

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
INSTITUTO DE QUÍMICA
CÂMPUS DE ARARAQUARA

**Partículas Magnéticas: Ferrita de Ítrio $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)
recoberta com Sílica (SiO_2)**

Ricardo Henrique Moreton Godoi

Orientador
Prof. Dr. Miguel Jafelicci Jr

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química -
Câmpus de Araraquara da Universidade Estadual
Paulista, como requisito para a obtenção do título de
Doutor em Química, área de Concentração: Físico-
Química.

Araraquara

2000

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior - Orientador
Instituto de Química de Araraquara - Unesp

Prof^a. Dr^a. Sonia R. H. Mello Castanho
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

Prof. Dr. Daniel Rodrigues
Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro
Instituto de Química de Araraquara - Unesp

Prof. Dr. Celso Valentim Santilli
Instituto de Química de Araraquara - Unesp

Dedico este trabalho

***Aos meus pais
Germano e Daisi
pelas oportunidades e sacrifícios.***

***À minha esposa Ana Flavia,
por nosso passado, presente
e claro, por nosso futuro.***

***Ao meu filho Gabriel,
que com alguns meses de vida
me ensina todos os dias que sorrir
é a expressão mais pura do mundo.***

***“Paciência é uma árvore
de raízes amargas e frutos doces”***

Agradeço

***À FAPESP pela concessão da bolsa de
pós-graduação e auxílio a pesquisa.***

Fapesp Processo: 96/8916-7

***Especialmente ao Professor Miguel,
que me ensinou a viver, pesquisar e
principalmente compreender o ser humano.***

***As gerações do laboratório de Química de Superfície;
Neide, Suzi, Claudinha, Zé Ricardo, Caixão, Gisele,
Jataí, Mi, Patrícia, Mila, Mariana, Xuxa, Lesma.***

***“Ao Instituto de Química,
que para não haver nem escolhidos
nem esquecidos, o meu muito
obrigado a todos que me acompanharam
e que de alguma forma tornaram
essa trabalho viável”***

Ao Pesquisador Roberto Costa Lima Instituto de Pesquisa da Marinha - IPqM

Ao Prof. Dr. Luis Di Bernardo Engenharia Hidráulica e Saneamento USP- São Carlos

A Prof^a. Dr^a. Inês Joeques Instituto de Química - Unicamp

Ao Convênio Unesp - Universitat de Barcelona

Aos Profs. Drs. Joaquim Portillo, Juan Mendoza e Josep Alay

Seveis Científico Técnicos, Universitat de Barcelona, Espanha.

Ao Prof. Dr. Frank Missel Instituto de Física - USP SP

Ao Dr. Andris Figueiroa Bakuzis Universidade de Brasília - UnB

Identificação

Ricardo Henrique Moreton Godoi

Dados Pessoais

Data de Nascimento: 30/11/1969.

Nacionalidade: Brasileiro,

Natural: São Paulo SP,

Estado Civil: Casado.

Endereço Institucional

Instituto de Química - UNESP

Rua Francisco Degni s/n

Bairro: Quitandinha

CEP 14801-970 Araraquara – SP

Área de Atuação: Físico-Química

Informações Curriculares**Doutor em Química**

Área de concentração: Físico-Química

Início: 1996 Término: dez/2000

Universidade Estadual Paulista

"Julio de Mesquita Filho " (UNESP). Araraquara - SP.

Partículas Magnéticas: Ferrita de Ítrio $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) recoberta com Sílica (SiO_2)

Mestre em Química

Área de concentração: Físico-Química

Início: 1994 Término: 1996

Universidade Estadual Paulista

"Julio de Mesquita Filho" (UNESP). Araraquara - SP.

Tema: Investigação dos sistemas Sílica e Sílica contendo Crômio em excesso de Ácido.

Bacharel em Química

Início: 1990 Término: 1993.

Instituto de Química - Araraquara.

Universidade Estadual Paulista

"Julio de Mesquita Filho" (UNESP). Araraquara - SP.

Publicações Relevantes

1. Colloidal Particles: Spherical Yttrium Iron Garnet
GODOI, R. H. M.; JAFELICCI Jr, M.; MARQUES, R. F. C.; VARANDA, L. C.
Materials Research Society, Symposium Proceedings v. 517, p. 583, 1998.
2. Investigation of the Systems Silica Containing Chromium in Alcohol Medium
GODOI, R. H. M.; FERNANDES, L.; JAFELICCI Jr, M.; MARQUES, R. F. C.;
VARANDA, L. C.; DAVOLOS, M. R.
Journal of Non-Crystalline Solids v. 247, p. 141, 1999.
3. Thermal and Crystallographic Studies of Mixed $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SrO}$ Prepares Reaction in Solid State
MARQUES, R. F. C.; ZOREL, H. E.; CRESPI, M. S.; GODOI, R. H. M.; JAFELICCI Jr, M.; VARANDA, L. C. PAIVA-SANTOS, C. O.
Journal Thermal Analysis v. 56, p.143, 1999.
4. Morphology of Alumina: a comparison between infrared spectroscopy and X-ray diffractometry
VARANDA, L. C.; JAFELICCI Jr, M.; MAGNANI, R.; DAVOLOS, M. R.; SIGOLI, R. C.; MARQUES, R. F. C.; GODOI, R. H. M.
Journal of Non-Crystalline Solids v. 247, p. 227, 1999.
5. Partículas Nanometricas de Ferritas de Ítrio
GODOI, R. H. M.; JAFELICCI Jr, M.; MARQUES, R. F. C.; VARANDA, L. C.; DAVOLOS, M. R.; LIMA, R. C.
Química Nova v.22, p. 6, 1999.
6. Preparation and properties of colloidal particles: Silica on yttrium iron garnet
GODOI, R. H. M.; JAFELICCI Jr, M.; PORTILLO, J.
Materials Research Society, Symposium Proceedings v. 581, p. 16, 1999.
7. Chromium-Containing Silica Materials
GODOI, R. H. M.; FERNANDES, L.; JAFELICCI Jr, DAVOLOS, M. R.; PORTILLO, J.
Journal of Non-Crystalline Solids v. 273, p. 36, 2000.
8. Preparation and Characterization of spherical Yttrium Iron Garnet via coprecipitation
GODOI, R. H. M.; JAFELICCI Jr, M.
Journal of Magnetism and Magnetic Materials: in press

9. Protected Magnetic Particles: Silica on Yttrium Iron Garnet

GODOI, R. H. M.; JAFELICCI Jr, M.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials; in press

10. In situ solids state oxidation reaction for an alternative $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0; 0,1; 0,2$ e $0,3$) formation.

MARQUES, R. F. C.; PAIVA-SANTOS, C. O.; GODOI, R. H. M.; JAFELICCI Jr, M.; VARANDA, L. C.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials; in press

11. Cerâmica e Óxidos

GODOI, R. H. M.; JAFELICCI Jr, M.

Química na Escola; Submetido.

Estágio Frequentado no Exterior

Especialização na Universidade de Barcelona - Espanha sob orientação do Prof. Dr. Joaquim Portillo. Duração de março a junho de 1999. Equipamentos utilizados no treinamento e para o próprio projeto de pesquisa. Microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, analisador de tamanho de partícula e análise química de superfície XPS.

Abstract

Yttrium iron garnet (YIG) particles were coated with silica for control of their synthesis, improving the performance of system and stabilization of magnetic properties. Well-defined magnet particles were prepared by heterocoagulating silica on yttrium iron garnet. Yttrium iron garnet was obtained by homogeneous nucleation process, controlling the chemical routes from cation hydrolysis in acid medium. The heterocoagulation was induced by hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS) in appropriate yttrium iron garnet dispersion medium. Dispersed calcinated product was and characterized by vibrating sample magnetometry, X-ray photoemission spectroscopy, transmission and scanning electron microscopies, small area electron diffraction, differential thermal analysis, X-ray diffractometry and electrophoretic mobility.

The pure systems YIG and Silica particles dispersions show appropriated physical-chemistry characteristics to be heterocoagulated.

The shell of silica on YIG was identified by transmission electron microscopy and small area electron diffraction allowed to distinguish both silica and polycrystalline YIG phases. The absence of Fe and Y peaks on the particle surface XPS measurements confirmed that the heterocoagulation process was carried out by X-ray photoemission spectroscopy Comparing the magnetic measures of the YIG and silica on YIG samples, the magnetic properties of M_s were reduced and of H_c varied in function of the cover layer.

Keywords: yttrium iron garnet, heterocoagulation, silica on YIG ferrite

Resumo

Partículas magnéticas de ferrita de Ítrio (YIG) foram preparadas através da heterocoagulação da sílica sobre a ferrita de ítrio. A ferrita de ítrio foi obtida através do processo de nucleação homogênea, controlando a rota química a partir da hidrólise de cátions em meio ácido. A heterocoagulação foi induzida pela hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) em diferentes meios de dispersão da ferrita de ítrio.

Os produtos dispersos foram calcinados e caracterizados por magnometria de amostra vibrante, espectroscopia fotoeletrônica de raios X, microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, difração de elétrons, análise térmica diferencial, difratometria de raios X e mobilidade eletroforética.

A camada de sílica que recobre a ferrita de ítrio foi identificada por microscopia eletrônica de transmissão. Difração de elétrons permitiu distinguir a fase policristalina da ferrita de ítrio e a sílica. A ausência dos picos de Fe e Y no espectro de XPS das partículas confirmam que o processo de heterocoagulação foi efetivo. Comparando as propriedades magnéticas da ferrita de ítrio e do sistema sílica/ferrita de ítrio infere-se que as propriedades de magnetização de saturação (M_s) e de campo coercivo (H_c) variaram em função da camada de sílica.

Palavras Chaves: Ferrita de ítrio, heterocoagulação, sílica sobre ferrita de ítrio.

Índice geral

Agradeco	4
Identificação	5
Abstract	8
Resumo	9
Índice geral	10
Índice de tabelas	12
Índice de figuras	14
1. Introdução	19
2. Objetivo	27
3. Parte experimental	28
3.1. Equipamentos	28
3.2. Métodos	29
4. Condições de caracterização dos sistemas estudados	35
4.1. Difratomia de raios X	35
4.2. Termogravimetria e análise térmica diferencial	35
4.3. Medida eletrocinética	35
4.4. Microscopia eletrônica de varredura	36
4.5. Microscopia eletrônica de transmissão	36
4.6. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	37
4.7. Magnetometria de amostra vibrante	37
5. Resultados e discussões	38
5.1. Sistema ferrita de ítrio	38
5.1.1. Difratomia de raios X	38
5.1.2. Termogravimetria e análise térmica diferencial	41
5.1.3. Medidas eletrocinéticas	44
5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura	49
5.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão e difração eletrônica	51
5.1.6. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	53
5.1.7. Magnetometria de amostra vibrante	57
5.2. Sistema sílica	60
5.2.1. Difratomia de raios X	60

5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura	61
5.2.3. Medida eletrocinética	63
5.2.4. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	68
5.3. Sistema heterocoagulado.....	69
5.3. Sistema Heterocoagulado	75
5.3.1. Difratometria de raios X.....	75
5.3.2. Microscopia eletrônica de varredura	76
5.3.3. Magnetometria de amostra vibrante.....	78
5.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão e difração eletrônica	84
5.3.5. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	89
5.3.6. Medida eletrocinética	91
5.3.7. Espectroscopia de energia dispersiva	92
6. Conclusões	95
7. Referências Bibliográficas	99

Índice de tabelas

Tabela 1. Condições de precipitação da ferrita de ítrio obtida a partir de diferentes ânions, utilizando-se uréia ou amônia como agente de precipitação e a partir do ânion cloreto em meio alcoólico.....	32
Tabela 2. Condição de precipitação da amostra de sílica obtida em banho-maria a 45 °C.....	33
Tabela 3 - Identificação das amostras heterocoaguladas a partir da dispersão de partículas de YIG e TEOS em meio de isopropanol. Heterocoagulação partícula-partícula.	34
Tabela 4. Condições de heterocoagulação do sistema YIG-SiO ₂ : sistema imerso em banho de ultra-som à temperatura de 50°C, concentração da ferrita de ítrio de 1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , TEOS 1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , NH ₃ 0.45 mol.L ⁻¹ em meio isopropanólico e volume total do sistema de 10 ml.	34
Tabela 5. Amostras obtidas a partir do ânion cloreto e condições de precipitação.....	41
Tabela 6. Potencial zeta das amostras analisadas em diferentes meios de dispersão, com adição de diferentes volumes de hidróxido de amônio.....	46
Tabela 7. Parâmetros de indexações do padrão de difração de elétrons para a ferrita de ítrio, amostras P24 e N3. Constante de câmara (Lλ) utilizadas foram apropriadas para cada equipamento.....	52
Tabela 8. Energia de ligação elementar para a ferrita de ítrio Fe ₅ Y ₃ O ₁₂	54
Tabela 9. Energia de ligação elementar dos elementos Fe 2p ^{3/2} e Y 3d para a ferrita de ítrio Fe ₅ Y ₃ O ₁₂	55
Tabela 10 Propriedades magnéticas da ferrita de ítrio obtida por diferentes rotas de precipitação. Ms = magnetização de saturação, Mr = magnetização de remanência e Hc = campo coercivo.....	58
Tabela 11. Energia de ligação elementar para a sílica.....	68
Tabela 12. Dependência da taxa de sinterização em variáveis diferentes para três processos de sinterização.....	69
Tabela 13. Descrição das condições de obtenção das amostras: rampa de aquecimento da amostra, presença de patamares intermediários no aquecimento e respectiva temperatura, velocidade de resfriamento da amostra.....	71
Tabela 14. Medidas magnéticas das amostras de YIG puras e recobertas com sílica.	80

Tabela 15. Energia de ligação elementar para o sistema YIG/SiO ₂	89
---	----

Índice de figuras

Figura 1. Esquema do encapsulamento de pós através do processo de heterocoagulação.....	21
Figura 2. O diagrama de LaMer relaciona o mecanismo de nucleação e crescimento com a formação de camadas de cobertura.	22
Figura 3. Difratoograma de raios X da amostra P16 calcinada em diferentes temperaturas por 3h: 700°C(não cristalino), 800°C (ortorrômbica), 900°C (ortorrômbica), 1000°C (ortorrômbica), 1100°C (cúbica) e 1200°C (cúbica).	39
Figura 4. Difratoogramas de raio-X da amostra P16 (ânion cloreto), calcinada de 750°C à 1300°C, registrados em intervalos de 25°C.....	39
Figura 5. Difratoogramas de raios X das amostras precipitadas a partir de soluções de nitrato (N3, N4, N5 e N6) ou cloreto (P16 e P24).....	40
Figura 6. Curvas TG das amostras P ₃ , P ₇ , A ₁ e P ₈	41
Figura 7. Curvas DTA das amostras P ₃ , P ₇ , A ₁ e P ₈	41
Figura 8. Curvas TG das amostras N3, N4, N5 e N6. Figura 9. Curvas DTA das amostras N3,.....	42
Figura 10. Amostra P16 Fe 1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , U=0,5 mol.L ⁻¹ dispersa em água (H), etanol (E), Isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).	44
Figura 11. Amostra P23 Fe 1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , NH ₃ =0,5 mol.L ⁻¹ , 50%NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ , dispersa em água (H), etanol (E), Isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).	45
Figura 12. Amostra P24 Fe 1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , NH ₃ =0,5 mol.L ⁻¹ , 50%NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ , 1% PVP dispersa em água (H), etanol (E), Isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).	45
Figura 13. Amostra N5 Fe 1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , U=0,5 mol.L ⁻¹ dispersa em água (H), etanol (E), Isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).	45
Figura 14. Amostra N3: Fe 1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , U=0,5 mol.L ⁻¹ , 50% NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ . dispersa em água (H), etanol (E), Isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).....	46
Figura 15. Amostra N4: Fe 1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , U=0,5 mol.L ⁻¹ , 50% NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ , 1% PVP dispersa em água (H), etanol (E), Isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).	46

Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de YIG dispersas em etanol: amostra a P3, $[\text{Fe}]=1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Uréia}]=1 \text{ mol.L}^{-1}$; amostra b P16, $[\text{Fe}]=1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Uréia}]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, amostra c P23, $[\text{Fe}]=1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Uréia}]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ 50% $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, amostra d P24, $[\text{Fe}]=1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Uréia}]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, 50% $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 1% PVP, amostra e N5, $[\text{Fe}]=1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Uréia}]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, amostra f N3, $[\text{Fe}]=1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Uréia}]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, 50% $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	49
Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura da amostra da ferrita de ítrio, P4, $[\text{Fe}]=1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Uréia}]=2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, 1,7% PVP.	50
Figura 18. MET da amostra de ferrita de ítrio P24.	51
Figura 19. Padrão de difração eletrônica da amostra de ferrita de ítrio P24.	51
Figura 20. Micrografia de MET da amostra de ferrita de ítrio N3.	51
Figura 21. Padrão de difração eletrônica da amostra de ferrita de ítrio P24, figura 26.	51
Figura 22 Espectro XPS da amostra Merck mostrando as linhas de energias características da ferrita de ítrio e o efeito do bombardeamento de argônio na superfície da amostra.	54
Figura 23. Espectro estendido de XPS para amostras P24, P16, N3, N4, N5, e N6. As amostras foram bombardeadas com argônio por 0,3 minutos.	55
Figura 24. Curvas de histereses obtidas à temperatura ambiente, com magnetização paralela de 3 KOe das amostras P16, P3, P24 obtidas a partir do ânion cloreto e N3, N4, N5, N6, N7, N8, N9 e N10 relativas as amostras obtidas a partir do ânion nitrato.	57
Figura 25. Difrátogramas de raios X da amostras de sílica T20, T21, T22, T23, T24 e T25.	60
Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de YIG dispersas em etanol. (a) T22, $[\text{TEOS}]=0,004$, $[\text{NH}_3]=0,9$, etanol. (b) T23, $[\text{TEOS}]=0,004$, $[\text{NH}_3]=0,9$, isopropanol. (c, d, e) T24, $[\text{TEOS}]=0,008$, $[\text{NH}_3]=0,45$, etanol. (f, g, h) T25, $[\text{TEOS}]=0,008$, $[\text{NH}_3]=0,45$, isopropanol.	61
Figura 27. Potencial zeta em função do volume NH_4OH para as amostra T20, $\text{TEOS}=4,10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{NH}_3=0,45 \text{ mol.L}^{-1}$, ppt composta em ultra-som, etanol. A amostra foi dispersa em: água (H), etanol (E), isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).	65

Figura 28. Potencial zeta em função do volume NH_4OH para as amostra T24, $\text{TEOS}=8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{NH}_3=0,45 \text{ mol.L}^{-1}$, ppt composta em ultra-som ,etanol. A amostra foi dispersa em: etanol (E), isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).	65
Figura 29.Potencial zeta em função do volume NH_4OH para as amostra T25, $\text{TEOS}=8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{NH}_3=0,45 \text{ mol.L}^{-1}$, ppt composta em ultra-som isopropanol. A amostra foi dispersa em: etanol (E), isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).	65
Figura 30. Espectro XPS da amostra T25. A amostra foi bombardeada com Ar^+ por 0,3 minutos.....	68
Figura 31. Amostra N3; obtida com os tratamentos térmicos: 1º rampa / $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e 2º rampa / $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 1000°C , 1 hora de patamar e quenching. Adição de bicarbonato de sódio.	72
Figura 32. Amostra N3; obtida com os tratamentos térmicos: 1º rampa / $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e 2º rampa / $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 1000°C , 1 hora de patamar e quenching. Adição de uréia sólida.	72
Figura 33. Amostra N3; obtida com os tratamentos térmicos: 1º rampa / $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e 2º rampa / $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 1000°C , 1 hora de patamar e quenching. Adição de polivinilpirrolidona.	72
Figura 34. Amostra P24 M; obtida com os tratamentos térmicos 1º rampa / $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e 2º rampa / $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 1000°C , 1 hora de patamar e quenching.....	72
Figura 35. Amostra P24 N; obtida com os tratamentos térmicos: 1º rampa / $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e 2º rampa / $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 1000°C , 2 horas de patamar e quenching. ...	72
Figura 36. Amostra P16 D; obtida com os tratamentos térmicos: 1º rampa / $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e 2º rampa / $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 1000°C , 2 horas de patamar e quenching. ...	72
Figura 37. Amostra P16; obtida com os tratamentos térmicos: 1º rampa / $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e 2º rampa / $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 1000°C , 1 hora de patamar e quenching.....	73
Figura 38. Amostra P3 A; obtida com os tratamentos térmicos: 1º rampa / $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e 2º rampa / $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 1000°C , 1 hora de patamar e quenching.....	73
Figura 39. Difrátogramas de raios X das amostras: i) sílica T25, ii) ferrita de ítrio P16 e iii) sistema ferrita de ítrio / sílica H8.....	75
Figura 40. Heterocoagulação da ferrita de ítrio com sílica, amostra T_{25} sobre P_{24}	76

Figura 41. Heterocoagulação da ferrita de ítrio com sílica, amostra T ₂₅ sobre P ₁₆	76
Figura 42. Heterocoagulação da ferrita de ítrio com sílica, amostra T ₂₅ sobre N ₃	76
Figura 43. Heterocoagulação da ferrita de ítrio com sílica, amostra T ₂₅ sobre N ₆	76
Figura 44. Esquema representativo dos três tipos de pós recobertos: a) pós cobertos por partículas - cobertura de pequenas partículas sólidas sob a partícula núcleo b) compósitos - com grãos constituídos de mistura das duas fases c) pós cobertos por gel - uma camada de gel é depositada sob o núcleo da partícula.	77
Figura 45. Microscopia eletrônica de varredura dos sistemas heterocoagulados: (a) sistema H1, (b) sistema H1, (c) sistema H8 e (d) sistema H10.	78
Figura 46. Curva de histerese das amostras N3 (YIG cristalino) e H9 (YIG recoberto) obtidos à temperatura ambiente.	79
Figura 47. Perfil das curvas de histerese magnética, obtidas à temperatura ambiente, das amostras de YIG recoberto com sílica: H7, H8, H9, H10 H11 e H12.	79
Figura 48. Micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H7.	84
Figura 49. Padrão de difração eletrônica da amostra H7 referente à Figura 48.	84
Figura 50. Micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H8.	85
Figura 51. Micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H8, mesma partícula da Figura 50.	85
Figura 52. Padrão de difração eletrônica da amostra H8 referente à Figura 50.	85
Figura 53. Micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H8.	85
Figura 54. Micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H9.	86
Figura 55. Micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H9.	86
Figura 56. Padrão de difração eletrônica da amostra H9 referente a Figura 54.	86
Figura 57. micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H9.	86
Figura 58. Micrografia MET da ferrita de ítrio eletrônica de ítrio recoberta com sílica, amostra H11.	Figura 59. Padrão de difração amostra H11
referente, Figura 59.	86
Figura 60. Diagramas de difração obtidos a partir de um microscópio convencional MET 100KV: a) carbono cristalino, b) Au policristalino e c) carbono amorfo.	88
Figura 61. Espectro estendido de XPS das amostras de ferrita de ítrio heterocoaguladas por precipitação de sílica em solução. A amostra foi bombardeada com Ar ⁺ por 0,3 minutos.	89

Figura 62. Espectro estendido de XPS referente ao perfil da amostra H8 mediante..	90
Figura 63. Amostra P16, T25, H8	91
Figura 64. Amostra P24, T25, H7	91
Figura 65. Amostra N3, T25, H9	91
Figura 66. Amostra N4, T25, H10	91
Figura 67. Amostra N5, T25, H11	91
Figura 68. Amostra N6, T25, H12	91
Figura 69. Espectros de energia dispersiva de raio X (EDS) das amostras de ferrita de ítrio heterocoaguladas com sílica e denominadas H7, H8, H9, H10, H11 e H12.	93

1. Introdução

Estudos em cerâmicas, polímeros e metais durante décadas resultaram no estabelecimento da ciência dos materiais como um distinto campo da química¹. As características destas pesquisas, particularmente devidas aos estudos em cerâmicas, a natureza interdisciplinar e a presença em diversas áreas da química, têm resultado em contribuições significativas para a pesquisa, desenvolvimento e manufatura dos materiais cerâmicos². Tradicionalmente o processamento cerâmico é considerado como um processo convencional de produção importante para a ciência que envolve a preparação e a mistura de vários componentes, conforme as tradicionais formulações por estado sólido e tratamento térmico³. Entretanto, com o advento de novos tipos de materiais cerâmicos com propriedades específicas, o processamento cerâmico tem atingido um interesse crescente visando a reprodução de desempenho do material. A obtenção destes materiais tem se tornado mais complexo desde que se iniciaram as tentativas de diminuir o tamanho das partículas para a escala de tamanho coloidal (tipicamente $<1\mu\text{m}$) visando aumentar a homogeneidade dos sistemas e integrando componentes multifases. Relações entre várias propriedades do material (óptica, magnética, elétrica), do tamanho e da forma das partículas, além das composições químicas são pesquisadas para compreender o desempenho de materiais e assim ampliar o campo de suas aplicações e performance. Com a necessidade de produtos com elevada sofisticação, a disponibilidade de materiais multifase e bem definidos torna-se absolutamente necessária para a reprodutibilidade e o desempenho.

A importância da Química de colóides tem sido amplamente reconhecida nas aplicações em tecnologia para diferentes áreas, especialmente quando são requeridas estritas especificações com respeito ao tamanho, forma e a reprodutibilidade do material. Diversas metodologias para preparação de partículas por precipitação têm sido reportados em artigos e livros^{4,5,6}. A evolução da tecnologia está diretamente relacionada à necessidade de outros materiais, sendo esta dependente das propriedades e aplicabilidade dos materiais.

Uma das alternativas para se obter novas propriedades ou associar propriedades é a possibilidade de conjugar materiais e suas propriedades individuais através da técnica de recobrimento de uma partícula por outra de mesma espécie ou não gerando um sistema com propriedades distintas. A este processo é dado o nome de heterocoagulação.

Um importante parâmetro no controle da heterocoagulação de sistemas é a carga de superfície das partículas, especialmente a oposição entre as cargas de superfície de dois sistemas particulados. A heterocoagulação é também dominada pela concentração dos precursores e dos eletrólitos no sistema⁷ pois em determinadas concentrações, as interações entre mesmas partículas A-A e B-B são estáveis e assim proporciona a heterocoagulação entre partículas distintas A-B. Uma variação na concentração do eletrólito, por exemplo, pode gerar uma instabilidade no sistema levando assim a formação de agregados A-A e B-B.

Existem diferentes razões⁸ que motivam o recobrimento de uma partícula com uma camada de composição química diferente através da heterocoagulação. Uma delas é a possibilidade de variações das propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas através da mudança nas propriedades químicas da fase dispersa de um sistema pela escolha de um segundo componente disperso que heterocoagula com a partícula dispersa primeiramente. Isto é possível se as duas fases dispersas são constituídas de partículas com cargas de sinais opostos⁸. Uma evidência de alteração na característica da superfície de um material é a modificação do potencial de superfície de partículas suspensas em uma solução. Os processos de recobrimento são similares àqueles utilizados para a obtenção de partículas uniformes, como descrito por Matijevic^{9,10} e outros^{11,12}. Entretanto, o processo de heterocoagulação requer o controle das condições de nucleação e crescimento das fases envolvidas. Existem métodos distintos de preparação de sistemas heterocoagulados. As questões essenciais envolvem; i) a uniformidade da espessura e da composição da camada de cobertura, ii) porosidade da camada recobridora e iii) a interfase núcleo - casca.

Os métodos de preparação¹² podem ser classificados através da técnica envolvida. A técnica mais comum é certamente a nucleação heterogênea em solução. O processo utilizado baseia-se na técnica de gás ou aerossol, no qual o precursor gasoso é adsorvido e reage sobre uma partícula existente. Um outro processo de

heterocoagulação importante é utilizado quando partículas de um composto são cobertas na superfície por pequenas partículas de outro material de composição diferente. O princípio dessa técnica baseia-se no comportamento das partículas com diferentes cargas superficiais que se atraem mutuamente e heterocoagulam. Cargas negativas de uma partícula são atraídas eletrostaticamente pelas cargas positivas do núcleo da partícula e quimiabsorvidas pela superfície do núcleo¹³. A Figura 1 mostra o esquema representativo desse processo. As partículas maiores apresentam uma carga positiva (A) e as partículas carregadas negativamente (B) aderem sobre a superfície das primeiras.

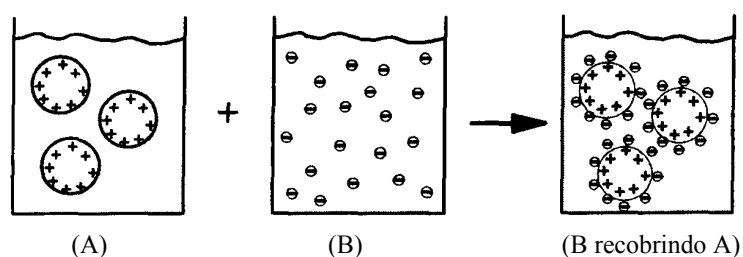


Figura 1. Esquema¹² do encapsulamento de pós através do processo de heterocoagulação.

Da literatura infere-se que o processo é simples e pode ser aplicado em uma variedade de materiais sem maiores problemas^{12,13}. A parte essencial deste processo é o ajuste das cargas de superfície das partículas. Isto pode ser feito ajustando-se o pH para controlar as cargas de superfície dos dois materiais. O processo pode também ser promovido através da modificação da superfície do material por reações químicas ou pela criação de cargas superficiais temporárias através da adsorção de polieletrólitos.

O processo de heterocoagulação apresenta a condição de síntese de cargas opostas, o que permite um melhor controle da espessura da camada e da composição química do núcleo. A formação do sistema heterocoagulado segue o modelo de nucleação e crescimento de LaMer¹⁴, entretanto é importante que a concentração crítica nunca seja excedida pois são adicionados ao sistema pequenas partículas que atuam como nucleadores da fase recobridora¹². Assim, o sistema é forçado a seguir a nucleação progressiva¹⁵ e o mecanismo de crescimento da casca da partícula se dá sistematicamente, pois o núcleo cresce pelo mecanismo de difusão para formar

partículas primárias que tornam-se agregados formando partículas secundárias¹⁶, baseado na ascensão de concentração do substrato da casca segundo a metade da curva da Figura 2, parte hachurada, obedecendo a nucleação heterogênea no perfil da curva da Figura 2, parte hachurada. Cabe esclarecer que o tempo envolvido neste diagrama é arbitrário sendo o mesmo dimensionado para cada caso individualmente, podendo variar de alguns poucos segundos até horas.

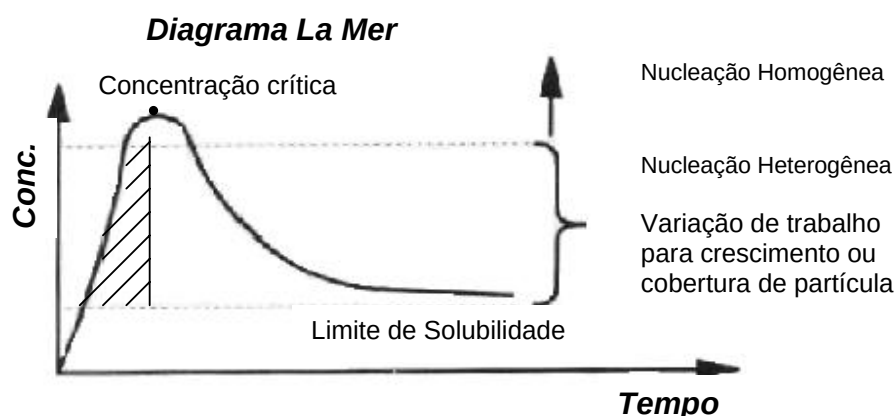


Figura 2. Diagrama de LaMer¹⁴ esquematicamente relacionado com o mecanismo de nucleação e crescimento com a formação de camadas de cobertura.

Todavia uma desvantagem desta técnica de heterocoagulação é a baixa concentração de partículas e o tempo de reação. Em alguns casos é possível utilizar maiores concentrações de reagentes ou taxas de reações mais rápidas, entretanto, existe um compromisso entre a qualidade e a uniformidade de cobertura de uma partícula assim como o recobrimento individual de uma partícula ao invés da aglomeração das partículas.

É conhecido¹⁷ que as propriedades magnéticas dependem fortemente do tamanho, da forma, da rota de obtenção e do meio da dispersão. A preparação especificamente de pós-magnéticos com propriedades bem definidas e uma camada protetora através do sistema de heterocoagulação é de grande interesse para o desempenho de diversos materiais magnéticos que são drasticamente afetados pelo meio. Uma maneira alternativa de se eliminar ou minimizar este problema é heterocoagular as partículas magnéticas com uma camada protetora de partículas de sílica.

Partícula coloidal de ferrita de ítrio

Diferentes propriedades magnéticas de armazenamento de informações, rotação do plano da luz polarizada e absorção de microondas estão baseadas na magnetização de partículas sólidas dispersas^{18,19,20}, sendo estes sólidos denominados, genericamente, pigmentos magnéticos. Para se obter pigmentos com alta qualidade e desempenho é importante investigar as propriedades magnéticas e coloidais do material, dos intermediários e dos precursores. Assim, a preparação de pigmentos magnéticos não envolve unicamente a obtenção de uma substância específica²¹, mas também o controle das propriedades magnéticas e coloidais em função dos diversos parâmetros envolvidos na síntese^{9,22,23,24}. Deste modo, o conhecimento da estrutura, da forma e das propriedades coloidal e magnético permite projetar e elaborar materiais especiais e conseqüentemente novas aplicações de materiais convencionais.

Propriedades magnéticas^{9,25,26} como a coercitividade depende do tamanho, da forma, da composição química e de estrutura. A ferrita de ítrio, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG), exibe diferentes propriedades físicas e químicas em relação aos métodos de obtenção. Industrialmente, pós de YIG são preparados a partir da reação de óxidos, Y_2O_3 e Fe_2O_3 em altas temperaturas resultando na perda da natureza dispersa das partículas coloidais. Uma variedade de técnicas de preparação tem sido investigada para a obtenção da ferrita de ítrio. Em geral²⁷, os métodos por coprecipitação e sol-gel, utilizando respectivamente citratos e a hidrólise de alcóxidos metálicos, têm sido amplamente utilizados para a preparação de pós de YIG. Especialmente, a coprecipitação da ferrita de ítrio, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ^{17,28,29} é um processo relevante na preparação de partículas coloidais a partir de um meio quimicamente homogêneo, resultando em um produto com forma e tamanho controlados, o que possibilita diversas aplicações industriais^{30,31} tais como: fluidos magnéticos, dispositivos magnético-ópticos, pigmentos magnéticos e absorvedores de microondas. Assim a coprecipitação de materiais magnéticos tem se mostrado um método útil do ponto de vista científico e tecnológico, apresentando diversas vantagens quanto ao desempenho de processo e propriedades dos produtos, em relação aos produtos obtidos de métodos convencionais³². Tais vantagens são: temperatura de processo, alta pureza e homogeneidade adequada.

Outrossim, equipamentos especiais não são necessários pois dificilmente as temperaturas de precipitação excedem a 100°C.

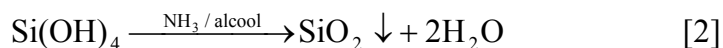
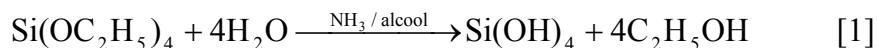
Embora todas as propriedades magnéticas sejam dependentes da composição e da temperatura, nem todas são sensíveis às condições de síntese e processamento do material. As propriedades magnéticas podem ser divididas em dois grupos³³: intrínsecas, as quais não dependem da estrutura cristalina do material e extrínsecas, que dependem da estrutura cristalina do material. A magnetização de saturação e a temperatura Curie são duas propriedades intrínsecas, e portanto que não dependem da estrutura cristalina³³. As propriedades extrínsecas dependem da estrutura cristalina, por outro lado, são: perfil da curva de histerese, campo coercitivo, remanência e permeabilidade magnética.

Deste modo, a química preparativa desses materiais requer o controle cuidadoso das condições experimentais, considerando os conceitos e fundamentos da reatividade das espécies em solução. A concentração das espécies e a precipitação da fase sólida, finamente dispersas com propriedades coloidais e de superfície adequada, constitui etapa importante para o sucesso de recobrimento de uma partícula.

Recobrimento da partícula magnética por heterocoagulação

Sílica é amplamente utilizada em vários campos da química tecnológica³⁴. Como exemplos pode-se citar, a utilização da sílica no enchimento de materiais poliméricos e produtos farmacêuticos, espessantes utilizados em vernizes e tintas, estabilizadores ou aditivos empregados em detergentes, aplicações em cerâmicas compósitas e como suportes de catalizadores. Em diversas aplicações, é de interesse o recobrimento de partículas inorgânicas por cascas de material inorgânico ou orgânico. Deste modo, pode-se estabilizar o núcleo do material e evitar possíveis e indesejáveis interações com o meio de dispersão, alterar propriedades ópticas, magnéticas, condutivas assim como agregar distintas propriedades na superfície da sílica através de funcionalização da superfície. Partículas finas de sílica podem envolver distintos núcleos através de interações entre as fases (caroço e casca) ou através da polimerização direta de monômeros que se adsorvem sobre a superfície da partícula^{6,8,9}.

Sílica esférica coloidal é preparada a partir do tetraetilortosilicato em meio alcoólico pelo método sol-gel^{35,36}.



A hidrólise, Eq. [1], e condensação, Eq. [2], de monômeros são reações catalisadas por amônia. Kolbe³⁷ e Stober *et al*³⁵ pesquisaram primeiramente as condições que levaram à formação de partículas uniformes e esféricas. Esse estudo possibilitou a obtenção de sílica esférica com uma variação de tamanho de 10 a 500 nm. Os parâmetros de reação, tais como, concentração e as relações molares de tetraetilortosilicato (TEOS), água e amônia, foram exaustivamente estudados por Stober *et al*³⁵, e por outros pesquisadores^{36,38,39,40,41} que relacionaram as características das partículas com as propriedades dos solventes como a constante dielétrica, viscosidade e tempo de precipitação.

O encapsulamento de ferritas³¹ tem sido investigado em diversos sistemas utilizando resinas tais como; silicone, epóxi, poliamida e borracha a base de polisulfeto. Todavia, esses processos foram esquecidos devido a problemas tais como o aquecimento dessas resinas, que geravam um aumento na indutância das ferritas e também porque estas resinas são permeáveis. Outros problemas detectados no processo de encapsulamento de ferritas com resinas são: aumento na tensão da ferrita, presença de bolhas de ar, encolhimento em algumas resinas, variações na permissividade e perdas dielétricas.

Resumidamente, o encapsulamento deve apresentar as seguintes características: suficiente rigidez, tornar-se uma barreira adversa ao meio de dispersão, não permitir a tensão na ferrita e que seja capaz de apresentar uma boa adesão à superfície.

A casca de sílica foi produzida sobre a ferrita de ítrio por heterocoagulação para prover o núcleo de diferentes sítios reacionais, alterar suas propriedades magnéticas e ópticas, aumentar sua estabilidade de dispersão e proteger o núcleo do meio ambiente.

Deste modo, o recobrimento de partículas de ferrita de ítrio é de particular interesse pois esta associação com a partícula coloidal inorgânica de sílica, deve

estender suas aplicações no campo de pesquisa acadêmica assim como no desenvolvimento industrial de materiais.

Neste trabalho está descrita a obtenção dos sistemas ferrita de ítrio, sílica e sistema heterocoagulado de partículas de ferrita de ítrio e de sílica.

2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo encapsular a ferrita de ítrio com sílica através da técnica de heterocoagulação visando-se verificar a viabilidade de recobrimento da ferrita de ítrio pela sílica, proteger o núcleo magnético do meio ambiente e estudar as possíveis variações nas propriedades magnéticas da ferrita de ítrio.

Projetar ferrita de ítrio na forma esférica por rota química com tamanho, densidade de carga superficial e propriedades magnéticas apropriadas que permitam a etapa de heterocoagulação.

Obter sílica esférica de tamanho nanométrico através da hidrólise por tetraetilortosilicato com propriedades de densidade de carga superficial adequadas para a heterocoagulação. Utilizar o comportamento das dispersões obtidas separadamente de ferrita de ítrio e sílica para efetuar a heterocoagulação do sistema ferrita de ítrio-sílica.

Caracterizar as amostras sólidas obtidas das dispersões heterocoaguladas utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, difratometria de raios-X, medida eletrocinética, termoanálise e magnetometria de amostra vibrante.

3. Parte experimental

3.1 Reagentes

- Cloreto de ítrio hexahidratado
99,9% Aldrich
- Cloreto de ferro III anidro 97% Aldrich
- Nitrato de ferro III não hidratado
P.A Aldrich
- Nitrato de Ítrio III pentahidratado
99,9% Aldrich
- Acetato de ítrio III hidratado
99,9% Aldrich
- Acetil acetonato de ferro III
99% Aldrich
- Sulfato octahidratado de Ítrio III
99,9% Aldrich
- Sulfato de ferro III pentaidratado
97% Aldrich
- Sulfato de ferro amoniacal P.A Merck
- Tetraetilortosilicato 98% Aldrich
- Ácido clorídrico 37% Merck
- Ácido nítrico 65% P.A Merck
- Ácido sulfúrico 97.5% Mallinckrodt
- Uréia pro análise Merck
- Hidróxido de amônio 28% Alfa Aesar
- Polivinilpirrolidone, peso molecular
360,000 Sigma
- Membrana microporosa de nitrato de
celulose 0,1µm Sartorius
- Etanol 99,5% Merck
- Isopropanol P.A Merck
- Isobutanol PA Mallinckrodt
- terc-butanol 99,6% Mallinckrodt
- Ferrita de ítrio 99,9% (Merck)

3.1. Equipamentos

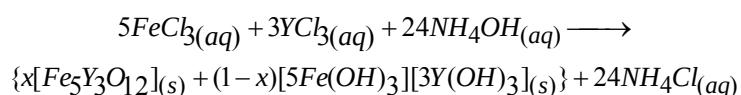
- Microscópio Eletrônico de Transmissão Philips CM 200 (Universidade de Barcelona, UB, Espanha)
- Microscópio Eletrônico de Transmissão 300 KV Philips CM 300 (Universidade de Barcelona, UB, Espanha)
- Microscópio Eletrônico de Transmissão Hitachi MT 800 200 KV com microanálise EDX KeveX (Universidade de Barcelona, UB, Espanha)
- Difrátômetro de raios X Siemens D5000. (IQ. Unesp, Araraquara)
- Módulo de análise térmica simultânea, SDT 2960, TA Instruments (IQ. Unesp, Araraquara)
- Medidor do potencial zeta Zetamaster / Malvern Instruments (Engenharia hidráulica e saneamento da EESC-USP)

- Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL- T 300 - BEIS (IQ. Unesp, Araraquara)
- Microscópio Eletrônico de Varredura TOPCON SM-300 (IQ. Unesp, Araraquara)
- TG / DTA SDT 2960, TA Instruments (IQ. Unesp, Araraquara)
- X-ray Photoemission Spectra (Physical Electronics 5500) (Universidade de Barcelona, UB, Espanha)
- Vibrating Sample Magnetometry (VSM4500 Princeton Applied Research). (IF. USP São Paulo)
- Liofilizador MLW, LGA 05 (IQ. Unesp, Araraquara)
- Centrifuga Hitachi HIMAC 21 (IQ. Unesp, Araraquara)
- Forno tubular EDG 3000 (IQ. Unesp, Araraquara)

3.2 Métodos

A parte experimental deste trabalho é dividida nas seguintes etapas: **a)** obtenção da ferrita de ítrio, **b)** obtenção da sílica e **c)** heterocoagulação dos sistemas. Assim, o método de obtenção de cada sistema será descrito separadamente.

a) Ferrita de ítrio foi obtida pela coprecipitação de precursores a partir de soluções aquosas de: cloreto de ferro(III) e cloreto de ítrio(III) ou nitrato de ferro III e nitrato de ítrio III ou sulfato de ferro(III) e sulfato de ítrio(III) ou acetilacetionato de ferro(III) e acetato de ítrio(III). As concentrações de sais de ferro utilizadas foram de 1.10^{-2} , 1.10^{-3} e 1.10^{-4} mol.L⁻¹ na razão 5:3 de ferro e ítrio. Todas as soluções foram previamente filtradas em membrana microporosa de 0,1µm. Ferrita de ítrio foi precipitada a partir da reação de hidrólise pelo metal e na presença dos ânions correspondentes, admitindo a reação⁴²:



Alternativamente, soluções de cloreto de ferro(III) e cloreto de ítrio(III), na concentração de 1.10^{-3} mol.L⁻¹ foram misturadas com água:isopropanol 1:1 em erlenmeyer e agitadas. Gotejou-se solução aquosa de hidróxido de amônio, na concentração de 1,0 ou 0,5 mol.L⁻¹ de amônia, diretamente ao sistema sob agitação contínua por 3 horas. As etapas seguintes seguem a mesma descrição do item a) no parágrafo anterior.

Esta proposta de precipitação em meio alcoólico está baseada no princípio de que, na etapa de formação das partículas, as moléculas de álcool podem impedir a aglomeração entre partículas devido à inibição das reações de condensação dos grupos OH que existem na superfície da partícula. Consequentemente, esta característica do meio alcoólico pode auxiliar no controle do tamanho, forma de partícula e dispersabilidade do sistema⁴³.

O agente precipitante utilizado foi a uréia na concentração de 0,25, 0,5, 1 e 2,0 mol.L⁻¹ ou amônia na concentração de 0,5, 1,0 ou 2,0 mol.L⁻¹. Em algumas precipitações foi adicionado polivinilpirrolidona (PVP) na razão 1% m/m e ou sulfato de ferro amoniacal (NH₄FeSO₄)₂ em 50% em concentração, visando promover a estabilidade coloidal da dispersão.

O sistema foi controlado sistematicamente à temperatura de 90°C com agitação constante em evaporador rotatório com tempo de precipitação de 3 horas²². Investigou-se diversos tempos de precipitação, 1 hora até 12 horas para se avaliar o efeito do tempo de precipitação na ferrita de ítrio não cristalina. Após a precipitação, o material obtido foi submetido ao abaixamento de temperatura abrupto de 90°C para 0°C visando o congelamento cinético do sistema. Após o resfriamento, o precipitado foi separado por decantação, lavado com água por 5 vezes e seco em liofilizador. Alternativamente testou-se a lavagem do precipitado com água e centrifugado-o com rotação e tempo controlado (3000 rpm e 90 mim).

As amostras sólidas obtidas da secagem das dispersões foram aquecidas até a temperatura de 1100°C por 3 horas em atmosfera ambiente com taxa de aquecimento de 20°C por minuto. Realizou-se um estudo das condições de calcinação da ferrita de ítrio para obter uma melhor homogeneidade e desagregação das partículas obtidas. Foram então idealizados experimentos sistemáticos que visaram evitar ou minimizar a sinterização entre partículas. Examinaram-se diversas razões de aquecimento, 4, 15, 20 e 30 graus por minuto e alguns patamares onde se avaliou o efeito da velocidade de aquecimento na isoterma para temperatura final de calcinação, de 1000°C a 1200°C.

A melhor homogeneidade e dispersabilidade das amostras de ferrita de ítrio foram obtidas nas seguintes condições: primeiramente a amostra sólida foi aquecida até 600°C a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min, em seguida a temperatura foi elevada para 1000°C com taxa de aquecimento de 30°C/min, mantendo-se a isoterma

por 1 hora e então expondo rapidamente à temperatura ambiente, *quenching*. Deve-se ressaltar que todas as coprecipitações foram padronizadas quanto às concentrações dos reagentes e volume total da solução mãe. Os pós foram acondicionados em frascos de vidros e mantidos em dessecador sob vácuo para evitar a adsorção de água na superfície.

O comportamento da ferrita de ítrio foi avaliado frente à adição de aditivos sólidos na etapa de calcinação visando-se impedir a agregação das partículas. Os aditivos sólidos misturados à ferrita antes da calcinação foram: uréia, bicarbonato de amônio e polivinilpirrolidona. O princípio da utilização destes aditivos é que estes podem funcionar como um espaçador entre moléculas e consequentemente proteger a superfície e evitar a sinterização das amostras por efeito da ocupação dos espaços vazios com eliminação dos mesmos após aquecimento acima de 600°C.

As condições de precipitação das amostras estão descritas na tabela 1. Deve-se aqui ressaltar que, devido ao número de fatores variados e consequentemente o extenso número de amostras obtidas, serão reportados apenas as amostras e condições promissoras para a etapa subsequente deste trabalho. Deste modo, os fatores variados na obtenção das amostras que não forem reportados serão aceitos como amostras que não satisfizeram as características mínimas para o recobrimento com sílica.

Tabela 1. Condições de precipitação da ferrita de ítrio obtida a partir de diferentes ânions, utilizando-se uréia ou amônia como agente de precipitação, ou a precipitação da ferrita de ítrio a partir do ânion cloreto em meio alcoólico. A concentração utilizada de ferro foi de 1.10^{-3} mol.L⁻¹.

Amostra	[HCl]	[Uréia]	[NH ₃]	PVP	NH ₄ FeSO ₄	Amostra	[HCl]	[Uréia]	[NH ₃]	PVP	NH ₄ FeSO ₄
P16	1.10^{-2}	0,5	-	-	-	N3	1.10^{-2}	0,5	-	-	50%
P3	1.10^{-2}	1,0	-	-	-	N4	1.10^{-2}	1,0	-	1	50%
P23	1.10^{-2}	0,5	-	-	50%	N5	1.10^{-2}	0,5	-	-	-
P24	1.10^{-2}	0,5	-	1	50%	N6	1.10^{-2}	0,5	-	-	-
P25	1.10^{-2}	-	0,5	-	-	N7	1.10^{-2}	-	0,5	-	50
P26	1.10^{-2}	-	1,0	-	-	N8	1.10^{-2}	-	1,0	1,0	50
P27	1.10^{-2}	-	0,5	-	50%	N9	1.10^{-2}	-	0,5	-	-
P28	1.10^{-2}	-	0,5	1	50%	N10	1.10^{-2}	-	0,5	-	-
Amostra	[Fe]	[H ₂ SO ₄]	[Uréia]	PVP	Amostra	Ânion	[Fe]	[HCl]	[HAC]	[Uréia]	[NH ₃]
S1	1.10^{-3}	1.10^{-2}	0,5	-	AC	Acetato	1.10^{-3}	-	1.10^{-2}	0,5	-
S2	1.10^{-3}	1.10^{-2}	1,0	-	I1	Cloreto	1.10^{-3}	1.10^{-2}	-	-	1,0
S5	1.10^{-3}	1.10^{-2}	0,5	1%	I2	Cloreto	1.10^{-3}	1.10^{-2}	-	-	0,5
S6	1.10^{-3}	1.10^{-2}	1,0	1%							

[Fe/Y] = Concentrações dos sais precursores (mol.L⁻¹).

HCl, HNO₃, H₂SO₄ e HAC = Meio e concentração (mol.L⁻¹) utilizado.

Uréia, NH₃ = Agente de precipitação e concentração (mol.L⁻¹) utilizada.

PVP, NH₄FeSO₄ = Porcentagens adicionadas.

I1, I2 representam as amostras obtidas em meio alcoólico/água 1:1.

b) Sílica foi obtida por precipitação a partir da solução de tetraetilortosilicato em solução alcoólica de isopropanol ou etanol, nas concentrações de 4.10^{-3} ou 8.10^{-3} mol.L⁻¹, e catalisado por hidróxido de amônio nas concentrações de 0,45, 0,9 e 1,0 mol.L⁻¹. As metodologias de precipitação foram as seguintes:

- 1) mistura sistemática do álcool, hidróxido de amônio em banho-maria a 45°C e adição lenta de TEOS.
- 2) mistura sistemática do álcool, hidróxido de amônio em banho-maria sob ultra-som a 45°C e adição lenta de TEOS.
- 3) mistura sistemática de hidróxido de amônio e TEOS e adição lenta no álcool em banho-maria em ultra-som a 45°C por 1 hora.

Após o término das precipitações a sílica foi seca em liofilizador. As concentrações dos reagentes envolvidos e a rota de obtenção da sílica foram variadas para investigar a influência destes fatores no produto final. As condições de precipitação e a identificação da amostras estão descritas na Tabela 2, com a condição de precipitação que resultou em amostra com características apropriadas para a heterocoagulação, amostra T25.

Tabela 2. Condições de precipitação da amostra de sílica obtida em banho-maria a 45 °C.

Álcool utilizado na precipitação - Etanol				
Amostra	[TEOS] mol.L ⁻¹	[NH3] mol.L ⁻¹	[H ₂ O] mol.L ⁻¹	Condições de precipitação
T1*	0,004	0,45	0,003	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T2*	0,008	0,45	0,003	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T4**	0,008	0,45	0,003	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T5	0,008	0,45	0,003	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T6	0,004	0,9	0,003	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T7	0,008	0,9	0,003	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T13	0,004	1	1	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T15	0,004	1	2	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T17	0,004	1	2	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH) / ultra-som
T19	0,004	1	2	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH) mist H ₂ O+TEOS.→.álcool+NH ₄ OH / ultra-som
T20	0,004	0,45	0	45°C, mistura NH ₄ OH +TEOS.→.álcool, ppt ultra-som 1h
T22	0,004	0,9	0	45°C, mistura NH ₄ OH +TEOS.→.álcool, ppt ultra-som 1h
T24	0,008	0,45	0	45°C, mistura NH ₄ OH +TEOS.→.álcool, ppt ultra-som 1h
Álcool utilizado na precipitação - Isopropanol				
Amostra	[TEOS] mol.L ⁻¹	[NH3] mol.L ⁻¹	[H ₂ O] mol.L ⁻¹	Condições de precipitação
T8	0,004	0,45	0	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T9	0,008	0,45	0	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T10	0,004	0,9	0	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T11	0,008	0,9	0	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T12	0,004	1	1	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T14	0,004	1	2	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T16	0,004	1	2	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH)
T18	0,004	1	2	45°C, Adição TEOS ao (álcool + NH ₄ OH) mist H ₂ O+TEOS.→.álcool+NH ₄ OH / ultra-som
T21	0,004	0,45	0	45°C, mistura NH ₄ OH +TEOS.→.álcool, ppt ultra-som 1h
T23	0,004	0,9	0	45°C, mistura NH ₄ OH +TEOS.→.álcool, ppt ultra-som 1h
T25	0,008	0,45	0	45°C, mistura NH ₄ OH +TEOS.→.álcool, ppt ultra-som 1h

* amostra precipitada com um volume total de álcool de 250 ml, ** amostra precipitada com um volume total de álcool de 125 ml. As demais amostras foram precipitadas com um volume total de álcool de 50 ml

c) Heterocoagulação da ferrita de ítrio com sílica

Os métodos utilizados para a heterocoagulação da ferrita de ítrio com a sílica são as seguintes;

1) Partículas de YIG sólido são cobertas na superfície por pequenas partículas de sílica. A ferrita de ítrio, tratada termicamente, foi dispersa em isopropanol, o sistema foi então aquecido a 50°C por 30 minutos sob ultra-som em sistema fechado, ampolas. Partículas de sílica foram dispersas em solução de hidróxido de amônio na concentração de 0,45 mol.L⁻¹ de amônia agitadas vigorosamente e adicionadas à suspensão de YIG em meio isopropanólico. Após 3 horas sob aquecimento de 50°C e agitação em banho de ultra-som, o sistema foi seco sob vácuo. As características das amostras heterocoaguladas estão na Tabela 3.

Tabela 3 - Identificação das amostras heterocoaguladas a partir da dispersão de partículas de YIG e TEOS em meio de isopropanol. Heterocoagulação de sistemas sólidos partícula-partícula.

Amostras	Núcleo de YIG	Partícula de SiO ₂
A	P ₂₄	T ₂₅
B	P ₁₆	T ₂₅
C	N ₃	T ₂₅
D	N ₆	T ₂₅

As massas utilizadas foram de 0,0060 g de YIG e 0,060 g de SiO₂ em isopropanol, concentração de 0,45 mol. L⁻¹ de amônia e secas sob vácuo.

2) Nestes experimentos, partículas de YIG dispersas em isopropanol foram heterocoaguladas com sílica através da heterocoagulação em solução de TEOS. A dispersão de partículas de YIG foi aquecida a 50°C por 30 minutos sob ultra-som em sistema fechado, ampolas. Uma solução de TEOS e NH₄OH em concentrações apropriadas, vigorosamente agitadas, foi adicionada à suspensão de YIG permanecendo em banho-maria a 50°C por tempos diferentes. O produto foi seco sob vácuo. As amostras heterocoaguladas e as condições de precipitação deste sistema estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições de heterocoagulação do sistema YIG-SiO₂: sistema imerso em banho de ultra-som à temperatura de 50°C, concentração da ferrita de ítrio de 1.10⁻³ mol.L⁻¹, TEOS 1.10⁻³ mol.L⁻¹, NH₃ 0,45 mol.L⁻¹ em meio isopropanólico e volume total do sistema de 10 ml.

Amostra núcleo YIG / camada SiO ₂	Tempo de heterocoagulação/ horas	Amostra núcleo YIG / camada SiO ₂	Tempo de heterocoagulação / horas
H1 - P24 / T25	0,5	H7 - P24 / T25	1
H2 - P24 / T25	0,75	H8 - P16 / T25	1
H3 - P24 / T25	3	H9 - N3 / T25	1
H4 - P16 / T25	0,5	H10 - N4 / T25	1
H5 - P16 / T25	0,75	H11 - N5 / T25	1
H6 - P16 / T25	3	H12 - N6 / T25	1

4. Condições de caracterização dos sistemas estudados

4.1. Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X dos compostos foram obtidos em um difratômetro SIEMENS D 5000, com varredura no intervalo de 4 a 90 graus 2θ , utilizando radiação K_{α} do cobre e monocromador de grafite. A partir das reflexões de difração de raios X da amostra policristalina obtidas dos respectivos difratogramas, calculou-se as distâncias interplanares d_{hkl} pela equação de Bragg. Comparando-se os valores de d_{hkl} obtidos com os valores registrados na ficha ICDD obtêm-se informações sobre as fases cristalinas presentes nas amostras analisadas.

4.2. Termogravimetria e análise térmica diferencial

As curvas TG e DTA foram obtidas através do módulo de análise térmica simultâneo, SDT 2960, TA Instruments, capaz de operar da temperatura ambiente até 1500°C. Os termopares para amostra e referência são de Pt-Pt/Rh 13%, com sensibilidade da balança de 0,1µg e precisão de $\pm 1\%$, capacidade de massa de 200mg (350mg incluindo os cadinhos), sensibilidade ΔT (DTA) de 0.001°C. O sistema foi calibrado com relação ao peso TGA padrão, linha base DTA e temperatura, usando índio de alta pureza. Foram obtidas curvas com massa de amostra em torno de 9,0 mg, cadinho de alumina de 40µL, referência de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, em atmosfera dinâmica de ar sintético, com vazão de 90 mL min⁻¹, e taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹.

4.3. Medida eletrocinética

Os dados de potencial de superfície foram obtidos pela técnica de análise do potencial zeta em aparelho Zetamaster Malvern, do Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento da EESC-USP. As medidas foram feitas no módulo standard do aparelho tendo como fator de conversão do potencial zeta $F(Ka) = 1,5$ (fator de Smoluchowski para dispersões condutoras). As amostras de YIG e sílica foram dispersas em diferentes solventes visando-se determinar as densidades de carga de superfície no mesmo sólido disperso em meios diferentes. As dispersões foram preparadas como segue: quantidades iguais de amostra com massa de 0,2 g foram

dispersas no solvente; o pH da solução aquosa foi alterado pela adição gota-gota de solução de hidróxido de amônio concentrado, 30% em amônia sendo a força iônica mantida constante através da adição de 1.10^{-3}M de KNO_3 . Quando utilizado meio alcoólico para a dispersão das amostras, as características ácidas ou básicas das soluções foram acompanhadas com o indicador de pH fenolftaleína, conforme o volume de hidróxido de amônio que se adicionou ao sistema, na ausência de eletrólito. Devido às alterações do meio de dispersão, utilizou-se a viscosidade do meio e a constante dielétrica específica de cada solvente para se realizar as medidas e o tratamento dos dados obtidos das medidas.

4.4. Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram dispersas em etanol, isopropanol e isopropanol-água 1:1. A ferrita de ítrio sólida foi dispersa na proporção de 0,01 g de amostra para 1,0 ml de álcool, suspensa em banho de ultra-som por 1 minuto. Verteu-se duas ou três gotas da suspensão sobre mica previamente colada no porta amostra. Após a evaporação do solvente, metalizou-se a amostra com ouro por 2 min, 20 mA, 1Kv e observou-se ao microscópio.

4.5 Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias foram obtidas nos microscópios eletrônicos de transmissão 300 KV Philips CM 300, 200 KV e Hitachi MT 800 com microanálise EDX Kevex, na Universidade de Barcelona. As diversas amostras, ferrita de ítrio, sílica e ferrita de ítrio recoberta com sílica foram dispersas em isopropanol na proporção de 0,01 g de amostra para 3,0 ml de álcool e suspensa em banho de ultra-som. Verteu-se uma gota sobre a tela recoberta com filme de formvar/carbono, e deixou-se secar. Utilizou-se uma tensão de aceleração de elétrons de 300kV e 200KV para os equipamentos CM 30 e MT, respectivamente. As análises por espectroscopia de raios X de elétrons dispersivos (EDS) e difração de elétrons foram obtidas em conjunto com a microscopia eletrônica de transmissão.

4.6. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Os espectros referentes aos sistemas ferrita de ítrio, sílica e ferrita de ítrio/sílica foram obtidos a partir da excitação de uma fonte monocromática de alumínio standard Al $K\alpha_1 = 1486,6$ eV, 300 W inclinada de $58,70^\circ$ em relação ao eixo de análise. A energia de ligação (binding energy) foi medida com relação ao pico de carbono 1s em 284,8 eV. Foi feito o bombardeamento de argônio nas amostras, 10 Kev em área de 2mm^2 , para se remover da superfície possíveis contaminantes. Em algumas análises foi utilizado neutralizador de cargas na amostra. A precisão na determinação da energia de ligação de um elemento é de 0,2 eV. As amostras foram preparadas compactando-se os pós em uma fita adesiva coberta com carbono, colada em um porta amostra, introduzida na câmara de análise e submetida ao vácuo de 1.10^{-9} Pa por 1 hora, antes de iniciar a aquisição do espectro.

4.7. Magnetometria de amostra vibrante

Tanto as amostras de ferrita de ítrio pura como as amostras heterocoaguladas foram prensadas na forma de discos com diâmetro de 3mm por 1mm de espessura sob pressão de 1000 Kg cm^{-2} . As massas utilizadas em cada preparação foram registradas para determinar a magnetização em função da massa da amostra em emu.g^{-1} . Alinhou-se a amostra com o campo magnético realizando uma varredura através da curva de histerese, de tal forma a obter o maior ciclo energético, com o melhor sinal da amostra.

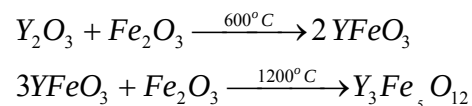
5. Resultados e discussões

Os resultados e discussões obtidos para os sistemas ferrita de ítrio, sílica e ferrita de ítrio recoberta com sílica são apresentados separadamente nos itens abaixo.

5.1. Sistema ferrita de ítrio

5.1.1. Difractometria de raios X

Através da Figura 3, compara-se a evolução da fase cristalina em função da temperatura de aquecimento. Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras de YIG obtidas em função das diferentes rotas de precipitação e tratamentos apresentaram reflexões características da ferrita de ítrio ortorrômbica e da ferrita de ítrio cúbica, que foram confirmadas pelas fichas ICDD 21-1485 e 43-0507 respectivamente. As temperaturas de transições de fase são identificadas em 800°C, não cristalina - ortorrômbica e a 1050°C ortorrômbica - cúbica. A formação da fase ortorrômbica ocorre segundo a reação no estado sólido entre as partículas primárias dos óxidos de ferro e ítrio. O processo de formação da ferrita de ítrio no estado sólido pode ser descrito^{27,44} como segue:



Assim, a reação de formação da ferrita de ítrio cúbica pode não ser completa e por este motivo alguns difratogramas de raios X apresentam picos característicos da fase cristalina ortorrômbica intermediária. Alteração na cor⁴⁵ em um material cristalino pode ser, atribuída à formação de uma determinada fase pois a ferrita de ítrio cúbica apresenta matiz verde enquanto que a ferrita de ítrio ortorrômbica apresenta matiz marrom, o que nos permite inferir qualitativamente sob a formação de uma determinada fase. Nos difratogramas de raios X obtidos para este sistema, as variações nas condições de obtenção do material, tipo de ânion e agente de precipitação parecem não influenciar a cristalinidade da ferrita de ítrio após a calcinação. Os difratogramas de raios X das amostras de YIG obtidas em diferentes condições de precipitação, tendo como ânion comum o nitrato ou cloreto, estão na Figura 5.

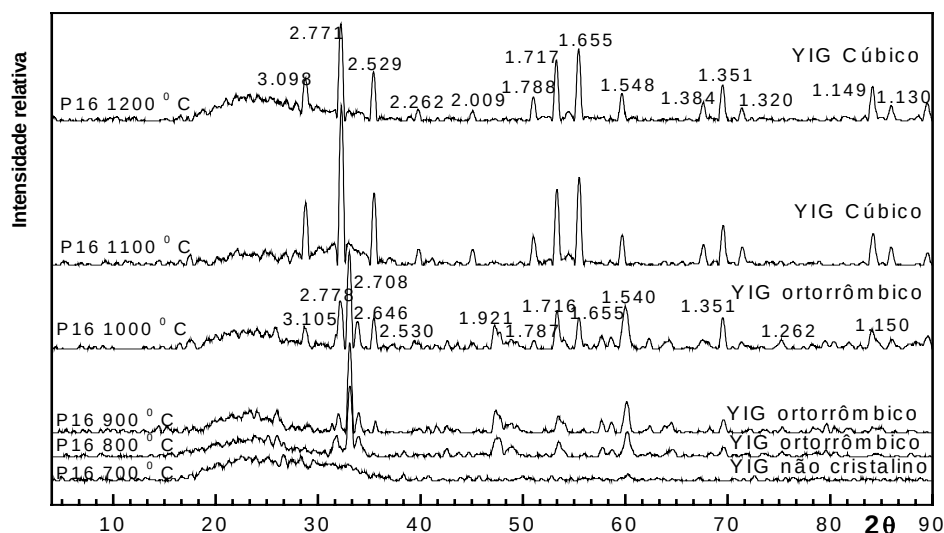


Figura 3. Difratoograma de raios X da amostra P16 calcinada em diferentes temperaturas por 3h: 700°C (não cristalino), 800°C (ortorrômbica), 900°C (ortorrômbica), 1000°C (ortorrômbica), 1100°C (cúbica) e 1200°C (cúbica).

O difratogramas de raios X da amostra N5, obtido a cada intervalo de 25°C entre 750 a 1300°C, com um porta amostra aquecido em uma lâmina de platina e controlador de temperatura esta representado pela Figura 4.

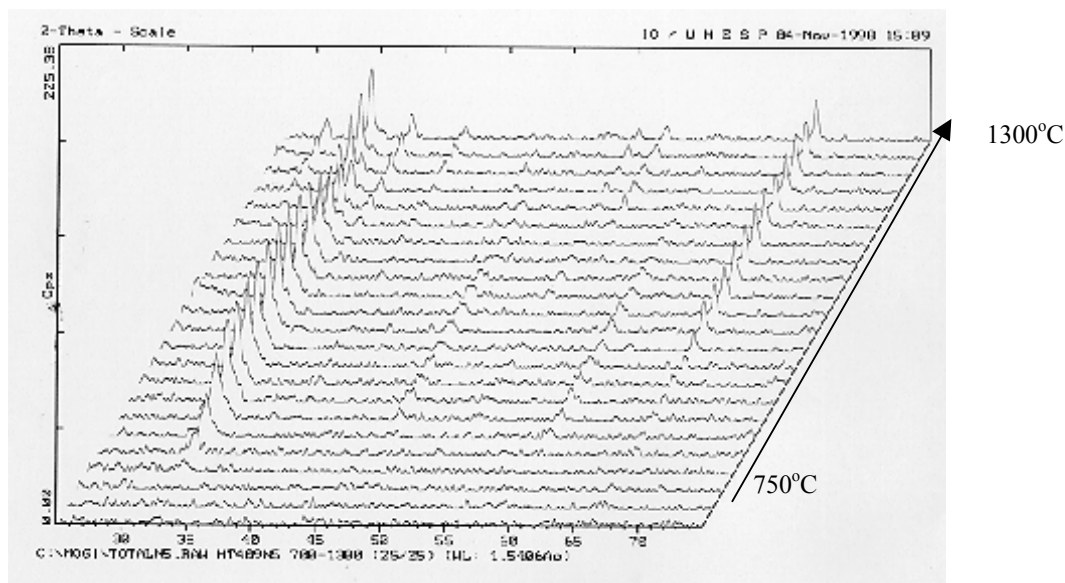


Figura 4. Difratoogramas de raio-X da amostra N5 (ânion cloreto), calcinada de 750°C à 1300°C, registrados em intervalos de 25°C. Aquecimento contínuo.

Através da Figura 4, pode se comparar a evolução da fase cristalina em função da temperatura de aquecimento. O difratograma de raios X referente à amostra N5 apresenta reflexões características da ferrita de ítrio cúbica, que foi confirmada pela ficha ICDD nº 43-0507. As temperaturas de transições de fase são identificadas em

850°C, ferrita não cristalina – ferrita ortorrômbica e a 1050°C ferrita ortorrômbica - cúbica para a amostra N5. Deve-se atentar para o fato de que estes difratogramas foram registrados na temperatura requerida, assim o efeito do tempo de aquecimento não pode ser examinado por estes difratogramas. Este fato, tempo de calcinação a uma temperatura elevada, mostra que a fase cúbica pode ser obtida em temperaturas mais baixas, 1100°C.

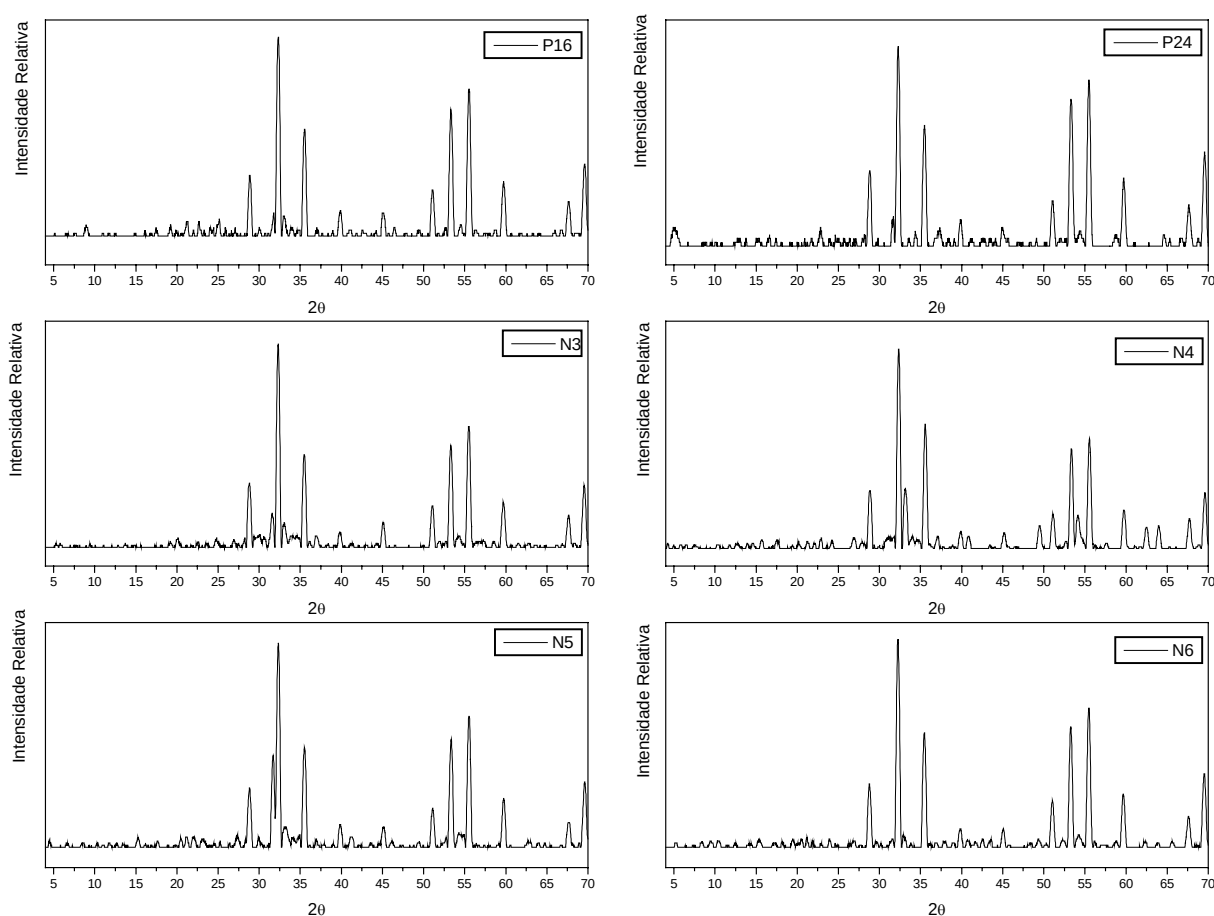


Figura 5. Difratogramas de raios X das amostras precipitadas a partir de soluções ou de cloreto (P16 e P24) ou de nitrato (N3, N4, N5 e N6).

Por estes difratogramas da Figura 5 pode-se inferir que a fase ferrita de ítrio foi obtida tanto para o sistema precipitado utilizando-se o ânion nitrato como o ânioncloreto. Analisou-se por difratometria de raios X as amostras obtidas a partir do ânion sulfato e acetato e estas amostras, S1, S2, S5, S6 e Ac apresentaram cristalinidade da ferrita de ítrio cúbica, porem as amostras obtidas a partir do ânion cloreto em meio alcoólico, amostras I1 e I2 não apresentaram a cristalinidade referente a ferrita de ítrio cúbica ou ortorrômbica.

5.1.2. Termogravimetria e análise térmica diferencial

A Figura 6 e Figura 7 mostram os resultados de termogravimetria e análise térmica diferencial respectivamente obtidos para as amostras P₃, P₇, A₁ e P₈ obtidas a partir de sais de ânion cloreto. As curvas TG/DTA foram obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (90 mL min⁻¹) à razão de aquecimento de 20°C min⁻¹. Tabela 5 reporta as amostras caracterizadas.

Tabela 5. Condições de precipitação da ferrita de ítrio obtida a partir do ânion cloreto, utilizando-se uréia ou amônia como agente de precipitação.

Amostra	Fe / mol.L ⁻¹	Uréia / mol.L ⁻¹	NH ₃ / mol.L ⁻¹
P3	1.10 ⁻³	1	-
A1	1.10 ⁻²	-	2
P7	1.10 ⁻²	2	-
P8	1.10 ⁻³	-	2

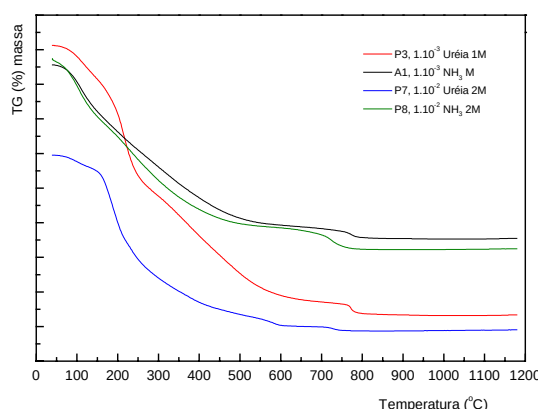


Figura 6. Curvas TG das amostras P₃, P₇, A₁ e P₈.

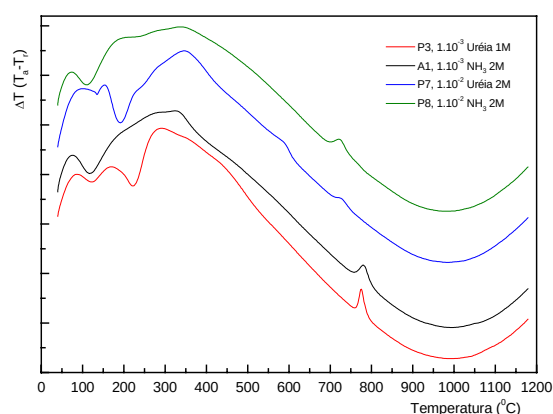


Figura 7. Curvas DTA das amostras P₃, P₇, A₁ e P₈.

Com base nas curvas TG, observamos em uma primeira etapa de perda de massa, entre 40°C e 200°C, que podem ser eventos atribuídos à desidratação dos compostos e eliminação dos solventes. A etapa seguinte, entre 600°C e 650°C é atribuída à decomposição do carbonato das amostras, seguido de uma terceira etapa acima de 800°C em que ocorre a estabilização da ferrita de ítrio. Com base nos dados obtidos pelas curvas TG foi possível verificar que acima de 850°C não há perda de massa, caracterizando assim que o óxido formado é termicamente estável.

A Figura 7 mostra os resultados da análise térmica diferencial das amostras P₃, P₇, A₁ e P₈. Os picos convexos ascendentes com máximo em 723°C para as amostras P₇ e P₈ e 781°C para as amostras P₃ e A₁ correspondem à decomposição do produto com formação da fase ferrita de ítrio⁴⁴, concordando com a análise de difratometria de raios X em que a formação da ferrita de ítrio ocorre no intervalo de temperatura de 700°C para 800°C. Assim a temperatura de transição de fase é estimada como sendo de 723°C e 781°C para as amostras contendo concentrações dos sais precursores de 1.10^{-2} e 1.10^{-3} , respectivamente. Amostras de YIG obtidas com outros precursores e processos apresentam as temperaturas de formação da fase em 691°C para alcóxidos⁴⁴, por co-precipitação 800°C⁴⁶ e por pirólise, temperaturas maiores que 700°C⁴⁷.

A Figura 8 e Figura 9 mostram os resultados de termogravimetria obtidas para as amostras N3, N4, N5 e N6 obtidas de soluções de Y(NO₃)₃ / Fe(NO₃)₃. As curvas TG/DTA foram obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (90 ml min⁻¹) à razão de aquecimento de 20°C min⁻¹.

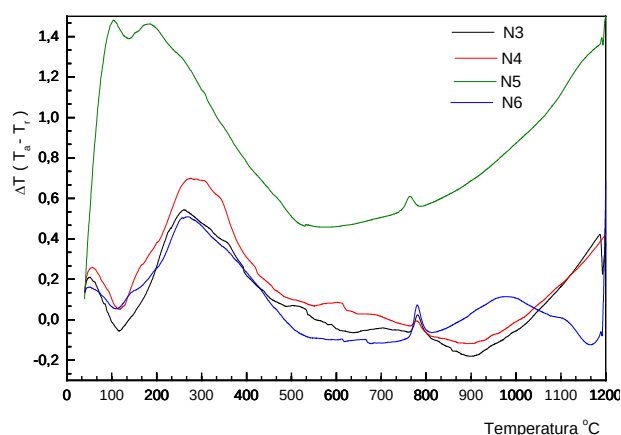
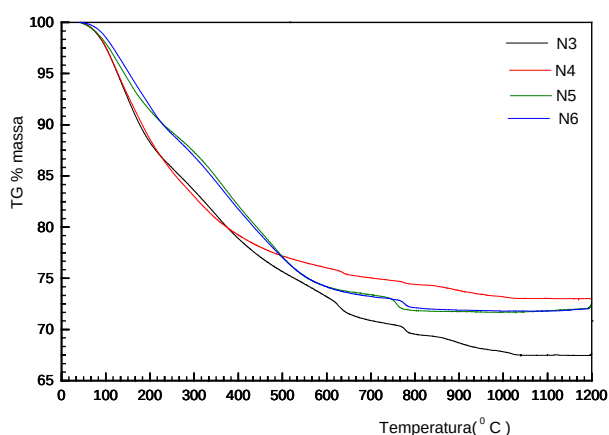


Figura 8. Curvas TG das amostras N3, N4, N5 e N6. Figura 9. Curvas DTA das amostras N3, N4, N5 e N6.

Com base nas curvas TG, Figura 8, observamos em uma primeira etapa, entre 40°C e 70°C, perdas de massa atribuídos à desidratação dos compostos intermediários e eliminação da amônia. A etapa seguinte, entre 600°C e 650°C é atribuída à decomposição e oxidação das amostras e em uma terceira etapa acima de 800°C ocorre a estabilização da ferrita de ítrio, confirmada por difratometria de raios X.

Estas curvas TG apresentam um comportamento próximo às ferritas obtidas de soluções de cloretos de ferro e ítrio.

A Figura 8 mostra o resultado da análise térmica diferencial das amostras obtidas de soluções de nitratos de ferro e ítrio, N3, N4, N5 e N6. Os picos convexos ascendentes com máximo em 765°C para as amostras N3, N4 e N6 e 782°C para a amostra N5 corresponde à uma transição de fase exotérmica do YIG não cristalino para o YIG cristalino, concordando com a análise de difratometria de raios X em que a transição de fase ocorre na variação de temperatura de 700°C para 800°C, também observada para as amostras obtidas a partir do ânion cloreto.

A temperatura para a formação da fase ferrita de ítrio é estimada como sendo de 765 °C e 782 °C para as amostras contendo concentrações dos sais precursores de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e ânion nitrato. Comparando-se os resultados das amostras N6 e P3, obtidas nas mesmas condições, observa-se um aumento da temperatura de transição do YIG não cristalino para o YIG cristalino, pois para a amostra N6 temos uma temperatura de transição de $T=765^{\circ}\text{C}$ e $T=723^{\circ}\text{C}$ para a amostra P3. A elevação da temperatura de transição de fase pode estar sendo induzida pela variação do ânion presente na etapa de precipitação da ferrita. A adição de PVP ou sulfato de ferro amoniacal ao sistema de precipitação parece não influenciar as curvas DTA pois estas apresentam inflexões similares nas mesmas regiões de temperatura.

5.1.3. Medidas eletrocinéticas

Nesta etapa do trabalho, foi feito um estudo do comportamento da ferrita de ítrio calcinada utilizando-se diferentes meios de dispersão alcoólicos para se conhecer o potencial zeta de superfície das amostras em diferentes solventes porque a heterocoagulação da ferrita de ítrio foi feita em meio alcoólico, já que a sílica é obtida através da hidrólise do TEOS em solução alcoólica saturada com amônia.

As condições de precipitação para se obter sílica esférica de tamanho controlado foi descrita por Stober et al³⁵ na década de 70 e otimizada por Matijevic et al²² e Philipse et al⁴⁸ sendo as principais condições de precipitação o meio alcoólico em diferentes concentrações de amônia. As concentrações empregadas de amônia nas dispersões são baseadas nos resultados obtidos por Matijevic et al⁴⁹ em heterocoagulações de sílica com partículas de materiais inorgânicos e orgânicos.

Fenolftaleína foi utilizada como indicador de cor característico das soluções ácidas ou básicas conforme o volume de hidróxido de amônio que se adicionou ao sistema alcoólico na ausência de eletrólitos. As medidas de potencial zeta das dispersões de ferrita de ítrio em diferentes meios alcoólicos foram realizadas em função de volumes conhecidos de hidróxido de amônio adicionado a dispersão. Os resultados para as diferentes amostras estão na Figura 10, Figura 11, Figura 12, Figura 13, Figura 14 e Figura 15. O erro envolvido na medida é de 5%.

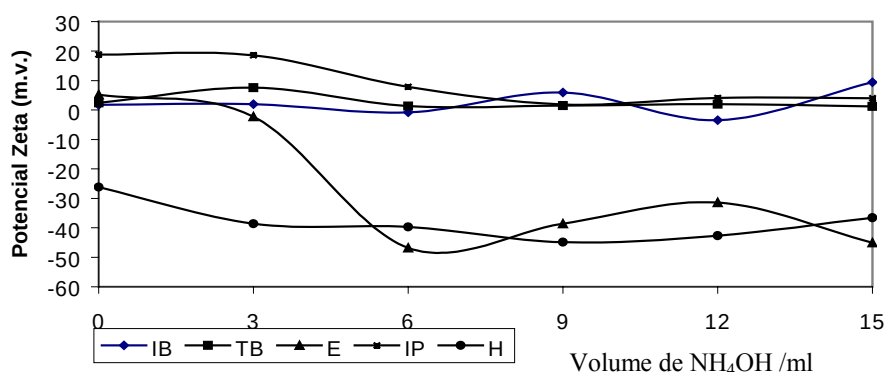


Figura 10. Amostra P16 Fe 1.10^{-3} mol.L⁻¹, Uréia=0,5 mol.L⁻¹ dispersa em água (H), etanol (E), Isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).

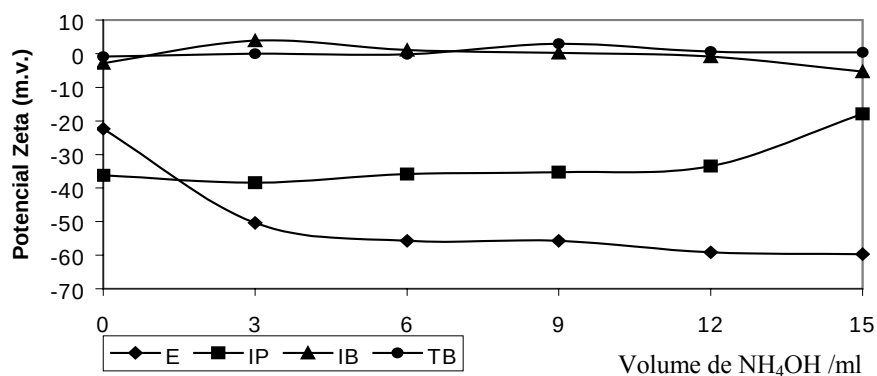


Figura 11. Amostra P23 Fe 1.10^{-3} mol.L⁻¹, NH₃=0,5 mol.L⁻¹, 50%NH₄Fe(SO₄)₂, dispersa em água (H), etanol (E), Isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).

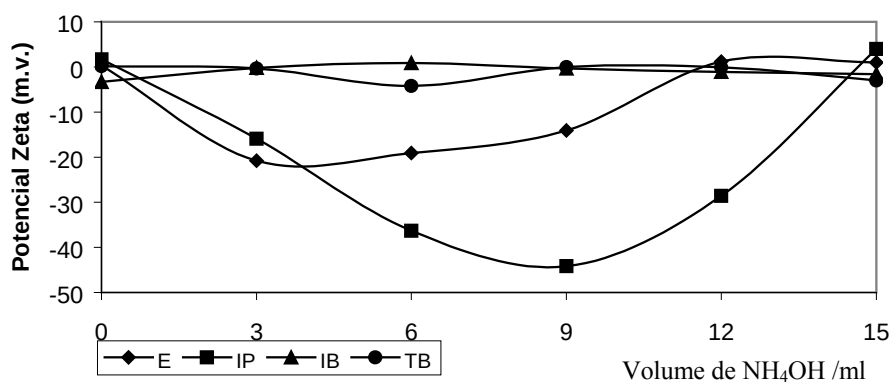


Figura 12. Amostra P24 Fe 1.10^{-3} mol.L⁻¹, NH₃=0,5 mol.L⁻¹, 50%NH₄Fe(SO₄)₂, 1% PVP dispersa em água (H), etanol (E), Isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).

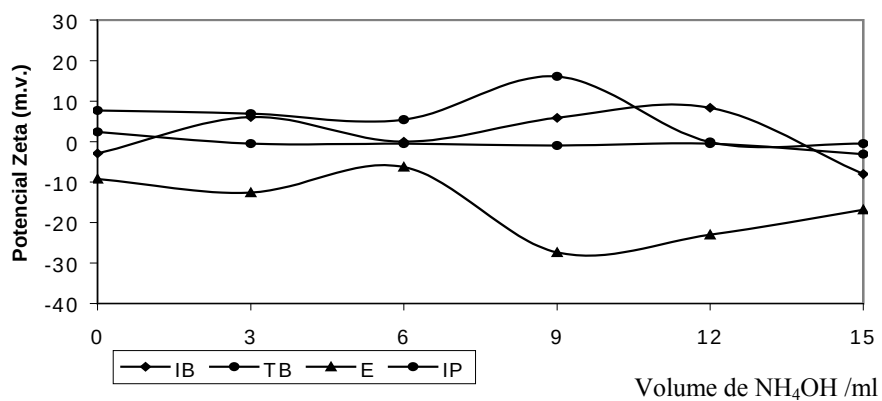


Figura 13. Amostra N5 Fe 1.10^{-3} mol.L⁻¹, Uréia =0,5 mol.L⁻¹ dispersa em água (H), etanol (E), Isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).

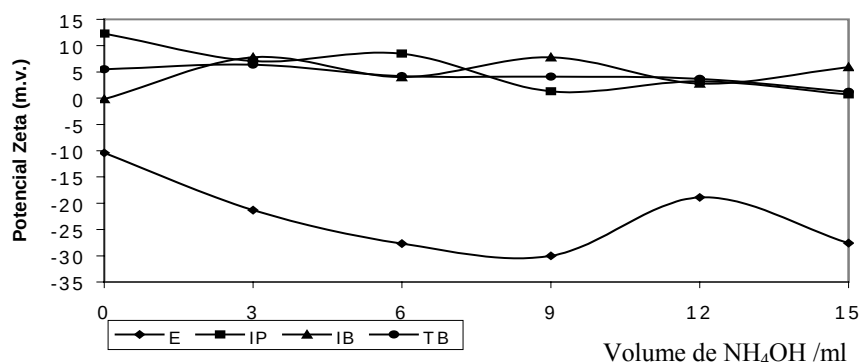


Figura 14. Amostra N3: $\text{Fe } 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, Uréia $=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, 50% $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ dispersa em água (H), etanol (E), Isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).

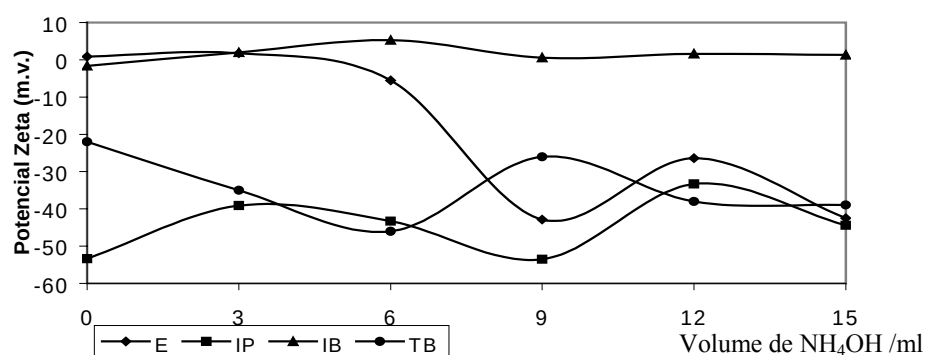


Figura 15. Amostra N4: $\text{Fe } 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, Uréia $=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, 50% $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 1% PVP dispersa em água (H), etanol (E), Isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).

Para facilitar a comparação entre os conjuntos de resultados de potencial zeta entre as diversas amostras, elaborou-se a Tabela 6 que reporta de maneira geral o perfil do potencial zeta (ζ) da ferrita de ítrio, dispersa em diferentes meios.

Tabela 6. Potencial zeta das amostras analisadas em diferentes meios de dispersão, com adição de diferentes volumes de hidróxido de amônio.

MEIO DE DISPERSÃO	Amostras					
	P16	P23	P24	N5	N3	N4
Etanol - E	--	--	-	-	--	--
Isopropanol - IP	+	+	-	-	+	-
Isobutanol - IB	+	+	+	+	+	+
Terc-butanol - TB	+	+	+	+	+	-

-- ζ muito negativo, - ζ negativo e + ζ positivo

Analisando-se o comportamento das ferritas dispersas em diversos álcoois, pode-se inferir que em meio etanólico as ferritas apresentam baixos potenciais

negativos. Em isopropanol, algumas amostras exibem potenciais positivos, todavia baixos, tais como nas amostras P16, N5, N3 e N4. Esta característica pode ser associada à relação entre o sítio superficial da ferrita obtida por diferentes meios de precipitação e conseqüentemente a relativa diminuição da acidez do álcool em relação ao etanol³. Em isobutanol e terc-butanol, as amostras apresentam potenciais zeta positivos. Não foi verificada a influência do efeito estérico nos resultados quando comparamos as cadeias dos álcoois isobutanol e terc-butanol. Relacionando os resultados de amostras de diferentes rotas de precipitação das amostras N5, N3 e N4, observamos que as precipitações feitas com uréia e com uréia e sulfato de ferro amoniacal geram superfícies positivas, enquanto que na presença de PVP e sulfato de ferro amoniacal os potenciais são bastante negativos. No entanto, para as mesmas amostras obtidas a partir do ânion cloreto, este efeito não é observado.

O efeito dos diferentes álcoois em relação à variação do potencial zeta pode ser avaliado em função da expressão que descreve a velocidade de uma partícula em um campo elétrico aplicado. O potencial zeta está relacionado com a mobilidade eletroforética pela equação Henry:

$$U_E = \frac{\varepsilon \zeta f(\kappa a)}{6 \pi \eta},$$

onde U_E = mobilidade, ζ = potencial zeta, ε = constante dielétrica, η = viscosidade e $f(\kappa a)$ = fator que compreende a espessura da dupla camada elétrica e o diâmetro médio das partículas ($f(\kappa a)$ igual a 1,0 para meio não polar e igual a 1,5 para meio polar). Reescrevendo a equação $\zeta = \frac{U_E 6 \pi \eta}{\varepsilon f(\kappa a)}$ e

considerando os termos $\frac{6\pi}{f(\kappa a)} = \text{Cte}$, temos $\zeta = \frac{U_E \eta}{\varepsilon} \text{Cte}$

Comparando-se o potencial zeta para uma mesma partícula dispersa em etanol $\eta = 1,197 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $\varepsilon = 25 \text{ D}$ ou dispersa em isopropanol $\eta = 2,32 \text{ Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $\varepsilon = 20,1 \text{ D}$ obtemos $\zeta_{\text{etanol}} = U_E = 0,04788$ e $\zeta_{\text{isoprop}} = U_E = 0,11$.

Observa-se que a diminuição da constante dielétrica do meio de dispersão e o aumento da viscosidade levam a potenciais mais positivos quando dispersamos o material em isopropanol. Este efeito pode ser observado na

Tabela 6, onde a variação do meio de dispersão apresenta um aumento do potencial zeta medido. O perfil das curvas de potencial zeta das ferritas de ítrio exibem um comportamento não linear frente à adição de diferentes volumes de hidróxido de amônio. Estes resultados podem ter origem no caráter anfotérico da ferrita⁴³, já que em meios ácidos as amostras apresentam potenciais positivos ou negativos. Pode-se relacionar estes resultados também aos efeitos de dissociação dos grupos OH da superfície através do aumento da concentração de amônia no sistema, causando a diminuição da espessura de dupla camada elétrica devido à dissociação de grupos OH e o arranjo estrutural da camada elétrica nos álcoois com diferentes constantes dielétricas.

Outro importante efeito que pode afetar os sítios de superfície a que está ligada a medida de potencial zeta é o caráter anisotrópico das ferritas. Fowkes *et al*⁵⁰ reportaram o comportamento eletroforético do $\delta\text{-Fe}_3\text{O}_4$ em meios não aquosos e concluíram que o comportamento geral esperado baseia-se nas interações da superfície: partículas ácidas (aceptor de elétrons) em meio básico (receptor de elétrons) carregam-se negativamente, enquanto que partículas com sítios básicos dispersas em meio ácido provavelmente carregam-se positivamente. No entanto, os sítios superficiais FeOH apresentaram um caráter anfotérico pois em meio ácido carregaram-se positivamente enquanto em meio básico carregaram-se negativamente. Kaczmarek *et al*⁵¹ descreveu o comportamento eletroforético, da ferrita de bário e constatou que o desvio da linearidade acima do ponto de carga zero pode ser atribuído ao caráter anisotrópico do material. Este caráter anisotrópico⁵¹ da ferrita de bário está associado à estrutura cristalina que é constituída de estruturas do tipo espinelio e hexagonal e que contem íons oxigênio, ferro e bário sendo que o processo de troca iônica ocorre predominantemente nas bordas do cristal perpendicular ao eixo-c⁵¹. Nesta situação, as forças repulsivas eletrostáticas (esse é o fato de que devido a força repulsivas diferentes e em diferentes direções variam o potencial zeta) no plano cristalino-ab são perpendiculares às forças de atração magnéticas na direção do eixo c, de fácil magnetização, o que confere a esta ferrita uma anisotropia magnética-cristalina.

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 16 indica as micrografias referentes às microscopias eletrônicas de varredura das amostras obtidas por diferentes condições de precipitação e meios de dispersão da ferrita de ítrio calcinadas. Tais condições experimentais são descritas em conjunto com as micrografias.

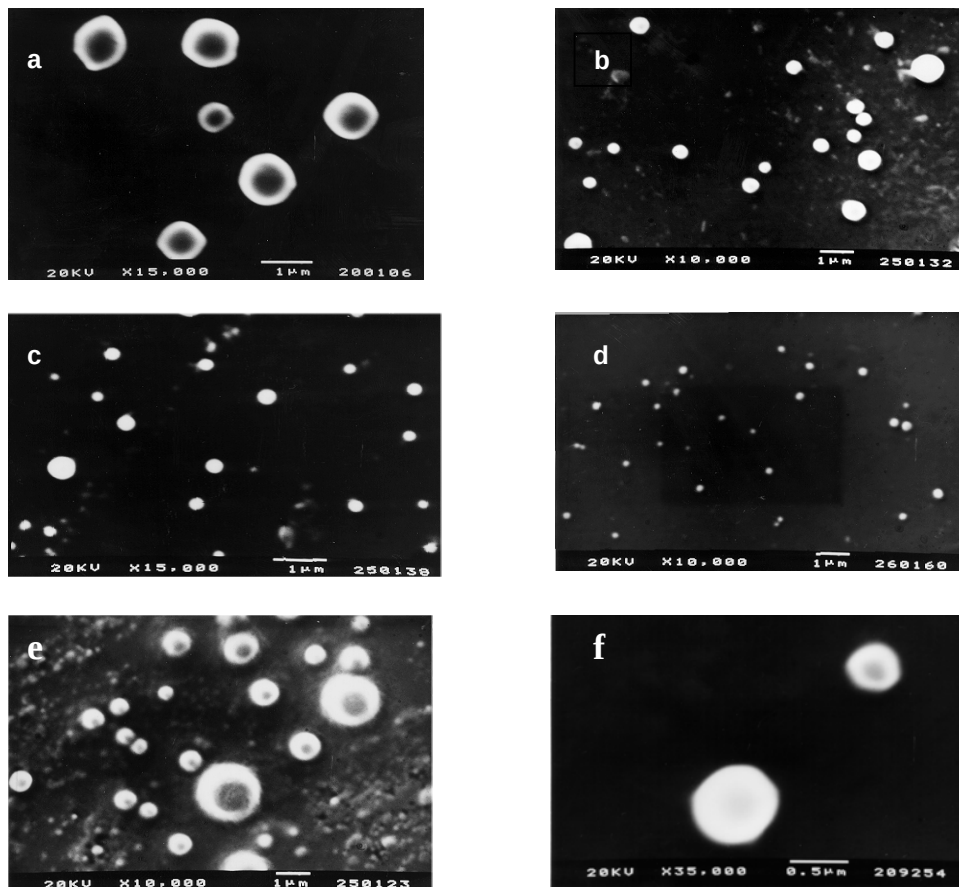


Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de YIG dispersas em etanol: **a)** amostra P3, $[\text{Fe}] = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Uréia}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, **b)** amostra P16, $[\text{Fe}] = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Uréia}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, **c)** amostra P23, $[\text{Fe}] = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Uréia}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, 50% $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, **d)** amostra P24, $[\text{Fe}] = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Uréia}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, 50% $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 1% PVP, **e)** amostra N5, $[\text{Fe}] = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Uréia}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, **f)** amostra N3, $[\text{Fe}] = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Uréia}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, 50% $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

Através das micrografias da Figura 16, observa-se que as características das partículas calcinadas de modo geral se mostram na forma esférica, porém com diferentes graus de dispersão. Infere-se que a influência dos ânions na obtenção do material é significativa pois se obtêm partículas com diferentes dimensões.

A influência da natureza dos ânions na forma e no tamanho da partícula é reportada em outros sistemas estudados por exemplo na obtenção de Y_2O_3 estudado por Sordelet et al⁵².

Foi observado que o efeito da polivinilpirrolidona (PVP) na estabilidade das amostras não calcinadas, foi insatisfatório, como exemplificado pela Figura 17, intensificando a agregação das partículas, pois a faixa ótima de atuação do PVP como agente estabilizante, está situada em pH menor que 6,0. O pH final do precipitado invariavelmente é maior que 8,0. No entanto, após a calcinação, o efeito se mostrou satisfatório, atuando como protetor estérico na etapa de calcinação, já que na temperatura de 1000°C o PVP é totalmente decomposto.

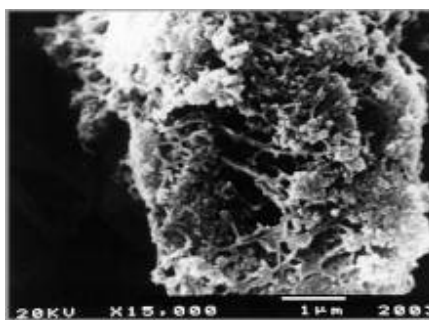


Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura da amostra da ferrita de ítrio, P4, $[Fe]=1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[Uréia]=2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, 1,7% PVP.

O sulfato de ferro amoniacal foi adicionado ao sistema para promover a estabilização das partículas em meio ácido, com as cargas positivas destas partículas prontamente compensadas pelos íons sulfato. O efeito da adição de solução 50 % (m/m) $FeNH_4SO_4$ é observado em diversas amostras apresentando maior uniformidade de partícula, Figura 16, micrografias c, d, f.

Na amostra P24, com 50% de sulfato de ferro amoniacal e 1% de PVP, a combinação destes dois fatores leva à formação de dispersões coloidais com tamanho e forma de partículas mais estreitas⁵³. Este fato é devido à atuação em conjunto na etapa de precipitação, destes dois agentes de estabilização, pois em regiões de pH entre 3 e 4, o sulfato de ferro amoniacal atua com eficiência enquanto que em regiões próximas ao pH 6, o PVP apresenta uma boa eficiência, evitando assim a agregação das partículas⁵³.

As amostras obtidas a partir do ânion sulfato e acetato não apresentaram forma e dispersabilidade apropriada para a etapa de recobrimento. Assim, os resultados desses sistemas não foram utilizados neste trabalho.

5.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão e difração eletrônica

As micrografias das Figura 18 e Figura 19 ilustram tanto o aspecto morfológico da partícula de YIG como estrutural associado ao padrão de difração de elétrons respectivamente da amostra P24 sendo a amostra N3 descrita pela Figura 20 e Figura 21.

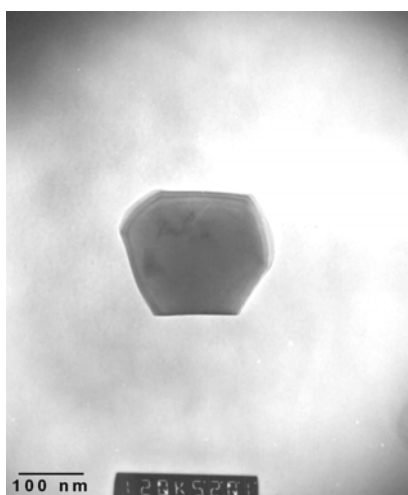


Figura 18. MET da amostra de ferrita de ítrio P24.

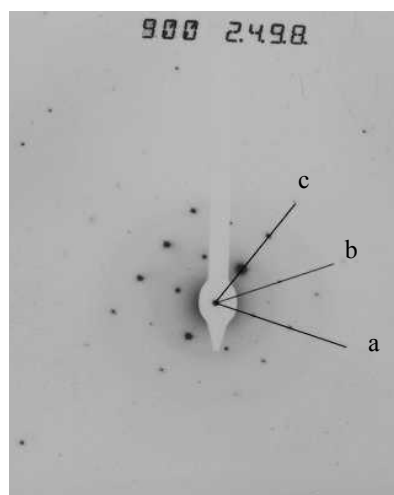


Figura 19. Padrão de difração eletrônica da amostra de ferrita de ítrio P24.

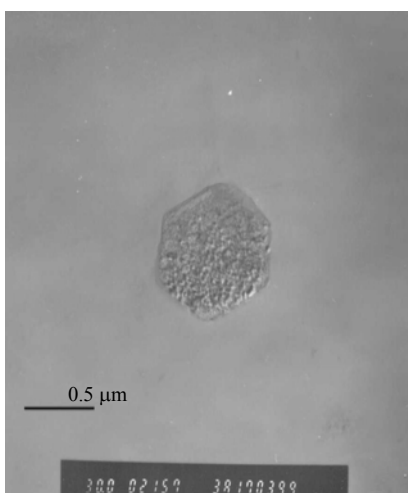


Figura 20. Micrografia de MET da amostra de ferrita de ítrio N3.

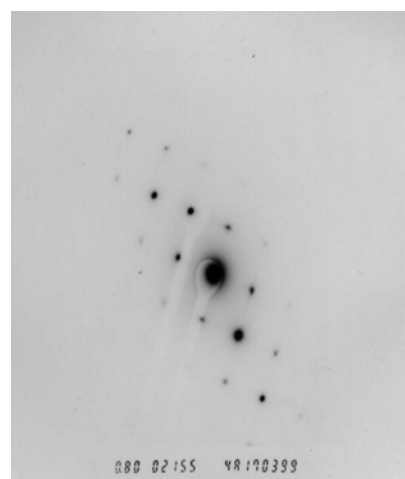


Figura 21. Padrão de difração eletrônica da amostra de ferrita de ítrio P24, figura 26.

Através das micrografias eletrônicas de transmissão apresentadas pode-se observar tanto a geometria como o tamanho da partícula de amostras referentes aos ânions cloreto, amostra P24 e nitrato amostra N3, utilizados como precursores destes materiais. Através da Figura 19 e Figura 21 podemos observar as características cristalográficas das amostras apresentadas na Figura 18 e Figura 20, respectivamente. Toda análise cristalográfica no microscópio eletrônico depende da indexação de difratogramas de elétrons com os índices hkl associados aos pontos difratados. O difratograma de elétrons foi indexado e o resultado dos espaçamentos interplanares (hkl) calculados para a amostra e analisados através das fichas ICDD estão na Tabela 7.

Relacionando as indexações da Tabela 7, pode-se inferir que a amostra P24 corresponde à ferrita de ítrio cúbica enquanto que a amostra N3 corresponde a ferrita de ítrio ortorrômbica sendo os dados reportados na literatura^{54,55,56} correspondentes a ferrita de ítrio obtida por diferentes rotas exibe os mesmos parâmetros de indexação. Destaca-se que os padrões de difração de elétrons analisados para estas amostras não exibem anéis de difração, o que lhe confere a cristalinidade da amostra. Todavia, estas amostras apresentaram grande dificuldade na orientação do eixo de zona em relação ao feixe de elétrons.

Tabela 7. Parâmetros de indexação do padrão de difração de elétrons para a ferrita de ítrio, amostras P24 e N3. Constante de câmara ($L\lambda$) utilizadas foram apropriadas para cada equipamento.

Amostra	Aparelho, $L\lambda$ / Å.mm	R / mm	$L\lambda/R$ Å.	d A (ICDD), Int	Razão b/a ; c/a	
P24	CM 30, $L\lambda_{900}$, 300 kV	a = 0,55	3,063	3,094 – 30	1,7272;1,136	
		$L\lambda$ = 1,685	b = 0,625	2,751		2,768 – 100
		c = 0,95	1,773	1,7870 – 15		
					b/a	
N3	MT 800, $L\lambda_{800}$, 200 kV	a = 0,8375	2,773	2,768 – 100	1,2686	
		$L\lambda$ = 2,323	b = 1,0625	2,186		2,188 – 2
		c = 0,8375	2,773	2,768 - 100		

R= Média das distâncias entre os pontos em um determinado plano. a, b ou c.

Ficha cristalográfica analisada, n° 43-507 da ICDD.

CM 30 microscópio Philips e MT 800 microscópio Hitachi. Razão (R) entre as distâncias dos pontos.

Ângulos (ϕ) formados entre os pontos.

5.1.6. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

A composição química da superfície pode ser investigada através da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Essa medida auxilia na caracterização das amostras heterocoaguladas já que as amostras heterocoaguladas não devem apresentar linhas espectrais características da ferrita de ítrio, $\text{Fe}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$, mas as linhas espectrais características da sílica já que a proposta deste trabalho é o recobrimento uniforme da ferrita de ítrio pela sílica.

Para caracterizarmos as ferritas de ítrio recobertas com sílica é necessário o conhecimento prévio das fases envolvidas separadamente sendo estas analisadas quanto à composição e estado químico.

Cabe fazer um resumo de como são realizadas as medidas e tratados os dados. Após a introdução da amostra na câmara de alto vácuo, faz-se uma medida do espectro de 0 eV a 1100 eV, por 10 minutos e registra-se os dados. Em seguida, programa-se o equipamento para que este faça novas coletas de dados específica das regiões de energias referentes ao ferro, ítrio, carbono e oxigênio. O tempo de aquisição de dados é constante (10 minutos), porém os intervalos de análise são menores tornando assim o número de varreduras maior para uma região específica, o que torna as regiões analisadas mais resolvidas, possibilitando uma melhor resolução de integração dos picos analisados. Após a obtenção do espectro, faz-se um desgaste na superfície da amostra com o canhão de argônio (*sputtering*) e se coleta novamente o espectro geral, de 0 eV a 1100 eV, da amostra e por conseguinte um espectro das regiões específicas de interesse. O *sputtering* na amostra se faz necessário devido ao fato da possibilidade de adsorção de impurezas na superfície da amostra bem como de uma oxidação ou redução na superfície da amostra.

A amostra de ferrita de ítrio 99,9% (Merck) foi analisada para se conhecer as linhas espectrais a serem utilizadas como referência para comparações com as amostras obtidas neste trabalho, bem como compará-los com as referências disponíveis na literatura. A Figura 22, exibe os espectros da referência (Merck) obtidos antes e após o bombardeamento da superfície com Ar^+ .

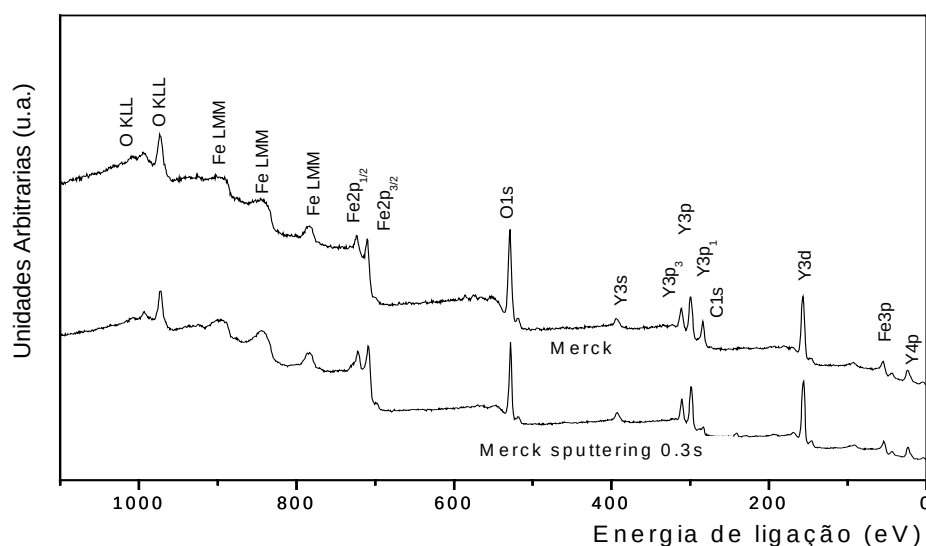


Figura 22 Espectro XPS da amostra Merck mostrando as linhas de energias características da ferrita de ítrio e o efeito do bombardeamento de argônio na superfície da amostra.

A energia de ligação foi medida em relação ao pico referência de C 1s, 284,8 eV. A limpeza da superfície foi feita através do bombardeamento de argônio com tempo de 0,3 minutos sendo a precisão da medida de 0,2 eV. As energias dos elementos investigados estão na Tabela 8 e Tabela 9.

Tabela 8. Energia de ligação elementar para a ferrita de ítrio $\text{Fe}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$

Energia / eV						
	Fe 2p ^{3/2}	Y 3d	O 1s	%Fe	%Y	Fe/Y
Teórico ^{57,58}	710,50	157,50	530,00	24,0	14,4	1,66
referência (Merck)	710,27	157,61	529,71	23,6	14,6	1,61

A Tabela 8 resume os resultados obtidos para a amostra referência Merck e esta confirma os valores de energia de ligação descritos na literatura^{57,58}. A amostra analisada apresentou porcentagem atômica de Fe 2p^{3/2} = 23,6, Y3d = 14,6 e O1s = 61,8, de acordo com as relações estequiométricas da ferrita de ítrio. Estas porcentagens foram obtidas através da integração das áreas dos picos referentes a cada elemento analisado. O efeito do bombardeamento foi indicado pela diminuição do pico de carbono, o qual foi reduzido, porém não eliminado. Confirmou-se que o bombardeamento da amostra com argônio não acarreta na perda de oxigênio da amostra nem altera o estado de oxidação do ítrio.

Entretanto, teve-se o cuidado de não expor a ferrita de ítrio ao bombardeamento excessivo de argônio porque para tempos maiores do que 1 minuto o ferro III é reduzido a ferro II o que gera imprecisões na medida⁵⁷.

Após o conhecimento prévio das energias características de ligação da ferrita de ítrio, caracterizou-se as amostras representativas deste sistema. Os espectros obtidos estão na Figura 23, e os resultados descritos na Tabela 9.

Os espectros apresentados na Figura 23 mostram que todas as superfícies das amostras apresentaram as energias de ligação características da ferrita de ítrio e relacionando-se a

Tabela 8 e Tabela 9, verifica-se que as amostras apresentam energias de ligação características da ferrita de ítrio.

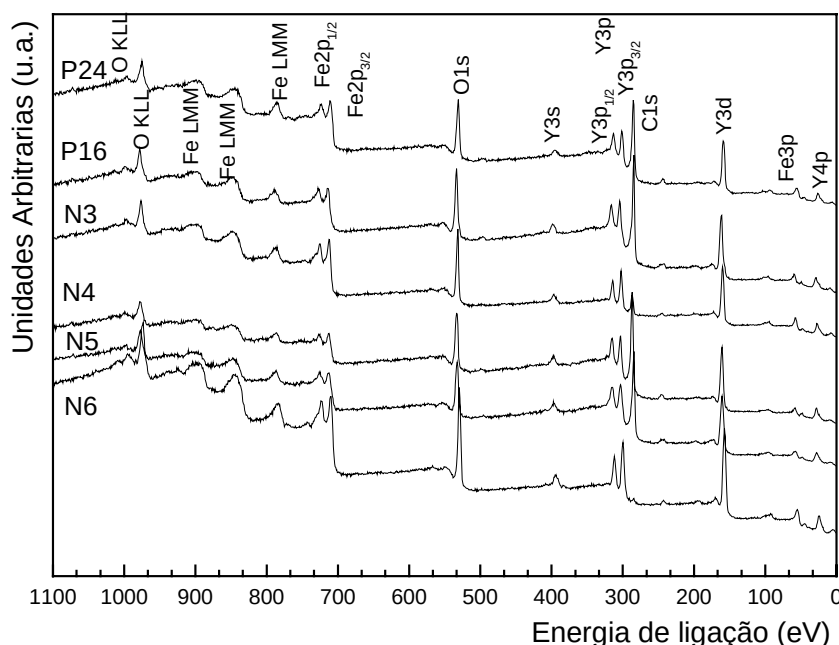


Figura 23. Espectro estendido de XPS para amostras P24, P16, N3, N4, N5, e N6. As amostras foram bombardeadas com argônio por 0,3 minutos.

Tabela 9. Energia de ligação elementar dos elementos Fe 2p^{3/2} e Y 3d para a ferrita de ítrio Fe₅Y₃O₁₂.

Amostra	Fe 2p ^{3/2} eV	% Fe	Y 3d eV	% Y	Fe/Y
P24	710,05	29,5	157,05	17,2	1,71
P16	710,29	27,1	157,86	17,8	1,52
N3	710,07	27,0	157,67	16,9	1,59
N4	709,45	24,6	157,83	15,9	1,54
N5	709,46	26,8	158,12	17,6	1,52
N6	710,10	25,3	157,65	16,4	1,54

Comparando-se a Tabela 8 e Tabela 9, verifica-se que as amostras medidas apresentam energias de ligação características da ferrita de ítrio. As pequenas variações nas energias de ligação são referentes tanto às condições de medida do equipamento (utilização de neutralizador, fator de sensibilidade e limites de integração) como do tratamento computacional dos espectros. Todavia, o *handbook* de espectroscopia fotoeletrônica de raios X⁵⁹ apresenta intervalos relativamente amplos (+/- 0,7eV), referentes a um determinado elemento ou a um óxido proveniente do mesmo elemento, o que exemplifica uma certa oscilação nas energias de ligação do elemento em relação à amostra analisada.

5.1.7. Magnetometria de amostra vibrante

Através das curvas de histereses, Figura 24, podemos verificar o comportamento magnético das diferentes amostras de ferrita de ítrio em função do campo magnético de 3 KOe, aplicado paralelamente à amostra à temperatura ambiente.

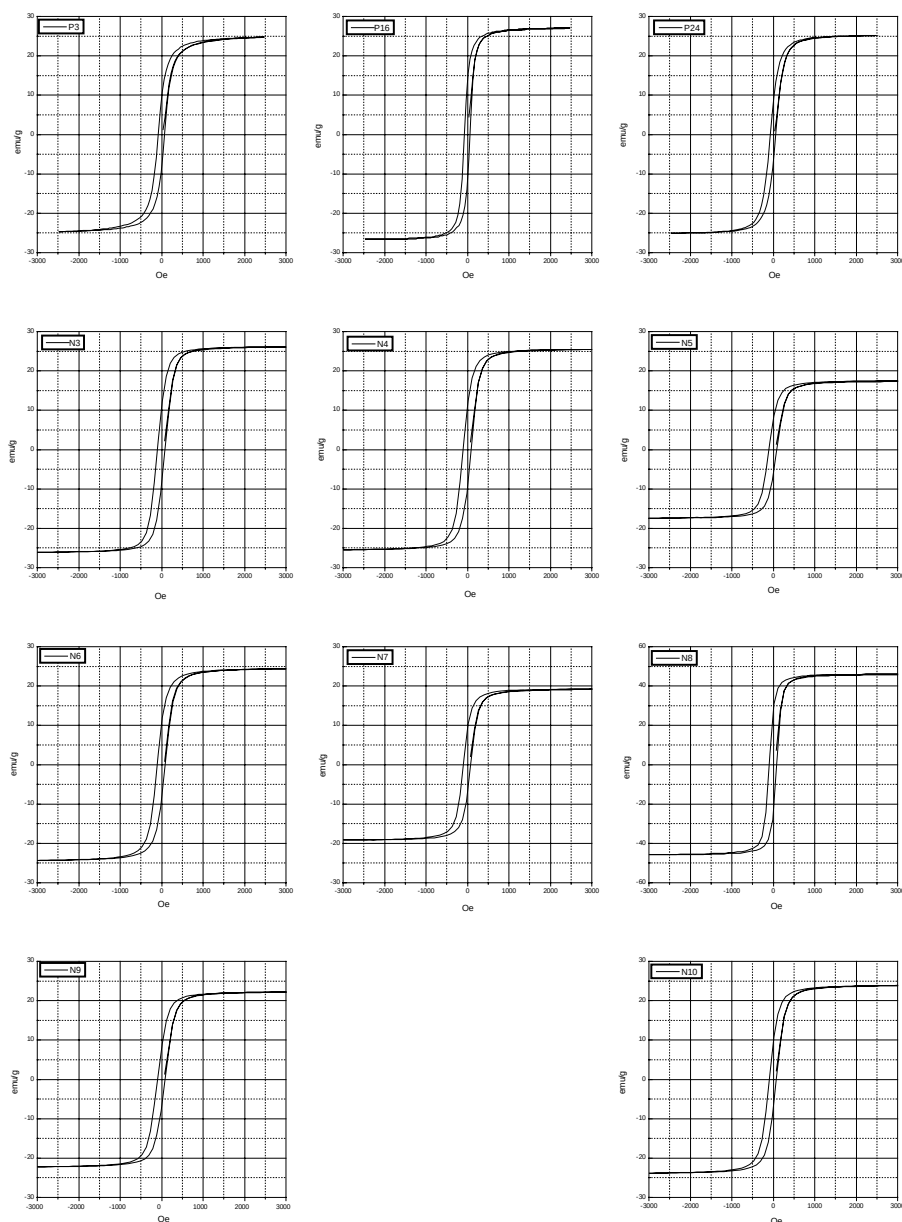


Figura 24. Curvas de histereses magnética obtida à temperatura ambiente, com magnetização de 3 KOe. Amostras P16, P3, P24 obtidas a partir do ânion cloreto. Amostras N3, N4, N5, N6, N7, N8, N9 e N10 relativas ao ânion nitrato.

As curvas de histereses da Figura 24 referem-se às amostras precipitadas com o ânion cloreto (P) sendo as formas das curvas de histerese semelhantes e os valores de magnetização de saturação (M_s), magnetização de remanência (M_r) e campo coercitivo (H_c) próximos dos respectivos valores apresentados na literatura^{26,27,28}. A Tabela 10 apresenta os valores obtidos de M_s , M_r e H_c para cada amostra.

Tabela 10 Propriedades magnéticas da ferrita de ítrio obtida por diferentes rotas de precipitação. M_s = magnetização de saturação, M_r = magnetização de remanência e H_c = campo coercivo. Erro de 2% na medida.

Amostra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	Amostra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
P16	27,0	13,2	78,0	N4	25,2	10,6	108,0
P3	24,7	10,0	86,0	N9	22,1	7,6	98,2
P24	25,1	8,2	76,0	N10	23,6	9,0	98,2
N5	17,1	7,8	98,0	N7	19,2	9,9	98,2
N6	24,2	10,5	98,2	N8	19,2	9,9	101,0
N3	26,0	11,3	100,5				

O caráter magnético de um material é dependente da composição e da temperatura todavia, nem todas as propriedades magnéticas são sensíveis às condições de síntese e de processamento do material, propriedades magnéticas intrínsecas (que *não* dependem da estrutura cristalina) e extrínsecas (que dependem da estrutura cristalina)³³.

Pode-se citar a magnetização de saturação como uma propriedade intrínseca do material pois não depende da estrutura cristalina. As propriedades magnéticas extrínsecas que dependem da estrutura cristalina, por outro lado, são: curvas de histerese, campo coercitivo, remanência e permeabilidade. A forma e o perfil da curva de histerese, a M_s , o H_c e M_r derivam dos fatores de precipitação e de cristalinidade da amostra e são importantes para diversas aplicações do material, e dependem diretamente ou indiretamente da composição, condições de obtenção do material, tamanho e forma da partícula, impurezas no material, velocidade e temperatura de aquecimento e cristalinidade do material^{60,42,44}.

Analisando-se a Tabela 10 e Figura 24, observa-se que as amostras precipitadas com o ânion comum cloreto apresentam valores de magnetização de saturação próximos à magnetização de saturação da ferrita de ítrio^{44,45,25} que é de 26 emu/g. Quando comparadas as curvas de magnetização em função da concentração do agente de precipitação, observa-se que o aumento na concentração de uréia, amostras P16 e P3 resultaram na diminuição da M_s e M_r , a diminuição na concentração dos precursores (concentração de ferro e ítrio), amostras P16 e P3 também levam a uma diminuição da M_s e M_r .

Através da Tabela 10, observa-se que o aumento da concentração tanto da uréia como da amônia leva à elevação da M_s , amostras N6, N9 e N10 sendo que as amostras N5, N7 e N8 apresentaram propriedades magnéticas reduzidas em relação as encontradas na literatura^{44,45,25}. Em ambos os conjuntos de amostras, amostras precipitadas com cloreto ou nitrato, a adição de sulfato de ferro amoniacal ou a adição de sulfato de ferro amoniacal e PVP elevam a magnetização de saturação das amostras como representado na Figura 24 pois alterou-se as propriedades extrínsecas do material. As variações de H_c da Tabela 10 são condizentes com a forte dependência do tamanho e forma da partícula podendo ser relacionado com as variações de anisotropia de forma e de superfície das amostras. Na ausência de campo magnético, a magnetização de remanência, M_r , apresenta um aprisionamento de certas paredes de domínios que fazem os domínios favoráveis prevalecerem sobre os desfavoráveis.

5.2. Sistema sílica

5.2.1. Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X obtidos no intervalo 2θ de 10 - 70 graus para as amostras T20, T21, T22, T23, T24 e T25 estão representadas na Figura 25.

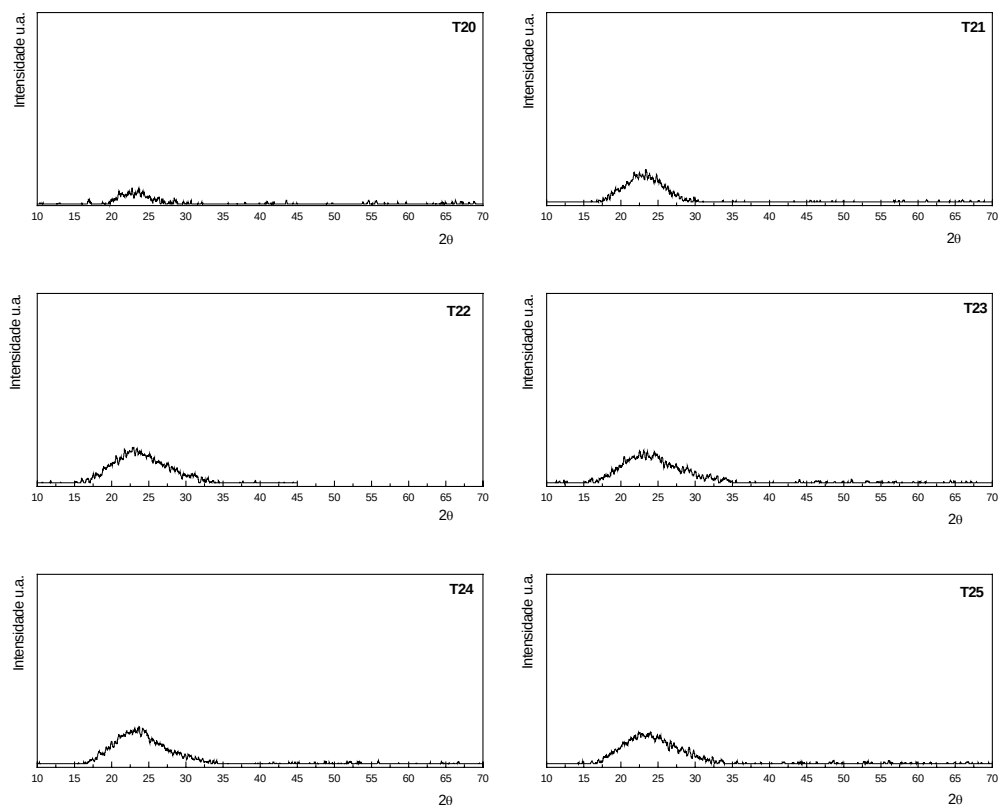


Figura 25. Difratomogramas de raios X das amostras de sílica T20, T21, T22, T23, T24 e T25.

A obtenção de sílica, Tabela 2, através de diferentes concentrações de amônia e água, em meio alcoólico, etanol ou isopropanol, utilizando-se TEOS como precursor resultou em amostras não cristalinas. A presença de um halo característico entre 15 e 35 graus 2θ , quando analisadas por difratometria de raios X indica que as amostras são não cristalinas. Estes resultados são representativos para as amostras obtidas.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 26 se refere às micrografias eletrônicas de varredura de amostras obtidas em diferentes condições de precipitação. São apresentadas neste trabalho as micrografias mais representativas.

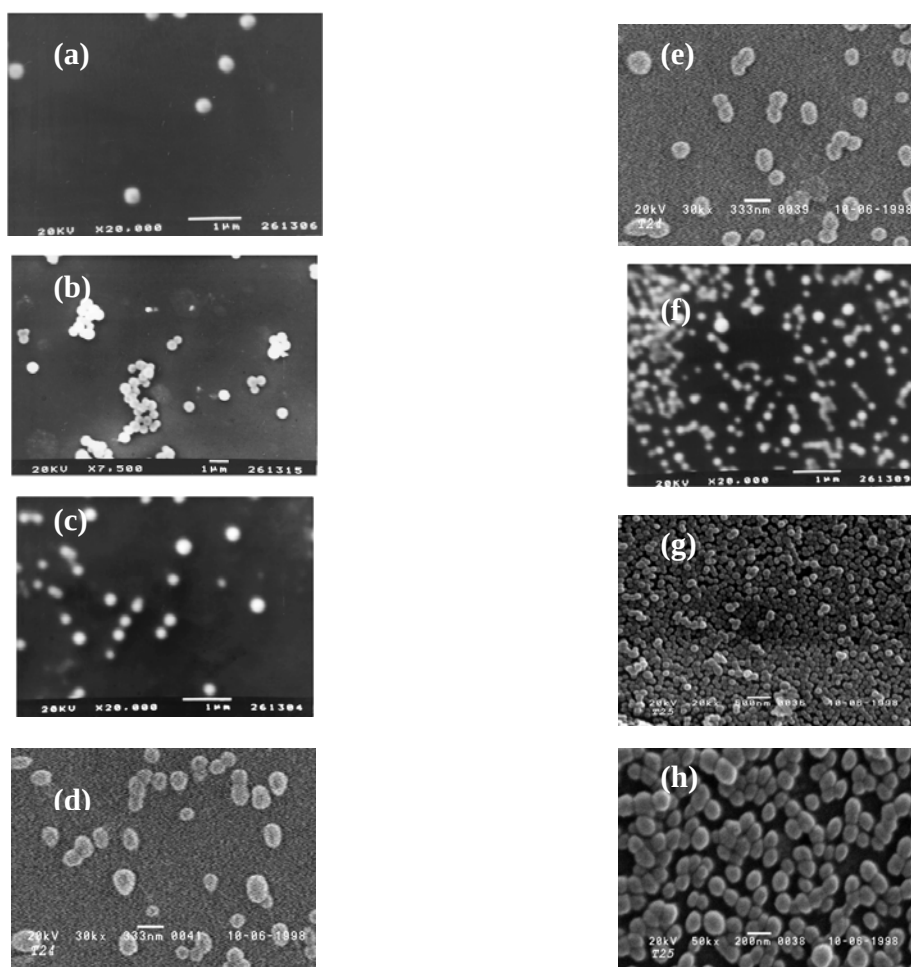


Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de sílica dispersa em etanol. **(a)** T22, TEOS= $4,10^{-3}$ mol.L $^{-1}$, NH $_3$ =0,9 mol.L $^{-1}$, etanol. **(b)** T23, TEOS= $4,10^{-3}$ mol.L $^{-1}$, NH $_3$ =0,9 mol.L $^{-1}$, isopropanol. **(c, d, e)** T24, TEOS= $8,10^{-3}$ mol.L $^{-1}$, NH $_3$ =0,45 mol.L $^{-1}$, etanol. **(f, g, h)** T25, TEOS= $8,10^{-3}$ mol.L $^{-1}$, NH $_3$ =0,45 mol.L $^{-1}$, isopropanol.

A forma e o tamanho das partículas de sílica obtidas a partir da hidrólise de TEOS em solução alcoólica são fortemente influenciadas pelos processos de nucleação e crescimento, e por consequência pelas variações nas concentrações de amônia, água e do meio reacional^{8,35,36,38}. Resumidamente, os fatores alterados nestes experimentos foram; concentrações de TEOS, de amônia, de água e meio alcoólico. A marcha analítica utilizada para a obtenção destas amostras foi a mistura prévia de TEOS e amônia e adição ao álcool em banho de ultra-som. Especificamente, não foram observadas variações no tamanho de partícula em função do aumento da concentração de TEOS de 0,004 para 0,008 mol.L⁻¹. Este resultado está de acordo com a literatura⁶¹ porque mesmo para variações maiores de concentração, de 0,02 a 0,5 mol.L⁻¹ de TEOS, nenhum efeito significativo foi observado.

A obtenção da sílica a partir da mistura de TEOS e amônia e consequente adição ao meio alcoólico promove a diminuição momentânea da concentração de hidroxilas, neste caso a catálise básica, e consequente formação do gel³⁶.

De forma geral, acredita-se que na catálise básica as reações de hidrólise procedem através do ataque nucleofílico ao átomo de silício⁶². O íon OH⁻ atua como nucleófilo: um aumento na concentração, o catalisador OH⁻ aumentará a taxa de reação e consequentemente o tamanho partícula. Assim, esta taxa irá aumentar pela elevação da concentração de amônia e ou água. A natureza dos grupos ligados ao átomo de silício central e os grupos de saída também influenciam diretamente no resultado da taxa de reação. Um aumento de carga positiva no átomo de silício através da retirada de elétrons dos grupos facilitará o ataque nucleofílico e portanto a hidrólise subsequente. Este aumento na taxa de reação é causado pelo aumento das cargas positivas no átomo de silício e pela diminuição do impedimento estérico dos grupos alcóxidos⁶².

O grupo de saída apresenta uma carga negativa no estado de transição. Não é portanto surpresa que a taxa de reação de hidrólise aumentará se o grupos de saída apresentam uma melhor acomodação de cargas⁶².

As reações de condensação também são realizadas através do ataque nucleofílico, por catálise básica, resultando em um complexo de transição

pentavalente. Portanto, as influências das concentrações de água e amônia nas taxas de reações são as mesmas já descritas para a hidrólise.

O ataque nucleofílico para a reação de condensação é a desprotonação do grupo silanol. A acidez de um grupo silanol aumenta fortemente se o átomo de silício no qual este é ligado e conectado através de ligações siloxanas com outros átomos de silício. Portanto, monômeros reagem preferencialmente com espécies polimerizadas maiores⁶². Esta reação explica porque unicamente espécies condensadas e monômeros, e sempre nenhum produto entre estes extremos são detectados durante a catálise básica de alcóxidos.

A catálise básica parece ter influenciado o sistema, pois as variações nas concentrações de amônia são refletidas no tamanho de partícula. Esta explanação para a forte dependência do tamanho final das partículas em relação às concentrações de amônia, água e tipo de catalisador é suportada também por medidas de estabilização coloidal^{63,64}. Foi estudado⁶⁴ que em baixas concentrações de NH_3 a estabilidade coloidal das dispersões é maior, sendo esta relação também o limite no qual as pequenas partículas são formadas. Assim, observando-se as variações nas concentrações de amônia feitas nas amostras T21 $[\text{NH}_3]=0,45 \text{ mol.L}^{-1}$, para T23 $[\text{NH}_3]=0,9 \text{ mol.L}^{-1}$, na Figura 26, observa-se que as variações no tamanho de partícula não são significativas e apresentam tamanho médio ao redor de $0,5 \mu\text{m}$. No entanto, quando comparamos as amostras T23 e T25, diminuição na concentração de amônia e aumento da concentração de TEOS, verifica-se uma diminuição do tamanho de partícula, de $0,4$ para $0,2 \mu\text{m}$, sendo este último valor o tamanho apropriado para a heterocoagulação¹² de sílica com a ferrita de ítrio.

5.2.3. Medida eletrocinética

Em meio não aquoso⁶⁵, a formação de cargas superficiais não é considerada como sendo um importante processo devido à natureza geral de não dissociação do solvente de baixa solvência. Entretanto, se o solvente é um álcool de cadeia pequena com constante dielétrica relativamente alta ($\epsilon= 18\text{-}25$ Debye), provavelmente deve acontecer a formação de cargas superficiais.

O processo de formação de cargas superficiais, em meio não aquoso, é influenciado por vários parâmetros⁶⁶ tais como; (i) reatividade química da superfície do sólido, (ii) natureza do soluto, estrutura química, e as interações com o solvente, (iii) a influência do solvente, (iv) a natureza das interações entre a superfície e as espécies adsorvidas e (v) a temperatura.

Fowlks *et al*⁶⁷ têm descrito estes mecanismos interfaciais em termos de reações ácido-base. Em sistemas aquosos, onde o surfactante se dissocia, a superfície ativa adsorve íons gerando superfícies carregadas eletrostaticamente. Entretanto, em meio orgânico, um dispersante básico pode ser adsorvido como uma molécula neutra sobre um sítio ácido na superfície onde a transferência de prótons pode ocorrer e o adsorbato básico torna-se positivo.

Este mecanismo⁶⁷ explica porque os dispersantes ácidos geram partículas inorgânicas com cargas positivas em meios neutros, como determinado por medidas de potencial zeta de superfície. Medidas de potencial zeta de partículas inorgânicas com sítios superficiais básicos⁶⁷, geram potenciais positivos quando dispersos em solventes orgânicos ácidos (clorofórmio). No entanto, partículas com sítios ácidos mostram potencial zeta positivo quando disperso em solventes orgânicos básicos (cetonas). Solventes como as nitrilas, apresentam ambas as funcionalidades, ácida e básica, sendo que quando pós são dispersos em acetronitrilas, as partículas podem mostrar cargas negativas ou positivas, dependendo da acidez ou basicidade da superfície do material.

Como as amostras T20, T24 e T25 apresentam tamanho de partícula apropriado para a heterocoagulação e foram selecionadas para as medidas de potencial zeta pois um dos princípios da heterocoagulação é o de que partículas menores recobrem as partículas maiores⁶⁸.

Os resultados para as diferentes amostras estão nas Figura 27, Figura 28 e Figura 29. Neste trabalho, foram testados diversos álcoois utilizados como meios de dispersão pois necessariamente a heterocoagulação da ferrita de ítrio deve se dar em meio alcoólico, já que a obtenção da sílica através do TEOS é feita em meio alcoólico saturado com hidróxido de amônia. O sistema de heterocoagulação

basicamente se dará com a dispersão do YIG em meio alcoólico e posterior adição do TEOS saturado com amônia.

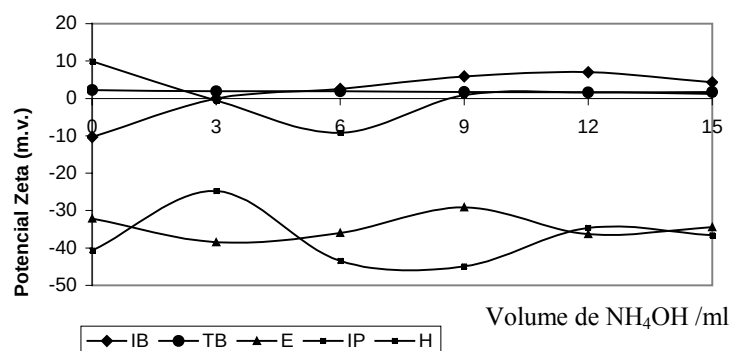


Figura 27. Potencial zeta em função do volume NH₄OH para as amostra T20, TEOS=4.10⁻³ mol.L⁻¹, NH₃=0,45 mol.L⁻¹, ppt composta em ultra-som, etanol. A amostra foi dispersa em: água (H), etanol (E), isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).

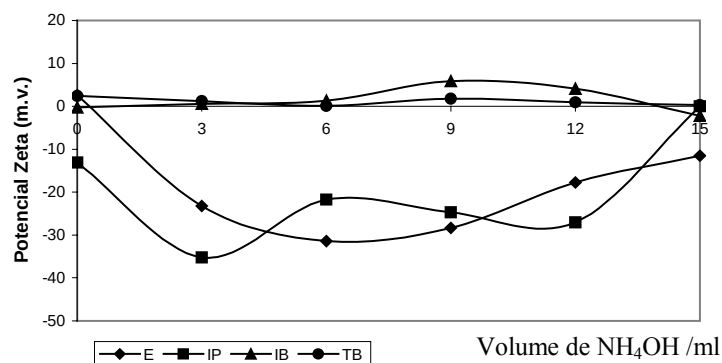


Figura 28. Potencial zeta em função do volume NH₄OH para as amostra T24, TEOS=8.10⁻³ mol.L⁻¹, NH₃=0,45 mol.L⁻¹, ppt composta em ultra-som ,etanol. A amostra foi dispersa em: etanol (E), isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).

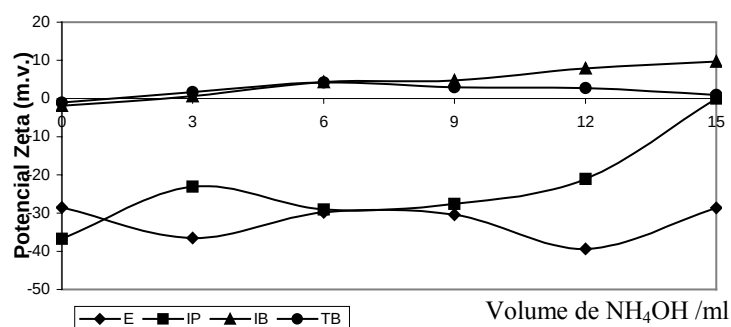


Figura 29. Potencial zeta em função do volume NH₄OH para as amostra T25, TEOS=8.10⁻³ mol.L⁻¹, NH₃=0,45 mol.L⁻¹, ppt composta em ultra-som isopropanol. A amostra foi dispersa em: etanol (E), isopropanol (IP), isobutanol (IB) e terc-butanol (TB).

Através das Figura 27, Figura 28 e Figura 29 podemos observar que quanto menos ácido é o solvente, mais positivo é o potencial zeta das partículas. A série de acidez⁶⁹ dos álcoois utilizados é: etanol>isopropanol>butanol>t-butanol.

A carga superficial da sílica resulta da dissociação de grupos silanóis. Logo, pode-se inferir que a sílica apresenta sítios superficiais negativos, devido aos grupos silanóis, já que quando disperso em álcool com caráter mais ácido, etanol, resulta em um potencial negativo, pois o etanol apresenta uma maior labilidade hidrogeniônica, enquanto que em meio mais fracamente ácido, por exemplo t-butanol, as interações com os grupos SiOH da superfície não induz a dissociação de hidrogênio do álcool, resultando em potenciais positivos. Quando comparamos álcoois com acidez próxima⁶⁹, isobutanol e t-butanol, observamos que o potencial parece não ser afetado por efeitos estéricos estruturais pois os potenciais zeta das amostras nestes meios de dispersão são semelhantes entre si. Estes resultados são compatíveis quando relacionamos as constantes dielétricas dos solventes com as medidas de potencial zeta. Esta comparação evidencia a relação entre a densidade de carga superficial da camada difusa e a constante dielétrica do meio⁷⁰.

Um outro fator que deve ser levado em consideração, quando comparamos resultados de potencial zeta é a relação entre o tamanho de partícula e a espessura da dupla camada. Matijevic *et al*⁷⁰ observou que partículas de sílica de diferentes tamanhos, 0,3 e 0,7 μ m, dispersas nas mesmas condições, diferem quanto ao valor de potencial zeta, - 40 mV e - 70 mV, respectivamente. Este efeito de tamanho de partícula e a espessura da dupla camada influencia os resultados de potencial zeta quando analisamos a Figura 28 e Figura 29, já que o tamanho de partícula, diferem entre si por uma fator de aproximadamente 3 vezes. É esperado que o aumento na concentração de amônia aumenta a carga negativa da sílica e em consequência aumenta a estabilidade cinética coloidal da partícula. No entanto, a adição de amônia pode resultar no aumento da força iônica pela, dissociação de NH_4OH , resultando na produção de íons OH^- determinantes de potencial da dupla camada elétrica e o efeito de interação eletrostática das duplas camadas elétricas das dispersões resulta na facilidade de floculação próximo ao

ponto de carga zero. Em certas concentrações de amônia um efeito desestabilizante é observado, tornando-se mais importante que o efeito na carga de superfície. Assim, a adição de amônia em um sistema, pode levar primeiramente a um abaixamento do potencial de superfície e em um segundo momento favorecer o efeito inverso, elevação do potencial em função das alterações na dupla camada elétrica⁶⁴. Dois efeitos fazem a análise dos resultados complicada; por um lado, o aumento na concentração de amônia aumenta as cargas superficiais, através da dissociação de grupos silanois e por outro lado, aumentando a concentração de amônia, aumentará a concentração de NH_4^+ e OH^- , e portanto diminui a espessura da dupla camada elétrica tendo como consequência a elevação do potencial zeta, tornando-o mais positivo. Deste modo, o comportamento das amostras T20, T24 e T25 frente a adição de amônia não se mostra linear quanto à variação do potencial zeta em função do volume de amônia adicionado ao sistema.

Avaliando-se a amostra T25, esta apresenta tamanho de partícula e densidade de carga apropriada para a heterocoagulação sendo selecionada para a próxima etapa do trabalho já que a obtenção da sílica através do TEOS é feita em meio isopropanólico saturado com hidróxido de amônia. O sistema de heterocoagulação basicamente se dá com a dispersão do YIG em meio isopropanólico e posterior adição do TEOS seguida da saturação com amônia.

5.2.4. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

A amostra de sílica T25 foi caracterizada por espectroscopia fotoeletrônica de raios X para conhecermos as energias de ligação do material. O espectro da Figura 30 foi obtido e as energias de ligações examinadas estão na Tabela 11.

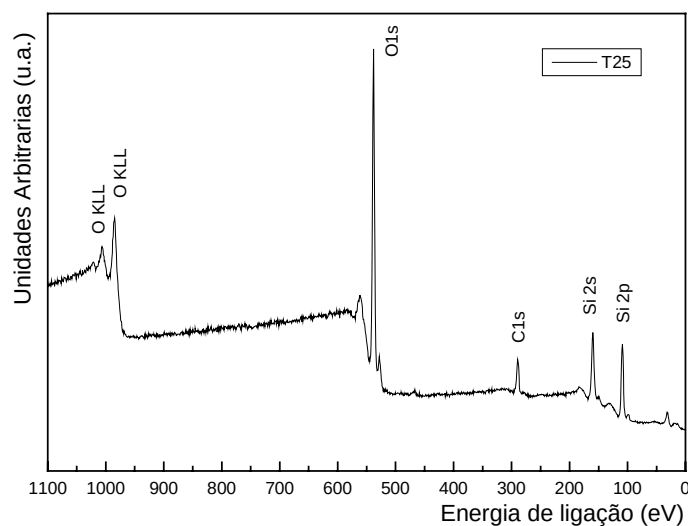


Figura 30. Espectro XPS da amostra T25. A amostra foi bombardeada com Ar^+ por 0,3 minutos.

Tabela 11. Energia de ligação elementar para a sílica.

Valores	Si 2p eV	O 1s eV	%Si	%O	Si/O
Teórico ⁵⁹ SiO_2	103,6	532,5			
Teórico ⁵⁹ SiO_2 gel	103,43	532,84	33,3	66,6	0,5
Amostra T25	103,5	532,97	33,8	66,2	0,51

A comparação das energias teórica e experimental obtidas para esta amostra confirma que a superfície da amostra analisada é constituída de sílica gel com porcentagem elementar consistente com a relação estequiométrica esperada.

5.3. Sistema heterocoagulado

Para melhorar a dispersabilidade das partículas, fez-se um estudo das condições de calcinação da ferrita de ítrio para avaliar os efeitos de sinterização de esferas adjacentes de ferrita de ítrio.

Do ponto de vista prático, as expectativas das teorias de sinterização⁷¹ podem enganar o planejamento dos experimentos no que diz respeito aos processos cerâmicos e ao estabelecimento de controles no processo de sinterização de um material. Estes processos são complexos e uma aproximação simplificada da aplicação das teorias de sinterização pode levar a algumas dificuldades.

Por outro lado, previsões do comportamento baseadas nas teorias de sinterização podem elucidar as interpretações de resultados. Todos os fatores envolvidos na produção dos materiais cerâmicos, composição química, natureza e concentração de impurezas, área superficial, tamanho de grãos, forma e pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização, natureza da atmosfera, taxas de aquecimento e resfriamento, dentre outros, afetam o comportamento dos óxidos durante a sinterização⁷¹.

A dependência relativa da densificação nos processos de sinterização⁷¹ está descrita na Tabela 12.

Tabela 12. Dependência da taxa de sinterização em variáveis diferentes para três processos de sinterização⁷¹.

Processo de sinterização			
Variáveis	Estado sólido	Vitrificação	Líquido reativo
Composição	$\sim D^{\frac{2}{5}} \gamma^{\frac{2}{5}}$	$\sim \frac{\lambda}{\eta}$	$\sim D^{\frac{1}{3}} \gamma^{\frac{1}{3}}$
Tempo Tamanho de partícula	$\sim t^{\frac{2}{5}}, \sim r^{-\frac{6}{5}}$	$\sim t, \sim r^{-1}$	$\sim t^{\frac{1}{3}}, \sim r^{\frac{4}{3}}$
Temperatura	grande, $\sim \left(\frac{D_v}{T}\right)^{\frac{2}{5}}$	grande, $\sim \frac{1}{\eta}$	$\sim C_0^{\frac{1}{3}} (D/T)^{\frac{1}{3}}$

Onde, D = taxa de sinterização, γ = energia de superfície, η = viscosidade, r = raio da partícula e D_v = coeficiente de difusão.

O termo sinterização refere-se as variações da forma do poro, encolhimento de poro e crescimento de grão no qual as partículas entram em contato sob aquecimento. A taxa de sinterização descreve a razão entre a consolidação de pequenas partículas em um sólido com conseqüente redução de volume⁷¹.

O excesso de energia é a força termodinâmica responsável pela sinterização, portanto, pós cerâmicos de maior área de superfície densificam mais rápido do que aqueles com menor área de superfície. A distribuição de tamanho de aglomerados deve ser a mais estreita possível e a densidade do compacto deve ser a maior possível⁷². Normalmente, antes da sinterização, os óxidos são submetidos à calcinação, em condições de temperatura e tempo que determinam as características microestruturais do pó formado. Desta maneira, quanto menor a temperatura de calcinação, maior é a área superficial. Por outro lado, a maioria dos óxidos obtidos por calcinação apresentam-se na forma de aglomerados ou agregados. O estado de agregação será tanto maior quanto menor a temperatura de calcinação (maior força de adesão entre as partículas). Aglomerados porosos levam à heterogeneidade do pó compacto, o qual resulta em uma microestrutura não homogênea após a sinterização⁷³.

O controle desses fatores é importante no processo de sinterização, de forma que se deve reproduzir as condições de obtenção destes materiais. A Tabela 13 descreve as condições otimizadas do tratamento térmico referente aos diversos fatores variados neste sistema.

Tabela 13. Descrição das condições de obtenção das amostras: rampa de aquecimento da amostra, presença de patamares intermediários no aquecimento e respectiva temperatura, velocidade de resfriamento da amostra.

Amostra / Código	rampa de aquecimento / °C min ⁻¹	Temperatura °C min ⁻¹	isoterma / resfriamento
Amostra P24			
P24 A	4	1000	sem / Instantâneo
P24 B	15	1175	sem / Instantâneo
P24 C	15	1175	10 min / Instantâneo
P24 D	20	1175	sem / Instantâneo
P24 E	20	1175	10 min / Instantâneo
P24 F	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	sem / Instantâneo
P24 G	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	10 min / Instantâneo
P24 H	30	1175	sem / Instantâneo
P24 I	30	1175	10 min / Instantâneo
P24 J	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	15 min / Instantâneo
P24 L	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	30 min / Instantâneo
P24 M	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	1 hora / Instantâneo
P24 N	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	2 horas / Instantâneo
P24 O	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	sem / resfriamento lento
P24 CO ₂	20	1175	sem / resfriamento lento
Amostra P16			
P16 A	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	15 min / Instantâneo
P16 B	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	30 min / Instantâneo
P16 C	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	1 hora / Instantâneo
P16 D	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	2 horas / Instantâneo
P16 E	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	3 horas / Instantâneo
P16 F	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	sem / resfriamento lento
Amostra P3			
P3 A	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	1 hora / Instantâneo
P3 B	1 ^o -20, 2 ^o -30	600, 1000	3 horas / Instantâneo

a) 1^o-20, 2^o-30 = primeira rampa de aquecimento 600 °C a 20 graus por minuto e segunda rampa de aquecimento 1000 °C a 30 graus por minuto. b) tempo da isoterma 10 min ou instantâneo na temperatura final de calcinação e resfriamento instantâneo ou prolongado.

As figuras de 31 até 38 se referem às micrografias eletrônicas de varredura de amostras obtidas alternando-se os diversos fatores que afetam a obtenção de uma amostra através do tratamento térmico. São apresentadas as micrografias representativas referentes às alterações macroscópicas do material, bem como exemplos de cada fator alterado.

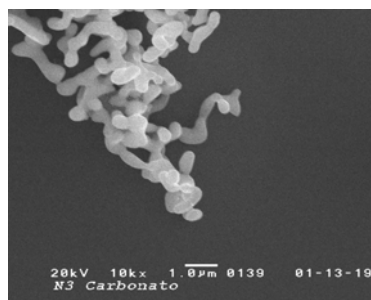


Figura 31. Amostra N3; obtida com os tratamentos térmicos: 1^o rampa / 20 °C min⁻¹ até 600 °C e 2^o rampa / 30 °C min⁻¹ até 1000°C, 1 hora de patamar e *quenching*. Adição de bicarbonato de sódio.

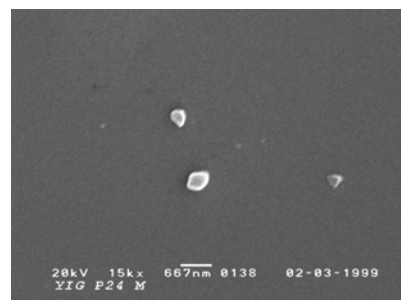


Figura 34. Amostra P24 M; obtida com os tratamentos térmicos 1^o rampa / 20 °C min⁻¹ até 600 °C e 2^o rampa / 30 °C min⁻¹ até 1000°C, 1 hora de patamar e *quenching*.

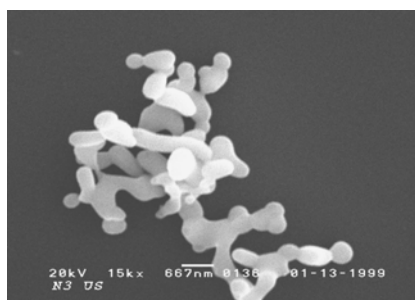


Figura 32. Amostra N3; obtida com os tratamentos térmicos: 1^o rampa / 20 °C min⁻¹ até 600 °C e 2^o rampa / 30 °C min⁻¹ até 1000°C, 1 hora de patamar e *quenching*. Adição de uréia sólida.

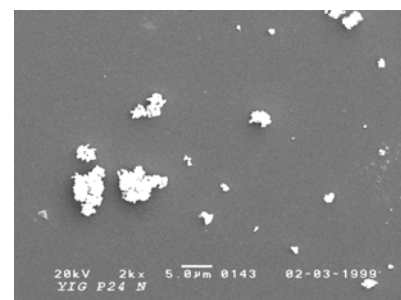


Figura 35. Amostra P24 N; obtida com os tratamentos térmicos: 1^o rampa / 20 °C min⁻¹ até 600 °C e 2^o rampa / 30 °C min⁻¹ até 1000°C, 2 horas de patamar e *quenching*.

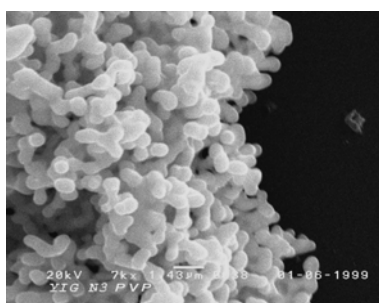


Figura 33. Amostra N3; obtida com os tratamentos térmicos: 1^o rampa / 20 °C min⁻¹ até 600 °C e 2^o rampa / 30 °C min⁻¹ até 1000°C, 1 hora de patamar e *quenching*. Adição de polivinilpirrolidona.

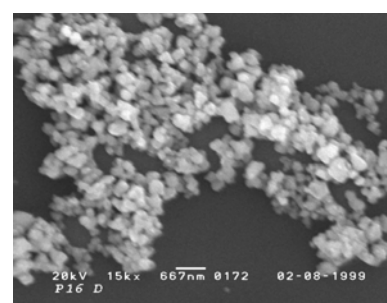


Figura 36. Amostra P16 D; obtida com os tratamentos térmicos: 1^o rampa / 20 °C min⁻¹ até 600 °C e 2^o rampa / 30 °C min⁻¹ até 1000°C, 2 horas de patamar e *quenching*.

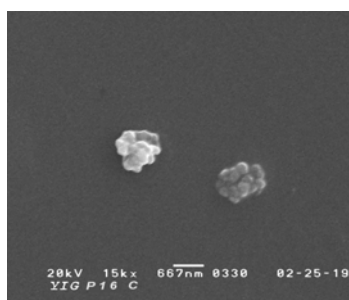


Figura 37. Amostra P16; obtida com os tratamentos térmicos: 1^o rampa / 20 °C min⁻¹ até 600 °C e 2^o rampa / 30 °C min⁻¹ até 1000°C, 1 hora de patamar e *quenching*.

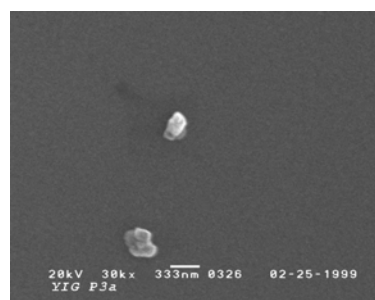


Figura 38. Amostra P3 A; obtida com os tratamentos térmicos: 1^o rampa / 20 °C min⁻¹ até 600 °C e 2^o rampa / 30 °C min⁻¹ até 1000°C, 1 hora de patamar e *quenching*.

Por estas micrografias pode-se observar que a presença de aditivos, bicarbonato de sódio, PVP e uréia não apresentaram os efeitos esperados de evitar a agregação das partículas. Neste caso, especificamente os aditivos utilizados apresentaram comportamento de impureza porque as partículas se mostram mais densas e com pescoços. Esse resultado é característico de material com elevada difusão nas vacâncias^{71,72}. No caso específico do experimento envolvendo atmosfera de gás carbônico, observou-se que não houve o efeito retardador de sinterização esperado. Uma possível explicação para o efeito do CO₂ é que este poderia estar reagindo na superfície e formando carbonatos na superfície das partículas. Esta composição de superfície aumenta o transporte de massa inter-partícula e aumenta assim a taxa de sinterização. Descreve-se na literatura^{25,74} a utilização da atmosfera rica em oxigênio para a obtenção de pós sinterizados com alto grau de densificação. A densificação do sistema deste trabalho é evitada nos experimentos desenvolvidos para se manter a dispersabilidade das partículas.

Amostras distintas foram submetidas a estudos de velocidade de aquecimento devido ao fato de que é conhecido que altas taxas de sinterização são obtidas através do aumento da velocidade de aquecimento porque em altas velocidades de aquecimento a difusão inter-partícula é favorecida e propicia o transporte de material, consequentemente a densificação da amostra. Um primeiro ciclo de aquecimento foi utilizado partindo-se da temperatura ambiente até a temperatura de 600°C, velocidade de aquecimento de 20°C min⁻¹.

Nesta temperatura ocorre a decomposição de todo o carbonato proveniente da amostra, podendo comprometer tanto a formação das esferas como induzir a agregação das mesmas. Após atingida a temperatura de 600°C elevou-se a razão de aquecimento para $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e aqueceu-se a amostra até a temperatura de 1000°C . A velocidade de aquecimento foi elevada devido ao fato de que nesta etapa é necessário transformar os intermediários óxidos-hidróxidos de ferro e ítrio na fase ferrita. A difusão de material inter-partícula é reduzida e não permite a formação de pescoço. A densificação de materiais em altas temperaturas é devida ao processo ativado termicamente. Assim, a temperatura final foi reduzida de 1175°C para 1000°C porque a 1175°C a energia térmica fornecida ao sistema é suficiente para a formação do pescoço e promover a sinterização, processo este não desejado. O sistema permaneceu por 1 hora na isoterma 1000°C para a completa formação da fase cristalina da ferrita de ítrio. Após a isoterma a amostra é retirada abruptamente do forno, o que promove um resfriamento instantâneo e estabilizando a estrutura. A Figura 34, Figura 37 e Figura 38 representam as condições mais adequadas e denominadas ótimas para obtenção da ferrita de ítrio dispersa. As Figura 35 e Figura 36 mostram o efeito das isotermas, aumento de 1 hora para 2 horas no tempo de consolidação das amostras. A interpretação dos resultados converge para a hipótese da energização do sistema que favorece a agregação e consequentemente a sinterização das partículas.

Processos de calcinação semelhantes da ferrita de ítrio obtidas por diferentes rotas, química ou de estado sólido, utilizam diferentes temperaturas, atmosferas e velocidades de aquecimento em função dos diferentes precursores obtidos, não são suficientes para o controle efetivo do efeito de sinterização, sendo a etapa de calcinação dependente também das propriedades cristalinas, temperatura de obtenção da fase, e magnéticas do material. O tratamento térmico convencional é feito à temperatura de 1300°C utilizando-se uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C por minuto}$ e atmosfera de oxigênio^{74,75}.

A difratometria de raios X das amostras de YIG obtidas nas condições de tratamento térmico 1^o rampa, $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 600°C e 2^o rampa, $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até

1000°C, 1 hora de patamar e *quenching* apresentaram a mesma cristalinidade já obtida nas condições anteriores, Tabela 13.

5.3. Sistema Heterocoagulado

5.3.1 Difratometria de raios X

Difratogramas de raios X da Figura 39 foram obtidos no intervalo 2θ de 10-70° das amostras compostas por: sílica, ferrita de ítrio e sistema ferrita de ítrio/sílica.

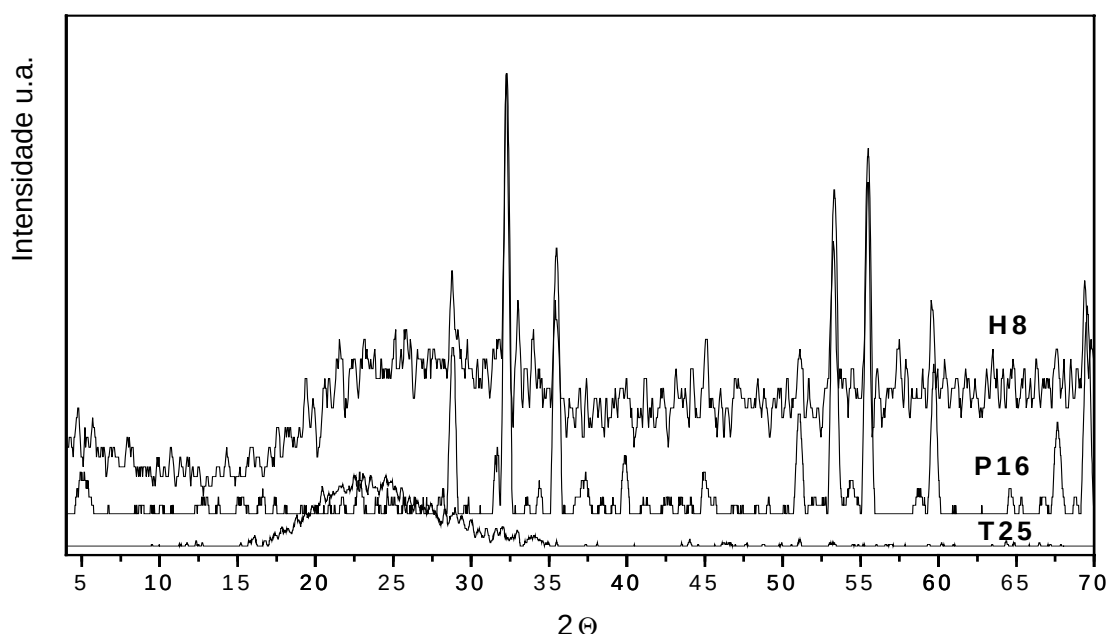


Figura 39. Difratogramas de raios X das amostras: i) sílica T25, ii) ferrita de ítrio P16 e iii) sistema ferrita de ítrio / sílica H8.

Estes difratogramas resumem de forma representativa a policristalinidade do núcleo de YIG⁷⁶, representado aqui pela amostra P16. A natureza não cristalina da sílica e a policristalinidade da amostra heterocoagulada H8, que compreende o núcleo P16 coberto pela sílica T25 estão caracterizadas na Figura 39. Pode-se observar pelos difratogramas de raios X que as fases distintas de sílica e YIG estão presentes na amostra H8 e que o processo de heterocoagulação não alterou as propriedades cristalinas da ferrita de ítrio. Cabe ressaltar que a amostra H8 foi heterocoagulada a partir da nucleação de sílica sobre a ferrita de ítrio. Os

difratogramas de raios X relativos às amostras heterocoaguladas também apresentam as mesmas características cristalinas individuais como representado na Figura 39.

5.3.2. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 40, Figura 41, Figura 42 e Figura 43 referem-se às micrografias eletrônicas de varredura das amostras heterocoaguladas através das dispersões de partículas de ferrita e de sílica sólidas heterocoaguladas.

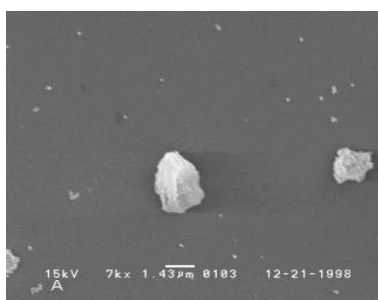


Figura 40. Heterocoagulação da ferrita de ítrio com sílica, amostra T₂₅ sobre P₂₄.

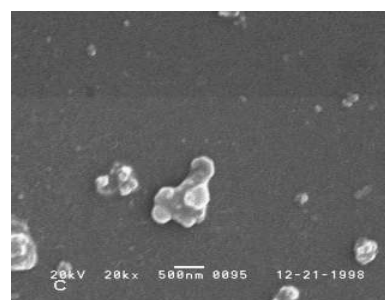


Figura 42. Heterocoagulação da ferrita de ítrio com sílica, amostra T₂₅ sobre N₃.

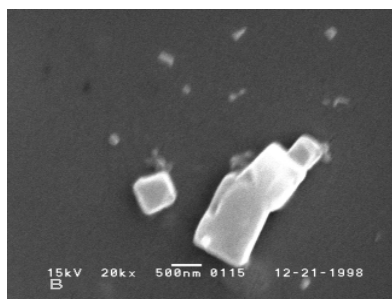


Figura 41. Heterocoagulação da ferrita de ítrio com sílica, amostra T₂₅ sobre P₁₆.

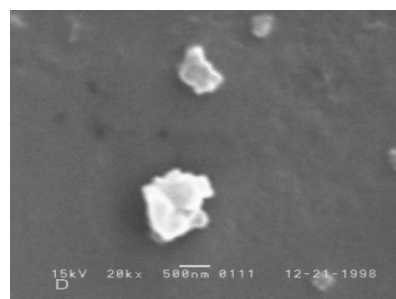


Figura 43. Heterocoagulação da ferrita de ítrio com sílica, amostra T₂₅ sobre N₆.

A partir das micrografias acima, Figura 40, Figura 41, Figura 42 e Figura 43 observa-se que as amostras não heterocoagularam. As partículas de sílica e de YIG apresentam superfícies lisas e dispersas uma em relação a outra. Este resultado na heterocoagulação não é raro pois mesmo para sistemas que apresentam a condição de heterocoagulação, cargas de superfícies de sinais

opostos com valores extremos, as interações intra-partículas podem ser maiores que as interações inter-partículas, evitando assim a heterocoagulação.

Outro fato é o de que antes que a reação química propriamente dita ocorra entre as superfícies, a heterocoagulação deve prover as duas fases em contato, já que estas forças inter-partículas são relativamente fracas^{4,12,77}.

A heterocoagulação deste sistema foi mais bem sucedida através da heterocoagulação em solução das partículas de sílica provenientes do precursor alcóxido, TEOS, sobre a ferrita de ítrio. Este modelo de heterocoagulação apresenta a vantagem de depositar uma camada de gel de sílica na superfície da ferrita de ítrio suspensa e assim, sob condições controladas de preparação tornar possível o recobrimento do sistema.

A nucleação heterogênea em solução dos precursores da ferrita de ítrio e da sílica não foi empregada em virtude de que a ferrita de ítrio necessariamente tem que ser previamente tratada termicamente em alta temperatura para ocorrer a formação da estrutura cristalina apropriada e conseqüentemente as propriedades magnéticas esperadas. Nesse caso poder-se-ia formar um compósito e não um sistema heterocoagulado. A Figura 44 ilustra de forma representativa três possibilidades de recobrimento de uma partícula.

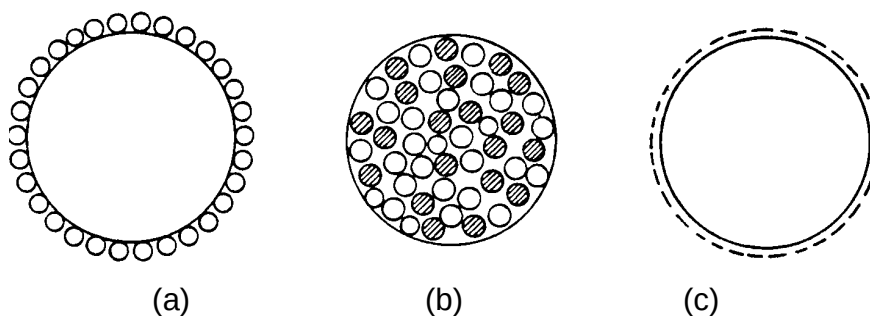


Figura 44. Esquema representativo⁷⁷ dos três tipos de pós recobertos: a) pós cobertos por partículas - cobertura de pequenas partículas sólidas sob a partícula núcleo b) compósitos - com grãos constituídos de mistura das duas fases c) pós cobertos por gel - uma camada de gel é depositada sobre o núcleo da partícula.

A Figura 45 refere-se às micrografias eletrônicas de varredura das amostras heterocoaguladas, conforme descrito na Tabela 4.

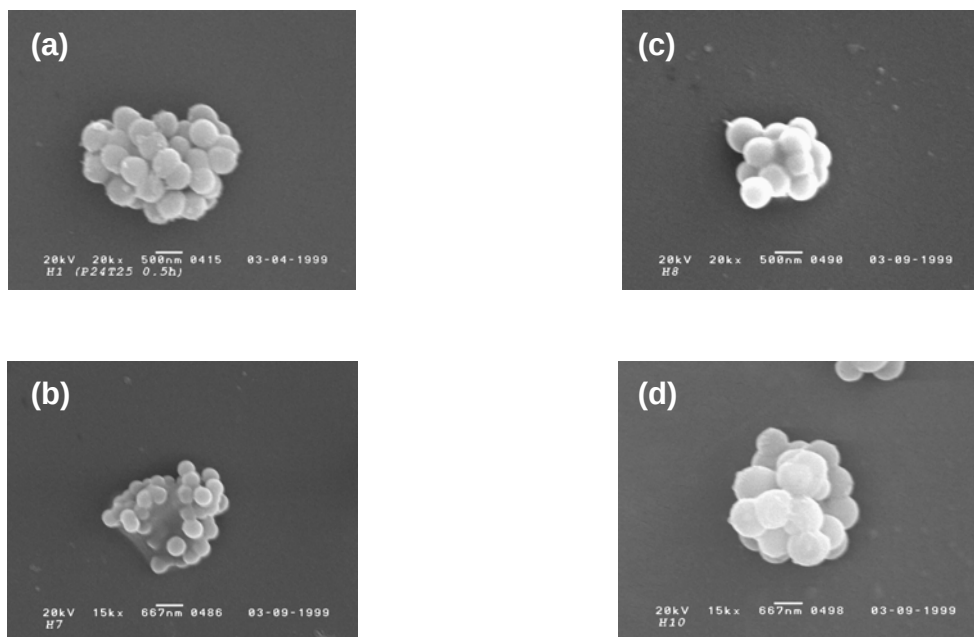


Figura 45. Microscopia eletrônica de varredura dos sistemas heterocoagulados: (a) sistema H1, (b) sistema H1, (c) sistema H8 e (d) sistema H10.

As micrografias apresentadas acima sugerem que a heterocoagulação ocorreu, como pode ser observado na Figura 45 (b), com o contato entre a ferrita e as esferas de sílica. Deve-se atentar para o fato de que na etapa de obtenção da sílica pura, a presença de aglomerados não foi observada.

5.3.3. Magnetometria de amostra vibrante

A Figura 46 mostra de forma comparativa as curvas de histerese da ferrita de ítrio pura e recoberta com sílica. As amostras não recobertas apresentam magnetização próxima aos valores do bulk^{25,44,45}, enquanto que as amostras heterocoaguladas apresentam valores distintos dos obtidos para a partícula nua sendo que a Figura 47 mostra o perfil das amostras recobertas.

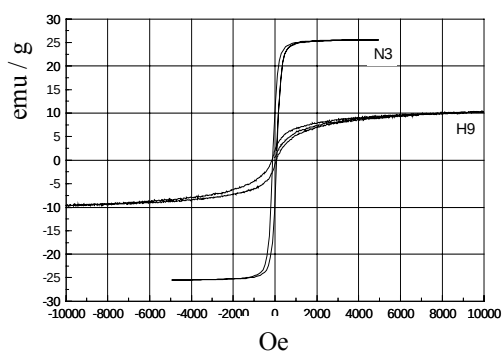


Figura 46. Curva de histerese das amostras N3 (YIG cristalino) e H9 (YIG recoberto) obtidos à temperatura ambiente.

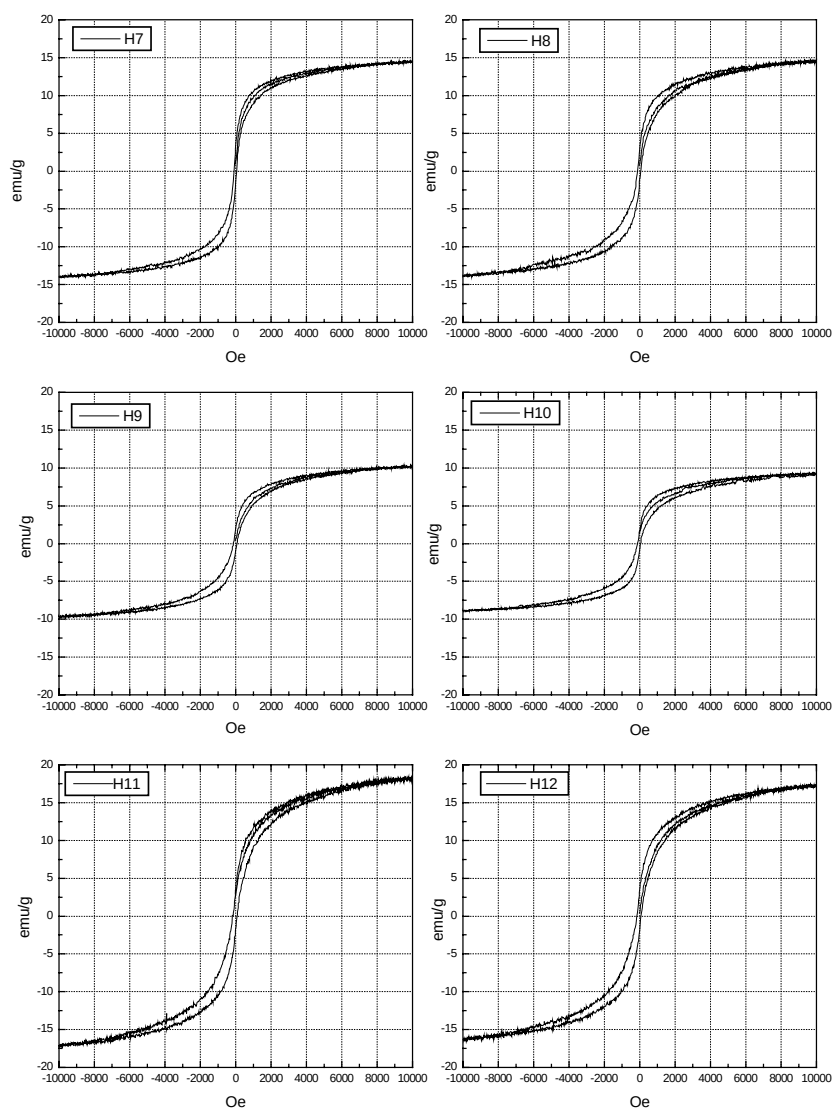


Figura 47. Perfil das curvas de histerese magnética, obtidas à temperatura ambiente, das amostras de YIG recoberto com sílica: H7, H8, H9, H10 H11 e H12.

A Tabela 14 mostra os valores de campo coercitivo, H_c , magnetização de saturação, M_s e anisotropia de superfície K_s .

Tabela 14. Medidas magnéticas das amostras de YIG puras e recobertas com sílica.

Amostra YIG	M_s (emu/g)	D μm	$H_c(-)$ (Oe)	$H_c(+)$ (Oe)	H_c médio	k_s erg/cm ²	Amostra YIG/SiO ₂	M_s (emu/g)	D μm	$H_c(-)$ (Oe)	$H_c(+)$ (Oe)	H_c médio	k_s erg/cm ²
P16	27,01	0,50	78	62	70	0,16	H8 P16 / SiO ₂	14,6	0,35	120,0	53,6	86,8	0,11
P24	25,12	0,50	74	60	67	0,14	H7 P24 / SiO ₂	14,6	0,5	86,7	46	66,35	0,08
N3	25,48	0,50	108	81	94,5	0,20	H9 N3 / SiO ₂	11,0	0,4	136,2	61,9	99,05	0,09
N5	17,13	0,50	108	81	94,5	0,14	H11 N5 / SiO ₂	17,9	0,8	177,5	70,2	123,85	0,19
N6	24,24	0,50	101	89	95	0,19	H12 N6 / SiO ₂	17,3		152,7	61,9	107,3	0,19
N4	25,22	0,50	104	85	94,5	0,20	H10 N4 / SiO ₂	9,2		119,7	45	82,35	0,06

Onde M_s é a magnetização de saturação, D é o diâmetro médio da partícula, $H_c(-)$ é o campo coersivo na região de campo negativo, $H_c(+)$ é o campo coersivo na região de campo positivo, H_c médio dos $H_c(+/-)$, K_s é a anisotropia de superfície.

A magnetização M_s pode ser definida como o momento magnético por unidade de volume de um sólido e o campo coercivo, H_c , como a intensidade do campo magnético externo a que deve ser submetida uma substância ferromagnética para lhe anular a magnetização, pela ação da força coerciva.

Analisando-se a Tabela 14, observa-se que os valores de M_s diminuem nas amostras heterocoaguladas devido à presença da camada de sílica não magnética que recobre a ferrita, reduzindo assim a magnetização de 26 emu/g para valores menores que 17 emu/g observada nas ferritas de ítrio. Cabe aqui destacar que as histereses magnéticas foram corrigidas quanto a proporção entre as massas de ferrita de ítrio e sílica, 1 de YIG para 10 de SiO₂ pois esta foi a razão de recobrimento.

O efeito da sílica no valor de magnetização de saturação pode ser explicado através dos momentos magnéticos atômicos dentro de um domínio que não são completamente alinhados pelo campo. Assim, a redução da magnetização de saturação⁸² pode ser devido à magnetização espontânea dos domínios.

A variação do campo coercivo e de magnetização de saturação foi observada por Matijevic *et al*⁴⁹ para o recobrimento de hematita com sílica, no qual mostra a redução das propriedades magnéticas com respeito à espessura da camada da casca.

Xu *et al*⁷⁸ examinou as propriedades magnéticas das partículas de magnetita recobertas com sílica através de uma fina camada de sílica. Foi observada uma redução na magnetização de saturação de 52 emu/g para 42,5 emu/g, o que representa uma redução de 18,3% na magnetização de saturação do sistema puro e recoberto. A maior redução na magnetização de saturação representa uma maior espessura da camada de sílica. Esta diferença foi descrita considerando a natureza diamagnética da sílica no qual os momentos de dipolo magnético se opõem ao campo de magnetização. Um dado observado por Xu *et al*⁷⁸ foi o de que a magnetização de saturação foi reduzida de 52 emu/g para 30 emu/g quando a partícula do núcleo foi recoberta com 50% de sílica em massa.

Este valor está próximo aos observados para o sistema ferrita de ítrio pois encontramos reduções de 28 até 63,5% na magnetização de saturação do sistema heterocoagulado, o que nos permite inferir que a ferrita de ítrio foi recoberta com uma camada espessa de sílica.

Estas variações nas propriedades magnéticas dos sistemas heterocoagulados podem também ser explicadas através do efeito de anisotropia de forma e de superfície que as amostras magnéticas apresentam sendo esta contribuição importante em partículas finas^{79,80,81}. A anisotropia de forma⁸² é principalmente devida à desmagnetização do campo magnético (campo contrário à magnetização), criando domínios de magnetização inversa e domínios fechados. Estes campos de desmagnetização originam-se na superfície da amostra, a partir das superfícies internas tais como as inclusões, poros, limites de grãos ou uma segunda fase recobrindo a primeira. Os principais efeitos estão na redução da magnetização remanente e no aumento da força coerciva.

Em geral, modificações na superfície de um material magnético alteram as propriedades magnéticas na ou próximo à superfície por toda a extensão do volume da partícula.

Há evidências experimentais sobre o desvio do comportamento magnético de partículas para sistemas finitos com pequenas partículas magnéticas⁸³. Além dos fatores geométricos de volume finito, estes desvios podem ser causados pela superfície ou pela interface, anisotropia de superfície, devido às diferentes

composições atômicas. O aumento na força coerciva pode ser causado pelo efeito da anisotropia de superfície na interface do material⁸⁴ ferrita de ítrio-sílica. Este fato sugere que o efeito interfacial pode ter papel predominante em sistemas finamente divididos pois uma ampla fração de átomos na superfície de uma partícula são átomos de superfície, o que apresenta um importante significado nas propriedades magnéticas. O conceito de anisotropia de superfície decorre da redução da simetria local na superfície e na interface sendo as distorções dos spins de superfície os responsáveis por tal efeito⁸⁵. Uma extensão desta teoria micromagnética com a consideração extra da interação interfacial núcleo/casca e a anisotropia de superfície podem explicar o comportamento das partículas com superfície recoberta⁸⁶ por outra fase.

A anisotropia de superfície da partícula foi calculada utilizando-se o modelo desenvolvido por Chen et al⁸⁷ que descreve os efeitos anisotrópicos de superfície na borda de pequenas partículas. É interessante notar que esse modelo apresenta boa concordância com os dados experimentais para diâmetros de partículas maiores.

$$H_c = \frac{5.76K_s}{M_s d} \left[1 - \left(\frac{25\kappa T}{K_s \pi d^2} \right)^{1.155} \right]$$

Um sinal de que a anisotropia de superfície está atuando são as variações assimétricas dos perfis de histerese⁸⁸ pode ser verificado pela Figura 47 e Tabela 14.

Para camadas finas que recobrem as partículas magnéticas, as paredes dos domínios são inflexíveis, assim não é nenhuma surpresa que a estimativa de K_s reduza-se por uma ordem de magnitude⁸⁸, o que foi observado neste trabalho. Cabe citar que apenas o K_s relativo às amostras N5 e H11 apresenta um aumento da anisotropia de superfície de 0,14 erg/cm² para 0,19 erg/cm². Observando a microscopia eletrônica de transmissão, Figura 58, verifica-se que esta amostra não foi heterocoagulada devidamente, o que a diferencia das demais amostras pois os demais sistemas mantêm ou reduzem seu K_s relativo à amostra recoberta.

Neel^{85,89} estimou teoricamente que a anisotropia de superfície de nanopartículas estaria na faixa de 0,1 a 1 erg/cm². Na Tabela 14 encontramos valores nessa faixa, em concordância com as estimativas do Neel.

Variações na coordenação dos cátions de superfície⁹⁰ resultam na distribuição do campo de troca de energia entre os elétrons da rede, positivas ou negativas com respeito aos cátions da sub-rede. Desde que a interação é mediada por íons oxigênio entre os cátions, as ligações de troca são rompidas se um íon oxigênio é perdido para a superfície o que reflete diretamente no rompimento das relações de troca sendo suficiente para induzir a desordem de spin de superfície.

Partículas magnéticas suficientemente pequenas apresentam usualmente domínios com momentos atômicos completamente alinhados por interações de troca. As barreiras rotacionais devido às anisotropias magnetocristalina, magnetoelástica e anisotropia de forma podem aprisionar as partículas em duas ou mais orientações metaestáveis, gerando variações nos perfis de histerese, como observado na Figura 47. A anisotropia de superfície pode apresentar uma contribuição magnetoestática (forma). No entanto se as partículas forem perfeitamente esféricas esse termo desaparece⁹¹.

As variações nos perfis de histerese sugerem variações nos spins de superfície⁹⁰, tendo múltiplas configurações por causa do acoplamento entre a superfície e o spin do núcleo o que resulta em variações nas histereses. Os campos requeridos para forçar esta transição podem ser amplos, sendo esta variação de algumas centenas de Oersteds. Este fato pode explicar o aumento da magnetização do campo de 2,5 KOe, amostra N3 para 10KOe, amostra H9, Figura 46.

Foi observado este mesmo efeito de aumento da coercitividade no sistema FeCo/SiO₂ onde foi estabelecida uma relação entre a coercitividade e a anisotropia de superfície⁸⁵. De fato, a literatura tem mostrado que as propriedades dos átomos de superfície diferem consideravelmente dos valores de *bulk* sendo que os efeitos apreciáveis de superfície influenciam as propriedades das partículas finas⁸⁵.

5.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão e difração eletrônica

As micrografias eletrônicas de transmissão das amostras heterocoaguladas são apresentadas nas Figuras de 48 até 59 com os respectivos padrões de difração de elétrons. As amostras heterocoaguladas são relativas à metodologia de heterocoagulação em solução da camada de sílica sendo que a simbologia utilizada para descrever as características de obtenção destas amostras está na Tabela 4.

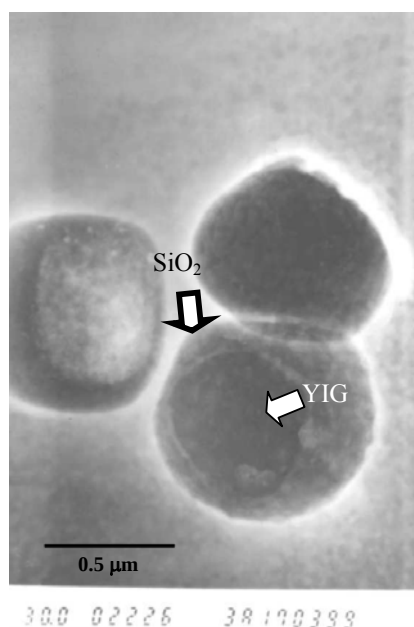


Figura 48. Micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H7.

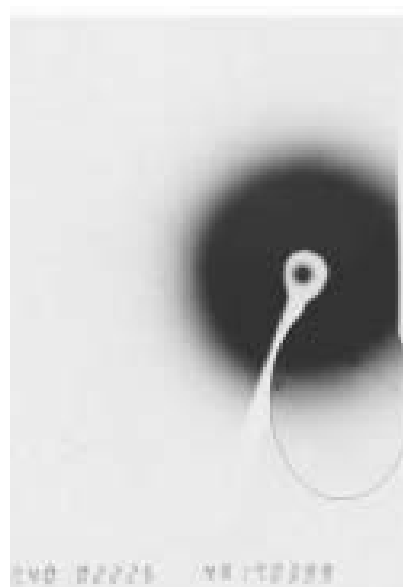


Figura 49. Padrão de difração eletrônica da amostra H7 referente à Figura 48.

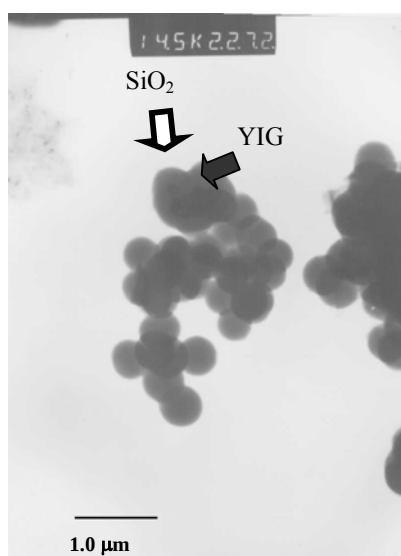


Figura 50. Micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H8.

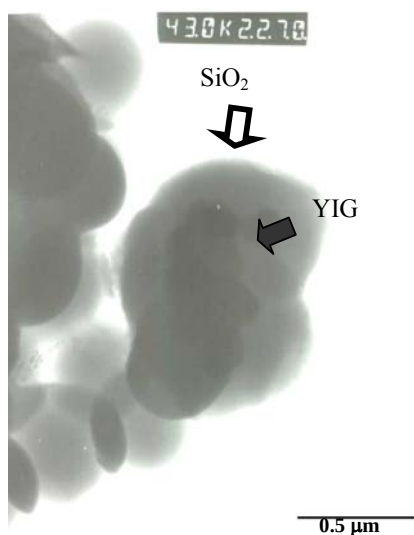


Figura 51. Micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H8, mesma partícula da Figura 50.

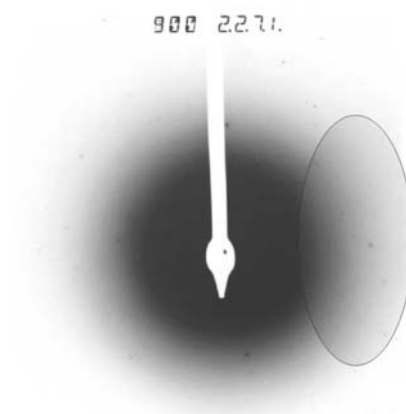


Figura 52. Padrão de difração eletrônica da amostra H8 referente à Figura 50.

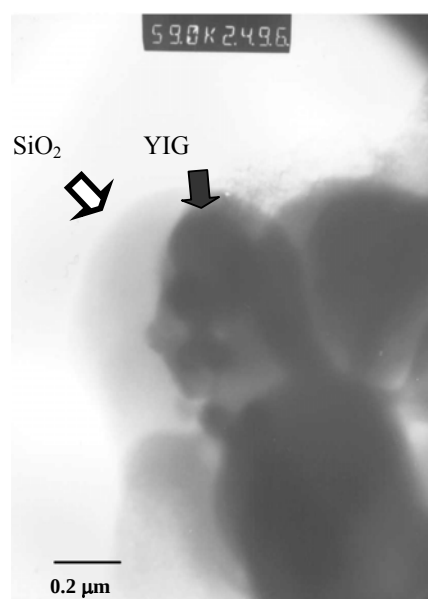


Figura 53. Micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H8.

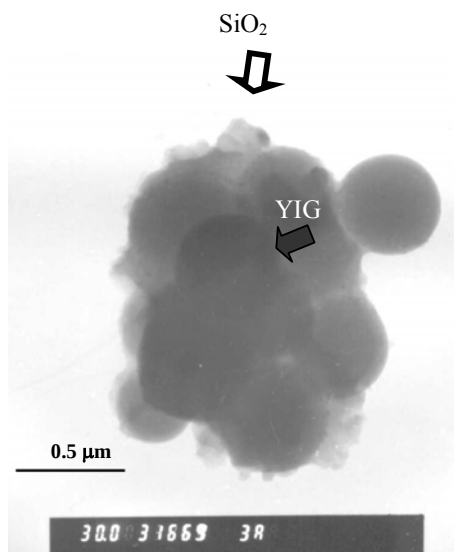


Figura 54. Micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H9.

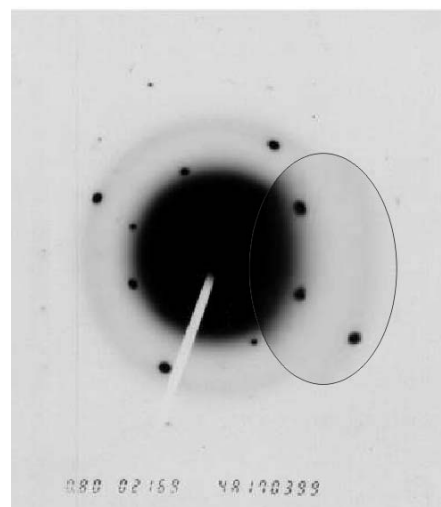


Figura 56. Padrão de difração eletrônica da amostra H9 referente a Figura 54.

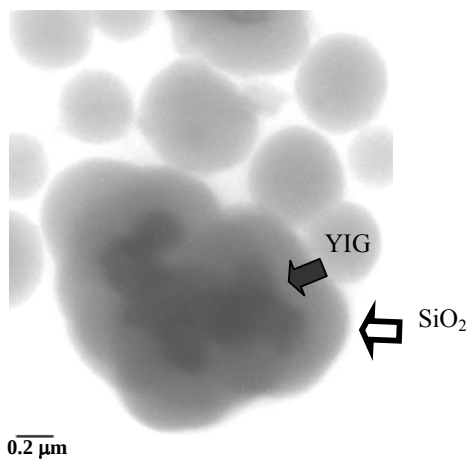


Figura 55. Micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H9.

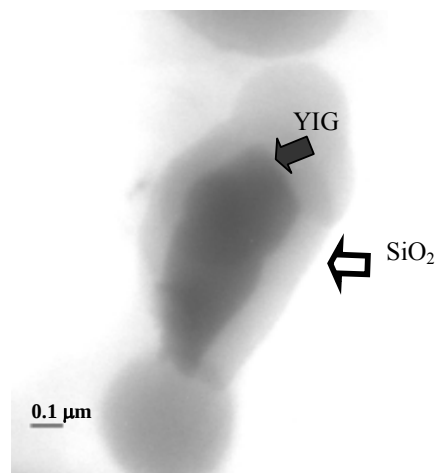


Figura 57. micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H9.

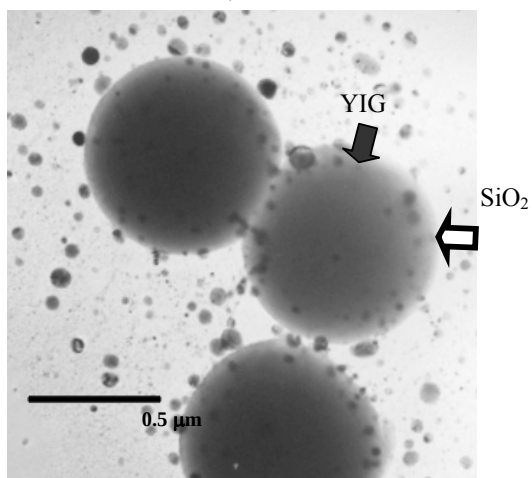


Figura 58. Micrografia MET da ferrita de ítrio recoberta com sílica, amostra H11.



Figura 59. Padrão de difração eletrônica de amostra H11 referente, Figura 59.

Através das micrografias eletrônicas de transmissão das amostras representadas nas Figuras de 48 a 59 pode-se verificar que as mesmas foram recobertas, em alguns casos parcialmente, em outros totalmente. Das amostras caracterizadas, as amostras H7, H8, H9 e H11, com núcleos P24, P16, N3 e N5 respectivamente, apresentaram indicações de recobrimento. Destas, as amostras H7 e H9 apresentaram recobrimento uniforme enquanto que as amostras H8 e H11 apresentaram descontinuidades no recobrimento. O tamanho de partícula final varia em alguns microns sendo que o núcleo parece ser o indutor do tamanho final das partículas já que a sílica que recobre a ferrita é gerada em solução, aderindo imediatamente ao núcleo de YIG. A forma parece não ser um fator determinante para o recobrimento porque a amostra H9 não exibe forma definida, algumas vezes agregada, no entanto produz um recobrimento aparentemente mais homogêneo. Amostras heterocoaguladas de outras espécies mostram características similares às obtidas neste trabalho tais como: alumina recoberta com zirconia ou sílica⁷⁷, que utiliza do mesmo método aqui empregado para o recobrimento, ou hematita recoberta por sílica⁴⁹, magnetita recoberta por sílica⁹² e o óxido de ítrio recoberto por diferentes polímeros⁹³ que utilizam o recobrimento do núcleo central através da heterocoagulação por nucleação homogênea.

Os padrões de difração eletrônica foram representados de forma ampliada, referente à difração da parte cristalina do material e dos anéis formados pela parte policristalina do material. O padrão de difração de elétrons baseia-se no espalhamento elástico do feixe de elétrons através dos átomos da amostra sendo que este modelo segue as condições de Bragg para as estruturas cristalinas. De um modo geral, se a amostra é de natureza monocristalina, o espalhamento ocorre de uma maneira regular, gerando um padrão de difração de pontos (*spot*) nítido. Se a amostra analisada é policristalina, os *spots* são linhas nítidas, porém se a amostra é não-cristalina o padrão de difração é o de anéis difusos. O modelo de *spots* ou de anéis contém informações sobre as distâncias entre os átomos e assim pode ser usado para determinar o arranjo cristalino da espécie analisada. A Figura 60 representa de modo esquemático as representações dos padrões de difração de elétrons.

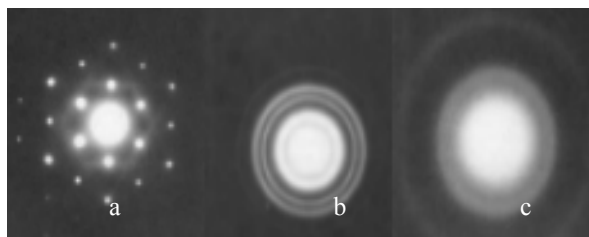


Figura 60. Diagramas de difração⁹⁴ obtidos a partir de um microscópio convencional MET 100KV: a) carbono cristalino, b) Au policristalino e c) carbono amorfo.

A distinção entre os padrões de difração nos permitiu identificar a ferrita de ítrio cristalina e compará-la com padrão de difração de elétrons da literatura.

A amostra de sílica não-cristalina resultou em um padrão de difração anelar. A mistura desses dois padrões caracteriza a presença das duas fases, YIG-cristalino e sílica-amorfo. Os padrões de difração das amostras H7, H8, H9 e H12 representados mostram que as amostras foram recobertas assinalando tanto as características cristalinas da ferrita de ítrio como as características amorfas da sílica.

5.3.5. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Os espectros XPS para as amostras heterocoaguladas estão descritos na Figura 61 e as energias de ligação obtidas estão na Tabela 13.

A composição química da superfície pode ser investigada através da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Essa medida auxilia na caracterização das amostras heterocoaguladas já que estas não devem apresentar linhas espectrais características da ferrita de ítrio, $\text{Fe}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ e sim linhas espectrais características da sílica SiO_2 .

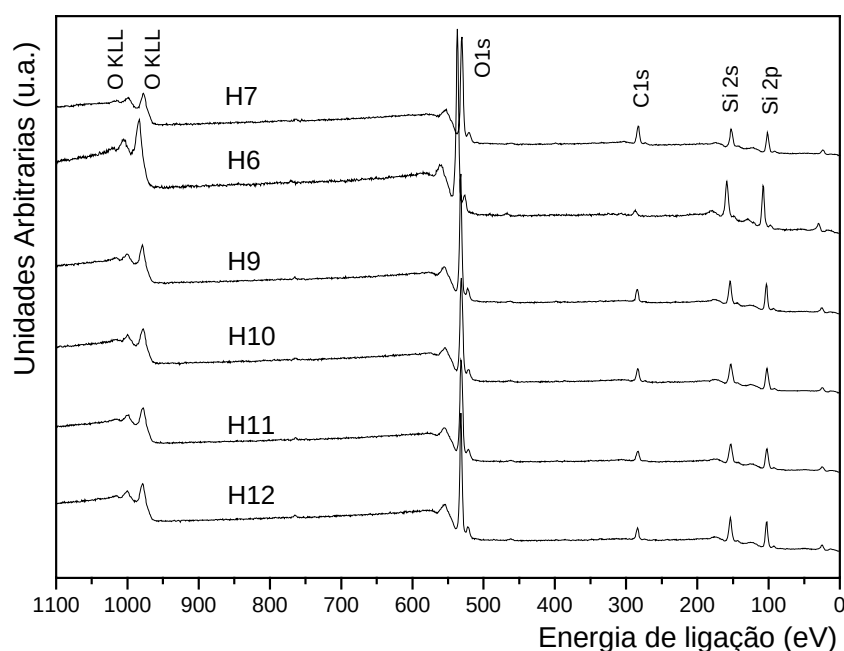


Figura 61. Espectro estendido de XPS das amostras de ferrita de ítrio heterocoaguladas por precipitação de sílica em solução. A amostra foi bombardeada com Ar^+ por 0,3 minutos.

Tabela 15. Energia de ligação elemental para o sistema YIG/ SiO_2

Valores	Si 2p eV	O 1s eV	%Si	%O	Si/O
H7	103,44	532,62	32,0	68,0	0,47
H8	103,33	533,66	35,6	64,4	0,55
H9	103,34	532,74	32,8	67,2	0,49
H10	103,39	532,69	32,4	67,6	0,48
H11	103,64	532,75	32,2	67,8	0,47
H12	103,75	532,79	32,5	67,5	0,48

Dos espectros da Figura 61 verifica-se que as amostras heterocoaguladas não apresentam os elementos ferro e ítrio na superfície.

Estes resultados em conjunto com os resultados de difração de raios X e de elétrons, permitem inferir que os núcleos de YIG foram recobertos pela sílica. Nota-se, no entanto, que as amostras sofrem deslocamento quanto à energia de ligação Si 2p, o que pode ser proveniente da matriz a que está inserida a sílica. Fez-se uma investigação do perfil da amostra H8 em relação ao tempo de *sputtering* visando conhecer as características da casca de sílica sobre a superfície desta amostra de ferrita de ítrio recoberta. Este experimento consiste em desgastar a superfície da amostra com argônio em tempos definidos e obter o espectro de XPS. Desta maneira investiga-se o interior da superfície do recobrimento, chamado assim de perfil da amostra. A Figura 62 representa este experimento com os espectros XPS obtidos em função do tempo de *sputtering*.

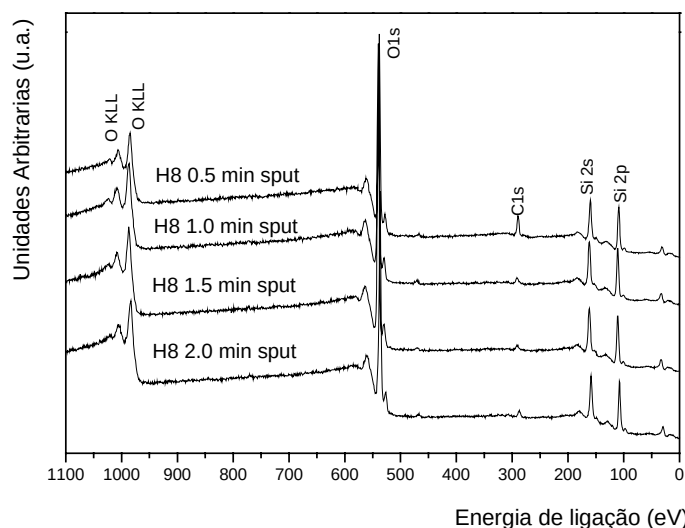


Figura 62. Espectro estendido de XPS referente ao perfil da amostra H8 mediante *sputtering* de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 minutos.

A amostra H8 foi bombardeada com argônio pelos tempos descritos na Figura 62, e os sinais de ferro e de ítrio não foram detectados. A 4 kV, janela de *sputtering* de 2 mm² e inclinação de 45°, a profundidade do desgaste na superfície da amostra de sílica é de 94 Å.min⁻¹, o que permite inferir que a espessura da camada de sílica nesta amostra é maior que 188 Å.

5.3.6. Medida eletrocinética

As medidas de potencial zeta das dispersões de ferrita de ítrio heterocoaguladas foram realizadas utilizando-se o mesmo procedimento utilizado para as medidas com as dispersões de sílica ou de ferrita de ítrio. Os resultados para as diferentes amostras estão nas Figuras de 63 a 68.

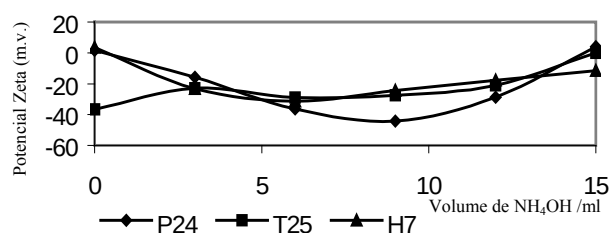


Figura 63. Amostra P16, T25, H8

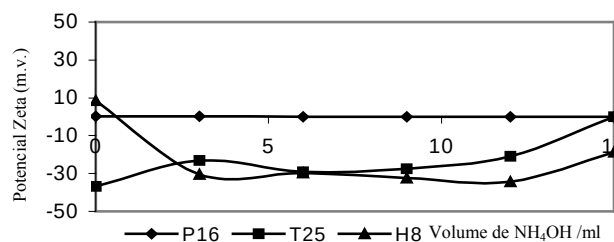


Figura 64. Amostra P24, T25, H7

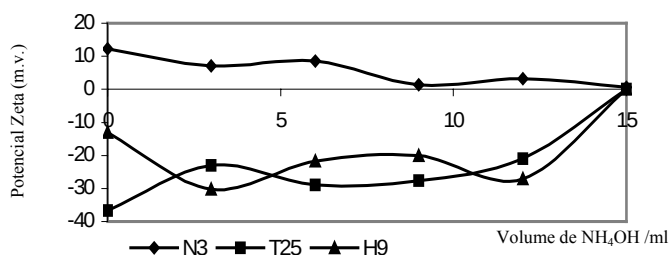


Figura 65. Amostra N3, T25, H9

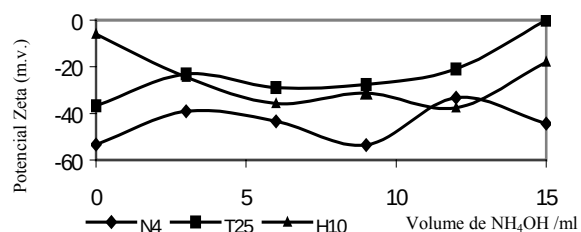


Figura 66. Amostra N4, T25, H10

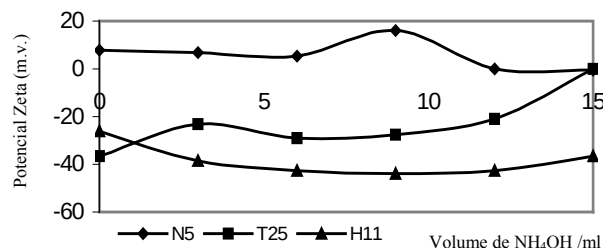


Figura 67. Amostra N5, T25, H11

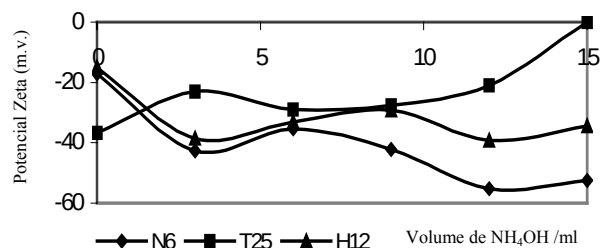


Figura 68. Amostra N6, T25, H12

O sistema de heterocoagulação se dá com a dispersão do YIG em meio alcoólico e posterior hidrólise do TEOS em solução alcoólica saturada com amônia. Analisou-se o comportamento das ferritas dispersas em diversos álcoois e pôde-se inferir que em meio isopropanólico as amostras P16, N5, N3 e N4 exibem potenciais zeta positivos. Esta característica de potencial zeta positivo é associada à relação entre o sítio

superficial da ferrita de ítrio obtida por diferentes meios de precipitação e conseqüentemente a relativa diminuição da acidez^{3,95} em relação à cadeia do álcool utilizado.

Analisando-se as figuras de 63 a 68 observa-se que mesmo as amostras de ferrita de ítrio que apresentam um potencial zeta negativo, apresentam uma variação no potencial. Especificamente podemos analisar a Figura 66 onde a ferrita de ítrio apresenta um potencial negativo, estranhamente mais negativo que a sílica, no entanto quando heterocoagulada esta reduziu o potencial zeta de sua superfície, porém manteve-se mais negativo que a sílica pura.

De uma forma geral, as amostras heterocoaguladas apresentam uma não linearidade das curvas de potencial zeta em função do volume de hidróxido de amônio. Como já discutido para o sistema ferrita de ítrio, existem diversas possibilidades de alterações na superfície das amostras heterocoaguladas. Tanto que, os resultados referentes à heterocoagulação propriamente dito, onde se espera normalmente um abaixamento do potencial zeta em relação ao potencial do núcleo, e por conseqüência uma elevação do potencial zeta em relação à sílica, normalmente negativa em pH's elevados, algumas vezes não é observado.

Assim, os deslocamentos dos potenciais zeta estão associados às alterações na superfície da ferritas de ítrio ao ser modificada pela sílica. O efeito da heterocoagulação frente ao potencial zeta pode ser observado nas Figuras 63 e 65 onde temos potenciais positivos da ferrita de ítrio, potenciais negativos para a sílica pura e potenciais intermediários para as amostras heterocoaguladas. As partículas de ferrita de ítrio serão atraídas eletrostaticamente pelas de sílica promovendo a heterocoagulação.

Este perfil clássico de potencial zeta é normalmente observado para outros sistemas que foram heterocoagulados como os sistemas Ti/SiO_2 ⁹⁶, Ag/SiO_2 ⁹⁷, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ⁴⁹ e Poliestireno/ Y(OH)CO_3 ⁹³.

Destaca-se que muitas vezes é utilizada a medida eletrocinética para mostrar que uma partícula foi recoberta por outra, no entanto, pode-se discutir a eficiência das respostas destes experimentos pois normalmente na etapa de heterocoagulação é adicionado ao sistema excesso de partículas de recobridor (casca) com potencial zeta negativo, por exemplo, o que normalmente torna o potencial zeta menos negativo.

Todavia, se toda a amostra fosse recoberta, esta deveria apresentar o potencial zeta obtido igual ao da sílica pura.

5.3.7. Espectroscopia de energia dispersiva

Os espectros de energia dispersiva (EDS) das amostras H7, H8, H9, H10, H11 e H12 estão na Figura 69.

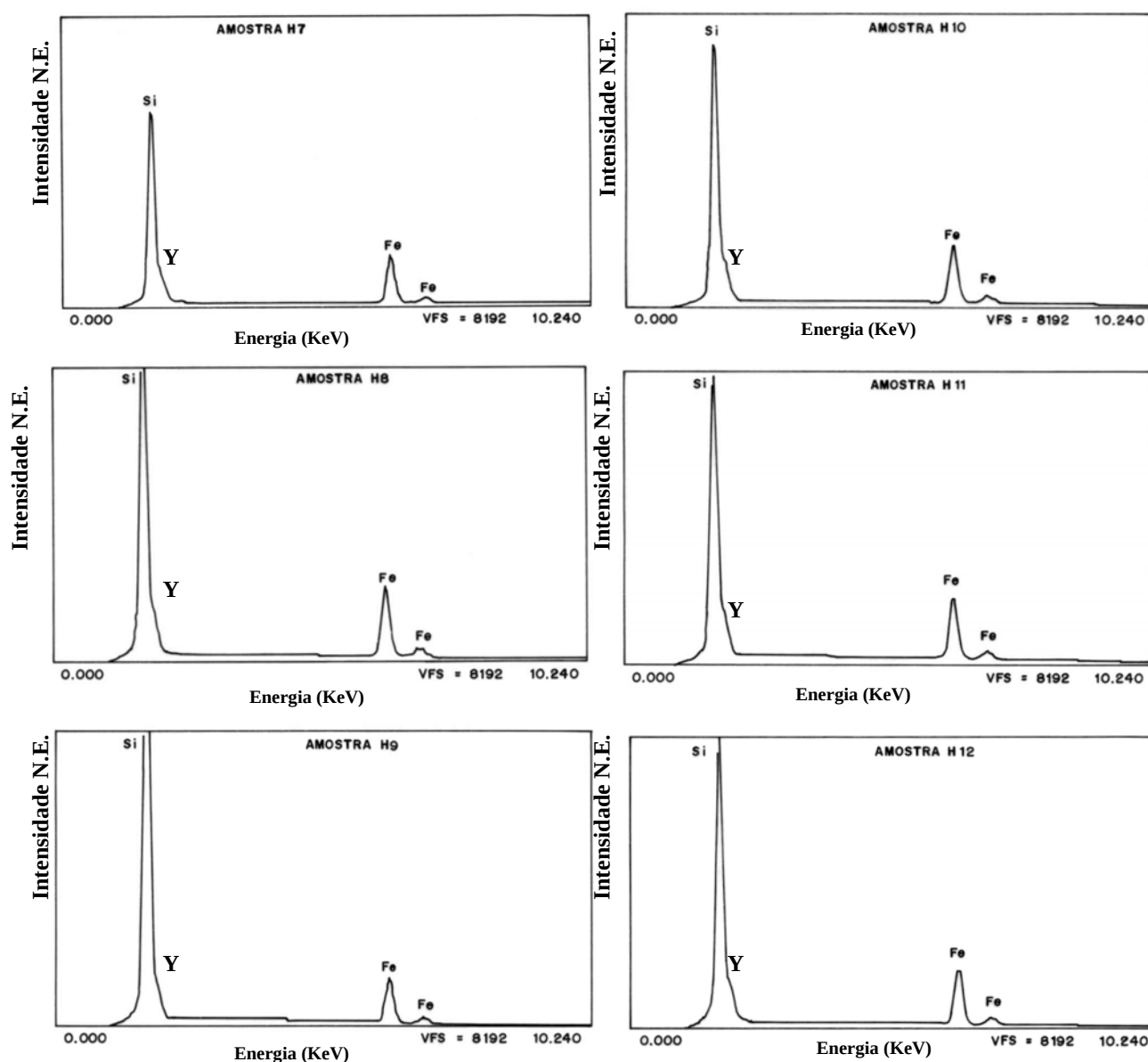


Figura 69. Espectros de energia dispersiva de raio X (EDS) das amostras de ferrita de ítrio heterocoaguladas com sílica e denominadas H7, H8, H9, H10, H11 e H12.

A análise por energia dispersiva de raios X permitiu a identificação dos elementos constituintes das amostras, e de acordo com Fiori e Newbury⁹⁸ foram atribuídas as linhas características dos elementos: Oxigênio (0,523 KeV - camada $K\alpha_1$); Ítrio (1,922 KeV - camada $L\alpha_1$); ferro (6,403 KeV - camada $K\alpha_1$); silício (1,774 $K\alpha_1$). As linhas características dos elementos identificados, ítrio, ferro e sílica são consistentes com a ferrita de ítrio heterocoagulada com sílica. As relações entre as áreas dos picos, que podem ser integrados e associados aos elementos analisados, não puderam ser determinadas porque o espectro foi obtido em um intervalo de 0 a 10 Kev, apresentando assim os picos sobrepostos de silício e ítrio. Todavia, através deste experimento também se pode comprovar que a ferrita de ítrio foi heterocoagulada com sílica já que esta medida é uma medida relativa ao sólido estendido, enquanto que por XPS, os resultados mostram a composição química da superfície do sólido e indicaram a presença apenas de sílica.

6. Conclusões

Este trabalho apresenta resultados originais sobre o recobrimento de partículas magnéticas de ferrita de ítrio com sílica e as conclusões obtidas a partir das discussões estão a seguir descritas em três itens: **a)** sistema ferrita de ítrio, **b)** sistema sílica e **c)** sistema ferrita de ítrio heterocoaguladas com sílica.

(a) Conclusões do sistema ferrita de ítrio

Ferrita de ítrio foi obtida com potencial zeta de superfície, forma e estrutura cristalina apropriadas para a etapa de heterocoagulação.

As amostras caracterizadas por termogravimetria mostram que na temperatura acima de 800°C, ocorre a formação da ferrita de ítrio, não sendo observado perdas de massa, o que caracteriza a formação do YIG cristalino. Os resultados da análise térmica diferencial evidenciam a formação da ferrita de ítrio, concordando com a análise por difração de raios-X em que a formação da fase ocorre no intervalo de temperatura de 700°C a 800°C. Quanto aos aspectos morfológicos das partículas, estas foram obtidas com uma morfologia definida e apropriada para a etapa de heterocoagulação do sistema. Dentre os diversos fatores alterados na precipitação da ferrita de ítrio, os fatores ânion cloreto ou nitrato, aumento da concentração dos sais precursores e a adição de PVP não se mostraram significativos às características morfológicas do sistema. Por microscopia eletrônica de varredura pode-se inferir que a maioria das amostras são esféricas, com uma faixa de tamanho de 2 a 0,3 µm, apresentando um grau de dispersão adequado para a heterocoagulação com sílica. De forma geral, a adição de PVP ou PVP + $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ não alterou o tamanho das partículas, porém melhorou o estado de dispersão das partículas. O comportamento das amostras frente à aplicação de um campo magnético se mostrou satisfatório porque valores de magnetização obtidos são próximos aos valores reportados na literatura^{44,45,57}. Dos resultados de M_s e H_c é difícil afirmar algo sob a influência direta dos agentes de precipitação e de estabilização nas propriedades magnéticas pois as mesmas não apresentam variações significativas em função destes parâmetros.

Os resultados de mobilidade eletrocinética nos permitem inferir que o solvente apropriado para a heterocoagulação da ferrita de ítrio com a sílica é o isopropanol pois neste solvente a densidade de carga superficial da ferrita de ítrio é positiva sendo apropriada para a etapa de heterocoagulação.

Neste solvente a partícula de ferrita de ítrio apresenta um potencial zeta positivo em oposição ao potencial zeta da sílica neste mesmo solvente. Amostras precipitadas com sais de ferro e de ítrio a partir dos anions cloreto ou nitrato apresentaram características cristalinas quando caracterizadas por difratometria de raios X. As variações nas concentrações de uréia ou amônia na etapa de precipitação, presença de PVP e ou presença de sulfato de ferro amoniacal não influenciaram a formação da ferrita de ítrio sendo formadas tanto a fase ortorrômbica como a fase cúbica. Estas fases foram confirmadas através das fichas ICDD 21-1485 e 43-0507. Analisando-se o padrão de difração de elétrons obtido para a ferrita de ítrio confirmou-se o parâmetro de indexação referente às duas fases da ferrita de ítrio. A composição química de superfície das ferritas de ítrio foi investigada utilizando-se a técnica de XPS, sendo que as amostras apresentaram energias de ligação correspondentes aos elementos Fe, Y e O e porcentagens atômicas de acordo com as relações estequiométricas esperadas. Através dos resultados descritos pode-se concluir que a ferrita de ítrio obtida é cúbica com densidade de carga superficial positiva, magnetização de saturação próxima a 26 emu/g e forma esférica.

(b) Conclusões do sistema sílica

A sílica dispersa foi obtida com características não cristalinas. As amostras de sílica apresentaram morfologia esférica e tamanho de 1 a 0,1 μm sendo que as amostras T24 e T25, tamanho de 0,2 a 0,1 μm , respectivamente, são apropriadas para a heterocoagulação com a ferrita de ítrio já que a heterocoagulação se dá entre partículas de tamanhos distintos, normalmente em uma razão 1 para 5 em diâmetro. As alterações no sistema de precipitação, da mistura simples dos reagentes para misturas ordenadas dos reagentes e utilização de ultra-som, reduziram o tamanho das partículas. Os potenciais zeta de superfície obtidos para

sílica analisada em etanol e isopropanol mostraram-se negativos em função da adição de diferentes volumes de hidróxido de amônio, o que permitiu a heterocoagulação com partículas de ferrita de ítrio positivas. A comparação das energias de ligação teóricas e experimentais obtidas para a sílica confirma que a superfície da amostra analisada é constituída de sílica com porcentagem elementar consistente com a relação estequiométrica esperada para SiO_2 .

(c) Conclusões do sistema heterocoagulado

Partículas magnéticas heterocoaguladas bem definidas de ferrita de ítrio/sílica foram obtidas preparadas a partir da heterocoagulação da sílica sobre a ferrita de ítrio.

A partir dos resultados obtidos através das técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, difração eletrônica e espectroscopia fotoeletrônica de raios X pode-se inferir que as amostras H7, H8, H9 e H11 são heterocoaguladas de ferrita de ítrio e sílica.

Através da difração de raios X observou-se que as amostras apresentaram tanto as características cristalinas da ferrita de ítrio como as características amorfas da sílica. Por microscopia eletrônica de varredura verificou-se que algumas amostras apresentaram agregados distintos das amostras isoladas, sendo este um indicativo da heterocoagulação de alguns sistemas. Associando-se as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons e espectroscopia fotoeletrônica de raios X associadas, pode-se inferir que as amostras foram heterocoaguladas porque as micrografias de transmissão exibem agregados ou partículas individuais maiores de $1\mu\text{m}$, com regiões de contraste intenso que quando analisadas por difração de elétrons apresentaram os padrões de difração relativos à ferrita de ítrio cristalina e à sílica amorfa. Nas amostras heterocoaguladas examinadas por XPS confirma-se que a superfície da ferrita de ítrio foi recoberta pela sílica pois os espectros relativos a estas amostras apresentaram picos referentes ao silício e ao oxigênio e não aos elementos ferro e ítrio. Especificamente, a amostra H8 foi submetida a diversos bombardeamentos com argônio, visando-se conhecer o perfil da amostra sendo que esta apresentou

uma espessura de sílica maior que 188 Å, o que é relacionado com a espessura da camada de sílica que recobre a ferrita de ítrio.

Através da técnica de magnetometria de amostra vibrante pode-se inferir que a presença da camada de sílica que recobre a ferrita de ítrio reduz as propriedades magnéticas, H_c e M_s , sendo a anisotropia de forma e de superfície atribuídos a esse efeito.

De uma forma geral, as amostras heterocoaguladas apresentaram uma não linearidade das curvas de potencial zeta analisado. Estas alterações do potencial zeta são associadas às modificações na superfície das ferritas recobertas com sílica sendo seus potenciais todos negativos em relação à ferrita de ítrio, o que nos permite afirmar que os núcleos foram recobertos pela sílica, já que a sílica apresenta densidade de carga superficial negativa.

A análise de energia dispersiva de raios X permitiu-nos identificar as linhas espectrais características dos elementos constituintes das amostras; ítrio, ferro e sílica sendo estes constituintes da ferrita de ítrio recoberta com sílica confirmando que a ferrita de ítrio foi recoberta com sílica em volume.

7. Referências Bibliográficas

- ¹ - SEGAL, D. *J. Mater. Chem.*, v. 7, n. 8, p. 1297, 1997.
- ² - SEGAL, D. In: BROOK, R. J. (Ed.). *Materials science and technology: a Comprehensive treatment*. Weinheim: VCH, 1996. v. 17A.
- ³ - PUGH, R. J.; BERGSTROM, L. *Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing*. New York: Marcel Dekker, 1994.
- ⁴ - MATJEVIC, E. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 18, p. 1357, 1998.
- ⁵ - MATIJEVIC, E. *Acc. Chem. Res.*, v. 14, p. 22, 1981.
- ⁶ - MATIJEVIC, E. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v. 15, p. 483, 1985.
- ⁷ - VELEV, O. D.; FURUSAWA, K. *Colloids Surf.*, v. 159, p. 359, 1999.
- ⁸ - MATIJEVIC, E. *Chem. Mater.*, v. 5, p. 412, 1993.
- ⁹ - MATIJEVIC, E. *Langmuir*, v. 10, p. 8, 1994.
- ¹⁰ - MATIJEVIC, E. In: WEDLOCK, D.J. (Ed.) *Formation of monodispersed inorganic particulates*; in Controlled particle, droplet and bubble formation. Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1994. p. 39-59.
- ¹¹ - MAROTO, J. A.; NIEVES, F. J. *Colloids Surf.*, v. 145, p. 271, 1998.
- ¹² - GIESCHE, H. *J. Disper. Sci. Tech.* v. 19, n. 2/3, p. 249, 1998.
- ¹³ - WU, G.; KOLIADIMA, A.; HER, Y.; MATJEVIC, E. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 195, p. 222, 1997.
- ¹⁴ - LAMER, V, K. *Ind. Eng. Chem.*, v. 44, p. 1270, 1952.
- ¹⁵ - CAPELA, M. V. *Estudo de modelos matemáticos aplicados à reação de precipitação na liga Cu - 3% Al - 5% Ag*. p. 25-36, (Doutorado em Físico-Química) Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.
- ¹⁶ - PRIVMAN, V.; GOIA, dan V.; PARK, J.; MATIJEVIC, E. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 213, p. 36, 1999.
- ¹⁷ - TAKETOMI, S.; DAI, Z. R.; OHUCHI, F. S. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 217, p. 5, 2000.
- ¹⁸ - BUCHNER, W.; SCHLIEBS, R.; WINTER, G.; BUCHE, K, H.; In: *INDUSTRIAL Inorganic Chemistry*; New York: VCH, 1994.

-
- ¹⁹ - CRAIK, D. *Magnetism, principles and applications*. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- ²⁰ - VALENZUELA, R. *Magnetic ceramic*. Cambridge university press, 1994.
- ²¹ - CAHN, R.W.; HAASEN, P.; KRAMER, E.J.; In: *A comprehensive treatment*. New York: VCH, 1994. v. 3B.
- ²² - MATIJEVIC, E. *Chemtech*, Mar, p. 412, 1991.
- ²³ - MATIJEVIC, E. *Pure Appl. Chem.*, v. 64, p. 1703, 1992.
- ²⁴ - BACRI, J. C.; PERZYNSKI, R. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 85, p. 27, 1990.
- ²⁵ - HERMAN, H. In: *TREATISE on materials science and technology*. New York: Academic Press, 1973. v.2.
- ²⁶ - VAQUEIRO, P.; RIVAS, J.; QUINTELA. A.L. *J. Mater. Chem.*, v. 7, n. 3, p. 501, 1997.
- ²⁷ - HAN, M. H.; AHN, Y. S. *J. Mater. Sci.*, v. 31, p. 4233, 1996.
- ²⁸ - GOMI, M.; SERADA, S.; ABE, M. *Dig. Symp. Magn. Soc. Jpn.*, 13th, 24aF-2, 384, 1989.
- ²⁹ - MAZDIYASNI, K. S.; LYNCH, C.T. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 48, p. 372, 1965.
- ³⁰ - DIONNE, G. F. *Proceeding of the IEEE*, v. 63, n.5, p.777, 1975.
- ³¹ - SNELLING, E.C. *Soft ferrites: properties and applications.*, Butterworths, 1988. p.20.
- ³² - HUNTER, R. J. In: *FOUNDATIONS of colloid science*. Oxford: Clarendon Press, 1989. v. I.
- ³³ - JANASI, S. R. Ferrita de bário: preparação de fases dopadas com cobalto, titânio e estanho. (Tese Doutorado Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.
- ³⁴ - VISSERS, J.P.C.; LAVEN, J. CLAESSENS, H. A. CRAMERS, C. A.; AGTEROF, W. G. M. *Colloids Surf A*, v. 126, p. 33, 1997.
- ³⁵ - STOBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 26, p. 62, 1968.
- ³⁶ - BRINKER, C. J.; SHERER, G. W. *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*. New York: Academic Press, 1990.
- ³⁷ - KOLBE, G. Dissertation. Jena, 1956.
- ³⁸ - ILLER, K. R. *The chemistry of silica*. New York: Wiley, 1979.
- ³⁹ - HENCH, L. L.; WEST, J. K. *Chem. Rev.*, v. 90, p. 33, 1990.
- ⁴⁰ - YOLDAS, B. E. *J. Sol-Gel Sci., Tech.*, v. 1, p. 65, 1993.

-
- ⁴¹ - MINEHAN, W. T.; MESSING, G. L. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, v. 10, p. 99, 1991.
- ⁴² - TAKETOMI, S.; KAWASAKI, K.; OSAKI, Y.; YUASA, S. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 77, p. 1787, 1994.
- ⁴³ - KALISZEWSKI, M. S.; HEUER, A. H. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, n. 6, p. 1504, 1990.
- ⁴⁴ - TAKETOMI, S.; KAWASAKI, K.; OSAKI, Y.; YUASA, S.; MIYAJIMA, H. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 122, p. 6, 1993.
- ⁴⁵ - VEITCH, C. D. *J. Mater. Sci.*, v. 26, p. 6527, 1991.
- ⁴⁶ - GOMI, M.; SERADA, S.; ABE, M. *Dig. Symp. Magn. Soc. Jpn.* 13th, 24aF-2, p. 384, 1989.
- ⁴⁷ - MATSUMOTO, K.; SASAKI, S.; HONDA, K.; MIYAMOTO, T.; YAMAGUCHI, K. *Dig. Symp. Magn. Soc. Jpn.*, 14th, 10aD-1, p. 308, 1990.
- ⁴⁸ - PHIPILSE, A.; THIES-WEESIE, D. M. E. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 174, p. 211, 1995.
- ⁴⁹ - MATIJEVIC, E.; OHMORI, M. *J. Colloid Interface Sci.* v. 150, p. 594, 1992.
- ⁵⁰ - FOWKES, F. M.; HUANG, Y. C.; SHAH, B. A.; KULP, M. J.; LLOYD, T. B. *Colloids Surf*, v. 29, p. 243, 1988.
- ⁵¹ - KACZMAREK, W. A.; RADLINSKA, E. Z.; NINHAM, B. W. *Mater. Chem. Phys.*, v. 35, 1993.
- ⁵² - SORDELET, D.; AKINC, M. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 122, n. 1, p. 47, 1988.
- ⁵³ - MATIJEVIC, E.; HSU, W. P.; WANG, G. *Colloid and Surfaces*. v. 61, p. 255, 1991.
- ⁵⁴ - MATSUMOTO, K.; SASAKI, S.; HONDA, K.; MIYAMOTO, T.; YAMAGUCHI, K. *Dig. Symp. Magn. Soc. Jpn.* 14th, 10aD-1, 308, 1990.
- ⁵⁵ - SANKARANARAYANAN, K. V.; GAJBHIYE, N. S. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, n. 5, p. 1301, 1990.
- ⁵⁶ - CHO, Y. S.; BURDICK, V. L.; AMARAKOON, R. W. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, n. 6, p. 1605, 1997.
- ⁵⁷ - CHERNAKOVA, A.; KOSTOV, K.; SHAPOVALOV, V. *Nucl. Instrum. Methods.*, BB62, p. 228, 1991.
- ⁵⁸ - WYK, G. N.; PRIGGEMEYER, S.; ROOS, W. D.; HEILAND, W. *Appl. Surf. Sci.*, v. 52, p. 351, 1991.

-
- ⁵⁹ - CHASTAIN, J. In: *HANDBOOK of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretational XPS Data*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation Physical Eletronic Division, 1992.
- ⁶⁰ - VEITCH, C. D. *J. Mater Sci.*, v.26, p.6527, 1991.
- ⁶¹ - MINEHAN, W. T.; MESSING, G. L. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, v. 10, p. 99, 1991.
- ⁶² - BLAADEREN, A VAN.; KENTGENS, A. P. M. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 149, p. 161, 1992.
- ⁶³ - BOGUSH, G. H.; ZUKOSKI, C. F. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 142, p. 17, 1991.
- ⁶⁴ - VRIJ, A.; GEEST, J VAN.; BLAADEREN, A VAN. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 154, p. 481, 1992.
- ⁶⁵ - BERGSTROM, L. In: *Surfaces chemical characterization of ceramic powders*. p107, PUGH, R. J.; BERGSTROM, L, *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramic Processing - Surfactant Science Series V. 51*. New York : Marcel Dekker, INC, 1994.
- ⁶⁶ - PARTIFF, G. D.; ROCHESTER, C. H. In: *ADSORPTION from solution at the solid/liquid Interface*. New York: Academic Press, 1983.
- ⁶⁷ - FOWLKS, L. *Advances in Ceramics*, Americam Ceramic Society, v.21, p.412, 1987.
- ⁶⁸ - GIESCHE, H. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 286, p. 251, 1993
- ⁶⁹ - CARRY, F. A.; SUNDBERG, R. J. In: *ADVANCED organic chemistry. 3rd ed*. New York: Plenum Press, 1993.
- ⁷⁰ - KOSMULSKI, M.; MATIJEVIC, E. *Langmuir*, v. 7, p. 2066, 1991.
- ⁷¹ - SOMIYA, S.; MORIYOSHI, Y. In: *SINTERING key papers*. New York: Elsevier Applied Science, 1989.
- ⁷² - VARELA, A. A.; LONGO, E. *Cerâmica*, v. 30, p. 172, 1984.
- ⁷³ - KUCZYNSKI, G. G. *Sintering and related phenomena*. New York: Plenum Press, 1973, p. 217.
- ⁷⁴ - VAQUEIRO, P.; RIVAS, J.; QUINTELA, A. L.; GRENECHE, J. M. *J. Magn. Mat.* v. 169, p. 56, 1997.
- ⁷⁵ - CHO, Y. S.; AMARAKOON, V. R. W. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 79, n. 10, p. 2755, 1996.
- ⁷⁶ - GODOI, R. H. M.; JAFELICCI JR. M.; MARQUES, R. F. C.; VARANDA, L.C. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* V. 517, p. 583, 1998.

-
- ⁷⁷ - ROY, P. R.; ROY K, S.; GANGULY, C. *Advanced Ceramics; Proceeding of an Internascional Symposium on Advanced Ceramics ISAC'90*, Bombay India. RAMINI, G, V.; AGRAWAL, D, C.; MAJUMDER, S, B. *Key Eng. Mater*, 56-57, 165, 1991.
- ⁷⁸ - LIU, Q.; XU, Z.; FINCH, J. A.; EGERTON, R. *Chem. Mater.*, v.10, p. 3936, 1998.
- ⁷⁹ - BAKUZIS, A. F.; MORAIS, P. C. *J. Appl. Phys.*, v. 85, n. 10, p. 7480, 1999.
- ⁸⁰ - GAZEAU, F.; BACRI, J. C.; GENDRON, F.; PERZYNSKI, R.; RAIKHER, Y. L.; STEPANOV, V. I.; DUBOIS, E. *J. Magn. Magn. Mat.* v. 186, p. 175, 1998.
- ⁸¹ - BODKER, F.; MORUP, S.; LINDEROTH, S. *Phys. Rev. Lett.*, v. 72, n. 2, p. 282, 1994.
- ⁸² - WOHLFARTH, E. P. *Ferromagnetic materials: a handbook on the properties of magnetically ordered substances*. Amsterdam: Elsevier, 1980, v.2.
- ⁸³ - DIMITROV, D. A.; WYSIN, G. M. *Phys. Rev. B*, v. 50, n. 5, p. 3077, 1994.
- ⁸⁴ - OTANI, Y.; MIYAJIMA, H.; YAMAGUCHI, M.; NOZAKI, Y.; FAGAN, A. J.; COEY, J. M. D. *J. Magn. Magn. Mat.* v. 135, p. 293, 1994.
- ⁸⁵ - CHEN, C.; KITAKAMI, O.; OKAMOTO, S.; SHIMADA, Y. *J. Appl. Phys.*, v. 86, n. 4, p. 2161, 1999.
- ⁸⁶ - YANG, J.; CHANG, C. *Phys. Rev. B*, v. 495, n. 17, p. 11 877, 1994.
- ⁸⁷ - CHEN, C.; KITAKAMI, O.; SHIMADA, Y. *J. Appl. Phys.* v. 84, n. 4, p. 2184, 1998.
- ⁸⁸ - SHILOV, V. P.; YU, L.; RAIKHER, L. *Phys. Rev. B*, v. 60, n. 17, p. 11902, 1999.
- ⁸⁹ - NEEL, L. *J. Phys. Radium*, v.15, p.225, 1954.
- ⁹⁰ - KODAMA, R. H.; BEERKOWITZ, A. E.; MCNIFF JR, E.J.; FONER, S. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, n. 2, p. 394-397, 1996.
- ⁹¹ - DORMANN, J. L.; DI FIORANI, E.; TRONC, E. *Adv. Chem. Phys.*, v. 98, p. 295, 1997.
- ⁹² - PHILIPSE, A. P.; van BRUGGEN, M. P. B.; PATHMAMANO HARAN, C. *Langmuir*, v. 10, p. 92, 1994.
- ⁹³ - MATIJEVIC, E.; KAWAHASHI, N. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 138, p. 534, 1990.
- ⁹⁴ - WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission electron microscopy: a text book for materials science*. New York: Plenum, 1996, v.2.

-
- ⁹⁵ - PUGH, R. J.; BERGSTROM, L. *Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing*. New York: Marcel Dekker, 1994.
- ⁹⁶ - MATIJEVIC, E.; PETER, W.; YU, R. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 156, p. 56, 1993.
- ⁹⁷ - MATIJEVIC, E.; HARDIKAR, V. V. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 221, p. 133, 2000.
- ⁹⁸ - GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHILIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG, A. D.; LIFSHIN, E. In: *SCANNING Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 2nd ed. New York: Plenum, 1994, caps. 4-5.