

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Química

Câmpus de Araraquara

FERRITA DE BÁRIO: PREPARAÇÃO DE
FASES DOPADAS COM COBALTO,
TITÂNIO E ESTANHO

Suzilene Real Janasi

Orientador:

Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de
Química - Câmpus de Araraquara da
Universidade Estadual Paulista, como requisito
para a obtenção do título de Doutor, no curso de
pós-graduação em Química, área de
concentração Físico-Química

Araraquara

1997



COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior (Orientador)

Instituto de Química - Unesp

Prof. Dr. Inês Joeques

Instituto de Química - UNICAMP

Prof. Dr. Adley F. Rubira

Instituto de Química - Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Elson Longo

Departamento de Química -UFSCar

Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos

Instituto de Química - Unesp

DADOS CURRICULARES

Suzilene Real Janasi

1- DADOS PESSOAIS

1.1. Nascimento: 04 de Outubro de 1964

1.2. Nacionalidade : Brasileira

1.3. Naturalidade : São Paulo – SP

1.4. Estado Civil : Solteira

1.5. Filiação : Pai: Orlando Janasi

Mãe: Thereza Real Janasi

1.6. Profissão : Química

1.7. Documento de Identidade: RG: 15.456.029

1.8. Cadastro de Pessoa Física: CIC: 131.109.568-37

1.9. Endereço: Av. Taquaritinga, 68

Jardim América - Araraquara – SP

CEP 14811-223

Telefone: (016) 237-4192

1.10. Endereço Profissional: R. Prof. Francisco Degni, s/n

Quitandinha – Araraquara – SP

CEP 14801-970

Telefone: (016) 232-2022 ext. 147

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. Bacharel em Química

Curso de Química concluído em 1987, no Instituto de Química de Araraquara – UNESP

2.2. Mestre em Química

Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Físico-Química, a nível de Mestrado, concluído em 02/04/93, no Instituto de Química de Araraquara – UNESP

2.3. Doutor em Química

Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Físico-Química, a nível de Doutorado, concluído em 23/09/97, no Instituto de Química de Araraquara – UNESP

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

- “Preparação de oxihidróxido de ferro(III) em meio de água-isopropanol” - Anais do 32^o Congresso Brasileiro de Cerâmica
- “Síntese e caracterização de ferritas” - Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano de Ceramica, Vidrios y Refractarios

4. TRABALHOS CIENTÍFICOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO

- “Ferrita de bário hexagonal obtida por coprecipitação” -
Revista: Química Nova
(Aceito)

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, e em especial ao Departamento de Físico-Química.

Ao Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior, pela orientação e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pela concessão de uma bolsa de Doutorado.

Ao Prof. Dr. Antonio Azevedo Costa do departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco pelas curvas de magnetização e de ressonância ferromagnética.

Ao Prof. Dr. Clóvis Ribeiro pelas curvas de análise térmica.

Ao Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos pela concessão do programa computacional XLAT para os cálculos dos parâmetros de rede.

A todos professores e funcionários do departamento de Físico-Química pela cooperação durante a realização deste trabalho.

Aos funcionários da seção de Pós-Graduação.

Aos funcionários da Biblioteca.

Aos colegas de pós-graduação do Instituto de Química da Unesp.

Ao amigo Chico pelas sugestões e discussões.

À amiga Claudinha pela grande ajuda na edição das figuras desta tese.

Aos amigos do Laboratório de Físico-Química de Superfície: Ricardo, Rodrigo, Laudemir, Neide, Juliana, Patrícia, pela convivência e companheirismo.

Aos amigos Clarice, Maísa, Nelson, Zazá, Mané, Jandira, Caetano, Lara, Serghei.

Ao meu irmão Valdecir pelas dicas, sugestões e incentivo que muito contribuíram para a elaboração desta tese.

A todos que de maneira direta ou indireta colaboram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A substituição parcial de íons Fe^{3+} por pares de íons ($\text{Co}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ ou $\text{Co}^{2+}\text{-Sn}^{4+}$) na ferrita de bário hexagonal ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) leva a uma substancial diminuição no campo coercitivo (**Hc**) com uma pequena mudança na magnetização de saturação (**Ms**), permitindo seu uso em gravação magnética e magneto-óptica de alta densidade. Os diferentes métodos de preparação de ferritas de bário resultam em produtos com propriedades distintas. Neste trabalho, preparou-se $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ e $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ($0,25 \leq x \leq 1$) por coprecipitação, utilizando cloretos dos metais precursores e solução de $\text{KOH}/\text{K}_2\text{CO}_3$ como precipitante. Após a secagem, o produto obtido foi calcinado a 950°C por 3h, lavado e seco. Os difratogramas de raios X indicaram a formação da ferrita de bário. As micrografias eletrônicas de varredura mostraram que os pós obtidos apresentam-se na forma de plaquetas hexagonais de 1 a $2\mu\text{m}$. As curvas de magnetização das ferritas de bário dopadas mostraram que o campo coercitivo e a remanência diminuem em função do aumento da razão de substituição x . A curva de magnetização da amostra dopada com Co-Ti, com $x = 1$ é característica de uma ferrita mole, com $H_c = 13,5 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ (0,17 kOe), $M_s = 46,1 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ e $M_r = 11,0 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$. Para a amostra dopada com Co-Sn a diminuição de M_r não é significativa. Estes resultados mostraram que as propriedades magnéticas das ferritas de bário dopadas obtidas por coprecipitação foram melhoradas, em relação aos dados da literatura para ferrita de bário pura ou dopada.

ABSTRACT

The partial substitution of Fe^{3+} ions with pairs of ions ($\text{Co}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ or $\text{Co}^{2+}\text{-Sn}^{4+}$) in hexagonal barium ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) leads to a substantial reduction on coercivity (**Hc**) with only a low change in saturation magnetization (**Ms**), allowing its use in high density magnetic and magneto-optical recording. Different preparative methods result in barium ferrites with distinguished properties. In this work, $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ and $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ($0.25 \leq x \leq 1$) were prepared by the coprecipitation method using chloride salt precursors and $\text{KOH/K}_2\text{CO}_3$ solution. After drying, the powder was calcinated at 950°C by 3 h, washed and dried. The X ray diffraction patterns indicated the barium ferrite phase formation. The scanning electron micrographs showed that the particles are hexagonal platelike with diameter size ranging from 1 to 2 μm . The magnetization curves of substituted barium ferrites showed that the values of Hc and Mr decrease with the increase of the substitution ratio x . The magnetization curve profile for Co-Ti substituted sample with $x = 1$ is characteristic of a soft ferrite with $H_c = 13.5\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ (0.17 kOe), $M_s = 46.1\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ and $M_r = 11.0\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$. These results indicated that the magnetic properties of substituted barium ferrites obtained by coprecipitation were improved when compared with the literature data for pure and substituted barium ferrite.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO	ii
ABSTRACT.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
índice de tabelas	xii
I - INTRODUÇÃO.....	1
I.1 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	4
I.1.1 - Ferromagnetismo e Ferrimagnetismo	5
<i>I.1.1.1 - Domínios</i>	6
<i>I.1.1.2 - Curva de magnetização</i>	8
<i>I.1.1.3 - Anisotropia Magnética</i>	11
I.1.2 - Propriedades Magnéticas Intrínsecas e Extrínsecas.....	14
I.2 - ESTRUTURA CRISTALINA	15
I.2.1 - Substituição de Cátions	19
I.2.2 - Estrutura Magnética	21
I.3 - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO	24
I.4 - APLICAÇÕES.....	29
II - OBJETIVOS.....	33
III - PARTE EXPERIMENTAL	34
III.1 - MATERIAIS	34
III.2- MÉTODOS	35
III.2.1 – Preparação 35	
<i>III.2.1.1 - Ferrita de bário dopada com Co-Ti</i>	35
<i>III.2.1.1 - Ferrita de bário dopada com Co-Sn</i>	37
III.2.2 - Caracterização.....	39
<i>III.2.2.1 - Difractometria de Raios X</i>	39

III.2.2.2 - <i>Análise por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDX)</i>	40
III.2.2.3 - <i>Análise Química</i>	41
III.2.2.4 - <i>Área de Superfície Específica - Método de BET</i>	42
III.2.2.5 - <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	42
III.2.2.6 - <i>Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)</i>	43
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
IV.1 - FERRITA DE BÁRIO DOPADA COM Co-Ti.....	44
IV.2 - FERRITA DE BÁRIO DOPADA COM Co-Sn	72
V- CONCLUSÕES	95
VI - PERSPECTIVAS.....	97
VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
ANEXO 1	105
A.1 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	105
A.1.1 - Origem	105
A.1.2 - Momentos magnéticos de átomos e íons	106
A.1.3 – Ligação Química.....	107
A.1.4 - Magnetismo em cristais	108
A.1.5 - Susceptibilidade Magnética e Permeabilidade Magnética	112
A.1.6 - Influência da Temperatura no Comportamento Magnético.....	113
A.2 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
ANEXO 2.....	117
APÊNDICE 1	118
C.1 - ANÁLISE TÉRMICA.....	118
C.2 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:.....	120
apêndice 2.....	121
D.1 - RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA.....	121
D.2 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Redução da energia magnetostática devido ao escoamento de fluxo magnético pela formação de um domínio magnético.	6
Figura 2: Configuração de dois domínios magnéticos. A ampliação mostra a inversão do momento magnético na parede entre domínios magnéticos vizinhos.....	7
Figura 3: Curva de magnetização para um material <i>ferromagnético</i> ou <i>ferrimagnético</i> inicialmente desmagnetizado. Estão representadas também as configurações de domínios durante os vários estágios de magnetização até a saturação de magnetização.	9
Figura 4: Curva de histerese magnética típica de um material <i>ferromagnético</i> ou <i>ferrimagnético</i>	10
Figura 5: Uma plaqueta de hexaferrita de bário mostrando as direções fáceis para anisotropias de forma (horizontal) e magnetocristalina (vertical).....	14
Figura 6: Estrutura cristalina das unidades de blocos T, S e R nas ferritas hexagonais.	16
Figura 7: Estrutura cristalina hexagonal tipo magnetoplumbita. ¹³	17
Figura 8: Estrutura cristalina da ferrita de bário hexagonal mostrando o alinhamento dos momentos magnéticos.	23
Figura 9: Curva de histerese quadrada.	30
Figura 10: Modo de gravação perpendicular (esquemático) indicando em perfil a cabeça de leitura/gravação e o meio magnético no substrato plástico.	31
Figura 11: Esquema das etapas de preparação das ferritas de bário $BaFe_{12-2x}M_x^{II}M_x^{IV}O_{19}$, com $M^{II} = Co$ e $M^{IV} = Ti$	36
Figura 12: Esquema das etapas de preparação das ferritas de bário $BaFe_{12-2x}M_x^{II}M_x^{IV}O_{19}$, com $M^{II} = Co$ e $M^{IV} = Sn$	38
Figura 13: Difractogramas de raios X das amostras: (a) CT-25.1, (b) CT-50.1, (c) CT-75.1, calcinadas a 950°C.	44
Figura 14: Difractogramas de raios X das amostras: (a) CT-25.2, (b) CT-50.2, (c) CT-75.2, calcinadas a 950°C.	45
Figura 15: Difractogramas de raios X das amostras: (a) CT-1.1, (b) CT-2.1, (c) CT-3.1 e (d) CT-4.1 calcinadas a 950°C. (* = α -Fe ₂ O ₃).....	45

Figura 16: Difractogramas de raios X das amostras: (a) CT-1.2, (b) CT-2.2, (c) CT-3.2 e (d) CT-4.2, calcinadas a 950°C.	46
Figura 17: Variação dos parâmetros de rede a e c em função da composição x das amostras (a) CT-25.1, CT-50.1, CT-75.1 e CT-3.1, e (b) CT-25.2, CT-50.2, CT-75.2 e CT-3.2, respectivamente.	47
Figura 18: Espectros de raios X da amostra CT-75.2 obtidos em três regiões do disco.	52
Figura 19: Espectros de raios X da amostra CT-2.1 obtidos em duas regiões do disco.	52
Figura 20: Espectro de raios X da amostra CT-25.1 obtido na região central do disco.	53
Figura 21: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Ti e (b) Co da amostra CT-25.1, obtidas por EDX na região central do disco.	53
Figura 22: Espectro de raios X da amostra CT-50.1 obtido na região central do disco.	54
Figura 23: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Ti e (b) Co da amostra CT-50.1, obtidas por EDX na região central do disco.	54
Figura 24: Espectro de raios X da amostra CT-1.1 obtido na região central do disco.	55
Figura 25: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Ti e (b) Co da amostra CT-1.1, obtidas por EDX na região central do disco.	55
Figura 26: Espectro de raios X da amostra CT-1.2 obtido na região central do disco.	56
Figura 27: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Ti e (b) Co da amostra CT-1.2, obtidas por EDX na região central do disco.	56
Figura 28: Espectro de raios X da amostra CT-4.1 obtido na região central do disco.	57
Figura 29: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Ti e (b) Co da amostra CT-4.1, obtidas por EDX na região central do disco.	57
Figura 30: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-25.1 calcinada a 950°C.	62
Figura 31: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-25.2 calcinada a 950°C.	62

Figura 32: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-50.1 calcinada a 950°C.	63
Figura 33: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-50.2 calcinada a 950°C.	63
Figura 34: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-75.1 calcinada a 950°C.	64
Figura 35: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-75.2 calcinada a 950°C.	64
Figura 36: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-1.1 calcinada a 950°C.	65
Figura 37: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-1.2 calcinada a 950°C.	65
Figura 38: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-2.1 calcinada a 950°C.	66
Figura 39: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-2.2 calcinada a 950°C.	66
Figura 40: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-3.1 calcinada a 950°C.	67
Figura 41: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-3.2 calcinada a 950°C.	67
Figura 42: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-4.1 calcinada a 950°C.	68
Figura 43: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-4.2 calcinada a 950°C.	68
Figura 44: Curvas de histerese magnética das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti, calcinadas a 950°C: (a) CT-25.1, (b) CT-50.1, (c) CT-75.1, (d) CT-3.1 e (e) CT-3.2.....	70
Figura 45: Variação da remanência, do campo coercitivo e da magnetização (5,5 kOe) com a composição x das amostras de ferrita de bário dopada com Co-Ti obtidas pelo método 1.	72
Figura 46: Difrátogramas de raios X das amostras: (a) CS-25.1, (b) CS-25.2, calcinadas a 950°C.....	73
Figura 47: Difrátogramas de raios X das amostras: (a) CS-50.1, (b) CS-50.2, calcinadas a 950°C.(# = Ba ₃ SnFe ₁₀ O ₂₀).....	73

Figura 48: Difractogramas de raios X das amostras: (a) CS-75.1, (b) CS-75.2, calcinadas a 950°C. (# = Ba ₃ SnFe ₁₀ O ₂₀).....	74
Figura 49: Difractogramas de raios X das amostras: (a) CS-1.1 e (b) CS-1.2 calcinadas a 950°C. (# = Ba ₃ SnFe ₁₀ O ₂₀).....	74
Figura 50: Difractogramas de raios X das amostras: (a) CS-2.1 e (b) CS-2.2 calcinadas a 950°C. (# = Ba ₃ SnFe ₁₀ O ₂₀).....	75
Figura 51: Variação dos parâmetros de rede <i>a</i> e <i>c</i> com a composição para as amostras CS-25.1, CS-50.1, CS-75.1 e CS-1.1, respectivamente.	76
Figura 52: Variação dos parâmetros de rede <i>a</i> e <i>c</i> com a composição para as amostras CS-25.2, CS-50.2, CS-75.2 e CS-1.2, respectivamente.	77
Figura 53: Espectro de raios X da amostra CS-25.1 obtido na região central do disco.	80
Figura 54: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Sn e (b) Co da amostra CS-25.1, obtidas por EDX na região central do disco.....	80
Figura 55: Espectro de EDX da amostra CS-50.1 obtido na região central do disco.	81
Figura 56: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Sn e (b) Co da amostra CS-50.1, obtidas por EDX na região central do disco.....	81
Figura 57: Espectros de raios X da amostra CS-25.2 obtidos em duas regiões do disco.	82
Figura 58: Espectros de raios X da amostra CS-50.2 obtidos em duas regiões do disco.	82
Figura 59: Espectro de raios X da amostra CS-1.1 obtido na região central do disco.	83
Figura 60: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Sn e (b) Co da amostra CS-1.1 obtidas por EDX na região central do disco.	83
Figura 61: Espectro de raios X da amostra CS-2.1 obtido na região central do disco.	84
Figura 62: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Sn e (b) Co da amostra CS-2.1, obtidas por EDX na região central do disco.....	84
Figura 63: Espectro de raios da amostra CS-2.2 obtido na região central do disco.	85
Figura 64: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Sn e (b) Co da amostra CS-2.2 obtidas por EDX na região central do disco.	85

Figura 65: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-25.1 calcinada a 950°C.	88
Figura 66: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-25.2 calcinada a 950°C.	88
Figura 67: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-50.1 calcinada a 950°C.	89
Figura 68: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-50.2 calcinada a 950°C.	89
Figura 69: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-75.1 calcinada a 950°C.	90
Figura 70: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-75.2 calcinada a 950°C.	90
Figura 71: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-1.1 calcinada a 950°C.	91
Figura 72: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-1.2 calcinada a 950°C.	91
Figura 73: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-2.1 calcinada a 950°C.	92
Figura 74: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-2.2 calcinada a 950°C.	92
Figura 75: Curvas de histerese magnética das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Sn obtidas pelo método 1: (a) CS-25.1, (b) CS-50.1, (c) CS-75.1 e (d) CS-2.1, respectivamente.	93
Figura 76: Variação da remanência, do campo coercitivo e da magnetização (5,5 kOe) com a composição para as ferritas de bário dopadas com Co-Sn obtidas pelo método 1.	94
Figura A1: Demonstração do momento magnético associado com (a) órbita do elétron e (b) rotação do elétron.	105
Figura A2: Configurações possíveis de spins para as classificações principais: (a) paramagnética, (b) ferromagnética, (c) antiferromagnética e (d) ferrimagnética.	110
Figura A3: Representação esquemática da interação de supertroca em óxidos magnéticos. Os orbitais <i>p</i> do ânion interagem com os orbitais <i>d</i> dos cátions do metal de transição.	111

Figura A4: Gráfico do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura referentes às leis de Curie e Curie-Weiss.	114
Figura A5: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para materiais (a) paramagnéticos, (b) ferromagnéticos e ferrimagnéticos e (c) antiferromagnéticos.	115
Figura C1: Curvas de análise térmica diferencial (DTA) e de termogravimetria (TG) da amostra CT-4.1 (Fe/Ba = 10).	118
Figura D1: Curva de ressonância ferromagnética.	121
Figura D2: Curvas de ressonância ferromagnética das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti, calcinadas a 950°C por 3 h: (a) CT-25.1, (b) CT-25.1 recozida a 1040°C por 4 h, (c) CT-50.1, (d) CT-50.1 recozida a 1040°C por 4h, (e) CT-75.1, (f) CT-1.1, (g) CT-3.1 e (h) CT-3.2.	123
Figura D3: Curvas de ressonância ferromagnética das amostras de ferrita de bário dopada com Co-Sn, calcinadas a 950°C por 3 h: (a) CS-25.1, (b)CS-25.2, (c) CS-50.1, (d) CS-50.2, (e) CS-75.1 e (f) CS-2.1.	123

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Constantes anisotrópicas e campos anisotrópicos para várias ferritas.	12
Tabela 2: Raios iônicos de alguns elementos	15
Tabela 3: Composição química de compostos hexagonais	16
Tabela 4: Características cristalográficas dos sítios de Fe ³⁺ na BaFe ₁₂ O ₁₉	18
Tabela 5: Substituições de cátions na hexaferrita de bário Ba _{1-x} A _x ^{k+} Fe _{12-y} B _y ^{l+} O ₁₉	20
Tabela 6: Distribuição dos momentos magnéticos da BaFe ₁₂ O ₁₉ por célula unitária. ²	22
Tabela 7: Identificação das amostras de ferrita de bário, BaFe _{12-2x} M _x ^{II} M _x ^{IV} O ₁₉ , com M ^{II} = Co e M ^{IV} = Ti, obtidas.....	37
Tabela 8: Identificação das amostras de ferrita de bário, BaFe _{12-2x} M _x ^{II} M _x ^{IV} O ₁₉ , com M ^{II} = Co e M ^{IV} = Sn, obtidas.....	39
Tabela 9: Condições de operação e limitações da técnica de EDX ⁶⁴	41
Tabela 10: Parâmetros de rede <i>a</i> e <i>c</i> e volume da célula unitária calculados através dos difratogramas de raios X para as amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti. (O n ^o entre parênteses é o desvio padrão correspondente ao último algarismo significativo)	47
Tabela 11: Energias e linhas características dos elementos identificados por EDX, das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti obtidas pelo método 1.	50
Tabela 12: Energias e linhas características dos elementos identificados por EDX, das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti obtidas pelo método 2.	51
Tabela 13: Teores de ferro e de cobalto e razões molares Fe/Co das amostras de ferritas de bário BaFe _{12-2x} Co _x Ti _x O ₁₉ , obtidos pelos resultados de análise química.....	59
Tabela 14: Área de superfície das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti.....	60
Tabela 15: Parâmetros magnéticos obtidos das curvas de histerese das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti.....	71
Tabela 16: Parâmetros de rede <i>a</i> e <i>c</i> e volume da célula unitária calculados através dos difratogramas de raios X para as amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Sn. (O n ^o entre parênteses é o desvio padrão	

correspondente ao último algarismo significativo)	76
Tabela 17: Energias das linhas características dos elementos identificados por EDX das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Sn obtidas pelo método 1.	78
Tabela 18: Energias das linhas características dos elementos identificados por EDX das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Sn obtidas pelo método 2.	79
Tabela 19: Teores de ferro e de cobalto e razões molares Fe/Co das amostras de ferritas de bário $BaFe_{12-2x}Co_xSn_xO_{19}$, obtidos pelos resultados de análise química.....	86
Tabela 20: Área de superfície das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Sn obtidas.....	87
Tabela 21: Parâmetros magnéticos obtidos das curvas de histerese para as amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Sn.	94
Tabela B1: Unidades para propriedades magnéticas.	116
Tabela C1: Produtos de solubilidade a 25°C de hidróxidos e carbonatos metálicos.	119
Tabela D1: Largura de linha (ΔH) e campo de ressonância (Hr) das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti ou com Co-Sn.....	124

I - INTRODUÇÃO

A ferrita de bário, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, também denominada de hexaferrita de bário, é um material ferrimagnético de grande interesse científico e tecnológico. Por apresentar uma curva de histerese abrangendo uma grande área, anisotropia relativamente alta, campo coercitivo elevado e moderada magnetização, a ferrita de bário é classificada como uma ferrita dura. A produção de ímãs permanentes de hexaferrita de bário ¹, a aplicação em dispositivos de microondas ², o uso de partículas finas e/ou a substituição de cátions na hexaferrita de bário para uso em gravação magnética perpendicular ^{1,3-11} e magneto-óptica ^{11, 12}, representam áreas nas quais a hexaferrita de bário consiste num sistema importante para a pesquisa.

Nas últimas décadas tem crescido o interesse em métodos de preparação de ferritas de bário puras e substituídas, devido à crescente aplicação em gravação magnética perpendicular. Gravação magnética perpendicular facilita uma densidade de gravação mais alta comparada com a gravação longitudinal convencional devido à redução dos efeitos de desmagnetização na região de transição entre os bits ¹³. No entanto, o alto campo coercitivo da ferrita de bário (5000-6000 Oe ou 398-477 kA.m⁻¹) é um fator limitante para este tipo de aplicação.

Ferritas de bário têm sido sintetizadas na forma de plaquetas hexagonais de até 0,1µm de diâmetro equivalente, nas quais o eixo hexagonal c é o eixo de fácil magnetização, para diminuir o campo coercitivo ¹⁴. Outro modo de reduzir o alto campo coercitivo destas ferritas é substituir os íons Fe^{3+} por íons Co^{2+} que dão uma forte contribuição planar à anisotropia, quando localizados nos sítios octaédricos e levam à uma diminuição significativa da anisotropia magnetocristalina, da temperatura de ordenamento e da magnetização de saturação ¹⁵. A substituição de Fe^{3+} por pares de cátions como Co^{2+} - Ti^{4+} ($\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$) ^{9-12, 15-22}, é a mais comumente utilizada,

embora outras substituições tenham sido testadas, como: Co-Sn^{9, 21-26}, Mg-Ti^{16, 17}, Mn-Ti²⁷, Co-Ti-Mn²⁸ e outras²⁹⁻³¹. Para a dopagem com Co-Ti, o composto com $x = 0,8$ parece ser o melhor para aplicações em gravação magnética¹⁸, uma vez que a estrutura magnética é ainda ferrimagnética, a temperatura Curie é bem acima da temperatura ambiente e o campo coercitivo é substancialmente reduzido para valores tecnologicamente requeridos.

Vários métodos químicos que utilizam baixas temperaturas de síntese têm sido desenvolvidos para a obtenção de partículas ultrafinas de ferrita de bário. Alguns desses métodos são: coprecipitação^{9, 32-38}, sol-gel^{30, 39}, método de combustão⁴⁰, e outros⁴¹⁻⁴³.

Coprecipitação é um dos métodos mais adequados para a produção de baixo custo de partículas finas de ferrita de bário porque é um método simples que não requer equipamentos técnicos especiais. As principais vantagens deste método são: homogeneidade química, obtenção de partículas finas com uma estreita distribuição de tamanho e boa reatividade do pó que permite diminuir as temperaturas de obtenção e de sinterização da ferrita. No entanto, existem algumas desvantagens como a necessidade de lavar os precipitados gelatinosos antes da calcinação levando à obtenção de pós finos que dificultam o processamento, e a pobre dispersabilidade do pó em solvente orgânico. A calcinação na presença de um sal fundente (NaCl ou NaSO₄) proveniente da própria reação de coprecipitação evita algumas das desvantagens mencionadas do método de coprecipitação, atuando como um catalisador para a formação preferencial da ferrita de bário^{35, 38}

Outro problema comum encontrado na preparação de ferrita de bário por coprecipitação é a ligeira solubilidade em água do hidróxido de bário formado pela adição da solução de alcalina (usualmente NaOH)³⁶, levando à perda de bário durante a lavagem do precipitado. Assim, o excesso de ferro em relação ao bário leva à formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, além da ferrita de bário. Para evitar este tipo de problema utiliza-se soluções de Na₂CO₃³⁷ ou de NaOH + Na₂CO₃³²⁻³⁵, para precipitar bário na forma de

carbonato de bário que é menos solúvel em água do que o hidróxido de bário. Outra maneira de evitar a perda de bário e a conseqüente formação de outras fases, além da ferrita de bário, é a adição de excesso de bário em relação ao ferro. Ferrita de bário não dopada, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, com propriedades magnéticas melhores e livre de fases parasitas foi obtida em razão molar $\text{Fe}/\text{Ba} = 10,6$ ³⁴.

Neste trabalho foram preparadas ferritas de bário dopadas com Co-Ti ou com Co-Sn pelo método de coprecipitação. Este método permite a obtenção de ferrita de bário com boas características magnéticas e morfológicas e tem sido utilizado com variações da natureza química e de concentrações de reagentes para obter características diferenciadas de produtos particulados. A técnica preparativa altera significativamente essas características, e portanto, justifica-se a investigação do método de obtenção utilizando-se solução de hidróxido de potássio e carbonato de potássio como agente precipitante. Investigou-se também neste trabalho a influência do modo de adição dos reagentes durante a coprecipitação, da razão molar Fe/Ba e da razão de substituição x nas características físicas e químicas do produto final.

I.1 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

O magnetismo, um fenômeno através do qual materiais manifestam forças atrativas ou repulsivas ou ainda influenciam outros materiais, tem fascinado o homem desde a descoberta das propriedades do mineral magnetita (Fe_3O_4) antes mesmo da existência da escrita, há mais de 3500 anos. As palavras magneto e magnetismo são derivadas da palavra grega usada para indicar depósitos de magnetita na região da Magnésia, atual Turquia. O primeiro estudo científico de magnetismo foi feito por W. Gilbert, que publicou o livro *De Magnete* em 1600. Ele fez experiências com magnetita e ímãs de ferro, produzindo uma clara figura do campo magnético da terra, elucidando algumas das muitas superstições que obscureciam este assunto. Por mais de um século e meio após as descobertas de Gilbert, nenhuma descoberta significativa foi feita, embora tenha havido aperfeiçoamento na manufatura de magnetos. O próximo avanço significativo aconteceu em 1825 quando H.C. Oersted relatou que os campos magnéticos são produzidos por meio de corrente elétrica. Esta descoberta abriu o caminho para as primeiras aplicações do magnetismo^{44, 45}. Uma das primeiras aplicações deste material magnético parece ter sido a bússola. O entendimento das propriedades magnéticas só aconteceu há relativamente pouco tempo.

O magnetismo aparece de várias formas, mas apenas os tipos que têm valor prático, e portanto nos interessa aqui, são conhecidos como *ferromagnetismo* e *ferrimagnetismo*. Convencionalmente, apenas três elementos (Fe, Co e Ni) que exibem propriedades ferromagnéticas são chamados magnéticos. Além de Fe, Co e Ni, seis elementos na série dos lantanídeos (Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm) tornam-se *ferromagnéticos*, o Gd a $\approx 20^\circ\text{C}$ e os demais em temperaturas abaixo de zero. A lista de materiais magnéticos contudo é infinitamente longa devido ao ilimitado número de soluções sólidas e compostos que podem ser formados de elementos magnéticos e certos elementos não magnéticos.

Materiais cerâmicos ou ferritas são um grupo bem estabelecido de materiais magnéticos. Pesquisas envolvendo ferritas, especialmente intensa nos últimos 50 anos, têm levado ao estabelecimento de muitas teorias e modelos adicionais ou complementando aqueles obtidos em pesquisas com materiais metálicos. Cerâmicas magnéticas são utilizadas em diversas áreas de aplicação, e em alguns casos, não há outros materiais alternativos.

Mais detalhes sobre propriedades magnéticas estão no Anexo 1. No próximo item estão descritas as propriedades de materiais *ferromagnéticos* e *ferrimagnéticos*.

I.1.1 - Ferromagnetismo e Ferrimagnetismo

Os materiais *ferromagnéticos* apresentam magnetização espontânea mesmo à temperatura ambiente e na ausência de um campo magnético externo devido ao alinhamento paralelo dos momentos magnéticos dentro dos domínios. Estes materiais exibem os fenômenos de saturação e histerese magnéticas. A magnetização espontânea desaparece acima da temperatura crítica, T_c , também denominada de temperatura Curie, a partir da qual esses materiais tornam-se paramagnéticos.

Materiais *ferrimagnéticos* são, em escala macroscópica, semelhantes aos *ferromagnéticos*, de modo que possuem magnetização espontânea e a maioria de suas propriedades. Uma diferença importante, entretanto, é que a magnetização espontânea nos *ferrimagnéticos* é a resultante do alinhamento antiparalelo entre subretículos diferentes, com diferentes magnitudes.

I.1.1.1 - Domínios

Materiais *ferromagnéticos* e *ferrimagnéticos*, mesmo na ausência de um campo magnético externo, apresentam estrutura de domínios. Domínios⁴⁶ são regiões espontaneamente nucleadas em todos os materiais *ferromagnéticos* (ou *ferrimagnéticos*) de maneira a reduzir a energia magnetostática que estaria associada ao escoamento do fluxo magnético no espaço circunvizinho. Um bloco uniformemente magnetizado de um material *ferromagnético* tem um fluxo magnético associado a ele, como mostrado na Figura 1(a). O escoamento deste fluxo magnético pode ser consideravelmente reduzido se o material é subdividido em domínios como mostrado nas Figuras 1(b-d), e na estrutura de ciclo fechado (Figura 1d) não há escoamento de fluxo magnético, admitindo que se considere uma amostra suficientemente grande.

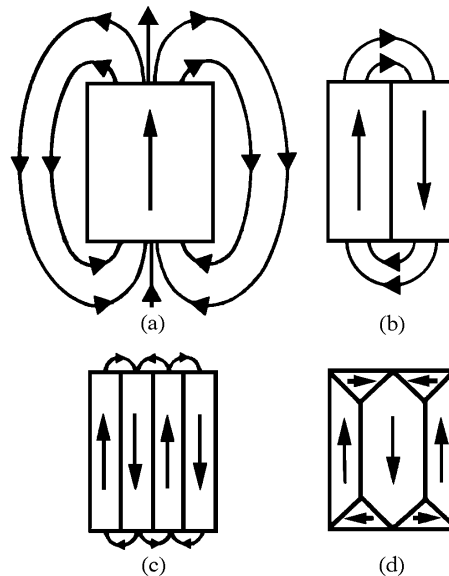


Figura 1: Redução da energia magnetostática devido ao escoamento de fluxo magnético pela formação de um domínio magnético.²

Como mencionado acima, dentro de cada domínio o material é espontaneamente magnetizado e todos os spins apontam na mesma direção. Domínios adjacentes, entretanto, têm seus spins apontando em diferentes direções tal que as linhas do fluxo magnético tendem a se aproximar dentro do material. O tamanho relativo destes domínios individuais é determinado por um número de fatores, incluindo as propriedades intrínsecas do material e sua microestrutura. Entre os domínios magnéticos é encontrada uma região de transição onde o vetor magnetização gira gradualmente de uma direção para a outra, chamada de parede de domínio ou paredes de Bloch, como indicado na Figura 2. A presença de domínios e o comportamento das paredes dos domínios quando submetidos a campos magnéticos externos é de importância fundamental no entendimento das propriedades magnéticas de materiais *ferromagnéticos* e *ferrimagnéticos*, determinando assim o caráter de materiais magnéticos duros e moles.

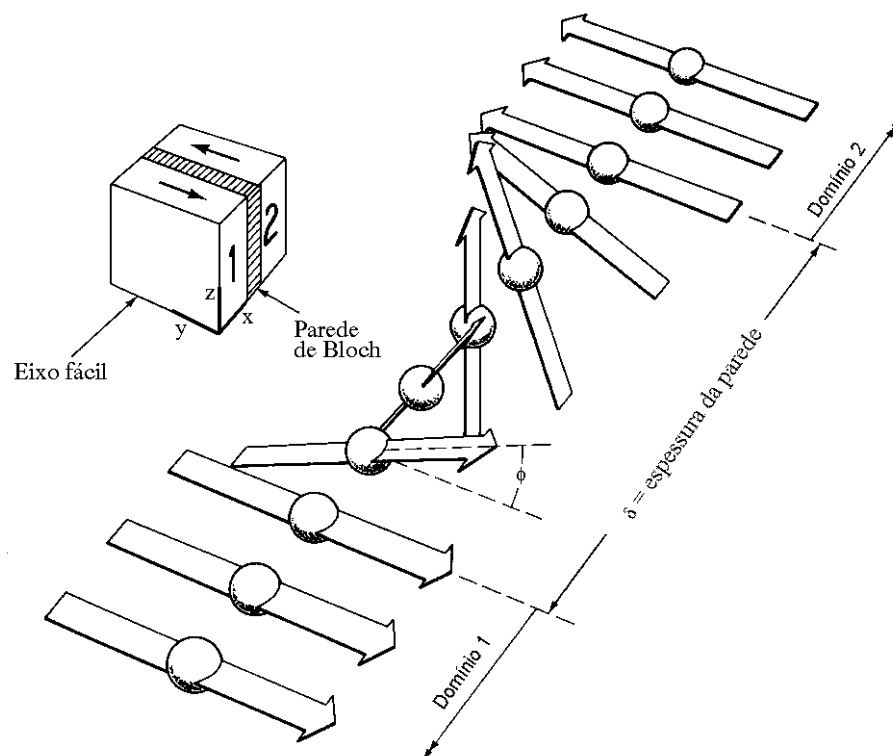


Figura 2: Configuração de dois domínios magnéticos. A ampliação mostra a inversão do momento magnético na parede entre domínios magnéticos vizinhos.⁴⁵

1.1.1.2 - Curva de magnetização

O comportamento de um material ferromagnético sob a ação de um campo magnético externo é considerado o fator primário para a avaliação prática. Para avaliar as propriedades magnéticas a *magnetização* M ou a *indução magnética* B é apresentada em função do *campo magnético* H . Estas curvas de magnetização são úteis para propostas técnicas e também são indispensáveis na explicação de processos de magnetização sob diferentes condições ⁴⁴.

A avaliação das estruturas de domínios permite entender os mecanismos de magnetização e de histerese em materiais ferromagnéticos. Estruturas de domínios esquemáticas estão representadas em vários pontos ao longo da curva M versus H da Figura 3. Quando o campo magnético externo H é aplicado em materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, o momento magnético líquido do material pode aumentar e ocorrem algumas mudanças nos domínios magnéticos. Quando o campo magnético está presente, o domínio cujo vetor de magnetização é mais próximo da direção do campo cresce às custas daquele que está menos favoravelmente orientado. Assim o processo de magnetização é na realidade um processo de crescimento e de deslocamento das paredes dos domínios que são definitivamente removidos do material. O estágio final da curva de magnetização envolve a rotação dos vetores de magnetização dos domínios fora do eixo de fácil magnetização, e assim requer campos magnético mais altos de modo que a mudança de magnetização com o campo magnético é consideravelmente reduzido, como pode ser observado na curva de magnetização da Figura 3 ⁴⁷.

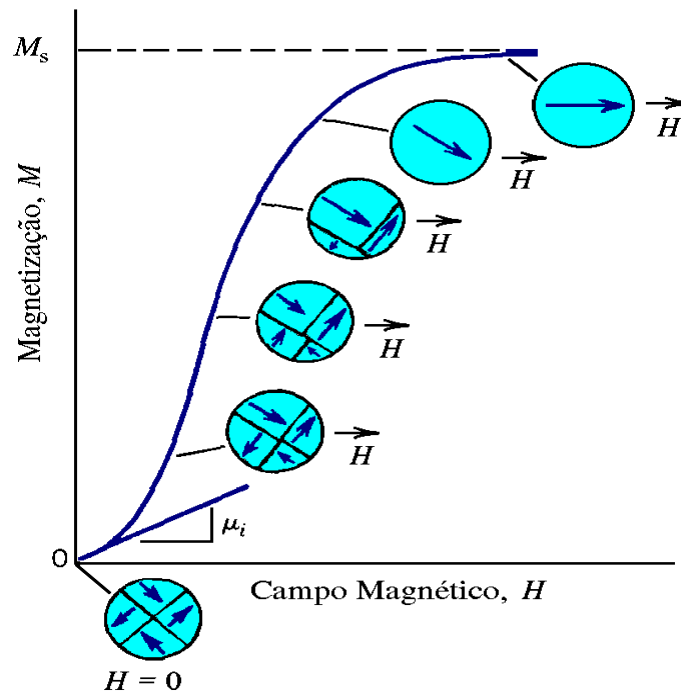


Figura 3: Curva de magnetização para um material *ferromagnético* ou *ferrimagnético* inicialmente desmagnetizado. Estão representadas também as configurações de domínios durante os vários estágios de magnetização até a saturação de magnetização.⁴⁷

A curva de magnetização é usualmente dividida em três partes. Na região **OA** (Figura 4) o movimento das paredes dos domínios é reversível, isto é, com a remoção do campo as paredes voltam às suas posições originais. Na segunda parte da curva, em campos magnéticos mais altos, entre **A** e **B**, a mudança das paredes dos domínios é irreversível. Na terceira parte (região **BC**), em campos magnéticos ainda mais altos, as paredes dos domínios são quase ou inteiramente removidas. No ponto **C** o material apresenta um domínio único com direção de magnetização paralela à direção do campo magnético externo H aplicado. Neste ponto o aumento do campo magnético H não aumentará mais a magnetização do material e este valor é denominado magnetização de saturação, M_s (Figura 4). Se, após atingir o ponto **C**, o campo magnético é lentamente reduzido até zero, a curva não retorna à origem, isto é uma magnetização residual M_r

permanece, mesmo na ausência de campo magnético, em $H = 0$. Para remover a magnetização remanente (remanência) M_r aplica-se um campo inverso $-H_c$, conhecido como campo coercitivo. Quando o campo magnético inverso é continuamente aplicado até atingir o ponto **F** e volta ao valor inicial, obtém-se a curva **CDEFGC**, conhecida como *curva de histerese magnética* ⁴⁸.

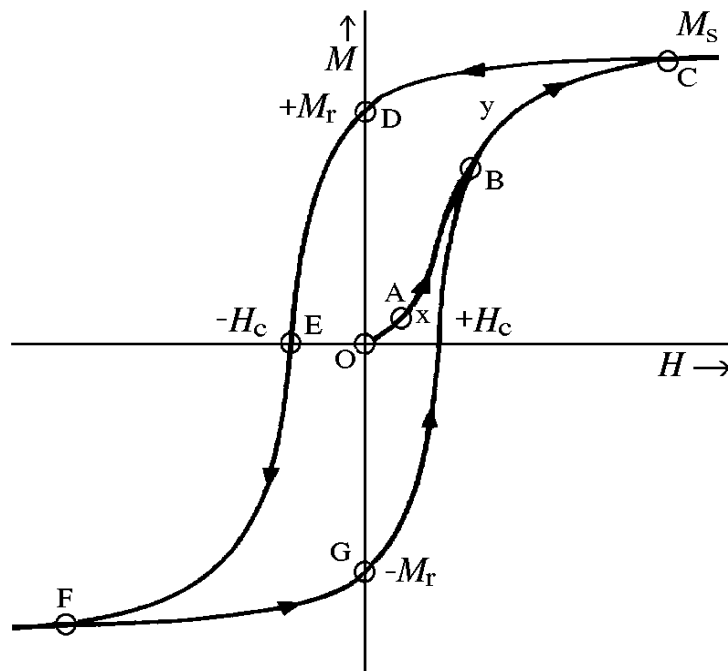


Figura 4: Curva de histerese magnética típica de um material *ferromagnético* ou *ferrimagnético*. ⁴⁸

A forma e o tamanho da curva de histerese de um material varia de acordo com a composição e as condições de preparação e é caracterizada pela remanência M_r , pelo campo coercitivo, H_c e pela magnetização de saturação M_s , parâmetros esses que permitem avaliar a adequação do material ferromagnético para uma determinada aplicação.

1.1.1.3 - Anisotropia Magnética

O termo anisotropia magnética significa simplesmente que as propriedades magnéticas dependem da direção em que elas são medidas. Um perfeito entendimento da anisotropia é a chave para o entendimento destes materiais ⁴⁵. Quando um material ferromagnético é submetido a um campo magnético, a magnetização observada depende tanto da magnitude do campo quanto da direção cristalográfica ao longo da qual ele é aplicado. A dependência das propriedades magnéticas com a direção em que o campo é aplicado é conhecida como *anisotropia magnetocristalina*, e é de fundamental importância na determinação das propriedades magnéticas dos materiais ferromagnéticos, e portanto, na adequação para aplicações particulares. Pode-se assim dizer que a anisotropia controla todos os processos de magnetização ¹³.

Em um campo suficientemente grande a magnetização atingirá um valor de saturação, que é o mesmo para todas as direções cristalográficas, mostrando que os vetores de magnetização iônica individuais giram de maneira a se orientarem paralelamente à direção do campo aplicado. A direção cristalográfica na qual a magnetização alcança a saturação no menor campo aplicado é conhecida como direção de fácil magnetização, ou mais precisamente como *eixo de fácil magnetização*, que usualmente são eixos cristalográficos: $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$ para cristais cúbicos; $\langle 0001 \rangle$ para cristais hexagonais. Em cobalto, que tem estrutura cristalina hexagonal de empacotamento denso, há um único eixo de fácil magnetização e este corresponde ao eixo de simetria hexagonal (eixo c). Anisotropia magnetocristalina uniaxial também é observada em ferritas hexagonais como $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, mas nestes materiais a energia de anisotropia magnetocristalina é muito maior do que em cobalto, isto é, uma área muito maior está incluída entre a curva de magnetização no eixo fácil e aquela na direção perpendicular ao eixo fácil ².

Constantes anisotrópicas variam consideravelmente com a temperatura. Na

maioria dos casos, a anisotropia diminui bruscamente de um alto valor à baixa temperatura e então diminui lentamente de zero até T_c . Às baixas temperaturas, a anisotropia total pode ser descrita em termos de contribuições de anisotropia de cada cátion ¹³. A contribuição de alguns cátions, em particular Co^{2+} e Fe^{2+} , é positiva; acima de uma dada concentração de qualquer um destes cátions, a constante anisotrópica é positiva; entretanto, K_1 diminui com a temperatura e eventualmente torna-se negativo.

Uma representação útil da anisotropia é o campo anisotrópico, H_A . Os efeitos anisotrópicos são descritos por meio de um campo fictício, exercendo um torque equivalente à anisotropia no momento magnético. O campo anisotrópico de um material uniaxial é dado por:

$$H_A = \frac{2K_1}{\mu_0 M_S},$$

em que K_1 é a constante anisotrópica, M_S é a magnetização de saturação e μ_0 é a permeabilidade no espaço livre. A constante anisotrópica e o campo anisotrópico de algumas ferritas são dados na Tabela 1.

Tabela 1: Constantes anisotrópicas e campos anisotrópicos para várias ferritas. ¹³

Estrutura	Ferrita	(a 300 K)	
		$K_1 / \text{kJ.m}^{-3}$	$H_A / \text{kA.m}^{-1}$
Cúbica	Fe_3O_4	-11	24,3
	NiFe_2O_4	-6,2	24,2
	CoFe_2O_4	200	500
	MnFe_2O_4	-3	8
Hexagonal	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	330	1350
	$\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$	300	1510
	$\text{Co}_2\text{Ba}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{22}$	-260 [#]	2230
	$\text{Zn}_2\text{Ba}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{22}$	-100 [#]	720

[#] $K_1 + K_2$.

Para ímãs permanentes, a energia de anisotropia magnetocristalina deve ser uniaxial e tão alta quanto possível de maneira que haja uma forte preferência pela magnetização ao longo de uma direção cristalográfica particular, isto é, a direção fácil. É esta preferência, dentre outros efeitos importantes, que possibilita aos ímãs permanentes resistir à desmagnetização com a inversão do campo magnético. A ferrita de bário, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, dentre outros materiais ímãs permanentes, tem anisotropia magnetocristalina uniaxial grande ².

Para materiais moles com as ferritas espinélio e as ligas Ni-Fe, a energia de anisotropia magnetocristalina deve ser tão baixa quanto possível. Isto faz com que ocorram mudanças na magnetização em campos magnéticos mais baixos possíveis.

Outra forma de anisotropia importante que ocorre em materiais magnéticos é a *anisotropia de forma*. Considerando que uma amostra policristalina sem nenhuma orientação preferencial de seus grãos, apresente uma forma esférica, o mesmo campo aplicado irá magnetizá-la na mesma extensão e em qualquer direção. Mas se ela não é esférica, será mais fácil magnetizá-la ao longo do eixo maior do que ao longo do eixo menor. O campo aplicado ao longo de um eixo menor tem de ser então mais forte para produzir o mesmo campo dentro da amostra. Assim a forma sozinha pode ser uma fonte de anisotropia magnética. Esta propriedade é importante na determinação de propriedades de ímãs permanentes e de materiais utilizados como meio de gravação magnética, como a ferrita de bário, para a qual o campo coercitivo é predominantemente devido à anisotropia de forma das partículas na forma de plaquetas, embora haja uma grande contribuição devido à anisotropia magnetocristalina. A magnetização em ferritas de bário hexagonais é portanto perpendicular às plaquetas, Figura 5 ¹³.

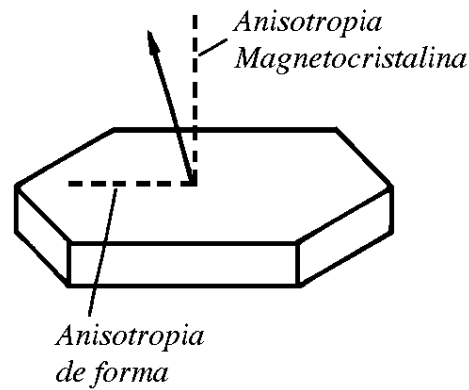


Figura 5: Uma plaqueta de hexaferrita de bário mostrando as direções fáceis para anisotropias de forma (horizontal) e magnetocristalina (vertical).¹³

I.1.2 - Propriedades Magnéticas Intrínsecas e Extrínsecas

Embora todas as propriedades magnéticas sejam dependentes da composição e da temperatura, nem todas são sensíveis às condições de síntese e processamento do material. De acordo com isto, as propriedades magnéticas podem ser divididas em dois grupos: intrínsecas ou que dependem da estrutura cristalina e extrínsecas, ou que não dependem da estrutura cristalina.

A magnetização de saturação e a temperatura Curie são duas propriedades que dependem da estrutura cristalina. As propriedades que não dependem da estrutura cristalina, por outro lado, são numerosas: curvas de histerese, campo coercitivo, remanência, permeabilidade e paredes de domínios⁴⁴.

I.2 - ESTRUTURA CRISTALINA

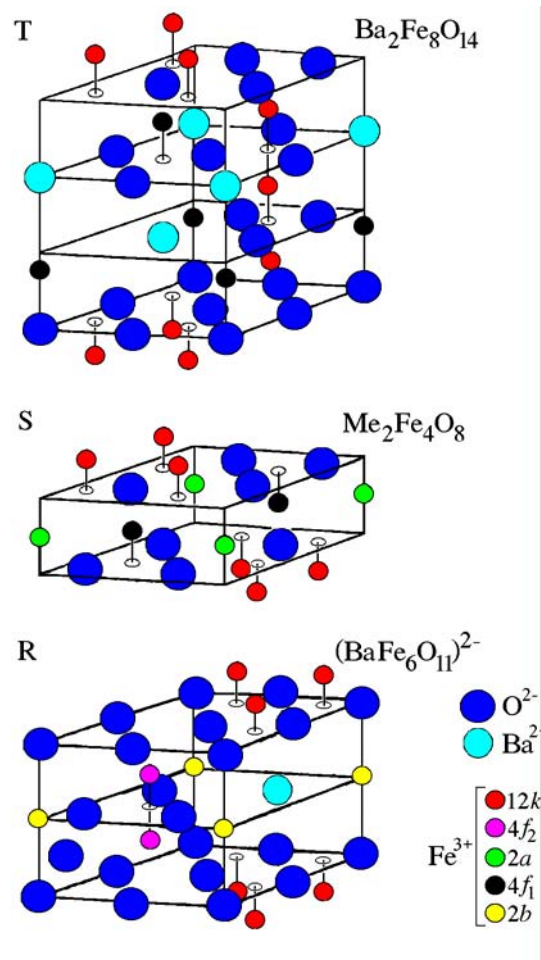
As ferritas de bário, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ pertencem a uma numerosa família de compostos análogos com estrutura hexagonal ou romboédrica. Em todas estruturas as células unitárias são divididas em unidades de blocos S, R e T, nas quais os íons oxigênio formam um retículo hexagonal de empacotamento denso e os íons bário, devido à similaridade de raios iônicos (Tabela 2), ocupam sítios análogos aos dos íons oxigênio⁴⁹. Os íons M^{II} e Fe^{III} , que são substancialmente menores ocupam os espaços intersticiais entre os íons oxigênio. As unidades de blocos S têm estrutura espinélio, mas são orientadas de modo que a direção [111] é paralela ao eixo c e são formadas por duas fórmulas unitárias MFe_2O_4 , contendo dois sítios tetraédricos e quatro octaédricos. Os blocos R têm estrutura romboédrica e estequiometria $(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$, com três sítios octaédricos de dois diferentes tipos e um bipiramidal pentacoordenado; os íons Ba^{2+} encontram-se num sítio de íons O^{2-} dodecacooordenado (Figura 6). Os blocos T têm quatro camadas com fórmula $\text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$, nos quais os íons Fe^{3+} ocupam dois sítios octaédricos e seis sítios octaédricos de dois tipos diferentes, e são encontrados apenas em ferritas hexagonais do tipo Y, X, Z e U (Tabela 3)⁴⁹.

Tabela 2: Raios iônicos de alguns elementos⁵⁰.

Elemento	Valência	r (Å)	Elemento	Valência	r (Å)
Al	+3	0,51	K	+1	1,33
Ag	+1	1,26	Mg	+2	0,66
Ba	+2	1,34	Mn	+2	0,80
Ca	+2	0,99	Na	+1	0,97
Co	+2	0,72	Ni	+2	0,69
	+3	0,63	O	-2	1,32
Cr	+3	0,63	Pb	+2	1,20
Cu	+2	0,72	Sb	+3	0,76
Fe	+3	0,64	Sr	+2	1,12
Ga	+3	0,62	Ru	+3	0,67
Ge	+4	0,54	Ti	+4	0,68
In	+3	0,81	Zn	+2	0,74
Ir	+4	0,68	Zr	+4	0,79

Tabela 3: Composição química de compostos hexagonais ⁴⁹.

Símbolo	Estrutura cristalográfica por célula unitária	Número de moléculas por célula unitária	Fórmula química	
S			MeO.Fe ₂ O ₃	(MeFe ₂ O ₄)
T			BaO.2Fe ₂ O ₃	(BaFe ₄ O ₇)
B			BaO.Fe ₂ O ₃	(BaFe ₂ O ₄)
M	RSR*S*	2M	BaO.6Fe ₂ O ₃	(BaFe ₁₂ O ₁₉)
W	RSSR*S*S*	2MeW	2MeO.BaO.8Fe ₂ O ₃	(Me ₂ BaFe ₁₆ O ₂₇)
Y	3(ST)	3MeY	2MeO.2BaO.6Fe ₂ O ₃	(Me ₂ Ba ₂ Fe ₂₄ O ₂₂)
Z	RSTSR*S*T*S*	2MeZ	2MeO.3BaO.12Fe ₂ O ₃	(Me ₂ Ba ₃ Fe ₂₈ O ₄₁)
X	3(RSR*S*S*)	3MeX	2MeO.2BaO.14Fe ₂ O ₃	(Me ₂ Ba ₂ Fe ₂₈ O ₄₆)
U	RSR*S*T*S*	MeU	2MeO.4BaO.18Fe ₂ O ₃	(Me ₂ Ba ₄ Fe ₃₆ O ₆₀)

Figura 6: Estrutura cristalina das unidades de blocos T, S e R nas ferritas hexagonais. ⁴⁹

Dentre as ferritas hexagonais a ferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) e a de estrôncio são as mais importantes do ponto de vista tecnológico. Estas ferritas são isomorfas do mineral magnetoplumbita que tem a composição aproximada $\text{PbFe}_{7,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$.

Na estrutura hexagonal tipo magnetoplumbita (Figura 7), cinco camadas de oxigênio fazem uma molécula e duas moléculas fazem uma célula unitária.. As camadas de O^{2-} contendo Ba^{2+} são planos de espelho, sendo perpendiculares ao eixo c . Os íons Fe^{3+} ocupam as posições intersticiais do retículo do oxigênio. O grupo espacial da ferrita de bário é $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4) usando a notação de Hermann-Mauguin (Schönflies).

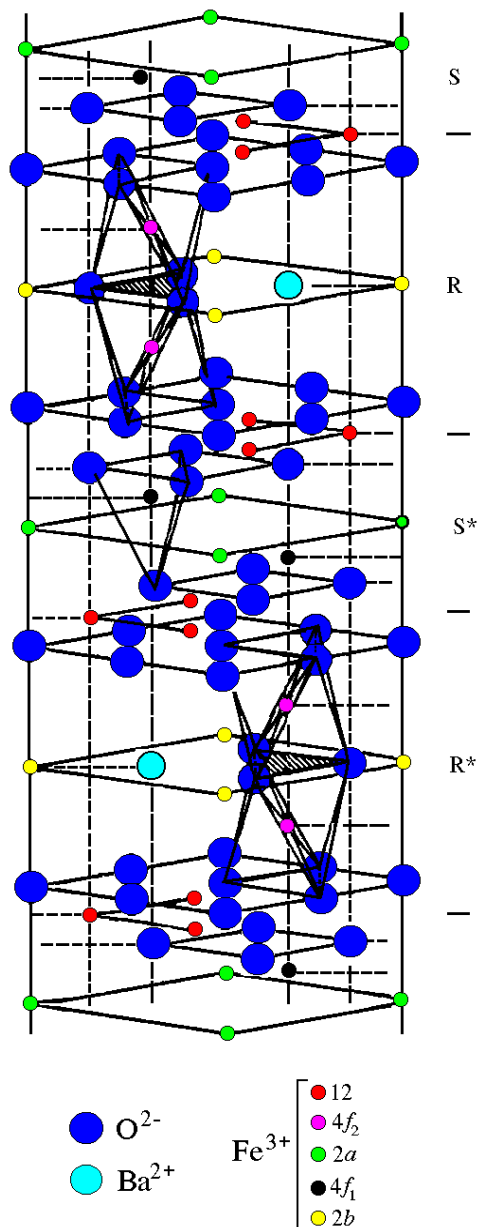


Figura 7: Estrutura cristalina hexagonal tipo magnetoplumbita.¹³

A célula unitária da ferrita de bário contém duas fórmulas unitárias, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, e inclui as unidades de blocos RSR^*S^* , em que o asterisco indica uma rotação de 180° com relação ao eixo c , como previamente ilustrado.

Os íons Fe^{3+} nesta estrutura ocupam cinco tipos de sítios cristalinos, três sítios octaédricos não equivalentes, um sítio tetraédrico e um sítio bipiramidal, sumarizados na Tabela 4. Há doze sítios octaédricos k , quatro octaédricos f_2 (ou f_{vi}), dois octaédricos a , quatro tetraédricos f_1 (ou f_{iv}) e dois bipiramidais pentacoordenados b .

Os doze sítios de ferro nos subretículos k estão divididos entre os blocos R e S. Os quatro subretículos f_2 estão nos blocos R, próximos ao cátion Ba^{2+} e formando um grupo (Fe_2O_9) de dois octaedros dividindo uma face. Os dois subretículos a e os quatro subretículos tetraédricos f_1 encontram-se nos blocos S. Os dois subretículos b pentacoordenados são incomuns em óxidos de ferro(III). Eles são formados por dois tetraedros dividindo uma face, ocupados por um único cátion e encontram-se nos blocos R.

Tabela 4: Características cristalográficas dos sítios de Fe^{3+} na $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Sítio	Coordenação	Bloco	Número de íons Fe^{3+} por célula unitária
$12k$	octaédrico	R-S	12
$4f_1$	tetraédrico	S	4
$2a$	octaédrico	S	2
$4f_2$	octaédrico	R	4
$2b$	bipirâmide trigonal	R	2

I.2.1 - Substituição de Cátions

Ferritas hexagonais mostram uma grande variedade de substituições. Em muitas delas, o íon Ba^{2+} pode ser substituído por Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , ou por uma mistura deles, sem que haja qualquer mudança na estrutura cristalina. A substituição de Ba^{2+} por Sr^{2+} em ferritas é tecnologicamente importante pois, como Sr^{2+} é menor do que Ba^{2+} (Tabela 2), os íons magnéticos estão mais perto e estabelecem fortes interações.

Os íons Fe^{3+} podem ser substituídos por cátions trivalentes como Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} ou por combinações de cátions divalentes + tetravalentes. Muitas substituições envolvendo Co^{2+} , levam a uma diminuição significativa da anisotropia magnetocristalina, da temperatura de ordenamento e da magnetização de saturação³. O esquema de substituição $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x^{2+}\text{M}_x^{4+}\text{O}_{19}$, onde $\text{M}^{4+} = \text{Ti}^{4+}$ requer uma compensação de carga e tem sido largamente estudado^{9-12, 15-22}. Entretanto, $\text{M}^{4+} = \text{Sn}^{4+}$ tem se mostrado uma alternativa interessante uma vez que diminuições similares na força coercitiva têm sido obtidas em razões de substituição mais baixas²⁶. Portanto, a influência de Co^{2+} e um cátion diamagnético pode ser de grande interesse.

A determinação da distribuição dos cátions Fe^{3+} , Co^{2+} , Sn^{4+} (ou Ti^{4+}) nas ferritas de bário hexagonais dopadas tem sido estudada por difração de neutrons e espectroscopia Mössbauer Segundo HAN e colaboradores²⁶, os resultados de espectroscopia Mössbauer para a ferrita de bário dopada com Co-Sn obtida por coprecipitação, indicam claramente que Co^{2+} e Sn^{4+} ocupam preferencialmente os sítios $2b$, $4f_2$ e $12k$. Por difração de neutrons, SANDIUMENGE e colaboradores²⁴ puderam constatar que o cátion Sn^{4+} ocupa preferencialmente sítios $4f_2$ e em menor extensão sítios $12k$, enquanto que esse cátion não entra nos sítios $2a$. Os cátions Co^{2+} distribuem-se entre os sítios tetraédricos e octaédricos, mostrando uma clara preferência pelos sítios tetraédricos $4f_1$. Para a ferrita de bário dopada com Co-Ti, foi constatada por difração de

nêutrons uma substituição preferencial dos íons Ti^{4+} nas posições octaédricas e fundamentalmente nos subretículos $4f_2$, enquanto os íons Co^{2+} mostram uma alta preferência pelos subretículos tetraédricos, fundamentalmente pela posição $4f_1$ ^{15, 19}.

A substituição de ferro por outros pares dopantes também tem sido estudada. SUGG e colaboradores²⁹ prepararam ferrita de bário dopada com $Co^{2+}-Ir^{4+}$ pelo método de reação no estado sólido. Assim como na dopagem com Co-Ti, a dopagem com Co-Ir também leva a uma anisotropia planar, mas a uma razão de substituição muito menor e portanto com magnetizações e temperaturas de ordenamento maiores. Um sumário das substituições de cátions em ferritas de bário relatadas na literatura é mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Substituições de cátions na hexaferrita de bário $Ba_{1-x}A_x^{k+}Fe_{12-y}B_y^{l+}O_{19}$.⁴⁹

A			B			
$k = 1$	2	3	$l = 2$	3	4	5
Na	Sr	La	Mg	Cr	Ti	Sb
K	Pb	Pr	Mn	Mn	Ir	As
Rb	Ca	Nd	Fe	Co	Ge	V
Ag		Sm	Co	Al	Sn	Ta
Tl		Eu	Ni	Ga	Zr	Nb
		Bi	Zn	In		
			Cu	Sb		
				Sc		
				Ru		

I.2.2 - Estrutura Magnética

Devido às interações magnéticas entre íons que possuem um momento magnético, um certo ordenamento de spin a longo alcance é encontrado a 0 K. Exatamente como a estrutura cristalina dá o arranjo dos ânions e cátions num composto, a estrutura magnética dá o arranjo dos momentos magnéticos dos íons ¹³.

Em uma dada estrutura cristalina interações magnéticas competitivas são usualmente possíveis. Deve ser salientado que não são somente as interações individuais que determinam a estrutura magnética (ordenamento magnético), mas a estrutura cristalina também. Se a estrutura cristalina e o sinal das interações entre os íons magnéticos dentro da estrutura são conhecidos é em princípio possível explicar a estrutura magnética e o momento de saturação magnética do composto.

O modelo de estrutura magnética da ferrita de bário sugerido pela primeira vez por Gorter, envolve a aplicação da teoria de troca indireta de Kramers-Anderson ⁵¹: todos os momentos magnéticos são ordenados ao longo do eixo c de acordo com o esquema descrito na Tabela 4. Interações dominantes são aquelas onde o ângulo de supertroca ϑ ($\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$) é próximo de 180° e elas se tornam desprezíveis quando o ângulo tende a 90° .

Os cátions férricos que situam-se nos subretículos octaédricos $4f_2$ são um importante caminho de supertroca dentro da estrutura. Os pares de íons Fe^{3+} octaédricos $4f_2$ adjacentes localizados acima e abaixo do plano que contém o íon Ba^{2+} (bloco R) têm momentos iônicos paralelos porque as interações (negativas) **Fe(4f₂)-O-Fe(2b)** superam as interações **Fe(4f₂)-O-Fe(4f₂)**, uma vez que o ângulo é próximo de 135° no primeiro caso. Nos blocos espinélio a interação Fe-O-Fe é fraca pois o ângulo de interação entre os íons Fe^{3+} hexacoordenados é 90° . Há outra maneira de acoplar os blocos espinélios utilizando os íons Fe(2b) pentacoordenados: **bloco S-Fe(4f₂)-O-Fe(2b)-O-Fe(4f₂)-bloco S**. A interação **Fe(4f₂)-O-Fe(2b)** assemelha-se à interação AB da estrutura espinélio ⁵² assim,

espera-se que seja forte e negativa. O acoplamento entre os blocos espinélio é então ferromagnético **bloco S-Fe(4f₂)-O-Fe(2b)-O-Fe(4f₂)-bloco S**.













O ferrimagnetismo da ferrita de bário, BaFe₁₂O₁₉, é, devido inteiramente aos 24 íons Fe³⁺, cada um dos quais têm um momento magnético de 5μ_B. As direções dos momentos magnéticos individuais são mostrados na Figura 8⁴⁹, e a estrutura magnética é sumarizada na Tabela 6². O momento magnético da ferrita de bário por célula unitária é calculado desta maneira :

$$\begin{aligned}
 4 \text{ íons Fe}^{3+} \text{ nos sítios tetraédricos} &\Rightarrow 4 \downarrow \times 5\mu_B = -20\mu_B, \\
 18 \text{ íons Fe}^{3+} \text{ nos sítios octaédricos} &\left\{ \begin{aligned}
 &\Rightarrow (12 \uparrow + 2 \downarrow) \times 5\mu_B = +70\mu_B, \\
 &\Rightarrow 4 \downarrow \times 5\mu_B = -20\mu_B,
 \end{aligned} \right. \\
 2 \text{ íons Fe}^{3+} \text{ nos sítios pentacoordenados} &\Rightarrow 2 \uparrow \times 5\mu_B = +10\mu_B,
 \end{aligned}$$

então :

$$\mu = (-20 + 70 - 20 + 10) \mu_B = 40\mu_B.$$

Tabela 6: Distribuição dos momentos magnéticos da BaFe₁₂O₁₉ por célula unitária.²

Bloco	Sítios tetraédricos (4)	Sítios Octaédricos (18)	Sítios penta-coordenados (2)
R*	-	3  2  1 	
S*	2 	3  1 	-
R	-	3  2  1 	
S	2 	3  1 	-

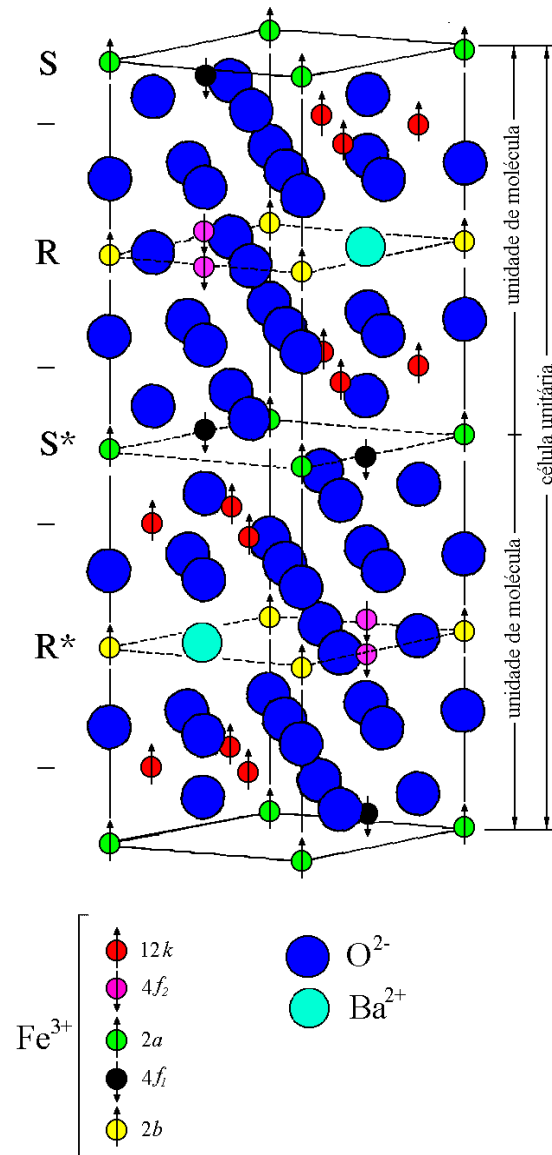


Figura 8: Estrutura cristalina da ferrita de bário hexagonal mostrando o alinhamento dos momentos magnéticos.⁴⁹

I.3 - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

Os métodos de preparação têm grande influência nas propriedades microestruturais e magnéticas das ferritas de bário. Estas ferritas podem ser obtidas por quase todas as técnicas de química do estado sólido, levando a uma grande variedade de formas: agregados policristalinos, filmes finos e compactos, monocristais. Alguns destes métodos têm sido desenvolvidos para preparar ferritas de bário com microestruturas específicas. O método mais antigo é o método cerâmico. Este método no entanto apresenta algumas desvantagens, porque a ferrita precisa ser moída para reduzir o tamanho de partícula de multidomínios para monodomínios e ser calcinada em altas temperaturas ($\sim 1200^{\circ}\text{C}$). A moagem geralmente produz misturas que são heterogêneas em escala microscópica porque introduz defeitos e impurezas no pó, enquanto que altas temperaturas de calcinação induzem a sinterização e a coalescência das partículas, os quais podem ser prejudiciais se propriedades como tamanho de partícula uniforme e reduzido e baixo campo coercitivo são necessários no produto final ¹³.

Muitos outros métodos têm sido desenvolvidos para superar as limitações do método cerâmico e para obter partículas ultrafinas de ferrita de bário. A preparação de partículas ultrafinas requer baixas temperaturas de síntese para controlar o crescimento de partícula. Alguns métodos como coprecipitação ³²⁻³⁸, cristalização vítrea ^{1, 18, 23, 53}, método dos precursores organometálicos ^{54, 55}, método de combustão ⁴⁰, síntese hidrotérmica ⁵⁶⁻⁶¹, síntese por aerossol ⁴¹, microemulsão ^{42, 43} e sol-gel ^{62, 63} têm sido desenvolvidos para esta finalidade. Uma característica comum destas novas técnicas para a preparação de pó é que a mistura dos componentes ocorre em escala atômica ou molecular, levando à formação de pós de alta pureza, alta reatividade e boa homogeneidade química. A alta reatividade do pó permite a obtenção de pós de ferrita de bário em temperaturas mais baixas e o controle do tamanho de grão na microestrutura final.

O método de cristalização vítrea tem sido largamente utilizado na preparação de ferrita de bário dopada e não dopada. Este método é baseado no método cerâmico convencional, mas a adição de um óxido adequado à mistura de óxidos (ou carbonatos) precursores da ferrita modifica a morfologia (e tamanho) e a distribuição de cristalito no sistema cerâmico, o que, por sua vez leva a modificações das propriedades magnéticas intrínsecas do material. Aditivos como Ag_2O , Bi_2O_3 , B_2O_3 têm sido utilizados na preparação de microcristais de ferrita de bário¹. O B_2O_3 é o aditivo mais utilizado neste método uma vez que ele se comporta com um aditivo interno e ativa o crescimento de partículas de ferrita (1-50 μm) levando a um aumento da magnetização de saturação (**Ms**), com a força coercitiva (**Hc**) variando na faixa de 5 a 4000 Oe¹. A preparação de ferrita de bário dopada com Co-Sn por cristalização vítrea, foi investigada por SANDIUMENGE e colaboradores²³. Nesse trabalho, as fases foram obtidas pela técnica de resfriamento lento em fluxo de $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$, com a substituição de Fe_2O_3 por igual quantidade molar de CoO e SnO_2 . Os resultados indicaram que pequenos aumentos na razão de substituição de Fe_2O_3 resultaram em diferentes modificações estruturais.

A obtenção de ferrita de bário pelo método de combustão consiste na dissolução dos nitratos metálicos em quantidade mínima de água e de um agente redutor (tetraformol triazina, TFTA, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_{16}$). Esta mistura é aquecida a 300°C por 5 min até a ebulição e depois à ignição. O resíduo de combustão é calcinado em temperaturas na faixa de 700°C-1000°C. A vantagem deste método é que ele permite a produção de precursores de hexaferrita de bário de maneira rápida e simples e a obtenção de partículas de hexaferrita de bário nano-estruturadas, com bom estado cristalino e com boa homogeneidade de tamanho e forma (plaquetas de 0,1-0,2 μm)⁴⁰.

Pelo método de microemulsão, PILLAI e colaboradores⁴² usaram uma microemulsão água-óleo como meio de reação para produzir nanopartículas de tamanho uniforme e micro homogêneas de precursores metálicos para a síntese de ferrita de bário ultrafina. A calcinação destes precursores leva à formação de ferrita de bário ultrafina

com alta força coercitiva. No entanto, a análise química da amostra calcinada indicou uma razão molar Fe/Ba maior do que a requerida para a formação de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Estes resultados indicaram que este processo de síntese deve ser otimizado para obter ferrita de bário com tamanho de partícula com monodomínio e com força coercitiva e magnetização de saturação próximos aos valores teoricamente preditos.

O uso da síntese hidrotérmica na preparação de ferrita de bário pura, ultrafina e livre de tensões, com uma estreita distribuição de tamanho de partícula a temperaturas relativamente baixas tem atraído muito a atenção de pesquisadores nos últimos anos. Ferritas de bário podem ser obtidas por síntese hidrotérmica a partir de vários precursores como $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na presença de NaOH ⁵⁶, misturas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ^{57, 58} e misturas de $\alpha\text{-FeOOH}$ e $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ^{59, 60}. WANG e colaboradores estudaram o mecanismo de reação da síntese de ferrita de bário hexagonal a partir de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ^{57,58}, e de $\alpha\text{-FeOOH}$ e $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ⁵⁹, por síntese hidrotérmica. Em ambos os casos, utilizaram os reagentes na forma de pó e solução aquosa de NaOH em temperaturas na faixa de 200°C a 280°C e pressões entre 200-1000 psi (13,8 - 69,0mbar) em um reator selado. A reação entre $\alpha\text{-FeOOH}$ (ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ocorreu em fase homogênea. A formação dos principais produtos, tais como $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ⁵⁷⁻⁵⁹, $\text{BaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ^{57, 58} e $5\text{BaO}\cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ ⁵⁷⁻⁵⁹, ocorreu depois da dissolução de $\alpha\text{-FeOOH}$ ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em solução alcalina. Esses autores observaram a formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nos primeiros estágios da reação e também no final da reação, quando a concentração de Ba^{2+} é muito baixa. A razão molar $\text{Ba}(\text{OH})_2:\alpha\text{-FeOOH}$ e $\text{Ba}(\text{OH})_2:\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi um fator importante a composição dos produtos obtidos. Quando reagiu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ com $\frac{1}{2}$ $\alpha\text{-FeOOH}$ foi obtido $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ puro com razão molar Ba/Fe na faixa de 0,30 a 0,60⁵⁷. Na reação entre $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, foi obtido $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ puro para a razão molar dos reagentes na faixa de 0,33 a 0,67^{57, 58}.

O método de coprecipitação de íons metálicos consiste numa técnica potencial para a obtenção de partículas finas e uniformes de ferritas de bário. A

precipitação controlada (coprecipitação) leva à uma mistura de partículas muito pequenas contendo cátions (na proporção correta para a obtenção da fase desejada), na forma de seus hidróxidos e/ou carbonatos. O tamanho de partícula pode ser controlado pelo pH da solução. Este método de preparação baseia-se na preparação de solução aquosa de nitratos ou cloretos de ferro e de bário na estequiometria necessária para a formação da fase desejada e na coprecipitação destes íons pela adição de uma solução alcalina, usualmente NaOH e/ou Na₂CO₃. O precipitado obtido é filtrado, lavado, seco e calcinado em temperaturas mínimas até 925°C. Partículas com alta pureza e com uma estreita faixa de distribuição de tamanho (50-500 nm) são obtidas ¹³.

ZHENG e colaboradores ³⁵ desenvolveram um novo método de coprecipitação combinada com altas temperaturas de fusão. Este método tem a vantagem de resultar em produto com homogeneidade completa a partir de um processo em solução e também sobrepõe as falhas normais observadas no processo de coprecipitação, isto é, a necessidade de lavagem do precipitado gelatinoso e as partículas muito finas que são difíceis de prensar. Baseia-se na coprecipitação dos cloretos de ferro e de bário numa solução de NaOH e Na₂CO₃. O cloreto de sódio formado durante a coprecipitação funde a 800°C e atua como um veículo no qual os vários óxidos intermediários precursores se dissolvem e reagem para formar a ferrita. O sal fundido não reage com a ferrita e é eliminado após a calcinação pela lavagem do pó obtido com água. O pó obtido apresentou morfologia de plaquetas hexagonais com tamanho na faixa de 0,5 a 0,8 µm, foi facilmente prensado e pode ser sinterizado em temperatura mais baixa (1050°C). A força coercitiva da ferrita obtida por este método foi de 6000 a 6400 Oe.

Ferrita de bário foi obtida por coprecipitação, utilizando FeCl₃ e BaCl₂ como sais precursores e NaOH como agente precipitante ³⁶. Nesse trabalho, foram estudados os efeitos da lavagem do precipitado, da temperatura e do tempo de calcinação nas características físico-químicas do produto obtido. Ferrita de bário, BaFe₁₂O₁₉, formou-se em 925°C e em 950°C, conforme análise por difratometria de raios X. Os

resultados mostraram que o tempo de calcinação não alterou a morfologia e a fase cristalina obtida. A lavagem do coprecipitado antes da calcinação eliminou impurezas solúveis, diminuiu o tamanho e modificou a morfologia da partícula.

PANKOV e colaboradores ³⁷ desenvolveram um método de coprecipitação modificado para preparar ferritas de bário e de estrôncio dopadas com Co-Ti ($\text{MeFe}_{2y-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $x = 0 - 0,8$ e $y = 5,6 - 6,0$; Me = Ba, Sr). Foram utilizados cloretos dos metais constituintes e Na_2CO_3 como reagentes de partida. Após a precipitação e eliminação de NaCl, o pó precursor foi calcinado na presença de um componente inerte. O material obtido apresentou características morfológicas e magnéticas necessárias para seu uso como meio de gravação magnética.

I.4 - APLICAÇÕES

Gravação magnética de informação áudio, visual e digital é atualmente uma das mais importantes aplicações de materiais magnéticos. A informação gravada é armazenada na forma de magnetização remanente do material de tal forma que a magnitude da remanência é proporcional à amplitude do sinal eletromagnético original de entrada. Desta maneira, necessita-se de um material com uma remanência linear e suficientemente grande para dar um sinal forte de saída (*playback*) livre de ruídos para que a informação armazenada seja recuperada. O material deve ter também alta saturação de magnetização e, se isto está combinado com altos valores de remanência, então o material deve também apresentar um campo coercitivo relativamente alto. Se o campo coercitivo for muito alto a etapa de leitura é mais fácil, mas a fita não pode ser apagada. Portanto, para gravação longitudinal o valor de campo coercitivo ideal deve estar na faixa de 30-100 kA.m⁻¹ (377- 1256 Oe). Temperatura Curie alta também é interessante nestes materiais uma vez que a dependência de todas as propriedades magnéticas com a temperatura torna-se muito pequena.

Outro fator importante para que um material seja utilizado como meio de gravação magnética é que ele possua curva de histerese quadrada ou retangular, Figura 9. Em ferritas quadradas o campo coercitivo é bem definido e o estado remanente é invertido apenas se um campo oposto $H > H_m$ é aplicado. Há, portanto, duas orientações de magnetização remanente, $+M_r$ e $-M_r$, que podem ser usadas para representar o 0 e o 1, num sistema binário digital¹⁴.

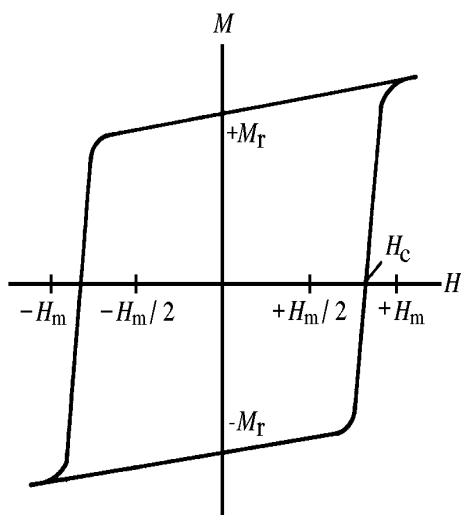


Figura 9: Curva de histerese quadrada.

Os processos de gravação em computador, áudio e vídeo são essencialmente os mesmos. Necessita-se de um meio de gravação (um disco ou uma fita) onde a informação é armazenada e/ou lida e uma cabeça magnética de escrita/leitura, que é um eletromagneto pequeno. Discos e fitas são feitos de partículas de monodomínio uniformemente depositadas em um substrato plástico, com sua direção fácil orientada no plano do disco ou da fita. A fita ou disco contendo o pigmento magnético é levada próxima a uma cabeça magnética, a qual precisa ter uma pequena fenda ($0,3 \mu\text{m}$) perpendicular ao plano da fita. No processo de escrita, a corrente elétrica representando a informação a ser armazenada induz um campo magnético na cabeça, um escoamento de campo magnético é produzido na fenda e orienta os domínios magnéticos do pigmento que recobre a fita. Esta orientação é retida após a magnetização, isto é, após deixar o campo de escoamento magnético. No processo de leitura, a informação armazenada na fita leva a variações na densidade de fluxo magnético da cabeça, que são transformadas em variações de tensão elétrica na bobina. O sinal é amplificado e dependendo do dispositivo particular, ativa uma locução (áudio), um sistema de TV (vídeo) ou uma

unidade de processamento (um computador).

O processo descrito acima é conhecido como gravação paralela (longitudinal), uma vez que a magnetização da partícula no disco (ou fita) é paralela a seu plano. Uma tecnologia diferente conhecida como gravação perpendicular tem atraído a atenção desde o início dos anos 80 porque pode levar à densidades de armazenamento de dados, variações de magnetização e resolução mais elevados. A base desta tecnologia é encontrar um meio de gravação com a direção fácil perpendicular ao plano do substrato, Figura 10.

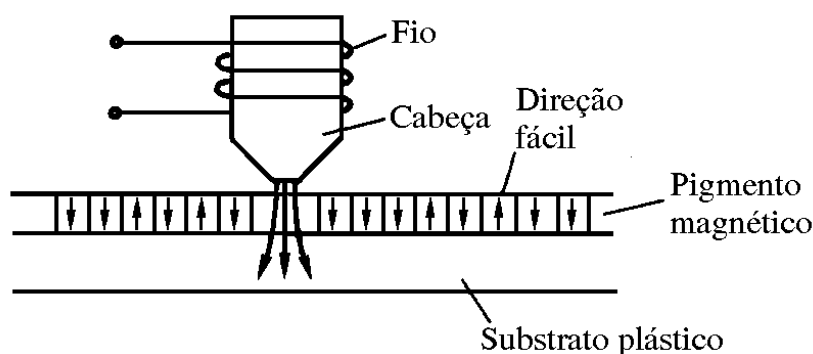


Figura 10: Modo de gravação perpendicular (esquemático) indicando em perfil a cabeça de leitura/gravação e o meio magnético no substrato plástico.¹³

Os meios de gravação magnética usualmente utilizados em discos e fitas são feitos de partículas pequenas com monodomínios. Os materiais mais utilizados como meio de gravação magnética paralela são: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), CrO_2 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ modificada por Co e outros³. Para gravação magnética perpendicular, a ferrita de bário tem as características morfológicas e magnéticas que são extremamente vantajosas. Elas podem ser obtidas na forma de plaquetas finas e pequenas com o eixo fácil normal ao

plano. A anisotropia de forma reduz a magnetização paralelamente ao plano hexagonal da partícula. No entanto, o efeito da anisotropia magnetocristalina é mais forte e na dimensão menor que $0,1 \mu\text{m}$ é dominante sobre o efeito da anisotropia de forma. Pode-se obter densidades de armazenamento significativamente maiores do que com outros meios de gravação, pelo preparo de fitas ⁴, discos rígidos ⁵ e discos flexíveis⁸ com partículas altamente orientadas. Têm sido preparados discos flexíveis com ferrita de bário como meio de gravação magnética com capacidade de armazenamento de 4 MB ⁵.

II - OBJETIVOS

Conforme justificativa descrita na introdução, este trabalho teve como objetivos principais, sintetizar as ferritas de bário dopadas com Co-Ti ($\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$) ou com Co-Sn ($\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$) por coprecipitação na presença de um sal fundente (KCl) e verificar o efeito de alguns parâmetros como ordem de adição dos reagentes durante a coprecipitação, variação da razão molar Fe/Ba e variação do valor de x (0,25, 0,50,0,75 e 1), nas características física e química do produto final por técnicas de caracterização que permitem: determinar a(s) fase(s) formada(s), avaliar o tamanho e a morfologia das partículas da ferrita de bário obtida, a área de superfície e a reatividade do pó formado; verificar a homogeneidade da fase formada; determinar a estequiometria e avaliar suas propriedades magnéticas.

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes:

→ Preparação das ferritas de bário dopadas com Co-Ti ou com Co-Sn:

- cloreto de ferro (III) hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Merck P.A.
- cloreto de bário dihidratado, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Merck P.A.,
- cloreto de cobalto (II) hexahidratado, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Merck P.A.
- cloreto de estanho (II) dihidratado, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Merck P.A.
- óxido de titânio (IV), TiO_2 , - Merck P.A.
- hidróxido de potássio, KOH - Merck P.A.
- carbonato de potássio, K_2CO_3 - Merck P. A.
- ácido clorídrico fumegante (37%), HCl - Merck P.A.
- água desionizada

→ Análise química das amostras obtidas:

- sulfato ferroso amoniacal hexahidratado, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Merck, P.A.
- 1,10-fenantrolina monohidratada, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Merck, P.A.
- cloridrato de hidroxilamina, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ - Merck, P.A.
- acetato de sódio trihidratado, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Merck, P.A.
- ácido clorídrico fumegante (37%), HCl - Merck P.A.
- água desionizada

III.2- MÉTODOS

III.2.1 – Preparação

As ferritas de bário dopadas com Co-Ti, $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ou com Co-Sn, $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Sn}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$, foram preparadas pelo método de coprecipitação, variando a razão molar Fe/Ba e a razão de substituição x (0,25, 0,50, 0,75 e 1)

III.2.1.1 - Ferrita de bário dopada com Co-Ti

Preparou-se uma solução aquosa contendo cloreto férrico, cloreto de bário e cloreto de cobalto com razões molares e composições x descritas na Tabela 7. À esta solução adicionou-se óxido de titânio e excesso de solução aquosa de hidróxido de potássio/carbonato de potássio (6:1) sob agitação magnética constante e o coprecipitado obtido foi seco em estufa e desagregado em almofariz de ágata (Método 1).

Foram preparadas também amostras de ferrita de bário dopada com Co-Ti invertendo-se a ordem de adição dos reagentes (Método 2), isto é adicionando-se a solução contendo os sais precursores à solução de $\text{KOH}/\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$.

Os pós secos em ambas as preparações foram calcinados em forno tubular sob atmosfera estática de oxigênio a 950°C por 3,0 h em barquinha de alumina, exaustivamente lavados com água desionizada com o auxílio de uma centrífuga e secos em estufa. As etapas de preparação das amostras estão resumidas no esquema da Figura 11 e as amostras obtidas estão identificadas na Tabela 7.

MÉTODO 1

MÉTODO 2

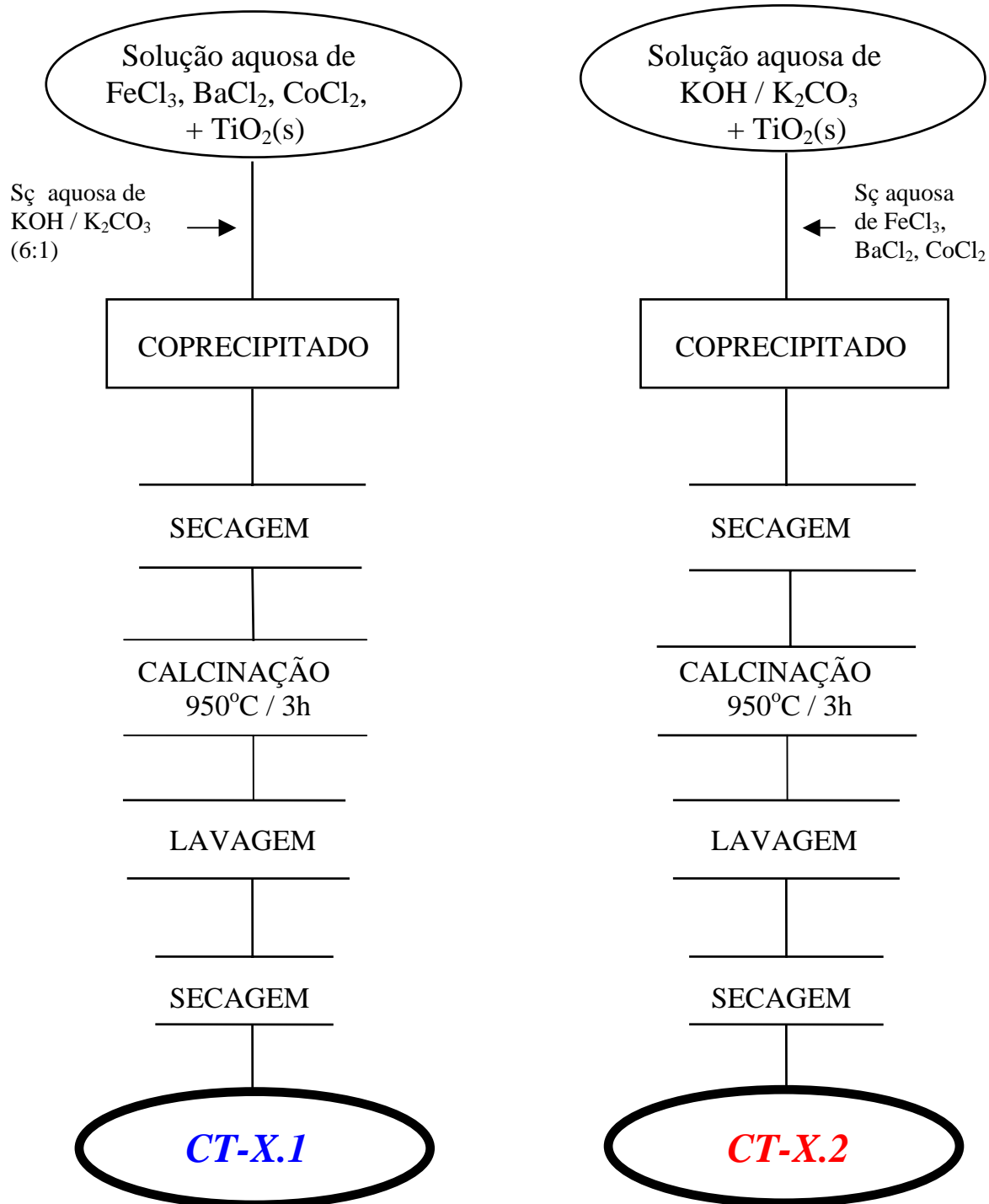


Figura 11: Esquema das etapas de preparação das ferritas de bário $\text{BaFe}_{12-2x}\text{M}_x^{\text{II}}\text{M}_x^{\text{IV}}\text{O}_{19}$, com $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$ e $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}$.

Tabela 7: Identificação das amostras de ferrita de bário, $\text{BaFe}_{12-2x}\text{M}_x^{\text{II}}\text{M}_x^{\text{IV}}\text{O}_{19}$, com $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$ e $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}$, obtidas.

AMOSTRA	Fe/Ba	x	MÉTODO
CT-25.1	11,27	0,25	1
CT-25.2	11,27	0,25	2
CT-50.1	10,78	0,50	1
CT-50.2	10,78	0,50	2
CT-75.1	10,29	0,75	1
CT-75.2	10,29	0,75	2
CT-1.1	9	1,0	1
CT-1.2	9	1,0	2
CT-2.1	9,4	1,0	1
CT-2.2	9,4	1,0	2
CT-3.1	9,8	1,0	1
CT-3.2	9,8	1,0	2
CT-4.1	10	1,0	1
CT-4.2	10	1,0	2

III.2.1.1 - Ferrita de bário dopada com Co-Sn

Preparou-se uma solução aquosa contendo cloreto férrico, cloreto de bário, cloreto de cobalto e cloreto de estanho (II) com razões molares e composições x descritas na Tabela 8. À esta solução adicionou-se excesso de solução aquosa de hidróxido de potássio/carbonato de potássio (6:1) sob agitação magnética constante e o coprecipitado obtido foi seco em estufa e desagregado em almofariz de ágata (Método 1).

Foram preparadas também amostras de ferrita de bário dopada com Co-Sn invertendo-se a ordem de adição dos reagentes (Método 2), isto é adicionando-se a solução contendo os sais precursores à solução de $\text{KOH}/\text{K}_2\text{CO}_3$

Os pós secos em ambas as preparações foram calcinados em forno tubular sob atmosfera estática de oxigênio a 950°C por 3,0 h em barquinha de alumina,

exaustivamente lavados com água desionizada com a auxílio de uma centrífuga e secos em estufa. As etapas de preparação das amostras estão resumidas no esquema da Figura 12 e as amostras obtidas estão identificadas na Tabela 8.

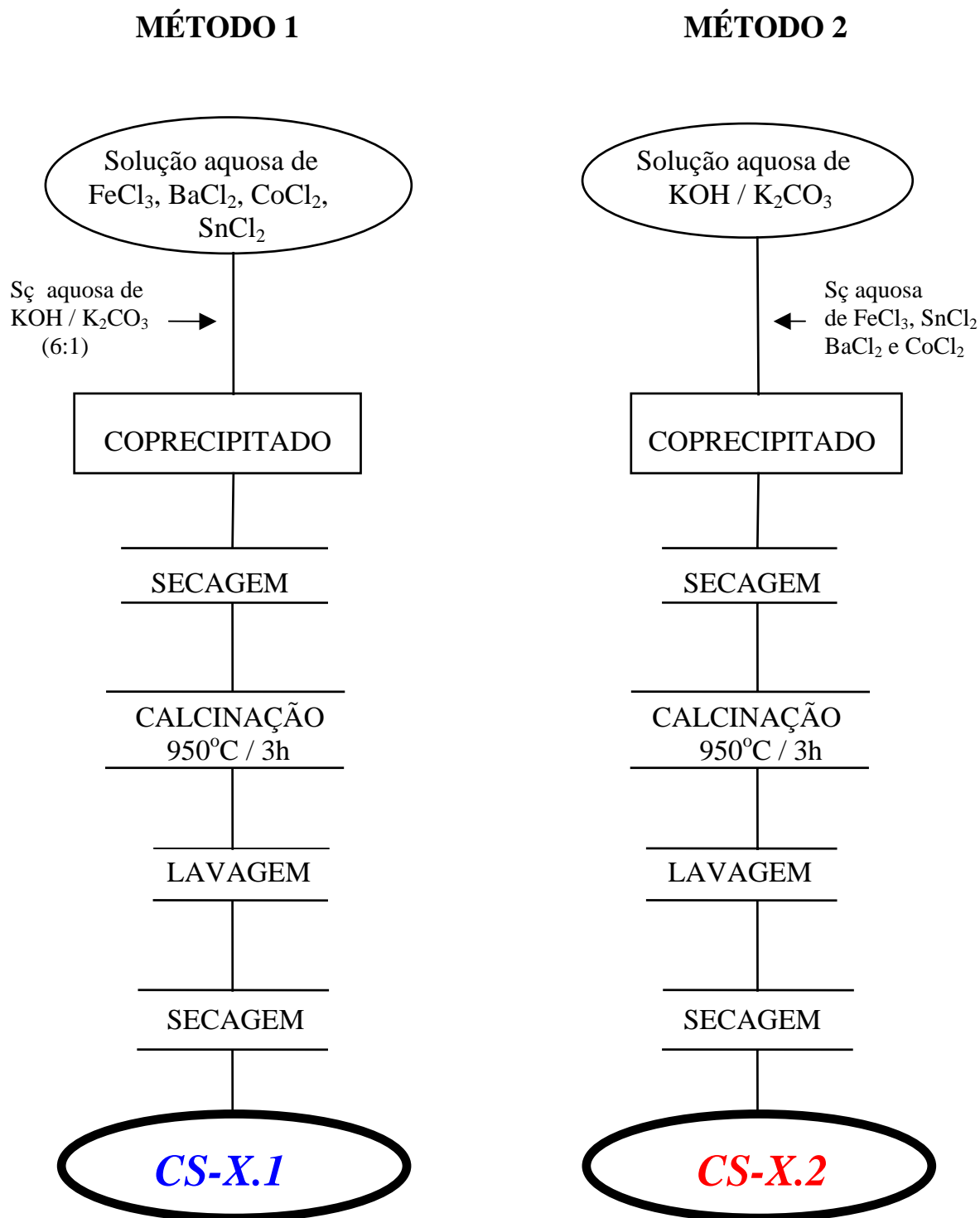


Figura 12: Esquema das etapas de preparação das ferritas de bário $\text{BaFe}_{12-2x}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_{19}$, com $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$ e $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Sn}$.

Tabela 8: Identificação das amostras de ferrita de bário, $\text{BaFe}_{12-2x}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_{19}$, com $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$ e $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Sn}$, obtidas.

AMOSTRA	Fe/Ba	x	MÉTODO
CS-25.1	10,29	0,25	1
CS-25.2	10,29	0,25	2
CS-50.1	10,78	0,50	1
CS-50.2	10,78	0,50	2
CS-75.1	11,27	0,75	1
CS-75.2	11,27	0,75	2
CS-1.1	9,8	1,0	1
CS-2.2	9,8	1,0	2
CS-2.1	10	1,0	1
CS-2.2	10	1,0	2

As amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti ou com Co-Sn calcinadas foram caracterizadas por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, magnetometria de amostra vibrante, análise por energia dispersiva de raios X, medida de área de superfície. A análise química de cobalto foi feita por espectrofotometria de absorção atômica e a de ferro pelo método espectrofotométrico de complexação com 1,10-fenantrolina na região do visível.

III.2.2 - Caracterização

III.2.2.1 - Difratometria de Raios X

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada para a identificação das fases formadas e caracterização do produto obtido mediante determinação das distâncias

interplanares e comparação dos resultados com fichas JCPDS. Foram calculados também, a partir dos difratogramas de raios X, os valores dos parâmetros de rede (a e c) das ferritas dopadas obtidas, utilizando o programa computacional de refinamento de parâmetro de rede XLAT que faz os cálculos através do método dos mínimos quadrados, para verificar se os mesmos são influenciados pela substituição de Fe por Co e Ti ou por Co e Sn.

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas foram feitos em um difratômetro SIEMENS D5000 pelo método do pó, no intervalo de 2θ de 20 a 80 graus, utilizando radiação de Co K_{α} , monocromatizada com filtro de Fe. Os difratogramas de raios X das amostras, CS-1.1, CS-75.1 e CS-75.2 foram obtidos utilizando radiação de Cu K_{α} , monocromatizada com cristal de grafite no feixe difratado, no intervalo 2θ de 4 a 90 graus.

III.2.2.2 - Análise por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDX)

As análises por EDX foram realizadas com o intuito de confirmar a presença dos elementos constituintes da ferrita de bário, constatar a presença ou não de impurezas e verificar como os elementos dopantes (cobalto, titânio e estanho) se distribuem nas amostras obtidas, isto é, verificar a homogeneidade da fase formada.

Os espectros de raios X e o mapeamento dos elementos constituintes da ferrita de bário dopada foram feitos utilizando-se o analisador de raios X NORAN e o microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM - T330. Na Tabela 9 estão as condições de operação e as limitações da técnica de EDX.

Para esta análise as amostras foram prensadas na forma de discos em prensa uniaxial, em seguida colocadas em dedeiras individuais, prensadas isostaticamente e

então coladas sobre a superfície do suporte de amostra com cola de prata. Os espectros foram coletados na região central e nas bordas do disco com ampliação de 200 vezes em 20 kV com $t = 100$ s.

Tabela 9: Condições de operação e limitações da técnica de EDX ⁶⁴.

Elementos detectáveis	$Z > 5$
Energia de resolução	~ 150 eV
Concentração mínima	1000 ppm
Volume mínimo de amostra	10^8 nm ³
Massa mínima	10^{-18} g
Resolução espacial	> 25 nm
Profundidade da amostra	< 500 nm

III.2.2.3 - Análise Química

Para confirmar a estequiometria das fases formadas foram feitas análises químicas de ferro e de cobalto nas amostras obtidas após a calcinação.

A análise química de cobalto foi feita por espectrofotometria de absorção atômica em um espectrofotômetro de absorção atômica INTRALAB AA-1475. As leituras de absorbância para as amostras e para o padrão foram feitas, utilizando-se chama oxidante, fenda de 0,2 nm, corrente da lâmpada de 5 mA e comprimento de onda de 240,7 nm. A curva padrão foi obtida utilizando nitrato de cobalto na faixa de concentração de cobalto de 3 a 12 ppm.

A análise química de ferro foi feita pelo método colorimétrico de complexação com 1,10-fenantrolina descrito na literatura ⁶⁵, utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU, UV - 1203 para as leituras de absorbância no comprimento de onda de 508 nm. A curva padrão foi obtida utilizando sulfato ferroso

amoniaco na faixa de concentração de ferro de 0,2 a 5,0 ppm.

Para estas análises as amostras foram digeridas em ácido clorídrico concentrado à quente. Foram feitas para cada amostra no mínimo duas séries de análises de ferro e de cobalto.

III.2.2.4 - Área de Superfície Específica - Método de BET

As medidas de área de superfície foram feitas para verificar a diferença de tamanho de partícula e/ou aglomerados entre os pós formados em ambos os métodos de preparação. Para isto foi utilizado um medidor de superfície específica CG-2000 que emprega técnicas de adsorção física de nitrogênio na temperatura de seu ponto de ebulição ($\approx 195^{\circ}\text{C}$). É um método dinâmico que emprega misturas de He/N₂ como gás de medida e fundamenta-se nos trabalhos de Brunauer, Emmet e Teller (BET). Os resultados são registrados em um integrador processador modelo CG-300 acoplado ao aparelho.

III.2.2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada neste trabalho para verificar as modificações que ocorrem na morfologia e no tamanho de partícula dos produtos obtidos em função dos métodos de preparação utilizados. Para esta finalidade foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM - T330.

Para esta análise as amostras foram dispersas em água desionizada com o auxílio de um banho de ultra-som e gotejadas sobre a superfície de um suporte previamente recoberto com uma fina camada de mica. Após a secagem do pó disperso sobre a superfície do suporte, metalizou-se a amostra com ouro por 2 min, 20mA e 1kV.

III.2.2.6 - Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

As curvas de histerese das ferritas de bário dopadas foram obtidas no magnetômetro de amostra vibrante VSM modelo 150A da Princeton Applied Research (PAR) do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Para a análise a amostra foi pesada e então colocada num porta-amostra cilíndrico de 3mm x 3mm e em seguida submetida a um campo magnético de 0 a 5,5 kOe. O sinal medido diretamente do magnetômetro é proporcional ao momento magnético da amostra e sai do computador em emu. Uma vez medido o momento magnético, obtém-se a magnetização em emu/g.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - FERRITA DE BÁRIO DOPADA COM Co-Ti

Os difratogramas de raios X das amostras de ferritas de bário dopadas com Co-Ti das Figuras 13-16 mostram que ferrita de bário hexagonal é a única fase cristalina formada. Nenhuma outra fase, exceto hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para a amostra CT-2.1, ou impurezas como cloreto de potássio, foram detectadas por difratometria de raios X, indicando que a temperatura e o tempo de calcinação utilizados neste trabalho foram adequados para a formação da ferrita de bário dopada e que a lavagem do produto obtido após a calcinação foi eficiente na eliminação de cloreto de potássio em excesso.

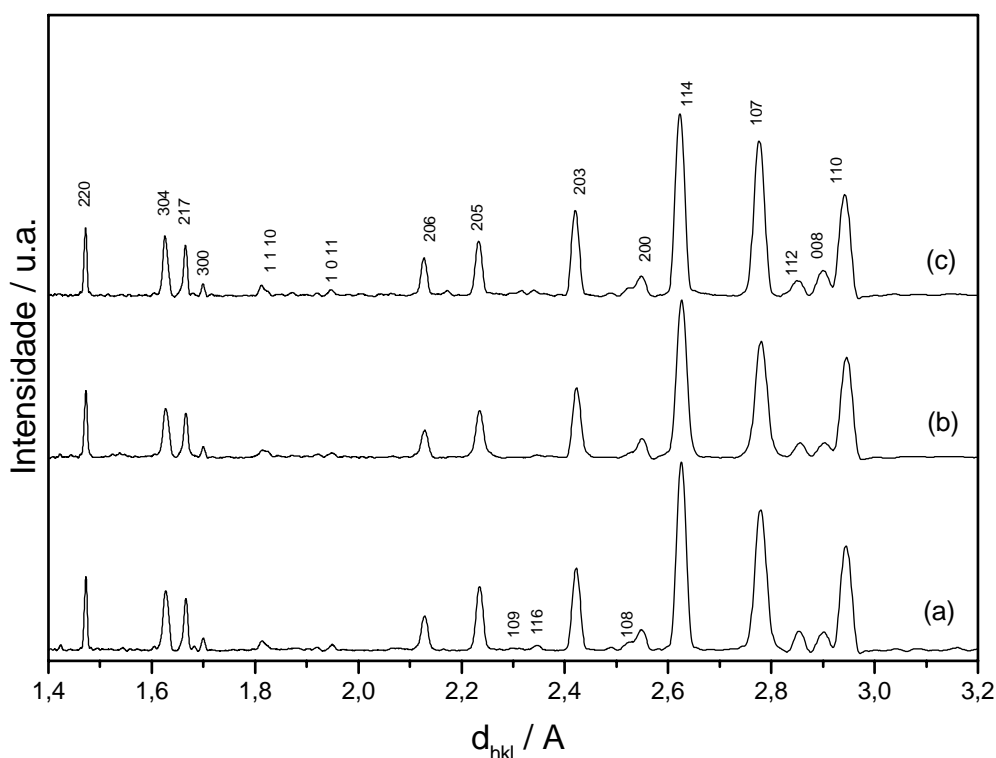


Figura 13: Difratogramas de raios X das amostras: (a) CT-25.1, (b) CT-50.1, (c) CT-75.1, calcinadas a 950°C.

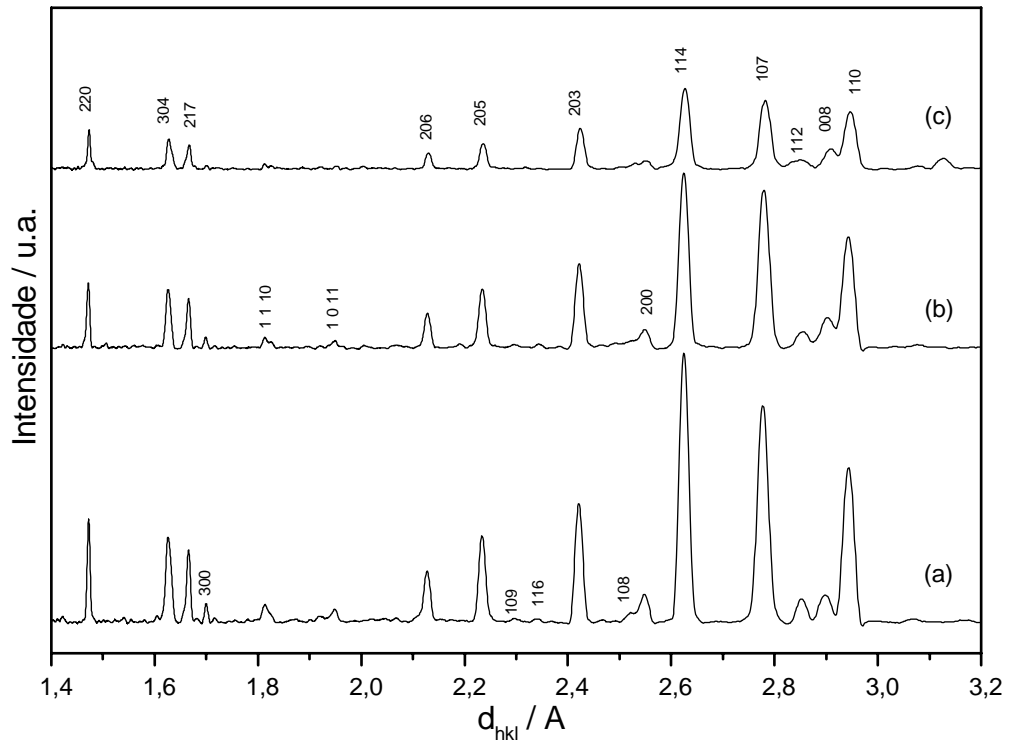


Figura 14: Difratogramas de raios X das amostras: (a) CT-25.2, (b) CT-50.2, (c) CT-75.2, calcinadas a 950°C.

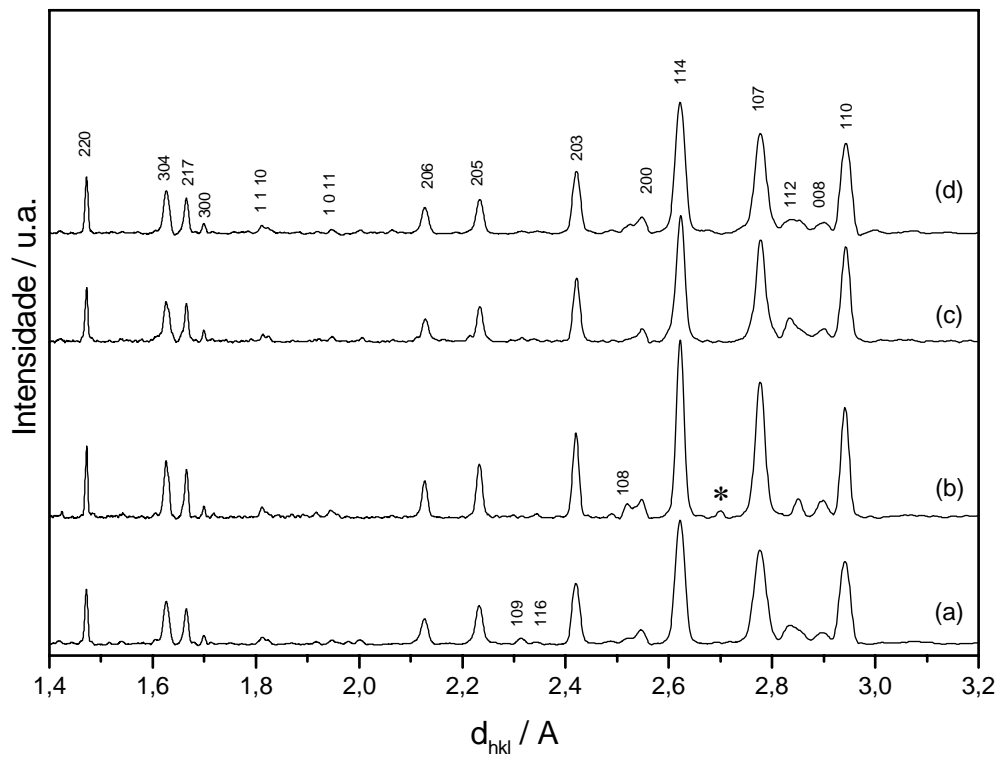


Figura 15: Difratogramas de raios X das amostras: (a) CT-1.1, (b) CT-2.1, (c) CT-3.1 e (d) CT-4.1 calcinadas a 950°C. (* = $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

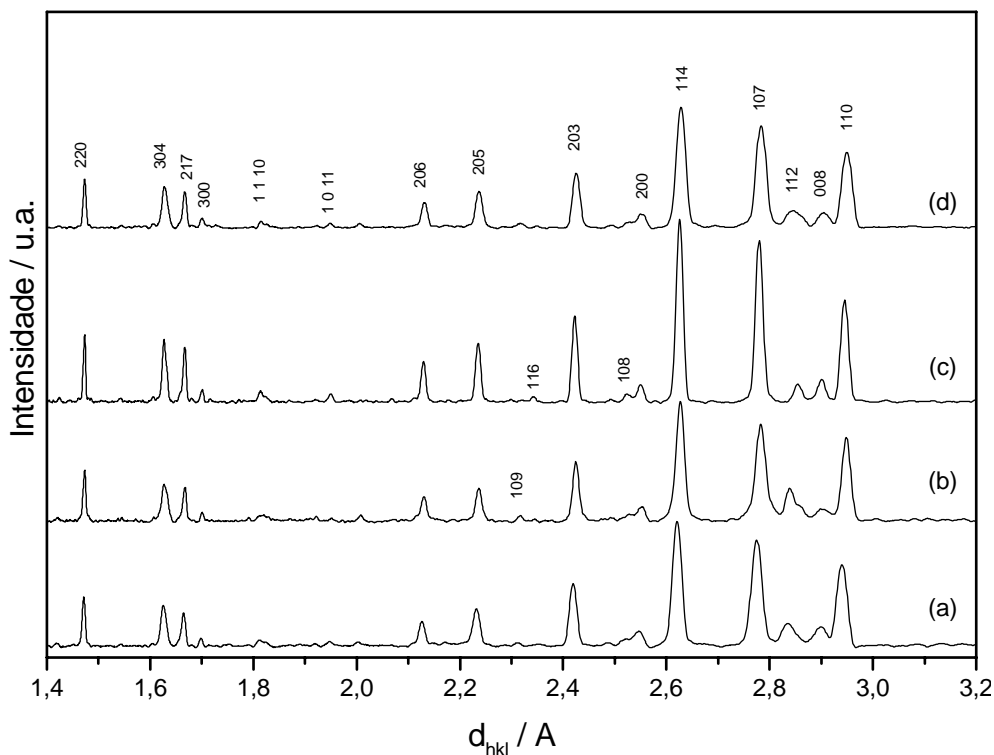
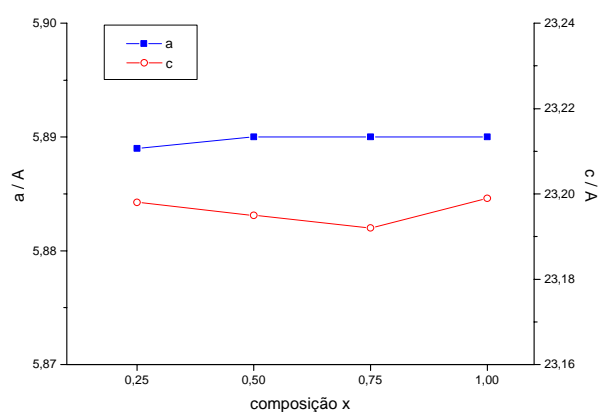


Figura 16: Difratomogramas de raios X das amostras: (a) CT-1.2, (b) CT-2.2, (c) CT-3.2, e (d) CT-4.2 calcinadas a 950°C .

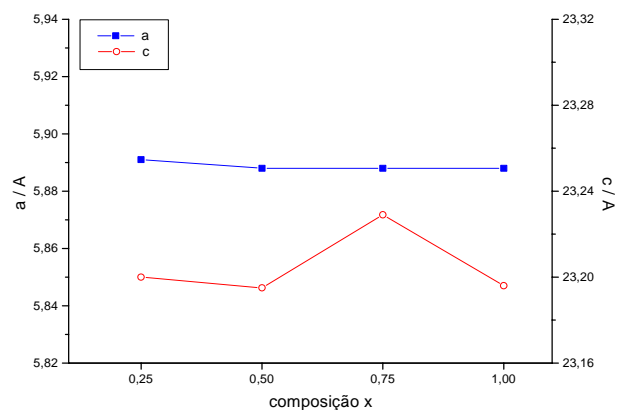
Os cálculos dos parâmetros de rede (a e c) a partir dos difratogramas de raios X de cada amostra indicam que para as amostras dopadas com Co-Ti os valores calculados de a e c são muito próximos dos valores teóricos da ferrita não dopada (Tabela 10) e variam pouco com o aumento da razão de substituição x , como pode ser observado nos gráficos de composição x versus parâmetros a e c das Figuras 17 (a) e (b) para as amostras obtidas pelos métodos 1 e 2, respectivamente. Não há mudança significativa nos valores dos parâmetros de rede porque, embora os raios iônicos do Co^{2+} e do Ti^{4+} (Tabela 2) sejam maiores do que o do Fe^{3+} , não se espera grande variação nestes parâmetros. Aumentos significativos dos valores de parâmetro de rede para a ferrita de bário dopada com Co-Ti foram mencionados para composições x maiores do que 1, de amostras obtidas por reação em estado sólido¹⁹.

Tabela 10: Parâmetros de rede a e c e volume da célula unitária calculados através dos difratogramas de raios X para as amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti. (O n° entre parênteses é o desvio padrão correspondente ao último algarismo significativo)

AMOSTRA	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
BaFe ₁₂ O ₁₉			
ficha 43-0002	5,8920()	23,1832(3)	670,99(1)
CT-25.1	5,8876(3)	23,198(2)	696,4(1)
CT-25.2	5,8905(5)	23,20(1)	697,1(3)
CT-50.1	5,890(1)	23,19(1)	697,9(4)
CT-50.2	5,8878(7)	23,19(1)	696,3(4)
CT-75.1	5,889(1)	23,19(5)	696(1)
CT-75.2	5,888(1)	23,22(5)	697(1)
CT-1.1	5,8871(9)	23,18(1)	696,9(5)
CT-1.2	5,885(1)	23,21(2)	696,3(8)
CT-2.1	5,8894(8)	23,18(1)	696,5(4)
CT-2.2	5,888(3)	23,15(1)	695,3(8)
CT-3.1	5,889(1)	23,19(2)	697,9(8)
CT-3.2	5,8880(6)	23,195(6)	696,4(2)
CT-4.1	5,889(1)	23,20(2)	697,0(7)
CT-4.2	5,886(2)	23,166(9)	695,2(5)



(a)



(b)

Figura 17: Variação dos parâmetros de rede a e c em função da composição x das amostras (a) CT-25.1, CT-50.1, CT-75.1 e CT-3.1, e (b) CT-25.2, CT-50.2, CT-75.2 e CT-3.2, respectivamente.

Os espectros de raios X (EDX) das amostras de ferrita de bário dopadas com cobalto e titânio mostram a presença dos elementos oxigênio, ferro, bário, cobalto, titânio e potássio. Foi observada também a presença de silício em algumas amostras. Nas Tabelas 11 e 12 estão indicadas as energias e as linhas características dos elementos identificados por EDX de todas as amostras obtidas após a calcinação e nas 18, 19, 20, 22, 22, 24 26 e 28 estão os espectros de raios X das amostras CT-75.2, CT-2.1, CT-25.1, CT-50.1, CT-1.1, CT-1.2 e CT-4.1.

Os espectros de raios X obtidos em várias regiões das amostras, exemplificados pelas amostras CT-75.2 e CT-2.1 das Figuras 20 e 21, indicam a homogeneidade da fase formada, uma vez que os elementos identificados foram os mesmos, e não existem diferenças significativas nas intensidades dos picos referentes à cada elemento identificado.

A presença de potássio observada nos espectros das amostras obtidas, exceto para as amostras CT-75.1, CT1.1, CT-2.1 e CT-3.2 (Tabelas 12 e 13) indica que o potássio pode estar substituindo o bário na estrutura cristalina. Esta hipótese pode ser considerada porque o pó foi calcinado na presença de cloreto de potássio, proveniente da reação de coprecipitação, que atuou como fundente durante a calcinação. No entanto, a amostra foi lavada após a calcinação e não foi observada nos difratogramas de raios X a presença de cloreto de potássio cristalino ou qualquer outra fase contendo potássio. Os espectros de raios X indicam ausência de cloro (cloreto de potássio em excesso foi eliminado). Portanto, a hipótese da substituição envolvendo potássio é muito provável.

A substituição de Ba^{2+} por K^+ no retículo da ferrita de bário é possível (vide Tabela 5) devido à similaridade de raios iônicos (Tabela 2) mas requer uma compensação de carga, provavelmente pela substituição de ferro(III) por titânio(IV) ou por cobalto(II) e titânio(IV). Segundo os dados da literatura, titânio(IV) substitui ferro(III) preferencialmente nos subretículos octaédricos $4f_2$ ^{12,42} localizados no bloco R (Figura 7),

próximo ao sítio do Ba^{2+} (onde deve ocorrer a substituição por K^+), estabilizando assim a estrutura cristalina. Uma fase de ferrita de bário contendo potássio e com proporções de cobalto e titânio maiores do que a esperada pode ter sido formada. As condições de temperatura em que as amostras foram obtidas ($950^{\circ}C$) aumentam também a probabilidade da entrada de potássio no retículo cristalino. Outro fator que pode ser levado em consideração para confirmar a presença de potássio na ferrita de bário é que na natureza a maioria dos minerais de potássio contém bário e vice-versa, como por exemplo os feldspatos alcalinos, $(K, Na)[AlSi_3O_8]$ e as hialofanas, $(K, Na, Ba)[(Al, Si)_4O_8]$ ⁶⁸, sendo raros os minerais em que só bário ou potássio estejam presentes.

Na maioria das amostras obtidas foi observada a presença de silício, que deve ser proveniente da dedeira de borracha na qual as amostras foram colocadas para fazer a prensagem isostática, embora estas dedeiras tenham sido exaustivamente lavadas com água desionizada em banho de ultra-som antes de serem utilizadas.

Foram obtidos também os mapeamentos de cobalto e titânio de todas as amostras. Nas Figuras 23, 25, 27, 29 e 31 estão as fotos de mapeamento de (a) titânio e (b) cobalto das amostras CT-25.1, CT-50.1, CT-1.1, CT-1.2 e CT-4.1. Como as linhas características de titânio ($K\alpha$ e $K\beta$) e as de bário ($L\alpha$, $L\beta$) são muito próximas (Tabelas 11 e 12) é difícil separá-las efetivamente para fazer o mapeamento de titânio. O mesmo problema ocorre na separação das linhas de cobalto ($K\alpha$) e de ferro ($K\beta$), que apresentam números atômicos próximos. No entanto, o espectro de raios X permite identificar a presença dos dois elementos e pode-se separar a área do pico correspondente à cada elemento. Os mapeamentos realizados na região central da pastilha, na mesma região em que foram obtidos os espectros de raios X indicaram que cobalto e titânio estão homogeneamente distribuídos na amostra

Tabela 11: Energias e linhas características dos elementos identificados por EDX, das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti obtidas pelo método 1.

Elemento	Linha	Energia/ keV (teórico) ⁶⁶	AMOSTRAS						
			CT-25.1	CT-50.1	CT-75.1	CT-1.1	CT-2.1	CT-3.1	CT-4.1
O	K α	0,525	x	x	x	x	x	x	x
Fe	L α	0,705	x	x	x	x	x	x	x
Co	L α	0,776	x	x	x	x	x	x	x
Si	K α	1,740	x	x		x	x		x
K	K α	3,313	x	x				x	x
Ba	L α	4,465	x	x	x	x	x	x	x
Ti	K α	4,510	x	x	x	x	x	x	x
Ba	L β	4,827	x	x	x	x	x	x	x
Ti	K β	4,931	x	x	x	x	x	x	x
Ba	L β_2	5,156	x	x	x	x	x	x	x
Ba	L γ	5,530	x	x	x	x	x	x	x
Fe	K α	6,403	x	x	x	x	x	x	x
Co	K α	6,929	x	x	x	x	x	x	x
Fe	K β	7,057	x	x	x	x	x	x	x
Co	K β	7,648		x	x	x	x	x	x

Tabela 12: Energias e linhas características dos elementos identificados por EDX, das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti obtidas pelo método 2.

Elemento	Linha	Energia/ keV (teórico) ⁶⁶	AMOSTRAS						
			CT-25.2	CT-50.2	CT-75.2	CT-1.2	CT-2.2	CT-3.2	CT-4.2
O	K α	0,525	x	x	x	x	x	x	x
Fe	L α	0,705	x	x	x	x	x	x	x
Co	L α	0,776	x	x	x	x	x	x	x
Si	K α	1,740	x	x	x	x	x		x
K	K α	3,313	x	x	x	x	x		x
Ba	L α	4,465	x	x	x	x	x	x	x
Ti	K α	4,510	x	x	x	x	x	x	x
Ba	L β	4,827	x	x	x	x	x	x	x
Ti	K β	4,931	x	x	x	x	x	x	x
Ba	L β_2	5,156	x	x	x	x	x	x	x
Ba	L γ	5,530	x	x	x	x	x	x	x
Fe	K α	6,403	x	x	x	x	x	x	x
Co	K α	6,929	x	x	x	x	x	x	x
Fe	K β	7,057	x	x	x	x	x	x	x
Co	K β	7,648					x		x

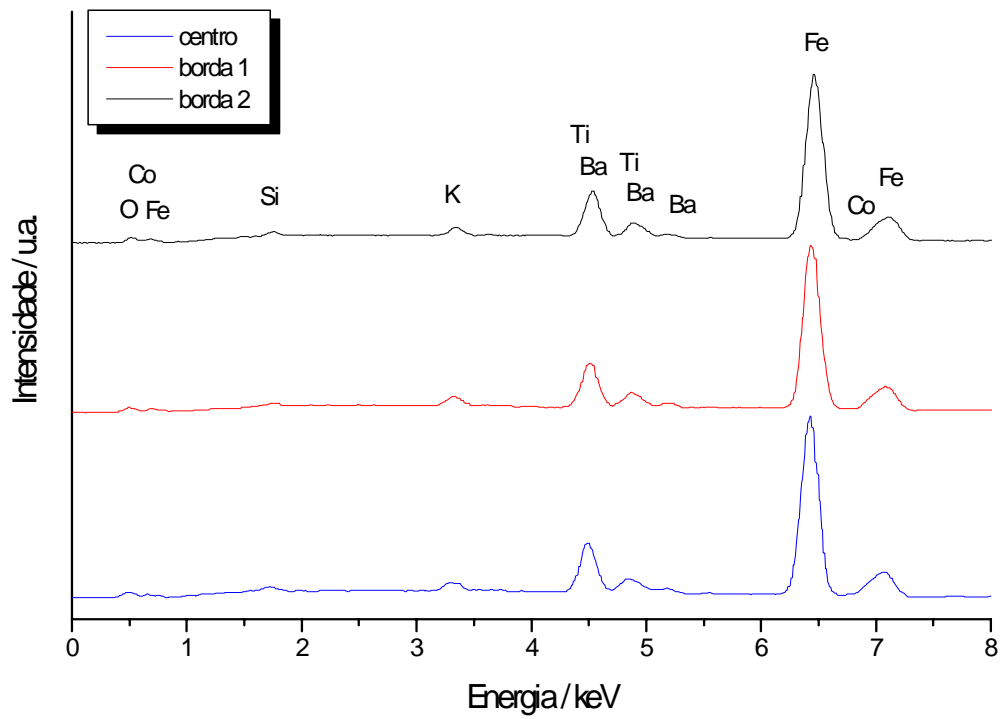


Figura 18: Espectros de raios X da amostra CT-75.2 obtidos em três regiões do disco.

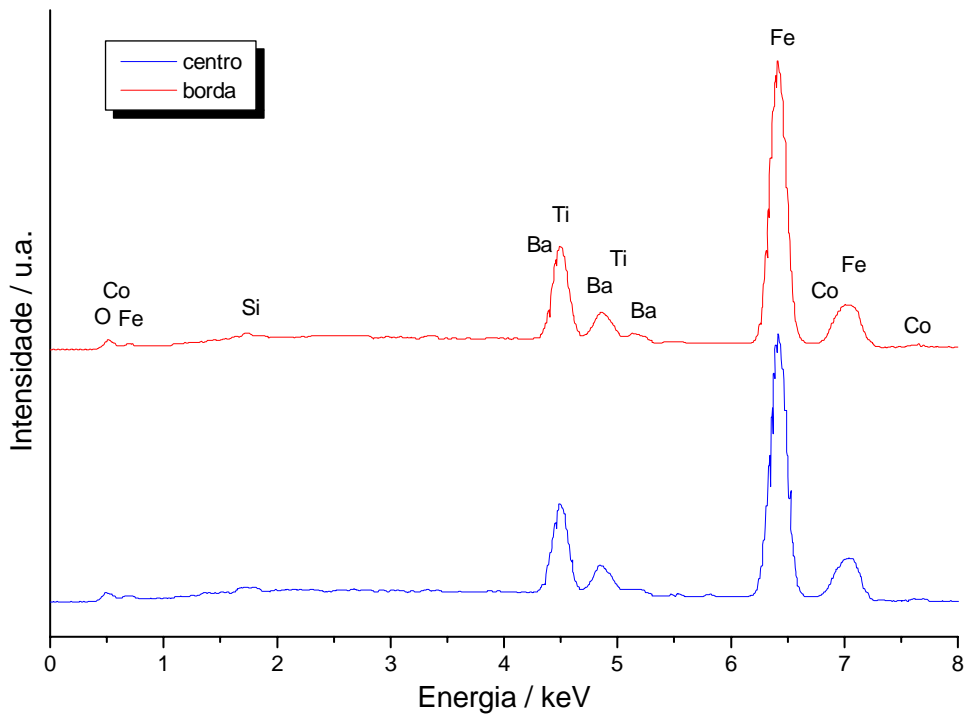


Figura 19: Espectros de raios X da amostra CT-2.1 obtidos em duas regiões do disco.

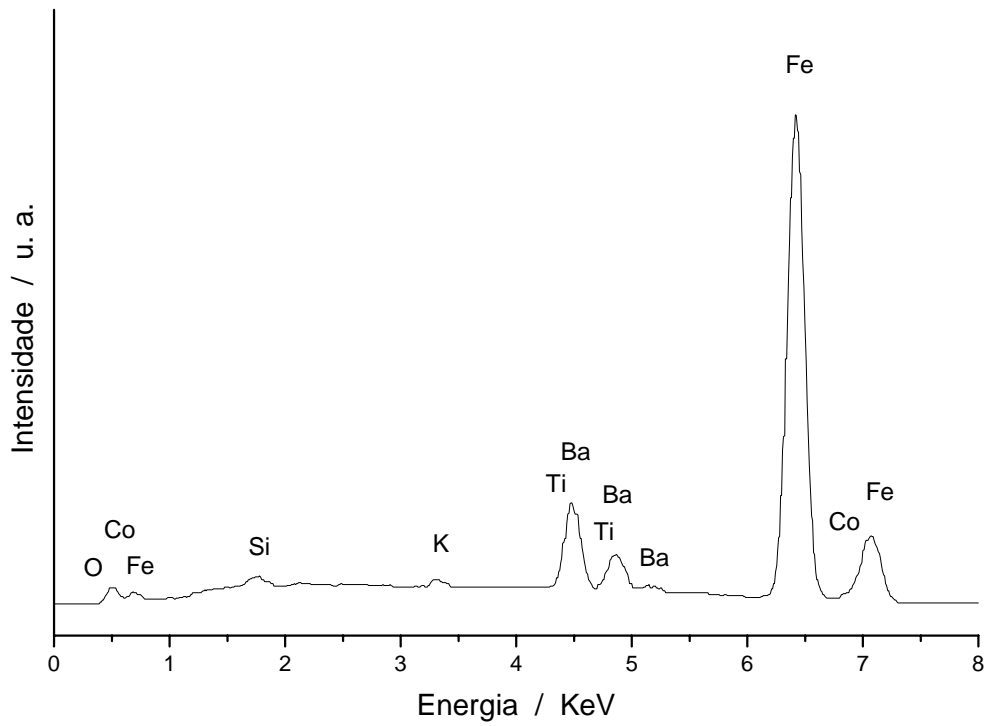
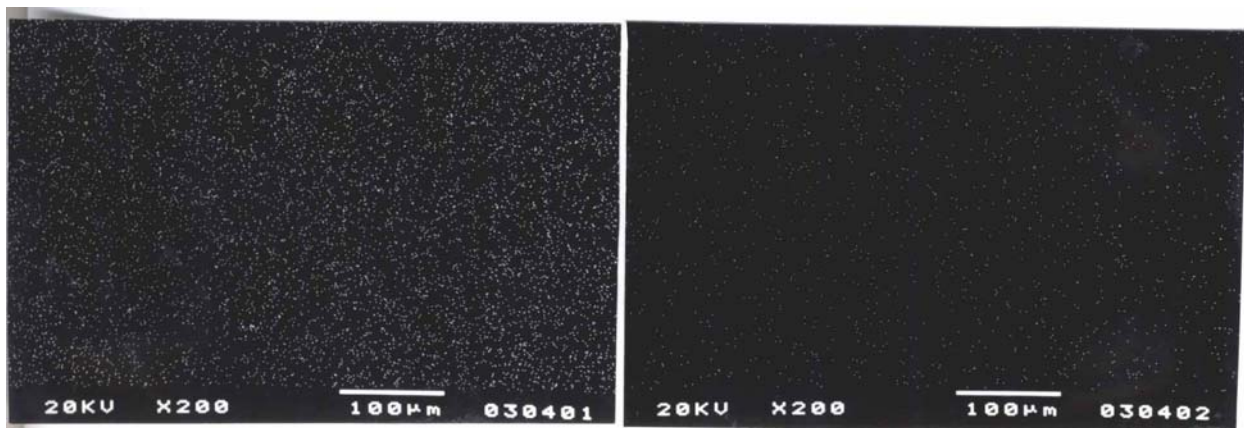


Figura 20: Espectro de raios X da amostra CT-25.1 obtido na região central do disco.



(a)

(b)

Figura 21: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Ti e (b) Co da amostra CT-25.1, obtidas por EDX na região central do disco.

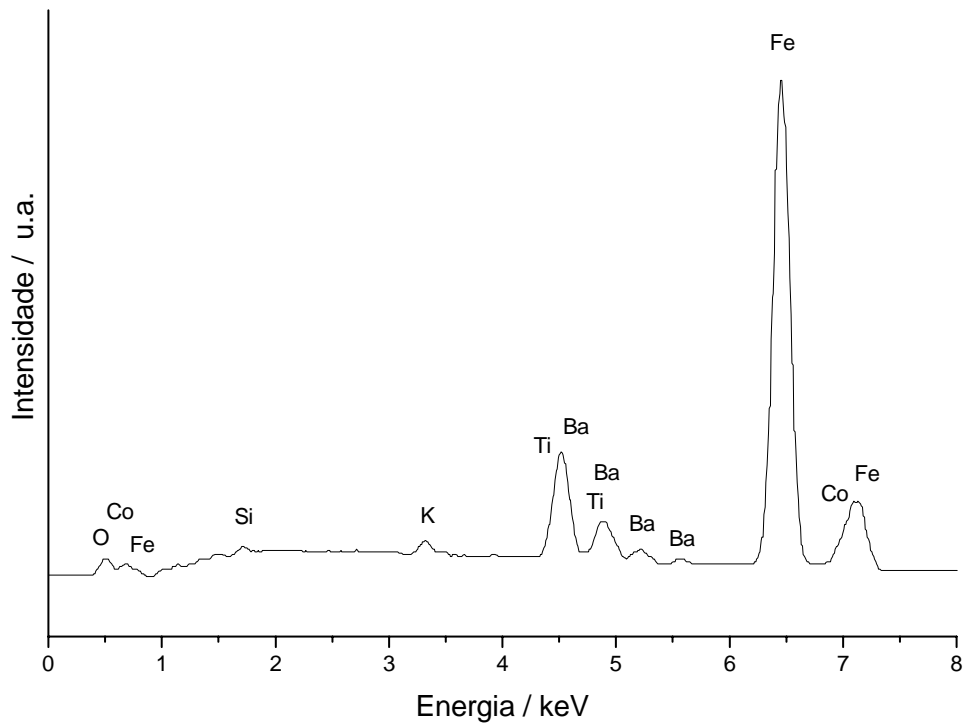
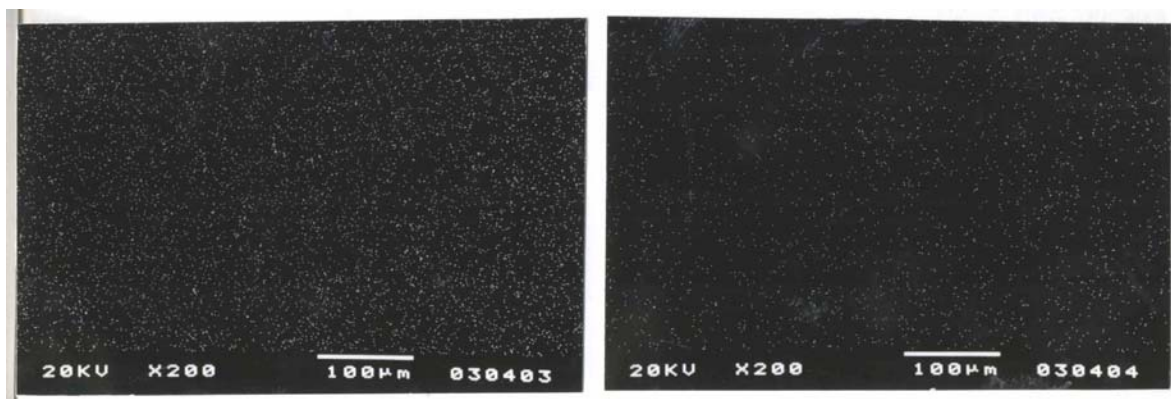


Figura 22: Espectro de raios X da amostra CT-50.1 obtido na região central do disco.



(a)

(b)

Figura 23: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Ti e (b) Co da amostra CT-50.1, obtidas por EDX na região central do disco.

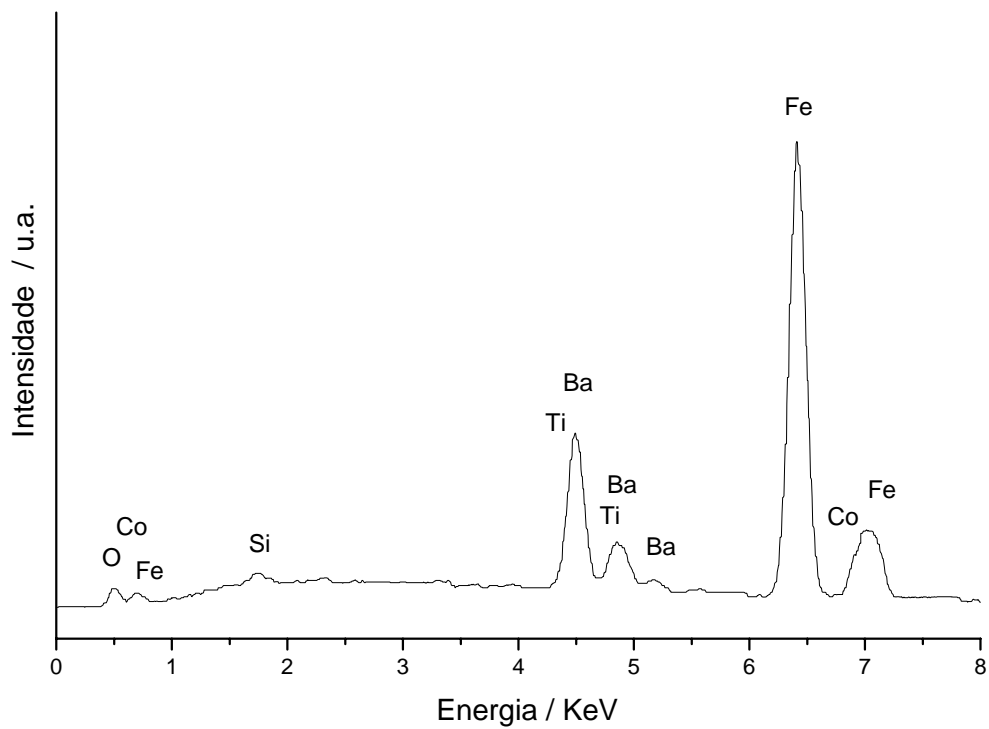
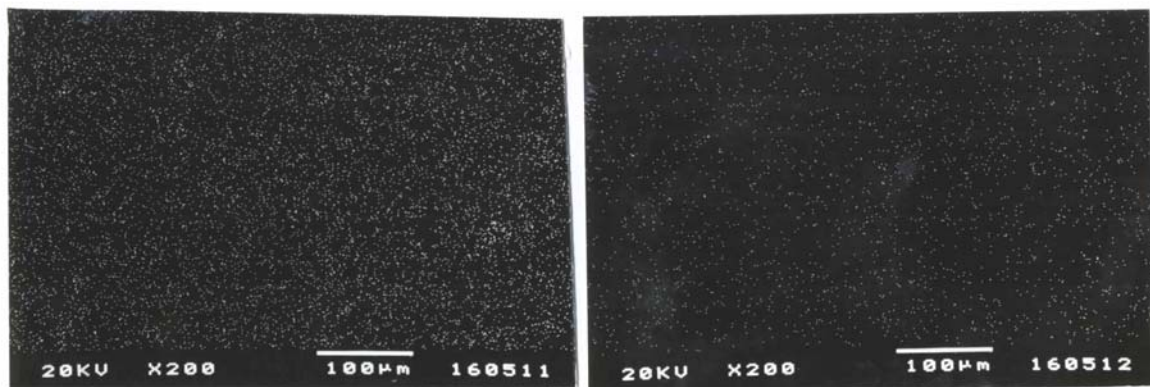


Figura 24: Espectro de raios X da amostra CT-1.1 obtido na região central do disco.



(a)

(b)

Figura 25: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Ti e (b) Co da amostra CT-1.1, obtidas por EDX na região central do disco.

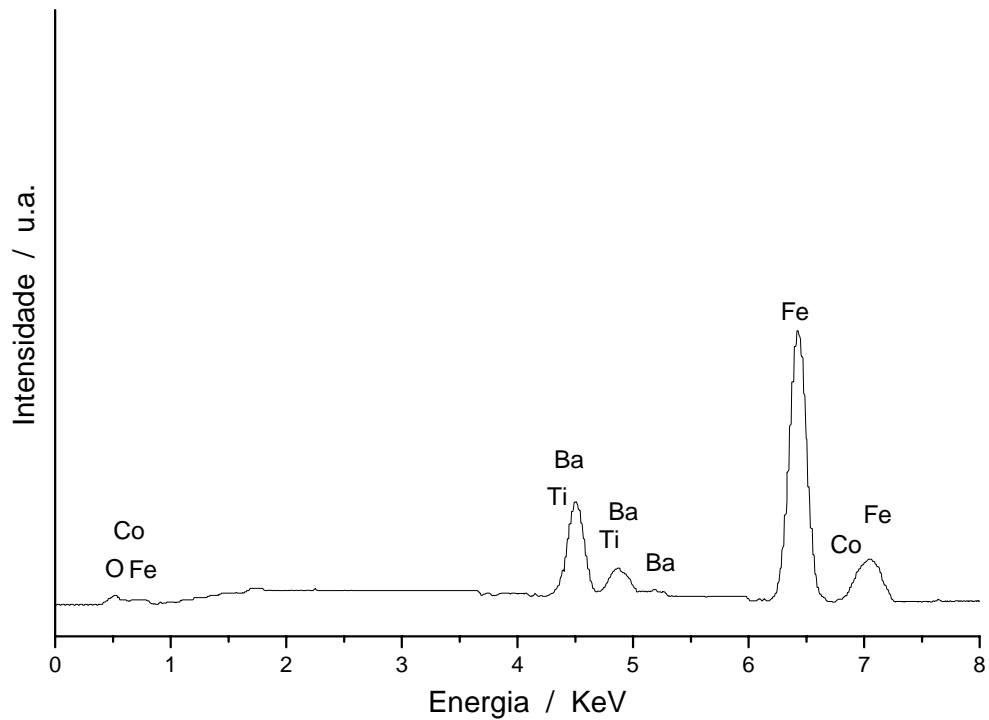
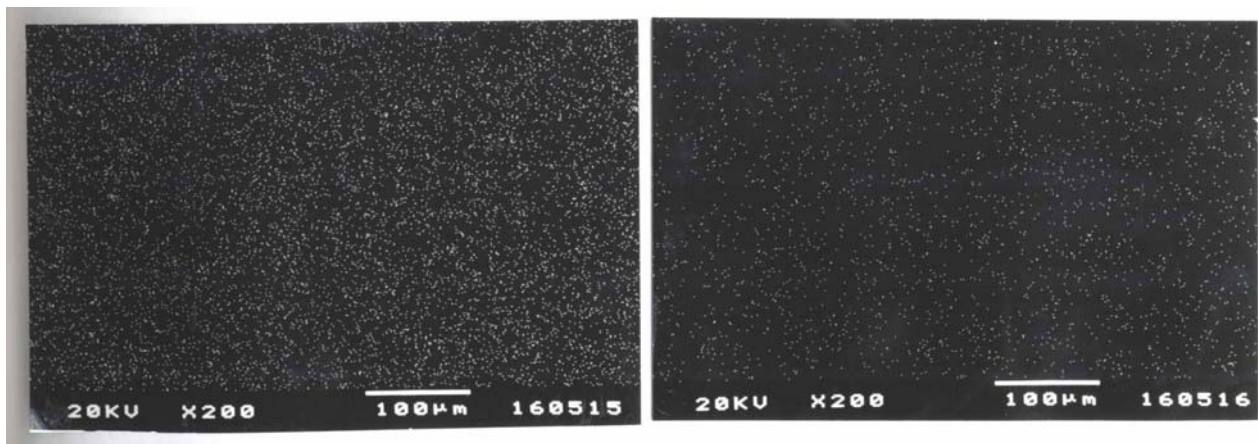


Figura 26: Espectro de raios X da amostra CT-1.2 obtido na região central do disco.



(a)

(b)

Figura 27: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Ti e (b) Co da amostra CT-1.2, obtidas por EDX na região central do disco

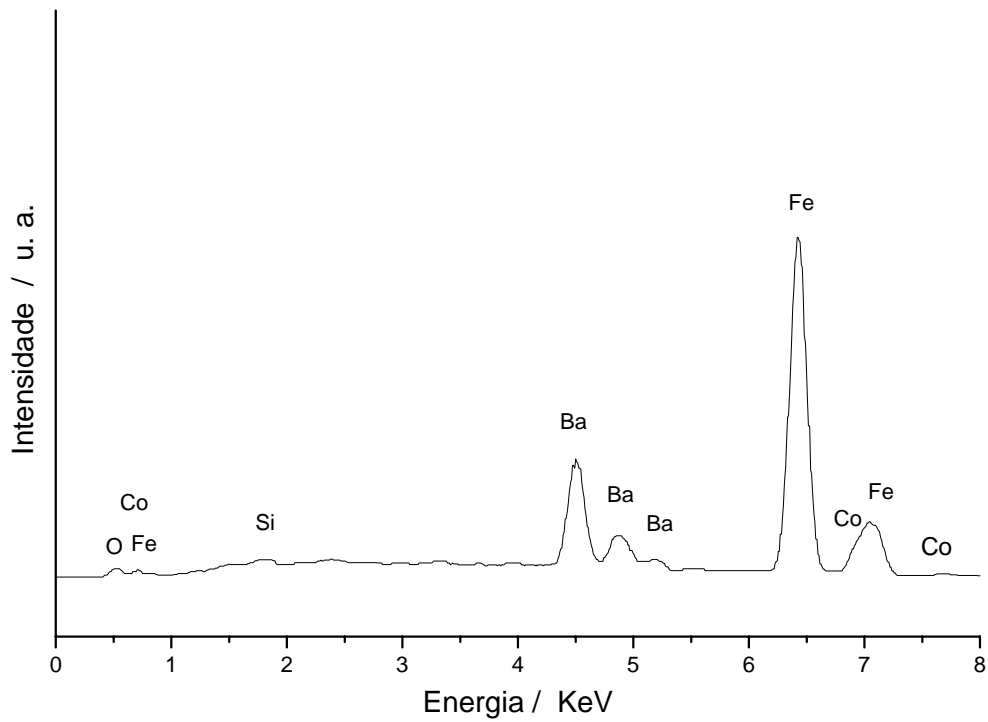
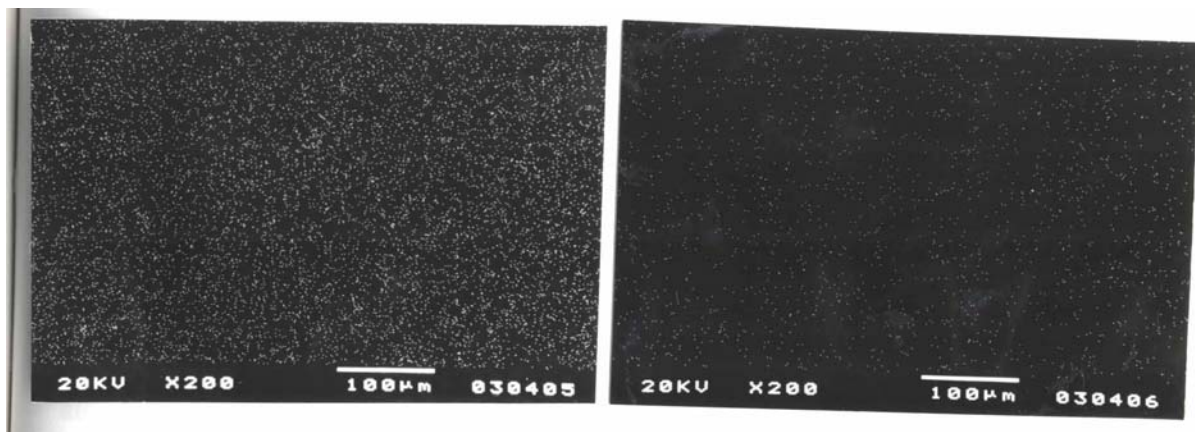


Figura 28: Espectro de raios X da amostra CT-4.1 obtido na região central do disco.



(a)

(b)

Figura 29: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Ti e (b) Co da amostra CT-4.1, obtidas por EDX na região central do disco.

Os resultados de análise química de ferro por colorimetria de complexação com 1,10-fenantrolina, indicados na Tabela 14, mostram que os valores obtidos de porcentagem de ferro para todas as amostras estão abaixo dos valores estequiométricos calculados para a ferrita de bário dopada admitindo-se a estequiometria $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($0,25 \leq x \leq 1,0$). Os resultados para cobalto obtidos por espectrofotometria de absorção atômica da Tabela 13 indicam que há excesso do elemento em relação ao valor teórico calculado para cada estequiometria. Estes resultados inferem as seguintes considerações:

(1) perda de ferro durante a calcinação - como cloreto de potássio estava presente nos pós calcinados, pode haver a formação de oxiclreto de ferro ou mesmo de cloreto férrico que podem ser eliminados em temperaturas acima de 850°C , após a fusão do cloreto de potássio.

(2) perda de ferro durante a lavagem - na lavagem da amostra após a calcinação observou-se a formação de uma fase de coloração marrom avermelhada não magnética que permanecia na água de lavagem mesmo após a centrifugação a 5000 rpm por 10 minutos, sendo portanto descartada a cada lavagem. Esta fase deve ser a hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que é a fase de óxido de ferro mais estável na temperatura em que as amostras foram calcinadas.

(3) íons interferentes - na análise de ferro por colorimetria de complexação com 1,10-fenantrolina a presença de alguns cátions em solução pode interferir no resultado. Por exemplo, cobalto (≥ 10 ppm) forma um complexo colorido com a 1,10-fenantrolina, consumindo o agente complexante, reduzindo assim a intensidade da cor devida ao ferro⁶⁵.

(4) preparo de amostra para análise química - para a análise de cobalto por absorção atômica a digestão das amostras foi feita com ácido clorídrico à quente, enquanto que a curva padrão foi obtida utilizando-se nitrato de cobalto. Um dos requisitos para esta

análise é que a curva padrão e as amostras contenham os mesmos íons em solução, no entanto, isto não foi possível uma vez que a ferrita de bário dopada obtida é pouco solúvel em ácido nítrico mesmo à quente.

Embora tenha-se trabalhado com excesso de bário em relação ao ferro, exceto para as amostras CT-41 e CT-4.2, a hematita pode ter se formado porque, como observou-se por EDX, a possível substituição de bário por potássio pode levar à perda de ferro. Como por difratometria de raios X não observamos, dentro dos limites de detecção da técnica, a formação de hematita, exceto para a amostra CT-2.1, pode-se deduzir que parte da hematita formada foi eliminada pela lavagem do coprecipitado após a calcinação. Deduz-se desta maneira que a substituição de bário por potássio leva à diminuição da porcentagem de ferro com o conseqüente aumento da porcentagem de cobalto e possivelmente de titânio também.

Tabela 13: Teores de ferro e de cobalto e razões molares Fe/Co das amostras de ferritas de bário $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, obtidos pelos resultados de análise química.

AMOSTRA	% Fe		% Co		Fe/Co	
	Experimental	Teórica	Experimental	Teórica	Experimental	Teórica
CT-25.1	53,8	57,8	2,30	1,33	24,7	46,0
CT-25.2	55,5	57,8	2,23	1,33	26,6	46,0
CT-50.1	51,6	55,4	4,24	2,66	13,0	22,0
CT-50.2	50,2	55,4	3,70	2,66	14,3	22,0
CT-75.1	49,5	52,9	3,37	3,99	15,4	14,0
CT-75.2	47,8	52,9	3,08	3,99	16,3	14,0
CT-1.1	46,2	50,5	6,61	5,32	7,9	10,0
CT-1.2	48,0	50,5	6,49	5,32	7,8	10,0
CT-2.1	49,1	50,5	6,68	5,32	7,7	10,0
CT-2.2	48,6	50,5	6,56	5,32	7,9	10,0
CT-3.1	48,0	50,5	6,43	5,32	8,0	10,0
CT-3.2	49,0	50,5	6,62	5,32	7,7	10,0
CT-4.1	50,0	50,5	6,70	5,32	7,9	10,0
CT-4.2	49,5	50,5	6,73	5,32	7,8	10,0

Os valores de área de superfície das amostras dopadas com Co-Ti variam de 2,5 a 49 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (Tabela 14). Observou-se que, de modo geral, a área de superfície tende a ser um pouco maior quando a solução contendo os sais precursores é adicionada à solução alcalina, exceção feita aos conjuntos de amostras CT-25.1/CT-25.2, e CT-3.1/CT-3.2. A área de superfície maior indica que as partículas obtidas pelo método 2 são menores ou apresentam-se menos aglomeradas, admitindo-se partículas não porosas. Este resultado permite inferir que o pó calcinado obtido pelo método 2 é mais reativo para fins de sinterização, tendo em vista que a energia livre de superfície é maior. No método 1 a reação de precipitação ⁶⁷ inicia-se em meio ácido ($\text{pH} \approx 2$) na solução dos sais precursores e progride até meio alcalino ($\text{pH} \approx 13$) quando a solução alcalina de hidróxido e carbonato de potássio é adicionada. Nestas condições o precipitado formado contém os precursores para a formação da ferrita após a calcinação. Enquanto que no método 2 não há variação significativa de pH porque a solução de sais precursores é adicionada à solução alcalina. Os resultados de área de superfície indicam que o precipitado referente ao método 1 densifica mais extensivamente que o precipitado do método 2, conforme observado também pela microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 14: Área de superfície das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti.

Amostras	Área de Superfície / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
CT-25.1	29,0
CT-25.2	14,2
CT-50.1	24,8
CT-50.2	47,7
CT-75.1	26,7
CT-75.2	40,3
CT-1.1	15,5
CT-1.2	22,4
CT-2.1	8,7
CT-2.2	11,6
CT-3.1	18,9
CT-3.2	2,5
CT-4.1	15,0
CT-4.2	19,6

As micrografias eletrônicas de varredura das ferritas de bário dopadas com Co-Ti das Figuras 30-43 mostram que, de um modo geral, as partículas apresentam-se na forma de aglomerados, os quais são constituídos de plaquetas hexagonais que encontram-se alinhadas perpendicularmente ao plano do suporte da amostra, provavelmente devido ao magnetismo das partículas que induz esta orientação preferencial. Estas plaquetas apresentam em média tamanho da ordem de 1,0 a 2,0 μm e espessura de 0,2 a 0,4 μm .

As amostras obtidas pelos dois métodos de preparação e aquecidas a 950°C por 3 horas não são sinterizadas. As micrografias eletrônicas de varredura destas amostras mostram ainda que o tamanho de partícula é pouco influenciado pelo método de preparação, embora pode-se observar que as partículas das amostras obtidas pelo método 2 tendem a formar aglomerados menos densos e com morfologia mais homogênea do que as obtidas pelo método 1. Estes resultados são compatíveis com os valores de área de superfície porque, embora a diferença entre os tamanhos das partículas não seja significativa, as amostras obtidas pelo método 1 (área de superfície menor), são constituídas de aglomerados mais compactos do que as obtidas pelo método 2.

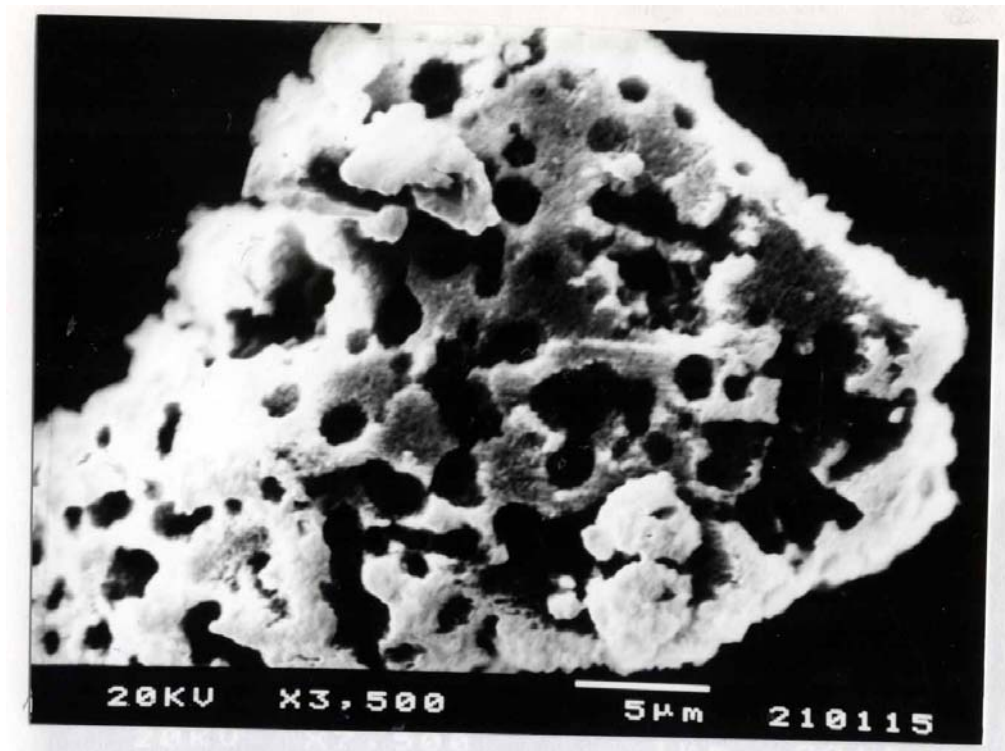


Figura 30: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-25.1 calcinada a 950°C.

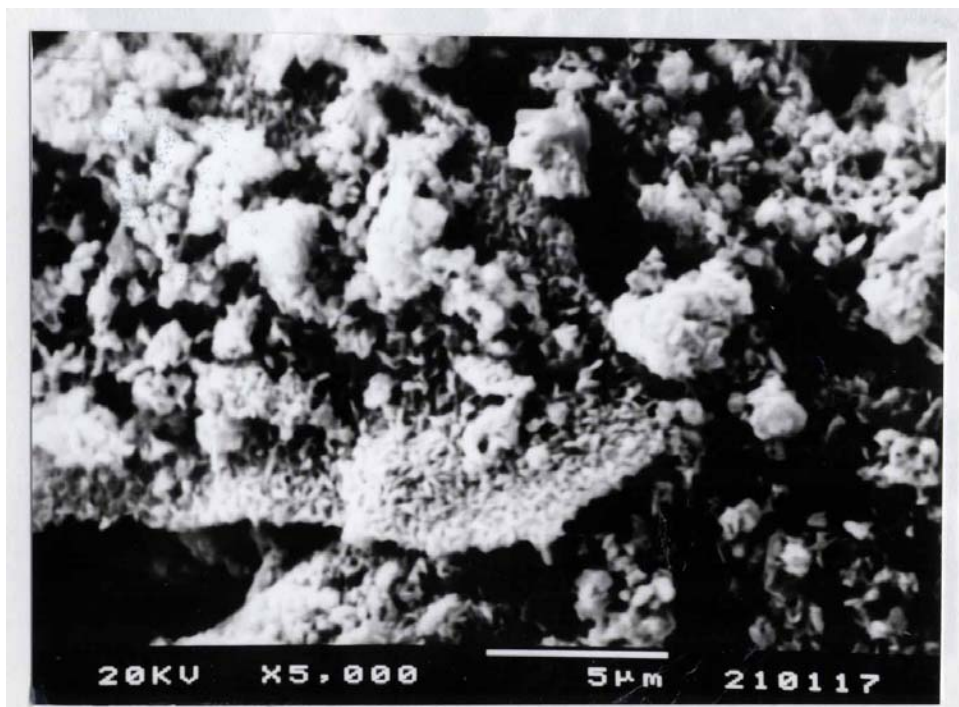


Figura 31: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-25.2 calcinada a 950°C.

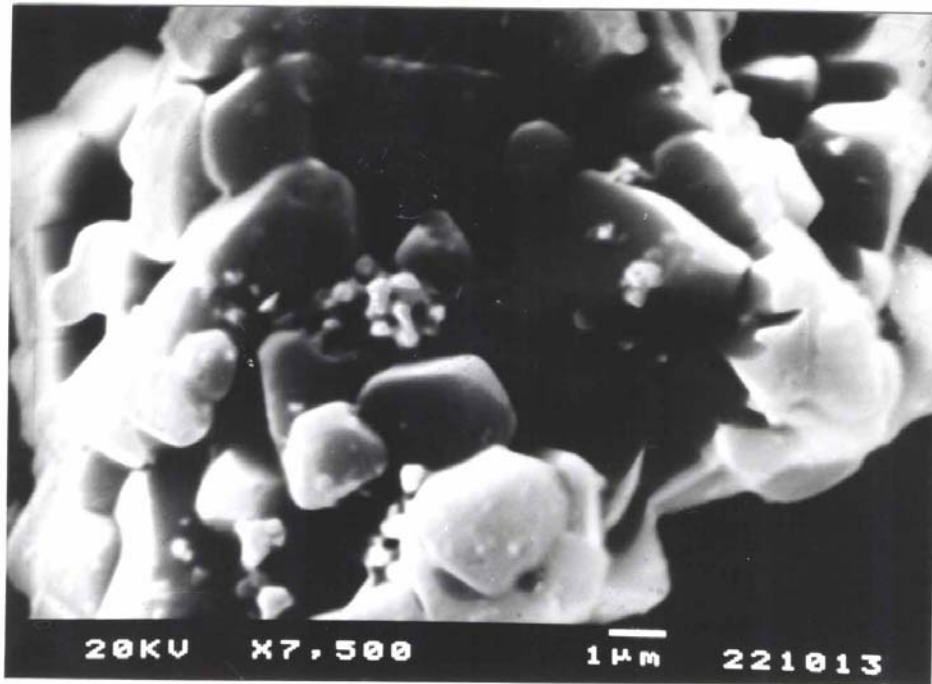


Figura 32: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-50.1 calcinada a 950°C.

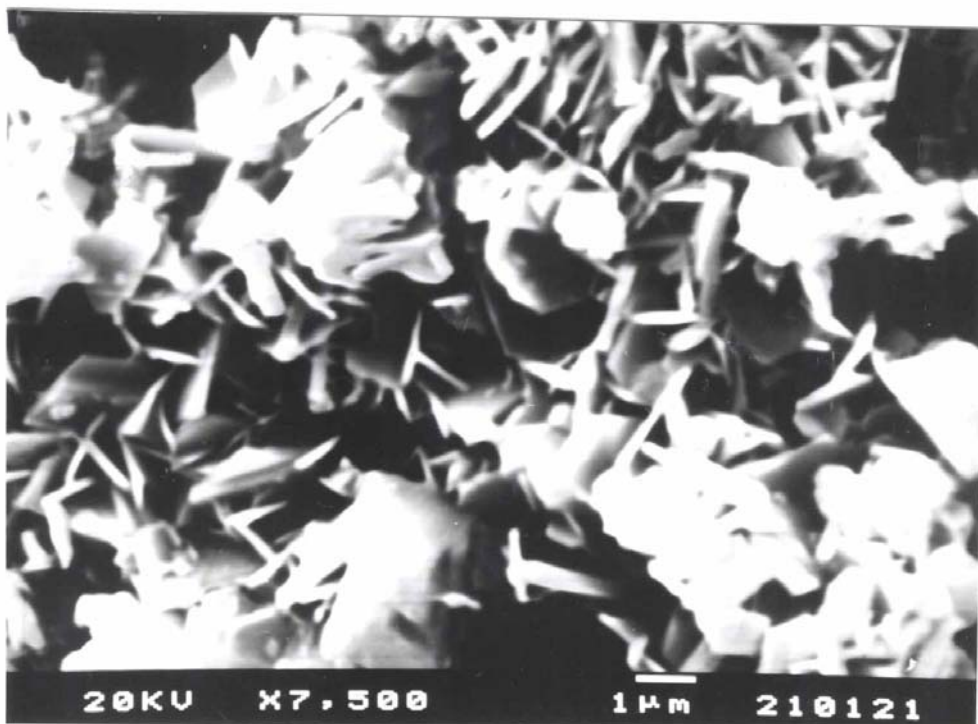


Figura 33: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-50.2 calcinada a 950°C.

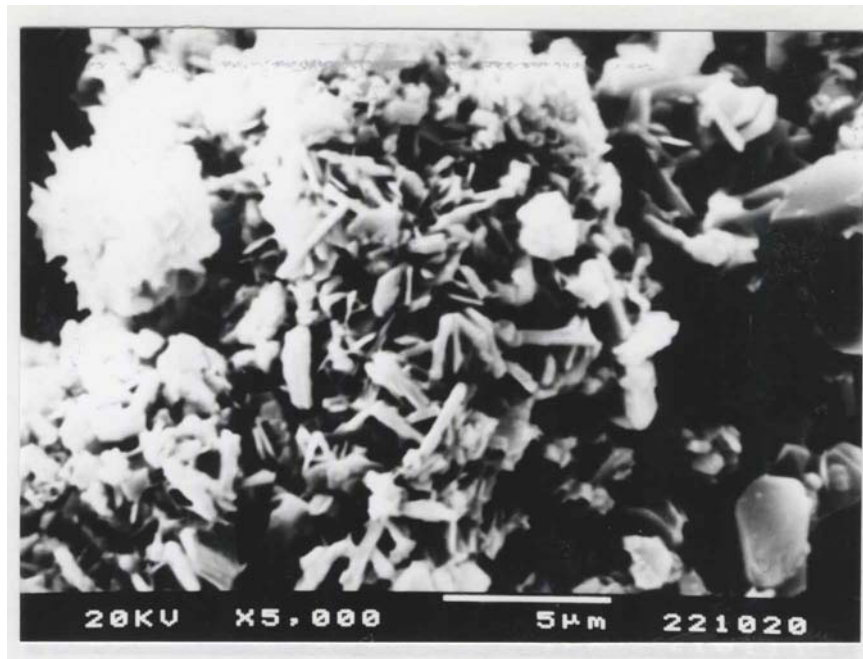


Figura 34: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-75.1 calcinada a 950°C.



Figura 35: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-75.2 calcinada a 950°C.

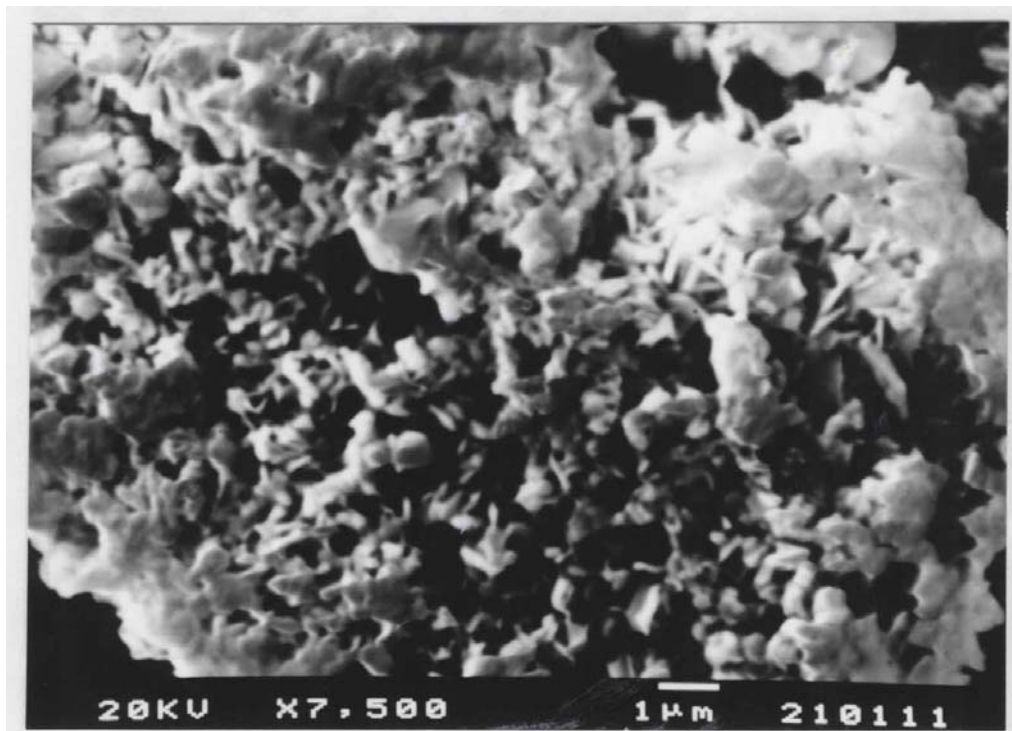


Figura 36: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-1.1 calcinada a 950°C.

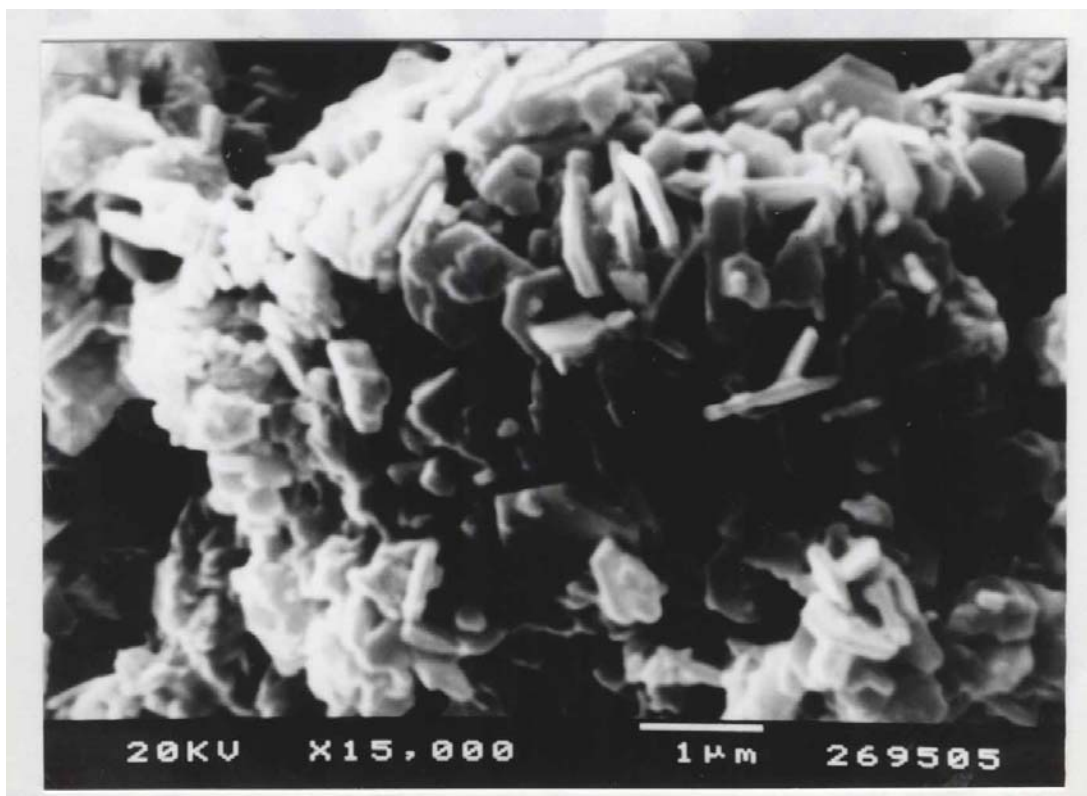


Figura 37: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-1.2 calcinada a 950°C.

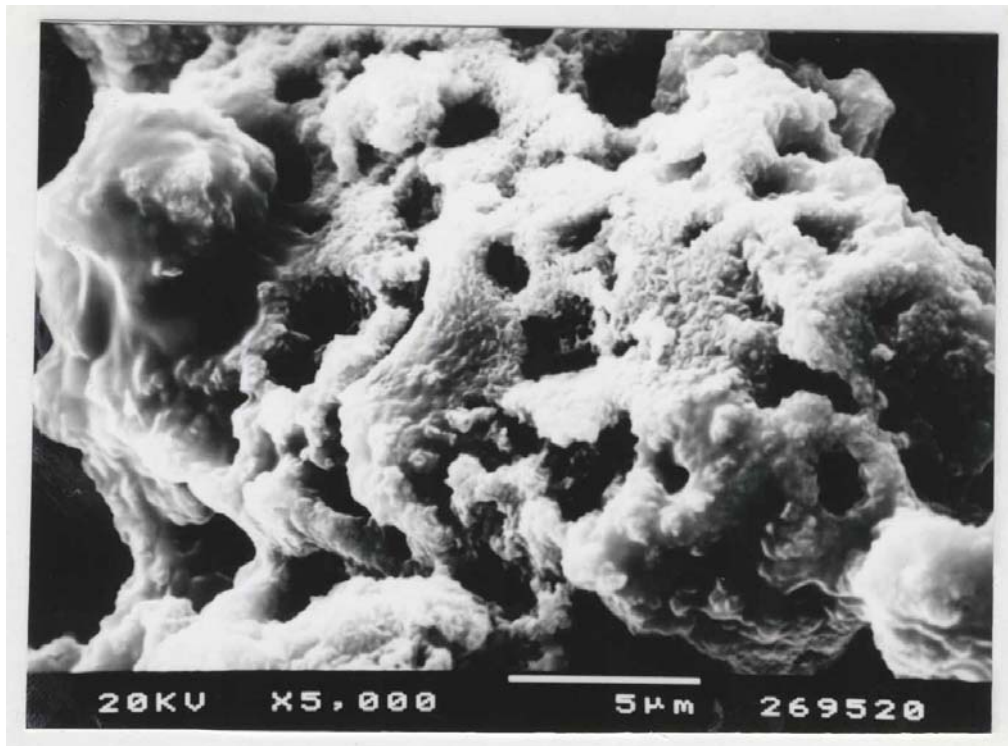


Figura 38: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-2.1 calcinada a 950°C.

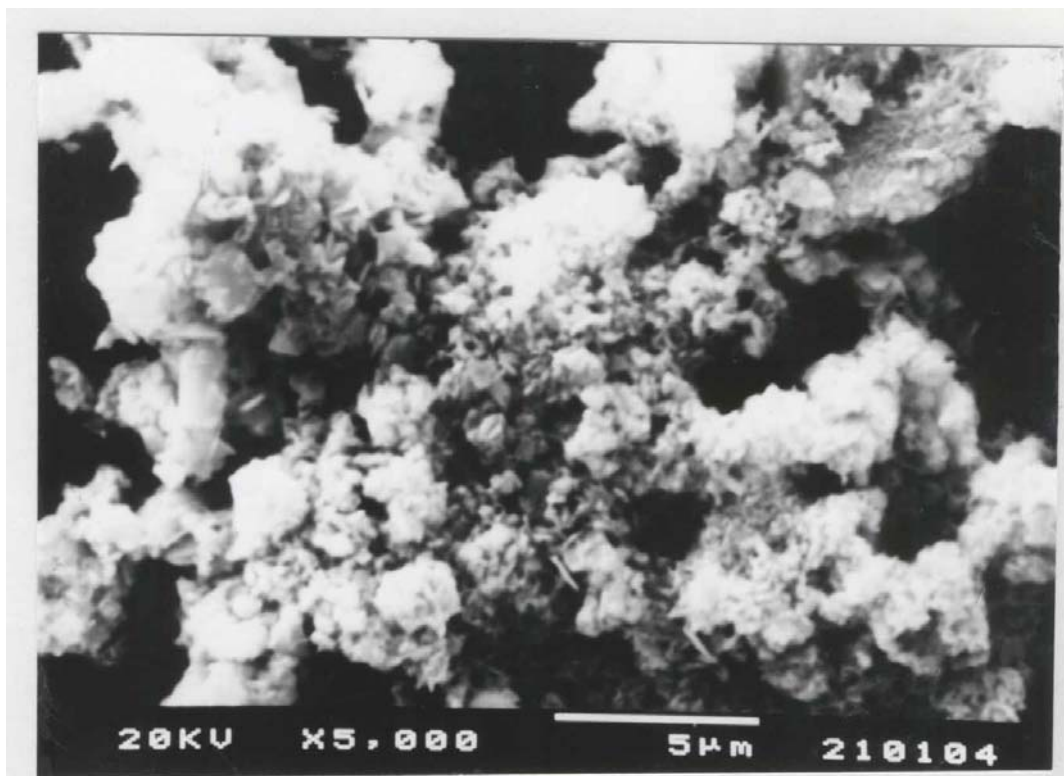


Figura 39: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-2.2 calcinada a 950°C.

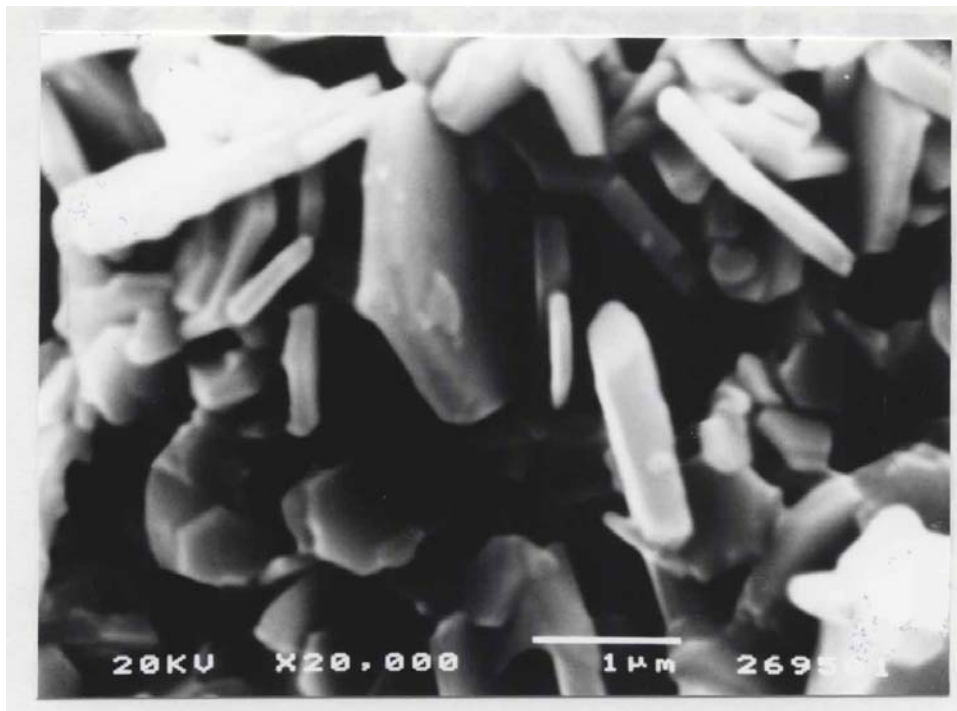


Figura 40: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-3.1 calcinada a 950°C.

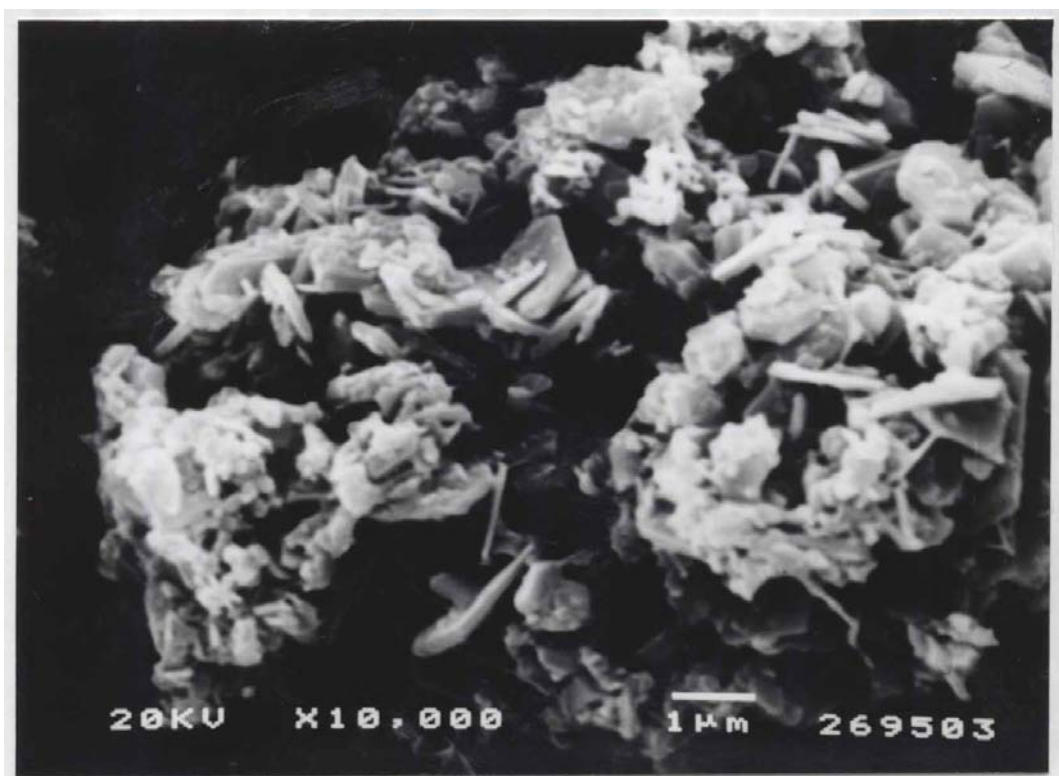


Figura 41: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-3.2 calcinada a 950°C.

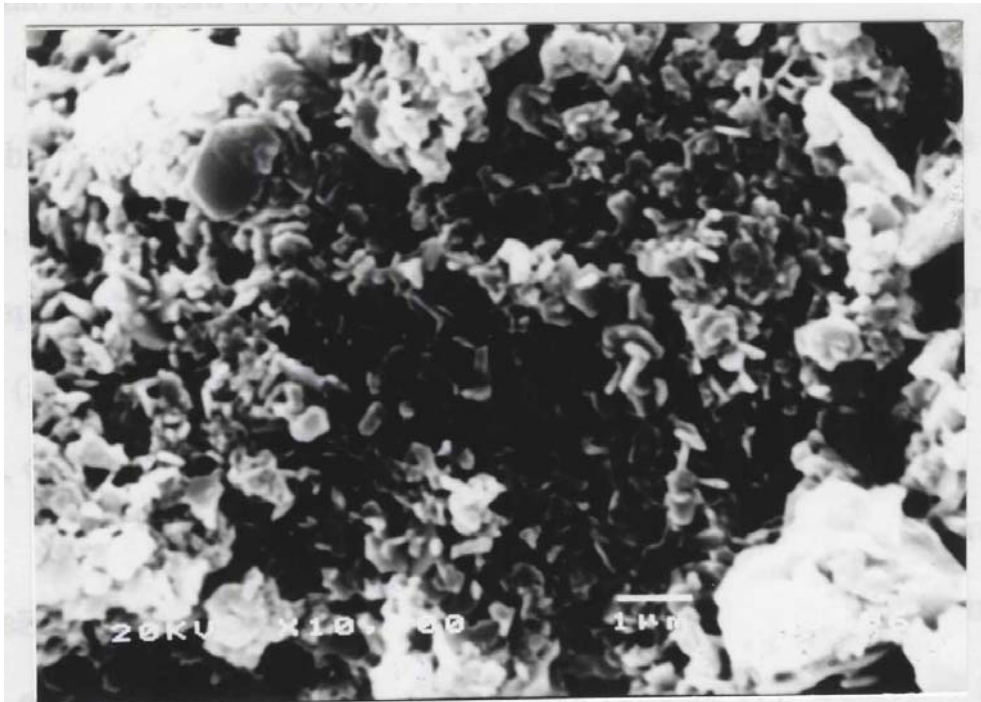


Figura 42: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-4.1 calcinada a 950°C.



Figura 43: Micrografia eletrônica de varredura da amostra CT-4.2 calcinada a 950°C.

As curvas de histerese das amostras dopadas com Co-Ti obtidas pelo método 1 estão nas Figura 44 (a)-(e). Os perfis das curvas de histerese mudam em função da variação da razão de substituição x do material magnético. Com a diminuição da razão de substituição observa-se que há um alargamento dos perfis das curvas com o conseqüente aumento dos valores de campo coercitivo e de remanência e que o campo magnético aplicado de 5,5 kOe não é suficiente para saturar as amostras com $x < 1$ (Figuras 44 (a)-(c)). Os valores de campo coercitivo, de remanência e de magnetização em 5,5 kOe, estão na Tabela 15.

Para as amostras CT-3.1 e CT-3.2 ($x = 1$) as curvas de histerese (Figuras 44 (d) e (e)) são características de uma ferrita mole com valores de campo coercitivo, remanência e magnetização de saturação baixos (Tabela 15). Conforme mencionado na introdução, a ferrita de bário é classificada como uma ferrita dura, no entanto com a substituição dos cátions altera-se a natureza magnética do material. A diminuição destes valores pode não ser devida apenas à substituição de cátions, mas também ao tamanho de partícula destas amostras. As curvas de histerese das amostras CT-3.1 e CT-3.2 são semelhantes, indicando que o modo de adição dos reagentes na coprecipitação não tem influência nas propriedades magnéticas da ferrita de bário dopada obtida, considerando este conjunto de amostras.

Pode-se constatar pela Tabela 15 que das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti, a amostra CT-50.1 é a que apresenta valor de campo coercitivo mais próximo da faixa requerida para uso em gravação magnética (80-160 kA.m⁻¹).

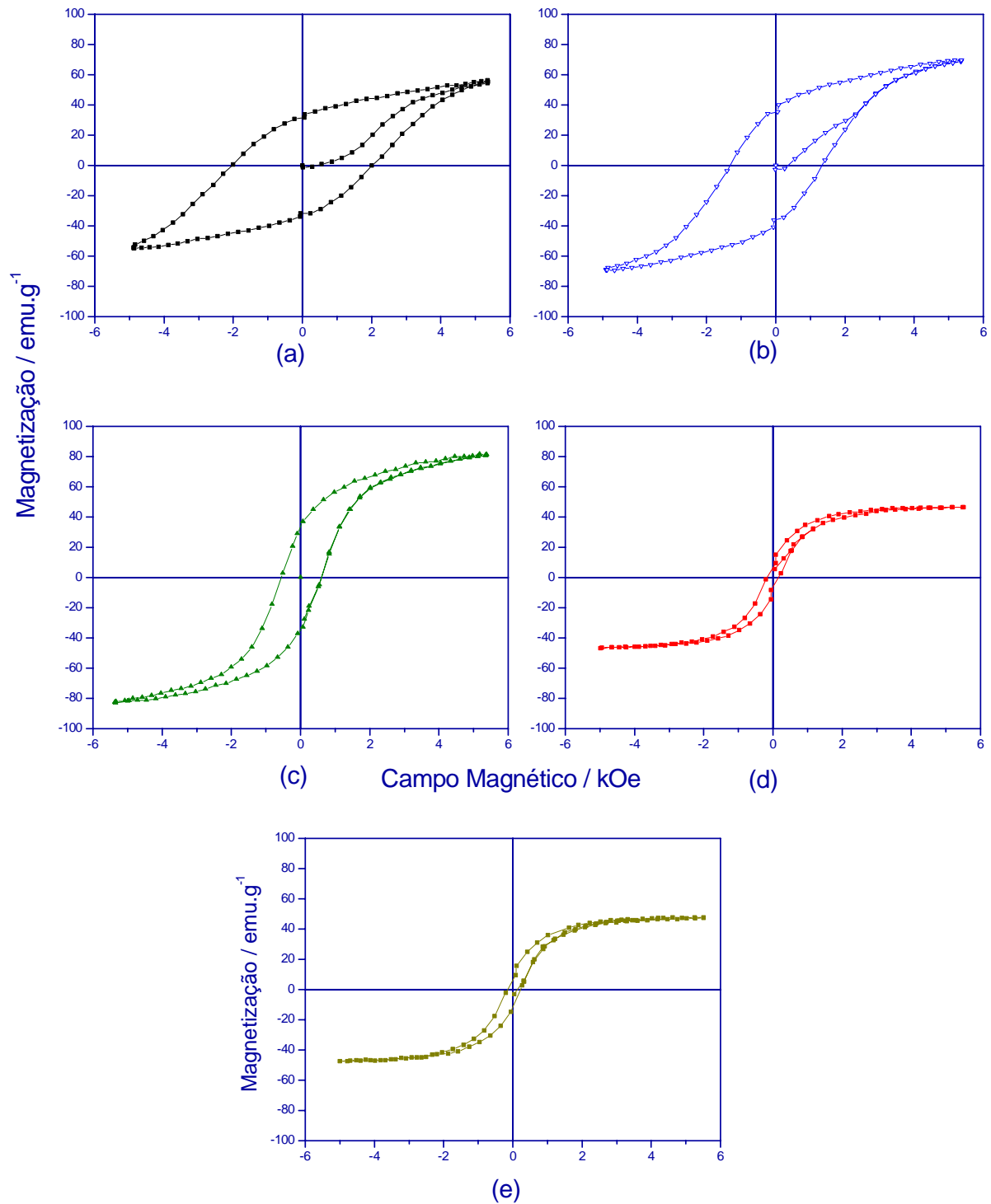


Figura 44: Curvas de histerese magnética das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti, calcinadas a 950°C: (a) CT-25.1, (b) CT-50.1, (c) CT-75.1, (d) CT-3.1 e (e) CT-3.2.

Tabela 15: Parâmetros magnéticos obtidos das curvas de histerese das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti.

Amostra	Hc		Mr / emu.g ⁻¹	M (5,5 kOe) / emu.g ⁻¹
	kOe	kA.m ⁻¹		
CT-25.1	2,03	161,5	33,1	56,2
CT-50.1	1,32	105,0	38,3	69,6
CT-75.1	0,56	44,6	34,7	81,5
CT-3.1	0,17	13,5	10,0	46,1
CT-3.2	0,17	13,5	10,0	46,2

A Figura 45 mostra a variação do campo coercitivo, da remanência e da magnetização (5,5 kOe) em função da razão de substituição x para as ferritas dopadas com Co-Ti. Pode-se observar que o campo coercitivo e a remanência diminuem com o aumento da razão de substituição. A introdução de um cátion diamagnético como o Ti^{4+} e de um cátion paramagnético como o Co^{2+} (que possui um momento magnético menor do que o do Fe^{3+}), no retículo cristalino da ferrita de bário, no lugar do Fe^{3+} , resulta num momento magnético menor, diminuindo portanto a magnetização e o campo coercitivo. Portanto, quanto maior o número de cátions que substituem o Fe^{3+} menor será o momento magnético resultante e conseqüentemente menores serão os valores de magnetização de saturação, de remanência e de força coercitiva da ferrita obtida. YANG e colaboradores⁹ estudaram a variação do campo coercitivo e da magnetização de saturação da ferrita de bário dopada com Co-Ti, obtida por cristalização vítrea, com a variação da estequiometria ($x = 0,3-0,9$) e também observaram uma diminuição significativa do campo coercitivo em função do aumento da composição x . Os valores de campo coercitivo obtido por YANG e colaboradores são maiores ($H_c = 1,5$ kOe para $x = 0,50$) do que os obtidos neste trabalho ($H_c = 1,3$ kOe). Isto é indicativo de que o método de coprecipitação pode resultar na maior diminuição do campo coercitivo para uma mesma razão de substituição ($x = 0,50$).

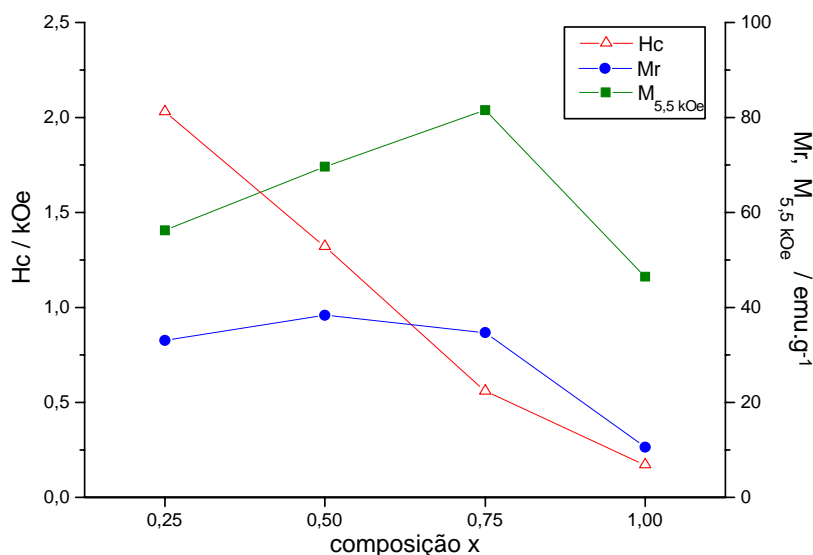


Figura 45: Variação da remanência, do campo coercitivo e da magnetização (5,5 kOe) com a composição x das amostras de ferrita de bário dopada com Co-Ti obtidas pelo método 1.

IV.2 - FERRITA DE BÁRIO DOPADA COM Co-Sn

Os difratogramas de raios X das ferritas de bário dopadas com Co-Sn obtidas estão nas Figuras 46-50 e são consistentes com o difratograma da ferrita de bário hexagonal. Observa-se também a presença de picos atribuídos à fase $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$. Esta fase foi obtida por CADÉE e IJDO⁶⁹ após a calcinação de uma mistura de BaCO_3 , SnO_2 e Fe_2O_3 a 1200°C ao ar. A formação de $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$ neste trabalho foi observada nas amostras com composições x maiores do que 0,25, obtidas pelo método 1, indicando que quanto maior a concentração de estanho maior é a probabilidade de formação desta fase. Pelo método 1 de preparação, há uma certa heterogeneidade de fases formadas devido à variação gradual de pH e de concentração durante a coprecipitação, levando à formação de várias espécies intermediárias¹³. A precipitação pela adição lenta da solução contendo os sais precursores à solução alcalina (pH ≈ 13) evita variações de composição do precipitado com a variação do pH, levando à formação de uma fase mais homogênea.

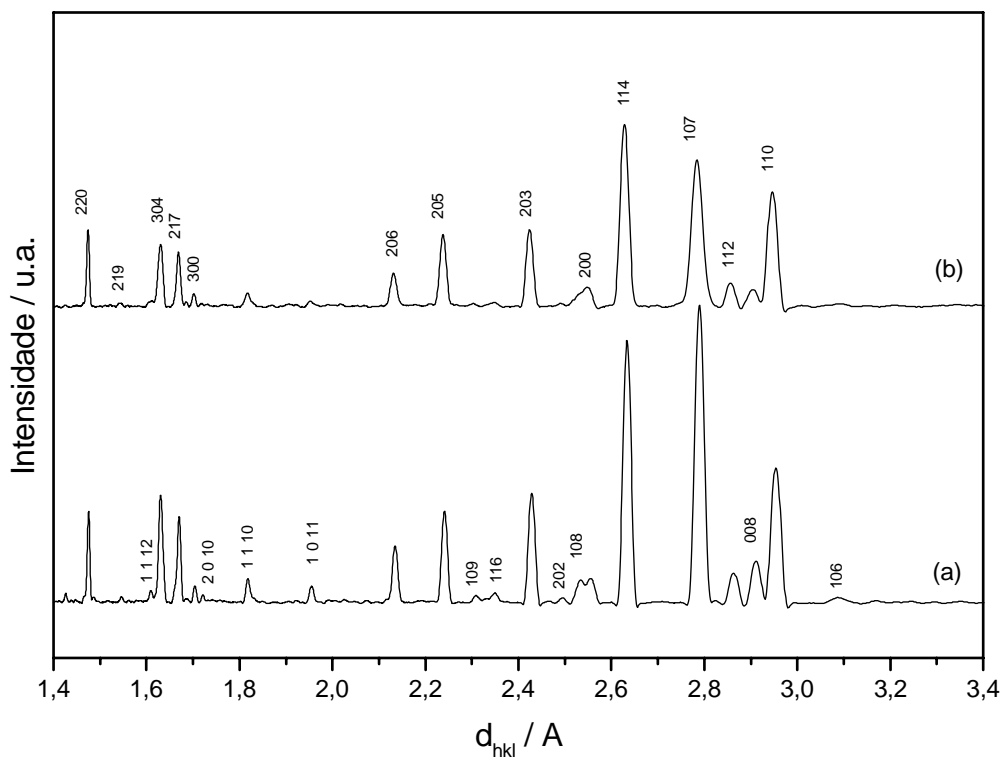


Figura 46: Difractogramas de raios X das amostras: (a) CS-25.1, (b) CS-25.2, calcinadas a 950°C.

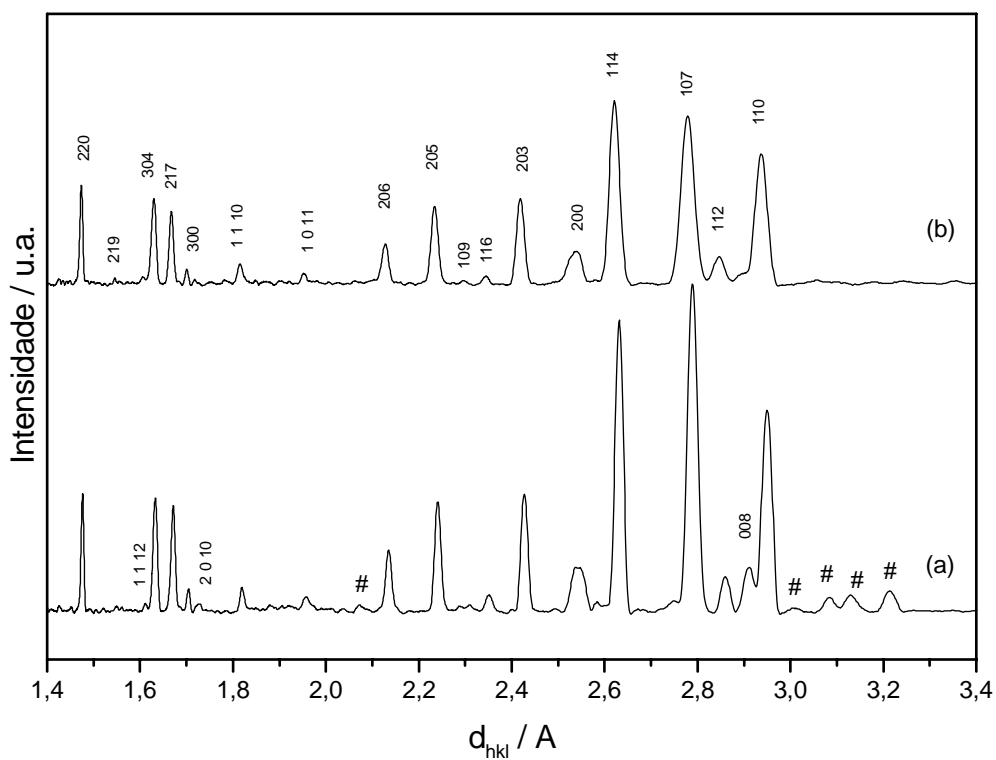


Figura 47: Difractogramas de raios X das amostras: (a) CS-50.1, (b) CS-50.2, calcinadas a 950°C. (# = Ba₃SnFe₁₀O₂₀)

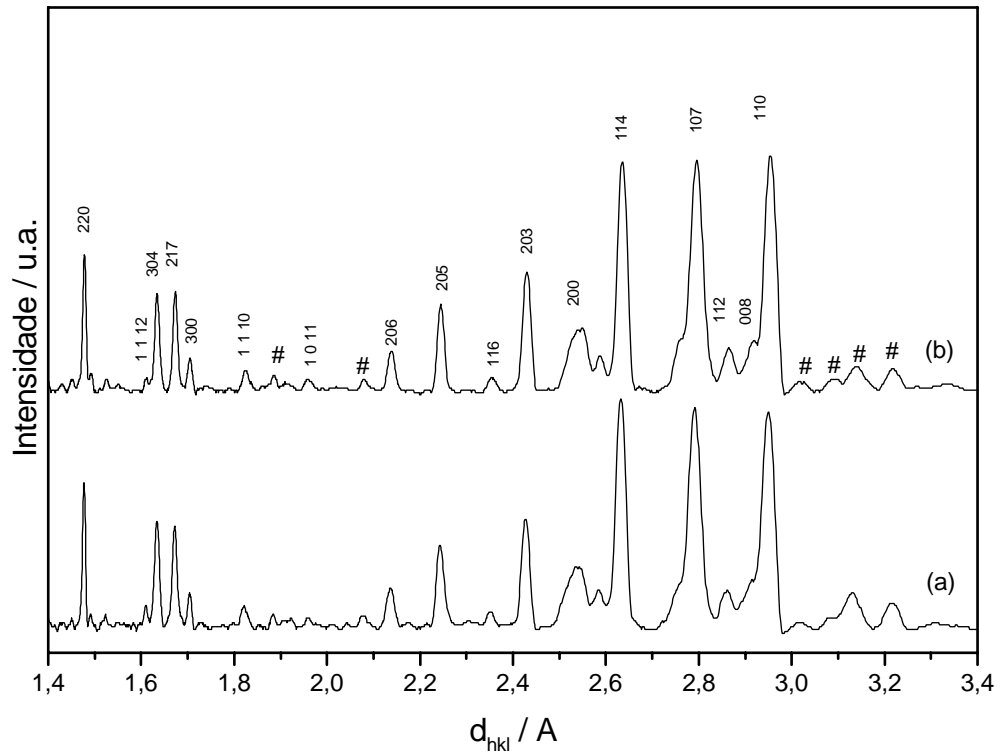


Figura 48: Difratogramas de raios X das amostras: (a) CS-75.1, (b) CS-75.2, calcinadas a 950°C . (# = $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$)

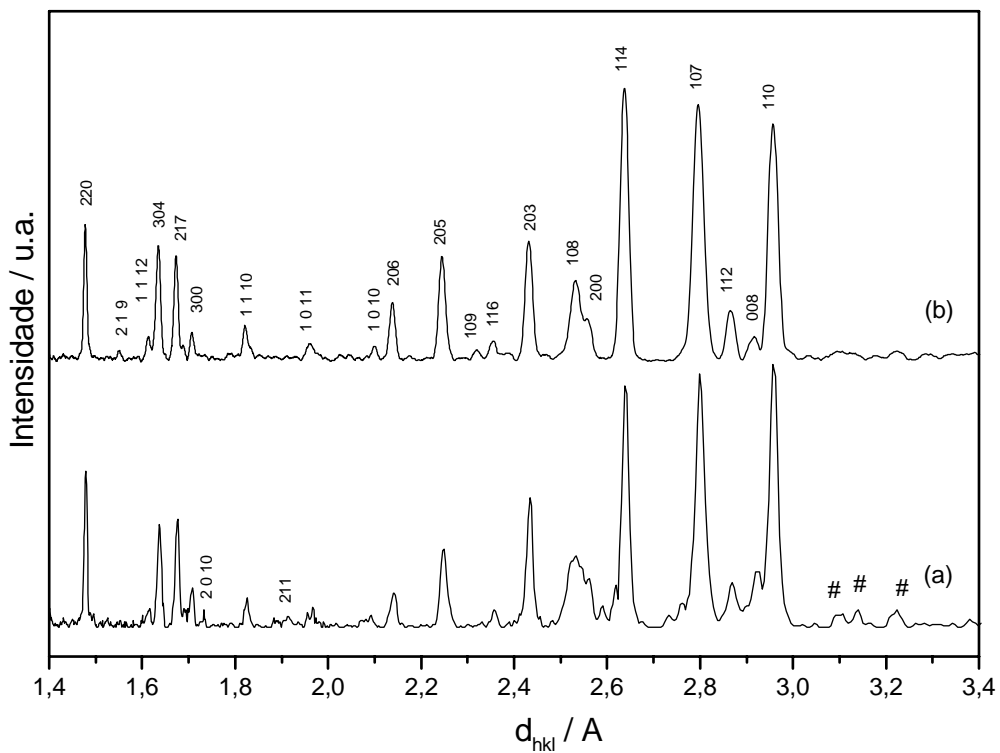


Figura 49: Difratogramas de raios X das amostras: (a) CS-1.1 e (b) CS-1.2 calcinadas a 950°C . (# = $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$)

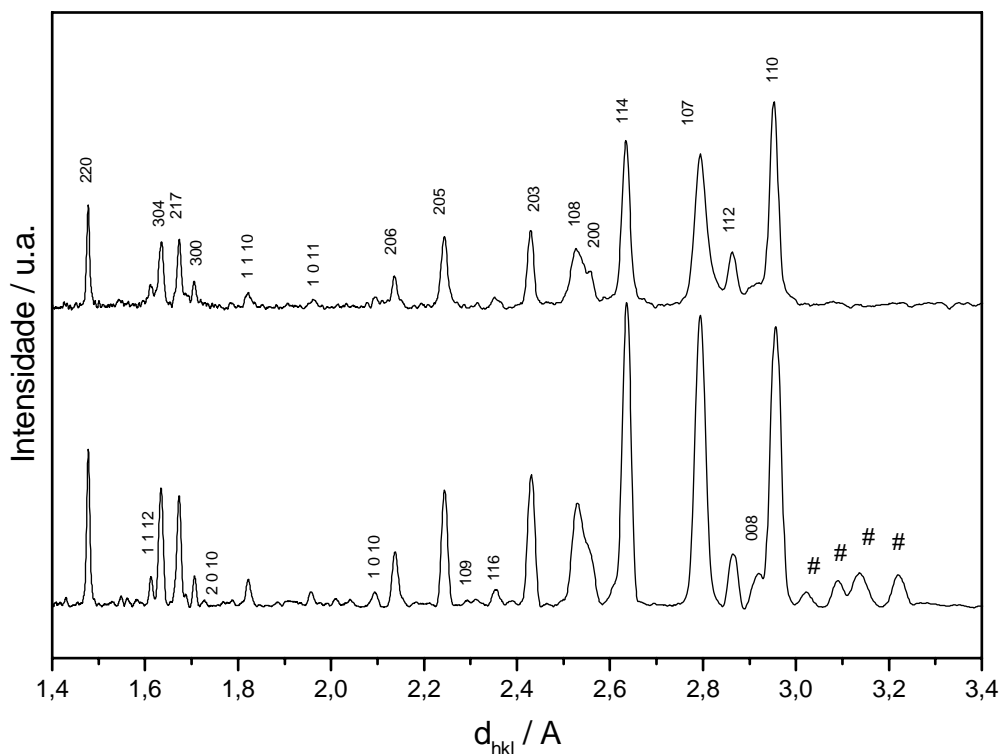


Figura 50: Difratomogramas de raios X das amostras: (a) CS-2.1 e (b) CS-2.2 calcinadas a 950°C . (# = $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$)

Os valores dos parâmetros de rede a e c e conseqüentemente o volume da célula unitária, calculados a partir dos difratogramas de raios X de cada amostra (Tabela 16), aumentam com o aumento da razão de substituição de Co e Sn, como pode-se observar nos gráficos de composição x versus a e c , das Figuras 51 e 52 para as amostras obtidas pelos métodos 1 e 2, respectivamente. As maiores variações em relação aos valores teóricos para a ferrita de bário não dopada (ficha 43-0002 - JCPDS) foram encontradas para as amostras dopadas com Co-Sn com $x = 1$ (Tabela 16). Observa-se também que a variação do parâmetro de rede a é pequena, enquanto que a variação do parâmetro c é mais sensível à substituição do cátion. O fato de que o par de cátions substituintes apresenta raios iônicos maiores do que o do Fe^{3+} (Tabela 2) pode levar ao aumento do parâmetro de rede c . Este fato também foi observado por YANG e colaboradores, que investigaram a variação dos parâmetros de rede a e c com o aumento da razão de substituição para as ferritas de bário dopadas com Co-Sn ($0,2 \leq x \leq 1,4$) obtida por coprecipitação.

Tabela 16: Parâmetros de rede a e c e volume da célula unitária calculados através dos difratogramas de raios X para as amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Sn. (O n° entre parênteses é o desvio padrão correspondente ao último algarismo significativo)

AMOSTRA	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
BaFe ₁₂ O ₁₉			
ficha 43-0002	5,8920()	23,1832(3)	697,99(1)
CS-25.1	5,8970(6)	23,249(8)	700,1(3)
CS-25.2	5,900(1)	23,26(1)	701,4(6)
CS-50.1	5,9036(8)	23,31(3)	704,6(9)
CS-50.2	5,903(2)	23,32(3)	703(1)
CS-75.1	5,908(1)	23,34(3)	705(1)
CS-75.2	5,912(1)	23,355(8)	706,9(4)
CS-1.1	5,908(1)	23,37(5)	706(1)
CS-1.2	5,908(1)	23,34(4)	705(1)
CS-2.1	5,912(2)	23,30(2)	705,2(7)
CS-2.2	5,909(1)	23,37(3)	707(1)

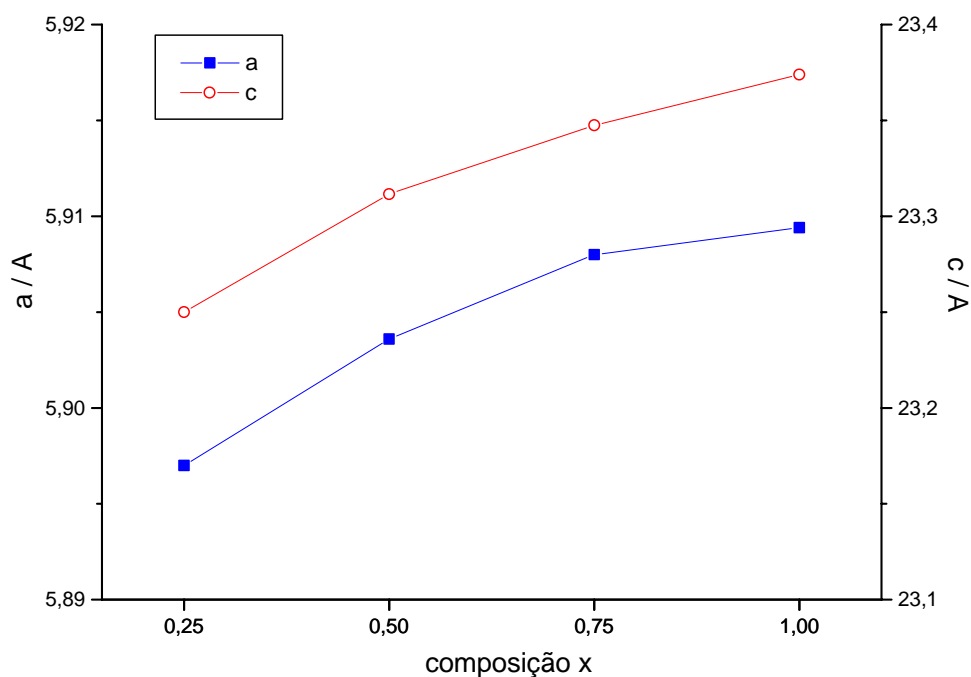


Figura 51: Variação dos parâmetros de rede a e c com a composição para as amostras CS-25.1, CS-50.1, CS-75.1 e CS-1.1, respectivamente.

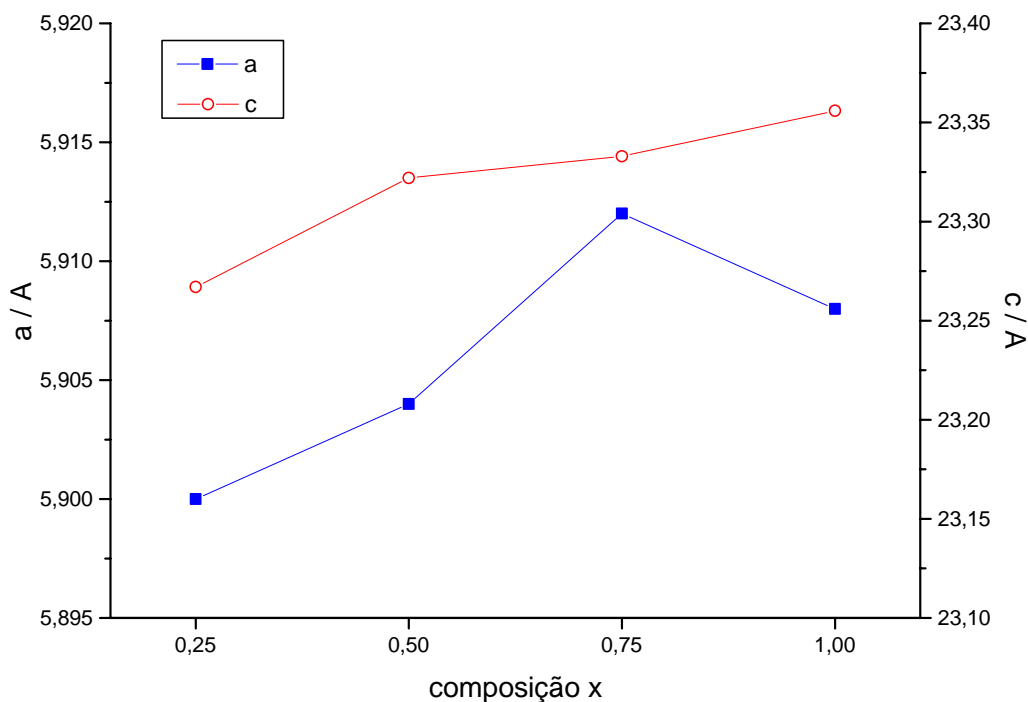


Figura 52: Variação dos parâmetros de rede a e c com a composição para as amostras CS-25.2, CS-50.2, CS-75.2 e CS-1.2, respectivamente.

Os espectros de raios X das amostras de ferrita de bário dopada com Co-Sn (Figuras 53, 55, 57, 58, 59, 61 e 63) confirmam a presença dos elementos constituintes da ferrita de bário dopada com Co-Ti: oxigênio, ferro, bário, cobalto e estanho. Embora as linhas características de estanho ($L\alpha$) e de potássio ($K\alpha$) sejam muito próximas (Tabelas 17 e 18) é possível identificar o potássio porque o pico referente à linha $L\alpha$ do estanho não é simétrico, isto é, verifica-se a formação de um ombro, com energia próxima à da linha $K\alpha$ do potássio, indicando que o mesmo não é devido apenas ao estanho. Verificou-se ainda pelos espectros de raios X a presença de silício algumas amostras, como também foi observada para as ferritas de bário dopadas com Co-Ti. Nas Tabelas 17 e 18 estão indicados os elementos identificados por EDX das amostras obtidas, bem como as linhas características e as energias em que aparecem.

As mesmas considerações com relação à presença de potássio e de silício, feitas para as amostras dopadas com Co-Ti podem ser consideradas no caso da dopagem com Co-Sn.

Tabela 17: Energias das linhas características dos elementos identificados por EDX das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Sn obtidas pelo método 1.

Elemento	Linha	Energia/ keV (teórico) ⁶⁶	AMOSTRAS				
			CS-25.1	CS-50.1	CS-75.1	CS-1.1	CS-2.1
O	K α	0,525	x	x	x	x	x
Fe	L α	0,705	x	x	x	x	x
Co	L α	0,776	x	x	x	x	x
Si	K α	1,740	x	x	x	x	
K	K α	3,313	x	x	x	x	x
Sn	L α	3,443	x	x	x	x	x
Sn	K α	3,662	x	x	x	x	x
Sn	L β	3,904				x	x
Ba	L α_1	4,465	x	x	x	x	x
Ba	L β_1	4,827	x	x	x	x	x
Ba	L β_2	5,156	x	x	x	x	x
Ba	L γ_1	5,530	x	x	x		x
Fe	K α	6,403	x	x	x	x	x
Co	K α	6,929	x	x	x	x	x
Fe	K β	7,057	x	x	x	x	x
Co	K β	7,648		x		x	x

Tabela 18: Energias das linhas características dos elementos identificados por EDX das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Sn obtidas pelo método 2.

Elemento	Linha	Energia/ keV (teórico) ⁶⁶	AMOSTRAS				
			CS-25.2	CS-50.2	CS-75.2	CS-1.2	CS-2.2
O	K α	0,525	x	x	x	x	x
Fe	L α	0,705	x	x	x	x	x
Co	L α	0,776	x	x	x	x	x
Si	K α	1,740	x	x	x	x	
K	K α	3,313	x	x	x	x	x
Sn	L α	3,443	x	x	x	x	x
Sn	K α	3,662	x	x	x	x	x
Ba	L α_1	4,465	x	x	x	x	x
Ba	L β_1	4,827	x	x	x	x	x
Ba	L β_2	5,156	x	x	x	x	x
Ba	L γ_1	5,530	x		x	x	x
Fe	K α	6,403	x	x	x	x	x
Co	K α	6,929	x	x	x	x	x
Fe	K β	7,057	x	x	x	x	x
Co	K β	7,648				x	x

Os espectros de raios X das amostras CS-25.2 e CS-50.2 das Figuras 57 e 58 realizados em mais do que um ponto da amostra mostram que a ferrita de bário dopada com Co-Sn obtida após aquecimento a 950°C por 3 horas é homogênea. Os mapeamentos de cobalto e de estanho realizados na região central do disco (Figuras 54, 56, 60, 62 e 64), mostra que a distribuição dos elementos constituintes da ferrita de bário dopada é homogênea. Isto indica que a ferrita obtida apresenta homogeneidade química.

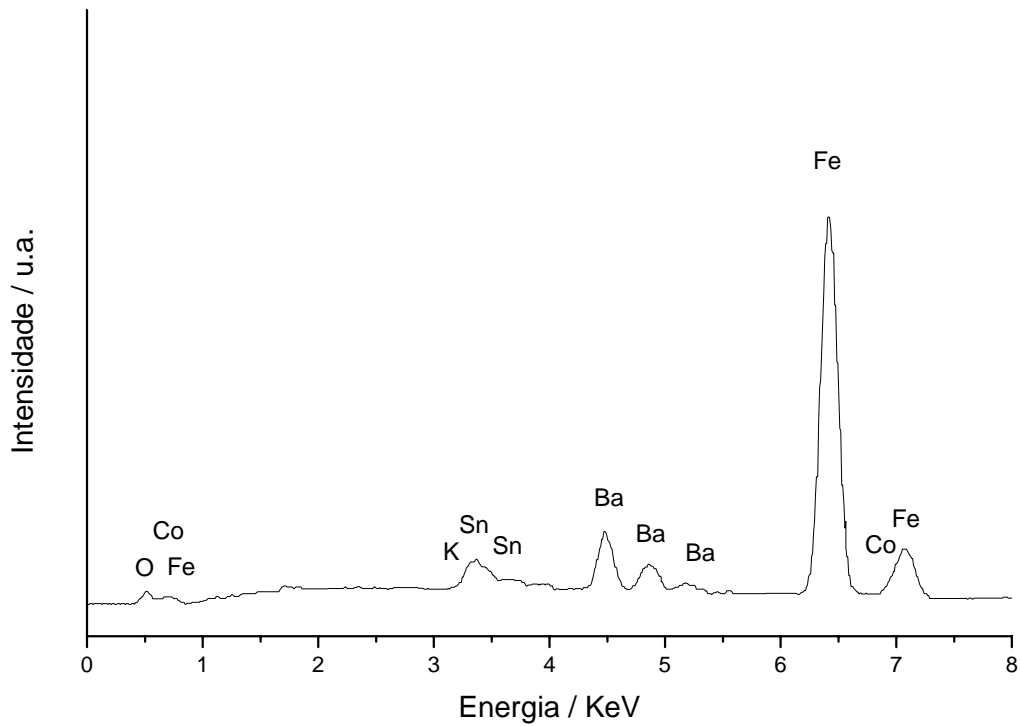


Figura 53: Espectro de raios X da amostra CS-25.1 obtido na região central do disco.

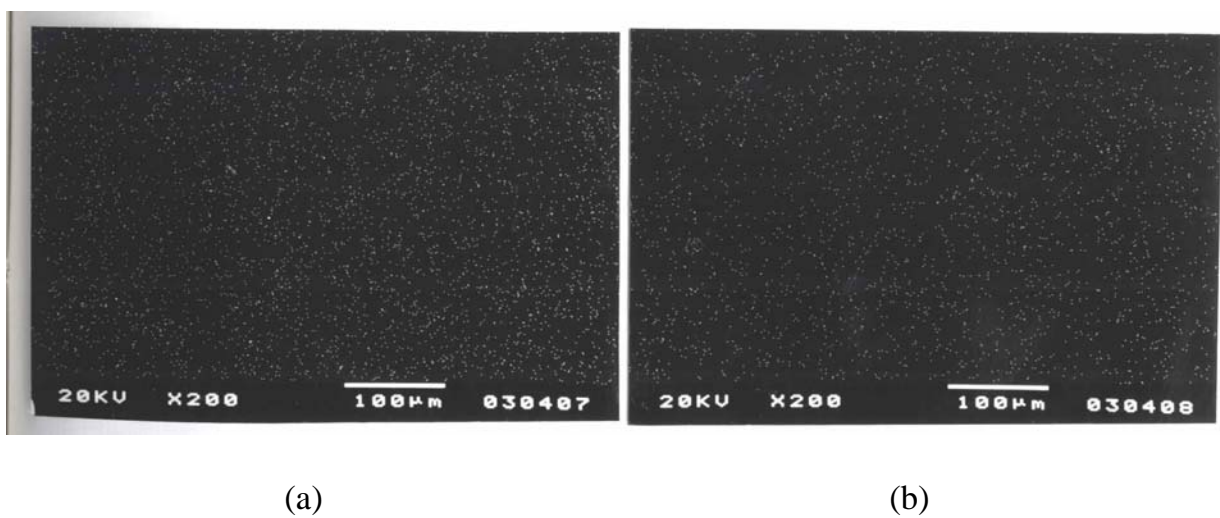


Figura 54: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Sn e (b) Co da amostra CS-25.1, obtidas por EDX na região central do disco.

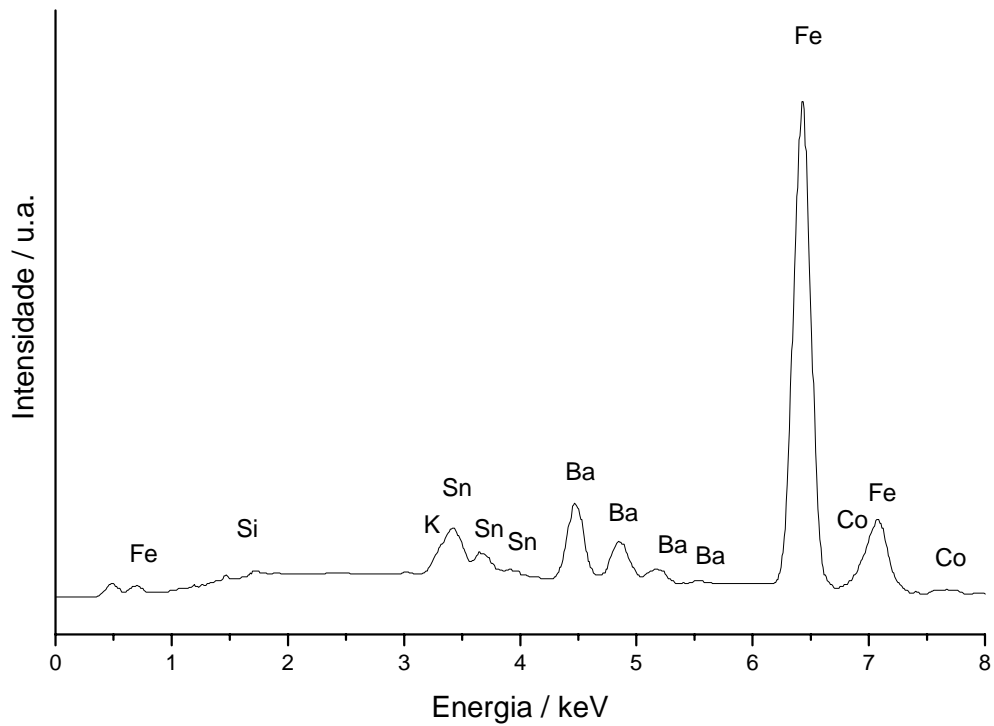
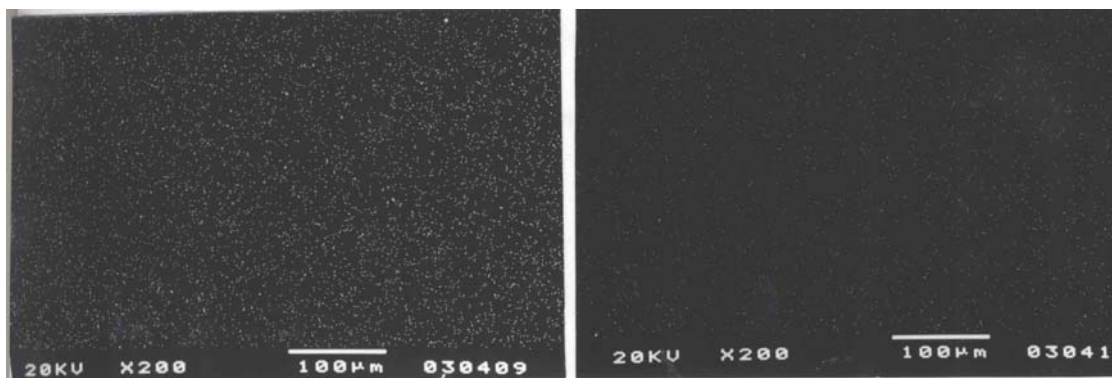


Figura 55: Espectro de EDX da amostra CS-50.1 obtido na região central do disco.



(a)

(b)

Figura 56: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Sn e (b) Co da amostra CS-50.1, obtidas por EDX na região central do disco.

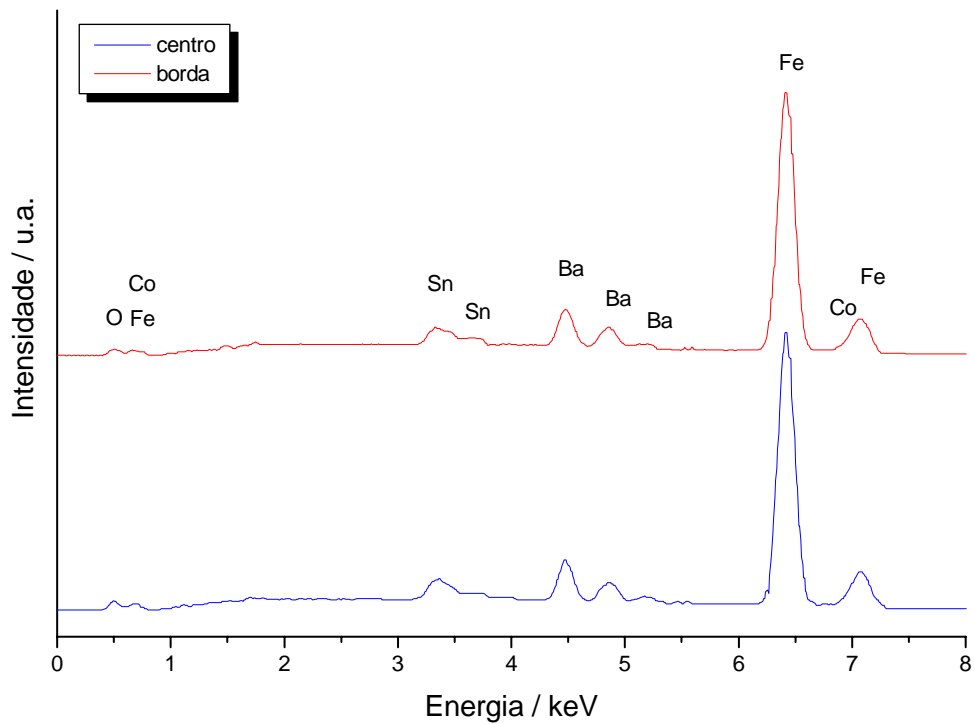


Figura 57: Espectros de raios X da amostra CS-25.2 obtidos em duas regiões do disco.

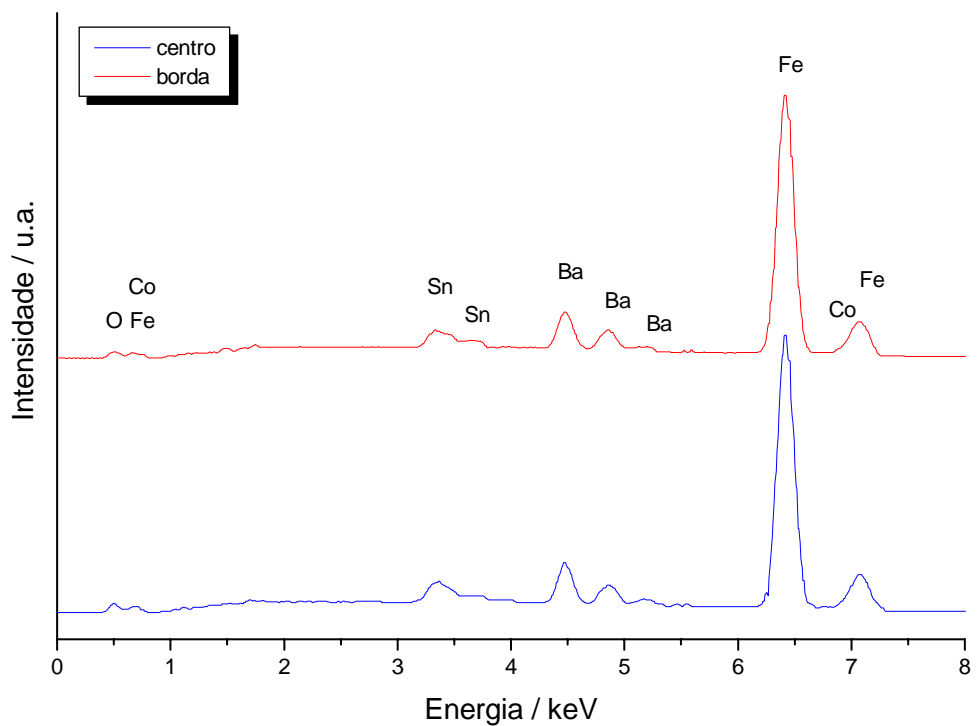


Figura 58: Espectros de raios X da amostra CS-50.2 obtidos em duas regiões do disco.

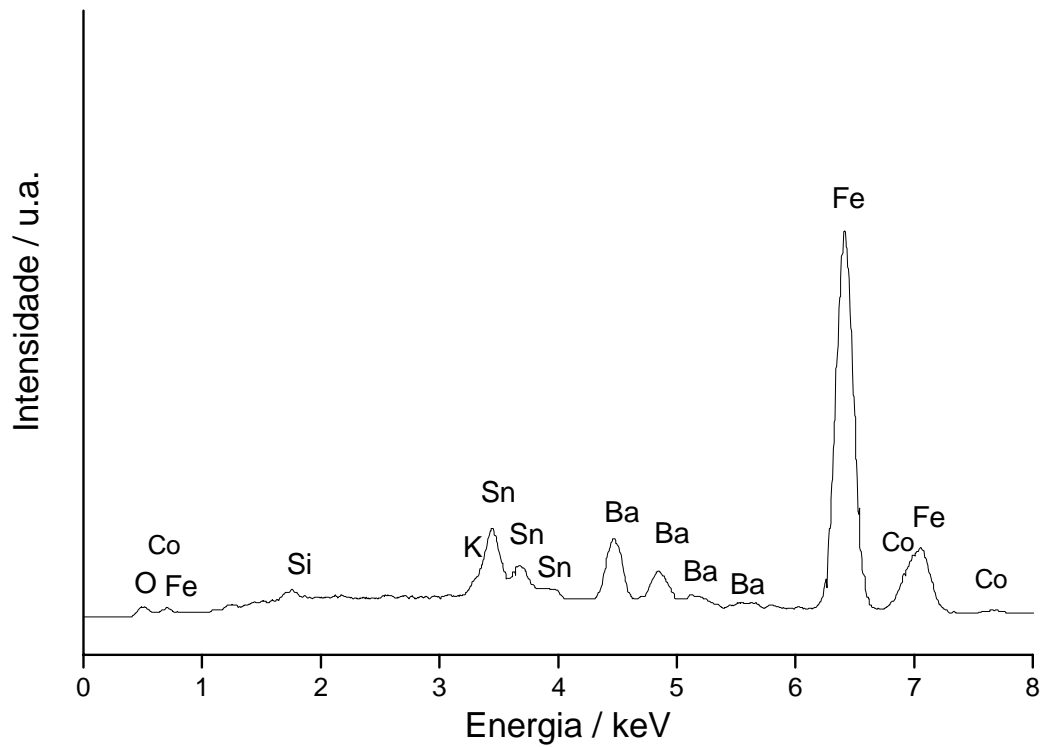
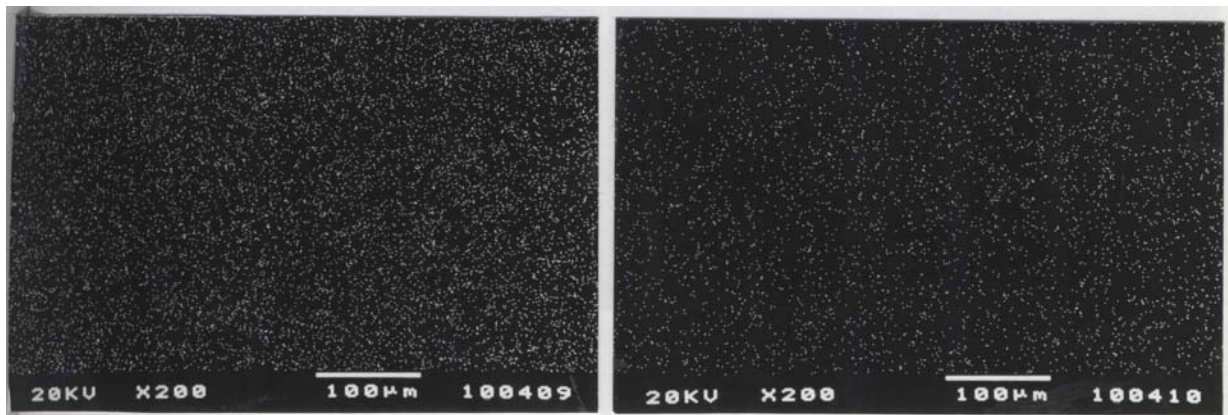


Figura 59: Espectro de raios X da amostra CS-1.1 obtido na região central do disco.



(a)

(b)

Figura 60: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Sn e (b) Co da amostra CS-1.1 obtidas por EDX na região central do disco.

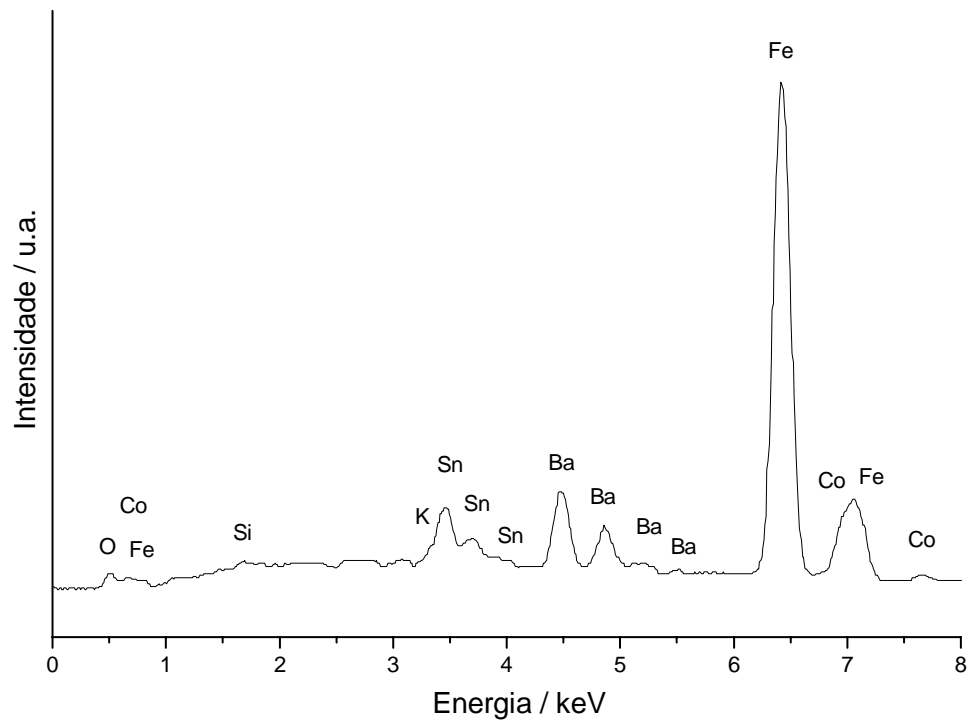
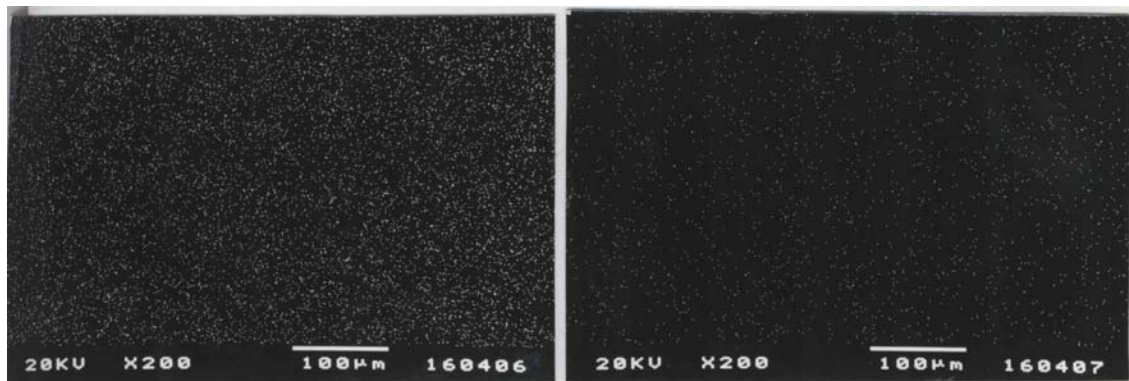


Figura 61: Espectro de raios X da amostra CS-2.1 obtido na região central do disco.



(a)

(b)

Figura 62: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Sn e (b) Co da amostra CS-2.1, obtidas por EDX na região central do disco.

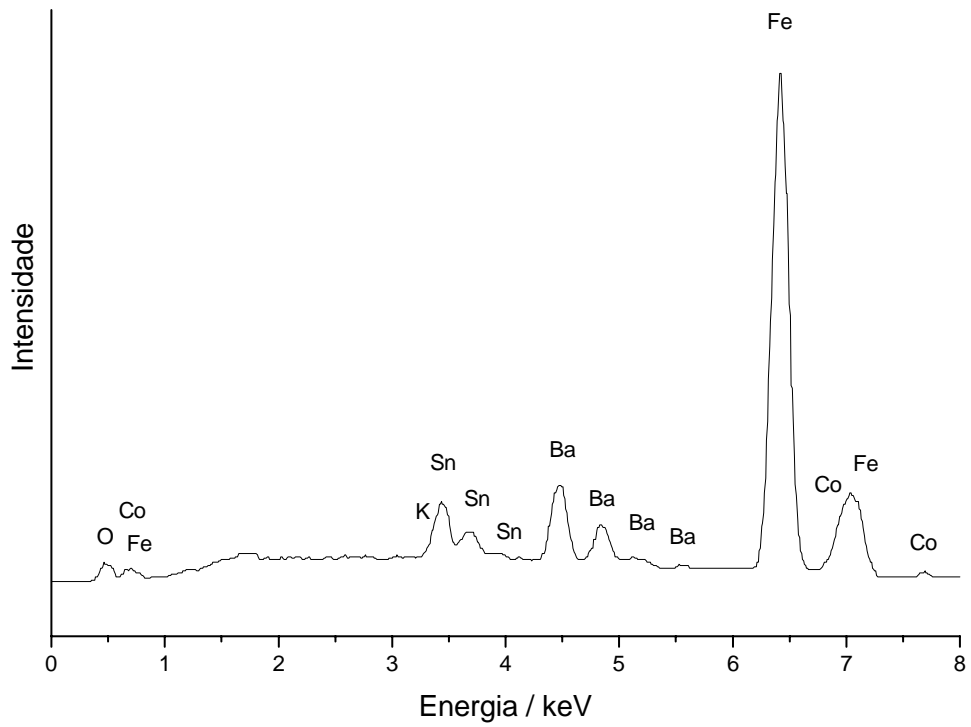
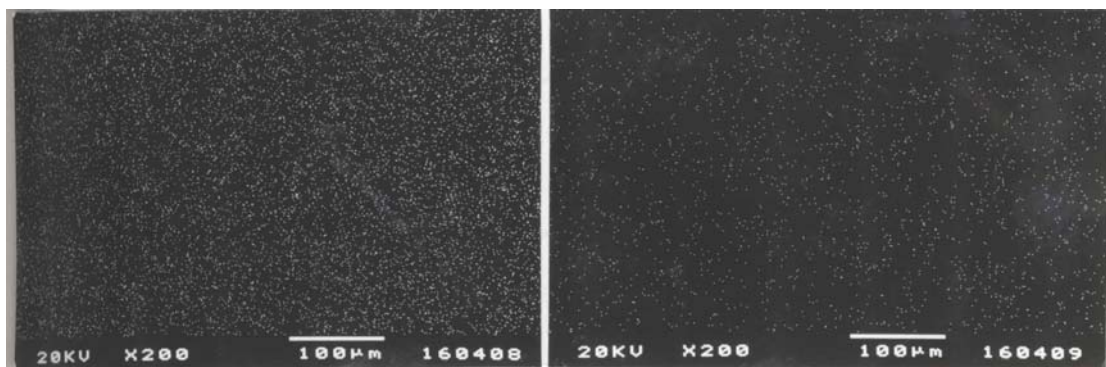


Figura 63: Espectro de raios X da amostra CS-2.2 obtido na região central do disco.



(a)

(b)

Figura 64: Fotos de mapeamento dos elementos: (a) Sn e (b) Co da amostra CS-2.2 obtidas por EDX na região central do disco.

De forma análoga aos resultados de análise química de ferro e cobalto das ferritas de bário dopadas com Co-Ti, os resultados para as ferritas de bário dopadas com Co-Sn também mostram valores para ferro e cobalto não compatíveis com a estequiometria esperada (Tabela 19). Como as amostras foram preparadas de forma análoga, as mesmas considerações feitas com relação à análise química das amostras de ferrita de bário dopada com Co-Ti são válidas.

Tabela 19: Teores de ferro e de cobalto e razões molares Fe/Co das amostras de ferritas de bário $BaFe_{12-2x}Co_xSn_xO_{19}$, obtidos pelos resultados de análise química

AMOSTRA	% Fe		% Co		Fe/ Co	
	Experimental	Teórica	Experimental	Teórica	Experimental	Teórica
CS-25.1	53,2	56,9	2,31	1,30	24,4	46,0
CS-25.2	51,5	56,9	2,21	1,30	24,7	46,0
CS-50.1	49,2	53,7	4,05	2,57	13,0	22,0
CS-50.2	48,3	53,7	3,87	2,57	13,1	22,0
CS-75.1	46,6	50,5	3,04	3,8	16,4	14,0
CS-75.2	46,1	50,5	3,04	3,8	16,2	14,0
CS-1.2	48,3	47,4	6,76	5,00	7,61	10
CS-2.1	48,2	47,4	6,55	5,00	7,82	10
CS-2.2	46,2	47,4	6,18	5,00	7,85	10

As áreas de superfície das ferritas dopadas com Co-Sn (Tabela 20) são comparativamente menores do que as das ferritas dopadas com Co-Ti. Pode-se observar também que a área de superfície das amostras obtidas pelo método 1 são menores do que as das amostras obtidas pelo método 2, comportamento este semelhante ao das amostras

dopadas com Co-Ti. Desta maneira pode-se constatar, de um modo geral, o método 2 leva à formação de amostras com partículas mais dispersas e reativas.

Tabela 20: Área de superfície das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Sn obtidas.

AMOSTRA	Área de superfície / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
CS-25.1	6,5
CS-25.2	14,3
CS-50.1	9,6
CS-50.2	36,3
CS-75.1	13,5
CS-75.2	21,7
CS-1.1	10,7
CS-1.2	18,9
CS-2.1	12,3
CS-2.2	38,5

A partir das micrografias eletrônicas de varredura das amostras CS-2.1 e CS-2.2 ($x = 1$), Figuras 73 e 74, observa-se que as partículas formam aglomerados grandes e apresentam morfologia heterogênea, porém com tendência à formação de plaquetas hexagonais com tamanho da ordem de $1 \mu\text{m}$. Para as amostras dopadas nas quais variou-se a composição x (0,25, 0,50 e 0,75), indicadas nas Figuras 65-70 pode-se observar a formação de partículas com morfologia mais homogênea mantendo a forma de plaquetas hexagonais.

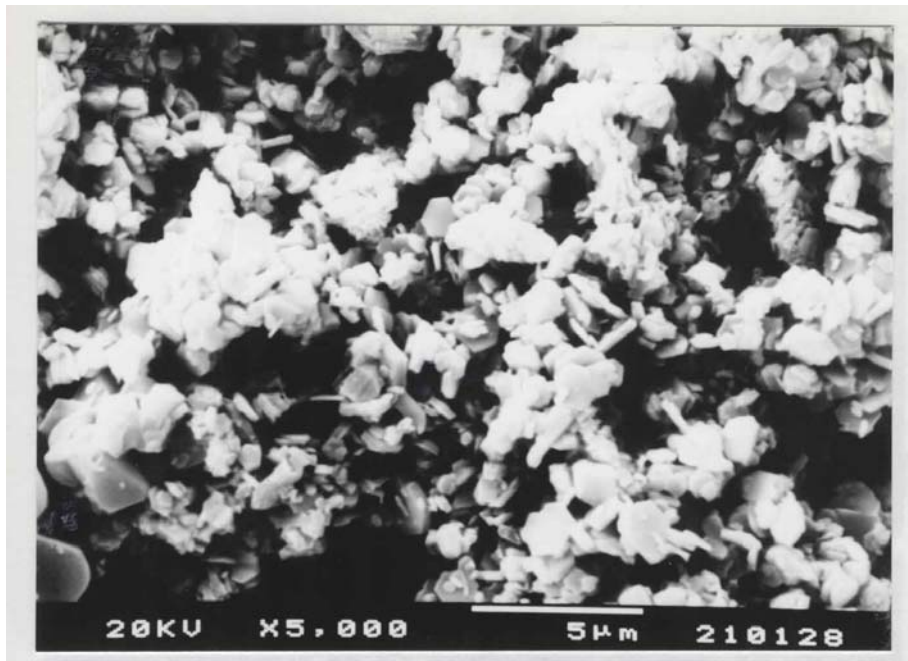


Figura 65: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-25.1 calcinada a 950°C.

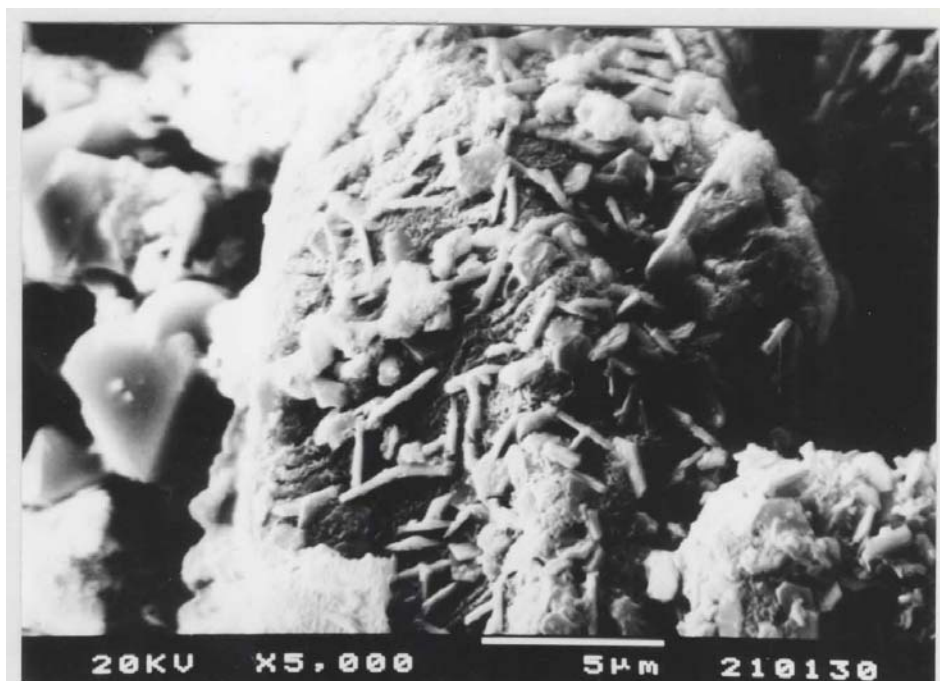


Figura 66: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-25.2 calcinada a 950°C.

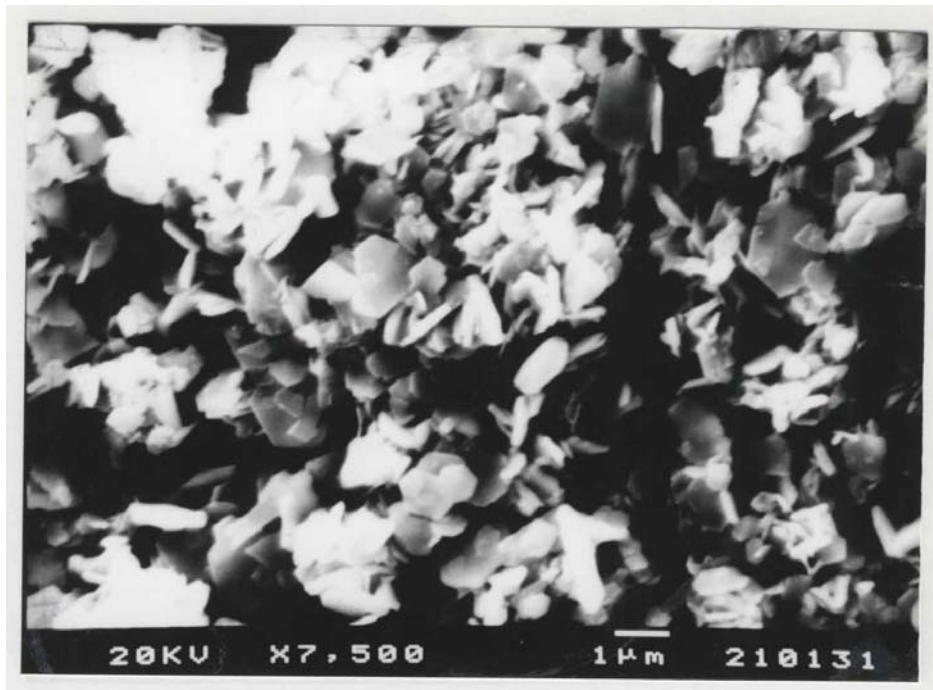


Figura 67: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-50.1 calcinada a 950°C.

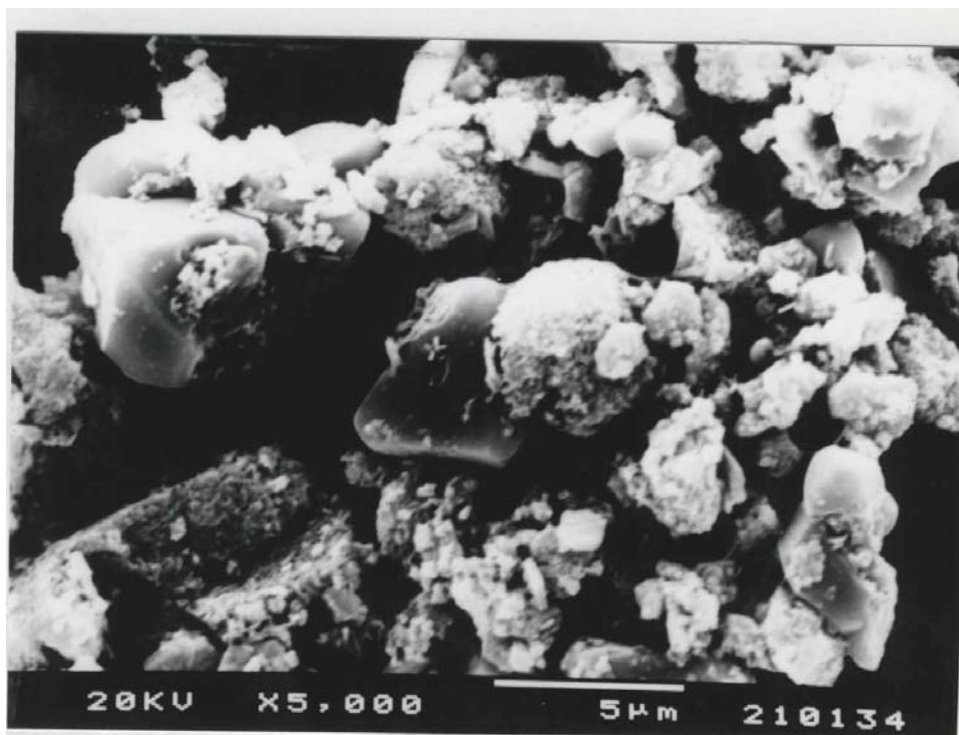


Figura 68: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-50.2 calcinada a 950°C.



Figura 69: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-75.1 calcinada a 950°C.

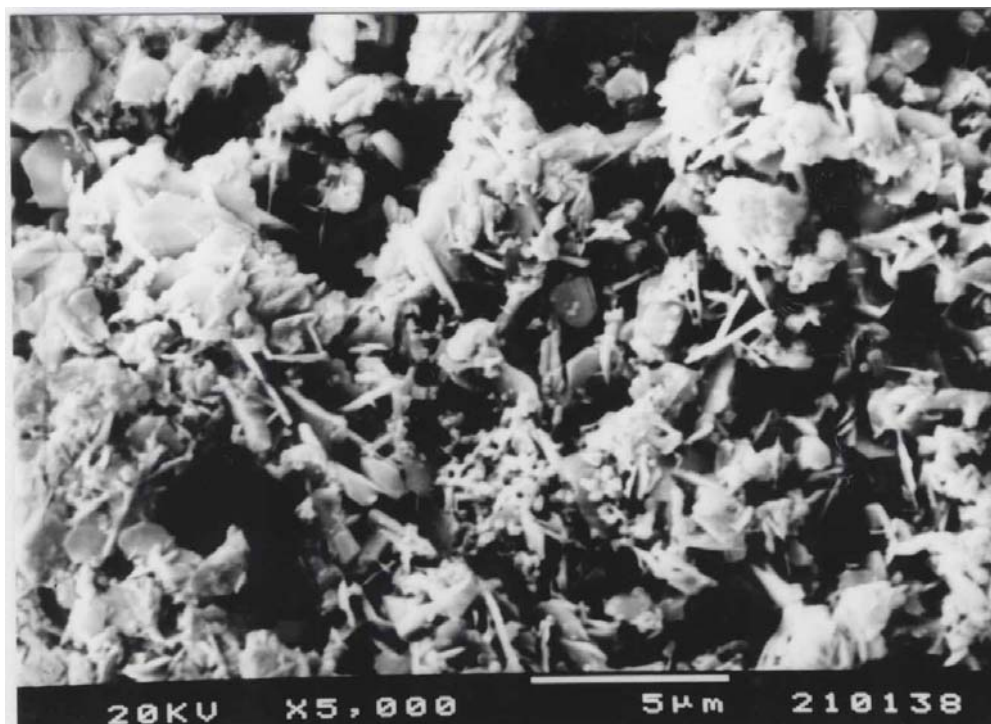


Figura 70: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-75.2 calcinada a 950°C.

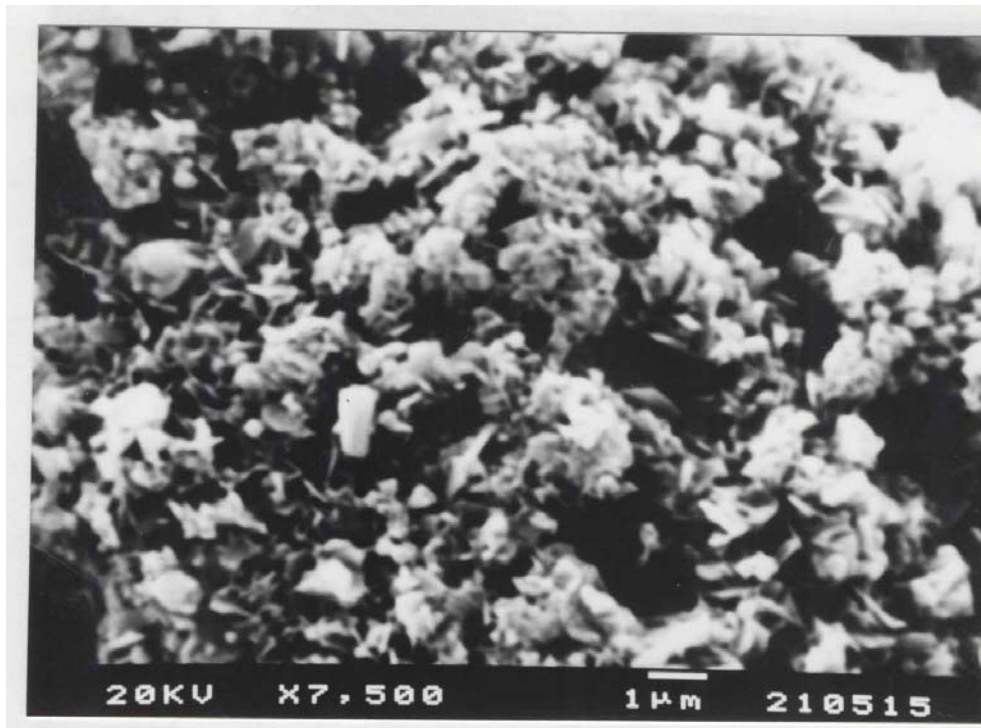


Figura 71: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-1.1 calcinada a 950°C.

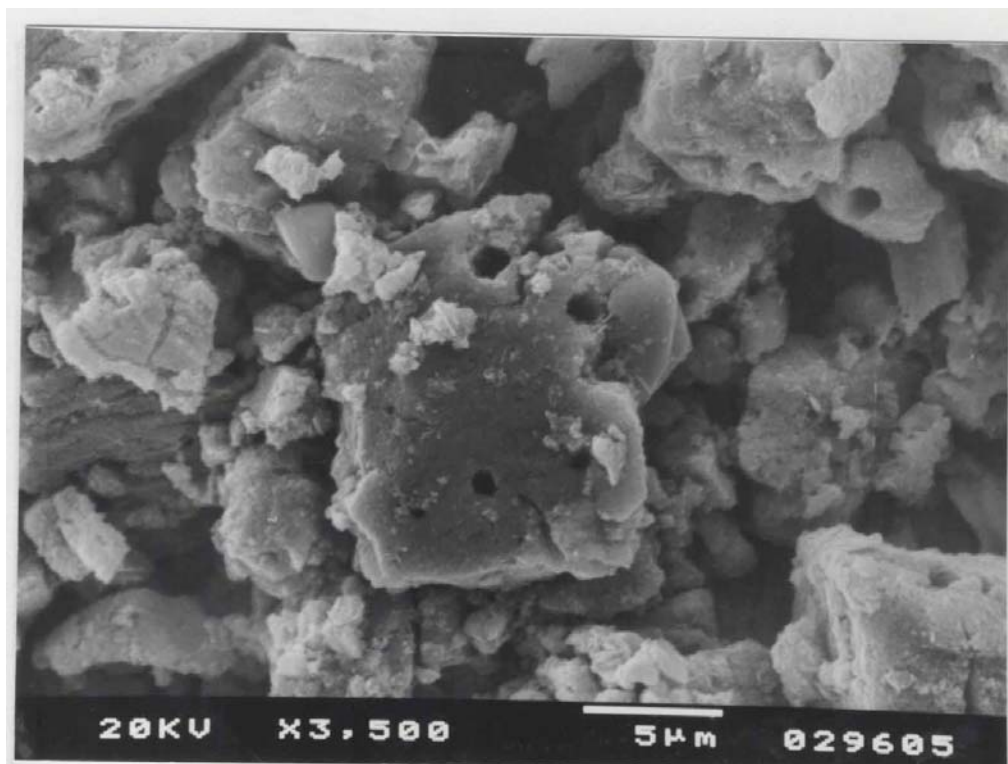


Figura 72: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-1.2 calcinada a 950°C.

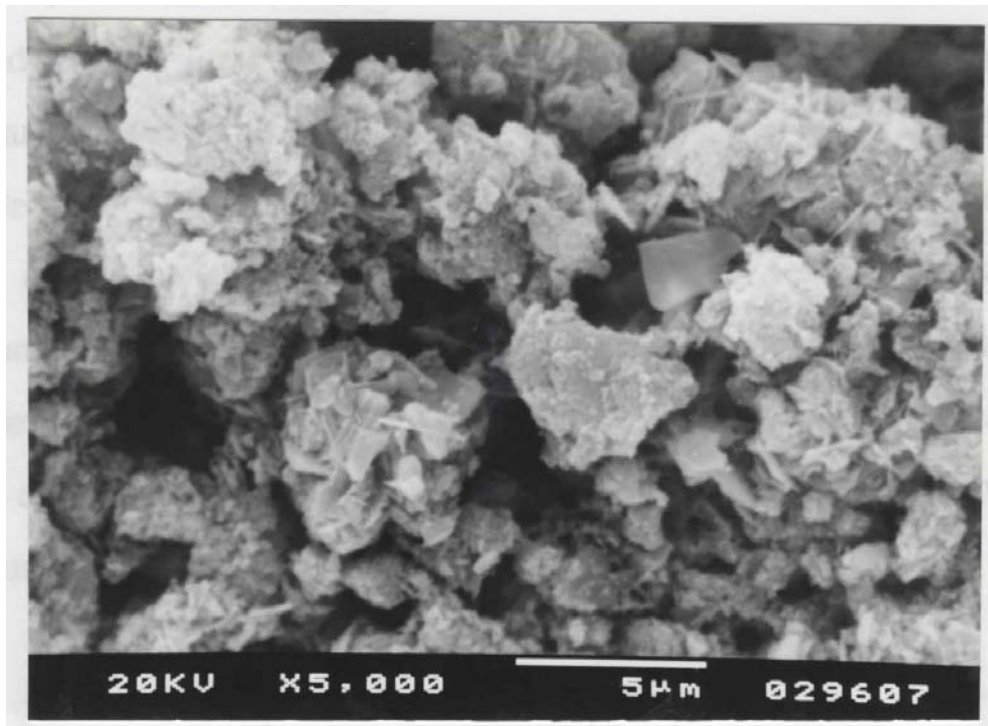


Figura 73: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-2.1 calcinada a 950°C.

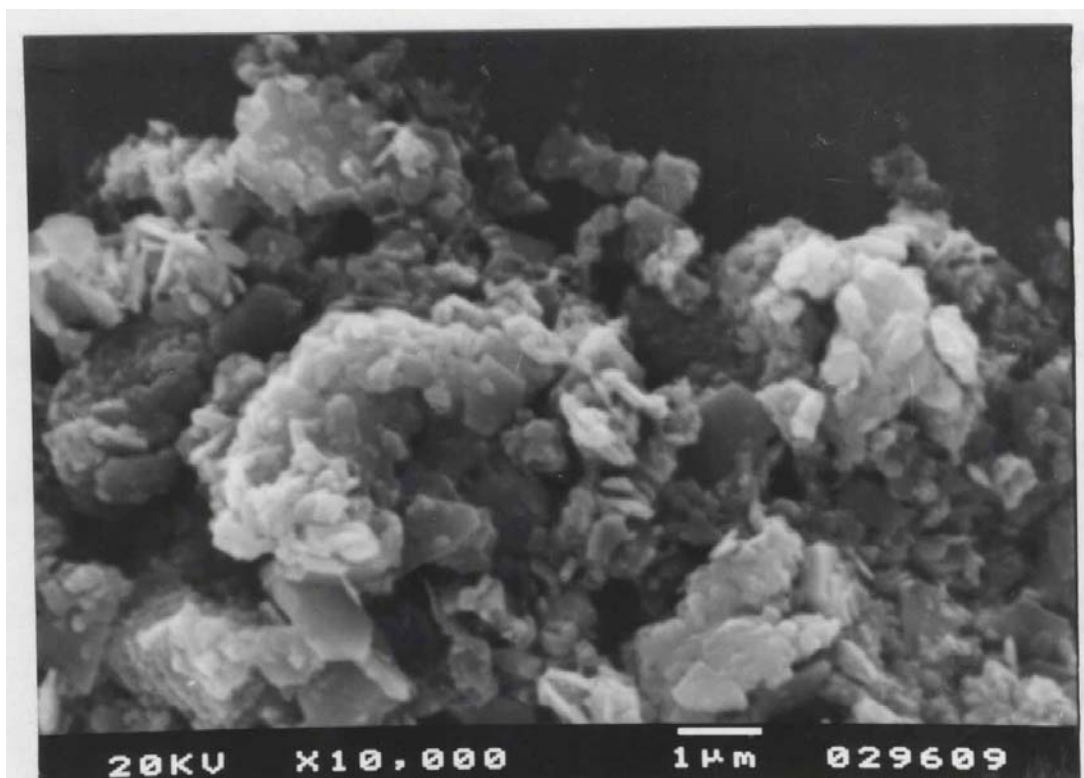


Figura 74: Micrografia eletrônica de varredura das amostra CS-2.2 calcinada a 950°C.

A mudança na forma das curvas de histerese para as amostras dopadas com Co-Sn obtidas pelo método 1 (Figuras 75 (a)-(d)) não é tão acentuada como no caso das ferritas dopadas com Co-Ti, embora observe-se também um alargamento gradual da curva com a diminuição da razão de substituição. Os valores de H_c , M_r e M (5,5 kOe) obtidos das curvas de histerese de cada amostra encontram-se na Tabela 21 e mostram que as amostras com $x = 0,50$ e $0,75$ apresentam valores semelhantes. Isto pode ser explicado com base nos resultados de análise química que mostra teores de Co e Fe muito próximos para estas amostras indicando que estas amostras são estequiometricamente semelhantes e portanto devem apresentar curvas de histerese e conseqüentemente valores de H_c e M_r análogos.

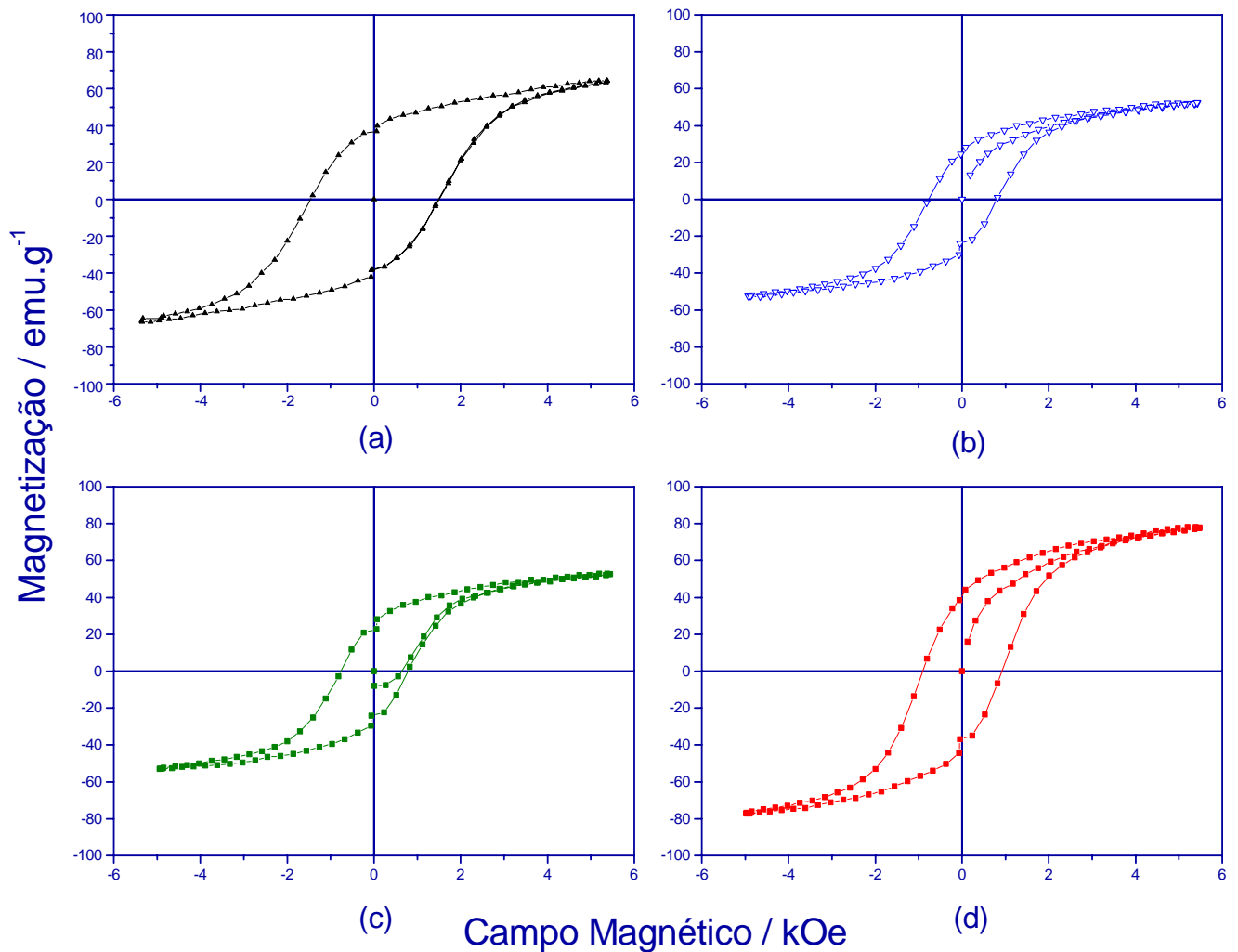


Figura 75: Curvas de histerese magnética das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Sn obtidas pelo método 1: (a) CS-25.1, (b) CS-50.1, (c) CS-75.1 e (d) CS-2.1, respectivamente.

Tabela 21: Parâmetros magnéticos obtidos das curvas de histerese para as amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Sn.

Amostra	Hc		Mr / emu.g ⁻¹	M _{5,5kOe} / emu.g ⁻¹
	kOe	kA.m ⁻¹		
CS-25.1	1,45	115,4	38,9	64,4
CS-50.1	0,77	61,3	26,4	52,3
CS-75.1	0,76	60,5	26,5	52,3
CS-2.1	0,90	71,6	40,9	77,5

As curvas de variação do campo coercitivo, da remanência e da magnetização (5,5 kOe) em função da composição x estão na Figura 76. Pode-se considerar que o aumento da razão de substituição leva à diminuição do campo coercitivo, enquanto que a remanência diminui numa taxa menor. No entanto, a magnetização em 5,5 kOe aumenta.

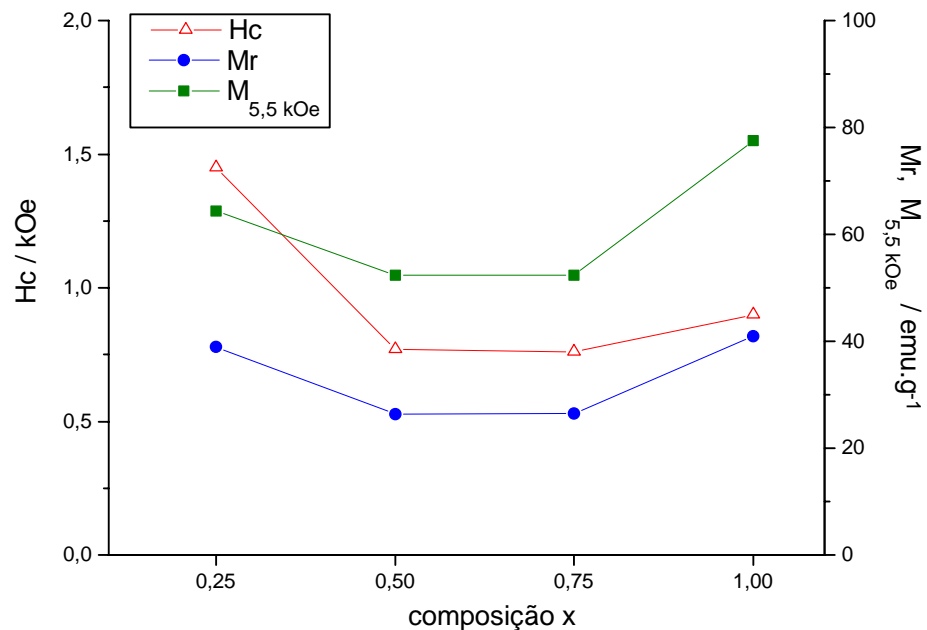


Figura 76: Variação da remanência, do campo coercitivo e da magnetização (5,5 kOe) com a composição para as ferritas de bário dopadas com Co-Sn obtidas pelo método 1.

V- CONCLUSÕES

As contribuições de estudos de métodos denominados por via úmida envolvendo, principalmente, o método de coprecipitação para se obter intermediários reativos de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos têm enfatizado a obtenção de pós mais reativos e partículas mais uniformes. Considerando que para materiais magnéticos as anisotropias de forma e magnetocristalina são importantes para as propriedades dos sólidos, os resultados obtidos neste trabalho comparados com outros mencionados na literatura indicam que os métodos utilizados na obtenção das amostras não repercutem sistematicamente nos valores das propriedades magnéticas (H_c , M_r , $M_{5,5}$) do produto final. No entanto, observou-se que a natureza da microestrutura dos agregados é diferente em função dos métodos 1 e 2 utilizados, inferindo que os pós terão reatividades distintas. Estes resultados permitem concluir que

- Ferrita de bário é a única fase obtida na precipitação a partir de solução dos sais precursores com solução de hidróxido de potássio e carbonato de potássio após a calcinação a 950°C por 3 horas, conforme indicam a caracterização por difratometria de raios X do pó.
- Os valores de parâmetros de rede das diferentes amostras obtidas, em relação ao valor calculado para a ferrita de bário não dopada, indicam que os mesmos aumentam com o aumento da razão de substituição x . O parâmetro de rede c é o mais afetado pela substituição. O efeito do cátion substituinte nos parâmetros de rede é mais evidente para a dopagem com Co-Sn porque o raio iônico do Sn^{4+} é maior do que o do Ti^{4+} .
- A ferrita de bário dopada com Co-Ti ou com Co-Sn apresenta morfologia de plaquetas hexagonais, independente do método de preparação utilizado. O método 2 de precipitação resulta em amostras com menor frequência de aglomerados.

- A ordem de adição dos reagentes não altera a propriedade magnética e as fases obtidas. A variação da composição x altera as propriedades magnéticas e os perfis das curvas de histerese tanto para a dopagem com Co-Ti como para Co-Sn. O valor de campo coercitivo é o mais afetado pelo aumento da razão de substituição do que a remanência e a magnetização (5,5 kOe). A dopagem com Co-Sn leva a uma maior redução das propriedades magnéticas do que a dopagem com Co-Ti, para uma mesma razão de substituição.
- O método 2 é o mais adequado para a obtenção de ferrita de bário dopada com Co-Ti ou com Co-Sn com partículas mais dispersas e ausência de fases parasitas.

VI - PERSPECTIVAS

Os resultados sobre a preparação de fases magnéticas baseadas em ferritas de bário dopadas indicam que o comportamento magnético depende das fases eventualmente formadas como produtos intermediários.

Estudos do ponto de vista de física do estado sólido de materiais magnéticos são amplamente mencionados na literatura, no entanto, o aspecto da química preparativa e de estado sólido destes materiais pode ser melhor compreendido através do uso de técnicas de espectroscopia molecular, tais como microscopia Raman e ressonância ferromagnética.

Apesar do vasto conhecimento das fases puras e dopadas de ferritas de bário, a química de materiais relacionada com compósitos e híbridos envolvendo materiais inorgânicos e orgânicos caracteriza-se também como perspectiva de obtenção de materiais integrados especiais para dispositivos sensores baseados em propriedades magneto-óptica.

VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- RAM, S. *Crystallization of BaFe₁₂O₁₉ hexagonal ferrite with an aid of B₂O₃ and the effects on microstructure and magnetic properties useful for permanent magnets and magnetic recording devices* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 82, p. 129-150, 1989.
- 2- McCURRIE, R. A. **Ferromagnetic Materials: Structure and Properties**. London: Academic Press, 1994.
- 3- HIBST, H. *Hexagonal ferrites from melts and aqueous solutions, magnetic recording materials* **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 21, n. 4, p. 240-282, 1982.
- 4- FUGIWARA, T.; ISSIKI, M.; KOIKE, Y.; OGUCHI, T. *Recording performance of Ba-ferrite coated perpendicular magnetic tapes* **IEEE Trans. Mag.**, v. 18, p. 1200-1202, 1982.
- 5- SPELIOTIS, D. E. *Digital recording performance of Ba-ferrite media* **J. Appl. Phys.**, v. 61, p. 3878-3880, 1987.
- 6- SHARROCK, M. P. *Magnetic remanence properties of particulate recording media: comparison of barium ferrite with acicular materials* **IEEE Trans. Mag.**, v. 24, p.2856-2858, 1988.
- 7- LICCI, F.; TURILLI, G.; BESAGNI, T. *Phase analysis and single domain detection in hexaferrite powders for magnetic recording* **IEEE Trans. Magn.**, v. 24, n. 1, p. 593-597, 1988.
- 8- YAMAMORI, K.; TANAKA, T.; JITOSHO, T. *Recording characteristics for highly oriented Ba-ferrite flexible disks* **IEEE Trans. Mag.**, v. 27, p.4960-4962, 1991.
- 9- YANG, Z., ZENG, H.-X, HAN, D. -H., LIU, J.-Z., GENG, S.-L. *Morphological, structural and magnetic characteristics of Co-Ti and Co-Sn substituted Ba-ferrite particles for magnetic recording* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 115, p. 77-86, 1992.
- 10- KUBO, O.; OGAWA, E. *Barium ferrite particles for high density magnetic recording* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 134, p. 376-381, 1994.

- 11 - CAREY, R.; GAGO-SANDOVAL, P.A.; NEWMAN, D. M.; THOMAS, B. W. J. *The magnetic and magneto-optical properties of Co, Cr, Mn, and Ni substituted barium ferrite films* **J. Appl. Phys.**, v. 75, n. 10, p. 6789-6791, 1994.
- 12- ATKINSON, R.; GERBER, R.; PAPAKONSTANTINO, P.; SALTER, I. W.; SIMSA, Z. *Optical and magneto-optical properties of Co/Ti substituted barium ferrite* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 104-107, p. 1005-1006, 1992.
- 13- VALENZUELA, R. **Magnetic Ceramics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- 14- WEST, A. R. **Magnetic and Optical Properties**. In: _____, **Basic Solid State Chemistry**. New York : John Willey & Sons, 1984, cap 8.
- 15- BATLLE, X. et alii *Cation distribution and intrinsic magnetic properties of Co-Ti-doped M-type barium ferrite* **J. Appl. Phys.**, v. 70, n. 3, p. 1614-1623, 1991.
- 16-KALVODA, L.; DLOUHÁ, M.; VRATISLAV, S.; JIRÁK, Z. *Neutron diffraction study and magnetic structures of $BaTi_{0.6}Mg_{0.6}O_{19}$ and $BaTi_2Co_2Fe_8O_{19}$* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 87, p. 243-249, 1990.
- 17- STEPÁNKOVÁ, H.; KOHOUT, J., SIMSA, Z. *NMR study of Ti-Co, Ti-Mg and Ti substituted hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 104-107, p. 411-412, 1992.
- 18- BATLLE, X. et alii *Magnetic study of M-type doped barium ferrite nanocrystalline powders* **J. Appl. Phys.**, v. 72, n.5, p. 3333-3340, 1993.
- 19- CABAÑAS, M. V., CALBET, J. M. G., CARVAJAL, J. R., REGÍ, M. V. *The solid solution $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ ($0 \leq x \leq 6$): cationic distribution by neutron diffraction* **J. Sol. Stat. Chem.**, v. 111, p 229-237, 1994.
- 20-KUBO, O.; IDO, Y.; KOIKE, Y. *Particle size effects on magnetic properties of $BaFe_{12-2x}Ti_xCo_xO_{19}$ fine particles* **J. Appl. Phys.**, v. 57, p. 4280-4282, 1985.
- 21- SANDIUMENGE, F.; GALÍ, S.; CLEMENTE, R. R. *X-ray single crystal study of cobalt-tin containing hexagonal ferrites: $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ ($x \sim 1.28$) and $BaFe_{4-2y}Sn_{2+y}Co_yO_{11}$ ($y \sim 1.32$)* **Mat. Res. Bull.**, v. 27, p. 417-424, 1992.

- 22- RUIZ, X.; NIKOLOV, V.; SANDIUMENGE, R.; SOLÉ, R.; CABRÉ, R.; AGUILÓ, M.; DÍAZ, F. *Solvents for the growth of $BaFe_{12-(x+y)}Co_xTi_yO_{19}$* , **J. Crystal Growth**, v. 128, p. 1273-1276, 1993.
- 23- SANDIUMENGE, F.; GALI, F.; RODRÍGUEZ-CLEMENTE, R. *Crystal growth of cobalt-tin barium ferrites with magnetoplumbite and related structures from $BaO-B_2O_3$ fluxes* **J. Crystal Growth**, v. 110, p. 617-622, 1991.
- 24- SANDIUMENGE, F.; MARTÍNEZ, B.; BATLLE, X.; GALÍ, S.; OBRADORS, X. *Cation distribution and magnetization of $BaFe_{12-2x}Co_xSn_xO_{19}$ ($x=0.9,1.28$) single crystals.* **J. Appl. Phys.**, v. 72, n.10, p. 4608-4614, 1992.
- 25- ZHOU, X. Z.; MORRISH, A. H.; YANG, Z.; ZENG, H.-X. *Co-Sn substituted barium ferrite particles* **J. Appl. Phys.**, v. 75, n. 10, p. 5556-5561, 1994.
- 26- HAN, D. H.; YANG, Z.; ZENG, H. X.; ZHOU, X. Z.; MORRISH, A. H. *Cation site preference and magnetic properties of Co-Sn substituted Ba ferrite particles.* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 137, p. 191-196, 1994.
- 27- VARADINOV, R.; NIKOLOV, V.; PESHEV, P. *Growth of single crystals of Ga-, Al- or (Mn+Ti)- substituted barium hexaferrite* **J. Crystal Growth**, v. 131, p. 97-104, 1993.
- 28- MICHALÍKOVÁ, M.; GRUSKOVÁ, A.; VICENT, R.; LIPKA, J.; SLÁMA, J. *Co, Ti, Mn-precipitated barium hexaferrite powders* **IEEE Trans. Magn.**, v. 30, n. 2, p. 654-656, 1994.
- 29- SUGG, B.; VINCENT, H. *Magnetic properties of new M-type hexaferrites $BaFe_{12-2x}Ir_xCo_xO_{19}$* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 139, p. 364-370, 1995.
- 30- RANE, M. V.; BAHADUR, D.; MANDAL, S. K.; PATNI, M. J. *Characterization of $BaFe_{12-2x}Co_xZr_xO_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) synthesized by the citrate precursor route* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 153, p. L1-L4, 1996.
- 31- BRHAMA, P.; ANIT, K.; GIRI, K.; CHAKRAVORTY, D.; TIWARI, M.; BAHADUR, D., *Magnetic properties of Sb_2O_3 doped Ba-M hexagonal ferrites* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 102, p.109-115, 1991.
- 32- HANEDA, K.; MIYAKAWA, C.; KOJIMA, H. *Preparation of high-coercivity $BaFe_{12}O_{19}$* **J. Amer. Ceram. Soc.**, v. 57, n. 8, p. 354-357, 1974.

- 33- HANEDA, K.; MORRISH, A. H. *Magnetic properties of Ba₁₂O₁₉ small particles* **IEEE Trans. Magn.**, v. 25, n. 3, p.2597-2601, 1989.
- 34 ROOS, W. *Formation of chemically coprecipitated barium ferrite* **J. Amer. Ceram. Soc.**, v. 63, n. 11-12, 1980.
- 35- ZHENG, Z.-Y.; GUO, B.-J; MEI, X.-M. *A new technology of coprecipitation combined with high temperature-melting for preparing single crystal ferrite powder* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 78, p. 73 -76, 1989.
- 36- JANASI, S. R. **Contribuição ao estudo de ferritas. Preparação e caracterização**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 1993.
- 37- PANKOV, V. V.; PERNET, M.; GERMI., P.; MOLLARD, P. *Fine hexaferrite particles for perpendicular recording prepared by the coprecipitation method in the presence of an inert component* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 120, p. 69-72, 1993.
- 38- SAKAI, H.; HANAWA, K.; AOYAGI, K. *Preparation and magnetic properties of barium ferrite fine particles by the coprecipitation salt-catalysis method* **IEEE Trans. Magn.**, v. 28, n. 6, p.3355-3362, 1992.
- 39- EL-HILO et alii, *Magnetic properties of barium hexaferrite powders* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 129, p. 339-347, 1994.
- 40- CASTRO, S. et alii *Structural and magnetic properties of barium hexaferrite nanostructured particles prepared by the combustion method* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 152, p. 61-69, 1996.
- 41- CABAÑAS, M. V. et alii *Evolution of the microstructure and its influence on the magnetic properties of aerosol synthesized BaFe₁₂ O₁₉ particles.* **J. Sol. Stat. Chem.**, v. 101, p. 265-274, 1992.
- 42- PILLAI, V.; KUMAR, P.; SHAH *Magnetic properties of barium ferrite synthesized using a microemulsion mediated process* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 116, p. L299-L304, 1992.

- 43- CHHABRA, V.; LAL, M.; MAITRA, A. N.; AYYUB, P. *Nanophase BaFe₁₂O₁₉ synthesized from a nonaqueous microemulsion with Ba- and Fe-containing surfactants* **J. Mater. Res.**, v. 10, n. 11, p. 2689, 1995
- 44- CHEN, C.-W. **Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials**. New York: Dover Publications, 1986.
- 45- CULLITY, R. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- 46- RODRIGUE, G..P. **Microstructure and ferrites**. In: MacCRONE, R. K. (Ed.) **Treatise on materials science and technology - Properties and microstructure**. New York: Academic Press, 1977, cap. 11.
- 47- CALLISTER, Jr., W. D. **Materials Science and Engineering - An Introduction**. New York: John Wiley & Sons, 3rd Edition, 1994, cap 21, p. 659-689.
- 48- Encyclopaedia Britannica, 15th ed., Chicago: William Bonton Publ., Macropaedia, 1977, v. 7, p. 248
- 49- KOJIMA, H. **Fundamental Properties of Hexagonal Ferrites with Magnetoplumbite Structure**, In: WOHLFARTH, E.P. (Ed.), **Ferromagnetic Materials**. New York: North-Holland Publishing Company, 1982, cap. 5, p. 307-391.
- 50- LIDE, D. R. (Ed.) **Handbook of Chemistry and Physics**. Boston: CRC Press, INC, 71st edition, 1990-1991, p.8/39.
- 51- GORTER, E. W. *Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides* **Philips Res. Rep.**, v. 9, p. 295, 1954.
- 52- BLASSE, G. **Properties of magnetic compounds in connection with their crystal chemistry**. In: BURKE, E. J. (Ed.), **Progress in Ceramic Science and Technology**. New York: Pergamon Press, 1966, v. 4, cap. 3, p.133-193.
- 53- PFEIFFER, H. et alii *Magnetic properties of nanocrystalline barium hexaferrite powders: anisotropy field and interactions effects* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 127, p. 229-232, 1994.

- 54- CHANDRASEKAR, R. et alii *Preparation and characterization of barium hexaferrite powders produced by decomposition of organometallic complexes*, **Adv. Ceram. Mater.**, v. 2, n. 1, p. 65-68, 1987.
- 55- RYDER, D. F. ; FENSTEMACHER, J. H. *Processing and characterization of hexagonal ferrite thin films from organometallic compounds* **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 2, p. 282-285, 1990.
- 56- SADA, E.; KUMAZAWA, H.; CHO, H.-M. *Synthesis of barium ferrite ultrafine particles by a hydrothermal method* **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p. 1329-1323, 1991.
- 57- WANG, M. L.; SHIH, Z. W.; LIN, C. H. *Reaction mechanism of production hexaferrites from $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{OH})_2$ by hydrothermal method.* **J. Cryst. Growth**, v. 114, p. 435-445, 1991.
- 58- WANG, M. L.; SHIH, Z. W.; LIN, C. H. *Kinetics of producing barium hexaferrite in a low alkaline concentration by hydrothermal method.* **J. Cryst. Growth**, v. 116, p. 483-494, 1992.
- 59- WANG, M. L.; SHIH, Z. W.; LIN, C. H. *Reaction mechanism producing barium hexaferrites from goethite and barium hydroxide by hydrothermal method* **J. Cryst. Growth**, v. 130, p. 153-161, 1993.
- 60- KUMAZAWA, H.; CHO, H.-M.; SADA, E. *Hydrothermal synthesis of barium ferrite fine particles from goethite*, **J. Mater. Sci.**, v. 28, p. 5247-5250, 1993.
- 61- ATAIE, ZA., PIRAMOON, M. R., HARRIS, I. R., PONTON, C. B., *Effect of hydrothermal synthesis environment on the particle morphology, chemistry and magnetic properties of barium hexaferrite*, **J. Mater. Sci.**, v. 30, p. 5600-5606, 1995.
- 62- SANKARANARAYANAN, V. K.; PAKUST, Q.A.; DICKSON, D. P. E.; JOHNSON, C. E. *An investigation of particle size effects in ultrafine barium ferrite* **J. Magn. Mater.**, v. 125, p. 199-208, 1993.
- 63- LEE, W.-J.; FANG, T.-T. *The effect of molar ratio of cations and citric acid on the synthesis of barium ferrite using a citrate process* **J. Mater. Sci.**, v. 30, p. 4349-4354, 1995.

-
- 64- LAWES, G. **Scanning Electron Microscopy and X ray Microanalysis**, In.: JAMES, A. M. (Ed.) , **Analytical Chemistry by Open Learning**. John Wiley & Sons, London, 1987.
- 65- SANDELL, E. B. **Colorimetric Determination of Traces of Metals**. New York: Interscience, 3rd edition, 1959.
- 66- JOHNSON Jr., G. G., WHITE, E. W. **X Ray Emission Wavelengths and keV Tables for Nondiffractive Analysis**. ASTM Data Series DS 46, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1970.
- 67- JOLIVET, J. P., HENRY, M., LIVAGE, J. **De la Solution a l'oxide**. Paris, Savoirs, 1994.
- 68- DEER, W.A. , HOWIE, R. A. , ZUSSMANN, J. , **An Introduction to the Rock-Forming Minerals**. Hong Kong: Longman, 2nd edition, 1992, p. 391-456.
- 69- CADEE, M. C.; IJDO, J. W. *The system BaO-SnO₂-Fe₂O₃ with less than 50 mol% BaO at 1200°C in air, a crystallographic study* **J. Sol.Stat. Chem.**, v. 36, p. 314-323, 1981.

ANEXO 1

A.1 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

A.1.1 - Origem

Cargas elétricas em movimento produzem campos magnéticos. Isto é um fenômeno universal, ocorrendo tanto para cargas em movimento em um fio como para elétrons orbitando um núcleo. O magnetismo de uma substância pode ser considerado como originário do ordenamento dos momentos magnéticos dos átomos que constituem o material. Existem duas fontes que dão origem ao momento magnético dos átomos. A primeira está relacionada com o movimento orbital do elétron ao redor do núcleo; sendo um movimento de carga, pode ser considerado como uma pequena corrente numa bobina, gerando um campo magnético muito pequeno e um momento magnético ao longo do eixo de rotação, como mostrado esquematicamente na Figura A1(a). A segunda fonte de momento magnético é proveniente do movimento de rotação dos elétrons em torno de seu próprio eixo, mostrado na Figura A1 (b). Cada tipo de movimento contribui para o momento angular total, e o momento magnético é proporcional ao momento angular total. Estas duas contribuições são denominadas de contribuições de orbital e de spin. A importância relativa dos movimentos de spin e o orbital varia consideravelmente de um tipo de átomo para outro, dependendo de sua configuração eletrônica.^{1, 2}

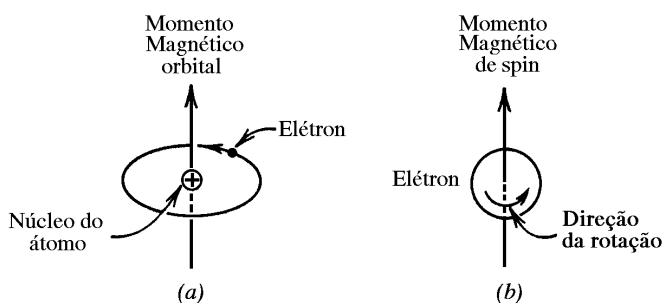


Figura A1: Demonstração do momento magnético associado com (a) órbita do elétron e (b) rotação do elétron.³

A.1.2 - Momentos magnéticos de átomos e íons

Enquanto que em cada átomo existe um momento magnético associado com o movimento de spin (e eventualmente orbital), um átomo ou íon pode ser ou não magnético, dependendo da combinação das diferentes contribuições dos elétrons. Se as contribuições dos diferentes elétrons são exatamente iguais, de maneira que o momento de cada elétron é balanceado pelo momento magnético do outro elétron, o íon ou átomo como um todo não é magnético, ou mais propriamente é *diamagnético*. Pode-se notar que em toda camada eletrônica completa há um emparelhamento exato dos momentos magnéticos eletrônicos; portanto, somente camadas eletrônicas incompletas têm um desbalanceamento de spins. Estes átomos ou íons que apresentam camadas incompletas, e portanto, apresentam um desbalanceamento de spins eletrônicos, são magnéticos ou mais propriamente, *paramagnéticos*.

O comportamento magnético de um átomo ou íon é determinado pelas propriedades dos elétrons desemparelhados. A maneira como estes elétrons ocupam os orbitais para formar o estado fundamental é dada pelas regras de Hund^{1, 2, 4}, os spins em uma camada parcialmente cheia se arranjam de modo a maximizar o desbalanceamento de spin, sem violar o princípio de Pauli.

A maioria dos elementos da tabela periódica tendem a ganhar ou perder elétrons, ficando com as últimas camadas cheias e formando íons diamagnéticos. Os átomos dos elementos da primeira série de transição (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) têm a camada *3d* incompleta, mesmo tendo elétrons na camada *4s*. Nestes átomos os elétrons da camada *4s* são perdidos na ligação química, deixando a camada *3d* incompleta e formando um íon com momento magnético total não nulo. O mesmo acontece com as terras raras do grupo dos lantanídeos que perdem elétrons *6s* ficando com a camada *4f* incompleta, e com os elementos do grupo dos actinídeos. Estes são os elementos cujos átomos ou íons têm momentos magnéticos permanentes. Isto sugere que camadas

internas incompletas resultam num momento magnético atômico, enquanto que elétrons de valência não são importantes. Por esta razão os materiais magnéticos necessariamente contém um ou mais elementos da primeira série de transição ou de terras raras ⁵.

A.1.3 – Ligação Química

Para formar uma fase condensada a partir de átomos isolados, o estado eletrônico dos orbitais mais externos precisa ser modificado de modo a maximizar as forças atrativas e minimizar as forças repulsivas. Há quatro mecanismos básicos para efetuar este processo de ligação química, dependendo da natureza dos átomos envolvidos: iônico, covalente, metálico e van der Waals ⁶. Momentos magnéticos atômicos podem ser fortemente modificados pela ligação química. Uma vez que nosso interesse está centrado em ferritas, as ligações metálicas e de van der Waals não serão consideradas.

Ligações iônicas envolvem dois tipos de átomos; um ou vários elétrons são tipicamente transferidos de átomos com orbitais *s* mais externos para átomos com orbitais *p* incompletos. A tendência geral é formar íons (cátions ou ânions) com orbitais completos, resultando, portanto, em compostos com momentos magnéticos nulos.

Em metais de transição, o fenômeno é mais complexo. A primeira etapa de ionização envolve transferência dos elétrons $4s^2$ para formar cátions divalentes a partir dos elementos Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, e do elétron $4s^1$ para os elementos Cr e Cu, formando cátions monovalentes. Este processo de ionização não produz mudanças nos momentos magnéticos dos elétrons 3d. Para a ionização de elétrons 3d portanto deve ocorrer mudanças no momento de spin total: aumenta se mais da metade dos orbitais 3d está ocupada, e diminui se está semi preenchida ou menos da metade preenchida.

Ligações covalentes caracterizam-se pelo compartilhamento dos elétrons pelos átomos; cada ligação covalente é formada por dois elétrons de spins opostos, cada

um relativo a cada átomo. Trata-se de uma ligação direcional, que depende fortemente da geometria dos orbitais atômicos envolvidos. Ligação covalente, geralmente, têm pouco efeito nos momentos magnéticos dos átomos da série de transição; entretanto, ligações puramente covalente ou iônicas são raras e ligações intermediárias (transferência incompleta de elétrons) embora muito comuns, são difíceis de caracterizar.

A.1.4 - Magnetismo em cristais

As regras de Hund são válidas com exatidão para os elétrons em átomos ou íons isolados, nos quais o campo elétrico sentido pelos elétrons possui simetria esférica. Todavia, quando átomos (íons) dos elementos da primeira série de transição se juntam para formar um sólido, os elétrons da camada $3d$ são fortemente afetados pelos campos elétricos causados pelos ânions que circunvizinham os sítios dos cátions, isto é, estes últimos são influenciados pelo *campo cristalino*, que neste caso não possui simetria esférica. Como consequência da interação entre o campo cristalino e o momento orbital dos elétrons, o momento orbital resultante do íon no cristal diminui ou freqüentemente desaparece. Este fenômeno é chamado de supressão do momento angular orbital. O momento angular de spin não é influenciado por campos elétricos, portanto o momento magnético dos materiais contendo íons $3d$ é quase que inteiramente devido ao spin dos elétrons ^{2,5}.

Em alguns casos, notavelmente os íons dos elementos de terras raras, não ocorre a extinção do momento angular orbital. Nestes íons o orbital $4f$ é a camada incompleta e fica dentro da nuvem de elétrons mais internos porque há elétrons na camada 5. Esta camada blinda o efeito do campo cristalino no orbital $4f$ devido aos outros íons no retículo cristalino. Desta maneira o momento angular orbital também contribui nas propriedades magnéticas das substâncias cristalinas ².

Se um cristal contém íons com momentos magnéticos haverá uma certa interação entre estes momentos, resultando na orientação das direções destes momentos a OK. Um material composto exclusivamente por íons diamagnéticos será também diamagnético, uma vez que os íons constituintes não têm momentos magnéticos para interagir. Entretanto, um material contendo íons paramagnéticos pode ser *paramagnético*, *ferromagnético*, *antiferromagnético* ou *ferrimagnético*, dependendo do tipo de acoplamento entre os íons paramagnéticos.

Se a interação entre os íons paramagnéticos é somente muito fraca, de maneira que a agitação térmica é suficiente para manter os spins desorientados, então o material como um todo é *paramagnético* (Figura A2(a)). Na ausência de um campo magnético externo aplicada nenhuma magnetização macroscópica é observada para este material. Entretanto, com a aplicação de um campo magnético externo os spins desemparelhados da substância paramagnética se orientam na direção do campo aplicado.

Em um material *antiferromagnético*, os spins dos íons nos vários pontos do retículo estão acoplados através de forças de troca de tal maneira que o valor líquido resultante de spin de cada ponto do retículo é igual a zero, consistente com o ordenamento antiparalelo a seus vizinhos (Figura A2(c)). Assim, enquanto que os íons individuais possuem um momento líquido diferente de zero, os spins da substância sólida como um todo estão exatamente balanceados e o material não apresenta magnetização. Este estado, é diferente dos estados paramagnético, no qual não há ordenamento de spins, e diamagnético, no qual o momento líquido em cada sítio é zero e o ordenamento é antiparalelo.

Substâncias *ferromagnéticas* são aquelas nas quais os spins desemparelhados de todos os íons, de elementos idênticos ou diferentes, são paralelos uns aos outros (Figura A2(b)). Desta maneira, a magnetização na temperatura do zero absoluto, quando a agitação térmica cessa, é simplesmente a soma de todos os elétrons desemparelhados dos íons nos vários sítios atômicos do material. Exemplos de tais

materiais são: ferro, níquel e cobalto.

A classe de materiais *ferrimagnéticos* é macroscopicamente similar aos ferromagnetos. Em um material ferrimagnético existem no mínimo dois diferentes tipos de íons paramagnéticos ou dois tipos diferentes de sítios cristalográficos, e em ambos os casos o material pode ser considerado como composto de dois ou mais subretículos de íons magnéticos. Forças de interação de troca fazem com que os spins sejam paralelos em cada subretículo, mas opostos àqueles dos outros subretículos (Figura A2(d)). Esta condição é também similar ao antiferromagnetismo, e o estado antiferromagnético pode ser considerado como um caso especial do ferrimagnetismo. Os dois subretículos do composto antiferromagnético têm momentos iguais. Os materiais ferrimagnéticos, devido ao cancelamento incompleto de spins que ocorre entre os subretículos, exibem valor líquido de magnetização, que é muito menor do que aquela resultante simplesmente da soma dos spins desemparelhados de todos os íons do material. O valor líquido do momento de spin de dois ou mais subretículos, entretanto, é macroscopicamente semelhante ao do momento de um material ferromagnético, e externamente há somente diferenças sutis entre estes dois estados do magnetismo. A maioria das ferritas espinélio, granada e hexagonal pertencem à classe de materiais ferrimagnéticos.

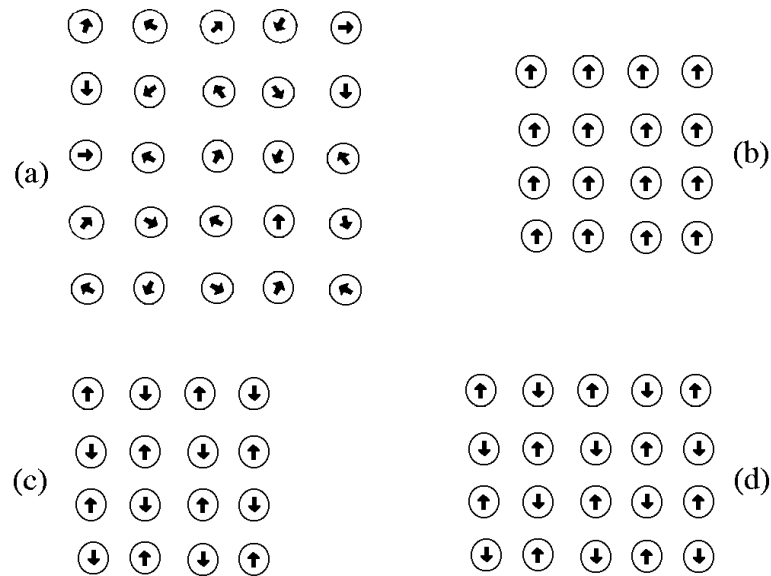


Figura A2: Configurações possíveis de spins para as classificações principais: (a) paramagnética, (b) ferromagnética, (c) antiferromagnética e (d) ferrimagnética.²

Em óxidos os mecanismos de ordenamento magnético na maioria das vezes resultam em alinhamento antiparalelo dos spins e são consideravelmente mais complexos do que em metais. O problema em óxidos é que uma troca indireta precisa ser admitida, pois os cátions são separados por um íon O^{2-} (ou um ânion em geral). Os cátions estão muito separados uns dos outros, na maioria dos óxidos, para que haja uma interação direta cátion-cátion. O modelo de *super troca*¹ explica este comportamento e está descrito a seguir. Considere dois cátions de metal de transição separados por um O^{2-} , Figura A3. Os íons O^{2-} não têm momento magnético líquido, uma vez que têm camadas completamente cheias e com orbitais p mais externos. Os orbitais p_x têm dois elétrons: um com spin para cima e outro com spin para baixo, consistente com o princípio de Pauli. Quando um dos cátions do metal de transição se aproxima do íon O^{2-} , a sobreposição parcial de orbitais dos elétrons (entre um elétron $3d$ do cátion e um elétron $2p$ do íon O^{2-}) pode ocorrer apenas para spins antiparalelos porque elétrons com spins iguais se repelem. Orbitais $3d$ vazios no cátion estão disponíveis para a ocupação parcial do elétron do íon O^{2-} , com uma orientação antiparalela. Ocorre então a sobreposição entre os orbitais do outro cátion e do íon O^{2-} , resultando em spins antiparalelos, e portanto, em

ordenamento antiparalelo dos cátions. Uma vez que orbitais p são lineares, espera-se que a interação mais forte ocorra para ângulos **cátion - O²⁻ - cátion** mais próximos de 180°, como tem sido largamente observado.

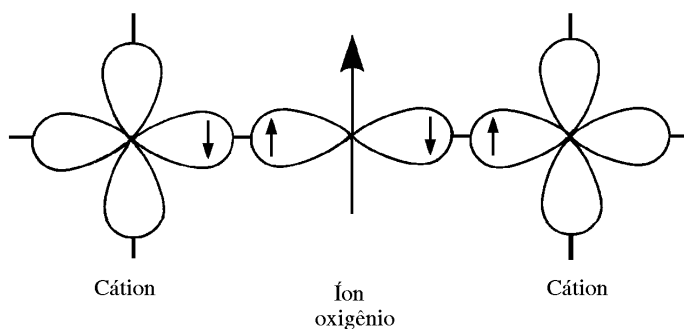


Figura A3: Representação esquemática da interação de supertroca em óxidos magnéticos. Os orbitais p do ânion interagem com os orbitais d dos cátions do metal de transição.¹

A.1.5 - Susceptibilidade Magnética e Permeabilidade Magnética

A resposta de um material magnético à aplicação de um campo magnético H externo pode ser dada por duas grandezas: a magnetização M ou a indução magnética B . A densidade de linhas de força na amostra, conhecida como densidade de fluxo magnético *ou* indução magnética B é resultante do produto entre as ações do campo magnético H mais a intensidade de magnetização (momento magnético por unidade de volume) M e a permeabilidade no espaço livre μ_0 ,

$$B = \mu_0 (H + M). \quad (\text{SI}). \quad (1)$$

Quantitativamente a resposta de um material magnético ao campo magnético H é melhor definida em termos da razão entre M e H ou entre B e H .

$$\text{Susceptibilidade magnética :} \quad \chi = \frac{M}{H}$$

$$\text{Permeabilidade magnética :} \quad \mu = \frac{B}{H}$$

A susceptibilidade magnética é uma propriedade importante na caracterização de materiais. A variação da susceptibilidade em função do campo aplicado, da temperatura, etc. , dá informação fundamental na classificação dos materiais magnéticos. Os valores de susceptibilidade magnética, χ , podem variar desde 10^{-5} para materiais com magnetismo fraco até 10^6 para magnetismo forte, e também valores negativos ⁴. Algumas vezes, a susceptibilidade magnética tem uma dependência não linear com o campo magnético.

A.1.6 - Influência da Temperatura no Comportamento Magnético

Em todos os casos onde existe um campo de interação de troca o alinhamento paralelo ou antiparalelo é rigorosamente verdadeiro somente na temperatura de 0 K. A qualquer temperatura finita, a agitação térmica tenderá a perturbar o alinhamento rígido dos spins. De fato, com o aumento da temperatura, a orientação dos spins torna-se mais e mais aleatória , até finalmente atingir a temperatura Curie (ou Néel), na qual a energia térmica é suficiente para sobrepor as forças de interação de troca, fazendo com que estes materiais voltem ao estado paramagnético.

Acima da temperatura Curie T_c a magnetização espontânea desaparece. Muitas substâncias paramagnéticas obedecem a lei de Curie, especificamente a altas temperaturas. A lei de Curie relaciona a dependência da susceptibilidade com a temperatura da seguinte maneira:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

em que C é a constante de Curie. Frequentemente, entretanto, uma melhor adaptação dos dados experimentais é dado pela lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}$$

em que θ é a constante de Weiss. Estes dois tipos de comportamentos são mostrados na Figura A4 que representa o inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) em função da temperatura T .

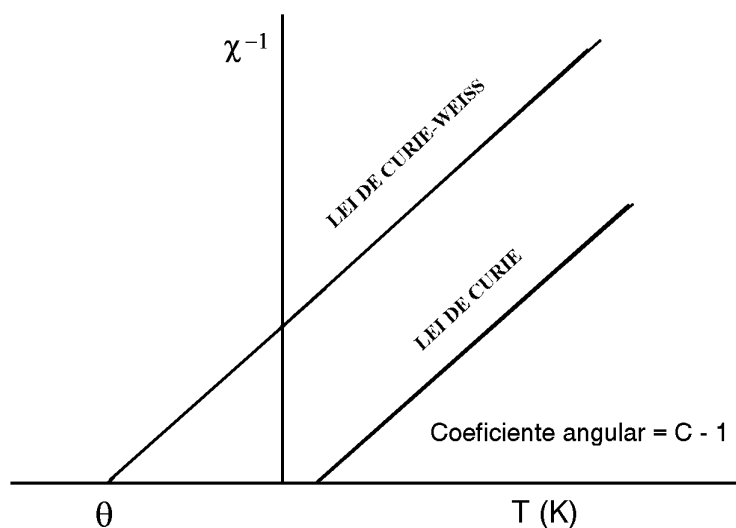


Figura A4: Gráfico do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura referentes às leis de Curie e Curie-Weiss.⁷

Para substâncias ferromagnéticas e ferromagnéticas, a dependência da temperatura não se adapta às leis de Curie/Curie-Weiss, como mostrado esquematicamente na Figura A5. Materiais ferromagnéticos mostram uma susceptibilidade magnética muito grande à baixas temperaturas que diminui rapidamente com o aumento da temperatura (Figura A5(b)). Acima de uma certa temperatura denominada temperatura ferromagnética T_C o material ferromagnético torna-se paramagnético, onde a lei de Curie-Weiss é usualmente obedecida. Para materiais antiferromagnéticos, a susceptibilidade magnética aumenta com o aumento da temperatura até a temperatura crítica conhecida como Temperatura Néel T_N (Figura A5(c)). Acima de T_N o material

torna-se paramagnético.

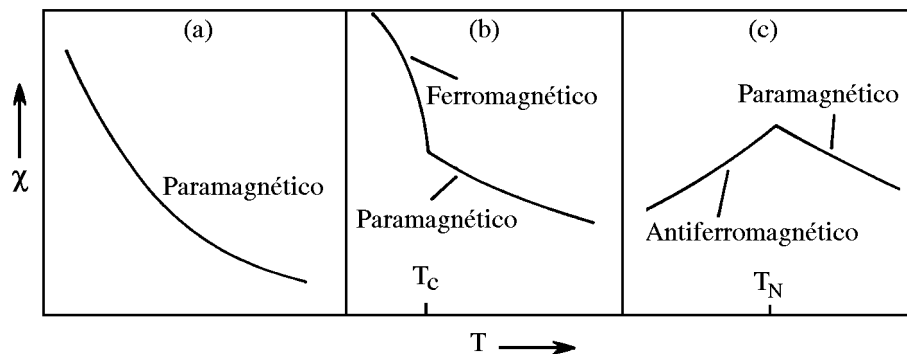


Figura A5: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para materiais (a) para-magnéticos, (b) ferromagnéticos e ferrimagnéticos e (c) antiferromagnéticos.⁷

A.2 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- VALENZUELA, R., **Magnetic Ceramics**, Cambridge: Cambridge University Press, 1st edition, 1994.
- 2-- RODRIGUE, G.P. **Microstructure and ferrites**. In: MacCRONE, R. K. (Ed.) **Treatise on materials science and technology - Properties and microstructure**, New York: Academic Press, 1977, cap. 11.
- 3- CALLISTER, Jr., W. D., **Materials Science and Engineering - An Introduction**, New York: John Wiley & Sons, 3rd Edition, 1994, cap 21, p. 659-689.
- 4- CULLITY, R. D., **Introduction to Magnetic Materials**, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- 5- BLASSE, G., **Properties of magnetic compounds in connection with their crystal chemistry**. In: BURKE, E. J. (Ed.), **Progress in Ceramic Science and Technology**. New York: Pergamon Press, 1966, v. 4, cap. 3, p.133-193
- 6-SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W., LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**, Oxford:Oxford University Press, 2nd edition, 1994.
- 7- WEST, A. R. **Magnetic and Optical Properties**, In: _____, **Basic Solid State**

Chemistry, New York : John Willey & Sons, 1984, cap 8, p. 342-365.

ANEXO 2

Tabela B1: Unidades para propriedades magnéticas.

Quantidade	Símbolo	Sistema Gaussiano e cgs emu	Fator de conversão	Sistema Internacional e mks
Densidade de fluxo magnético, indução magnética	B	gauss (G)	10^{-4}	tesla (T), Wb.m^{-2}
Campo magnético	H	oersted (Oe), Gb.cm^{-1}	$10^3/4\pi$	A.m^{-1}
Magnetização (Volume)	M	emu.cm^{-3}	10^3	A.m^{-1}
Magnetização (Massa)	M, σ	emu.g^{-1}	1 $4\pi \times 10^{-7}$	$\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ Wb.m.kg^{-1}
Susceptibilidade magnética (Volume)	χ	adimensional, emu.cm^{-3}	4π $(4\pi)^2 \times 10^{-7}$	adimensional henry por metro (H.m^{-1}) , $\text{Wb.A}^{-1}.\text{m}^{-1}$
Permeabilidade	μ	adimensional	$1/4\pi \cdot 10^{-7}$	H.m^{-1} , $\text{Wb.A}^{-1}.\text{m}^{-1}$

APÊNDICE 1

C.1 - ANÁLISE TÉRMICA

As curvas de análise térmica (DTA e TG) da amostra com razão molar Fe/Ba = 10 (amostra CT-4.1) obtidas num aparelho de TG/DTA-2960 da TA Instruments, em ar sintético com fluxo de 90 ml.min⁻¹ e razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹ estão na Figura C1. A curva DTA mostra cinco picos endotérmicos, dois largos e pequenos a 100°C e a 220°C devido, à perda gradual de água da mistura de hidróxidos. Isto pode ser confirmado pela curva TG que também mostra uma perda de massa pequena (9,4%) e gradual de até 800°C característica de mistura de hidróxidos. A 780°C aparece o terceiro pico agudo endotérmico, indicando a fusão do KCl. O quarto pico endotérmico largo e pequeno a 860°C, indica uma perda de calor pequena, que provavelmente está associada à cristalização da ferrita de bário dopada com Co-Ti. Para a ferrita de bário não dopada ¹ o pico agudo endotérmico a 760°C da curva de DTA foi atribuído à reação química do precipitado. A temperatura de formação da ferrita de bário não dopada é diminuída para 638°C quando cloreto de sódio está presente durante a calcinação ². Com a adição de dopantes, a temperatura de cristalização da ferrita de bário aumenta para 820°C, como observado por PANKOV e colaboradores ³. O quinto pico endotérmico largo e grande a 1070°C é devido principalmente à volatilização de cloreto de potássio e à decomposição de carbonato de bário. A este pico está associada uma perda de massa de 42% na curva TG que inicia-se a 800°C e termina a 1100°C. Pode-se inferir desta maneira que a ferrita de bário dopada com Co-Ti obtida após a calcinação a 950°C por 3 horas contém ainda cloreto de potássio em excesso, sendo portanto necessária a lavagem do produto obtido após a calcinação. Para eliminação de cloreto de potássio por vaporização a temperatura de calcinação deve ser aumentada até 1100°C ou

o tempo ser superior a 3 horas. No entanto, a microtextura do pó tratado nessas condições pode apresentar-se já com características de densificação.

Como na coprecipitação utilizando solução aquosa de hidróxido de potássio/carbonato de potássio, os precipitados de hidróxidos de ferro, de cobalto e de bário e de carbonato de bário podem ser formados porque os respectivos produtos iônicos dos íons constituintes permitem atingir os valores das constantes de equilíbrio de solubilidade (Tabela C1), e devido à grande perda de massa relacionada com os precursores hidróxidos e carbonatos e também com a volatilização do cloreto de potássio, torna-se difícil propor a reação de formação inequívoca da ferrita de bário dopada com Co-Ti através da curva TG.

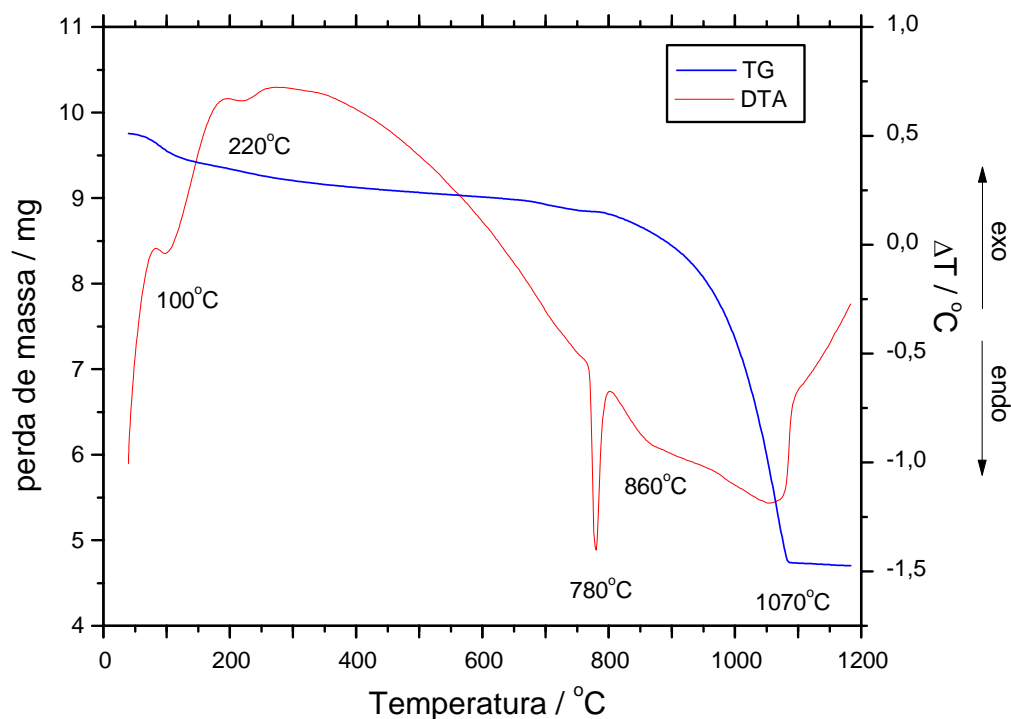


Figura C1: Curvas de análise térmica diferencial (DTA) e de termogravimetria (TG) da amostra CT-4.1 (Fe/Ba = 10).

Tabela C1: Produtos de solubilidade a 25°C de hidróxidos e carbonatos metálicos.⁴

Substância	Produto de Solubilidade (25°C)
BaCO ₃	2,58.10 ⁻⁹
Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	2,55.10 ⁻⁴
Fe(OH) ₃	2,64.10 ⁻³⁶
Co(OH) ₂ (azul)	1,09.10 ⁻¹⁵
Co(OH) ₂ (rosa)	5,92.10 ⁻¹⁵
Sn(OH) ₂	5,45.10 ⁻²⁷

C.2 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1- ROOS, W. *Formation of chemically coprecipitated barium ferrite* **J. Amer. Ceram. Soc.**, v. 63, n. 11-12, 1980.
- 2- SAKAI, H.; HANAWA, K.; AOYAGI, K. *Preparation and magnetic properties of barium ferrite fine particles by the coprecipitation salt-catalysis method* **IEEE Trans. Magn.**, v. 28, n. 6, p.3355-3362, 1992.
- 3- PANKOV, V. V.; PERNET, M.; GERMI, P.; MOLLARD, P. *Fine hexaferrite particles for perpendicular recording prepared by the coprecipitation method in the presence of an inert component* **J. Mag. Mag. Mater.**, v. 120, p. 69-72, 1993.
- 4- LIDE, D. R. (Ed.) **Handbook of Chemistry and Physics**. Boston: CRC Press, INC, 71st edition, 1990-1991, p.8/39.

APÊNDICE 2

D.1 - RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA

Ressonância ferromagnética descreve a absorção ressonante da radiação de microondas num material magnético contendo forte acoplamento de troca de elétrons; a absorção é medida em função de um campo magnético aplicado. Desta maneira, a ressonância ferromagnética engloba quaisquer sistemas contendo uma alta concentração de íons paramagnéticos com acoplamento de troca predominantemente ferromagnético ¹.

O experimento de ressonância ferromagnética é usualmente realizado pela saturação da amostra com um forte campo magnético dc e aplicando perpendicularmente um campo ac pequeno de frequência constante ². O campo dc é então lentamente variado até encontrar as condições de ressonância, medindo a força de absorção na amostra. Este é o melhor ajuste para experimentos de ressonância uma vez que todos os spins estão orientados numa dada direção na amostra saturada e o campo ac exerce um torque na componente perpendicular. Experimentalmente, é mais fácil usar um campo ac de frequência alta e constante (usualmente na faixa de dezenas de GHz) e variar lentamente o campo dc para encontrar as condições de ressonância, do que usar outras combinações. A ressonância é portanto graficada como força de absorção em função do campo dc para uma dada frequência constante, Figura D1.

A ressonância ferromagnética é caracterizada por dois parâmetros, o campo ressonante, H_r e a largura de linha, ΔH . Medidas meticulosas de H_r em várias frequências e em diferentes geometrias de amostra podem ser usadas para o cálculo de magnetização (M) e de constantes anisotrópicas (K) ^{2, 3}. A largura de linha, ΔH , fornece informações sobre as perdas magnéticas do material ¹, isto é quanto maior ΔH , maior é a perda magnética do sistema e vice-versa.

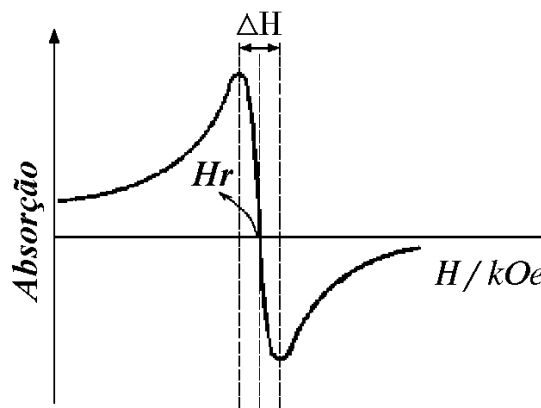


Figura D1: Curva de ressonância ferromagnética.

Neste trabalho, as curvas de ressonância ferromagnética foram obtidas no espectrômetro de ressonância ferromagnética que opera na banda X de microondas, com frequência de 9,5 GHz. Para a análise, uma quantidade muito pequena da amostra é colocada num tubo de vidro que é introduzido na cavidade de microondas. Mantendo-se a frequência fixa e variando-se o campo magnético dc externo de 0 a 10 kOe observa-se a ressonância do material.

As curvas de ressonância ferromagnética das amostras de ferritas de bário dopadas com Co-Ti estão na Figura D2 (a)-(h). Todas as curvas de ressonância ferromagnética, exceto a da amostra CT-25.1 (Figura C2 (a)), são compatíveis com as da hexaferrita de bário³. O sinal de ressonância ferromagnética da amostra CT-25.1 após o recozimento (Figura D2 (b)) é bem definido, porém ainda não alcança o padrão das outras amostras da Figura D2 (c)-(h). Para a amostra CT-50.1, o recozimento a 1040°C por 6 h levou à diminuição da largura de linha ΔH , isto é atribuído à diminuição de perdas magnéticas do material obtido após o recozimento (Tabela D1).

As curvas de ressonância ferromagnética das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Sn estão na Figura D3 (a)-(f). O sinal de ressonância ferromagnética das amostras CS-50.1, CS-75.1 e CS-2.1 da Figura D3 (c), (e) e (f), respectivamente, é de baixa resolução, devido à formação de uma fase parasita antiferromagnética, $Ba_3SnFe_{10}O_{20}$, observada por difratometria de raios X. Para as amostras CS-25.1, CS-

25.2 e CS-50.2 (Figura D3 (a), (b), (d), respectivamente), para as quais não foi observada a formação fase(s) parasita(s), o sinal de ressonância ferromagnética está bem definido e é compatível com o da hexaferrita de bário³.

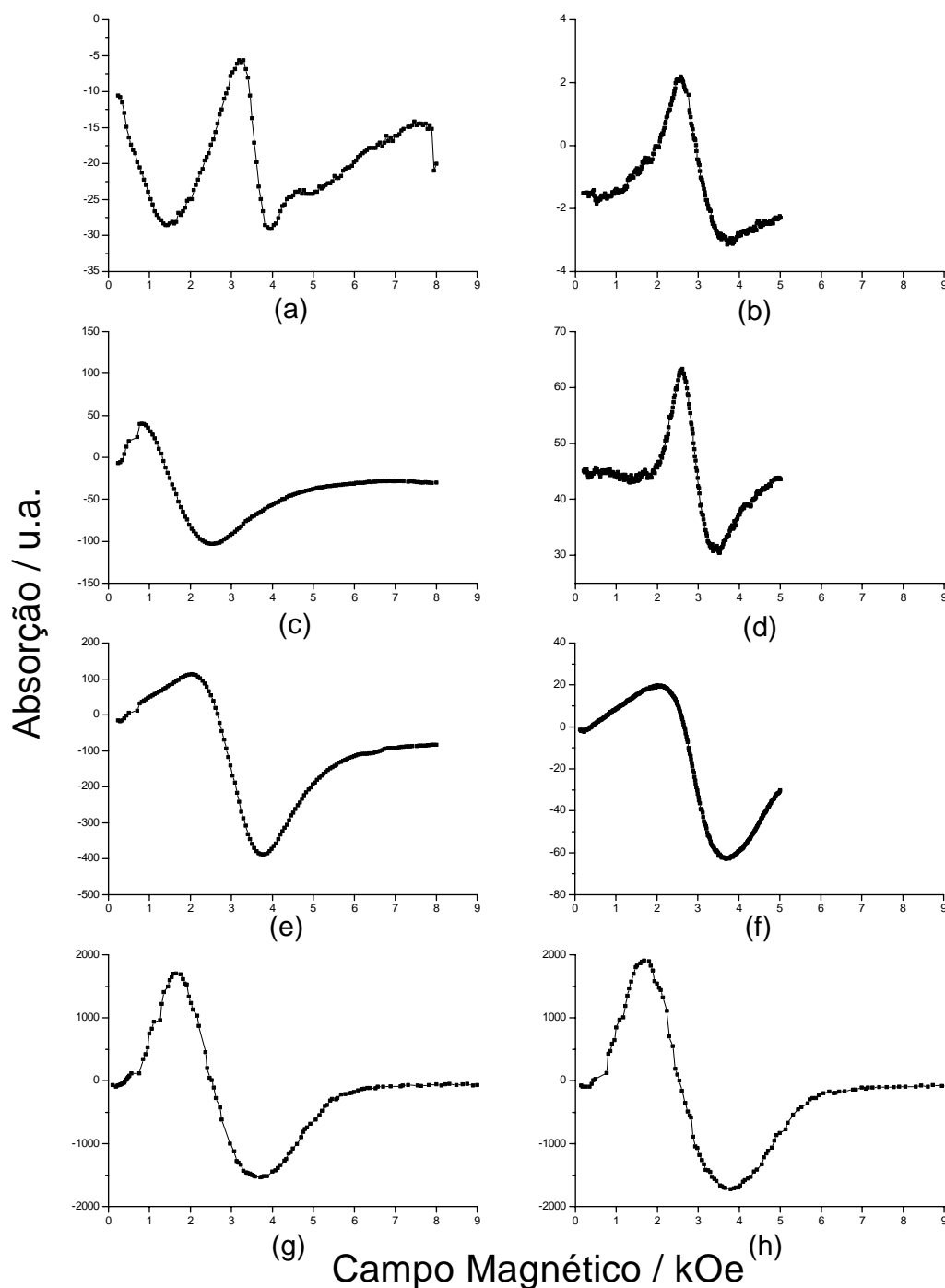


Figura D2: Curvas de ressonância ferromagnética das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti, calcinadas a 950°C por 3 h: (a) CT-25.1, (b) CT-25.1 recozida a 1040°C por 4 h, (c) CT-50.1, (d) CT-50.1 recozida a 1040°C por 4h, (e) CT-75.1, (f) CT-1.1, (g) CT-3.1 e (h) CT-3.2.

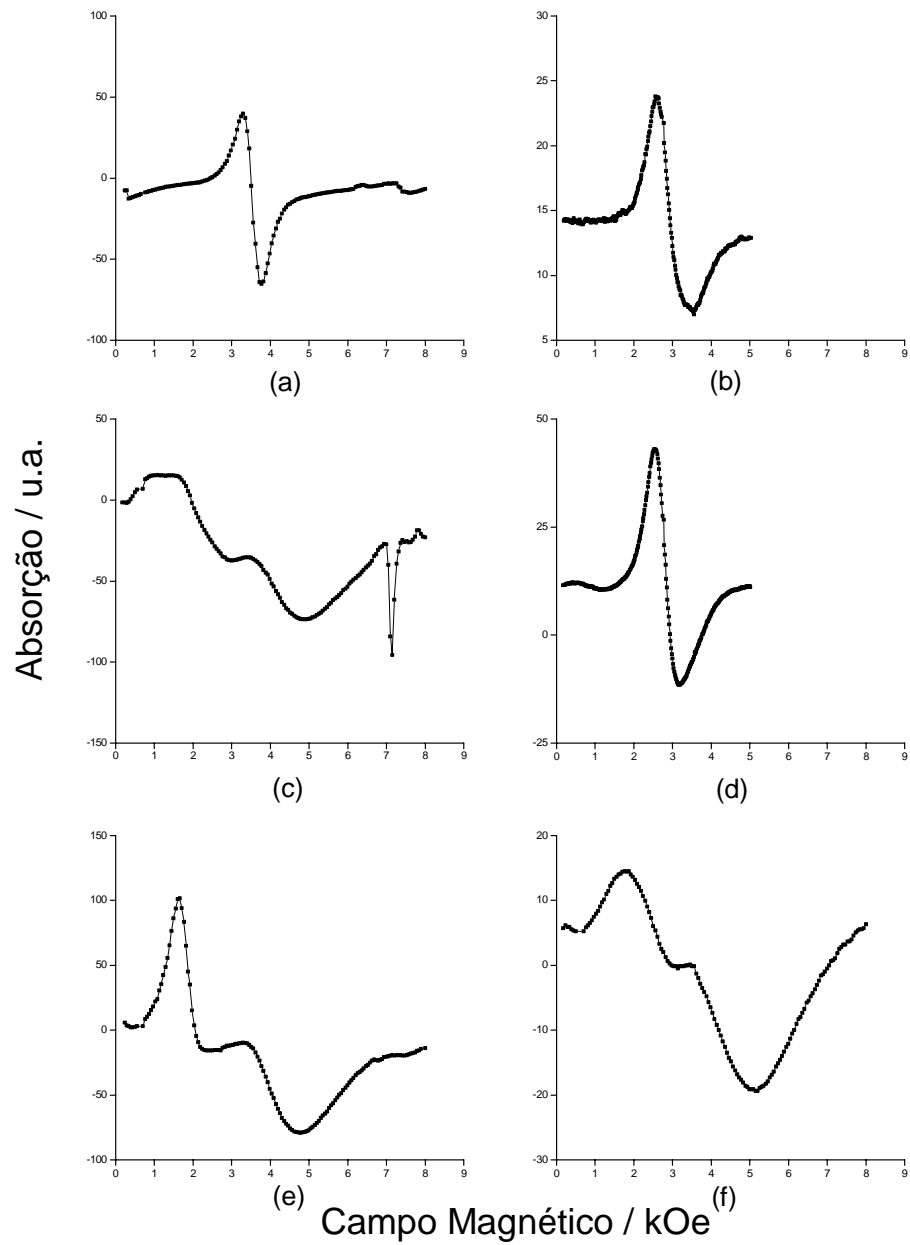


Figura D3: Curvas de ressonância ferromagnética das amostras de ferrita de bário dopada com Co-Sn, calcinadas a 950°C por 3 h: (a) CS-25.1, (b)CS-25.2, (c) CS-50.1, (d) CS-50.2, (e) CS-75.1 e (f) CS-2.1.

Tabela D1: Largura de linha (ΔH) e campo de ressonância (Hr) das amostras de ferrita de bário dopadas com Co-Ti ou com Co-Sn.

Amostra	Hr		ΔH	
	kOe	kA.m ⁻¹	kOe	kA.m ⁻¹
CT-25.1	-	-	-	-
CT-25.1*	3,10	247	1,13	90
CT-50.1	1,53	122	1,69	134
CT-50.1*	3,00	239	0,89	71
CT-75.1	2,85	228	1,73	138
CT-1.1	2,80	223	1,68	134
CT-3.1	2,46	196	2,00	159
CT-3.2	2,46	196	2,04	162
CS-25.1	3,53	281	0,43	34
CS-25.2	3,00	239	0,88	70
CS-50.1	-	-	-	-
CS-50.2	2,80	223	0,65	52
CS-75.1	-	-	-	-
CS-2.1	-	-	-	-

*Amostras recozidas a 1040°C por 6 h.

Estes resultados permitem concluir que a presença de impureza interfere na absorção de microondas das ferritas de bário dopadas obtidas e que . Pode-se constatar também pelos valores de largura de linha, ΔH , obtidos através das curvas de ressonância ferromagnética para cada amostra, que as ferritas de bário dopadas com Co-Sn obtidas após a calcinação apresentam perdas magnéticas menores do que as dopadas com Co-Ti..

D.2 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- BHAGAT, S. M., **Ferromagnetic Resonance** In: American Society for Metals, ASM HANDBOOK, v. 10 - *Materials Characterization*, 1992, p. 267-275.
- 2- VALENZUELA, R., **Magnetic Ceramics**, Cambridge: Cambridge University Press, 1st edition, 1994.
- 3- SURIG, C.; HEMPEL; K. A.; SCHUMACHER, F. *Microwave absorption in single-domain particles involving first- and second-order uniaxial magnetic anisotropy constant* **J. Mag. Mag. Mater.** , v.117, p. 441-447, 1992.