

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

VINÍCIUS DE ANDRADE DINIZ

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA
DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO DOPADA COM COBALTO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CORNÉLIO PROCÓPIO

2020

VINÍCIUS DE ANDRADE DINIZ

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA
DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO DOPADA COM COBALTO**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Cornélio Procópio.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo

CORNÉLIO PROCÓPIO

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

D615 Diniz, Vinícius de Andrade

Preparação, caracterização estrutural e magnética da hexaferrita de estrôncio dopada com cobalto / Vinícius de Andrade Diniz. – 2020.
60 p. : il. color. ; 31 cm.

Orientador: Ricardo Augusto Mascarello Gotardo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Cornélio Procópio, 2020.
Bibliografia: p. 58-60.

1. Estrôncio. 2. Semicondutores - Dopagem. 3. Cobalto. 4. Engenharia Mecânica – Dissertações. I. Gotardo, Ricardo Augusto Mascarello, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

CDD (22. ed.) 620.1

Biblioteca da UTFPR - Câmpus Cornélio Procópio

Bibliotecário/Documentalista responsável:
Romeu Righetti de Araujo – CRB-9/1676



Título da Dissertação Nº 039:

“Preparação, Caracterização Estrutural E Magnética Da Hexaferrita De Estrôncio Dopada Com Cobalto”.

Por

Vinícius de Andrade Diniz

Orientador: **Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo**

Esta dissertação foi apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA** – Área de Concentração: **Ciências Mecânicas**, linha de pesquisa: **Caracterização dos Materiais**, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Cornélio Procópio, às 14h00 do dia 27 de FEVEREIRO de 2020. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta pelos professores:

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello
Gotardo
(Orientador – UTFPR-MD)

Prof. Dr. Yuri Vinícius Bruschi de Santana
(UTFPR-CP)

Prof. Dr. Marcelo Zampieri
(UEL)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos os professores que tive durante minha vida, que me ensinaram o valor do conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar ao meu orientador, Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo que jamais deixou de me incentivar e cobrar, sem suas orientações, dedicação e auxílio, o trabalho aqui apresentado seria praticamente impossível.

Agradeço aos Profs. Dr. Yuri Vinícius Bruschi de Santana, Dr. Marcelo Zampieri por terem aceitado o convite para compor a banca.

A Prof.^a Juliana Cortez, que sempre se colocou a disposição para tirar qualquer tipo de dúvida necessária em relação ao assunto da Dissertação.

Aos meus pais familiares e amigos, que de alguma maneira que de alguma forma colaboraram para realização deste trabalho.

*“Sinta-se envergonhado de morrer até que
você tenha conseguido alguma vitória para a
humanidade”*

Horace Mann

DINIZ, Vinícius. A. **Preparação, caracterização estrutural e magnética da hexaferrita de estrôncio dopada com cobalto**. 2020 60f, . Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, 2020

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas amostras puras da hexaferrita de estrôncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), em três diferentes temperaturas de calcinação, 1000°C , 1100°C , 1200°C . E também amostras onde íons de Ferro foram substituídos por íons de Cobalto em quatro diferentes proporções a 1200°C , seguindo o balanceamento $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ onde $x=0,1$, $x=0,3$, $x=0,5$ e $x=2,0$, por meio do método de reação do estado sólido, essas amostras foram caracterizadas por difração de raios-X e histerese magnética, os resultados dos difratogramas sugerem que a fase desejada ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) ficou evidente, em todas as amostras, porém nas amostras substituídas $x=0,3$ e $x=2,0$ se observou a fase de hematita (Fe_2O_3). Na análise de histerese ficou evidenciado que o campo coercitivo e a magnetização de saturação não sofreram mudanças significativas nas amostras puras com aumento da temperatura, no entanto para as amostras dopadas notou-se uma diminuição gradativa do campo coercitivo e da magnetização de saturação.

Palavras-chave : Hexaferrita de estrôncio, dopagem, cobalto.

DINIZ, Vinícius. A.. **Preparation, structural and magnetic characterization of cobalt-doped strontium hexaferrite** 2020 60f, . Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, 2020

ABSTRACT

In this work, pure samples of strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), were synthesized at three different calcination temperatures of 1000°C , 1100°C , 1200°C . And also samples where Fe ions were replaced by Cobalt ions in four different Quantities, following the balancing $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ where $x = 0.1$, $x = 0.3$, $x = 0.5$ and $x = 2.0$ a $^{\circ}\text{C}$, through the solid state reaction method. These samples were characterized by X-ray diffraction and magnetic hysteresis, the results of the diffractograms showed that the desired phase ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) was evident, in all samples, but in the substituted samples $x = 0.3$ and $x = 2.0$, the phase of Hematite (Fe_2O_3). In the hysteresis analysis it was evidenced that the coercive field and the saturation magnetization did not undergo significant changes in the pure samples with increased temperature, however for the dosed samples there was a gradual decrease in the field Coercive and saturation magnetization.

Keywords: Strontium hexaferrite, doping, cobalt.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Número de documentos anuais envolvendo ferritas.....	15
FIGURA 2 – Produção mundial de ferritas de 1975 até 2010.....	15
FIGURA 3 - Curva de histerese para (a) ferrita dura (b) ferrita mole (c) ferrita mista.....	17
FIGURA 4 - Magnetização oposta ao campo externo.....	20
FIGURA 5 - Dipolos magnéticos se alinhando com a aplicação de um campo magnético externo.....	21
FIGURA 6 - Representação para o ordenamento antiferromagnético.....	21
FIGURA 7 - Ordenamento ferromagnético em $T = 0$	22
FIGURA 8 - Dipolos magnéticos nos materiais ferrimagnéticos se alinhando.....	23
FIGURA 9 - Ciclo (laço, loop) de histerese de um ferrimagnético típico.....	24
FIGURA 10 - Fluxograma representativo da classificação das ferritas.....	26
FIGURA 11 – Estrutura Cristalina da hexaferrita de estrôncio.....	28
FIGURA 12 - Célula unitária com os respectivos sítios cristalográficos ocupados pelos íons de Fe^+	29
FIGURA 13 – Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').....	33
FIGURA 14 - Curva de histerese de um material ferromagnético.....	36
FIGURA 15 - Curva de histerese para materiais duros e macios.....	37
FIGURA 16 - Difratoograma do $SrFe_{12}O_{19}$ calcinada a 1000°C, 1100°C e 1200°C..	38
FIGURA 17 - Gráfico da variação dos parâmetros de rede (a, b) em função da temperatura de calcinação.....	42
FIGURA 18 - Gráfico da variação dos parâmetros de rede (c) em função da temperatura de calcinação.....	42
FIGURA 19 - Gráfico da variação de densidade da cela unitária função da temperatura de calcinação.....	43

FIGURA 20- Gráfico da variação do volume e densidade da cela unitária função da temperatura de calcinação.....	43
FIGURA 21 - Curva de histerese para hexaferrita pura calcinada a 1000°C.....	44
FIGURA 22- Curva de histerese para hexaferrita pura calcinada a 1100°C.....	45
FIGURA 23-: Curva de histerese para hexaferrita pura calcinada a 1200°C.....	45
FIGURA 24-: Magnetização de saturação para amostras calcinadas a 1000, 1100, 1200°C.....	46
FIGURA 25: fluxo para amostras calcinadas a 1000, 1100, 1200°C.....	47
FIGURA 26- Campo coercitivo para amostras calcinadas a 1000, 1100, 1200°C...	47
FIGURA 27- Difrátogramas para as diferentes concentrações de Cobalto na hexaferrita de estrôncio Calcinada a 1200 °C.....	49
FIGURA 28- Variação dos parâmetros (a e b) da cela unitária da hexaferrita de estrôncio em função da variação de concentração de óxido de cobalto.....	51
FIGURA 29- Variação dos parâmetros (c) da cela unitária da hexaferrita de estrôncio em função da variação de concentração de óxido de cobalto.....	51
FIGURA 30- Variação do volume da cela unitário da hexaferrita de estrôncio em função da variação de concentração de óxido de cobalto.....	52
FIGURA 31- Variação da densidade da cela unitário da hexaferrita de estrôncio em função da variação de concentração de óxido de cobalto.....	52
FIGURA 32- Curvas de magnetização como função do campo aplicado para as amostra substituídas por Cobalto $x=0,1$	53
FIGURA 33- Curvas de magnetização como função do campo aplicado para as amostra substituídas por Cobalto $x=0,3$	54
FIGURA 34- Curvas de magnetização como função do campo aplicado para as amostra substituídas por Cobalto $x=0,5$	54
FIGURA 35- Curvas de magnetização como função do campo aplicado para as amostra substituídas por Cobalto $x=2$	55

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Percursos iniciais utilizados.....	31
TABELA 2: Equações para o cálculo da distância interplanar d_{hkl} , com base nos parâmetros da cela unitária e dos índices de Miller do plano cristalográfico.....	35
TABELA 3: Equações para o cálculo do volume da cela unitária com base nos parâmetros da cela unitária.....	40
TABELA 4: Resultados obtidos de parâmetros de rede volume e densidade da cela unitária da hexaferrita de estrôncio calcinada a 1000°C 1100°C e 1200°C.....	41
TABELA 5: Resultados obtidos de parâmetros de rede volume e densidade da cela unitária da hexaferrita de estrôncio com óxido de cobalto $x=0,1$, $x=0,3$, $x=0,5$ e $x=2,0$	50

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1 : lei de Bragg.....	33
EQUAÇÃO 2 : cálculo de parâmetro de rede a e b	33
EQUAÇÃO 3: cálculo do parâmetro de rede c	39
.EQUAÇÃO 4 : cálculo do volume da célula unitária hexagonal.....	40
EQUAÇÃO 5 : cálculo da densidade teórica da célula unitária hexagonal.....	34

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 OBJETIVOS.....	17
1.1.1 OBJETIVO GERAL.....	18
1.1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	19
2.2 FERRITAS HEXAGONAIS.....	23
2.2.1 HEXAFERRITAS DE ESTRÔNCIO.....	26
2.2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO.....	27
2.2.3 DOPAGEM DAS HEXAFERRITAS.....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	31
3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	32
3.3 HISTERESE MAGNÉTICA.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO PURA.....	38
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO DOPADA.....	48
5. CONCLUSÕES.....	57

1 INTRODUÇÃO

Os avanços nos campos tecnológicos dependem diretamente do desenvolvimento de novos materiais, com diferentes propriedades e aplicações e a ciência dos materiais tem investigado alternativas para melhorias das propriedades dos materiais.

Dentre estes materiais podemos destacar as hexaferritas, termo comumente usado para descrever as ferritas com estruturas hexagonais, que são pertencentes à classe de óxidos magnéticos, que contém o ferro como o seu componente principal.

Entre os aspectos importantes da hexaferrita de estrôncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), pode-se destacar suas elevadas: anisotropia, temperatura de Curie, magnetização de saturação, coercividade, entre outras características físico-químicas (CORREIA 2013). No entanto, essas propriedades tem capacidade de melhoria por diferentes métodos entre eles a dopagem e a substituição iônica que foi o foco de estudo do presente trabalho.

Dessa maneira com a evolução tecnológica, novas pesquisa vem sendo direcionadas para a obtenção de ferritas com maior qualidade diante das suas necessidades e utilização no nosso cotidiano.

Como pode ser analisado na Figura 1, o número de artigos, editoriais, capítulos de livros cartas, etc... Publicados envolvendo ferritas como tema principal cresceu quase que exponencialmente de 1922 até 2016. Desta forma, destaca-se o reconhecimento e aplicabilidade das ferritas nos tempos atuais, salientando a importância deste estudo para a contemporaneidade.

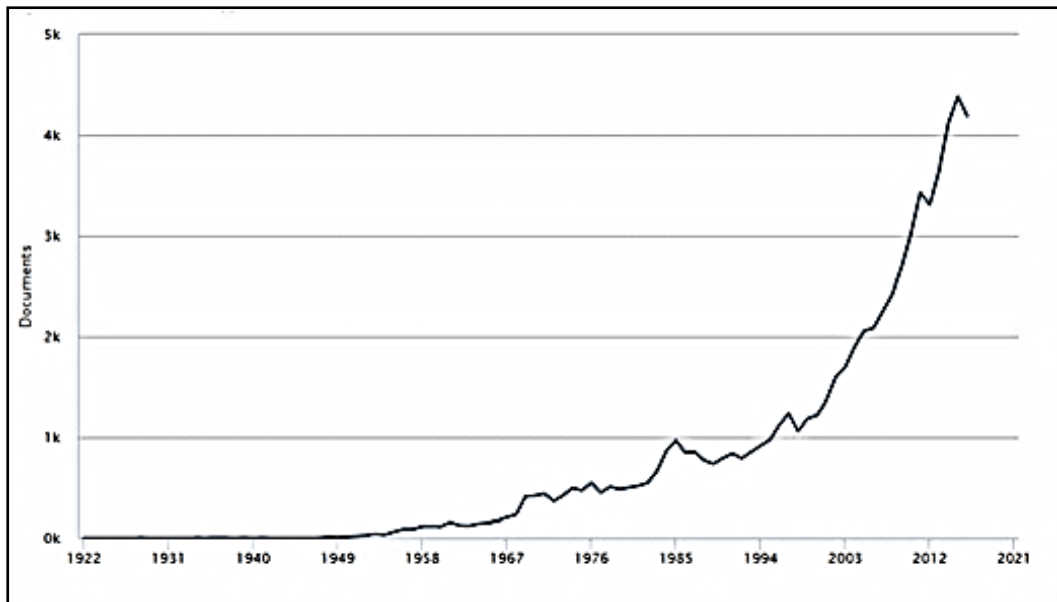


Figura 1: Número de documentos anuais envolvendo ferritas.

Fonte: Adaptado Scopus (2017).

Com o aumento de pesquisas nas áreas de ferritas, novas aplicações foram descobertas, aumentando não somente a produção de ferritas, mas também a área de atuação das mesmas. O gráfico da Figura 2 representa o crescimento da produção mundial de ferritas magnéticas de 1975 até 2010.

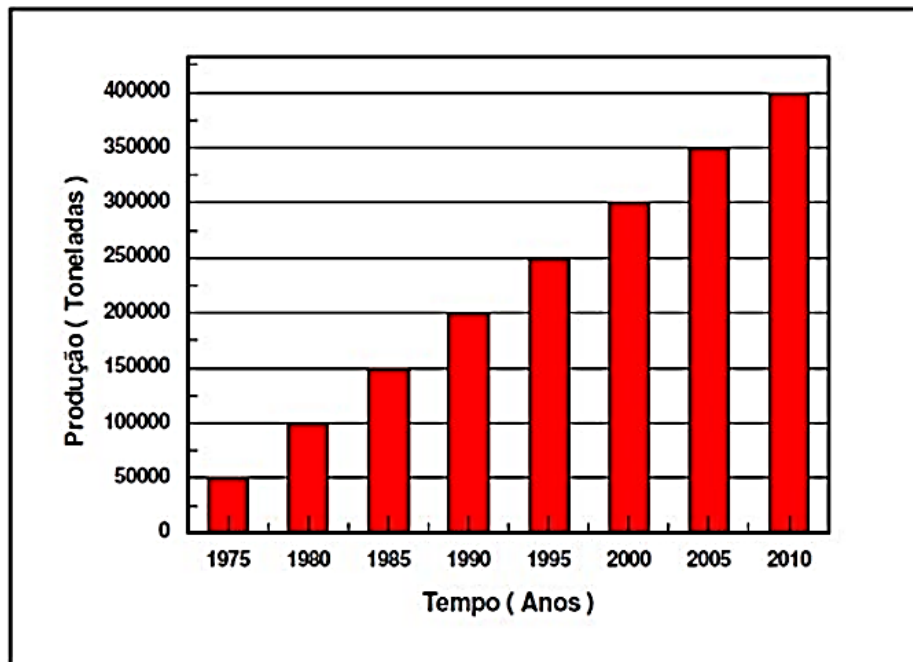


Figura 2: Produção mundial de ferritas de 1975 até 2010

Fonte: Adaptado Callister (2012).

A partir de uma visão geral, a família das hexaferritas é classificada com base em suas composições químicas e estrutura cristalina, sendo subdivididas em seis estruturas simples e fundamentais: M, W, Y, X, Z e U (CORREIA, 2013), esse tipo de material pode ser preparado por vários métodos físicos como, por exemplo, a reação de estado sólido, moagem de alta e baixa energia e métodos químicos, os quais, por sua vez, determinam a microestrutura e modificam as propriedades magnéticas.

As hexaferritas também chamadas de ferritas hexagonais são assim denominadas por possuírem uma estrutura hexagonal e apresentarem em sua composição a maior parte de ferro sobre a forma de óxido de ferro III, hematita (Fe_2O_3), a qual é responsável pelas características magnéticas desses materiais. As ferritas apresentam anisotropia magnetocristalina, isso significa dizer que a energia necessária para alinhar os momentos magnéticos depende da orientação relativa entre o material e o campo magnéticos aplicado sobre ele (CASTRO 2010,).

Portanto em virtude das mais variadas aplicações, foi interessante estudar e compreender a influencia dos parâmetros experimentais utilizados que modifiquem as propriedades magnéticas das ferritas de estrôncio do tipo M que foram substituídas por íons de cobalto, através do processo físico de reação de estado sólido.

Pesquisas com substituição iônica nas hexaferritas também estão sendo amplamente estudadas com variados materiais dopantes entre eles os mais comuns são Manganês, Lantânio, Zircônio, Cromo, todavia estudo de Cobalto como material dopante é algo relativamente novo na comunidade científica, buscando aumentar a magnetização de saturação do material em questão e sua coercividade, sem provocar grandes mudanças em seu parâmetro de rede e a perda de outras propriedades do material, as pesquisas com Cobalto em diferentes quantidades estão sendo de uma importante contribuição atualmente. No presente trabalho usaremos quantidades baixas, médias e altas de íons de Cobalto, para determinar quais tipos de frustações serão obtidos ao final com o material sintetizado.

Pretende-se com isso substituir parte dos íons de Ferro (Fe_2O_3) pelos íons Cobalto (Co_3O_4) já que a substituição dos íons de Ferro é uma forma eficaz de modificar as propriedades magnéticas das ferritas. A hexaferrita de estrôncio é um excelente material para esse fim, visto que sua estrutura permite a substituição de

todos os cátions Ferro por outros trivalentes sem qualquer vestígio de fases secundárias (GONZÁLEZ,2016).

Como finalidade deste estudo, aliado a extrema importância de misturar ferritas moles e duras, deseja-se obter-se um material com propriedades da ferrita mole, como por exemplo, um material que apresente maior campo remanescente e menor coercitividade. Pois assim como afirma Mangalaraja (2003 apud SORRENTINO, 2016, p. 53) materiais que apresentam curva de histerese magnética intermediária, podem ser utilizados com finalidade de: dispositivos de gravação magnética e absorvedores eletromagnéticos. A Figura 3 representa uma curva de histerese magnética de dura, intermediária e mole, a qual é esperada neste estudo.

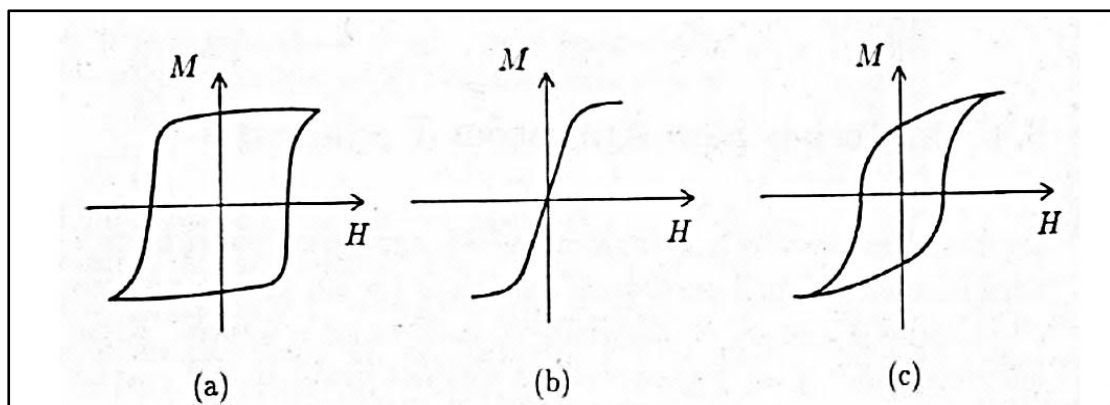


Figura 3: Curva de histerese para (a) ferrita dura (b) ferrita mole (c) ferrita mista.

Fonte: Adaptado Sorrentino (2016).

1.1 OBJETIVOS

O objetivo do trabalho foi caracterizar e estudar o comportamento das propriedades magnéticas da hexaferrita de estrôncio, em diferentes composições ($\text{SrFe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$ / $\text{SrFe}_{11,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19}$ / $\text{SrFe}_{11,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{19}$ / $\text{SrFe}_{10}\text{Co}_2\text{O}_{19}$) e temperaturas e analisar quais características serão alcançadas através da substituição dos íons de Ferro por íons de Cobalto.

1.1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho tem por finalidade analisar as características magnéticas da hexaferrita de estrôncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), em três diferentes temperaturas de calcinação (1000, 1100 e 1200°C) e também estudar as propriedades quando for substituído o cátion de Ferro por o cátion de Cobalto em diferentes quantidades $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ onde $x = 0,1, 0,3, 0,5, 2,0$, a uma temperatura de calcinação de 1200 °C durante 12 horas.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Entre os objetivos específicos destacam-se:

- Obtenção das amostras para os estudos através da técnica de reação do estado sólido.
- Determinar as fases que estão presentes no material, tanto nas amostras puras quanto nas amostras que tiveram seus cátions substituídos em 4 diferentes proporções de Cobalto, respeitando o seguinte balanço estequiométrico $\text{SrCO}_3 + (6 - X/2) \text{Fe}_2\text{O}_3 + X/3 \text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19} + \text{CO}_2$.
- Analisar a histerese magnética de todas as amostras;
- Determinar algumas características estruturais do material e comparar os resultados das amostras puras e substituídas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS MAGNÉTICOS

O magnetismo é uma propriedade do material que está relacionada ao poder de atração que um corpo efetua sobre outro. A propriedade magnética dos muitos materiais conhecidos tem sua origem no movimento de carga elétrica básica, ou seja, movimento de elétrons, sendo assim o comportamento magnético de um material está relacionado a estrutura atômica dos átomos que o compõem.

Atualmente diversos dispositivos fazem uso das propriedades magnéticas dos materiais, alguns com funções muito simples, como os pequenos ímãs permanentes usados para fechaduras de portas de móveis e utensílios, até inúmeros componentes sofisticados utilizados na indústria eletroeletrônica, dentre os quais podemos citar transformadores, rádios, aparelhos televisores, telefones, computadores, aparelhos de som, entre outros.

Neste setor os materiais magnéticos somente são suplantados em volume de aplicação pelos semicondutores, mas em termos econômicos eles têm uma importância quase tão grande quanto estes. Muitas das aplicações atuais dos materiais magnéticos resultaram de avanços científicos e tecnológicos (RODRÍGUEZ, 1997).

O ferro, alguns aços e a magnetita (Fe_3O_4) são exemplos de materiais comuns que apresentam magnetismo. Além destes, existem muitos outros, menos comuns, tais como compostos intermetálicos de samário e cobalto, assim como ligas de neodímio, ferro e boro, (PADILHA, 2000). Mas é importante frisar que todas as substâncias são influenciadas de alguma forma pela presença de um campo magnético (ATTUX, 2016).

A magnetita, citada anteriormente, é considerada um ímã natural. Já aqueles materiais que possuem corpo neutro e são imantados são denominados ímãs artificiais. De acordo com sua composição química poderá manter sua propriedade magnética por muito tempo sendo chamado de permanente ou perdê-la rapidamente sendo então denominado temporal ou transitório.

Os tipos de magnetismo incluem o diamagnetismo, o paramagnetismo, o antiferromagnetismo e o ferromagnetismo; além destes, o ferrimagnetismo é considerado uma subclasse do antiferromagnetismo. Todos os materiais magnéticos

exibem pelo menos um desses tipos, e o comportamento depende da resposta do elétron e dos dipolos magnéticos atômicos à aplicação de um campo magnético aplicado externamente (CALLISTER, 2012).

Diamagnetismo: é uma forma muito fraca de magnetismo, que só persiste enquanto um campo magnético externo estiver aplicado. Na ausência de campo externo, os átomos de um material diamagnético têm momento nulo ou seja não existe momento de dipolo. A magnitude do momento magnético induzido pelo campo externo é extremamente pequena e sua direção é oposta à direção do campo aplicado, isso que faz que os materiais diamagnéticos venham a repelir os ímãs (PADILHA, 2000).

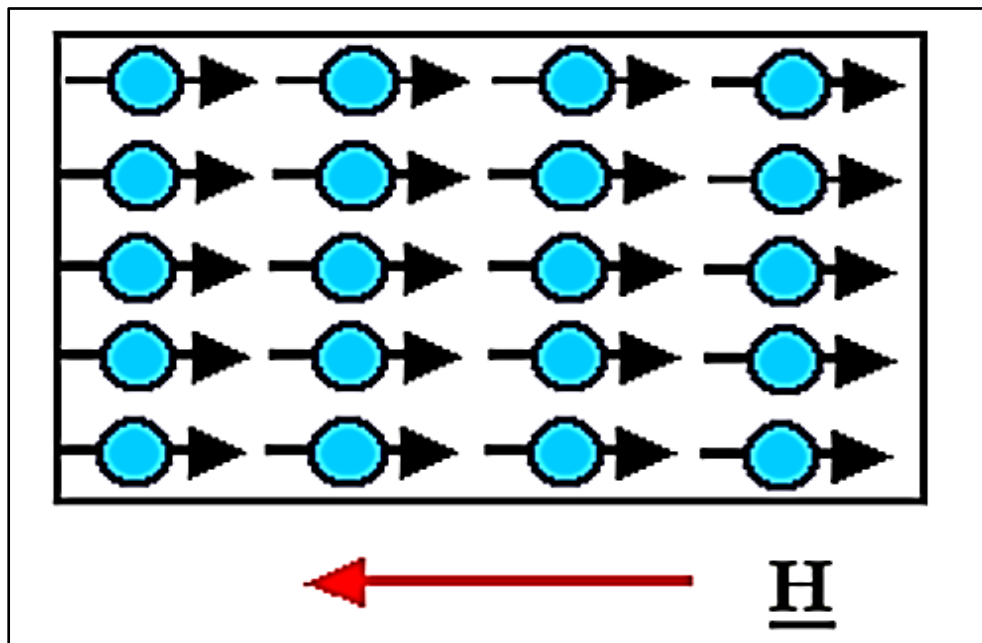


Figura 4: Magnetização oposta ao campo externo

Fonte: Adaptado de Amarin (2011).

Paramagnetismo: são materiais que possuem elétrons desemparelhados e que, quando na presença de um campo magnético, se alinham, fazendo surgir dessa forma um ímã que tem a capacidade de provocar um leve aumento na intensidade do valor do campo magnético em um ponto qualquer. Esses materiais são atraídos de forma muito fraca pelos ímãs (CORREA, 2019). As susceptibilidades de materiais paramagnéticos variam entre 10^{-5} e 10^{-2} : São exemplos de materiais paramagnéticos metais como Cr e Mn, gases diatômicos (O_2 e NO), íons de metais de transição, terras raras e seus sais e óxidos de terras raras.

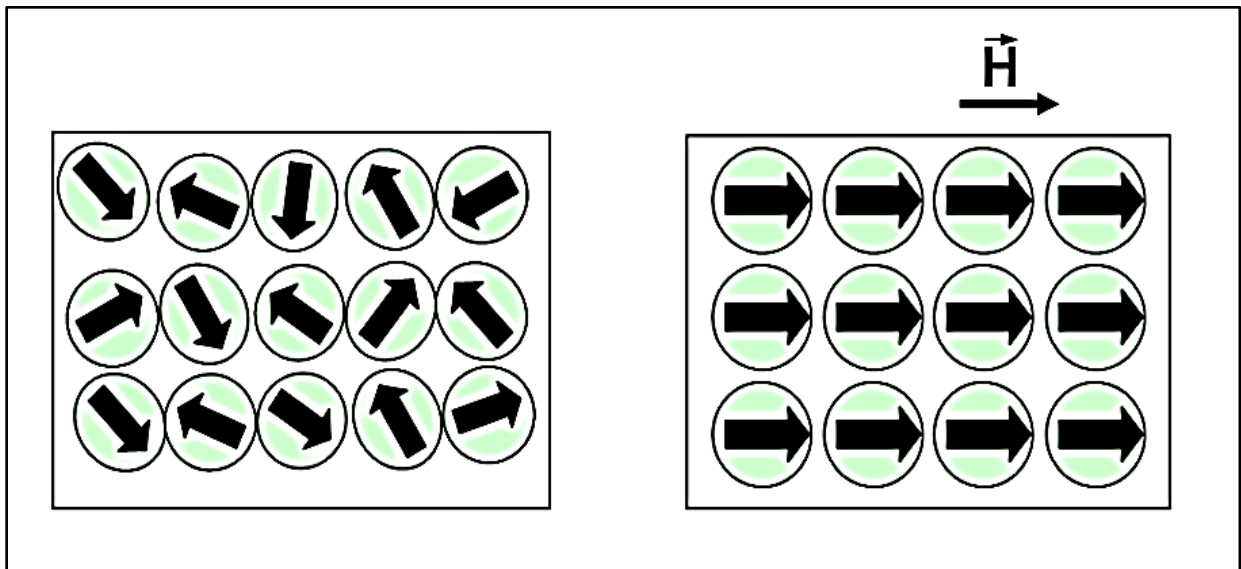


Figura 5: Dipolos magnéticos se alinhando com a aplicação de um campo magnético externo.

Fonte: Adaptado de Silveira (2013).

No antiferromagnetismo na presença de um campo magnético externo os dipolos magnéticos dos átomos se alinham em direções contrárias ao campo externo (SHITH, 2012). Os materiais antiferromagnéticos apresentam temperatura crítica, denominada temperatura de Néel.

A susceptibilidade dos materiais antiferromagnéticos é da mesma ordem de grandeza da dos materiais paramagnéticos (no passado os materiais antiferromagnéticos eram considerados paramagnéticos anômalos) e diminui com o aumento da temperatura (T) (PADILHA, 2000). Exemplos destes materiais são compostos de metais de transição como MnO_2 , Cr_2O_3 , $MnSe$ e $CuCl_2$.

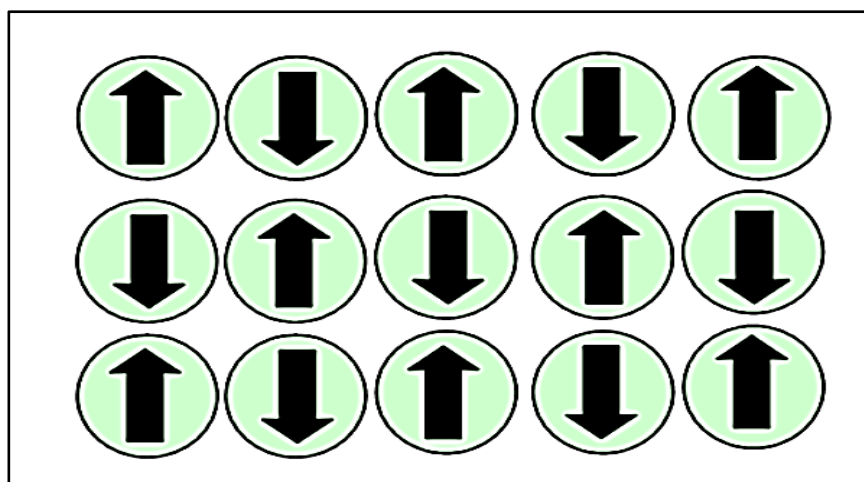


Figura 6: Representação para o ordenamento antiferromagnético.

Fonte: Adaptado de Silveira (2013)

Ferromagnetismo: tem como principal característica a magnetização espontânea e independente de campos magnéticos externos, provocando uma forte concentração das linhas de fluxo do campo que as intercepta.

De acordo com (Cullity 1972) esses materiais apresentam uma transição de fase de uma temperatura mais elevada, onde esses momentos não possuem um alinhamento, para uma fase a uma temperatura mais baixa na qual ocorre o alinhamento desses momentos magnéticos. Enquadram-se como materiais ferromagnéticos apenas o ferro, o níquel, o cobalto e as ligas formadas por estas substâncias. A susceptibilidade destes materiais é da ordem de 10^6 .

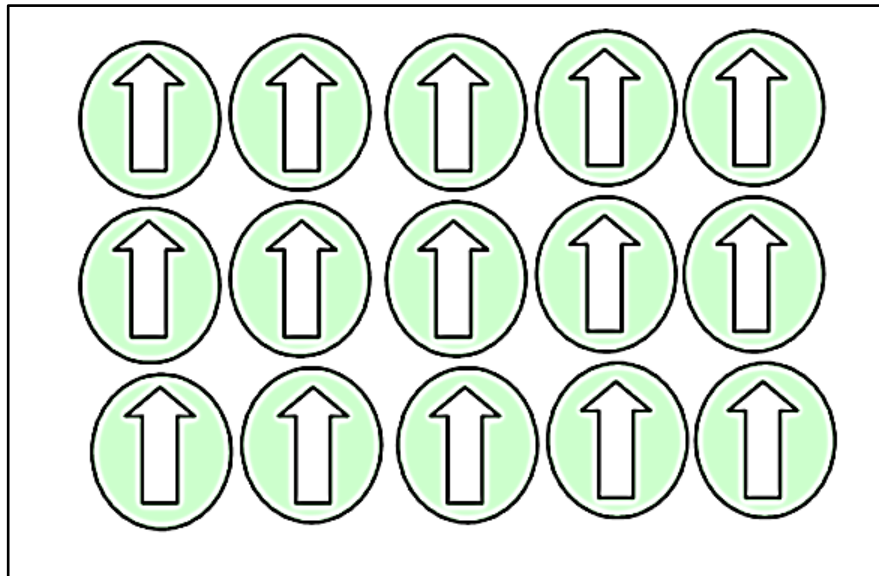


Figura 7: Ordenamento ferromagnético em $T = 0$.

Fonte: Adaptado de Silveira (2013).

Ferrimagnetismo - Alguns materiais cerâmicos exibem uma magnetização permanente semelhante aos materiais ferromagnéticos. Tendo características semelhantes, a diferença se encontra em como surge o momento magnético líquido, a ferrita, exemplo cuja fórmula química é F_3O_4 chamada de magnetita, é também chamada de pedra ímã. (Attux 2016) esclarece que na estrutura espacial da magnetita, os momentos associados aos íons Fe^{+3} se cancelam, mas não os momentos associados aos íons Fe^{+2} , que se reforçam. São estes últimos íons os

responsáveis pela magnetização permanente do Material (CALLISTER, 2012 p. 690).

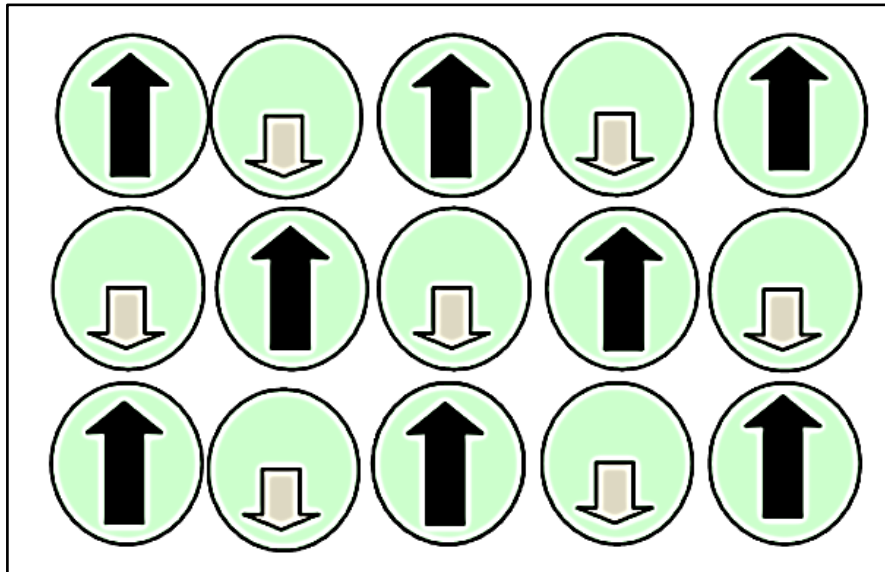


Figura 8: Dipolos magnéticos nos materiais ferrimagnéticos se alinhando.

Fonte: Adaptado Silveira (2013).

2.2 FERRITAS HEXAGONAIS

Para que haja inovação e avanço tecnológico, novos materiais precisam ser desenvolvidos, com diferentes aplicações e propriedades. A ciência dos materiais vem trabalhando justamente neste intuito.

As ferritas são materiais que mostram um ordenamento magnético do tipo ferrimagnético. Este tipo de ordenamento é constituído por duas sub-redes ferromagnéticas antiparalelas não equivalentes. Esta diferença apresentada entre as duas subredes magnéticas antiparalelas da origem a um momento magnético resultante não nulo. A origem deste momento resultante não nulo é devida a formação de subredes com diferentes espécies magnéticas (Pullar,2012).

Os materiais ferrimagnéticos apresentam uma curva de histerese semelhante aos materiais ferromagnéticos como ilustrado na figura 9. Essa propriedade torna o material ferrimagnético um excelente postulante usado em diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, ímãs permanentes (REZENDE, 2004).

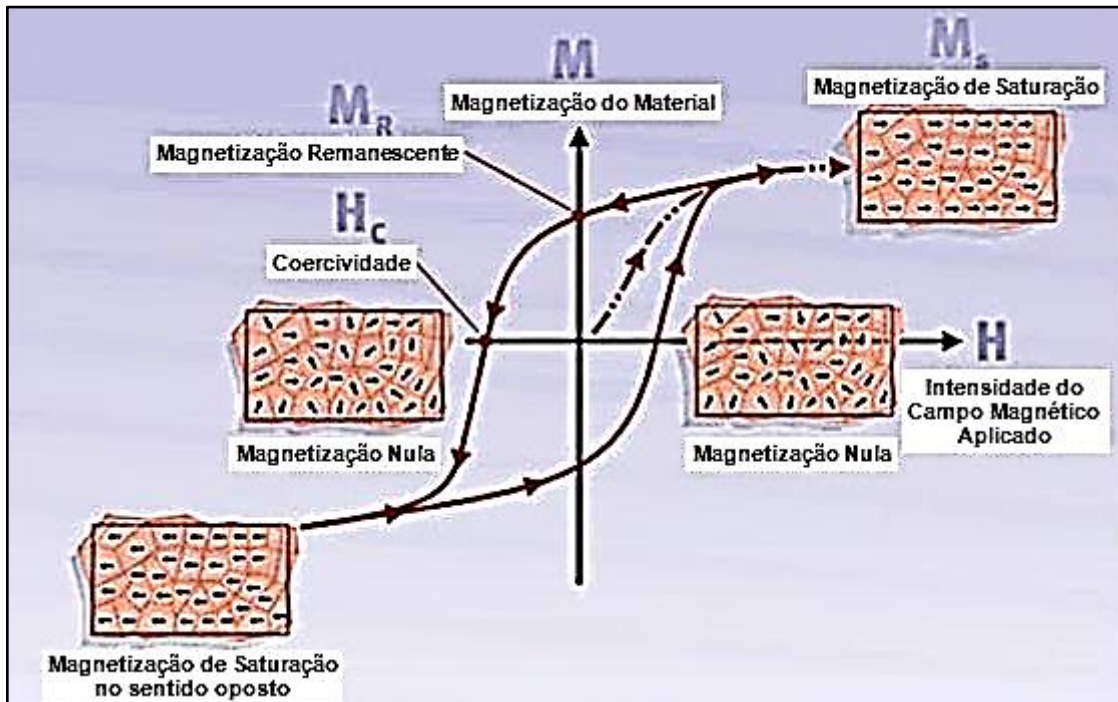


Figura 9: Ciclo (laço, loop) de histerese de um ferrimagnético típico.

Fonte: Adaptado ALPHAMAG (2015).

As Hexaferritas são materiais magnéticos duros, são óxidos hexagonais com propriedades magnéticas moderadas. Devido ao seu baixo custo de processamento, elas são altamente usadas como ímãs permanentes comerciais. A razão mais importante por trás do sucesso das hexaferritas é sua estrutura cristalográfica hexagonal, que é isoestrutural com a Magnetoplumbita. (KOJIMA, 1982). As ferritas apresentam anisotropia magnetocristalina, isso significa dizer que a energia necessária para alinhar os momentos magnéticos depende da orientação relativa entre o material e o campo magnético aplicado sobre ele. (CASTRO, 2010).

A anisotropia magnetocristalina possibilita a divisão das hexaferritas em dois grupos: aquelas com fácil eixo de magnetização e aquelas com fácil plano ou cone de magnetização. Outra forma de classificação das hexaferritas se baseia em suas composições químicas sendo subdivididas em seis estruturas simples e fundamentais, cujas famílias levam os nomes de: **M, W, Y, X, Z e U**.

Família **M** – hexaferritas de fórmula $BaFe_{12}O_{19}$, porém o bário pode ser substituído por estrôncio, chumbo, ou cobalto. Apresenta estrutura magnetoplumbita e alta coercividade. São as ferritas utilizadas como ímãs permanentes que possuem grande resistência e campos desmagnetizantes possuindo uma posição

dominante no mercado dos magnetos permanentes.

Família **W** - As hexaferritas do tipo W têm fórmula $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$, onde Me geralmente é um metal de transição de primeira fila ou então um outro cátion bivalente, o bário por sua vez pode ser substituído por qualquer outro elemento da coluna 2A da tabela periódica (PULLAR, 2012).

Família **Y** - Todas as ferritas do tipo Y à temperatura ambiente possuem um plano preferido de magnetização perpendicular ao eixo c possui fórmula $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$, onde Me é um cátion bivalente (PULLAR, 2012).

Família **X** - Foram descritas pela primeira vez em 1952 como sendo uma mistura das hexaferritas tipo M e W tem fórmula química $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$ onde Me geralmente é um metal de transição de primeira fila ou então outro cátion bivalente (PULLAR 2012 p 1200).

Família **Z** - As hexaferritas do tipo Z possuem a composição $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$, e foram descobertas ao mesmo tempo em que as hexaferritas do tipo Y. As ferritas do tipo Z possuem uma anisotropia uniaxial paralela ao eixo c, exceto para Co_2Z , que é planar à temperatura ambiente (PULLAR, 2012).

Família **U** - As hexaferritas do tipo U possuem a composição $Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$ todas elas possuem anisotropia uniaxial com exceção da Co_2U que tem anisotropia planar a temperatura ambiente.

É importante ressaltar que as hexaferritas do tipo W, X, Y e Z não são economicamente importantes devido ao seu difícil processamento.

O uso das hexaferritas hoje no mercado abrange um vasto campo, estando presente na indústria automotiva, de eletroeletrônicos e eletrodomésticos, além de os principais produtos de ferritas estão nos segmentos para motores de carros, anéis anisotrópicos para alto-falantes e grandes blocos anisotrópicos para os separadores de minério. Esses produtos juntos representam aproximadamente 75% da produção total. Parece que a produção em larga escala está concentrada na aplicação onde são requeridos magnetos relativamente grandes, neste caso, a maior vantagem é sobre o baixo preço do material (ROCHA, 2006).

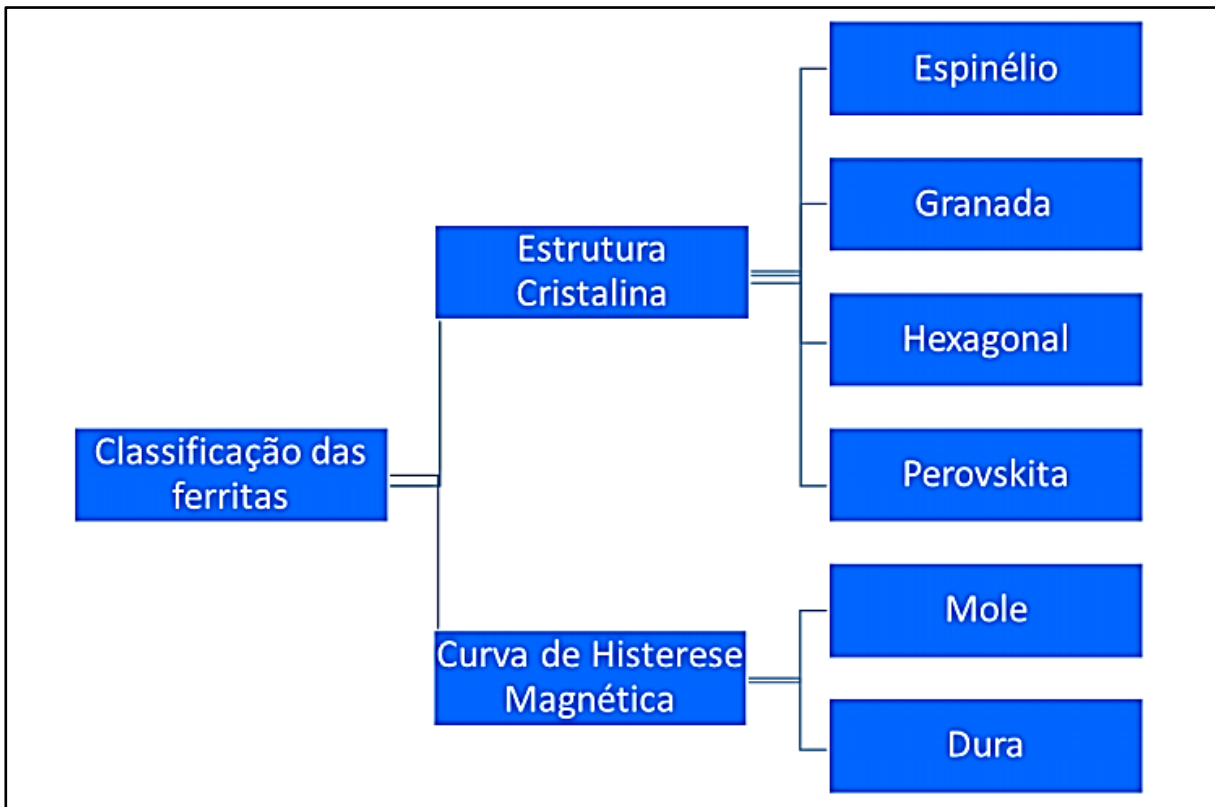


Figura 10: Fluxograma representativo da classificação das ferritas

Fonte: Adaptado Xavier (2018)

2.2.1 HEXAFERRITAS DE ESTRÔNCIO

A síntese da hexaferrita de estrôncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) é realizada utilizando como precursores iniciais óxido de estrôncio (SrO) ou carbonato de estrôncio (SrCO_3) estequiometricamente balanceado com óxido de ferro (Fe_2O_3).

Segundo Pullar (2012), os pós das amostras da hexaferrita de estrôncio pura, produzida a partir de método cerâmico tradicional, tratada em atmosfera de oxigênio antes da sinterização a $1200^\circ\text{C}/4\text{h}$, apresentaram um tamanho de grão menor que $0,5\ \mu\text{m}$, resultando num elevado valor na coercividade intrínseca cerca de $H_c = 400\ \text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ elevados valores na magnetização de saturação aproximadamente $M_s = 101,03\ \text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. Segundo Pullar (2012), amostras com pequenos grãos produzidas a partir de sais co-precipitados, com tratamento térmicos de 900 e 950°C , apresentaram valores do campo coercitivo de $H_c = 501\ \text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ e da magnetização de saturação de $M_s = 87\ \text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ bem próximos (94%) dos obtidos em um monocristal de SrM.

Entretanto (MATSUZAWA, 1997), produziu também a hexaferrita de estrôncio do tipo M pelo método químico sol-gel. As amostras produzidas a 800°C e 1000°C ,

apresentaram pequena quantidade de fases espúrias de Fe_2O_3 , devido a estas fases secundárias as amostras tratadas a 800°C , apresentaram um baixo valor na magnetização de saturação $M_s = 18 \text{ A.m}^2\text{kg}^{-1}$ e um alto valor na coercividade $H_c = 557\text{kA.m}^{-1}$ devido ao pequeno tamanho dos grãos.

Porém, as amostras que foram produzidas a 1000°C , apresentaram um aumento na magnetização de saturação para $M_s = 56 \text{ A.m}^2\text{kg}^{-1}$ e uma diminuição na coercividade intrínseca $H_c = 414 \text{ kA.m}^{-1}$ devido ao aumento no tamanho dos grãos com a temperatura.

Contudo, a formação da fase única só foi completa com a temperatura de sinterização de 1200°C , apresentando um aumento na magnetização de saturação para $M_s = 70 \text{ A.m}^2\text{kg}^{-1}$ e uma diminuição no campo coercitivo $H_c = 263 \text{ kA.m}^{-1}$.

2.2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO

As Hexaferritas, ou ferritas hexagonais do Tipo M, tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta, e suas propriedades estão totalmente ligadas a esse tipo de estrutura. Os íons de O^{2-} formam uma rede fechada de empacotamento hexagonal, portanto para cada cinco camadas de oxigênio, um íon de O^{2-} é substituído por um íon Sr^{2+} , no qual as cinco camadas de oxigênio compõem uma molécula e duas moléculas formam sua célula unitária.

A célula unitária da Hexaferrita de estrôncio é formada, a partir de uma repetição periódica dos blocos SRS^*R^* empilhados (Bsol. 2013), onde o bloco cubico S apresenta a estrutura do espinélio e o bloco hexagonal R contem um íon de SR^{2+} , já nos blocos S^* e R^* apresentam uma simetria axial de 180° ao redor do eixo c hexagonal, como é demonstrado na figura 11.

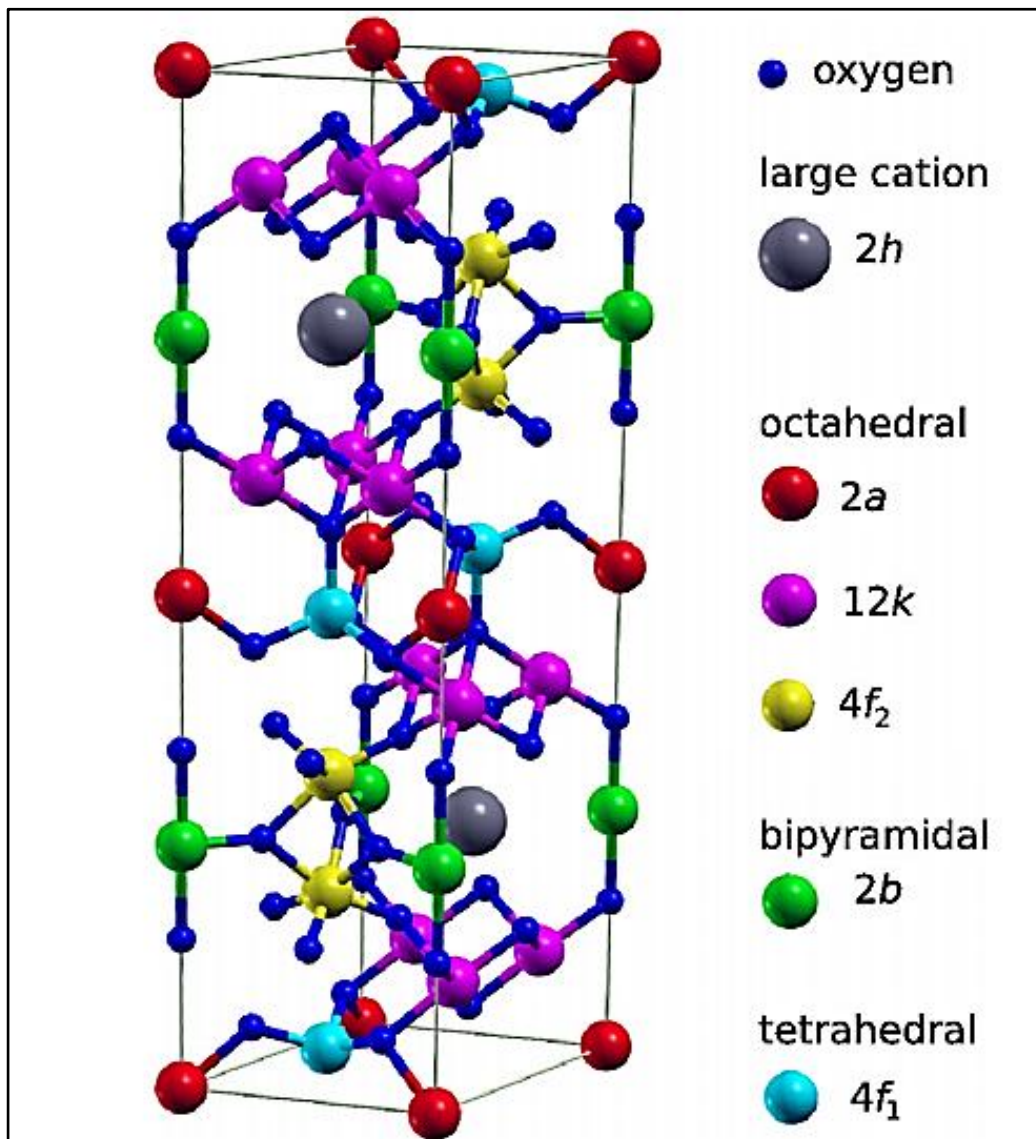


Figura 11: Estrutura Cristalina da hexaferrita de estrôncio.

Fonte: Adaptado Kouril (2013).

Íons de Fe^{3+} ocupam posições intersticiais em cinco diferentes sítios cristalográficos, os 3 sítios 12k, 4f₂ e 2a apresentam uma forma octaédrica, o sítio 4f₁, onde seu entorno é formado por átomos de oxigênio, possui uma geometria estrutural tetraédrica, e o sítio 2b, com o entorno de íons de Fe^{3+} , é constituído por cinco átomos de oxigênios distribuídos nas extremidades de uma bi pirâmide, com base triangular hexaédrica, como mostrado na figura 12.

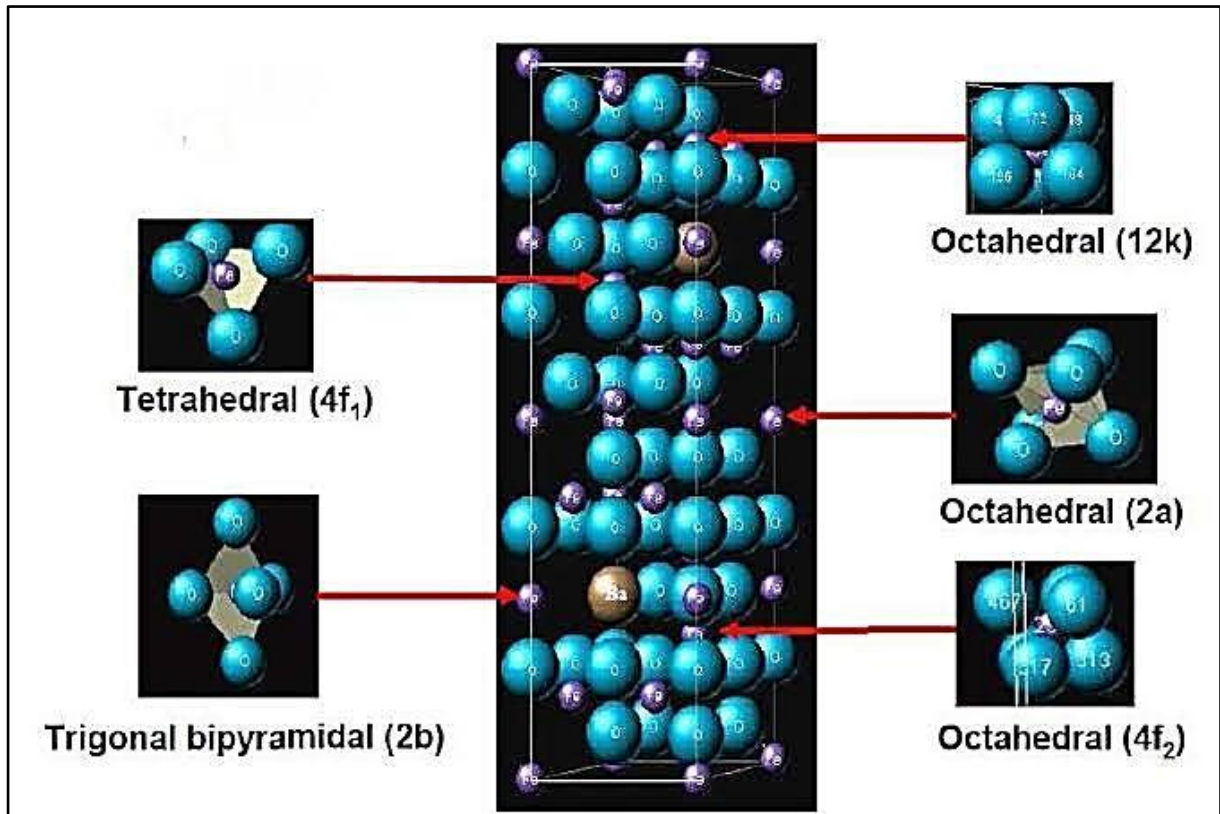


Figura 12: Célula unitária com os respectivos sítios cristalográficos ocupados pelos íons de Fe²⁺.

Fonte: Adaptada PULLAR, (2012).

2.2.3 DOPAGEM DAS HEXAFERRITAS

Diversos trabalhos científicos foram e vem sendo desenvolvidos visando as mais diversas aplicações das ferritas, dependendo dos elementos que “entram” na sua composição e da estequiometria utilizada, variadas são as aplicações desse material, muitas técnicas também podem ser utilizadas na sua síntese, como o método cerâmico tradicional e uma grande variedade de métodos químicos e todas influenciam nas suas propriedades e conseqüentemente aplicação.

Buscando determinar os melhores métodos de síntese e os melhores materiais dopantes, pesquisadores produzem esse material sob as mais variadas condições e fazem correlações entre elas, procuram dar sua contribuição científica para o aprimoramento das hexaferritas que são investigadas.

Segundo Taguchi (1997) pós-sintetizados a 1100°C da hexaferrita de estrôncio substituída com La^{3+} e Zn^{2+} ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$) obtidos pelo método hidrotérmico, melhoraram as propriedades magnéticas, diminuindo os parâmetros de rede A e C do cristal hexagonal com a quantidade dos íons dopantes La^{3+} e Zn^{2+} substituídos por íons Sr^{2+} e Fe^{3+} , a entrada dos íons La^{3+} e Zn^{2+} nas matrizes magnéticas para a substituição $x = 0,3$, refletiu numa diminuição de 10% na constante de anisotropia K_1 . No entanto mesmo com o aumento da temperatura de sinterização de 1200°C os grãos ainda apresentavam tamanhos pequenos, resultando num alto valor do campo coercitivo $H_c = 374 \text{ kA.m}^{-1}$ e um aumento de 4% na magnetização de saturação.

Pullar (2012) produziu as amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ pelo de reação de estado de estado sólido, com o intervalo de dopagens $x = 0,05 - 0,25$, submetidas a temperatura de sinterização de 1215°C, mostrando que a mostra com $x = 0,15$ apresentou um maior valor no campo coercitivo $H_c = 401 \text{ kA.m}^{-1}$. Já a amostra dopada com $x = 0,18$ apresentou um valor máximo na magnetização de saturação de $M_s = 73 \text{ kA.m}^{-1}$, enquanto que a amostra com a dopagem $x = 0,25$ apresentou uma diminuição na T_c para aproximadamente 430°C.

Segundo Rai (2013) os pós nanométricos e homogêneos das amostras da hexaferrita de $\text{Sr}_{0,9}\text{TR}_{0,1}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ dopadas com alumínio e co-dopadas com as terras raras (TR): Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm e Gd produzidas através do método da autocombustão, tratadas a 1100°C por 12 horas para a formação da fase pura, apresentaram uma taxa de crescimento das partículas com a substituição do Al^{3+} , sendo também que o tamanho das partículas aumentaram se comparadas a SrM pura a medida que a razão Sr^{2+}/TR aumentava, apresentando também um aumento adicional na coercividade intrínseca de 50 % em relação a hexaferrita de estrôncio dopada com Alumínio o qual apresentou um aumento de 73% no campo coercitivo comparada a SrM pura. As amostras dopadas com as terras raras apresentaram uma redução na T_c e uma diminuição na magnetização de saturação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a preparação das amostras os precursores iniciais utilizados foram carbonato de estrôncio (SrCO_3), óxido de ferro (Fe_2O_3) e o óxido de cobalto (Co_3O_4), conforme mostra a tabela 1, foram seguidas as seguintes etapas para a realização da síntese da hexaferrita de estrôncio, os precursores foram preparados substituindo um percentual de óxido de ferro por óxido de cobalto determinada pela seguinte fórmula obtida através do cálculo estequiométrico $\text{SrCO}_3 + (6-X/2) \text{Fe}_2\text{O}_3 + X/3 \text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19} + \text{CO}_2$, no qual x é um número inteiro que vai variar $0 \leq X \leq 2,0$.

REAGENTES	PUREZA	MARCA
SrCO_3	99,9%	Sigma – Aldrich
Fe_2O_3	99,9%	Sigma – Aldrich
Co_3O_4	99,9%	Sigma – Aldrich

Tabela 1: Precursores iniciais utilizados

Em seguida determinou-se a quantidade em gramas de cada precursor para cada dez gramas de hexaferrita de estrôncio, para a medida das massas dos precursores utilizou-se uma balança marca Toledo do Brasil Indústria de Balança Ltda, modelo Ohaus Analíticas série Adventurer.

Logo após as amostras foram submetidas a uma moagem em moinho de jarro modelo SL-34/2-RF do fabricante SOLAB Equipamentos para Laboratórios, para homogeneização. Dentro do jarro foram colocados as esferas de zircônia com uma massa total de 316 gramas, colocadas junto com os precursores e submersas com água destilada, e submetidas a uma rotação de 68 rpm por um período de 24 horas. Posteriormente as amostras foram secadas em um forno micro-ondas convencional, por 20 minutos em potência média com intervalos de 5 minutos para o resfriamento, tendo as amostras completamente secas passou-se para a etapa de calcinação que foi feita num forno elétrico do fabricante EDG Equipamentos e controles Ltda modelo f 3000 3P, O aquecimento da amostra ocorreu a uma taxa de 5 °C/min, partindo a

temperatura ambiente até o valor de 1200 °C pois segundo (OTSKI: MATSUZAWA, 1997), abaixo dessa temperatura as amostras mostram a formação de pequenas fases espúrias, onde permaneceu por 12 horas, a taxa de resfriamento também foi de 5 °C/min.

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Uma grande parcela do entendimento sobre arranjos atômicos e moleculares nos sólidos se deve às investigações da difração de raios X, que foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen e tiveram seu nome estabelecido por ser de natureza desconhecida na época (ALVES, 2012).

A difração ocorre quando uma onda encontra vários obstáculos regularmente separados que têm a capacidade de refletir a onda, além de apresentarem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. A difração também é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos.(CALLISTER 2102).

Segundo Alves (2012), “os raios X são radiações eletromagnéticas de alta energia e de comprimento de onda da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos, ou seja, 1 Å (10^{-10} m)”. Supondo que um feixe de raios-X, paralelo, e coerente, com comprimento de onda λ incida sobre dois planos atômicos e paralelos $A-A'$ e $B-B'$, que estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} segundo um ângulo θ demonstrado na figura 13, que dois raios nesse feixe, identificados como 1 e 2, são refletidos pelos átomos denominados P e Q (CALLISTER 2012).

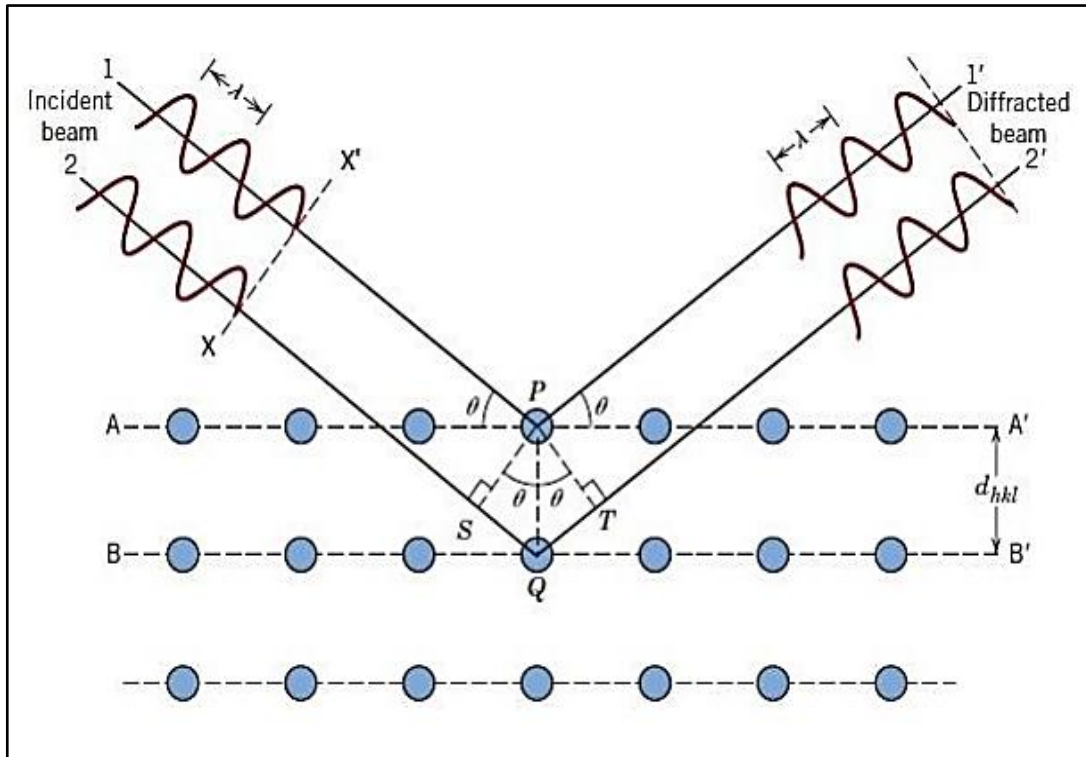


Figura 13: Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B')

Fonte: Adaptado CALLISTER; RETHWISCH, (2012, p.65).

A principal aplicação da difração de raios X é a caracterização estrutura cristalina (CALLISTER 2012), para tal, utiliza-se os índices de Miller para a representação dos planos cristalográficos, esta representação torna-se interessante, pois se utiliza três índices (hkl), ao invés de equações geométricas o que aumentaria significativamente a complexidade de análise espectral das difrações.

A soma dos segmentos [SQ] e [QT] deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda, a partir disso temos a lei de Bragg que é dada de maneira simplificada pela equação 1 abaixo:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

Sendo θ o ângulo incidente, d o espaçamento interplanar λ e o comprimento de onda.

Utilizando-se essa representação e aplicando a Lei de Bragg, podem-se determinar as distancias interplanares de um determinado composto, visto que nessas posições haverá uma interferência construtiva das ondas refletidas o calculo

dos parâmetros de rede é determinado usando as equações da Tabela 2, no caso da hexaferrita de estrôncio se utilizou a equação para um sistema hexagonal.

Analisando um padrão qualquer de difração percebe-se que os picos resultantes de diferentes planos cristalográficos apresentam diferentes valores de intensidade, caso o padrão de difração fosse resultado somente da lei de Bragg, seria esperado que todos os picos apresentassem a mesma intensidade, já que nessas situações há uma interferência construtiva das ondas eletromagnéticas, entretanto observa-se que na prática não é exatamente isso que ocorre, o que sugere que outras variáveis interferem na intensidade dos picos gerados. (BLEICHER, 2000).

A primeira variável que tem influência sobre a intensidade dos picos gerados na curva de difratometria é o fator de espalhamento de um átomo, que pode ser definido como sendo a relação entre a amplitude espalhada por um átomo e a amplitude espalhada por um elétron, outra variável que também tem forte influência é o fator relacionado à estrutura do cristal, definido como sendo a relação entre a amplitude da onda espalhada por todos os átomos da cela unitário e a amplitude espalhada por um único elétron, além do fator relacionado a temperatura já que a temperatura afeta o fenômeno de difração pois expande a cela unitária e gera efeitos como deslocamento dos picos e redução de sua intensidade. (BLEICHER, 2000).

Cúbico:	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal:	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal:	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Romboédrico:	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\text{sen}^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\text{cos}^2\alpha - \text{cos}^3\alpha)}{a^2(1 - 3\text{cos}^2\alpha + 2\text{cos}^3\alpha)}$
Ortorrômbico:	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico:	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\text{sen}^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \text{sen}^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \text{cos}\beta}{ac} \right)$
Triclínico:	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$

Tabela 2: Equações para o cálculo da distância interplanar d_{hkl} , com base nos parâmetros da cela unitária e dos índices de Miller do plano cristalográfico.

Fonte: Adaptado de Padilha (2000).

3.3 HISTERESE MAGNÉTICA

Os materiais ferromagnéticos exibem uma complexa relação entre a magnetização \vec{B} e a intensidade de um campo externo aplicado \vec{H} como é demonstrado na figura 14, além de depender do valor de \vec{H} , o valor de \vec{B} depende também da maneira pela qual esse valor foi atingido.

À medida que o material é submetido a um campo aplicado com intensidade cada vez maior, a densidade do fluxo \vec{B} , aumenta até o material atingir a saturação, que é onde todos seus dipolos ficam alinhados. Quando o campo aplicado \vec{H} é nulo no ponto c, a densidade do fluxo \vec{B} não é, tendo seu valor igual a B_r , Quando o valor de \vec{H} vai diminuindo gradualmente, Essa relação entre \vec{B} e \vec{H} conhecida nos materiais ferromagnéticos como histerese magnética.

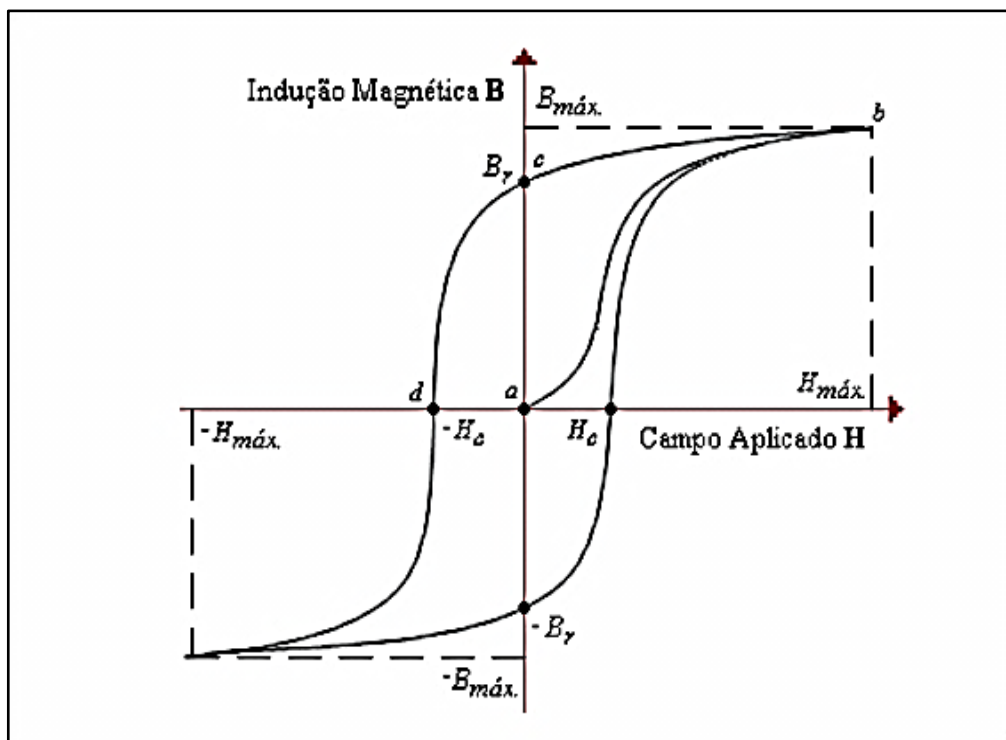


Figura 14: Curva de histerese de um material ferromagnético.

Fonte: Adaptado de Craik D.J(1995)

Utilizando o ciclo de histerese, podemos analisar propriedades importantes do material que está sendo analisado, como a magnetização remanescente B_r que é a densidade residual do fluxo obtida para o campo nulo.

A intensidade do campo magnético necessária para reduzir a magnetização do material a zero depois dele ter atingido sua saturação e conhecida como coercividade H_c . Basicamente, o ciclo de histerese demonstra o quanto um material se magnetiza sob a influência de um campo externo aplicado e o quanto de magnetização permanece nele na ausência desse campo externo. Nas ligas de cobalto, é preciso campos muito intensos para atingir a saturação da magnetização, entretanto, retém muita magnetização quando o campo é removido.

Através da quantidade de fluxo magnético remanescente podemos definir dois grandes grupos de materiais magnéticos: os materiais magnéticos duros, que apresenta grande coercividade magnética e materiais magnéticos moles que apresenta baixa coercividade magnética como é demonstrado na figura 15.

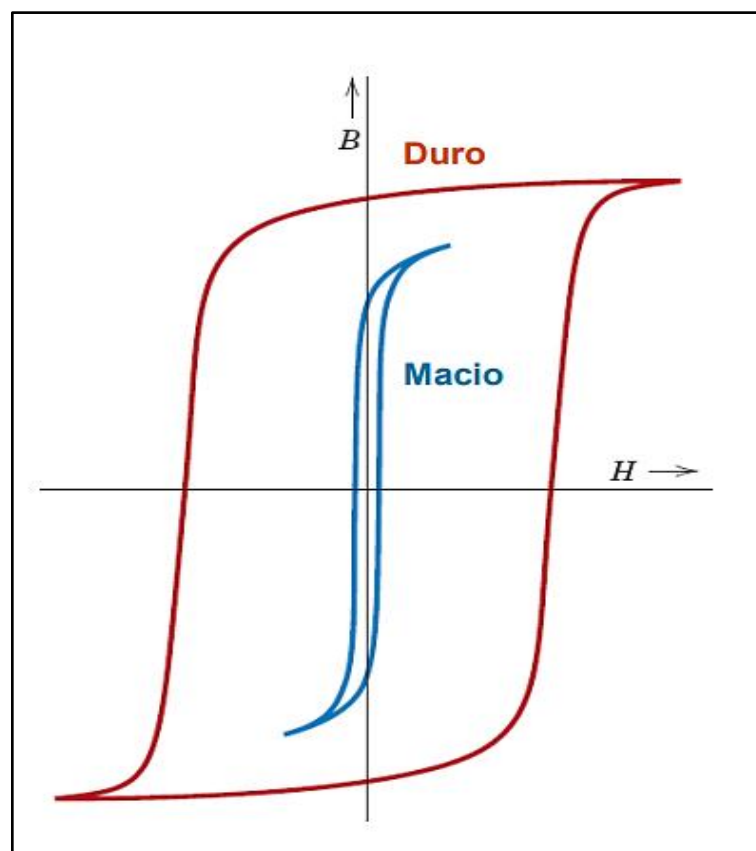


Figura 15: Curva de histerese para materiais duros (vermelha) macios (azul).

Fonte: Adaptado site acesita materiais magnéticos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO PURA

Como demonstrado na figura 16, os difratogramas, são para a análise da hexaferrita de estrôncio pura ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) calcinadas a 1000°C , 1100°C e 1200°C em atmosfera livre.

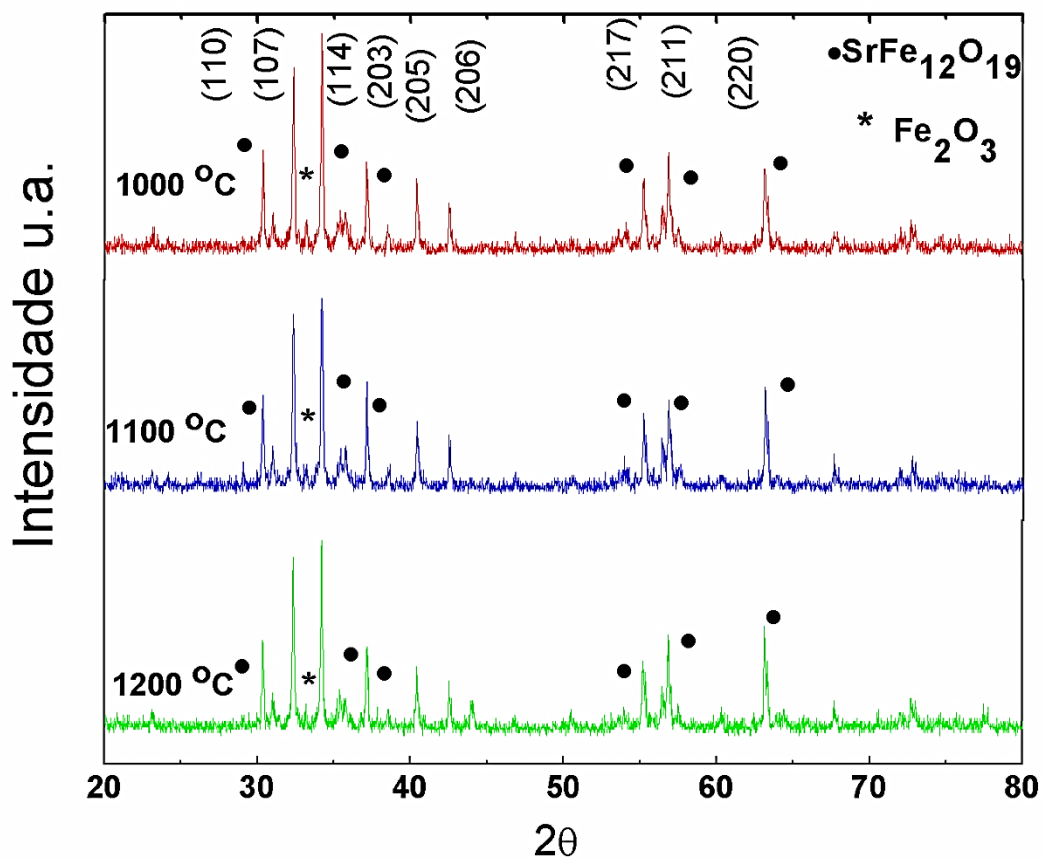


Figura 16: Difratograma do $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ calcinada a 1000°C , 1100°C e 1200°C .

Fonte: Autoria própria

Analisando os difratogramas os mesmos mostram a formação do composto da hexaferrita de estrôncio, grupo espacial $P63/mmc$, pois eles estão em concordância com a ficha cristalográfica 331340 na base de dados do ICDD. Com

base na figura 16 notamos que além da formação principal também há a presença de uma fase espúria de hematita, (Fe_2O_3) na posição $2\theta = 33,17^\circ$, que corresponde a ficha cristalográfica nº 330664 do ICCD.

A presença de Fe_2O_3 , mesmo em pequena quantidade é explicado pelo fato de que a estrutura cristalina hexagonal ser mais estável para uma relação molar Fe/Sr = 10, e que a presença de íons de estrôncio é de maior importância do que a presença de íons de ferro na formação da hexaferrita, portanto, para uma proporção molar Fe/Sr superior a dez, a falta de íons de Sr^{+2} implica na formação da hematita (Alamolhoda et al, 2006, p. 78).

O comportamento do parâmetro de rede em função da temperatura de calcinação é bastante importante, pois é através da análise dele que podemos estudar o quanto há de interferência no volume da célula unitária.

Para a referida análise aplicamos os índices de Miller para o sistema cristalino hexagonal nos picos significativos do difratograma.

Considerando-se $h=1$, $k = 1$ e $l = 0$ têm-se:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{1^2 + 1 \cdot 1 + 1^2}{a^2} \right) + \frac{0^2}{c^2} \rightarrow \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{3}{a^2} \right)$$

Isolando-se a variável a :

$$a = 2 \cdot d_{hkl} [\text{Å}] \quad (2)$$

Considerando-se $h=2$, $k = 0$ e $l = 3$ têm-se:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{2^2 + 2 \cdot 0 + 0^2}{a^2} \right) + \frac{3^2}{c^2} \rightarrow \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{16}{3a} \left(\frac{9}{c^2} \right)$$

Isolando-se a variável c:

$$c = \frac{a \cdot d \cdot 5,196}{\sqrt{3a^2 - 16d^2}} [\text{Å}] \quad (3)$$

O cálculo do volume da cela unitária hexagonal é dado pela expressão 4 conforme mostra a tabela 3.

Sistema Cristalino	Características das Celas Unitárias	Volume
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a^3
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a^2 \cdot c$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \cdot b \cdot c$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$	$\frac{(a^2 \cdot c \cdot \sqrt{3})}{2} = 0.866 \cdot a^2 \cdot c$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	$a \cdot b \cdot c \cdot \text{sen}\beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a \cdot b \cdot c \left(\frac{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$

Tabela 3: Equações para o cálculo do volume da cela unitária com base nos parâmetros da cela unitária.

Fonte : Adaptado LQES INDEX.

Para sistema hexagonal temos:

$$\frac{a^2 \cdot c \cdot \sqrt{3}}{2} = 0,866 \cdot a^2 \cdot c = Vc \text{ [m}^3\text{]} \quad (4)$$

É possível calcular a densidade teórica de um material através do volume da célula unitária obtido pela difração de raios X e da massa da célula unitária. Esse

cálculo pode ser observado na Equação 5, onde n_A é a massa da célula unitária e V_c o volume da célula unitária.

$$\rho = \frac{\eta A}{V_c N_A \cdot 10^6} \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (5)$$

Seguindo as formulas, os resultados obtidos são demonstrados na tabela 4:

Parâmetros de rede – volume – densidade da cela unitária SrFe ₁₂ O ₁₉									
Amostra	Distância Interplanar (hkl)	Índices de Miller			Parâmetros de rede [Å]			Volume 10 ⁻²⁴ cm ³	Densidade g/cm ³
		H	K	L	a	b	c		
SrFe ₁₂ O ₁₉	D _(hkl) [Å]	H	K	L	a	b	c	698,5244	5,1054
Calcinada	2,94434	1	1	0	5,8886	5,8886	23,2616		
1000 °C	2,42357	2	0	3					
SrFe ₁₂ O ₁₉	D _(hkl) [Å]	H	K	L	a	b	c	698,7128	5,1042
Calcinada	2,94443	1	1	0	5,8888	5,8888	23,2694		
1100 °C	2,42303	2	0	3					
SrFe ₁₂ O ₁₉	D _(hkl) [Å]	H	K	L	a	b	c	698,7918	5,1020
Calcinada	2,94437	1	1	0	5,8887	5,8887	23,2694		
1200 °C	2,42236	2	0	3					

Tabela 4: Resultados obtidos de parâmetros de rede volume e densidade da cela unitária da hexaferrita de estrôncio calcinada a 1000°C 1100°C e 1200°C;

Fonte: Autoria própria

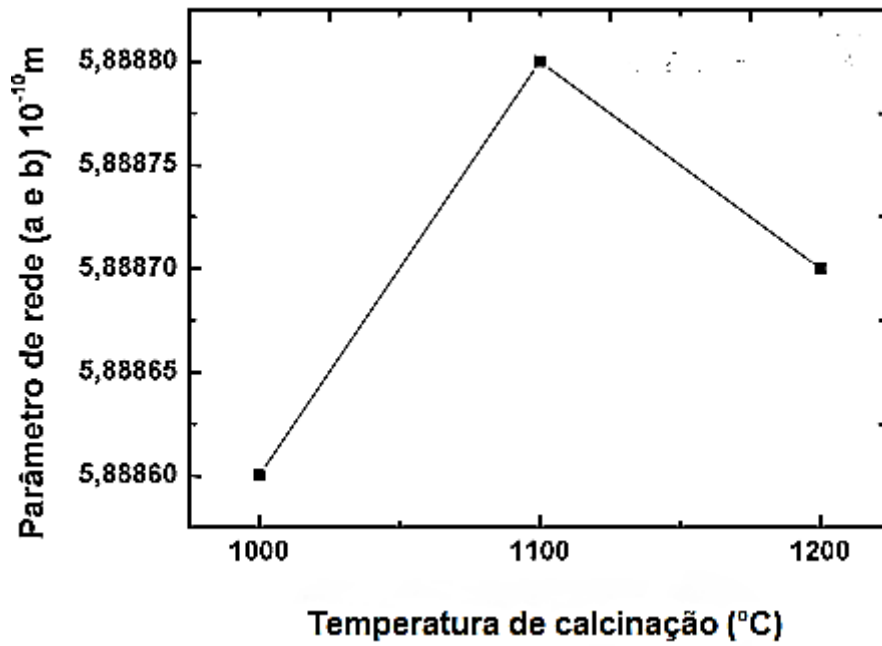


Figura 17: Gráfico da variação dos parâmetros de rede (a, b) em função da temperatura de calcinação.

Fonte: Autoria própria.

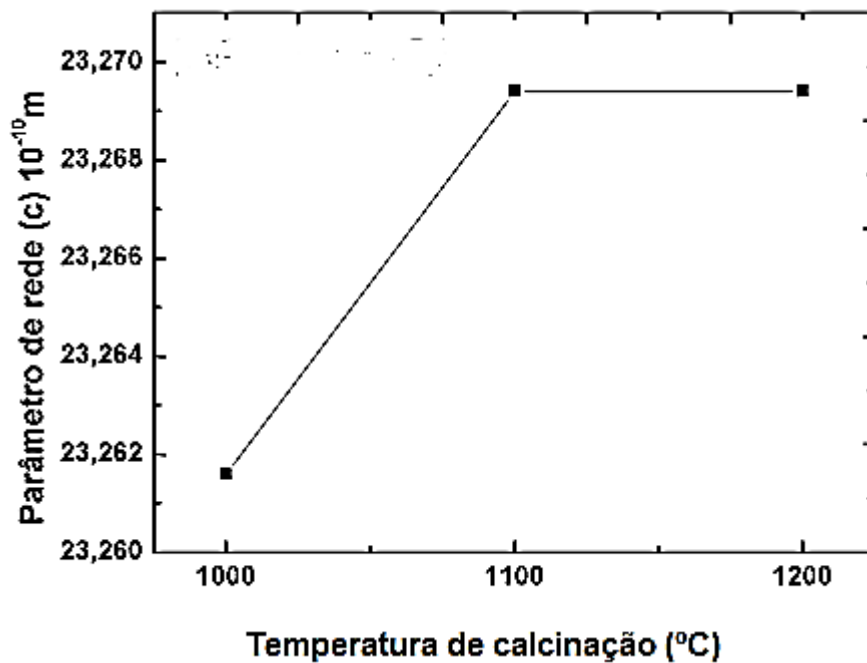


Figura 18: Gráfico da variação dos parâmetros de rede (c) em função da temperatura de calcinação.

Fonte: Autoria própria.

Investigando os valores obtidos dos parâmetros de rede para as diferentes temperaturas de calcinação, concluiu-se que houve um aumento dos parâmetros (a e b), quanto à temperatura se elevou de 1000°C para 1100°C, e uma redução quase

nula quando a temperatura foi para 1200°C, por outro lado se observou um aumento muito pequeno no parâmetro (c), o que sugere que a cela unitária tende a aumentar de tamanho conforme a temperatura vai se elevando, porém esse aumento é de um valor insignificante em termos práticos.

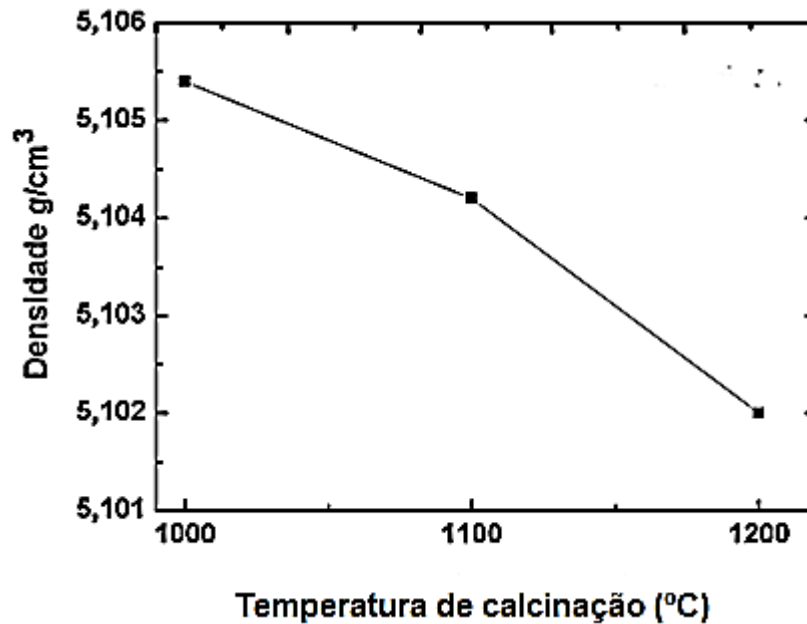


Figura 19: Gráfico da variação de densidade da cela unitária função da temperatura de calcinação.

Fonte: Autoria própria

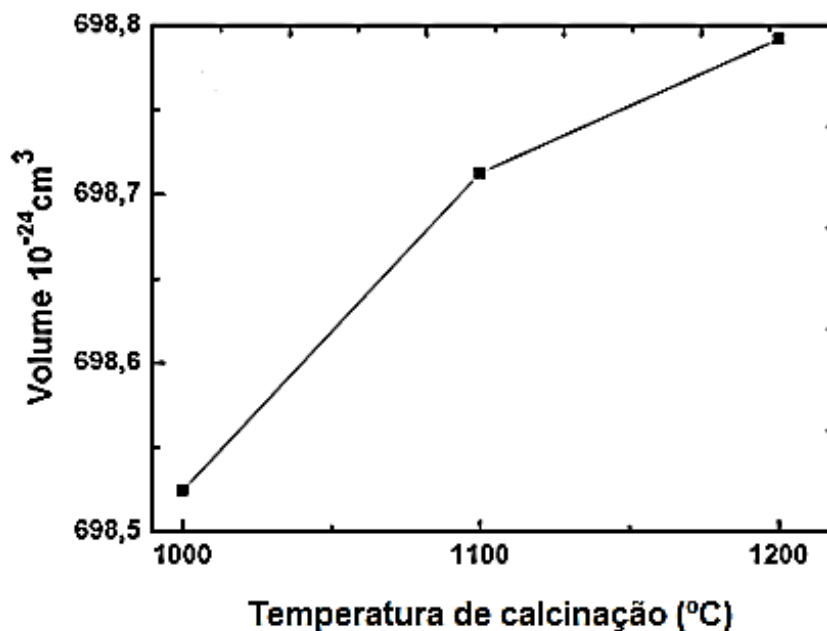


Figura 20: Gráfico da variação do volume da cela unitária função da temperatura de calcinação.

Fonte: Autoria própria

As variações dos parâmetros de rede tem influência diretamente no volume e densidade da cela unitária, essa influência pode ser sugerida com base nas Figuras 19 e 20, que representam variações desses parâmetros em função da temperatura de calcinação, os valores obtidos em termos práticos são praticamente iguais, portanto em termos práticos no houve mudanças com a variação de temperatura.

A análise de histerese magnética foi realizada para as três amostras com diferentes temperaturas de calcinação é possível observar que apesar de mudanças no volume e densidade do material, não ocorreram mudanças muito significativas no ciclo de histerese como é demonstrado nas figuras 21, 22 e 23.

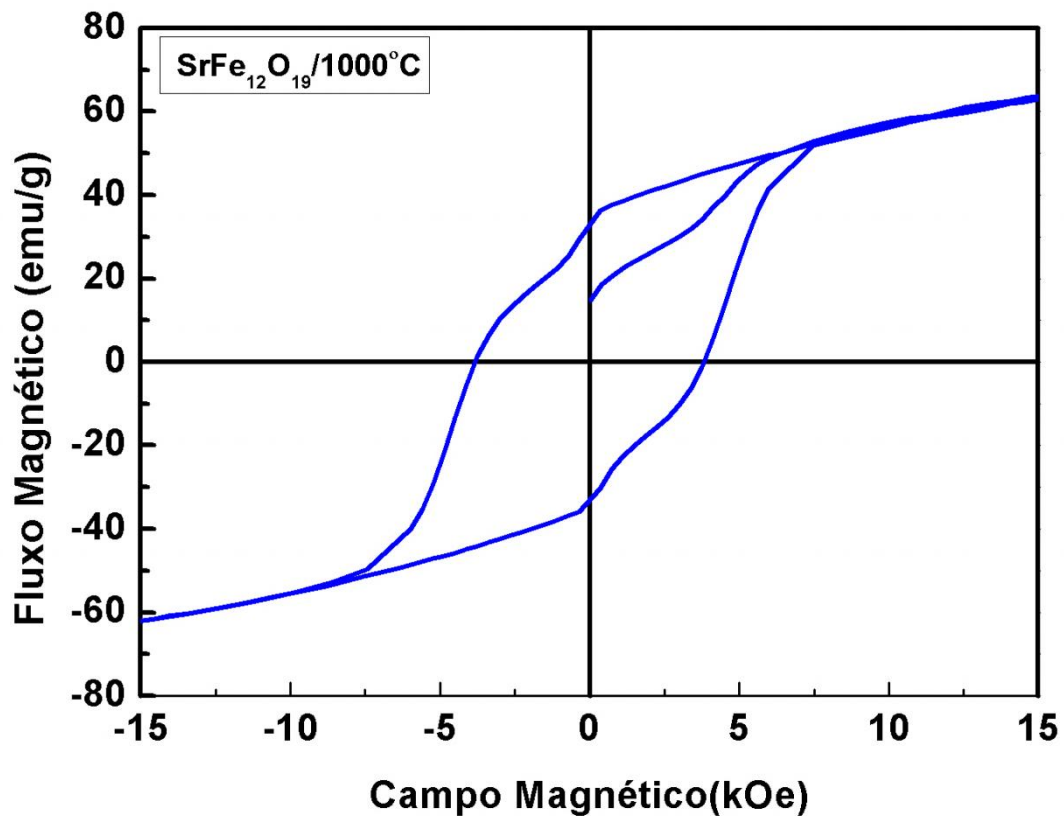


Figura 21: Curva de histerese para hexaferrita pura calcinada a 1000°C .

Fonte: Autoria própria

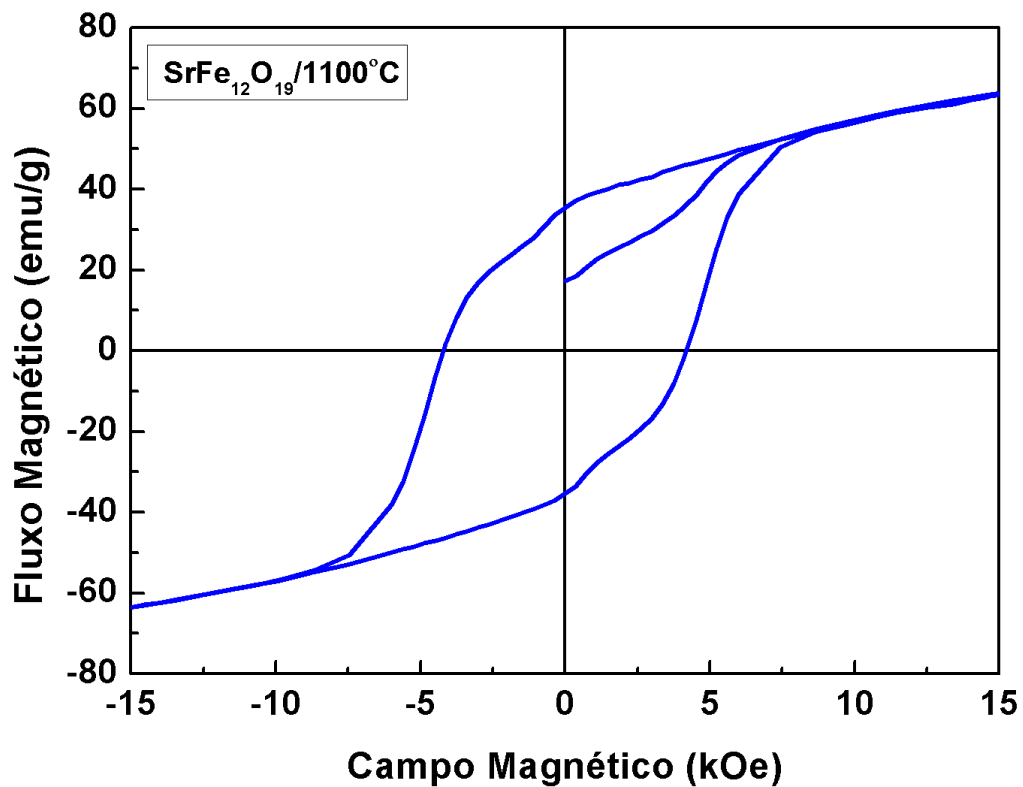


Figura 22: Curva de histerese para hexaferrita pura calcinada a 1100°C.

Fonte: Autoria própria

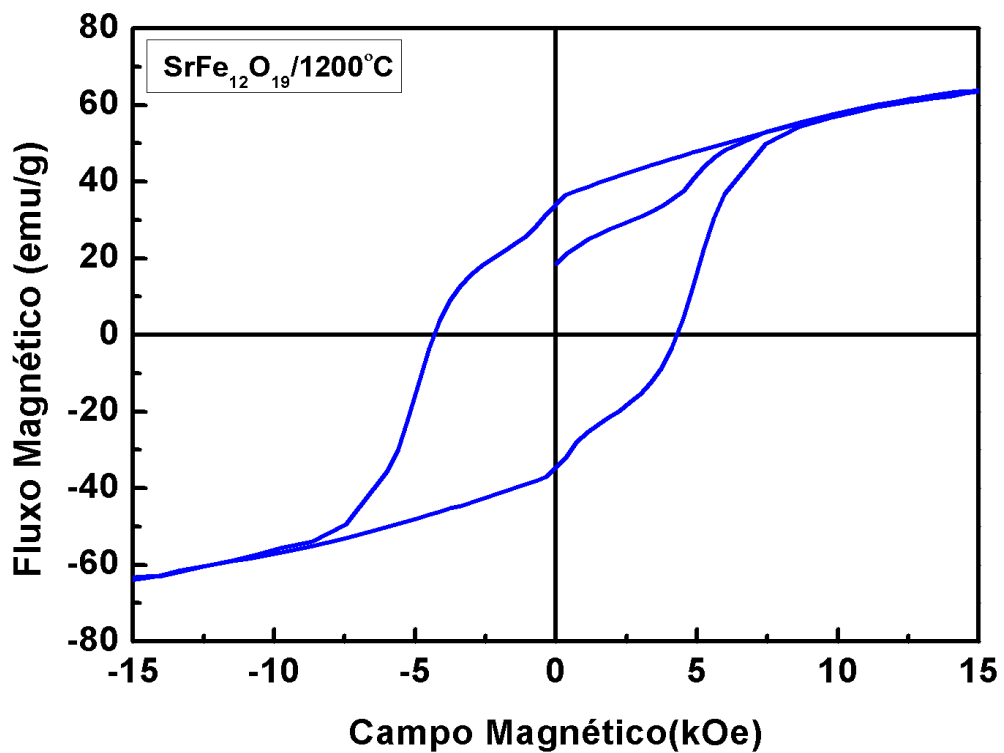


Figura 23: Curva de histerese para hexaferrita pura calcinada a 1200°C.

Fonte: Autoria própria

Analisando as Figura 24, 25 e 26 que dizem a respeito dos parâmetros magnéticos das amostras notamos que a magnetização de saturação aparentemente não sofreu alteração para as diferentes temperaturas de calcinação, o fluxo magnético remanescente atingiu o valor máximo de 35 [emu/g] a uma temperatura de calcinação de 1100°C e o campo magnético coercitivo apresentou uma característica crescente de valores atingindo o valor máximo de 4,3 [kOe] a uma temperatura de calcinação de 1200°C.

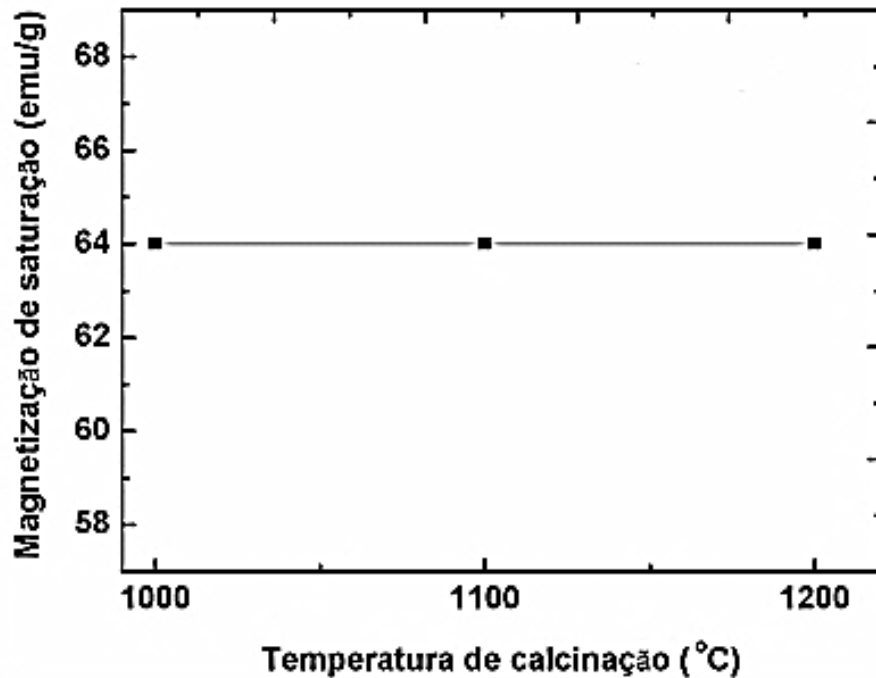


Figura 24: Magnetização de saturação para amostras calcinadas a 1000, 1100, 1200°C.

Fonte: Autoria própria.

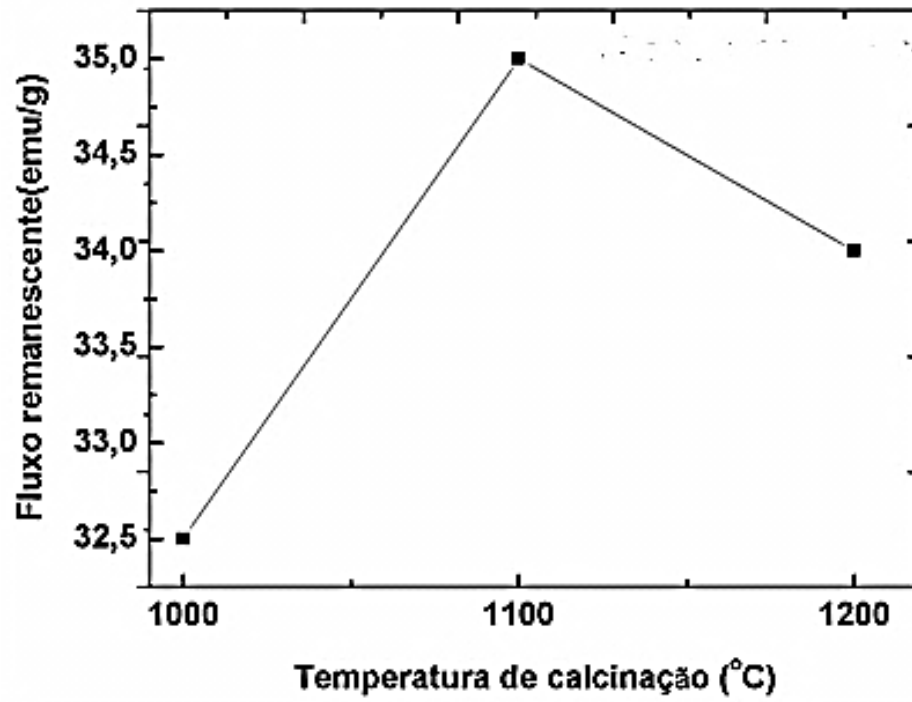


Figura 25: Fluxo remanescente para amostras calcinadas a 1000, 1100, 1200°C.

Fonte: Autoria própria

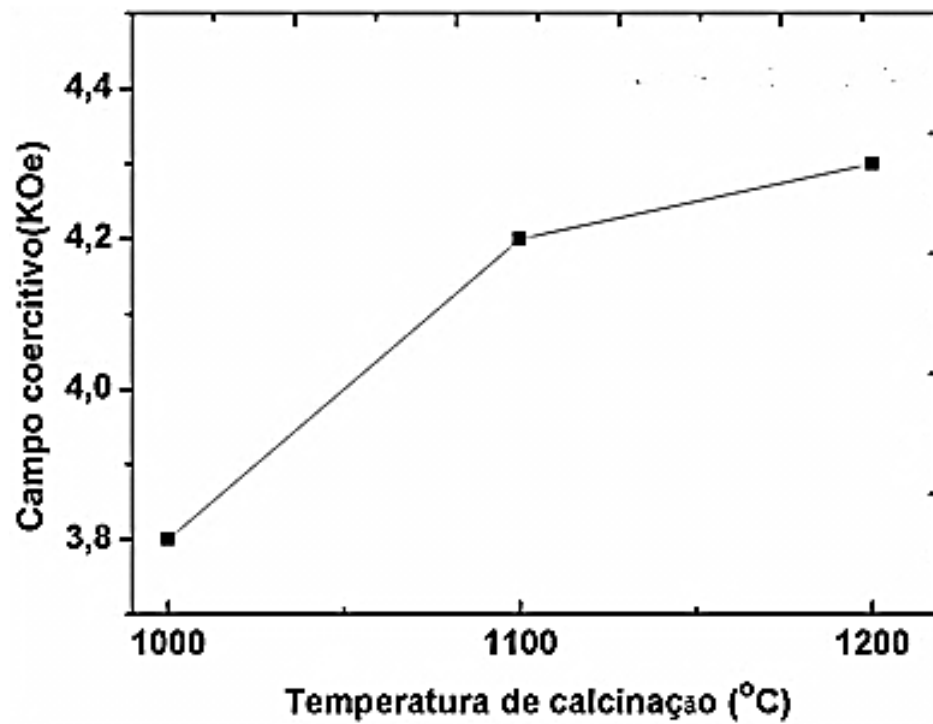


Figura 26: Campo coercitivo para amostras calcinadas a 1000, 1100, 1200°C.

Fonte: Autoria própria.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO DOPADA

Nessa seção serão mostrados os resultados obtidos através das análises dos ensaios realizados para as amostras da hexaferrita de estrôncio dopada com óxido de cobalto em diferentes concentrações. Na figura 27 é mostrado o difratograma da hexaferrita de estrôncio dopada ($x=0,1$, $x=0,3$, $x=0,5$, $x=2,0$), com $x=0,1$ podemos observar que nele a estrutura principal esta associada a hexaferrita de estrôncio com ficha cristalográfica de número 331340 do ICCD. Podemos observar que com a concentração de óxido de cobalto de $x=0,3$ e $x=0,5$ obtemos características muito semelhantes sem a possível formação de fase espúria.

Com o intuito de modificarmos consideravelmente as propriedades das hexaferrita, foi utilizado na dopagem um valor relativamente alto de óxido de cobalto ($x=2,0$) que durante a pesquisa não foi encontrado na literatura, o difratograma do material onde também foi encontrado na estrutura principal a hexaferrita de estrôncio e também um fase espúria de hematita (Fe_2O_3) de ficha cristalográfica 036314 do ICCD, na posição $2\theta = 32,6803^\circ$.

A análise do efeito dos parâmetros de rede e da densidade da cela unitária em função da concentração de óxido de cobalto foi feita utilizando o procedimento matemático descrito na seção anterior deste trabalho.

Os parâmetros de rede (a e b) ficaram com valores maiores quando a concentração de óxido de cobalto foi de $x=0,3$ e $x=2,0$ (sendo que nessa concentração o aumento foi considerável em relação às outras amostras), e os valores ficam menores quando a concentração foi de $x=0,1$ e $x=0,5$.

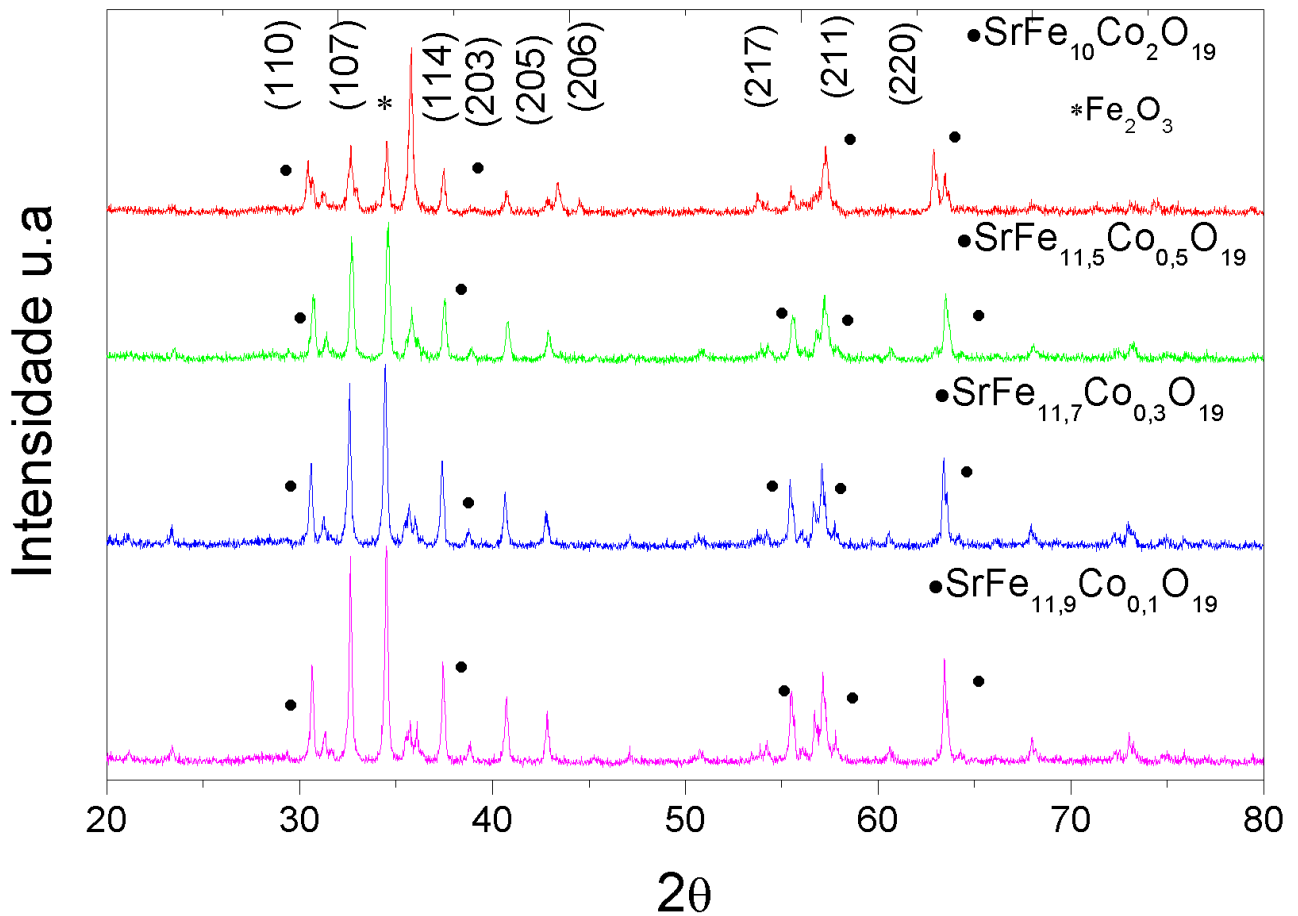


Figura 27: Difratoogramas para as diferentes concentrações de Cobalto na hexaferrita de estrôncio Calcinação a 1200 °C.

Fonte: Autoria própria.

Por sua vez o parâmetro de rede (c) teve um aumento quase nulo da concentração de $x=0,1$ para a de $x=0,3$, para a concentração de $x=0,5$ houve uma pequena diminuição no tamanho e para a concentração de $x=2,0$ tivemos uma diminuição considerável, os dados podem ser visto em detalhes na tabela 5, onde também é destacada a comparação com amostra pura calcinada a 1200 °C.

Parâmetros de rede – volume – densidade da cela unitária SrFe_{12-x}Co_xO₁₉							
Amostra	Distância Interplanar (hkl)	Índices de Miller			Parâmetros de rede [Å]	Volume 10 ⁻²⁴ cm ³	Densidade g/cm ³
		H	K	L			
SrFe _{11,9} Co _{0,1} O ₁₉ Calcinada 1200 C	D _(hkl) [Å]	H	K	L	a	b	c
	2,91777	1	1	0			
	2,40318	2	0	3	5,8355	5,8355	23,3290
							687,9804
							5,1193
SrFe _{11,7} Co _{0,3} O ₁₉ Calcinada 1200 C	D _(hkl) [Å]	H	K	L	a	b	c
	2,9215	1	1	0			
	2,4059	2	0	3	5,8433	5,8433	23,3232
							689,5691
							5,1101
SrFe _{11,5} Co _{0,5} O ₁₉ Calcinada 1200 C	D _(hkl) [Å]	H	K	L	a	b	c
	2,91123	1	1	0			
	2,39685	2	0	3	5,8224	5,8224	23,1813
							680,5647
							5,1254
SrFe ₁₀ Co _{2,0} O ₁₉ Calcinada 1200 C	D _(hkl) [Å]	H	K	L	a	b	c
	2,93978	1	1	0			
	2,40281	2	0	3	5,8795	5,8795	21,8065
							652,8215
							5,1308
SrFe ₁₂ O ₁₉ Calcinada 1200 °C	D _(hkl) [Å]	H	K	L	a	b	c
	2,94437	1	1	0			
	2,42236	2	0	3	5,8887	5,8887	23,2694
							698,7918
							5,1020

Tabela 5: Resultados obtidos de parâmetros de rede volume e densidade da cela unitária da hexaferrita de estrôncio com óxido de cobalto x=0,1, x=0,3, x=0,5 e x=2,0; e da amostra pura calcinada a 1200 °C para efeito de comparação.

Fonte: Autoria própria.

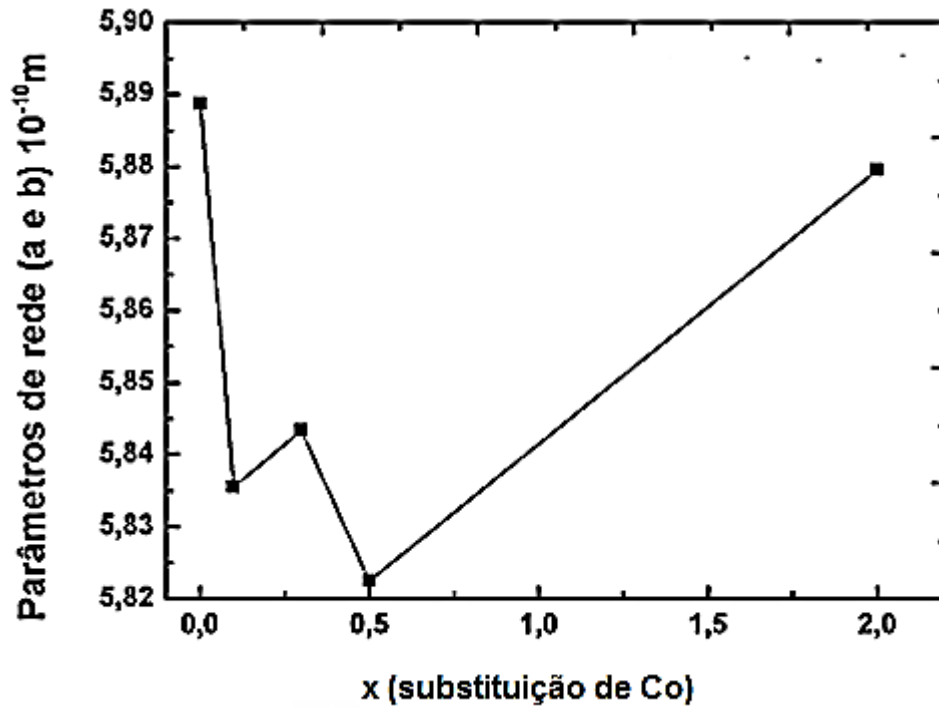


Figura 28: Variação dos parâmetros (a e b) da cela unitária da hexaferrita de estrôncio em função da variação de concentração de óxido de cobalto.

Fonte: Autoria própria

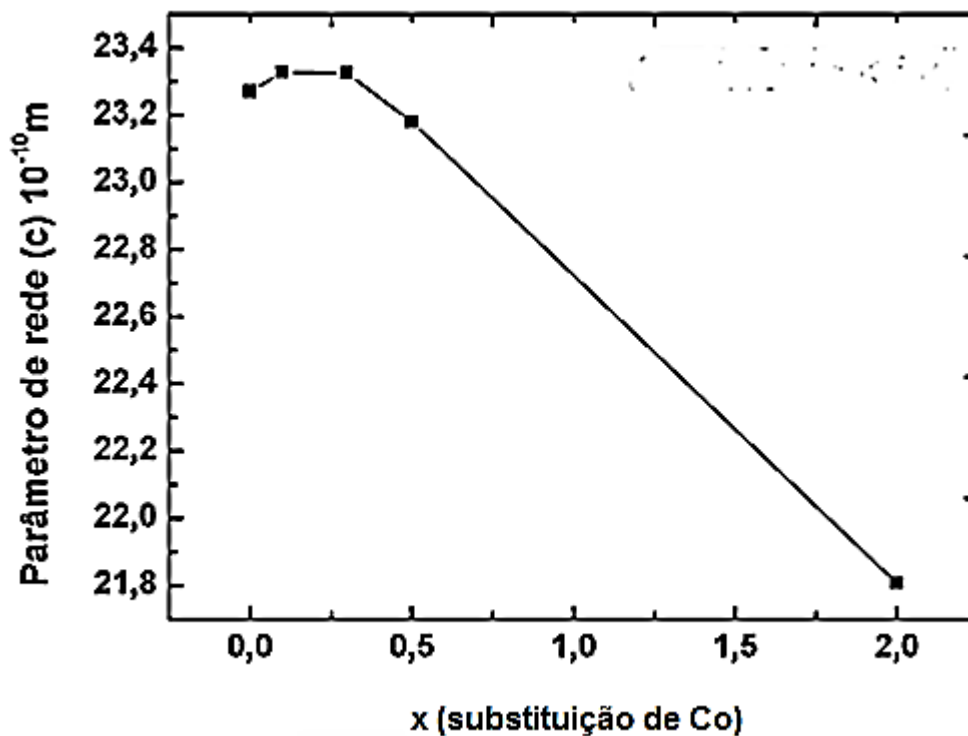


Figura 29: Variação dos parâmetros (c) da cela unitária da hexaferrita de estrôncio em função da variação de concentração de óxido de cobalto.

Fonte: Autoria própria

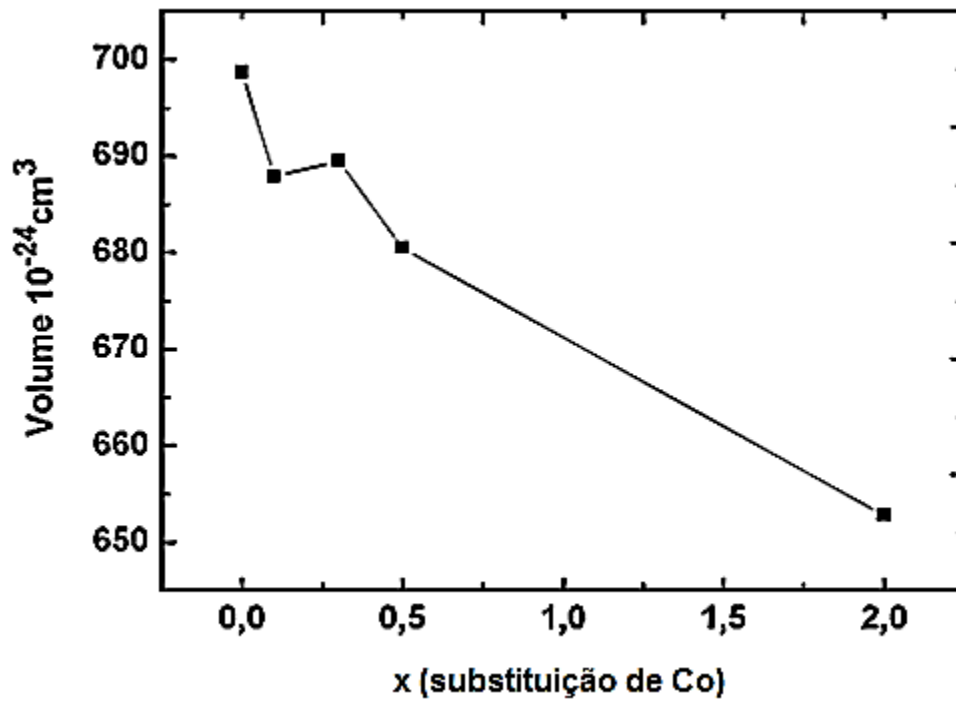


Figura 30: Variação do volume da célula unitária da hexaferrita de estrôncio em função da variação de concentração de óxido de cobalto.

Fonte: Autoria própria

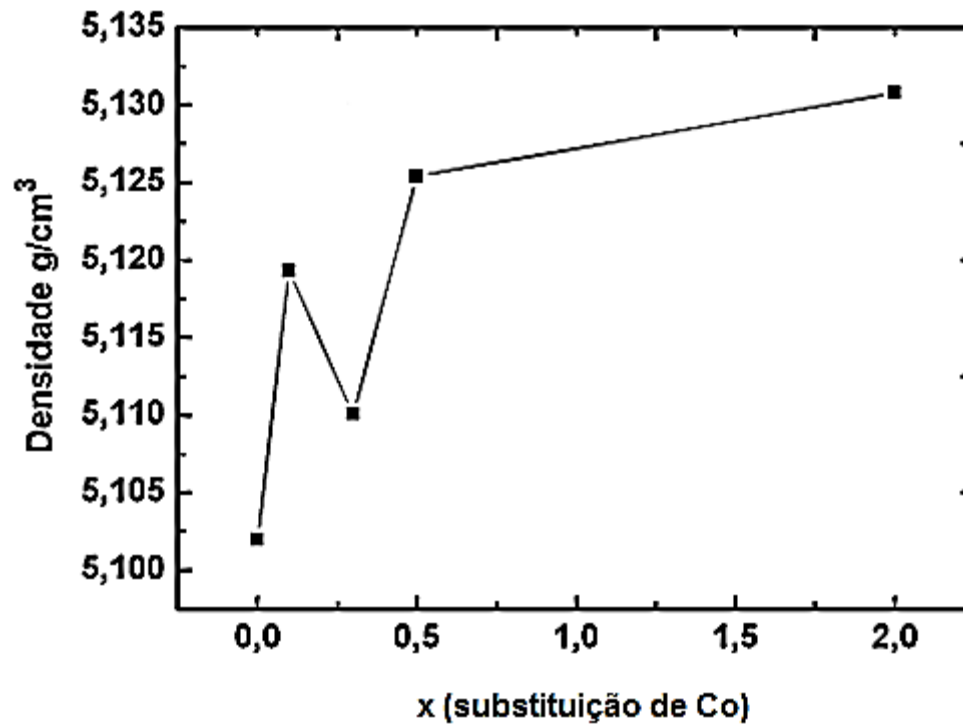


Figura 31: Variação da densidade da célula unitária da hexaferrita de estrôncio em função da variação de concentração de óxido de cobalto.

Fonte: Autoria própria

Os gráficos da Figura 30 e 31 demonstram a dependência entre os parâmetros de rede com o volume e densidade da cela unitária, é possível observar que existe uma tendência à diminuição no volume da cela unitária à medida que a concentração de cobalto aumenta e conseqüentemente ocorre o aumento da densidade. Esse fato deixa evidente a substituição do cátion de ferro pelo cátion de cobalto, pois a densidade do cobalto é maior que a densidade do ferro.

A análise de histerese magnética foi realizada para amostras de hexaferrita de estrôncio para as mesmas concentrações de óxido de cobalto $x=0,1$, $x=0,3$, $x=0,5$ e $x=2,0$. Nos gráficos da Figura 32, 33, 34 e 35, é possível observar que o laço de histerese vai diminuindo gradualmente conforme a quantidade de cobalto vai aumentando, mesmo para as concentrações mais baixas, a magnetização de saturação também decresce, no entanto somente quando a substituição é feita com $x=0,5$ e vai ficando mais evidente a diminuição do campo coercitivo.

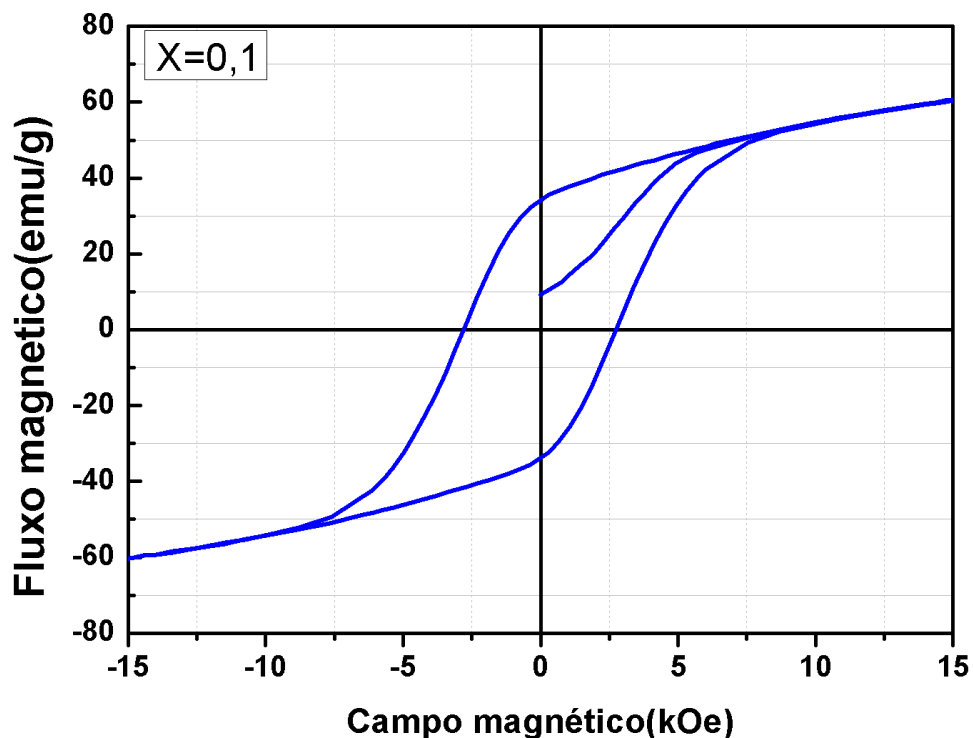


Figura 32: Curvas de magnetização como função do campo aplicado para as amostras substituídas por Cobalto $x=0,1$.

Fonte: Autoria Própria

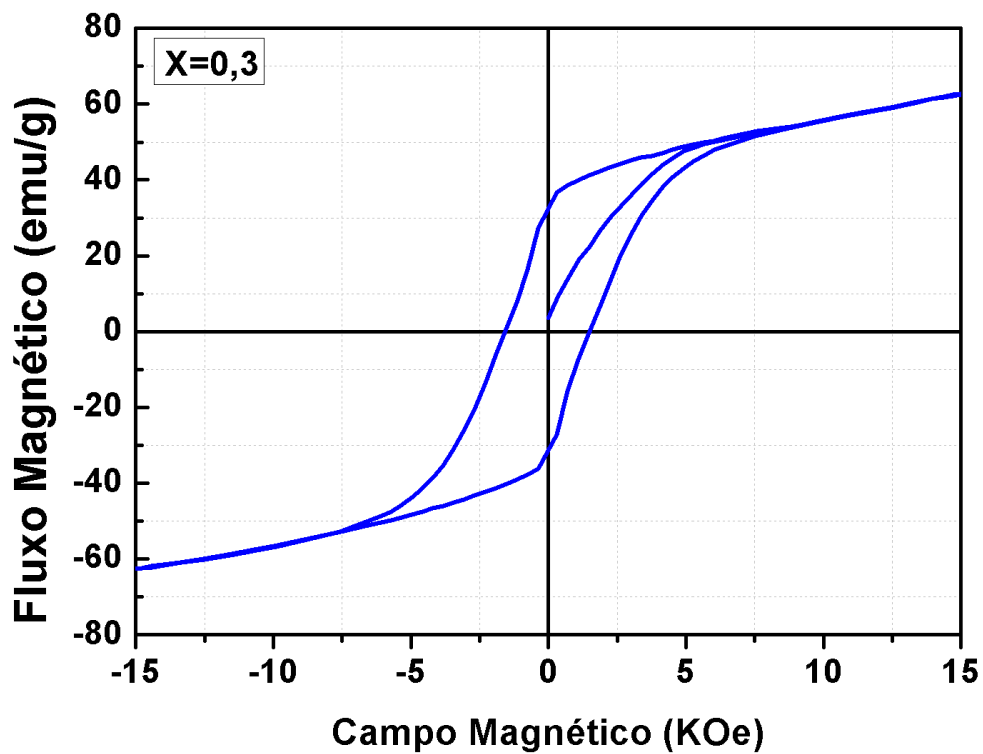


Figura 33: Curvas de magnetização como função do campo aplicado para as amostra substituídas por Cobalto $x=0,3$.

Fonte: Autoria Própria

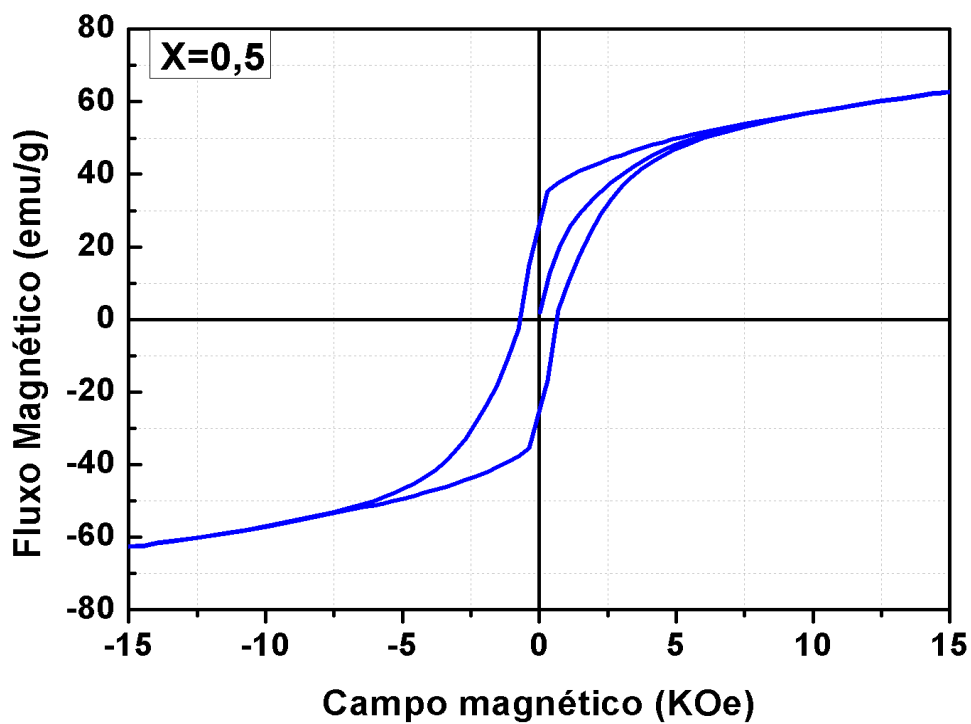


Figura 34: Curvas de magnetização como função do campo aplicado para as amostra substituídas por Cobalto $x=0,5$.

Fonte: Autoria Própria

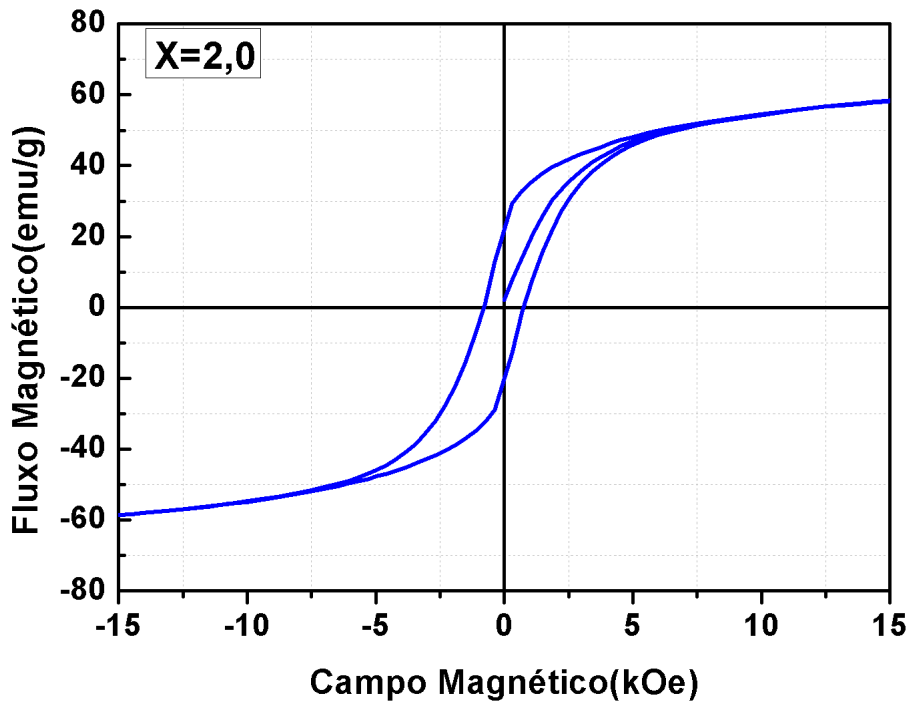


Figura 35: Curvas de magnetização como função do campo aplicado para as amostras substituídas por Cobalto $x=2$.

Fonte: Autoria Própria

Analisando o laço de histerese das amostras podemos observar que o campo coercitivo está diminuindo gradualmente conforme a quantidade de Cobalto vai aumentando, isso está associado a diminuição do campo anisotrópico H_A referente a contribuição positiva relativamente fraca dos sítios $4f_1$ e $4f_2$. Nesses sítios há uma maior ocupação de íons de Fe^{3+} , que vem acompanhada da diminuição dos íons Fe^{3+} nos sítios $12k$ que fornecem uma contribuição negativa. Portanto, essa competição entre contribuição positiva e contribuição negativa para o campo anisotrópico nesses sítios gera uma diminuição no campo anisotrópico, assim consequentemente uma diminuição no campo coercitivo (Xu, 1990).

O mesmo vai acontecendo com a magnetização de saturação do material, ou seja, o material está perdendo as propriedades que fazem dele um material magnético duro e está se tornando um material magnético mole, em linhas gerais ele ficou mais suscetível a um campo magnético externo (alta permeabilidade) como já era esperado visto a literatura pesquisada (Solovoya, 2013).

As amostras dopadas com $x=0,1$, $x=0,3$ e $x=0,5$ apresentaram uma característica muito utilizada em dispositivos de gravação magnética, pois apresentaram um ciclo de histerese intermediário com valores suficientemente médios de M_r e H_c , porém menores que os encontrados nas amostras puras (SILVA WADSON, 2015).

5 CONCLUSÕES

Para as amostras puras ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), calcinada a 1000°C , 1100°C e 1200°C , se chegou as seguintes conclusões, o método de reação de estado sólido se mostrou eficaz, pois em todas as amostras se formou na estrutura principal a hexaferrita de estrôncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), com o aumento da temperatura a fase espúria de hematita (Fe_2O_3), tende a ir diminuindo o aumento da temperatura de calcinação causa variações mínimas nos parâmetros de rede do material, porém ocorre o aumento do volume e conseqüentemente a diminuição da densidade. O campo coercitivo tende a aumentar bem lentamente com o aumento da temperatura.

Para as amostras dopadas ($\text{SrFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$), onde $x=0,1$, $x=0,3$, $x=0,5$, $x=2,0$, se chegou as seguintes conclusões de que Íons de cobalto substituem com sucesso os íons de ferro na estrutura magnetoplumbita da hexaferrita de estrôncio, já que não se forma fase espúria de cobalto ou óxido de cobalto. Para as concentrações de cobalto $x=0,5$ e $x=2,0$, se formou a fase espúria de hematita (Fe_2O_3). Houve variações interessantes nos parâmetros de rede, pois para $x=0,3$ houve um aumento de volume e diminuição da densidade, já para as outras concentrações o resultado foi esperado com o aumento da densidade do material, pois a densidade do Cobalto é maior que a do ferro. A coercividade magnética foi gradualmente sendo bastante reduzida para as concentrações de óxido de cobalto, ou seja, o material foi perdendo as características de material magnético duro e se tornando um material magnético mole, quando o objetivo for buscar um material magnético mole e de fácil controle de coervidade, com propriedades melhoradas o óxido de cobalto apresentou bons resultados, pois esse material é de excelente uso pra utilização em gravações de mídias magnéticas.

REFERÊNCIAS

AMORIM, Bruno, Tese - **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DA FERRITA DE CÁLCIO**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2011).

ALPHAMAG. Disponível em < <http://www.alphamag.com.br/informacoes.php> . Acessado em junho de 2019.

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

ALAMOLHODA S, S. A. **Seyyed Ebrahimi A. Badiei artigo** – Optimization of the Fe/Sr ratio in processing of ultrafine strontium hexaferrite powders by a sol-gel autocombustion method - The Physics of Metals and Metallography volume 102, pag. 71-73 dezembro 2006.

ALVES, Marcos F. S. **Cerâmicas nanoestruturadas de BaTiO3: síntese e propriedades estruturais e ferróicas**. 2012. 104f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

BLEICHER L SASAKI J. M. Artigo - **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**, apostila Universidade Federal do Ceará p. 2-19 (2000).

CALLISTER JR, W.D.; RETHWISH, D.G. Livro – **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução** – 8° Ed., Editora LTC. Ano 2012.

CASTRO, G. M. B. tese – **Estudo das Propriedades Estruturais, Magnéticas e Magnetorresistivas em Multicamadas Magnéticas de Co/Pt Acopladas a IrMn**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul 2010.

CASTRO, W.S tese – **Sinterização em Forno de Micro-ondas da Hexaferrita de Bário Dopada com Cromo** – Universidade Federal de São Carlos 2014.

CORRÊA R.R, GHENO S.M, SBRANA C. E PAULIN P.I.F – Artigo: **Caracterização Elétrica de Hexaferrita Obtida por Moagem de Alta Energia**, Anais do 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica (2004).

CORRÊA, R. C. dissertação, **Síntese e caracterizações elétrica e magnética da ferrita de Cu Mn Fe**, Universidade Federal de Itajubá 2014.

CULLITY, B.D, GRAHAM, C.D. Livro - **Introduction to Magnetic Materials – 2° edição.**, Editora IEEE Press Editorial Board. Ano 2009.

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

GONÇALVES, N.S.; CARVALHO, J.A.;SASAKI, J.M. **Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening**. Materials Letters. v. 72, p. 36–38, 2012

GOTARDO R. A. M Tese - **Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos**, Universidade Estadual de Maringá (2011).

KORILL. K Tese - **LOCAL STRUCTURE OF HEXAGONAL FERRITES STUDIED BY NMR**, Charles University in Prague Faculty of Mathematics and Physics (2013).

HUANG, X.; LIU, X.; YANG, Y.; HUANG, K.; NIU, X.; JIN, D.; GAO, S.; MA, Y.; HUANG, F.; LV, F.; FENG, S. **Microstructure and magnetic properties of Ca-substituted M-type SrLaCo hexagonal ferrites**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v. 378, p. 424-428, sep. 2014.

ISALGUÉ, A. **Exchange interactions in BaFe₁₂O₁₉**. Appl. Phys. A. v. 39, p. 221-225, 1986.

OTSUKI, E.; MATSUZAWA, H. **Magnetic properties of SrO.nFe₂O₃ powder synthesized by self-combustion process**. Journal de Physique Archives, v. 7, p. 323-324,.1997.

PADILHA, Angelo F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e propriedades**. 1 ed. Curitiba: Hemus livraria, distribuidora e editora S.A., 2000.

PULLAR R. C. artigo - **Hexagonal ferrites: A Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics**, Progress in Materials Science 57 (2012) p.1191–1334.

RAI, B.K.; MISHRA, S.R.; NGUYEN, V.V.; LIU, J.P. **Synthesis and characterization of high coercivity rare-earth ion doped (RE: Y, La, Ce, Nd, Sm and Gd)**. Journal of Alloys and Compounds, v.550, p. 198-203, sep. 2013.

SANCHES G. J tese - **SÍNTESE DE HEXAFERRITA DE BÁRIO POR INTER-DISPERSÃO ULTRASSÔNICA DE PRECIPITADOS QUÍMICOS**, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2009).

SCOPUS. Disponível em: <<https://www.scopus.com/home.uri>>. Acesso 10 de dezembro 2019.

SILVA S. W tese - **HEXAFERRITA DE Sr DO TIPO M DOPADA COM Mn PRODUZIDA VIA O PROCESSO SOL-GEL PROTEICO**, Universidade Federal do Sergipe (2016).

SILVA, W.M.S.; FERREIRA, N.S.; MÂCEDO, M.A. **Remarkable constriction effect due to a weakened magnetic anisotropy in Mn-doped SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2017).

SILVEIRA. LUIZ. R.C Dissertação – **MAGNETIZAÇÃO DE PLATÔ NO MODELO DE ISING COMPETITIVO UNIDIMENSIONAL** – Universidade federal de Roraima (2013).

SOLOVYOVA, E.D.; PASHKOVA, E.V.; IVANITSKI, V.P.; V'YUNOV, O.I.; BELOUS, A. G. **Mössbauer and X-ray diffraction study of Co²⁺ - Si⁴⁺ substituted M-type barium hexaferrite BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19±γ}**. J. Magn. Magn. Mater. v. 330, p. 72-75, 2013.

SORRENTINO N. A. et al. **Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de ferritas de níquel-cobre**. 2016. 137 f. Dissertação – Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, 2016

TAGUCHI, H.; TAKEISHI, T.; SUWA, K.; MASUZAWA, K.; MINACHI, Y. High energy ferrite magnets. **Journal de Physique Archives**, v.7, p. 311-312, mar. 1997.

XAVIER, JULIA. B Tese - **FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS MOLES, DURAS E SUA MISTURA** – Universidade Estadual Paulista (2009)

XU, Y.; YANG, G.L.; CHU, A.P.; ZHAI, H.R. **Phys. Status Solidi B**. v. 157, p. 685, 1990.