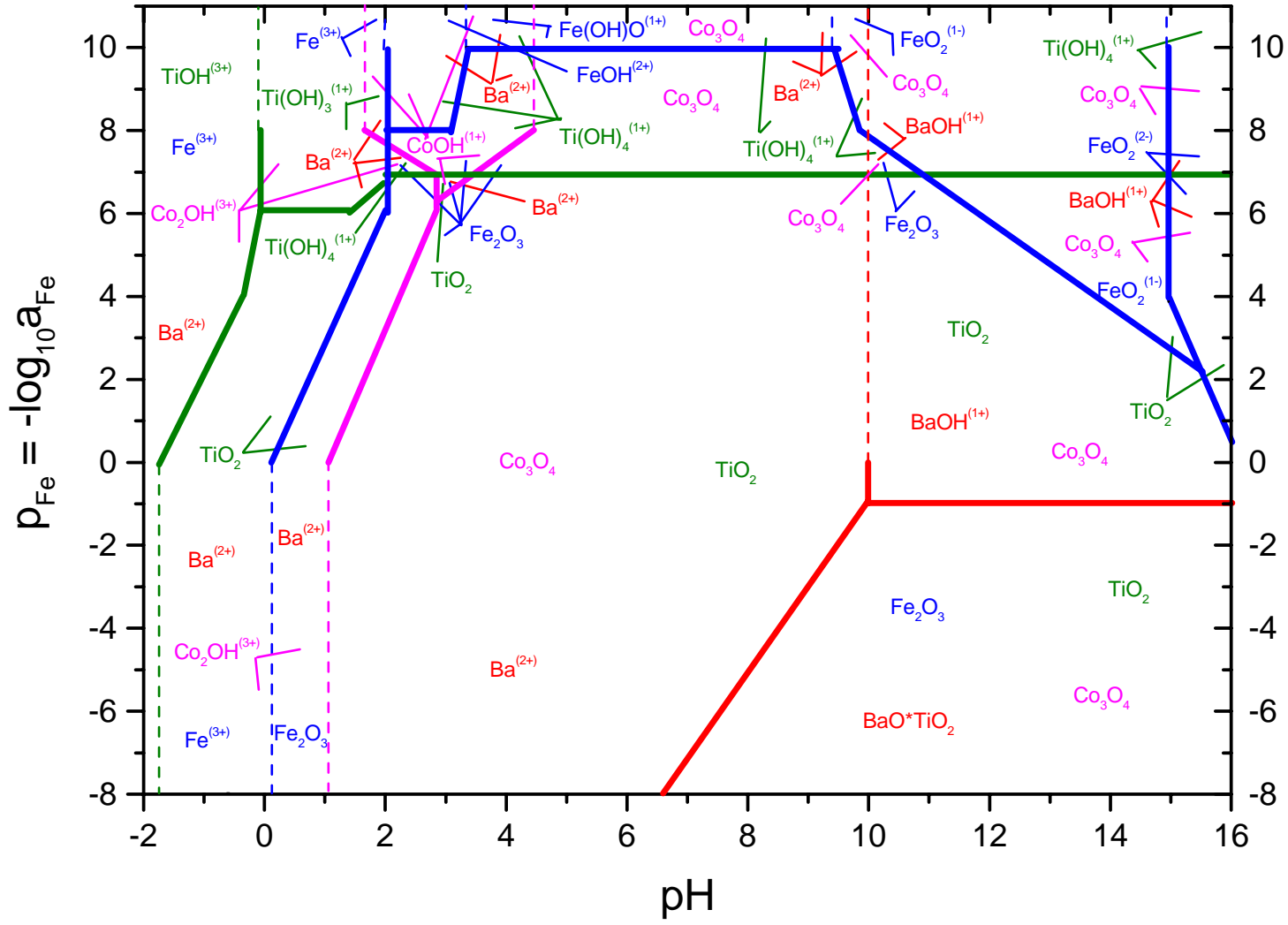


Figura 109 - Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ti-Co-Ba-H₂O a 25°C, Eh = 0,7955 - 0,0591663pH para $a_{Fe} = 0,056a_{Ti} = 0,093a_{Ba} = 0,056a_{Co}$.

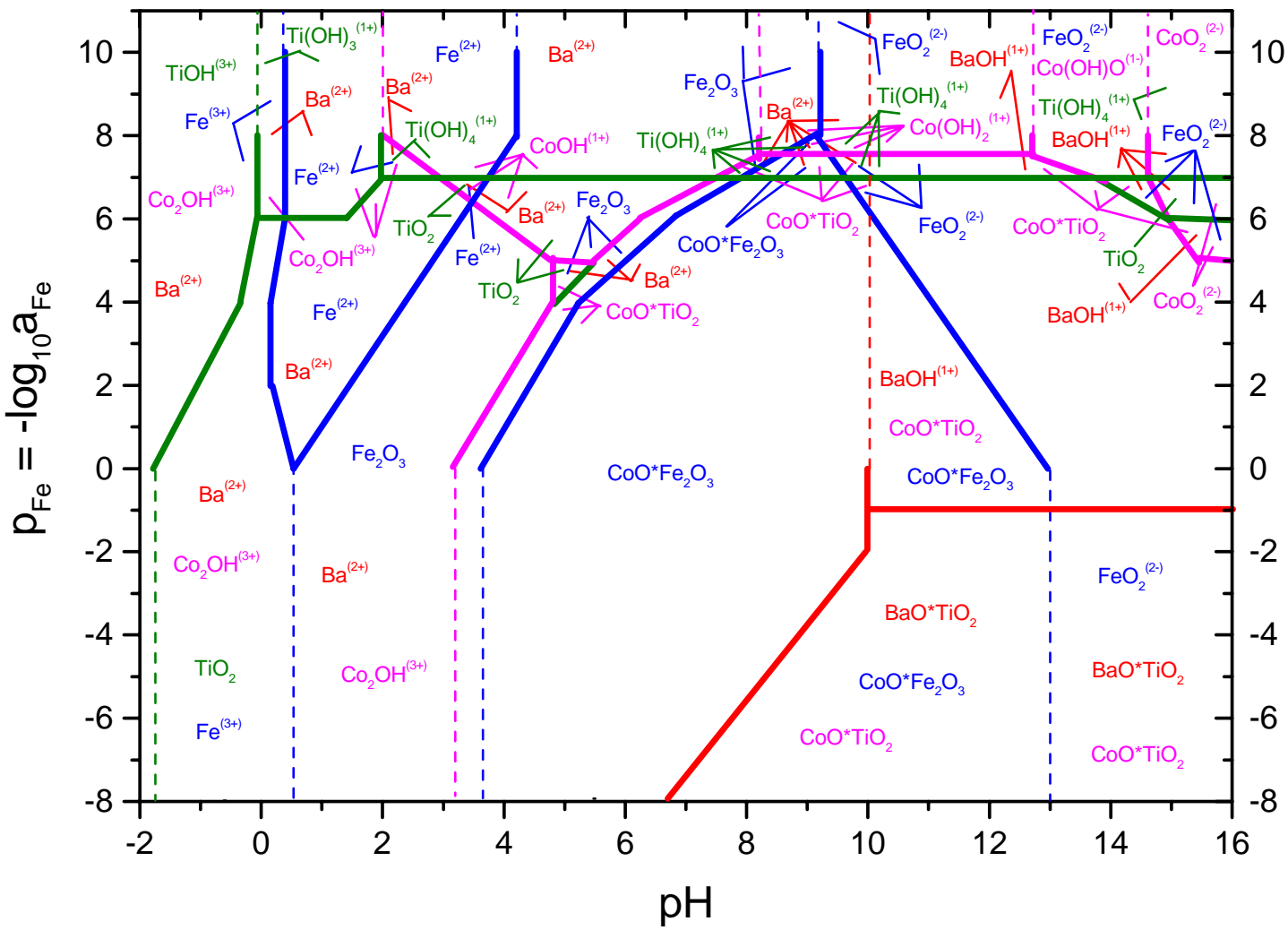
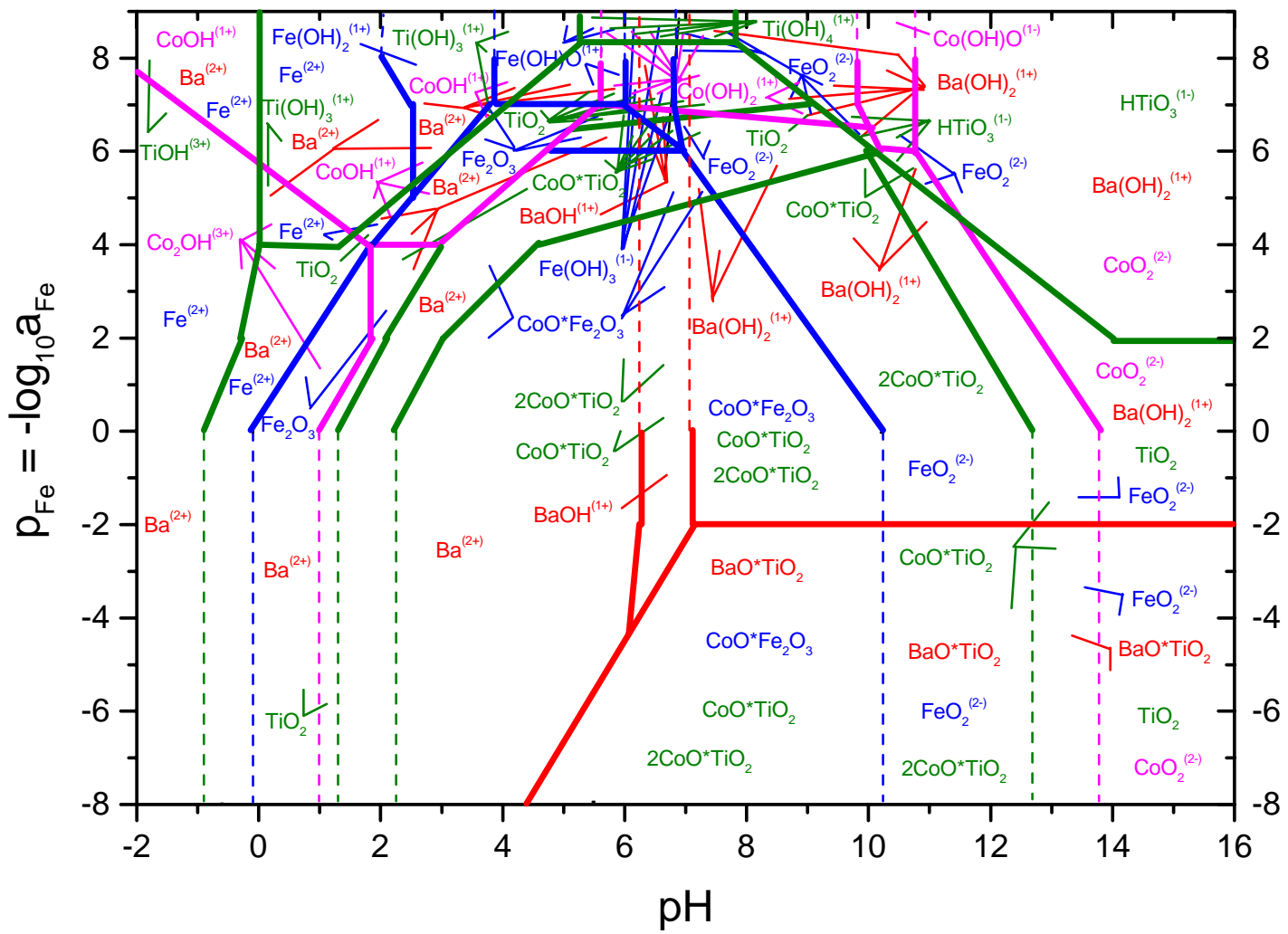


Figura 111 - Diagrama pFe-pH do sistema Fe-Ti-Co-Ba-H₂O a 300°C, Eh = 0,59090 - 0,1137358pH para a_{Fe} = 0,056a_{Ti} = 0,0933a_{Ba} = 0,056a_{Co}.



APÊNDICE IV

SECAGEM SUB-CRÍTICA

INTRODUÇÃO

O Processo de secagem é fundamental para a obtenção de pós soltos (desaglomerados), fato este que facilita uma boa dispersão na matriz para garantir o isolamento entre eles e com isso esses pós tendem a apresentar melhores resultados como absorvedores.

O processo cerâmico descrito pela figura 14 desta tese passa pela etapa de mistura dos reagentes em quantidades estequiométricas e para que a mistura torne-se mais homogênea, esta deve ser feita a úmido, portanto adicionando-se água a mistura, transformando-a em uma polpa com quantidade de água em torno de 90%. Toda essa água deverá ser retirada da polpa de forma a deixar o pó solto ou essa mistura de todos os reagentes em presença de água não terá valido a pena.

A secagem é o estágio do processo cerâmico pelo qual retiramos essa água. Para se entender o mecanismo da secagem, precisamos ter algum conhecimento sobre as propriedades do ar no processo, que atua como elemento condutor de calor e transportador de vapor d'água produzido.

Para a água se evaporar, ela consome calor para passar do estado líquido para o estado de vapor. Nesta etapa surge então o primeiro problema a ser contornado. Vários são os meios para fornecer calor a água para que ela possa evaporar. O primeiro meio que surge, até porque é o mais simples de ser realizado, é colocar a polpa oriunda de uma etapa de mistura de pós em uma bandeja e levá-la a uma estufa em temperatura ligeiramente superior a 100°C e como a temperatura de aquecimento é baixa, não teríamos a formação de aglomerados e o problema de aglomeração dos pós estaria resolvido, se não fosse o fato de na mistura de pós estar presente o elemento bário que em contato com a atmosfera reage, tornando-se carbonato de bário com temperatura de queima em torno de 1300°C e como todo o esforço está sendo realizado no sentido de conseguir a menor temperatura de queima possível, a operação de secagem desta forma não é viável. Para contornar o problema de reação do bário com a atmosfera, a solução é evitar que a polpa de mistura fique em contato direto com o ar atmosférico e isso é realizado colocando-se a polpa de mistura em um recipiente fechado. Então surge uma outra pergunta. Como

fornecer calor para a água dentro de um recipiente fechado? O que se imagina de imediato é colocar a polpa em um recipiente condutor de calor, aço por exemplo e então colocar o conjunto dentro de um sistema que forneça calor, estufa ou forno por exemplo. Neste caso, a troca de calor é por condução entre as paredes do recipiente de aço e a água armazenada em seu interior. Surge então mais uma pergunta. Se o recipiente é fechado, como o vapor d'água vai sair de dentro do recipiente completamente fechado? A resposta para essa pergunta é colocar uma válvula de alívio, que se abre quando o vapor d'água em seu interior atinge determinada pressão. Situação similar as painéis de pressão tradicionais, onde logo que a pressão dentro da panela de pressão atinge determinado valor, a válvula abre, liberando vapor d'água e assim que essa pressão de vapor cai, a válvula se fecha, não permitindo a entrada de ar atmosférico para o seu interior.

O grande problema da realização de uma secagem com um vaso de pressão feito de aço está na troca de calor por condução, que tanto é feita entre as paredes do vaso com a água, quanto é feita entre as paredes do vaso e o material sólido presente na polpa, fato este, que não é interessante, porque a medida que o vapor d'água vai saindo do sistema, o material sólido vai ficando cada vez mais em contato e estando este recebendo calor, a aglomeração natural pelo fato dos pós apresentarem tamanho de partícula reduzido e de um dos pós ser magnetita, a qual tem naturalmente uma atração devido ao seu magnetismo natural, vai se intensificando e a aglomeração dos pós passa a ser uma agregação, fato este péssimo.

Diante do exposto no parágrafo anterior, uma alternativa para o fornecimento de calor para a água por condução, é fornecer este calor para a água por irradiação, que é o processo de transmissão de calor através de ondas eletromagnéticas (ondas de calor). A energia emitida por um corpo (energia radiante) se propaga até o outro, através do espaço que os separa. Sendo uma transmissão de calor através de ondas eletromagnéticas, a radiação não exige a presença do meio material para ocorrer, isto é, a radiação ocorre no vácuo e também em meios materiais. Entretanto, não são todos os meios materiais que permitem a propagação das ondas de calor através deles. Toda energia radiante, transportada por onda de rádio, infravermelha, ultravioleta, luz visível, raio X, raio gama, etc., pode converter-se em energia térmica por absorção. Então, para que o processo de secagem da polpa por irradiação seja realizado, é necessário que o vaso de pressão seja construído com material que permita a propagação das ondas de calor através dele, que no caso deste estudo a opção foi o teflon; mas ainda precisamos de uma fonte geradora de

ondas eletromagnéticas, que neste estudo foi o forno de microondas de uso doméstico.

Diante de todos os problemas preliminares para a secagem contornados, ainda falta o dimensionamento do vaso de pressão polimérico, que passaremos a chamar de autoclave.

PROJETO DE DIMENSIONAMENTO DA AUTOCLAVE

O projeto de dimensionamento tomou como parâmetro de partida o valor de temperatura máxima para o qual o teflon poderia suportar, sob determinado carregamento, sem se deformar e a partir desse dado foram pesquisados e calculados os parâmetros para a confecção da mesma.

Cálculo da espessura de parede do vaso de pressão

- Do livro Fundamentos da Termodinâmica Clássica para vapor d'água saturado a temperatura de 175°C encontra-se o valor pressão = 0,8920 Mpa

- Sabe-se que: $P = F/A^*$ e $\sigma_r = F/A$

$$\text{Logo, } 0,8920 = F/A^* , \text{ onde } A^* = [(2\pi d^2)/4] + (2\pi d/2).0,114$$

$$\text{Substituindo temos, } F = 0,8920 \times 10^6 \{[(\pi d^2)/2] + 0,114\pi d\}$$

- Do site <http://www.planetaplástico.com.br>, para PTFE a resistência a tração varia de 17 à 41 Mpa (ASTM D638)

$$\text{Logo, } \sigma_r = F/A$$

$$A = [(\pi D^2)/4] - [(\pi d^2)/4] \Rightarrow A = [(0,07)^2 - d^2]\pi/4$$

Substituindo os valores encontrados,

$$17 \times 10^6 = \{0,8920 \times 10^6 [(\pi d^2)/2] + 0,114\pi d\} / [(0,07)^2 - d^2]\pi/4$$

$$d = 0,0566 \text{ m}$$

A espessura da parede do vaso de pressão é:

$$e = (0,07 - 0,0566)/2 \Rightarrow e = 0,0067 \text{ m ou } e = 6,7 \text{ mm}$$

Cálculo da mola de regulagem da pressão interna do vaso de pressão

Dados iniciais de entrada no cálculo:

- Pré-tensionada em 10 kgf/cm²
- Molá helicoidal `a compressão
- Alojada em furo com 24 mm de diâmetro
- Deflexão máxima de 1 mm

Cálculo da força máxima para abertura:

$$P = F/A \Rightarrow F = P.A \Rightarrow F = 0,8920 \times \pi(0,01)^2 \Rightarrow F = 280,23 \text{ N}$$

Área da cabeça da válvula:

$$(10^2\pi)/4 = 78,53 \text{ mm}^2$$

Força na cabeça da válvula com pressão de 10 kgf/cm²:

$$P = 10 \times 9,81/100 = 0,981 \text{ Mpa}$$

$$F = 78,53 \times 0,981 = 77,04 \text{ N}$$

Com 280,23 N – 77,04 N = 203,19 N a mola deve defletir $\delta_{montagem} + 1 \text{ mm}$

$$F = ky \Rightarrow k = 203,19/11 \Rightarrow k = 18,47 \text{ N/mm}$$

Supondo $\delta_{montagem} = 10 \text{ mm}$

$$L_{livre} = 50 + \delta_{montagem} \Rightarrow L_{livre} = 60 \text{ mm}$$

Estimando o diâmetro da mola:

Sabe-se que $D + d < 24$ mm para que a mola funcione sem interferência.

$K_s = (2C + 1)/2C$, onde K_s é o fator de correção da tensão de corte

Obs₁: Supor $C = D/d = 10$

Obs₂: Valores comuns para C variam de 6 à 12

$$K_s = 21/20 = 1,05$$

$$\text{Se } C = 10 = D/d \Rightarrow D + D/10 = 24 \Rightarrow 11D/10 = 24 \Rightarrow D = 21,8 \text{ mm}$$

Supondo que:

$$Y_{\text{máx}} = 10 + 1 + 5 = 16 \text{ mm}$$

$$F_{\text{máx}} = y_{\text{máx}} \cdot k \Rightarrow F_{\text{máx}} = 16 \times 18,47 \Rightarrow F_{\text{máx}} = 295,52 \text{ N}$$

Obs: valor calculado com base em 20% de fator de segurança nas paredes do vaso.

$$\varphi_{\text{máx}} = (K_s \cdot 8 \cdot F_{\text{máx}} \cdot D) / (\pi \cdot d^3) \Rightarrow \varphi_{\text{máx}} = (1,05 \times 8 \times 295,52 \times 21,8) / (\pi \cdot d^3)$$

$$\text{mas } \varphi_{\text{máx}} = S_{sy} / F.S. \Rightarrow \varphi_{\text{máx}} = (0,45/1,1) \times (A/d^m) \Rightarrow$$

$$\varphi_{\text{máx}} = (0,45/1,1) \times 1510/d^{0,201}$$

$$S_{ut} = A/d^m ; S_{sy} = S_{ut} \times 0,45 \text{ (material encruado)}$$

$$\Rightarrow (0,45/1,1) \times 1510/d^{0,201} = (1,05 \times 8 \times 295,52 \times 21,8) / (\pi \cdot d^3) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow d \cong 3,25 \text{ mm}$$

Número de espiras ativas:

$$18,47 = [(3,25)^4 \times 79300] / [8 \times (21,8)^3 \times N] \Rightarrow N = 5,77 \Rightarrow N = 6 \text{ espiras}$$

Como a extremidade da mola será em esquadro retificado:

$$N_t = N + 2 \Rightarrow N_t = 6 + 2 \Rightarrow N_t = 8 \text{ espiras}$$

$$L_s = 5,77 \times 3,25 = 18,75 \text{ mm}$$

$18,75 < 44$ a mola atende

Resumo das características da mola:

- mola helicoidal à compressão
- $D < 24 \text{ mm} \rightarrow 21,8 \text{ mm}$
- $d = 3,25 \text{ mm}$
- $N = 8 \text{ espiras}$
- material aço
- comprimento disponível = 50 mm

DESENHO ESQUEMÁTICO DA AUTOCLAVE

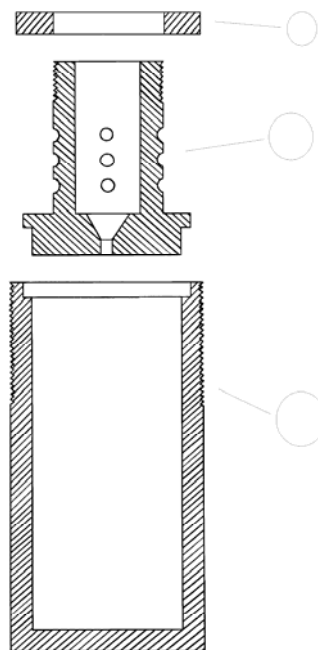
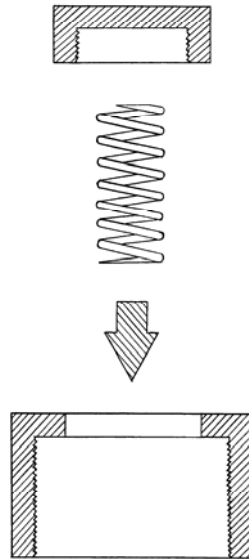


Figura 112 – Autoclave polimérica (de teflon).

PARTE EXPERIMENTAL

Para que não ocorressem desperdícios desnecessários de reagentes, a parte experimental inicial de secagem foi toda realizada utilizando-se apenas água.

O procedimento iniciou-se pela colocação de água dentro da autoclave, a qual foi devidamente lacrada para suportar as pressões. A autoclave foi então colocada dentro do forno microondas, o qual era ligado e por energia das microondas, fazia com que a água dentro do interior da autoclave aquecesse, transformando-se em vapor d'água, o qual era então eliminado para a atmosfera através da compressão da mola que faz parte do sistema. Para a otimização dos experimentos, a potência do forno de microondas foi fixada em 100% e o volume de água foi fixado em 150 ml, sendo os demais parâmetros variados, conforme pode-se perceber através da tabela 12.

Tabela 12: Condições experimentais da autoclave

Tempo de operação	Volume inicial	Pressão na mola (regulagem)	Conclusão
10 min	150 ml	M1	Restaram 42 ml
13 min	150 ml	M1	Restaram 20 ml
18 min	150 ml	M1	Restaram 10 ml
25 min	150 ml	M1	Restaram 3 ml
20 min	150 ml	M1 + Bastão 1	Restaram 7 ml
25 min	150 ml	M1 + Bastão 1	Nada restou
20 min	150 ml	M1 + Bastão 2	Restaram 3 ml
25 min	150 ml	M1 + Bastão 2	Nada restou
20 min	150 ml	M1 + Bastões 2 e 3	Restaram 10 ml
25 min	150 ml	M1 + Bastões 2 e 3	Nada restou
20 min	150 ml	M2 + Bastão 3	Restaram 15 ml
25 min	150 ml	M2 + Bastão 3	Restaram 10 ml
30 min	150 ml	M2 + Bastão 3	Nada restou

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante a secagem sub-crítica seria muito interessante que tivesse sido realizado algum tipo de dispersão dos reagentes objetivando pós dispersos (desaglomerados), mas essa dispersão não pôde ser realizada devido ao fato de um dos reagentes ser magnetita (forte interação magnética, aumentada pela reatividade das partículas devido ao reduzido tamanho de partícula).

Inicialmente (experimentos fazendo uso apenas de água) os resultados foram promissores, visto que com um tempo entre 25 e 30 minutos toda a água presente no sistema foi eliminada.

Os problemas começaram quando além da água foi introduzido o reagente óxido de ferro. Percebeu-se de imediato que a autoclave, além de eliminar água através do recuo da mola, também eliminava água através das uniões das suas partes móveis, problema este que foi contornado com a utilização de anéis de vedação, evitando erros de estequiometria.

O projeto inicial da auto clave previa que a mola para alívio da pressão interna da auto clave se abrisse apenas quando toda a água se transformasse em vapor d'água, mas tal fato não ocorreu, eliminando para a atmosfera reagente em conjunto com o vapor d'água. A mola foi então mais comprimida como opção para fazer com que toda a água se transformasse em vapor d'água antes da abertura do mecanismo de alívio de pressão, não carregando assim reagente junto com o vapor d'água.

O procedimento descrito no parágrafo anterior não surtiu efeito pois o ar nas proximidades da polpa ficou saturado de vapor d'água, e isso interrompeu o processo de evaporação e com o contínuo fornecimento de calor ao fluido, a pressão interna na autoclave aumentou e a válvula de alívio se abriu, saindo da autoclave, além do vapor d'água, reagente.

Não podendo mais aumentar a pressão interna da autoclave, pois a mesma já estava trabalhando no seu limite de projeto, isto é, se a pressão fosse aumentada a auto clave explodiria, decidiu-se reduzir a pressão da mola para deixar a autoclave com um sistema de funcionamento similar ao da panela de pressão caseira, isto é, abrindo várias vezes para a eliminação do vapor d'água. De fato, com uma pressão menor na mola, a perda de material por arraste reduziu, mas continuava arrastando material.

Concluiu-se então que o problema estava não só na pressão da mola, mas também na abertura de furo para eliminação do vapor d'água e com isso o diâmetro do furo para eliminação do vapor d'água foi aumentado.

Com o aumento do diâmetro do furo, mesmo para pressões de mola baixas, o material sólido continuava a ser arrastado pelo vapor d'água que saía, sendo que, quanto menor era a pressão na mola, menor era a quantidade de material sólido arrastado, levando-se a conclusão que a pressão na mola deveria ser a mínima possível, com várias aberturas do sistema de alívio de pressão.

Com a pressão mínima na mola, quase inexistente o sistema passou a apresentar dois outros problemas: 1) devido ao tamanho de partícula dos reagentes ser muito reduzido, o sistema passou a se comportar como se fosse "leite fervendo" e 2) observou-se que com o decréscimo da quantidade de água presente na polpa de moagem, as microondas começavam a se dissipar na magnetita, como pôde ser percebido através de "raios" através do teflon e de uma deformação na região em que se encontrava agrupada a magnetita. O fato das microondas estarem se dissipando no microondas é um fato extremamente desfavorável uma vez que começa a promover uma reação de pré-calcinação dos reagentes.

CONCLUSÕES

A secagem sub-crítica proposta é uma opção viável, pois é rápida e econômica uma vez que, este tipo de secagem proposto é responsável pela mistura dos reagentes da polpa, economizando com isso etapa de mistura dos reagentes, uma vez que durante o aquecimento para a transformação da água (parte líquida) da polpa em vapor d'água, uma intensa agitação ocorre, fazendo com que os reagentes fiquem bem misturados e além disso, a secagem proposta é responsável por deixá-los bem soltos, uma vez que a água (parte fluida) durante a sua saída do sistema gera microcanais. No entanto, este tipo de secagem tem alguns limitantes: 1) o tamanho de partícula do material a ser seco, que não deve ser muito reduzido para que não ocorra o princípio do "leite fervendo" e 2) o material a ser seco não deve ser de base metálica para que não ocorra dissipação da energia de microondas sobre o mesmo e uma pré calcinação/aglomeração não ocorra.