

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA – PPGEM
CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS APLICADOS EM MECÂNICA

HAMILTON MARANA NASSER

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA HEXAFERRITA DE
ESTRÔNCIO COM SUBSTITUIÇÃO DE Fe_2O_3 POR Mn_2O_3**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CORNÉLIO PROCÓPIO
2017

HAMILTON MARANA NASSER

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA HEXAFERRITA DE
ESTRÔNCIO COM SUBSTITUIÇÃO DE Fe_2O_3 POR Mn_2O_3**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciências Mecânicas – área de concentração – Caracterização dos Materiais Aplicados em Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Augusto M. Gotardo

CORNÉLIO PROCÓPIO

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
 Câmpus Cornélio Procópio
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica



Título da Dissertação N° 019:

“Estudos das Propriedades Magnéticas e Caracterização Estrutural da Hexaferrita de Estrôncio Com Substituição de Fe_2O_3 por Mn_2O_3 ”.

por

Hanilton Marana Nasser

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 Aplicados em Engenharia**, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Cornélio Procópio, às 13h30 do dia 24 de agosto de 2017. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta pelos professores:

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

Prof. Dr. Romeu Rony Cavalcante Da
 Costa
 (UTFPR-CP)

Prof. Dr. Ailton Da Silva Ferreira
 (IFC – Câmpus Avançado Abelardo
 Luz)

Visto da coordenação:

Prof. Dr. Rogério Akihide Ikegami
 Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
 Engenharia Mecânica
 UTFPR Câmpus Cornélio Procópio

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Ico e Cidinha (*in memoriam*), por terem me ensinado o real sentido e importância do estudo, à minha irmã Silvia pelo incentivo e apoio, à minha esposa Thaís e minha filha Laila, que dão sentido a todo esforço e dedicação.

AGRADECIMENTOS

O conhecimento é uma ferramenta, e como todas as ferramentas, o seu impacto está nas mãos de quem as usa. (Dan Brow)

À todos que direta ou indiretamente apoiaram e incentivaram o desenvolvimento deste trabalho, meus sinceros agradecimentos:

Agradeço a Deus, pela dádiva da vida e por este momento;

Agradeço ao Prof. Dr. Ricardo Augusto M. Gotardo, pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória.

Agradeço aos Profs. Dr. Ailton Da Silva Ferreira, Dr. Rogério Akihide Ikegami, Dr. Romeu Rony Cavalcante Da Costa; por gentilmente terem aceito o convite para compor a banca de qualificação e defesa, e contribuição construtiva para com esta dissertação.

Agradeço ao amigo Prof. Dr. Fransber Santade, por conduzir e orientar a conclusão deste trabalho.

Agradeço ao Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, pelos ensaios realizados.

Agradeço aos meus colegas mestrandos pelos conhecimentos discutidos e compartilhados.

Agradeço a Secretaria do Curso, pela cooperação, aqui representado pelo amigo Thiago Leme.

Agradeço a UTFPR Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela estrutura oferecida.

Gostaria de deixar registrado também, o meu reconhecimento à minha família, onde encontro forças e motivos para continuar, pois acredito que sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

À Todos, meu muito obrigado!

*“A mente que se abre para uma nova ideia jamais
volta ao seu tamanho original”*

Albert Einstein

RESUMO

Nasser, Hanilton M. Estudos das propriedades magnéticas e caracterização estrutural da hexaferrita de estrôncio com substituição de Fe_2O_3 por Mn_2O_3 . 2017. 76 f. Dissertação (Mestrado em caracterização dos materiais aplicados em mecânica.) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procópio, 2017

O presente trabalho tem como propósito síntese, caracterização estrutural e magnética da hexaferrita de estrôncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), além de demonstrar variação nas propriedades magnéticas geradas pela substituição de cátion Fe^{3+} pelo cátion Mn^{3+} . As amostras foram obtidas pelo processo de reação em estado sólido, calcinadas a 1200°C em atmosfera livre durante 4 horas, e foram balanceadas respeitando-se a seguinte fórmula química: $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 5$). A caracterização foi realizada pelo processo de difração de raios X, já as propriedades magnéticas foram demonstradas por ensaios de histerese magnética pelo princípio Magnetômetro de Amostra Vibrante. As diferentes concentrações de Mn^{3+} resultaram de variação significativa tanto nos parâmetros de rede quanto nas propriedades magnéticas.

Palavras-Chave: Hexaferrita de estrôncio, difração de raios x, histerese magnética, parâmetros de rede, substituição Fe^{3+} por Mn^{3+} .

ABSTRACT

Nasser, Hanilton M. Studies of magnetic properties and structural characterization of strontium hexaferrite with substitution of Fe_2O_3 by Mn_2O_3 . 2017. 76 f. Dissertation (Masters in characterization of materials applied in mechanics.) - Federal Technological University of Paraná. Cornélio Procópio, 2017.

The present work is aimed at the synthesis, structural and magnetic characterization of strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), besides demonstrating variation in the magnetic properties generated by the substitution of Fe^{3+} cation by the Mn^{3+} cation. The samples were obtained by the solid-state process and calcined at 1200°C for 4 hours and were performed by the following chemical formula: $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq X \leq 5$). The characterization was performed by the X-ray diffraction process, and the magnetic properties were demonstrated by magnetic hysteresis tests by the Vibrant Sample Magnetometer principle. The different concentrations of Mn^{3+} resulted from significant variation in both the network parameters and the magnetic properties.

Keywords: Strontium hexaferrite structure, X-ray diffraction, magnetic hysteresis, network parameters, substitution Fe^{3+} for Mn^{3+} .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Demonstração do momento magnético associados a (a) um elétron em órbita e a (b) um elétron girando em torno do seu eixo.	21
Figura 2-Alinhamento de domínios, um campo magnético externo pode alinhar os domínios ferromagnéticos.....	24
Figura 3-Variação gradual na orientação do dipolo magnético através da parede de um domínio.	25
Figura 4-Paredes de domínio (a) paredes de Block (b) paredes de Néel.	25
Figura 5-Diagrama esquemático mostrando a configuração dos momentos magnéticos de spin para ions de Fe^{3+} Fe^{3+}	27
Figura 6-SEM fotografia de cristais de hexaferrita ampliação 30000 X, escala = 1:1 microns.	29
Figura 7-Fluido magnetoreológico: (a) sem aplicação de campo magnético (b) com aplicação de campo magnético.....	31
Figura 8-Cela unitária da Hexaferrita de estrôncio, representação de 2 moléculas de $Sr Fe_{12} O_{19}$ juntamente com os cinco sítios cristalográficos.....	33
Figura 9-Estrutura de bloco S com íons de oxigênio e cátions de ferro.	34
Figura 10-Estrutura de bloco R com íons de oxigênio e cátions de ferro.	35
Figura 11-Difração de raio X por planos de átomos (A-A' e B-B').	38
Figura 12-Crescimento e rotação dos domínios magnéticos, quando um material ferromagnético desmagnetizado é magnetizado até a saturação por um campo magnético aplicado.	41
Figura 13-Curva de histerese para materiais duros (verde) macios (azul).	42
Figura 14-Especificação do precursor carbonato de estrôncio $SrCO_3$	45
Figura 15-Especificação do precursor óxido de ferro Fe_2O_3	46
Figura 16-Especificação do precursor óxido de manganês Mn_2O_3	47
Figura 17-Balança marca Toledo do Brasil Industria de Balança Ltda, modelo Ohaus Analíticas série Adventurer com capacidade de 210g e erro de 0,001.....	50
Figura 18-Moinho de jarro modelo SL-34/2-RF fabricante Solab Equipamentos para Laboratórios.....	51

Figura 19-Explosão em virtude de superaquecimento da amostra.	52
Figura 20-Curva de tempo X temperatura de tratamento térmico da hexaferrita de estrôncio.	53
Figura 21-Forno elétrico Fabricante empresa EDG Equipamentos e controles Ltda modelo f 3000 3P.....	53
Figura 22-Almofariz utilizada na moagem das amostras.....	54
Figura 23-Fluxograma passo a passo de obtenção das amostras.	55
Figura 24-Difratograma do Sr Fe ₁₂ O ₁₉ calcinada a 1000°C.....	57
Figura 25-Difratograma do Sr Fe ₁₂ O ₁₉ calcinada a 1100°C.....	57
Figura 26-Difratograma do Sr Fe ₁₂ O ₁₉ calcinada a 1200°C.....	58
Figura 27-Gráfico da variação dos parâmetros de rede em função da temperatura de calcinação;	60
Figura 28-Gráfico da variação da volume e densidade da cela unitária função da temperatura de calcinação.....	60
Figura 29-Curva de histerese para hexaferrita (x=0) calcinada a 1000°C 1100° 1200°C.....	61
Figura 30-Parâmetros magneticos para amostras calcinadas a 1000, 1100, 1200°C sem concentração de óxido de manganês.	62
Figura 31-Difratograma do Sr Fe ₁₁ Mn O ₁₉ (X=1) e SrFe ₁₀ O ₁₀ (x=2) calcinada a 1200°C em atmosfera livre.	63
Figura 32-Difratograma do Sr Fe ₉ Mn ₃ O ₁₉ (x=3) calcinada a 1200°C atmosfera livre.	64
Figura 33-Difratograma do Sr Fe ₈ Mn ₄ O ₁₉ (x=4) e SrFe ₇ Mn ₅ O ₁₉ (x=5) calcinada a 1200°C em atmosfera livre.	65
Figura 34-Variação dos parâmetros a b c da cela unitário de hexaferrita de estrôncio em função da variação de concentração de óxido de manganês.	67
Figura 35-Variação do volume e densidade da cela unitário de hexaferrita de estrôncio em função da variação de concentração de óxido de manganês....	67
Figura 36-Curva de histerese magnética para hexaferrita de estrôncio em diferentes concentrações de óxido de manganês.	68
Figura 37-Parâmetros magneticos em relação a concentração de Mn ⁺³ (0≤X≤5). .	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Características físicas dos principais ferritas hexagonais à temperatura ambiente.....	28
Tabela 2-Notação, número de coordenação e momento magnético de cátions Fe^{3+} na a cela unitária de $Sr Fe_{12}O_{19}$	36
Tabela 3-Peso atômico dos precursores iniciais da hexaferrita de estrôncios p/ x =0	49
Tabela 4-Peso atômico dos precursores iniciais da hexaferrita de estrôncios p/ x =1	49
Tabela 5-Peso atômico dos precursores iniciais da hexaferrita de estrôncios p/ x =2	49
Tabela 6-Peso atômico dos precursores iniciais da hexaferrita de estrôncios p/ x =3	49
Tabela 7-Peso atômico dos precursores iniciais da hexaferrita de estrôncios p/ x =4	49
Tabela 8-Peso atômico dos precursores iniciais da hexaferrita de estrôncios p/ x =5	49
Tabela 9-Resultados obtidos de parâmetros de rede volume e densidade da cela unitária da hexaferrita de estrôncios calcinada a 1000°C 1100°C e 1200°C;	59
Tabela 10-Resultados obtidos de parâmetros de rede volume e densidade da cela unitária da hexaferrita de estrôncios com concentrações de óxido de manganês para X= (1-2-3-4-5).	66

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1- Momento magnético orbital	21
Equação 2- Momento angular de spin.....	22
Equação 3- Energia de troca.....	23
Equação 4- Lei de Bragg.....	37
Equação 5- Distancias planares para $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	38
Equação 6- Distancias planares para $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	38
Equação 7- Transformação do dióxido de manganês em óxido de manganês III ...	47
Equação 8- Balanço estequiométrico	48
Equação 9- Cálculo do parametro de rede (a e b)	58
Equação 10- Cálculo do parametro de rede (c)	59
Equação 11- Cálculo do volume da cela unitária hexagonal	59
Equação 12- Cálculo da densidade teórica da cela unitária hexagonal	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Fe_2O_3	Óxido de ferro
Mn_2O_3	Óxido de Manganês
SrCO_3	Carbonato de estrôncio
CO_2	Dióxido de carbono
L	Número quântico magnético
μ_B	Magnéton de Bohr
J	Joule
T	Tesla
C	Coulomb
G	Fator giromagnético
S	Número quântico de Spin
E_{ex}	Energia de troca
θ	Ângulo entre os spins
J_{ex}	Integral de troca
d_{hkl}	Distância planares
λ	Comprimento de onda
Å	Angstrom
SrO	Óxido de estrôncio
a	Parâmetro de rede - largura
b	Parâmetro de rede - comprimento
c	Parâmetro de rede - altura
h k l	Índices de Miller
H	Campo Magnético
B	Campo magnético induzido
g	Gramas
mol	Mol
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante
°C	Graus Celsius
DRX	Difração de raios X
V_c	Volume de cela unitária

SUMÁRIO

<u>1. INTRODUÇÃO</u>	16
1.1. OBJETIVOS	17
1.1.1. OBJETIVO GERAL	17
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
<u>2. REFERENCIAL TEÓRICO</u>	19
2.1. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS	19
2.1.1. MOMENTOS MAGNÉTICOS DE UM ÁTOMO ISOLADO	20
2.1.2. DOMÍNIOS MAGNÉTICOS E PAREDES DE DOMÍNIO	22
2.1.3. FERRIMAGNETISMO	26
2.2. HEXAFERRITAS	27
2.3. HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO	30
2.4. ESTRUTURA CRISTALINA MAGNETOPLUMBITA	32
2.4.1. FORMAÇÃO DOS BLOCOS RSR*S*	33
2.4.2. SÍTIOS CRISTALOGRAFICOS	36
2.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	37
2.5.1. Utilização da difração de raios X na identificação das fases cristalinas	39
2.6. HISTERESE MAGNÉTICA	40
2.6.1. Ensaio de histerese magnética	43
<u>3. MATERIAIS E MÉTODOS</u>	44
3.1. MATERIAIS	44
3.1.1. CARBONATO DE ESTRÔNCIO	44
3.1.2. ÓXIDO DE FERRO	45
3.1.3. ÓXIDO DE MANGANÊS	46
3.2. MÉTODOS	47
3.2.1. MÉTODO DE REAÇÃO DO ESTADO SÓLIDO	48
3.2.2. BALANÇO ESTEQUIOMÉTRICO	48
3.2.3. MOAGEM EM MOINHO DE JARRO	50
3.2.4. SECAGEM DAS AMOSTRAS	51

3.2.5. CALCINAÇÃO DA AMOSTRA	52
3.2.6. COMINUIÇÃO DAS AMOSTRAS	54
<u>4. RESUTADOS E DISCUSSÕES.....</u>	56
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO PURA (X=0)	56
4.2. CARACTERIZAÇÃO DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO PARA (1≤X≤5)	62
<u>5. CONCLUSÕES.....</u>	70
<u>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</u>	72
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</u>	73
<u>ANEXO 1 – RELAÇÕES DE SISTEMAS CRISTALINOS</u>	76

1. INTRODUÇÃO

A ciência e a tecnologia de materiais, contribuem para o conhecimento das propriedades fundamentais da matéria. Em posse desse conhecimento, técnicas de caracterização têm sido desenvolvidas para a obtenção de materiais específicos para cada aplicação.

Os materiais magnéticos são um dentre os muitos exemplos a serem citados, eles desempenham papel muito importante em diversas aplicações tecnológicas.

Os materiais magnéticos mais utilizados são, os metais ou ligas ferromagnéticas além das cerâmicas ferrimagnéticas, dentre estas, a hexaferrita é de longe a mais utilizada. Os Estados Unidos dominam o mercado de patentes e artigos sobre hexaferritas, no entanto economias emergentes como China, Índia e Brasil estão tornando-se importantes colaboradores na pesquisa sobre o assunto. (PULLAR, 2012, p.1194)

A hexaferrita já é de conhecimento da comunidade acadêmica a mais de seis décadas, devido a sua importância comercial e tecnológica. A família das hexaferritas pode ser 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 et al, 2013, p. 518)

As hexaferritas representam hoje 90% de todo material ferrimagnético produzido, resultando uma receita em 2012, de quase 4 bilhões de dólares, e um volume total de 300 mil toneladas produzidas. (PULLAR, 2012, p.1)

Elas apresentam aplicabilidade em diferentes segmentos tecnológicos, como por exemplo:

- Bioengenharia, na utilização de biossensores e nas aplicações médicas, assim como o transporte de drogas específicas; (Corrêa, 2014, p. 22)
- Indústria têxtil, mas especificamente palmilhas para calçados; (DIAS et al, 1989, p. 68)
- Dispositivos de armazenamento de dados como memórias não voláteis, e dispositivos eletrônicos que operam com micro-ondas; (PULLAR, 2012, p.1196)
- Sensores utilizados na indústria aeronáutica; (Dias, et al, 2009, p. 160)

Embora estas aplicações atuais sejam importantes, novas pesquisas são realizadas na direção de melhorar as propriedades desses materiais e encontrar aplicações inovadoras.

Recentemente houve um interesse crescente em nano fibras de hexaferrita, e os efeitos do alinhamento das fibras sobre propriedades magnéticas. (PULLAR, 2012, p.1). Em especial as hexaferritas do tipo M, foco de estudo deste trabalho, destacam-se como ímãs permanentes na fabricação de motores de corrente contínua (CC) alto-falantes e memórias não voláteis, entre outros, acredita-se que mais de 100 tipos diferentes de motores elétricos fabricados com hexaferritas sejam utilizados na indústria automobilística. (PULLAR, 2012, p.2)

1.1. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo central o estudo do comportamento das propriedades da hexaferrita de estrôncio em diferentes temperaturas de processamento e composições químicas.

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho é estudar e analisar os resultados da síntese, propriedades magnéticas, e estrutura em diferentes temperaturas de calcinação da hexaferrita de estrôncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Definindo-se a melhor temperatura de calcinação, uma nova análise dos parâmetros será realizada, substituindo parte do cátion de ferro pelo cátion de manganês, respeitando o seguinte balanço estequiométrico $\text{SrCO}_3 + (6-X/2) \text{Fe}_2\text{O}_3 + X/2 \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SrFe}_{(12-X)}\text{Mn}_X\text{O}_{19} + \text{CO}_2$.

1.1.2. Objetivos Específicos

Tem-se como objetivos específicos:

- Compreender o método de síntese por reação no estado sólido;

- Analisar os difratogramas obtidos sob diferentes condições de temperaturas e definir em qual condição houve a caracterização da hexaferrita de estrôncios com o mínimo de fases espúrias possível;
- Determinar os parâmetros de rede da estrutura principal, hexaferrita de estrôncio, sobre diferentes temperaturas de calcinação;
- Analisar a correlação entre os parâmetros de rede e as propriedades magnéticas intrínsecas do material resultante;
- Realizar novas sínteses da hexaferrita de estrôncio substituindo óxido de ferro (Fe_2O_3) por óxido de manganês (Mn_2O_3) respeitando a seguinte fórmula: $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 5$);
- Analisar os novos difratogramas obtidos e compará-los com os obtidos sem a substituição;
- Determinar possíveis variações dos parâmetros de rede em função do percentual de concentração de óxido manganês substituído;
- Verificar se realmente o óxido de manganês é um substituto eficiente para o óxido de ferro;
- Realizar medidas de histerese magnética para cada uma das amostras com diferentes percentuais de manganês (Mn), com o intuito de observar qual é a sua influência na curva de histerese do material.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

O referencial teórico tem com propósito esclarecer dúvidas de caráter técnico que pode ocorrer durante a fase de análise e discussão dos resultados

2.1. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS

A propriedade magnética dos diversos materiais conhecidos tem sua origem no movimento de carga elétrica básica, ou seja, movimento de elétrons, portanto o comportamento magnético de um material está relacionado a estrutura atômica dos átomos que o compõem.

Os tipos de magnetismo incluem o diamagnetismo, o paramagnetismo, antiferromagnetismo e o ferromagnetismo; além destes, o ferrimagnetismo é considerado uma subclasse do ferromagnetismo. 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, p. 687).

- Diamagnetismo – um campo magnético externo aplicado sobre os átomos de um material desequilibra ligeiramente as orbitas dos elétrons criando pequenos dipolos magnéticos no interior do átomo que se opõem ao campo externo. (SHITH, 2012, p 607)
- Paramagnetismo - os átomos desses elementos possuem momentos dipolares magnéticos totais diferentes de zero, mas como esses momentos estão orientados aleatoriamente, o campo magnético resultante é zero. Entretanto, um campo magnético externo pode alinhar parcialmente os momentos dipolos magnéticos atômicos, fazendo com que o material apresente um campo magnético resultante no mesmo sentido que o campo externo, que desaparece quando o campo magnético é removido. (HOLLIDAY 9ª EDIÇÃO, 2012 p.337)

Os dipolos magnéticos dos materiais paramagnéticos são acionados individualmente sem qualquer interação mútua entre os dipolos adjacentes, não há energia de troca. (CALLISTER, 2012, p. 687).

- Antiferromagnetismo – na presença de um campo magnético externo os dipolos magnéticos dos átomos de materiais antiferromagnético se alinham em direções contrárias ao campo externo. (SHITH, 2012, p 610).
- Ferromagnetismo – segundo (GOTARDO, 2011 p.12) materiais ferromagnéticos são aqueles que apresentam um momento magnético macroscópico. 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. As forças magnéticas são criadas pelo alinhamento de momentos de dipolos magnéticos intrínsecos do material, que é o resultado da somatória vetorial do campo magnético produzido por cargas elétricas em movimento da estrutura atômica dos átomos que compõem o material.
- Ferrimagnetismo – segundo (CALLISTER, 2012 p 690) alguns materiais cerâmicos exibem uma magnetização permanentes semelhantes aos materiais ferromagnéticos. Por ser a propriedade intrínseca da hexaferrita de estrôncio, objeto de estudo deste trabalho, será abordada em detalhes na seção 2.1.3.

2.1.1. Momentos magnéticos de um átomo isolado

As propriedades magnéticas macroscópicas são consequência dos momentos magnéticos de um átomo isolado. É importante lembrar que o momento magnético de um átomo isolado também pode ser chamado de dipolo magnético, e representa o campo magnético elementar de um material magnético. (CULLITY, GRAHAM, 2009, p.87)

Em um átomo isolado existem dois tipos de movimento de elétrons: movimento orbital e movimento de spin, cada um dos movimentos apresenta um momento magnético associado a ele, esse fenômeno pode ser descrito pela lei de Ampère que diz que cargas elétricas em movimento geram campos magnéticos.

O momento magnético associado a cada tipo de movimento é uma grandeza vetorial, perpendicular ao plano da órbita e paralelo ao eixo de rotação, respectivamente conforme representado na Figura 1.

Elétrons se movimentando em torno dos núcleos atômico possuem duas contribuições para o momento magnéticos total do átomo:

- Contribuição associada ao movimento orbital dos elétrons;
- Contribuição associada ao momento angular intrínseco, também chamado de momento de spin.

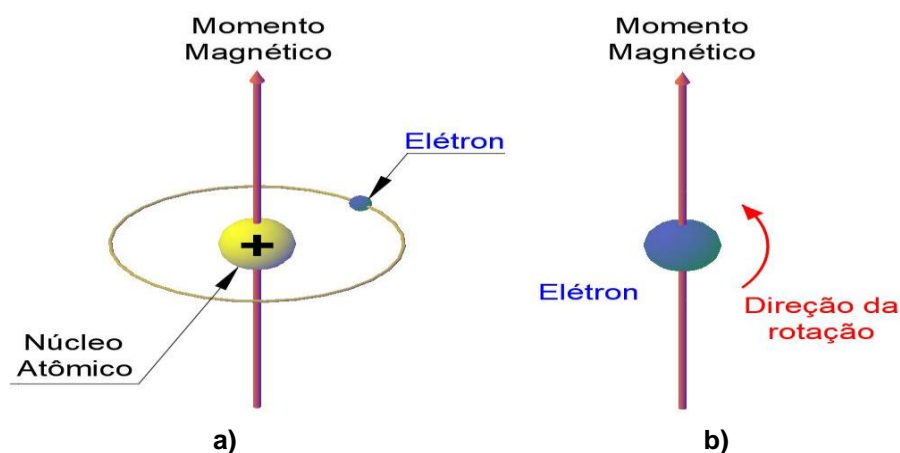


Figura 1-Demonstração do momento magnético associados a (a) um elétron em órbita e a (b) um elétron girando em torno do seu eixo.

Fonte: Autoria própria.

A primeira contribuição ao momento magnético total do átomo, é a que está associada ao movimento orbital dos elétrons ao redor do núcleo conforme representado na Figura 1(a), os elétrons podem ser basicamente considerados como sendo uma corrente elétrica circulando por uma espira de um solenoide, onde a espira coincide com a órbita do elétron. Neste caso o momento magnético deste elétron depende do estado eletrônico ocupado por ele, e é definido pelo terceiro número quântico L , determinada pela Equação 1. (GOTARDO, 2011 p.13):

$$\mu_{\text{orbital}} = \mu_B \sqrt{L(L+1)} \quad (\text{Eq. 1})$$

Na Equação 1, μ_B é denominado magnéton de Bohr, que possui valor igual de $9,27 \times 10^{-24} \text{ [J.T}^{-1}\text{]}$ que é uma quantidade fundamental de campo magnético semelhante a carga elétrica (e) que é uma quantidade fundamental de carga elétrica equivalente a $1,602 \times 10^{-19} \text{ [C]}$.

A segunda contribuição ao momento magnético total do átomo é a que está associada ao movimento angular intrínseco, que é o momento de spin conforme representado na Figura 1(b). O spin de um elétron é caracterizado pelo quarto

número quântico, também chamado número quântico de spin S , que apresenta somente dois valores, $+ \frac{1}{2}$ e $- \frac{1}{2}$. O momento angular de spin é associado ao momento magnético total e tem valor determinado pela Equação 2 (GOTARDO, 2011 p.13).

$$\mu_{\text{spin}} = \mu_B G \sqrt{s(s+1)} \quad (\text{Eq. 2})$$

Na expressão, G é uma constante conhecida como fator giromagnético e possui um valor de aproximadamente 2 para que o momento magnético intrínseco do elétron, ao longo do eixo z seja aproximadamente $\pm \mu_B$ (GOTARDO, 2011 p.13).

Todavia, na maioria das vezes os átomos contêm vários elétrons, cada um girando sobre seu próprio eixo e movendo-se em sua própria órbita, o momento magnético associado a cada tipo de movimento é uma grandeza vetorial, portanto a soma vetorial de todos os seus momentos magnéticos resulta basicamente em duas possibilidades:

- Os momentos magnéticos de todos os elétrons estão orientados de forma que um cancela o outro e o átomo como um todo não tem momento magnético líquido;
- O cancelamento dos momentos magnéticos é apenas parcial e o átomo assume um momento magnético resultante, comportando-se como um dipolo magnético.

Considerando individualmente um átomo qualquer, diz-se que ele não pode ser permanentemente magnetizado caso apresente níveis e subníveis energéticos completamente preenchidos, pois existe um cancelamento total tanto do momento orbital como do momento de spin. Dessa forma, os materiais que são compostos por átomos que possuem camadas eletrônicas totalmente preenchidas não são capazes de serem permanentemente magnetizados. (CALLISTER, 2012, P 686).

2.1.2. Domínios magnéticos e paredes de domínio

CARARA (2001, p. 12) cita que o primeiro a propor que um material ferromagnético contém um número de pequenas regiões chamadas de domínios foi Pierre Ernest Weiss (1865 – 1940). A ideia primária por ele defendida é que dentro

de cada uma dessas regiões, a magnetização local atinge o valor de saturação e que a direção da magnetização de diferentes domínios não precisa ser necessariamente paralela, já que eles são separados por paredes.

Normalmente, os domínios possuem dimensões microscópicas, e para uma amostra policristalina, cada grão pode consistir em mais de um único domínio, dessa forma, em uma peça de material com dimensões macroscópicas, existirá um grande número de domínios, e todos poderão ter diferentes orientações de magnetização. (CALLISTER, 2012, p. 694)

A estrutura do domínio de um material ferromagnético, proposta por Pierre Ernest Weiss, é determinada pela minimização da energia magnética, e tem como fatores principais:

- A energia de troca entre dipolos magnéticos vizinhos;
- A energia de anisotropia magnetocristalina. (CARARA, 2001, p. 12)

Em um material magnético, a energia de troca será mínima em momentos adjacentes paralelos, caso o material considerado seja ferromagnético, por outro lado se o material considerado for antiferromagnético, a energia de troca será mínima em momentos antiparalelos.

Segundo GOTARDO (2011, p 16), que cita CATALAN e OZAKI, se dois átomos i e j possuem um momento angular de spin $S_{ih}/2\pi$ e $S_{jh}/2\pi$, respectivamente, então a energia de troca entre eles é dada pela Equação 3:

$$E_{ex} = -2J_{ex} S_i \cdot S_j = -2J_{ex} S_i S_j \cos \theta \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo J_{ex} a integral de troca e θ o ângulo entre os spins. Se J_{ex} for positiva, E_{ex} será mínima quando os spins forem paralelos ($\cos \theta = 1$) e será máxima quando eles forem antiparalelos ($\cos \theta = -1$). Se J_{ex} for negativa a energia será mínima para os alinhamentos antiparalelos dos spins.

A anisotropia magnetocristalina, que também apresenta contribuição para a energia magnética, depende da orientação da magnetização com relação ao eixo do cristal, isso significa dizer que na ausência de um campo magnético externo, o material ficará magnetizado preferencialmente na direção de planos de fácil magnetização.

Caso o material ferromagnético esteja desmagnetizado os domínios magnéticos estarão orientados de forma aleatória, resultando em um magnetismo macroscópico nulo, no entanto se um campo magnético externo for aplicado, o alinhamento dos domínios magnéticos se orientará na mesma direção do campo magnético externo, conforme Figura 2:

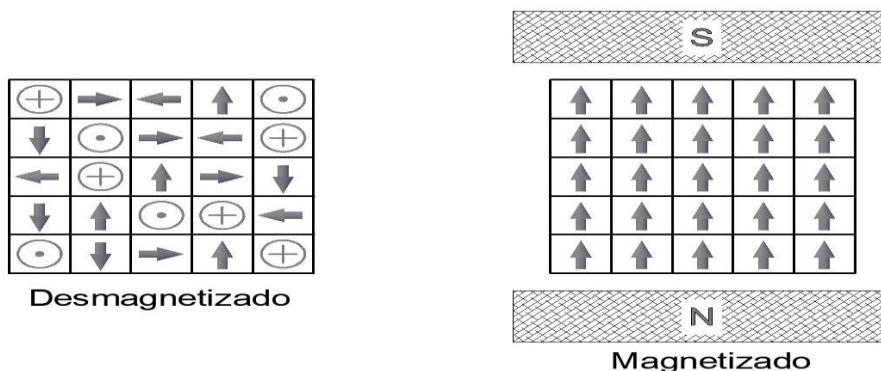


Figura 2-Alinhamento de domínios, um campo magnético externo pode alinhar os domínios ferromagnéticos.
Fonte: Aatoria própria,

Com a retirada do campo magnético externo duas possibilidades poderão ocorrer:

- A primeira é que os domínios magnéticos se desorientarão, voltando a condição inicial. Materiais que apresentam essa característica são ditos materiais de baixa coercividade, também conhecidos como materiais magnéticos moles e essa propriedade é interessante na utilização em dispositivos onde a inversão de sentido do campo magnético periodicamente faz-se necessária, como por exemplo núcleos de transformadores;
- A segunda é que os domínios magnéticos se manterão orientados e esses materiais por sua vez são ditos materiais de alta coercividade, também conhecidos como materiais magnéticos duros. Essa característica é interessante na utilização de dispositivos que necessitam de um campo magnético intenso e constante, como por exemplo motores de corrente contínua.

Os domínios adjacentes estão separados por contornos ou paredes de domínio através dos quais a direção da magnetização varia gradualmente conforme Figura 3: (CALLISTER, 2012, p. 694)

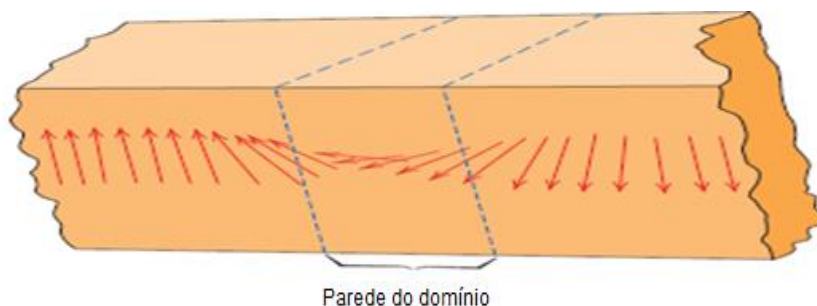


Figura 3-Variação gradual na orientação do dipolo magnético através da parede de um domínio.
Fonte: Calister & Rethwisch (2012).

As paredes de domínio são interfaces entre as regiões em que a magnetização espontânea tem diferentes direções. No interior da parede o vetor magnético deve mudar de uma direção cristalográfica fácil para outra também fácil. (CULLITY, GRAHAM, 2009, p.276)

Basicamente existem dois tipos de paredes de domínio: as paredes de Bloch e Néel. As paredes de domínio do tipo Bloch são as mais comuns, neste caso o vetor de magnetização gira sempre paralelo ao plano da parede conforme pode ser visto na Figura 4(a), a outra possibilidade são as paredes de domínio tipo Néel, neste caso o vetor de magnetização gira perpendicular ao plano da parede, conforme pode ser visto na Figura 4(b).

Os spins no interior da parede estão desalinhados em relação ao eixo de fácil magnetização, isso faz com que a energia de anisotropia seja maior no interior da parede que fora dela, por outro lado, a energia de troca faz com que o ângulo de rotação seja o menor possível resultando em uma parede de domínio de tamanho considerável, o resultado dessa interação de força é que a parede tem uma largura diferente de zero. (BLUNDELL, 2001, p. 128)

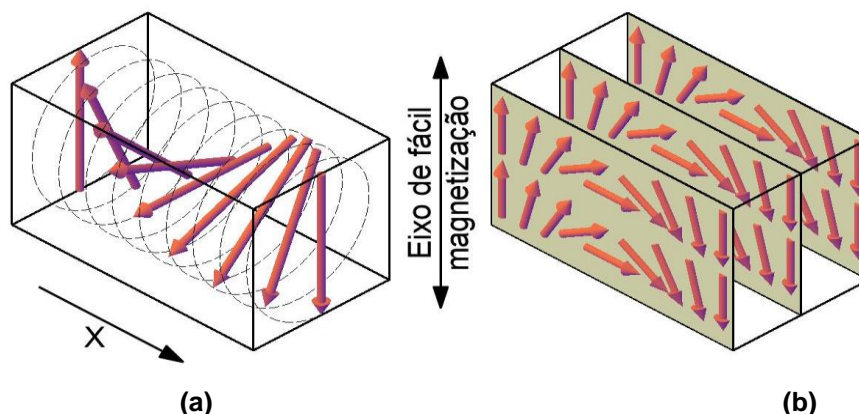


Figura 4-Paredes de domínio (a) paredes de Bloch (b) paredes de Néel.
Fonte: Autoria própria

2.1.3. Ferrimagnetismo

Alguns materiais cerâmicos apresenta um comportamento semelhante aos materiais ferromagnéticos, pois apresentam magnetização espontânea, também chamada de magnetização remanescente, abaixo da temperatura de Curie (T_c), este fato por si só os torna industrialmente importante. As substâncias ferrimagnéticas mais importantes são certos óxidos de ferro e alguns outros metais chamados ferrita (CULLITY, 2009, p.175)

Segundo CULLITY (2009, p.175), que cita um artigo clássico publicado em 1948 por Louis Eugène Félix Néel (1904-2000), este previu que a chave teórica para a compreensão das ferritas era um fenômeno magnético o qual chamou de ferrimagnetismo. As ferritas magnéticas dividem-se em dois grupos principais com diferentes estruturas cristalinas: cúbico que têm a fórmula geral $MO \cdot Fe_2O_3$, onde M é um íon metálico bivalente e hexagonal. As ferritas mais importantes são as de bário e estrôncio, respectivamente $BaO \cdot 6(Fe_2O_3)$ e $SrO \cdot 6(Fe_2O_3)$. Como as ferritas são compostos iônicos, suas propriedades magnéticas são em função dos íons metálicos que contêm, já que pela regra de Hund o íon de O^{2-} não apresenta momento magnético líquido, portanto, significa dizer que a diferença fundamental entre o ferromagnetismo e o ferrimagnetismo é que no primeiro caso, os materiais metálicos ferromagnéticos apresentam todos os momentos magnéticos de um domínio magnético voltados para a mesma direção, em função da energia de troca já devidamente detalhada neste trabalho no item 2.1.2.

No caso específico do ferrimagnetismo a compreensão teórica do fenômeno é um pouco mais complicada, já que as ferritas formam de sítios cristalográficos onde seus íons apresentam orientações cristalográficas distintas, as ferritas hexagonais, objeto de estudo deste trabalho, a cela unitária é formada por três diferentes sítios cristalográficos, são eles:

- Seis sítios octaedrais;
- Dois sítios tetraedrais;
- Dois sítios trigonal bipiramidal.

Como cada um dos sítios cristalográficos possui momento magnético líquido, que pode ser paralelo ou antiparalelo, conclui-se que as somas vetoriais dos momentos magnéticos líquidos dos vários sítios cristalográficos resultam em um

vetor chamado de momento magnético líquido por cela unitária, que no caso da hexaferrita de estrôncio, objeto de estudo, apresenta valor igual $40\mu_B$, portanto os materiais ferrimagnéticos apresentam comportamento magnético macroscópico abaixo da temperatura Curie similar ao materiais ferromagnéticos.

A Tabela 2 traz informações detalhadas sobre o momento resultante dos vários sítios cristalográficos presentes na hexaferrita de estrôncio.

A figura 5 mostra um desenho esquemático entre um domínio magnético de material ferromagnético (a) e um domínio magnético de um material ferrimagnético (b)

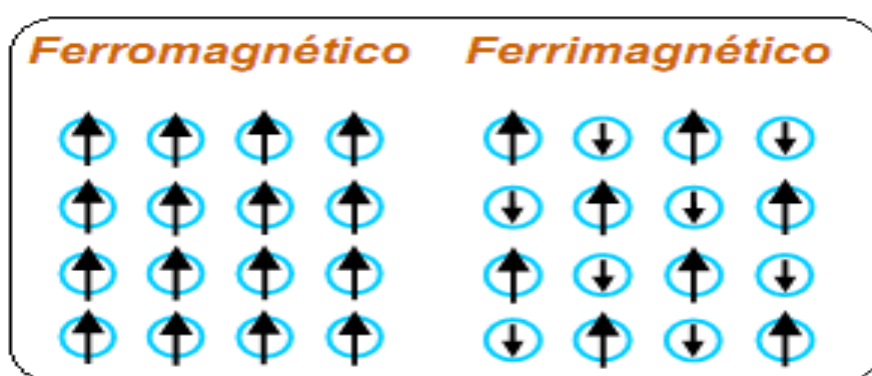


Figura 5- Alinhamento de momentos magnéticos em materiais ferromagnéticos (a) e ferrimagnéticos (b)

Fonte: Autoria própria

2.2. HEXAFERRITAS.

O termo “ferritas”, palavra do latim para designar o ferro, tem diferentes significados dependendo da área. Para os metalurgistas significa ferro puro, para os geologistas trata-se de um grupo de minerais com base no óxido de ferro, para um engenheiro eletrotécnico é também um grupo de minerais com base no óxido de ferro, mas com a particularidade de possuir propriedades magnéticas e elétricas peculiares e relevantes. (PINHO, 2009, p. 36)

As ferritas são classificadas em quatro grupos de acordo com sua estrutura, são eles: (espinélio, granada, ortoferritas, hexaferritas).

A estrutura espinélio é geralmente descrita pela fórmula $MeFe_2O_4$, onde Me se refere ao metal, que pode ser descrito como um arranjo cúbico compacto de átomos de oxigênio, como Me (valência +2) e Fe (valência +3) em dois sítios cristalográficos diferentes. Estes sítios têm coordenação tetraédrica e octaédrica de oxigênio, são conhecidas como materiais magnéticos "moles", devido a sua

característica de alta permeabilidade magnética e facilidade de magnetização quando lhe é aplicado um campo magnético externo. (CORRÊA 2014, p. 27).

A estrutura granada tem fórmula química $Y_3Fe_5O_{12}$, são materiais magnéticos moles caracterizados pela facilidade de indução, mesmo com pequenos campos externos, apresenta uma pequena coercividade. (CASTRO 2014, p. 6)

Aa ortoferritas apresenta estrutura ortorrômbica, que é a estrutura perovskita distorcida, apresenta formula $MFeO_3$ onde M é um terra rara ou ítrio (ANDIA, 1995 p. 58).

As hexaferritas também chamadas de ferritas hexagonais Figura 6 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, p 26)

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.

Ferrita	Fórmula	Blocos	ρ [g/cm ³]	C (Å)	Eixo de magnetização
BaM	BaFe ₁₂ O ₁₉	SRS*R*	5,28	23,18	Uniaxial
SrM	SrFe ₁₂ O ₁₉	SRS*R*	5,11	23,03	Uniaxial
Co ₂ Y	Ba ₂ Co ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	ST	5,40	43,56	Plano
Co ₂ Z	Ba ₃ Co ₂ Fe ₂₄ O ₄₁	STSR	5,35	52,30	Plano
Co ₂ W	BaCo ₂ Fe ₁₆ O ₂₇	SSR	5,31	32,84	Cone
Co ₂ X	Ba ₂ Co ₂ Fe ₂₈ O ₄₆	SRS*S*R*	5,29	84,11	Cone
Co ₂ U	Ba ₄ Co ₂ Fe ₃₆ O ₆₀	SRS*R*S*T	5,31	38,16	Plano

Tabela 1- Características físicas dos principais ferritas hexagonais à temperatura ambiente.
Fonte: Pullar (2012).

As hexaferritas poder ser também classificada com base em suas composições químicas, elas são subdivididas em seis estruturas simples e fundamentais também chamadas de família: M, W, Y, X, Z e U (CORREIA, 2013, P. 518)

A hexaferrita do tipo M apresenta fórmula $BaFe_{12}O_{19}$, porém o bário pode ser substituído por estrôncio, chumbo, ou cobalto, apresenta estrutura magnetoplumbita e alta coercividade.

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 p 1200).

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 p 1200).

As hexaferritas do tipo 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 um outro cátion bivalente. (PULLAR 2012 p 1200).

As hexaferritas do tipo Z possuem a composição $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$, e foram descobertas ao mesmo tempo 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 p 1200).

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.

A tabela 1 apresenta um resumo sobre as principais propriedades da família das hexaferritas.

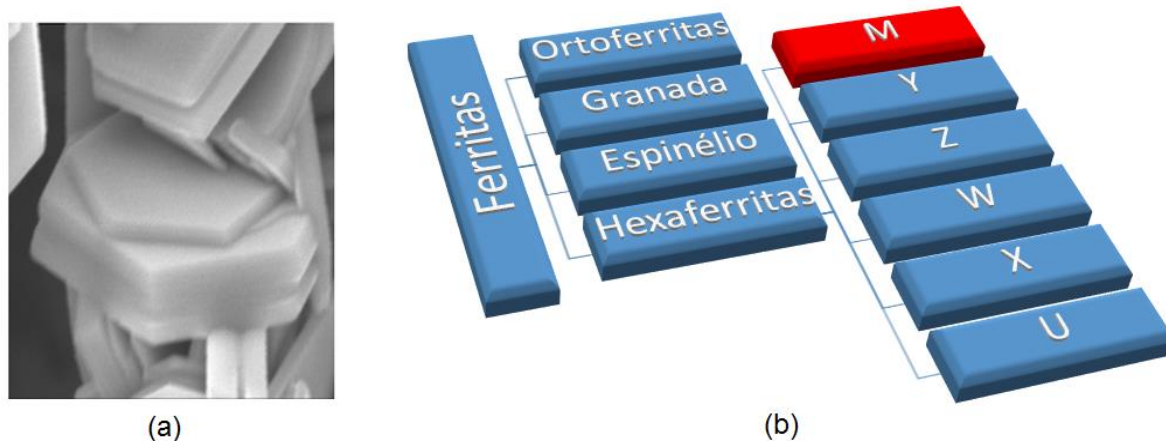


Figura 6- SEM fotografia de cristais de hexaferrita ampliação 30000 X, (a) grupos da ferrita e família de hexaferritas (b)

Fonte: Pullar (2012) (a) autoria própria (b)

As hexaferritas magnéticas apresentam grande interesse para as empresas de tecnologia devido a suas aplicações comerciais. Segundo CASTRO (2014 p 254) elas apresentam as seguintes propriedades:

- Ferrimagnetismo;
- Alta temperatura de Curie;
- Resistência a corrosão;
- Relativa facilidade de processamento
- Baixo custo.

Um dos principais empregos das hexaferritas, são como ímãs permanentes, eles vêm substituindo os ímãs de alta coercividade também chamados de ímãs de terras raras como por exemplo: os ímãs de neodímio ferro boro (NdFeB) e samário cobalto (SmCo_5).

Os magnetos de terras raras têm melhores propriedades magnéticas que as ferritas, mas atualmente apresentam um custo maior que as ferritas, pois as ferritas são mais econômicas devidos ao baixo custo e à abundância de matérias primas. Atualmente o uso de magneto de terras raras esta limitado a aplicações que necessitem de miniaturização. (ROCHA, 2006, p. 10)

Dentre as hexaferritas, as mais conhecidas são as hexaferritas de bário, estrôncio e cobalto. Porém, vale a pena lembrar que muitas variações podem ser obtidas pela dopagem ou substituição dos íons bivalentes. Essa possibilidade de variação na composição química gera diferentes tipos de estrutura cristalina resultando na obtenção de famílias de hexaferritas.

A Tabela 1 apresenta as famílias de hexaferritas, assim como algumas propriedades como densidade, eixos principais de magnetização, composição química, blocos de construção e o parâmetro de rede (c), que representa o sentido axial da hexaferrita e será abordado com maiores detalhes no próximo capítulo

2.3 HEXAFERRITA 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) que também é conhecido como hematita.

A hexaferrita de estrôncio é uma cerâmica magnética tipo M que apresenta estrutura magnetoplumbita com um grupo espacial de $P6_3 / MMC$. (MORISHITA et al, 2014 p.64)

Experimentalmente foi comprovado que as substituições de alguns íons de ferro na estrutura e as condições de síntese afetam as propriedades magnéticas tais como: a temperatura de Curie e a anisotropia magnetocristalina. (MORISHITA et al, 2014 p.64)

Entender como essas substituições e as diferentes técnicas de processamento produzem mudanças nas propriedades físicas e químicas das hexaferritas pode direcionar os estudos para a obtenção de ferritas de alta qualidade aumentando ainda mais o campo de aplicação.

Atualmente as hexaferritas de estrôncio são amplamente utilizadas como magneto permanente em ímãs de geladeira, cartões magnéticos, dispositivos eletromagnéticos e dispositivos acústicos. Trata-se de um material com bastante potencial na substituição dos até então chamados “super-ímãs” fabricados a base de terras raras, que atualmente são relativamente caros.

Na área da engenharia mecânica a hexaferrita de estrôncio apresenta grande potencial para tornar-se um material bastante promissor na fabricação de embreagens e freios magnéticos, além de sua utilização como fluido magnetoreológico (MRF) que tem empregabilidade desde a indústria automobilística, aeroespacial e até na área militar. (SANTADE, 2017 p. 57)

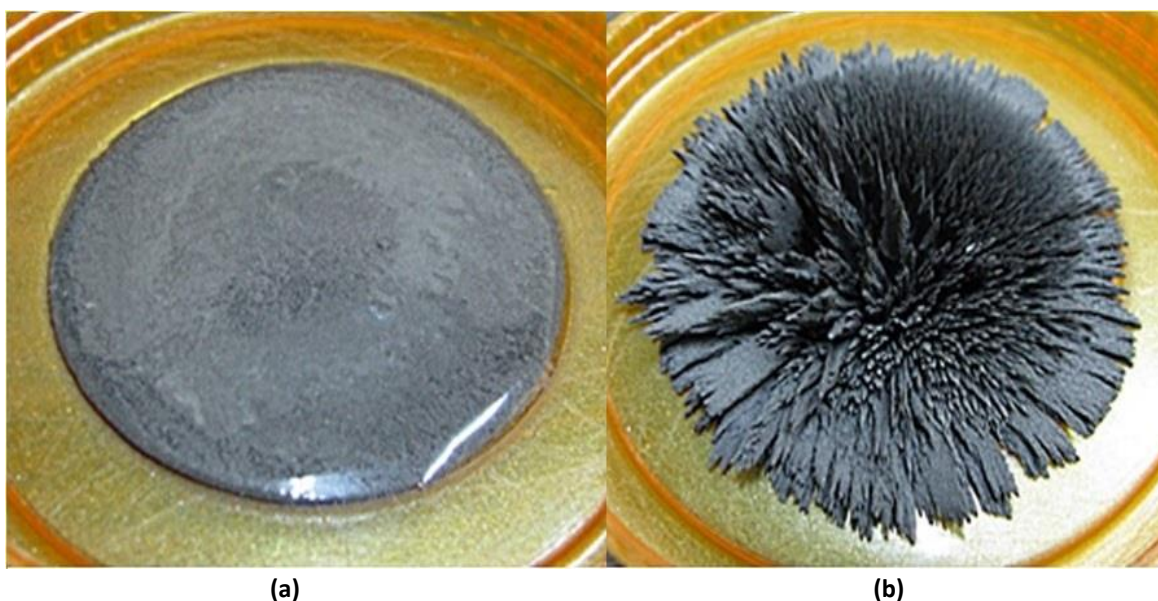


Figura 7-Fluido magnetoreológico: (a) sem aplicação de campo magnético (b) com aplicação de campo magnético.

Fonte: Sidpara (2014).

2.4. ESTRUTURA CRISTALINA MAGNETOPLUMBITA

As propriedades das hexaferritas são fortemente dependentes do tipo de estrutura cristalina bem como na localização dos íons Fe^{3+} nos sítios cristalográfico. No caso da hexaferrita de estrôncio, objeto de estudo do presente trabalho, a estrutura cristalina resultante é a estrutura magnetoplumbita. (GERBER, 1994, p. 937).

A estrutura magnetoplumbita tipo M pode ser descrita como sendo formada por camadas estreitas empacotadas por íons de oxigênio sobrepostos ao longo do eixo C. Esta estrutura é construída por blocos intercalados e sobrepostos, aqui denominados de R e S, e que apresentam respectivamente estrutura hexagonal e cúbica. Os blocos cúbicos S estão orientados na direção [111] ao longo do eixo-C o que torna a estrutura M totalmente hexagonal. (GERBER, 1994, p. 938).

Para a descrição da estrutura foi utilizado o composto $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, porém é importante observar que a mesma análise poderia ser realizada com os íons bivalentes (M) de $\text{Ba}^{2+}\text{Ca}^{2+}\text{Pb}^{2+}$, além de que uma pequena quantidade de Fe^{3+} pode ser substituída por Al^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} sem que haja mudança na estrutura cristalina. GERBER (1994, p. 937).

A cela unitária é composta por duas moléculas de hexaferrita de estrôncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) divididas em 10 camadas de oxigênio, 64 íons que compõe a referida cela estão distribuídos em 10 diferentes sítios cristalográficos, dos 64 íons, 24 são de ferro (Fe^{3+}), estes por sua vez estão distribuídos em 5 sítios, 3 octaedrais, 1 tetraedral e 1 trigonal bipiramidal. (CASTRO 2014, p.11)

Figura 8 mostra em detalhes a cela unitária de hexaferrita de estrôncios com todos os cátions aníons e sítios cristalográficos acima descritos.

A cada cinco camadas de oxigênio um íon de Sr^{2+} ocupa o lugar de um íon de O^{2-} , essa substituição ocorre em função das similaridades entre o raio do íon Sr^{2+} e o raio do íon O^{2-} ; essas camadas, de oxigênio que contém os cátions Sr^{2+} são planos paralelos perpendicularmente ao eixo C.

Cinco camadas de oxigênio formam uma molécula $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ e duas moléculas formam uma cela unitária. Cada molécula está rotacionada em 180° em torno do eixo-C em relação a molécula inferior ou superior. Os parâmetros de rede

da cela unitária de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ utilizados como referência são: $a = b = 5,88 \text{ \AA}$ e $c = 23,03 \text{ \AA}$. (GERBER, 1994, p. 938)

O bloco R, que tem estrutura hexagonal, é formado pelas camadas 2, 3 e 4 de oxigênio, além dos cátions de ferro Fe^{3+} e estrôncio Sr^{2+} que estão posicionados nos interstícios dessas camadas, conforme pode ser visto na Figura 8

No sentido adjacente da Figura 8, observa-se as camadas cinco e seis de oxigênio, que juntamente com os íons de ferro Fe^{3+} posicionados no interstício das camadas, formam o bloco S e que apresenta estrutura cubica (*spinel*). As camadas 7, 8 e 9 são uma repetição do bloco R hexagonal já descrito acima, porém rotacionados 180° em relação ao eixo axial c, motivo pelo qual ele é definido como sendo R^* . A mesma analogia pode ser feita com relação as camadas dez e um, que também são uma repetição do bloco S, rotacionado 180° em relação ao eixo axial c, motivo pelo qual ele é definido como sendo bloco S^* . (GERBER, 1994, p. 938).

Portanto a estrutura M magnetoplumbita é descrita como sendo um empilhamento dos blocos RSR^*S^* , razão pela qual a cela unitária de hexaferrita de estrôncio é formada por duas e não uma molécula de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

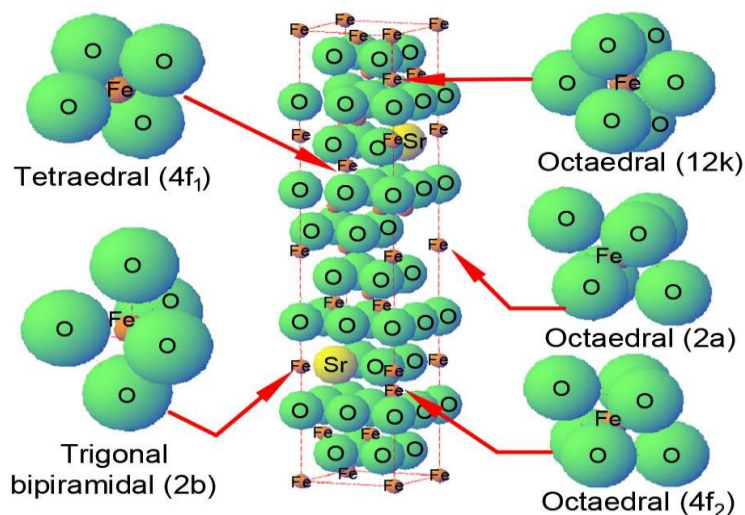


Figura 8-Cela unitária da Hexaferrita de estrôncio, representação de 2 moléculas de $\text{Sr Fe}_{12} \text{O}_{19}$ juntamente com os cinco sítios cristalográficos.

Fonte: Autoria própria

2.4.1. Formação dos blocos RSR^*S^*

Na Figura 9 pode-se observar a estrutura de bloco S, onde a figura 9(a) mostra uma camada de oxigênio isoladamente vista por cima, já a Figura 9(b) mostra o posicionamento das camadas de oxigênio.

O bloco S é constituído apenas por duas camadas, com oito íons de oxigênio, quatro em cada camada, já que a terceira pertence ao bloco inferior.

A Figura 9(c) mostra uma estrutura com íons de ferro inclusos onde os pequenos círculos sólidos correspondem aos íons Fe^{3+} com número de coordenação igual a quatro, ou seja, arranjo geométrico tetraédricos, enquanto os pequenos círculos abertos mostram os cátions de ferro com número de coordenação seis, ou seja, arranjo geométrico octaédrico. MALKINSKI (2012 p 35).

Entre as camadas de oxigênio superior e intermediária, há um arranjo octaédrico e cinco tetraédricos. O arranjo octaédrico é formado por três íons de oxigênio na camada superior e três na camada intermediária. Entre os cinco arranjos tetraédricos, um é formado por três íons de oxigênio na camada superior e um íon da camada intermediária, os outros quatro arranjos tetraédricos ocupam os vértices de um losango, isso significa dizer que os átomos vizinhos pertencem a outra cela unitária.

Entre as camadas intermediárias e inferior de oxigênio, há cinco arranjos octaédricos, Entre estes cinco, quatro estão no ponto médio dos lados do losango e o outro está no centro do losango, e não é compartilhado por nem uma outra cela unitária.

No total, cada bloco S contém oito íons de oxigênio, quatro cátions de ferro com arranjo geométrico octaédrico (número de coordenação igual a seis) e dois cátions de ferro com arranjo geométrico tetraédrico (número de coordenação igual a quatro) que compõe duas moléculas de Fe_3O_4 . MALKINSKI (2012 p 35).

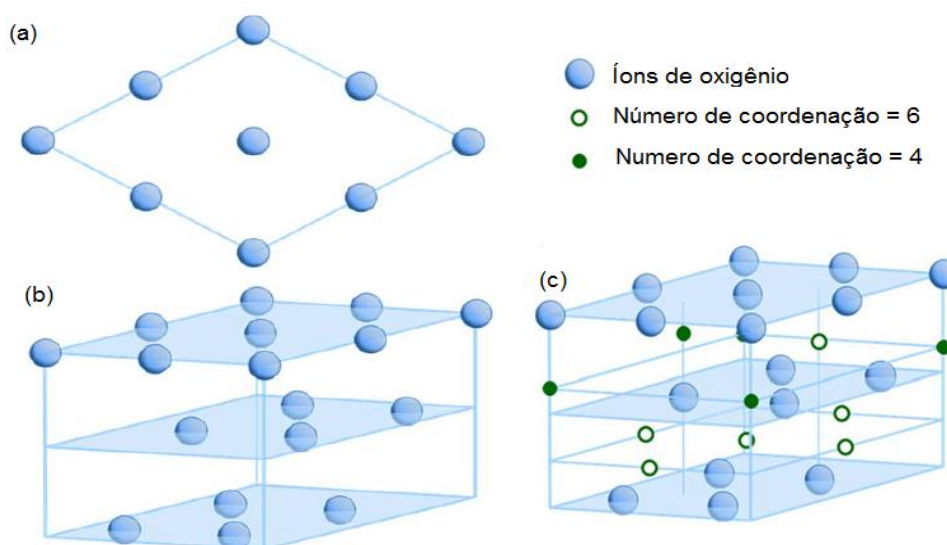


Figura 9-Estrutura de bloco S com íons de oxigênio e cátions de ferro.
Fonte: Malkinski (2012).

A Figura 10 mostra a estrutura de um bloco R, onde a Figura 10(a) mostra a vista superior de uma camada de oxigênio isoladamente, já a figura 10(b) mostra detalhadamente o íon de estrôncio inserido na camada intermediária do bloco R juntamente com os íons de oxigênio.

Essas duas Figuras mostram três camadas contendo onze íons de oxigênio é um íon de estrôncio, é possível observa inclusive que devido à similaridade de raio atômico o cátion de estrôncio substitui um ânion de oxigênio.

A Figura 10(c) mostra a estrutura do bloco R com todos os íons devidamente posicionados, pode-se observar que na camada intermediária há quatro cátions de ferro posicionados no vértice de um losango, observa-se que esses quatro cátions apresentam número de coordenação igual a 5, ou seja, apresenta arranjo geométrico trigonal bipiramidal. MALKINSKI (2012 p 37).

Além dos 4 cátions de ferro descrito anteriormente observa-se ainda que o bloco R apresenta também outros 5 cátions de ferro com número de coordenação igual a seis, ou seja, arranjo geométrico octaédrico, dos cinco um posiciona-se entre a camada superior e intermediária, outro entre a camada intermediária e inferior e três abaixo da camada inferior, já os cátions de estrôncio ocupa a camada intermedia do bloco R.

Portanto de forma resumida significa dizer que o bloco R que tem composição química $\text{SrFe}_6\text{O}_{11}$ é composto por onze íons de oxigênio, seis íons de ferro sendo cinco com arranjos geométricos octaédricos e um trigonal bipiramidal além de um cátion de estrôncio. MALKINSKI (2012 p 37).

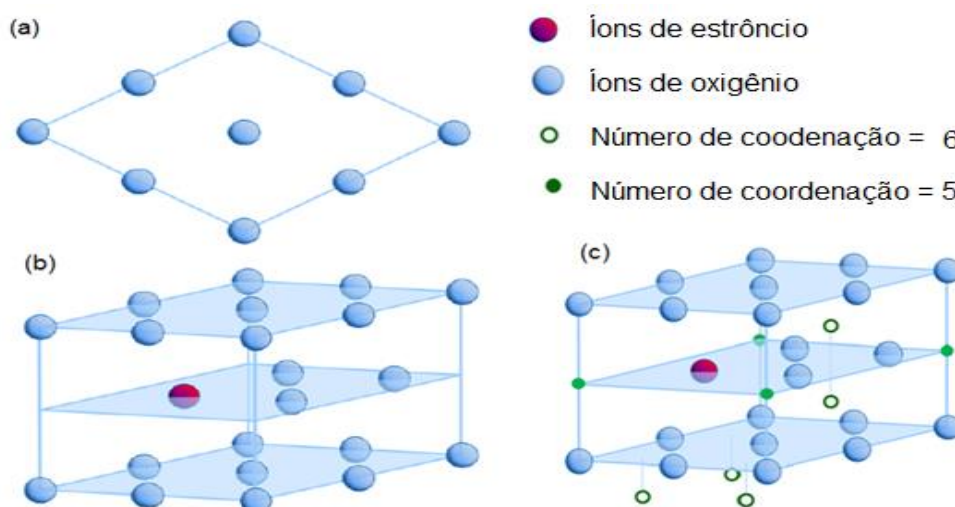


Figura 10-Estrutura de bloco R com íons de oxigênio e cátions de ferro.
Fonte: Malkinski (2012).

Os blocos S* e R* apresentam a mesma estrutura dos blocos R e S, porém rotacionados em 180° em relação ao eixo C, informação que já foi descrita detalhadamente no capítulo sobre estrutura cristalina magnetoplumbita.

2.4.2. Sítios cristalográficos

O arranjo geométrico formado pelas ligações entre íons e cátions têm, fundamental importância no que diz respeito as propriedades magnéticas das hexaferritas de estrôncio, afinal por tratar-se de um material ferrimagnético a sua propriedade magnética é o resultado da soma vetorial entre os alinhamentos paralelos e antiparalelos dos domínios magnéticos formados pelos vários arranjos geométricos.

A formação dos sítios cristalográficos tem fundamental importância no que diz respeito ao momento magnético líquido da cela unitária, já que posição que o átomo ocupa defini seu comportamento com sendo alinhamento paralelo ou alinhamento antiparalelo.

No caso da cela unitária da hexaferrita de estrôncio, cada bloco (RSR*S*) apresenta momento líquido igual a 2, apresentada por 2 vetores paralelos (2↑) como a mesma é com posta por 4 blocos o momento magnético líquido da cela unitária e (8↑). A tabela 2 detalha os sítios cristalográficos, os momentos magnéticos e a resultante magnética vetorial para uma cela unitária de hexaferrita de estrôncio.

Bloco	Fórmula química	Tetraédrica	Trigonal bipiramidal	Octaédrica	Momento magnético por molécula
S	2Fe ₃ O ₄	2↓		4↑	2↑
R	SrFe ₆ O ₁₁		1↑	3↑, 2↓	2↑
S*	2Fe ₃ O ₄	2↓		4↑	2↑
R*	SrFe ₆ O ₁₁		1↑	3↑, 2↓	2↑

Tabela 2-Notação, número de coordenação e momento magnético de cátions Fe³⁺ na a cela unitária de Sr Fe₁₂O₁₉.

Fonte: Malkinski (2012).

O momento magnético líquido de cada íon Fe³⁺ normalmente é definido como sendo 5μ_B, portanto com base na tabela 2 conclui-se que o resultado, do

momento magnético líquido para uma cela unitária $40\mu_B$, por cela unitária, já que o momento magnético líquido da cela unitária é $(8\uparrow)$. (MALKINSKI, 2012, p.38)

2.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente em engenharia e ciências dos materiais, engenharia metalúrgica, engenharia química, engenharia de minas, além de geociências, dentre outros. (KAHN, 2016 p.1).

Os raios X são gerados quando um elétron de alta energia cinética é rapidamente desacelerado pela colisão com um alvo metálico. Ao atingir um material os raios X podem ser espalhados, esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente.

No primeiro caso não há perda de energia e os fótons de raios X mudam suas trajetórias após a colisão com o elétron, porém mantem a mesma fase e energia do fóton incidente, o espalhamento coerente também pode ser denominado de colisão elástica, no segundo caso, espalhamento incoerente, a onda espalhada não apresenta direção definida, além de apresentar perda de energia, essa diferença de energia traduz-se em aumento de temperatura. (BLEICHER et al, 2000, p.7)

Caso os átomos que geram esse espalhamento coerente estejam arranjados periodicamente, assim como em uma estrutura cristalina, haverá uma interferência construtiva das ondas espalhadas, desde que o ângulo de incidência θ obedeça a lei de Bragg que diz que a difração ocorrerá quando a diferença dos caminhos percorridos por dois feixes distintos forem múltiplos do comprimento de onda. (BLEICHER et al, 2000, p.7). A Equação 4 é conhecida como lei de Bragg

Em termos representativos tem-se:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Eq. 4})$$

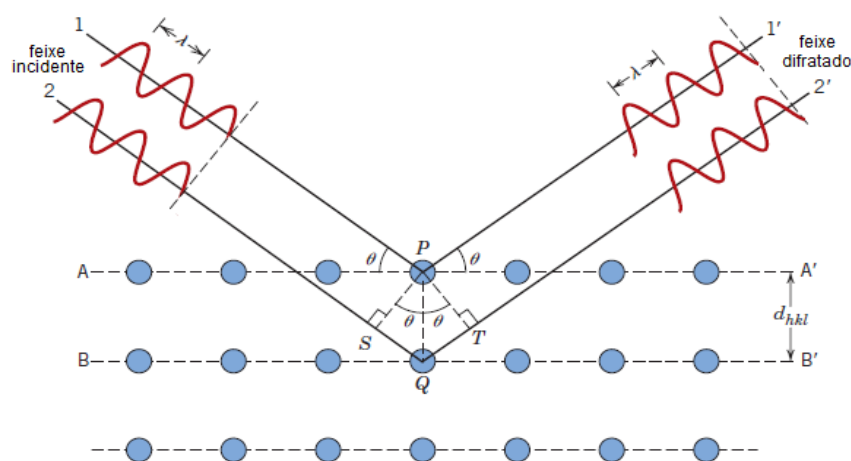


Figura 11-Difração de raio X por planos de átomos (A-A' e B-B').
Fonte: Calister & Rethwisch (2012).

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

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

Para o cálculo das distancias interplanares supondo para um sistema cristalino onde os ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ tem-se a Equação 5:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Por outro lado, a equação 5, não pode ser utilizada pois o objeto de estudo do referido trabalho apresenta estrutura cristalina hexagonal onde: $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$, portanto a Equação 6, utilizada nesta condição para o cálculo das distancias interplanares em função dos índices de Miller é:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq. 6})$$

Equações para cálculos de parâmetros de rede além de volume, para outros tipos de estrutura cristalina podem ser observadas na seção Anexo 1 deste trabalho.

Analisando um padrão qualquer de difração percebe-se que os picos resultantes de diferentes planos cristalográficos apresentam diferentes valor 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 et al, 2000, p.7).

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 a 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 et al, 2000, p.14)

2.5.1. Utilização da difração de raios X na identificação das fases cristalinas

Os planos de difração e suas respectivas distancias interplanares, bem como a densidade atômica ao longo de cada plano cristalino são característica específicas e únicas de cada substância cristalina, portanto o padrão difratométrico, que é dependente das variáveis acima citadas também é específico e único para cada sustância, semelhante a uma impressão digital (KAHN, 2016 p.8).

São disponíveis mais de setenta mil informações cristalográficas básicas de compostos cristalinos em um banco de dados continuamente atualizada pelo ICDD, *International Center for Diffraction Data*, onde os dados obtidos pela análise de difração de raio X são comparados com esses padrões já catalogados.

Atualmente com o auxílio de microcomputadores, sistemas automáticos de busca por métodos booleanos e lógica Fuzzy passaram a ser largamente empregados no auxílio à identificação de fases cristalinas por difração de raios X (KAHN, 2016 p.8).

2.6. HISTERESE MAGNÉTICA

Para uma perfeita compreensão do significado do termo histerese magnética sugere-se a consideração de um estado inicial onde um determinado material ferromagnético apresenta-se não magnetizado, isso significa admitir que a soma vetorial de todos os domínios magnéticos seja igual a zero, já que os mesmos apresentam domínios magnéticos orientados ao acaso.

Quando um campo magnético externo é aplicado a um material desmagnetizado, conforme condições acima descritas, os domínios magnéticos paralelos a esse campo crescem a custas de domínios com orientações menos favoráveis, essa reorientação dos domínios menos favoráveis deve-se ao movimento das paredes de domínios, que são regiões onde a direção de magnetização varia gradualmente.

A Figura 12 mostra um gráfico que relaciona fluxo magnético (B), plotado no eixo Y, em função do campo magnético externo (H) plotado no eixo X.

A medida que a intensidade do campo externo (H) aumenta a partir de zero, o fluxo magnético (B) pela amostra considerada também aumenta, esse fenômeno ocorre em função do movimento das paredes de domínio que tendem a alinhar-se com o campo magnético externo (H).

A magnetização do material é progressiva e atinge o valor máximo no momento que todos os domínios magnéticos estão e paralelos com o campo magnético externo (H), neste momento diz-se que a amostra do material atingiu a magnetização de saturação (M_s).

Nesse momento o fluxo magnético (B) passa a independe do campo magnético aplicado externamente (H), em outras palavras mesmo que o campo magnético externo aumente, não haverá mais o movimento das paredes de domínio, por isso esse ponto da curva de magnetização é chamado de magnetização de saturação.

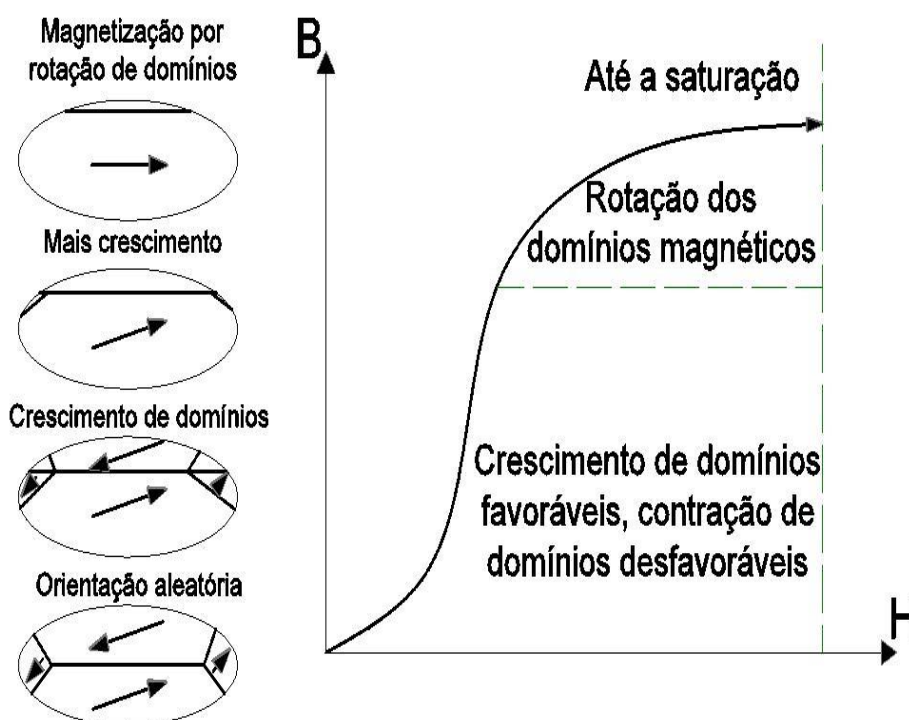


Figura 12-Crescimento e rotação dos domínios magnéticos, quando um material ferromagnético desmagnetizado é magnetizado até a saturação por um campo magnético aplicado.
Fonte: Autoria própria.

Continuando a análise do ciclo de histerese magnética observou-se que quando o campo externo (H) diminui gradualmente a partir do ponto máximo de saturação não há uma redução proporcional do fluxo magnético correspondente ao processo de magnetização, ou seja, a curva de magnetização difere da curva de desmagnetização, pois o deslocamento dos domínios magnéticos não é completamente reversível é uma parte da magnetização permanece mesmo quando o campo externo (H) se reduz a zero (TIPLER, 1984, p. 816, vol 2)

Uma das consequências da histerese é a produção de calor no interior da substância que provem de uma espécie de atrito interno, que se verifica quando os domínios mudam de sentido (PINHO, 2009 p.9)

A histerese, na prática, trata-se de um fluxo magnético remanescente, que depende das propriedades magnéticas e consequentemente da composição química e forma de processamento do material.

A quantidade de fluxo magnético remanescente defini dois grandes grupos de materiais magnéticos: os materiais magnéticos duros, que apresenta grande coercividade magnética e materiais magnéticos moles que apresenta baixa coercividade magnética, conforme Figura 13:

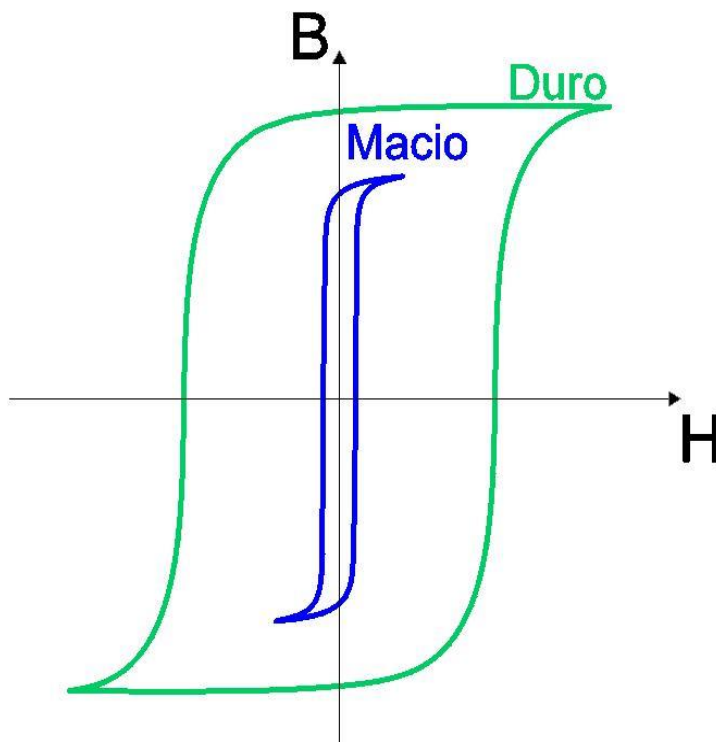


Figura 13-Curva de histerese para materiais duros (verde) macios (azul).
Fonte: Autoria própria.

A área determinada pela curva de histerese representa a perda de energia em virtude da irreversibilidade do processo, de uma forma mais simples, significa dizer que uma energia deverá ser utilizada para desmagnetizar o material, isso é uma desvantagem quando o material em análise se trata de um material magnético mole, ou seja, materiais utilizados em motores de corrente alternadas e transformadores. (TIPLER,1984, p. 816, vol 2)

Porém outra análise pode ser feita caso o objeto de estudo seja um material magnético duros, foco de estudo desse trabalho, nesse tipo de análise o fluxo magnético residual pode ser considerado como uma energia armazenada e que pode ser utilizada para realizar trabalho, essa propriedade é bastante importante em materiais que são utilizados como imã permanentes.

Alguns óxidos como SiO_2 , BiO_2 , Al_2O_3 são benéficos para aumentar a coercividade é conseqüentemente a energia magnética armazenada melhorando ainda mais as propriedades dos materiais magnéticos duros. (DIAS et al, 1989, p. 68).

2.6.1. Ensaio de histerese magnética

O ensaio de histerese magnética é realizado por um tipo de equipamento denomina de magnetômetro, que mede o momento magnético de uma amostra em função de um determinado campo magnético a ela aplicado.

Seu funcionamento apoia-se na detecção do campo magnético induzido na amostra, esse campo induzido é captado por sensores e comparada com o campo magnético principal, ou seja, o mesmo que gerou o campo magnético induzido.

Vários tipos de sensores são utilizados para esse fim, são escolhidos de acordo com sua sensibilidade, modelo construtivo, e custo.

A caracterização do comportamento magnético foi realizada no laboratório de física da Universidade Estadual de Maringá, tipo do equipamento utilizado foi Magnetômetro de Amostra Vibrante VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do presente trabalho fora necessária a utilização de materiais e adoção de procedimentos para a obtenção dos dados e resultados experimentais objetos de estudo.

3.1. MATERIAIS

Foram utilizados como precursores iniciais o carbonato de estrôncio (SrCO_3), óxido de ferro, (Fe_2O_3) e óxido de manganês III (Mn_2O_3), foi utilizado pós com alto teor de pureza cujas especificações podem ser vistas nas Figuras, 10, 11 e 12.

Para a realização da síntese da hexaferrita de estrôncio proposta neste trabalho as seguintes etapas foram cumpridas:

- Balanço estequiométrico dos precursores;
- Homogeneização em moinho de jarro;
- Secagem em forno de micro-ondas;
- Calcinação em temperatura controlado e atmosfera livre;
- Cominuição das amostras.

As amostras foram preparadas substituindo-se um determinado percentual de óxido de ferro, por óxido de manganês III respeitando a seguinte fórmula: $\text{SrCO}_3 + (6-x/2) \text{Fe}_2\text{O}_3 + x/2 \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19} + \text{CO}_2$, onde X é um número inteiro que variará de $0 \leq X \leq 5$.

Pretende-se com isso substituir parte dos cátions de Fe^{+3} pelo cátion Mn^{+3} já que a substituição dos cátions de Fe^{+3} é uma forma bastante eficiente de modificar as propriedades magnéticas das hexaferritas de estrôncio. A hexaferrita de estrôncio é um excelente material para esse fim, visto que sua estrutura permite a substituição de todos os cátions Fe^{+3} por outros trivalentes sem qualquer vestígio de fases secundárias. (GONZÁLEZ et al, 2016, p.1)

3.1.1. Carbonato de estrôncio

O carbonato de estrôncio apresenta fórmula química SrCO_3 , e trata-se de um pó fino e branco cujas propriedades são semelhantes às do carbonato de cálcio

(cal). É um mineral chamado de estroncianita que apresenta estrutura cristalina onde a cela unitária é do tipo ortorrômbica. A estroncianita é uma das principais fontes para a exploração de estrôncio.

O peso molecular do carbonato de estrôncio é de 147,62 g/mol onde 70,2% é SrO (óxido de estrôncio) e 28,8% de CO₂ (dióxido de carbono).

O carbonato de estrôncio utilizado na obtenção das amostras foi fabricado pela Sigma – Aldrich. A Figura 14 mostra as especificações do produto além dos testes com níveis de garantia.

SIGMA-ALDRICH®		sigma-aldrich.com
3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA		
Website: www.sigmaaldrich.com		
Email USA: techserv@sial.com		
Outsite USA: eurtechserv@sial.com		
Especificação do produto		
Nome do produto:		
Carbonato de estrôncio – pureza ≥ 99,9%		
Número do produto	472018	
Número do CSA	1633-05-2	SrCO₃
Fórmula	SrCO ₃	
Peso molecular	147,63 g/mol	
Teste/especificação		
Aparência (cor)		Branco
Aparência (Forma)		Pó
%CO ₃		39,8 – 41,5%
Impureza		≤ 1000 ppm

Figura 14-Especificação do precursor carbonato de estrôncio SrCO₃
Fonte: Autoria própria

3.1.2. Óxido de ferro

O óxido de ferro Fe₂O₃ também é conhecido pelo nome de hematita é um dos três principais tipos de óxido de ferro encontrado na natureza, em temperatura ambiente apresenta fase α e estrutura romboédrica e peso molecular de 159,69 g/mol onde

70% é ferro (Fe) e 30% de oxigênio (O), o alto percentual de ferro faz desse material a principal matéria prima da indústria siderúrgica.

O óxido de ferro utilizado na obtenção das amostras foi fabricado pela Sigma – Aldrich. A Figura 15 mostra o catálogo com as especificações do produto além dos testes com níveis de garantia.

SIGMA-ALDRICH		sigma-aldrich.com
3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA		
Website: www.sigmaaldrich.com		
Email USA: techserv@sial.com		
Outsite USA: eurtechserv@sial.com		
Especificação do produto		
Nome do produto:		
Óxido de ferro (III) – pureza $\geq 99,9\%$ partículas $\leq 5\mu\text{m}$		
Número do produto	310050	
Número do CSA	130937-1	
Fórmula	Fe ₂ O ₃	Fe₂O₃
Peso molecular	159,69 g/mol	
Teste/especificação		
Aparência (cor)	Vermelho escuro	
Aparência (Forma)	Pó	
% Fe	69,2 – 71,3%	
Impureza	≤ 10000 ppm	
Tamanho das partículas	$\leq 5\mu\text{m}$	

Figura 15-Especificação do precursor óxido de ferro Fe₂O₃
Fonte: Autoria própria

3.1.3. Óxido de manganês

O manganês é o décimo segundo elemento mais abundante em massa na crosta terrestre e está localizado no terceiro período da tabela periódica, e pertence à família 7, sendo um metal de transição possui diferentes estados de oxidação.

O óxido de manganês utilizado neste trabalho é o Mn₂O₃ e possui estado de oxidação III que pode ser obtido aquecendo-se o dióxido de manganês MnO₂ em

atmosfera livre a temperaturas de 600°C, segue abaixo a Equação 7 da reação química, de transformação do dióxido de manganês em óxido de manganês III.



O óxido de manganês utilizado na obtenção das amostras foi fabricado pela Sigma – Aldrich. A Figura 16 mostra as especificações do produto além dos testes com níveis de garantia.

SIGMA-ALDRICH®		sigma-aldrich.com
3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA		
Website: www.sigmaaldrich.com		
Email USA: techserv@sial.com		
Outsite USA: eurtechserv@sial.com		
Especificação do produto		
Nome do produto:		
Óxido de manganês (III) – pureza ≥ 99% partículas – 325 mesh – 44µm		
Número do produto	377557	
Número do CSA	1317-34-6	
Fórmula	Mn ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃
Peso molecular	157,87 g/mol	
Teste/especificação		
Aparência (cor)	Preto	
Aparência (Forma)	Pó	
Impureza	≤ 10000 ppm	
Tamanho das partículas	-325 mesh - 44 µm	

Figura 16-Especificação do precursor óxido de manganês Mn₂O₃

Fonte: Autoria própria

Outra forma de obtenção do óxido de manganês III é pela oxidação seguida por desidratação do hidróxido de manganês II.

3.2. MÉTODOS

Em termos da metodologia empregada tem-se:

3.2.1. Método de reação do estado sólido

As hexaferritas podem ser produzidas por várias técnicas de processamento, dentre as quais incluem-se reação do estado sólido, métodos químicos, e moagem de alta energia. (RAQUEL, 2006, p, 24)

Dentre os métodos químicos os que mais se destacam são: métodos da co-precipitação química, método hidrotérmico, método sol-gel. A maior vantagem do uso dos métodos químicos utilizados no processamento das hexaferritas é que se consegue a produção das nanopartículas em temperaturas mais baixas.

O método utilizado no processamento das amostras, neste trabalho foi o método de reação no estado sólido que como o próprio nome diz, ocorre entre dois ou mais precursores no estado sólido para produzir outra substância também no estado sólido, portanto sem qualquer adição de solventes, motivo pelo qual esse tipo de reação também é chamado de métodos seco.

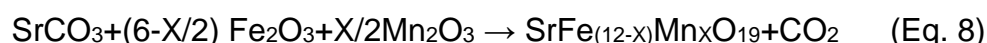
A não necessidade da utilização de solventes é uma grande vantagem ambiental, outras vantagens desse método além do baixo custo são:

- Facilidade de purificação;
- Alto rendimento;
- Contaminação mínima.

3.2.2. Balanço estequiométrico

O balanço estequiométrico de massa, talvez seja a prática mais divulgada e de compreensão imediata entre os iniciados em reações químicas. Consiste, simplesmente, em aplicar as relações estequiométricas sobre as massas ou fluxos de massa que participam de processos químicos (MAZZUCCO, 2013, p. 13)

A Equação 8 apresenta o balanço estequiométrico utilizado no presente trabalho:



Sendo X um número natural e $0 \leq X \leq 5$, e que tem influência direta no valor das concentrações de manganês (Mn) conforme pode ser observado pelas tabelas 3, 4, 5, 6, 7 e 8, que apresentam o valor de massa atômica dos vários precursores

iniciais utilizados na composição da hexaferrita de estrôncio, variável indispensável no cálculo do balanço estequiométrico.

Para $x=0$ $\text{SrCO}_3 + (6 - 0/2) \text{Fe}_2\text{O}_3 + x/2\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{CO}_2$			
Precusores iniciais	Peso atômico g/mol	Massa g/10g	Massa %
SrCO_3	147,6289	1,33509	13,3509
$6(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	958,1292	8,66491	86,6491

Tabela 3-Peso atômico dos percusores iniciais da hexaferrita de estrôncios $p/ x =0$
Fonte – Autoria própria

Para $x=1$ $\text{SrCO}_3 + (6 - 1/2) \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SrFe}_{11}\text{MnO}_{19} + \text{CO}_2$			
Precusores iniciais	Peso atômico g/mol	Massa g/10g	Massa %
SrCO_3	147,6289	1,33619	13,3619
$5,5(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	878,2840	7,94935	79,4935
$0,5(\text{Mn}_2\text{O}_3)$	78,9371	0,71446	7,1446

Tabela 4-Peso atômico dos percusores iniciais da hexaferrita de estrôncios $p/ x =1$
Fonte – Autoria própria

Para $x=2$ $\text{SrCO}_3 + (6 - 2/2) \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2/2\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SrFe}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_{19} + \text{CO}_2$			
Precusores iniciais	Peso atômico g/mol	Massa g/10g	Massa %
SrCO_3	147,6289	1,33729	13,3729
$5,0(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	798,4400	7,23262	72,3363
$1,0(\text{Mn}_2\text{O}_3)$	157,8743	1,43009	14,3009

Tabela 5-Peso atômico dos percusores iniciais da hexaferrita de estrôncios $p/ x =2$
Fonte – Autoria própria

Para $x=3$ $\text{SrCO}_3 + (6 - 3/2) \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SrFe}_9\text{Mn}_3\text{O}_{19} + \text{CO}_2$			
Precusores iniciais	Peso atômico g/mol	Massa g/10g	Massa %
SrCO_3	147,6289	1,33839	13,3839
$4,5(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	718,5960	6,51471	65,1471
$1,5(\text{Mn}_2\text{O}_3)$	236,8114	2,14691	21,4691

Tabela 6-Peso atômico dos percusores iniciais da hexaferrita de estrôncios $p/ x =3$
Fonte – Autoria própria

Para $x=4$ $\text{SrCO}_3 + (6 - 4/2) \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4/2\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SrFe}_8\text{Mn}_4\text{O}_{19} + \text{CO}_2$			
Precusores iniciais	Peso atômico g/mol	Massa g/10g	Massa %
SrCO_3	147,6289	1,33949	13,3949
$4,0(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	638,7520	5,79562	57,9562
$2,0(\text{Mn}_2\text{O}_3)$	315,748596	2,8649	28,6490

Tabela 7-Peso atômico dos percusores iniciais da hexaferrita de estrôncios $p/ x =4$
Fonte – Autoria própria

Para $x=5$ $\text{SrCO}_3 + (6 - 5/2) \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5/2\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SrFe}_7\text{Mn}_5\text{O}_{19} + \text{CO}_2$			
Precusores iniciais	Peso atômico g/mol	Massa g/10g	Massa %
SrCO_3	147,6289	1,34059	13,4059
$3,5(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	558,9080	5,07534	50,7534
$2,5(\text{Mn}_2\text{O}_3)$	394,6857	3,58407	35,8407

Tabela 8-Peso atômico dos percusores iniciais da hexaferrita de estrôncios $p/ x =5$
Fonte – Autoria própria

A partir do balanço estequiométrico 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 Industria de Balança Ltda, modelo Ohaus Analíticas série *Adventurer* com capacidade de 210g e erro de 0,001 como ilustrado na Figura 17.



Figura 17-Balança marca Toledo do Brasil Industria de Balança Ltda, modelo Ohaus Analíticas série *Adventurer* com capacidade de 210g e erro de 0,001.
Fonte: Autoria própria.

Foi possível calcular que após a síntese, houve uma perda de massa em relação a amostra inicial, já que um percentual dos precursores iniciais se volatiliza sobre a forma de CO_2 , para o caso em discussão esse percentual é próximo a 3,8%, essa imprecisão nos cálculos dos precursores volatilizados, se faz presente visto que para cada percentual de Manganês (Mn) há uma pequena variação na massa atômica nas amostras iniciais.

3.2.3. Moagem em moinho de jarro

As amostras após balanceadas estequiometricamente foram submetidas a uma moagem em moinho de jarro, conforme Figura 18, para homogeneização. O

processo 96 esferas de zircônia com uma massa total de 316 gramas, confinadas juntamente com os precursores e submersas com água destilada, vale ressaltar que álcool etílico também pode ser usado no processo, e submetidas a uma rotação de 68 rpm por um período de 24 horas.



Figura 18-Moinho de jarro modelo SL-34/2-RF fabricante Solab Equipamentos para Laboratórios.
Fonte: Autoria própria.

3.2.4. Secagem das amostras

Após a moagem as amostras foram desidratadas. O processo ocorreu em forno de micro-ondas e as amostras foram submetidas a aquecimento por um período de 25 minutos. É importante observar que a potência do forno de micro-ondas não deve ultrapassar 50% do valor de sua potência máxima, outra observação importante é que o período de 25 minutos de aquecimento dever ser fracionados em pelo menos 5 vezes intercalando-se 5 minutos de aquecimento com outros 5 minutos de resfriamento. Caso essas observações não sejam respeitadas corre-se o risco de superaquecimento das amostras, sendo o resultado imediato, a explosão do prato de vidro utilizado para acondicionamento delas, conforme pode ser visto na Figura 19.



Figura 19-Explosão em virtude de superaquecimento da amostra.
Fonte: Autoria própria.

3.2.5. Calcinação da amostra

Após completamente desidratada as amostras foram submetidas a um processo de calcinação, etapa final da síntese, que consiste em aquece-las a uma temperatura de 1200°C por um período de 4 horas em atmosfera livre.

O aquecimento da amostra ocorreu a uma taxa de 5 °C/min, partindo a temperatura ambiente até o valor de 1000 °C, a partir desse gradiente a taxa de aquecimento é menos acentuada assumindo o valor de 2°C/min.

Atingido o valor de 1200 °C a temperatura foi mantida constante por um período de 4 horas, momento em que o resfriamento se inicia a uma taxa de 2°C/min, a taxa de resfriamento se mantém constante até o momento que a temperatura atinge o valor de 800°C, neste momento a taxa de aquecimento torna-se novamente mais acentuada assumindo o valor de 5 °C/min até que a temperatura ambiente é atingida novamente.

A curva de tratamento térmico das amostras é demonstrada na Figura 19.

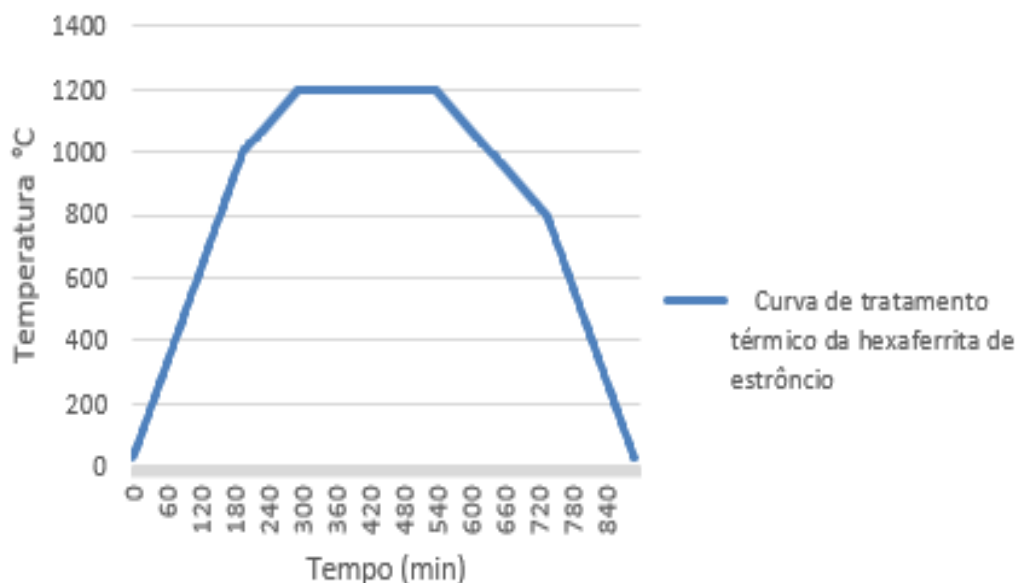


Figura 20-Curva de tempo X temperatura de tratamento térmico da hexaferrita de estrôncio.
Fonte: Autoria própria.

O equipamento utilizado é mostrado na Figura 21 e é fabricado pela empresa EDG Equipamentos e controles Ltda.



Figura 21-Forno elétrico Fabricante empresa EDG Equipamentos e controles Ltda modelo f 3000 3P
Fonte: Autoria própria.

A calcinação é uma das etapas mais importantes durante o processo de síntese da hexaferrita de estrôncio, pois é nessa fase que energia térmica é fornecida ao sistema possibilitando que a reação de estado sólido possa acontecer.

A calcinação é conduzida em temperatura abaixo da temperatura de fusão, tal que não existe uma fase líquida presente, porém a temperatura deve ser suficiente para que haja a eliminação de substâncias voláteis, como por exemplo, água e gases.

No caso específico deste trabalho aproximadamente 3,8% da massa total dos precursores iniciais serão eliminados na forma de CO_2 durante o processo de calcinação, conforme pode ser observado pela equação 5 já abordado no capítulo 3.2.2 deste trabalho.

3.2.6. Cominuição das amostras

Após a calcinação, é feita a moagem das amostras em um almofariz, conforme Figura 22. A moagem torna necessária já que uma massa deste pó, entre 1,0g e 2,0g, é compactada em um suporte com cerca de 1,0 mm de espessura, sobre um suporte de aço, alumínio ou vidro, cobrindo uma área de alguns cm^2 , isso significa dizer que quanto mais fino for o pó mais regular será a superfície de incidência do raio X, melhorando sensivelmente a qualidade do ensaio de difração de raios X (DRX).

Pelos motivos descritos acima as amostras foram peneiradas para limitar o tamanho máximo das partículas em 500 μm ,

Alguns cuidados devem ser tomados para que não haja a contaminação das amostras, como por exemplo a limpeza de almofariz e pistilo com álcool etílico.



Figura 22-Almofariz utilizada na moagem das amostras.
Fonte: Autoria própria.

A Figura 23, mostra o diagrama com os passos realizados para obtenção das amostras.

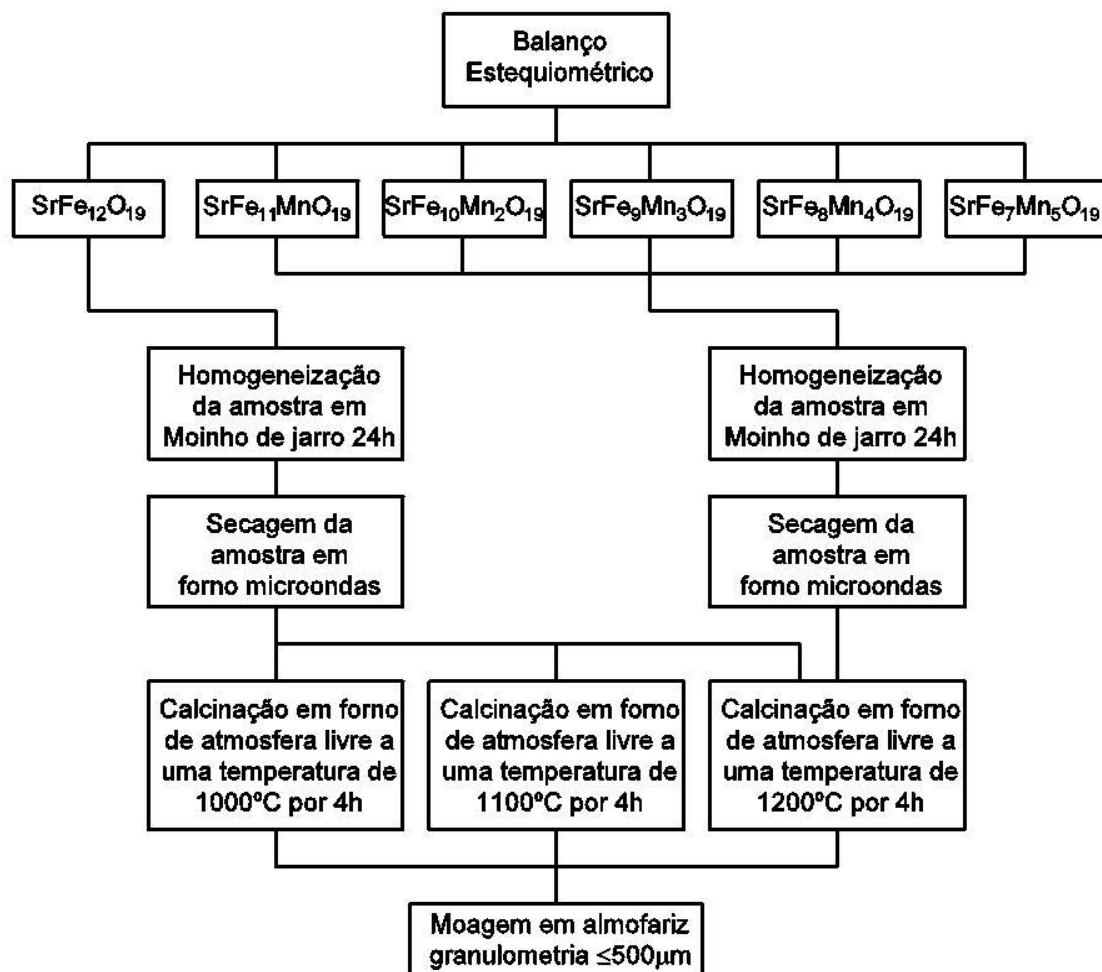


Figura 23-Fluxograma passo a passo de obtenção das amostras.
Fonte: Autoria própria.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram realizados ensaios de histerese magnética e difração de raios X com o propósito de caracterizar as amostras anteriormente produzidas, os ensaios foram realizados pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, as variáveis parametrizadas no difratômetro foram:

- Tensão do tubo 40kV.
- Corrente do tubo 30 mA.
- Tipo de radiação $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,54 \text{ \AA}$.
- Intervalo de varredura 2θ [$20^\circ - 80^\circ$].

Os resultados de difração de raios X obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas cadastradas no banco de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO PURA ($X=0$)

A análise dos difratogramas abaixo, são para a hexaferrita de estrôncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) calcinadas respectivamente a 1000°C , 1100°C e 1200°C em atmosfera livre.

As Figuras 24, 25 e 26, mostram os difratogramas que comprovam a formação do composto de hexaferrita de estrôncio, grupo P63/mmc, já que os difratogramas estão em concordância com a ficha cristalográfica de número 331340 do ICDD. As Figuras 24 e 25 são para a hexaferrita de estrôncio calcinada a 1000°C e 1100°C respectivamente, elas mostram que além da formação da estrutura principal há a presença de uma fase espúria de hematita (Fe_2O_3) na posição $2\theta = 33,17^\circ$ do difratograma, e que corresponde a ficha cristalográfica nº 330664 do ICDD.

A formação de hematita, (Fe_2O_3), mesmo que em pequeno percentual pode ser explicada pelo fato de a estrutura cristalina hexagonal ser mais estável para uma relação molar Fe/Sr = 10, e que a presença de íons de estrôncio é mais importante do que a presença de íons de ferro na formação de hexaferrita. Portanto, para uma proporção molar Fe/Sr superior a dez, a carência de íons Sr^{+2} resulta na formação de hematita. (ALAMOLHODA et al, 2006, p. 78).

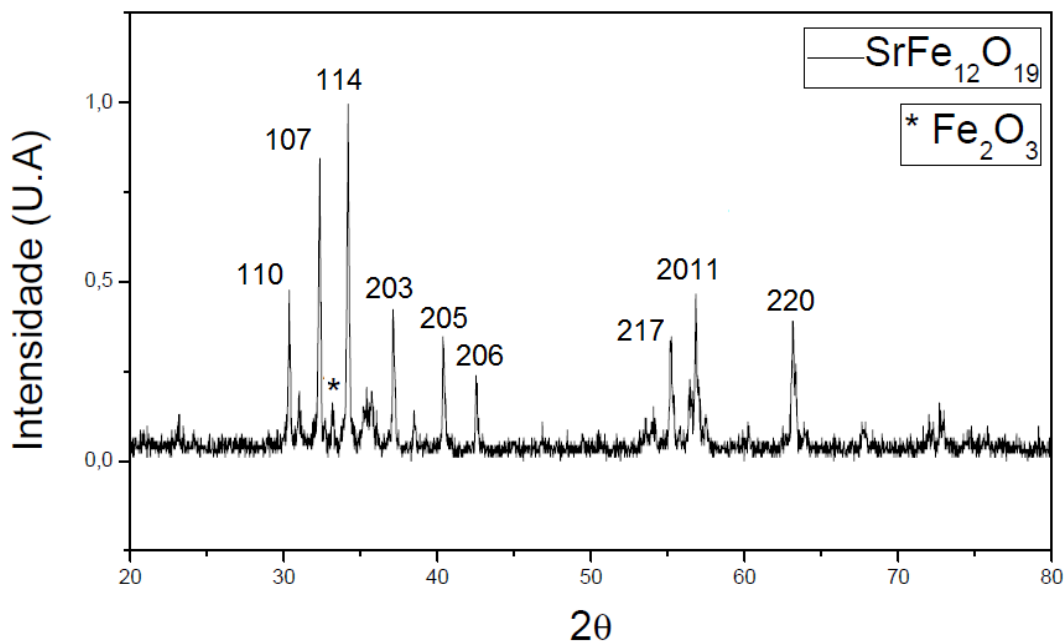


Figura 24-Difratograma do Sr Fe₁₂O₁₉ calcinada a 1000°C.
Fonte: Autoria própria.

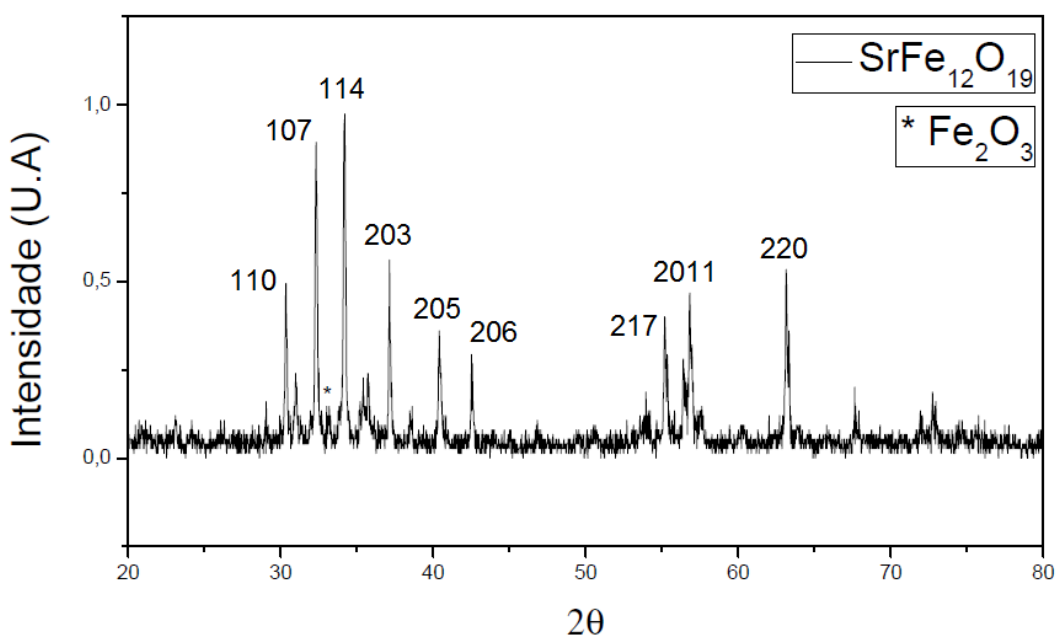


Figura 25-Difratograma do Sr Fe₁₂O₁₉ calcinada a 1100°C.
Fonte: Autoria própria.

A amostra de hexaferrita de estrôncio calcinada a 1200°C mostrada na Figura 26, também apresentou presença de hematita (Fe₂O₃), porém desta vez a pico principal da fase foi detectada na posição $2\theta = 77,59^\circ$.

Pode-se observar também a formação de uma fase uma fase de carbono onde o pico principal da fase apresentou-se na posição $2\theta = 44,07^\circ$ cuja ficha cristalográfica de número 060675 do ICDD.

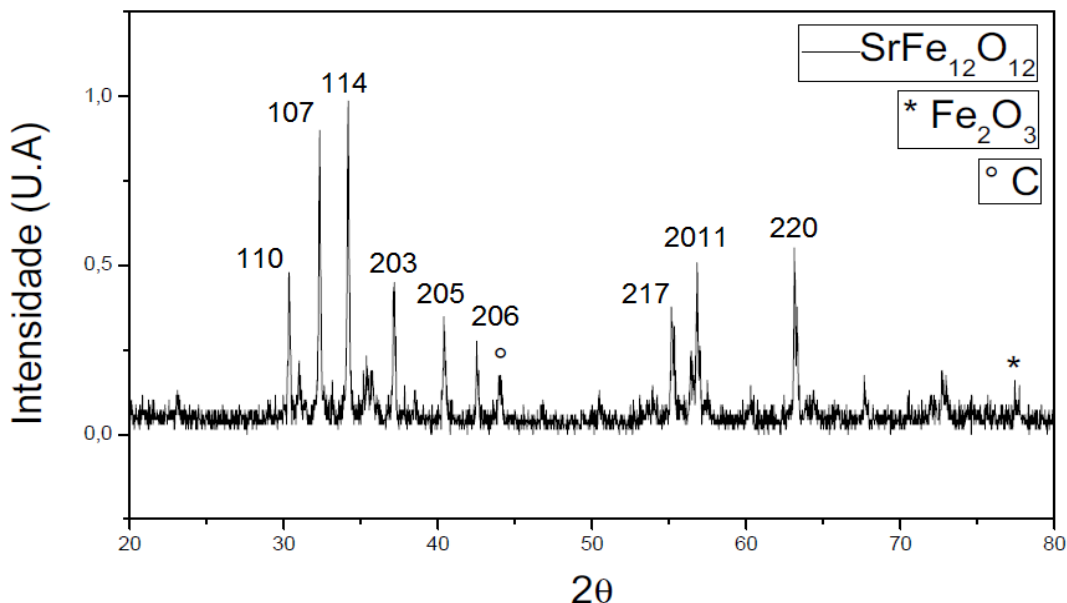


Figura 26-Difratograma do $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ calcinada a 1200°C .
Fonte: Autoria própria.

Outra análise bastante pertinente é com relação ao comportamento dos parâmetros de rede em função da temperatura de calcinação, já que esses parâmetros interferem diretamente no volume e na densidade da cela unitária.

Para a referida análise aplica-se os índices de Miller nos picos presentes no difratograma, de preferência os mais significativos.

Considerando $h = 1$, $k = 1$ e $l = 0$ pela Equação 6 tem-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 :

$$a = 2 \cdot d_{hkl} [\text{Å}] \quad (\text{Eq. 9})$$

Considerando $h = 2$, $k = 0$ e $L = 3$ pela Equação 6 tem-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 a :

$$c = \frac{a \cdot d \cdot 5,196}{\sqrt{3a^2 - 16d^2}} \text{ [Å]} \quad (\text{Eq. 10})$$

O cálculo do volume da cela unitária hexagonal e dado pela Equação 11:

$$\frac{a^2 \cdot c \cdot \sqrt{3}}{2} = 0,866 \cdot a^2 \cdot c = V_c \text{ [m}^3\text{]} \quad (\text{Eq. 11})$$

O cálculo da densidade teórica em g/cm³ da cela unitária hexagonal e dada pela Equação 12.

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_a \cdot 10^6} \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (\text{Eq. 12})$$

As fórmulas acima foram implantadas em uma planilha do Excel, e os resultados estão demonstrados na Tabela 9.

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 Calcinada a 1000°C	d _(HKL) [Å]	H	K	L	a	b	c	697,2947	5,0562
	2,9417	1	1	0	5,8834	5,8834	23,2617		
	2,4203	2	0	3					
SrFe ₁₂ O ₁₉ Calcinada a 1100°C	d _(HKL) [Å]	H	K	L	a	b	c	690,9798	5,1024
	2,9425	1	1	0	5,8850	5,8850	23,0385		
	2,4186	2	0	3					
SrFe ₁₂ O ₁₉ Calcinada a 1200°C	d _(HKL) [Å]	H	K	L	a	b	c	689,5255	5,1132
	2,9439	1	1	0	5,8878	5,8878	22,9682		
	2,4189	2	0	3					

Tabela 9-Resultados obtidos de parâmetros de rede volume e densidade da cela unitária da hexaferrita de estrôncios calcinada a 1000°C 1100°C e 1200°C;
Fonte: Autoria própria.

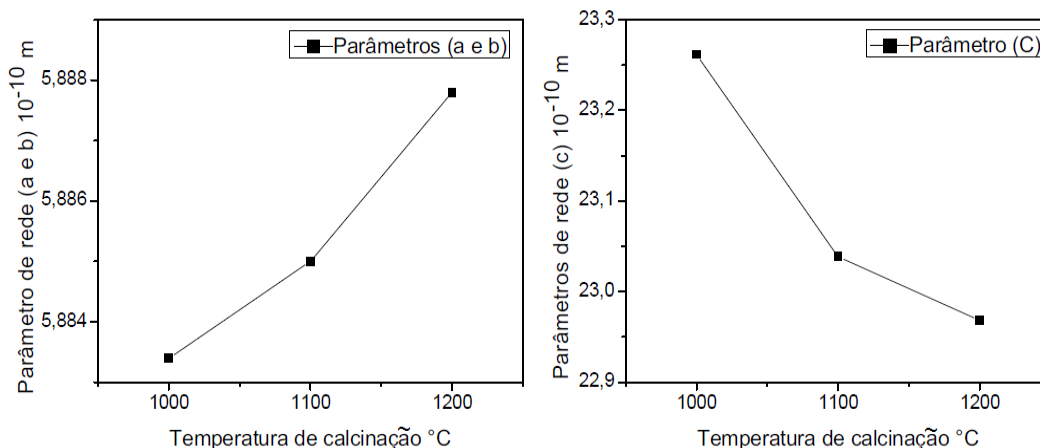


Figura 27-Gráfico da variação dos parâmetros de rede em função da temperatura de calcinação;
Fonte: Autoria própria.

Analisando-se os dados obtidos dos parâmetros de rede para diferentes temperaturas de calcinação, observou um aumento na largura e comprimento, parâmetros (a b), por outro lado observou-se uma redução na altura da cela unitária, parâmetro (c), o que sugere que a cela unitária tende a achatar-se com aumentos nas temperaturas de calcinação, esses resultados podem ser observados tanto na Tabela 9 quanto na Figura 27.

Como dito anteriormente as variações dos parâmetros de rede tem influência diretamente no volume e densidade da cela unitária, essa influência pode ser perfeitamente comprovada na Figura 28, que representa variações desses parâmetros em função da temperatura de calcinação, nota-se inclusive que a taxa de variação diminui a partir de 1100°C de temperatura de calcinação, comprovando a dependência direta entre os parâmetros de rede.

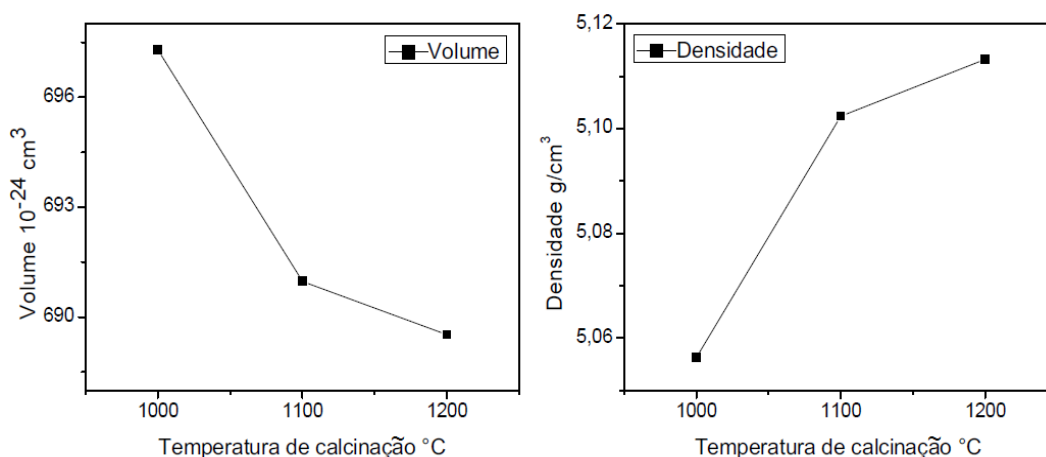


Figura 28-Gráfico da variação da volume e densidade da cela unitária função da temperatura de calcinação.

Fonte: Autoria própria.

A análise de histerese magnética foi realizada para as três amostras com diferentes temperaturas de calcinação, observa-se portanto que mesmo havendo uma alteração dos parâmetros de rede e densidade em virtude de diferentes temperaturas de processamento do material, não observou-se uma alteração muito significativa na curva e histerese, porém nota-se que aumentos na densidade produz um ligeiro aumento na área do laço de histerese, e que esse aumento é mais significativo quando varia-se a temperatura de calcinação de 1000°C para 1100°C do que quando varia-se a temperatura de calcinação de 1100° para 1200°, essa taxa de variação está em concordância com a taxa de variação da densidade resultante do material.

A Figura 29 mostra os resultados obtidos para hexaferrita de estrôncio em diferentes temperaturas de calcinação:

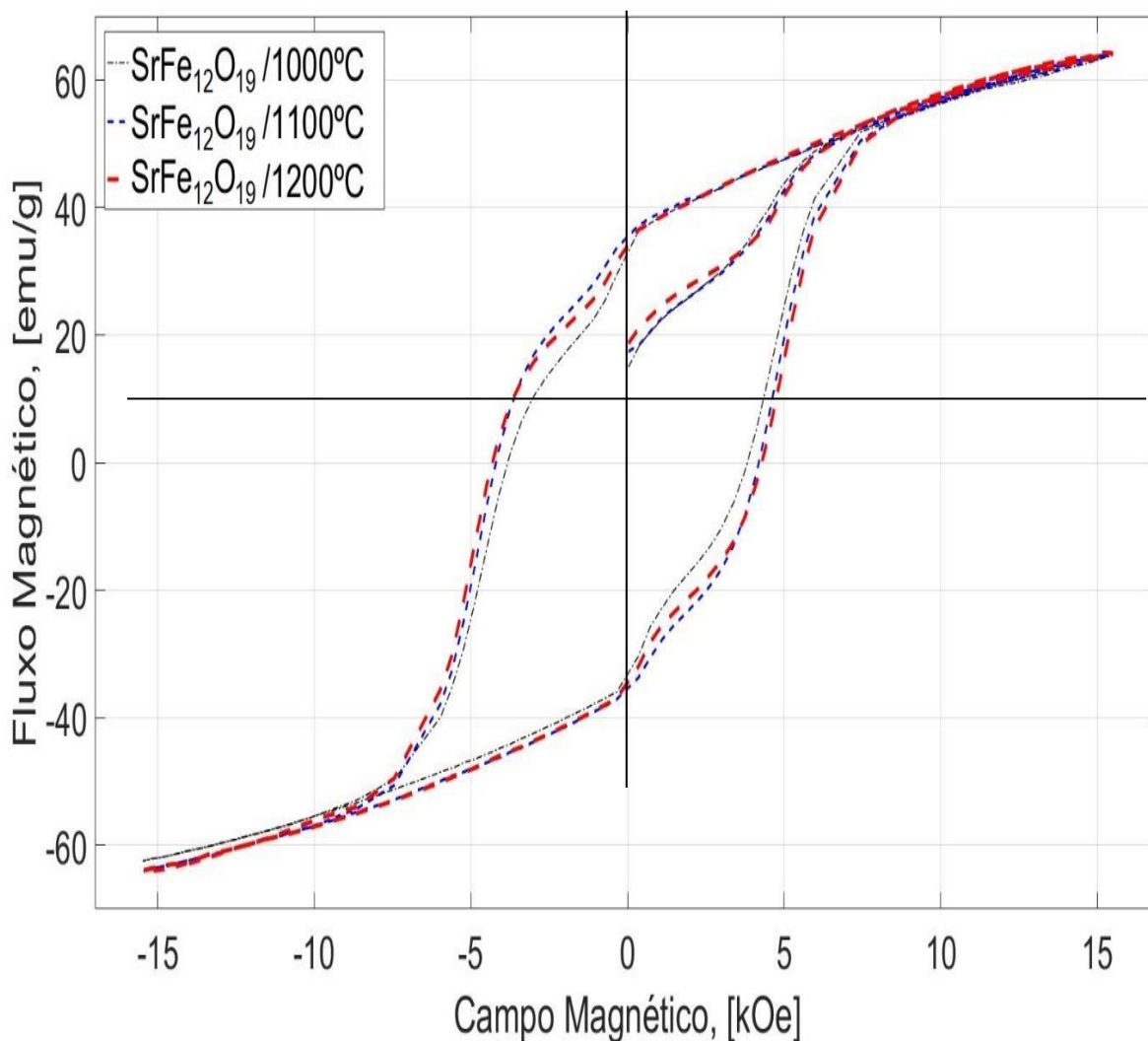


Figura 29-Curva de histerese para hexaferrita (x=0) calcinada a 1000°C 1100° 1200°C.
Fonte: Autoria própria.

Pela Figura 30 observa-se que a magnetização de saturação não sofreu qualquer alteração para diferentes temperaturas de calcinações, o fluxo magnético remanescente atingiu o valor máximo ou seja 35 [emu/g] à 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] em uma temperatura de calcinação de 1200°C.

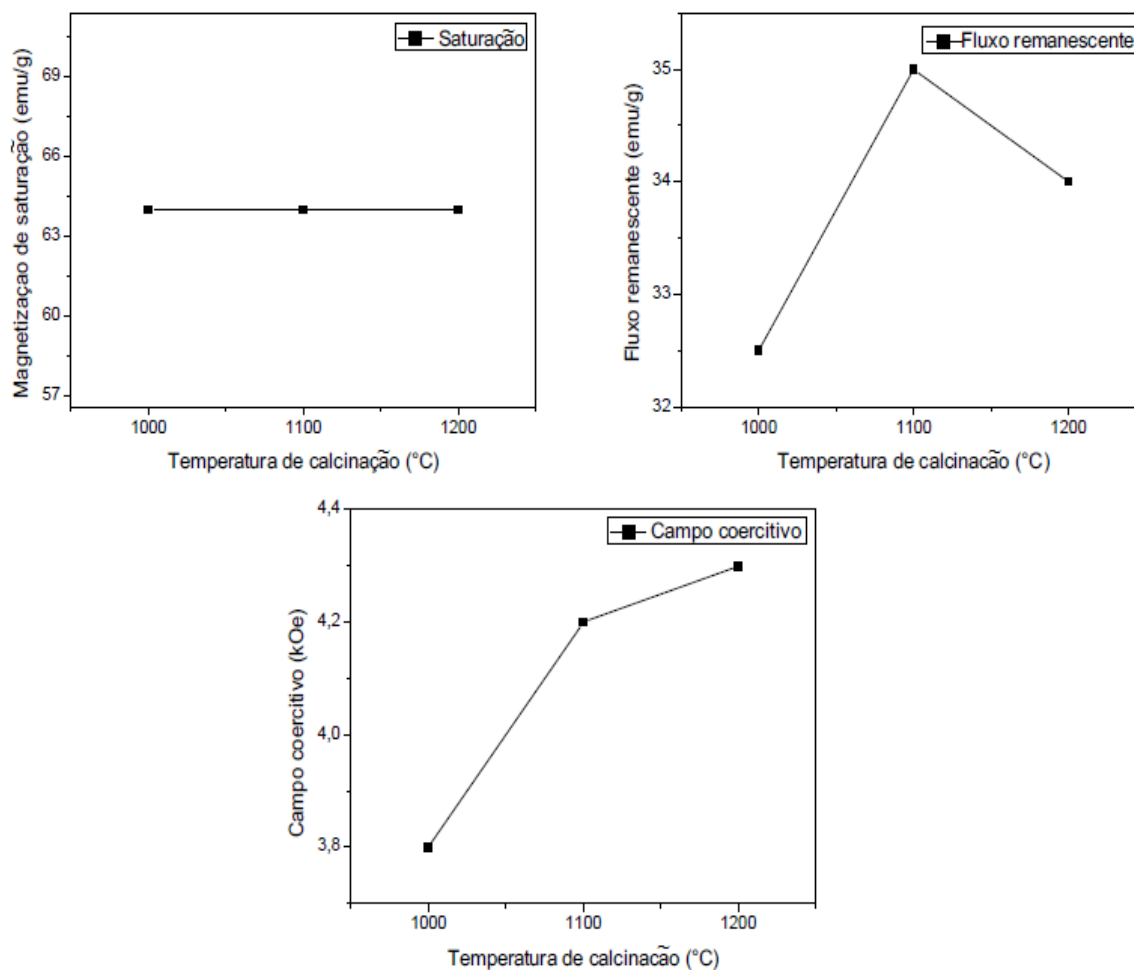


Figura 30–Parâmetros magneticos para amostras calcinadas a 1000, 1100, 1200°C sem concentração de óxido de manganês.
Fonte: Autoria própria.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO PARA (1≤X≤5)

Uma análise semelhante a feita anteriormente, para a hexaferrita de estrôncio pura, foi realizada agora para a hexaferrita de estrôncio com diferentes

concentrações de óxido de manganês ($1 \leq x \leq 5$), e calcinadas a 1200°C , em atmosfera livre para todas as amostras.

A Figura 31 mostra o difratograma das amostras de hexaferrita de estrôncio com concentração onde ($x=1$) e ($x=2$), respectivamente $\text{SrFe}_{11}\text{MnO}_{19}$ e $\text{SrFe}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_{19}$, nele pode-se observar que a estrutura principal está associada a hexaferrita de estrôncio com ficha cristalográfica de número 331340 do ICCD, porém é possível observar uma fase de hematita (Fe_2O_3), cuja ficha cristalográfica é nº 330664 ICCD onde o pico principal ocupa a posições $2\theta = 77,70^\circ$, em ambas as amostras.

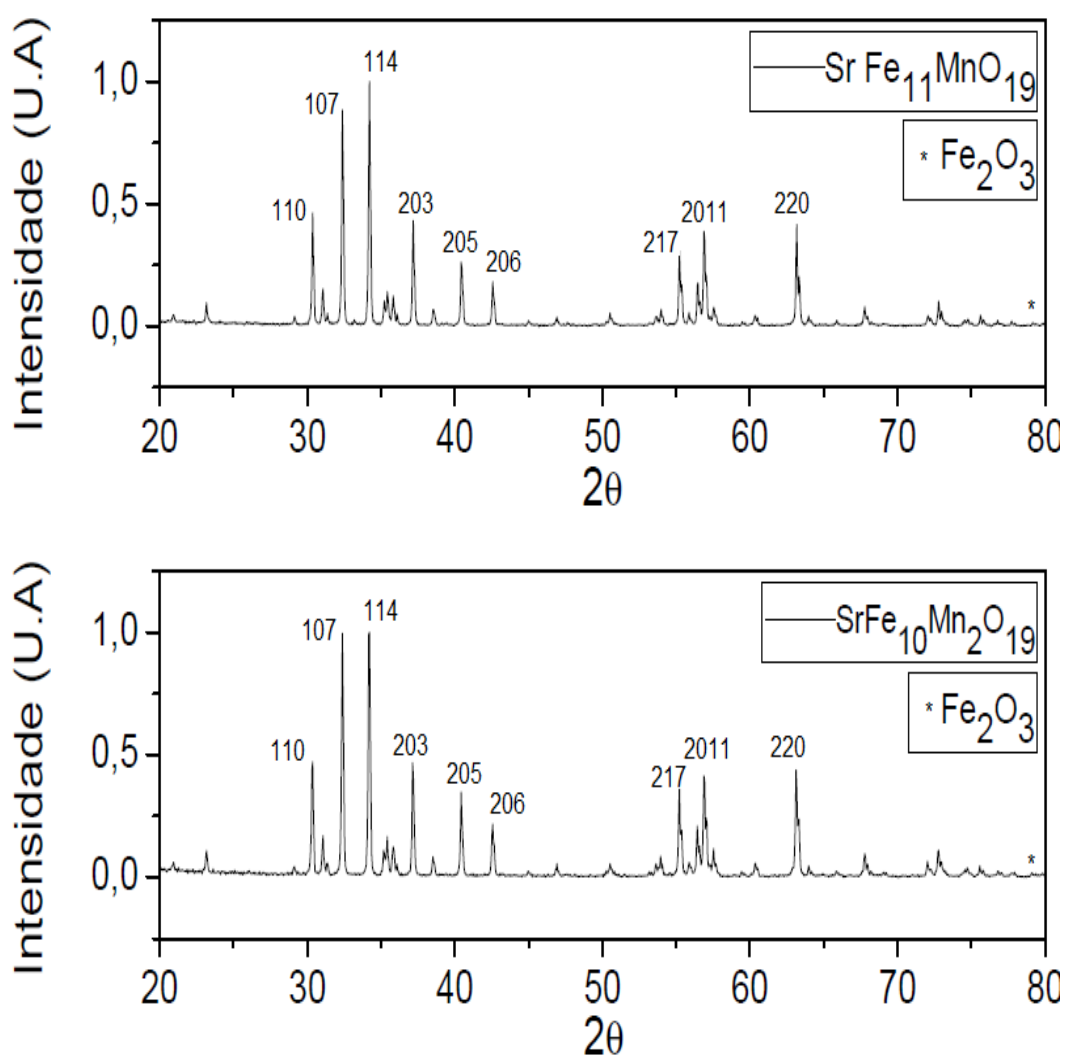


Figura 31-Difratograma do $\text{SrFe}_{11}\text{MnO}_{19}$ ($X=1$) e $\text{SrFe}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_{19}$ ($x=2$) calcinada a 1200°C em atmosfera livre.

Fonte: Autoria própria.

O difratograma mostrado na Figura 32 foi obtido para uma amostra de hexaferrita de estrôncio com uma concentração de óxido de manganês onde ($x=3$)

($\text{SrFe}_9\text{Mn}_3\text{O}_{19}$), observa-se que nessas condições não formou qualquer outra fase além da estrutura principal que é a própria hexaferrita de estrôncio cuja ficha cristalográfica é 331340 ICCD.

Isto sugere que a concentração de hematita (Fe_2O_3) decresce em função do aumento da concentração de manganês e que a tendência de formação de fase espúria desse composto diminui, já que a relação molar Fe/Sr também está reduzindo, outra observação importante é que o manganês está realmente substituindo o ferro na estrutura da hexaferrita já que não forma fase espúria.

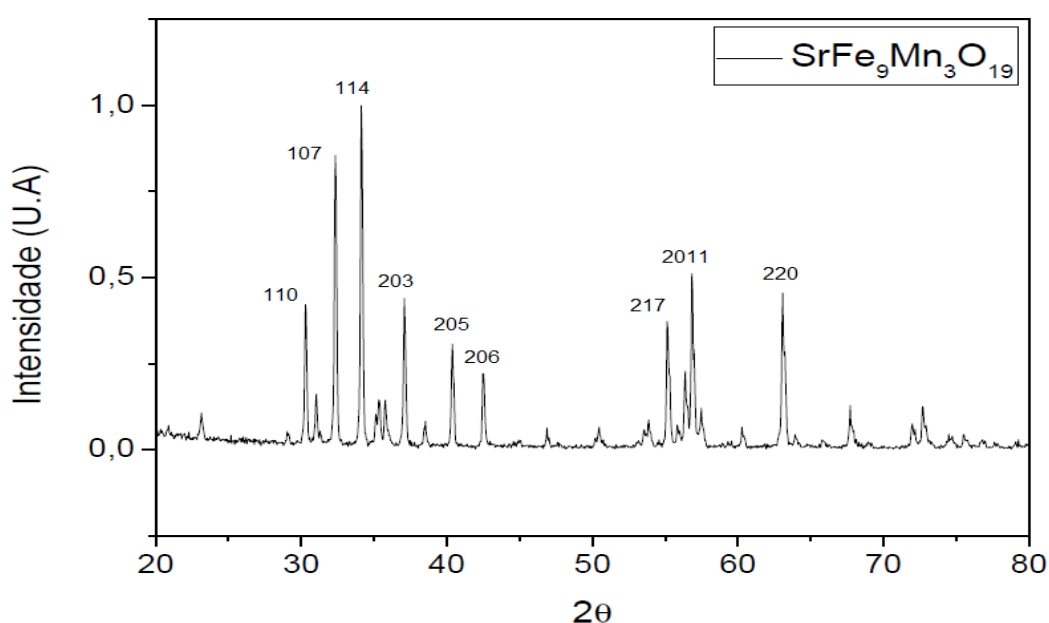


Figura 32-Difratograma do $\text{SrFe}_9\text{Mn}_3\text{O}_{19}$ ($x=3$) calcinado a 1200°C atmosfera livre.
Fonte: Autoria própria.

A Figura 33 mostra difratogramas da hexaferrita de estrôncio, com uma concentração de óxido de manganês onde ($X=4$) e ($X=5$) respectivamente $\text{SrFe}_8\text{Mn}_4\text{O}_{19}$ e $\text{SrFe}_7\text{Mn}_5\text{O}_{19}$, nele podemos observar que a estrutura principal continua associada a hexaferrita de estrôncio, porém fases espúrias de siderita (FeCO_3), cuja ficha cristalográfica é 290696 do ICCD, são observadas com o pico principal nas posições $2\theta = 77,70^\circ$ para a concentração onde $X=4$ e $2\theta = 61,27^\circ$ para a concentração ($x=5$).

Essa condição produziu evidências de que o cátion Mn^{3+} tem preferência na formação da cela unitária de hexaferrita, e que a medida que a concentração de óxido de manganês aumenta o óxido de ferro precipitasse na forma de siderita (FeCO_3).

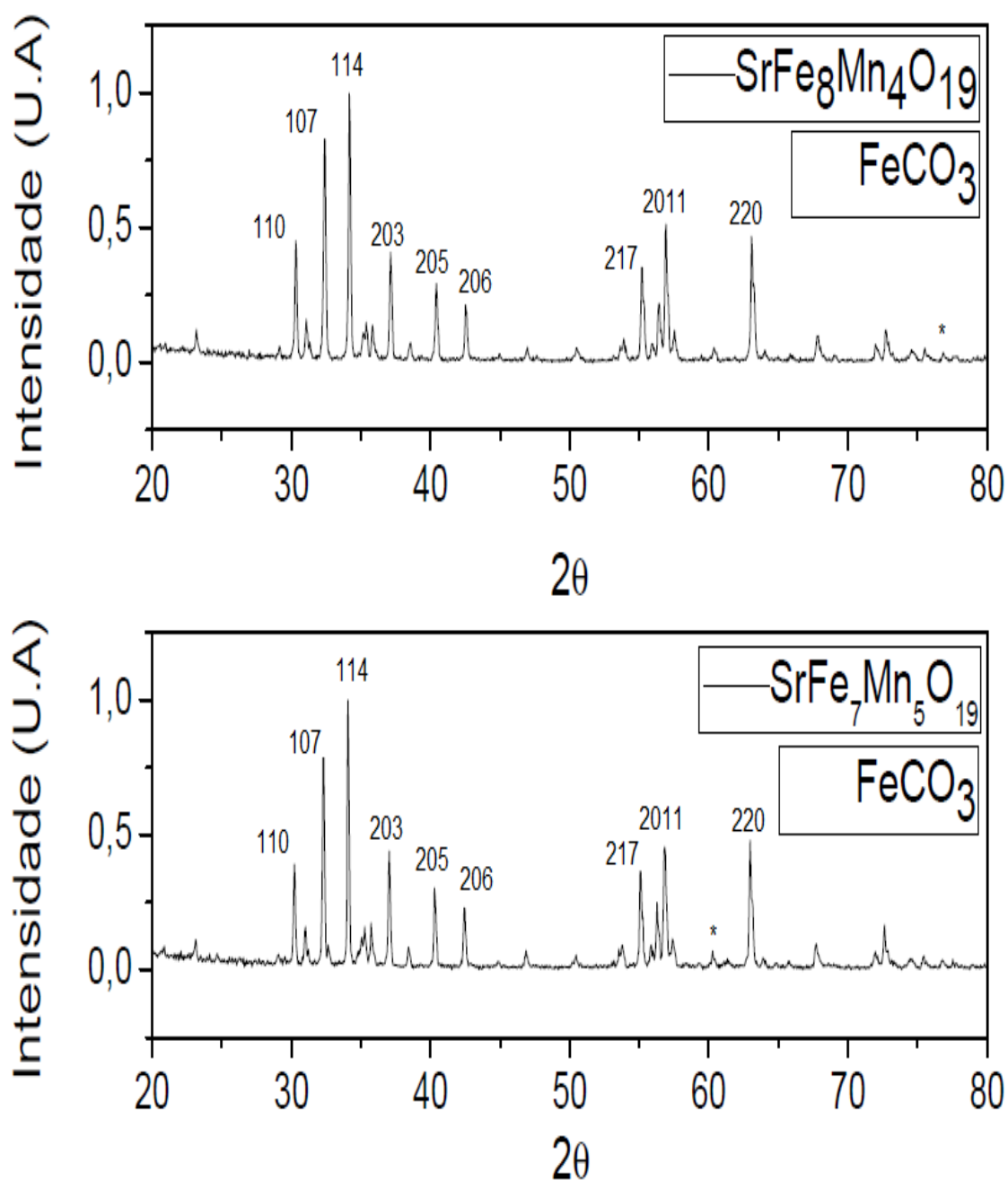


Figura 33-Difratograma do $\text{Sr Fe}_8\text{Mn}_4\text{O}_{19}$ ($x=4$) e $\text{SrFe}_7\text{Mn}_5\text{O}_{19}$ ($x=5$) calcinada a 1200°C em atmosfera livre.
Fonte: Autoria própria.

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

Os resultados obtidos retratam uma tendência de aumento nos parâmetros de rede (a e b) e ao mesmo tempo uma tendência de redução do parâmetro c , o que significa um ligeiro achatamento da cela unitária.

Trata-se de resultados semelhantes aos verificados para as hexaferritas de estrôncio sem qualquer concentração de óxido de manganês, com diferentes temperaturas de calcinação, porém os motivos são diferentes e serão comentados na seção 5 deste trabalho.

Uma observação importante é que houve um comportamento um pouco diferenciado para a hexaferrita de estrôncio onde a concentração de óxido de manganês corresponde a (X=4) ($\text{SrFe}_8\text{Mn}_4\text{O}_{19}$), já que observou-se uma queda no valor dos parâmetros de rede (a e b) frustrando assim a expectativa de acréscimo, já que o raio iônico do cátion de manganês é maior que o raio iônico do cátion de ferro, por outro lado o parâmetro de rede c permaneceu constante nesse intervalo da curva.

Os dados obtidos para os parâmetros de rede podem ser observados na tabela 10 e nos gráficos da Figura 34.

Parâmetros de rede - volume - densidade da cela unitária $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$									
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 ₁₁ MnO ₁₉ Calcinada a 1200°C	$d_{(hkl)}$ [Å]	H	K	L	a	b	c	689,2370	5,1109
	2,9387	1	1	0	5,8774	5,8774	23,0399		
	2,4158	2	0	3					
SrFe ₁₀ Mn ₂ O ₁₉ Calcinada a 1200°C	$d_{(hkl)}$ [Å]	H	K	L	a	b	c	690,3512	5,0983
	2,9408	1	1	0	5,8816	5,8816	23,0442		
	2,4174	2	0	3					
SrFe ₉ Mn ₃ O ₁₉ Calcinada a 1200°C	$d_{(hkl)}$ [Å]	H	K	L	a	b	c	691,0856	5,0885
	2,9466	1	1	0	5,8932	5,8932	22,9780		
	2,4210	2	0	3					
SrFe ₈ Mn ₄ O ₁₉ Calcinada a 1200°C	$d_{(hkl)}$ [Å]	H	K	L	a	b	c	689,1705	5,0983
	2,9429	1	1	0	5,8858	5,8858	22,9719		
	2,4182	2	0	3					
SrFe ₇ Mn ₅ O ₁₉ Calcinada a 1200°C	$d_{(hkl)}$ [Å]	H	K	L	a	b	c	691,9694	5,0733
	2,9539	1	1	0	5,9078	5,9078	22,8938		
	2,4255	2	0	3					

Tabela 10-Resultados obtidos de parâmetros de rede volume e densidade da cela unitária da hexaferrita de estrôncios com concentrações de óxido de manganês para X= (1-2-3-4-5).

Fonte Autoria própria.

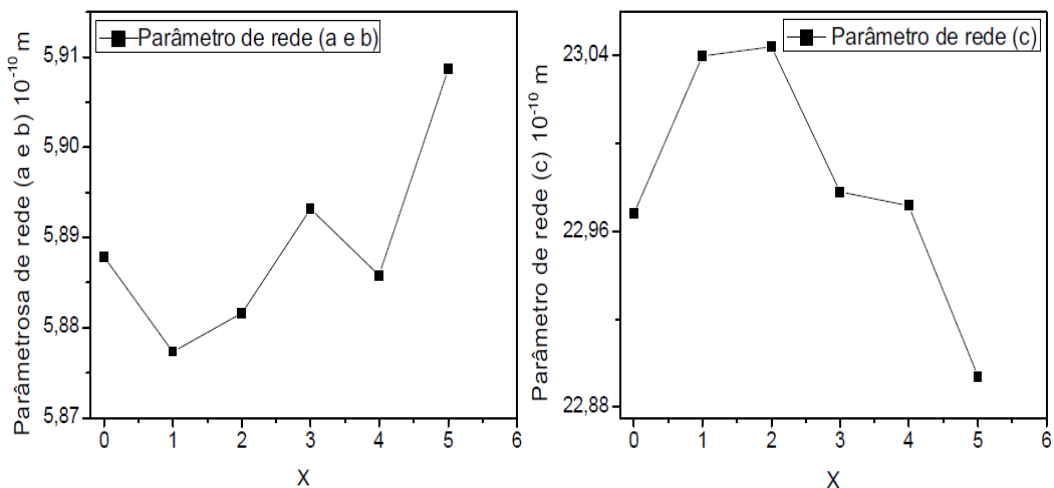


Figura 34-Variação dos parâmetros a b c da cela unitário de hexaferrita de estrôncio em função da variação de concentração de óxido de manganês.

Fonte: Autoria própria.

Os gráficos da Figura 35, comprovam mais uma vez a forte dependência entre os parâmetros de rede com o volume e densidade da cela unitária, é possível observar que existe uma tendência no aumento no volume da cela unitária a medida que a concentração de manganês aumenta, evidentemente que com o aumento do volume a densidade reduz na mesma proporção.

Esse comportamento é uma evidência bastante forte de que o cátion de manganês substituiu com sucesso o cátion de ferro na formação da estrutura magnetoplumbita, já que a densidade do manganês é ligeiramente menor que a do ferro.

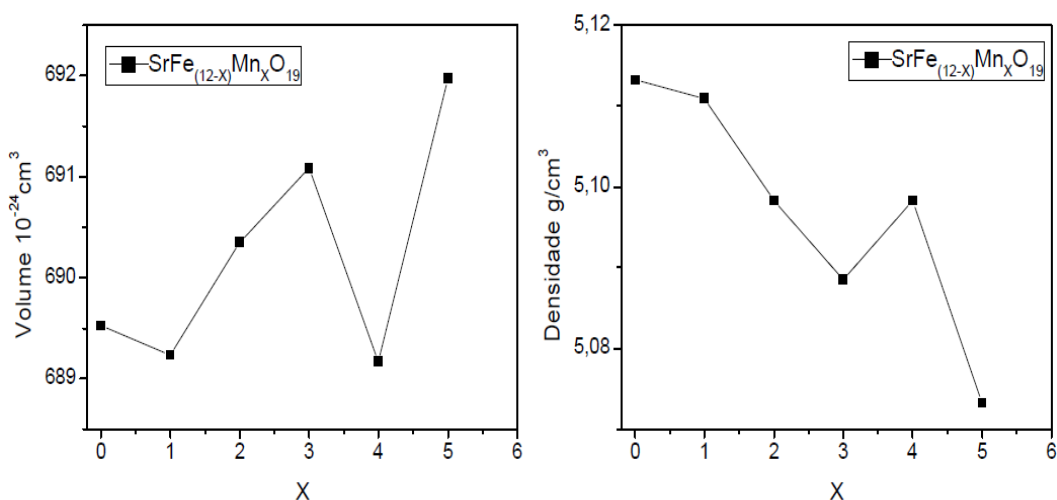


Figura 35-Variação do volume e densidade da cela unitário de hexaferrita de estrôncio em função da variação de concentração de óxido de manganês.

Fonte: Autoria própria.

A análise de histerese magnética foi realizada para amostras de hexaferrita de estrôncio com diferentes concentrações, ($0 \leq X \leq 5$), pode-se observar pelo gráfico da Figura 36, que o laço de histerese diminuiu drasticamente no momento que o óxido de ferro foi substituído por óxido de manganês, mesmo para as concentrações mais baixas, o fluxo magnéticos de saturação também decresce, à medida que a concentração de óxido de manganês aumenta, porém neste caso observou-se a necessidade de um campo de magnetização mais intenso para atingir o fluxo de saturação magnética, mesmo para fluxo de saturação menores, os resultados podem ser explicados pelo fato de que o óxido de manganês apresenta um momento magnético inferior e uma anisotropia magnetocristalina maior quando comparado com o do óxido de ferro.

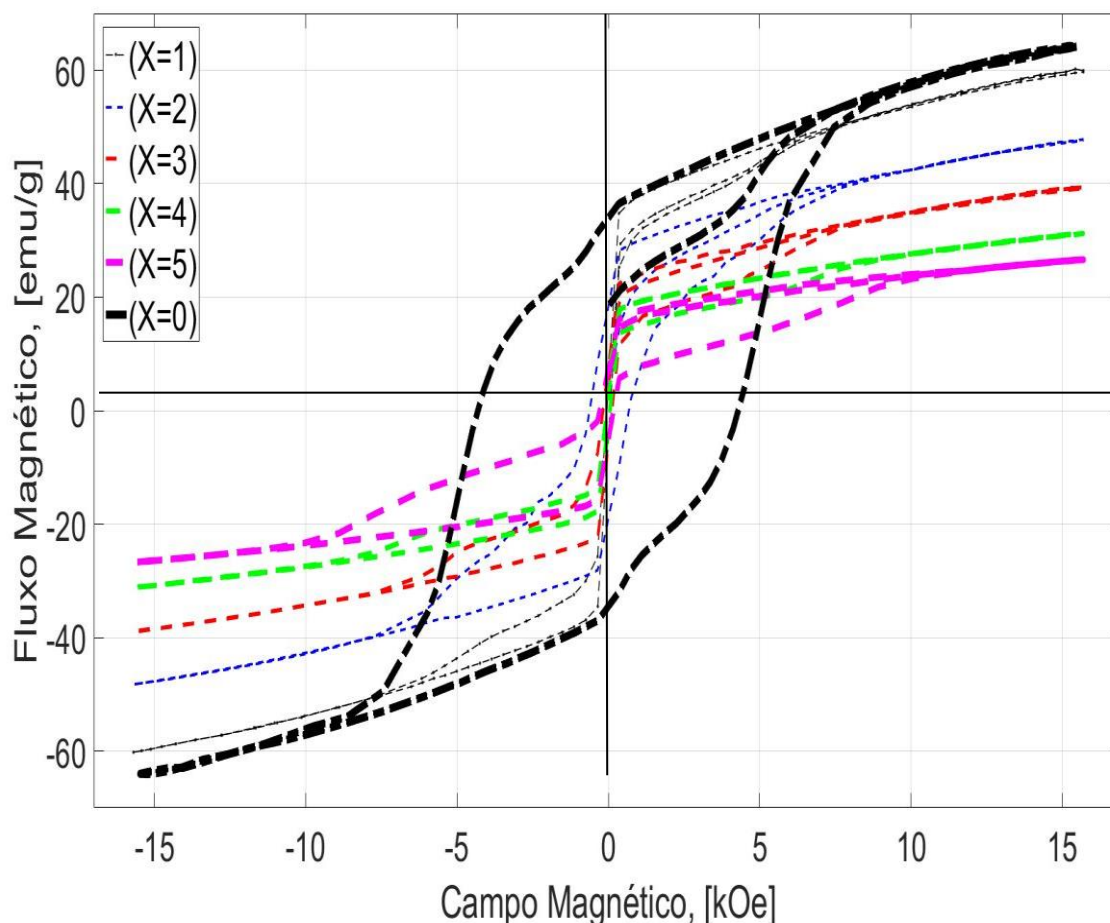


Figura 36-Curva de histerese magnética para hexaferrita de estrôncio em diferentes concentrações de óxido de manganês.
Fonte: Autoria própria.

Outros dois parâmetros de bastante relevantes a ser considerados, são coercividade magnética e o campo magnético remanescente.

A coercividade magnética de um material é dita como sendo o campo magnético necessário a ele aplicado afim de que o fluxo magnético assuma intensidade igual a zero, é possível observar no eixo das abcissas (kOe) na Figura 34 que a coercividade diminui drasticamente no momento que o óxido de manganês passa a fazer parte da estrutura da hexaferrita de estrôncio, pela mesma figura pode-se também notar de que a concentração de óxido de manganês não tem uma relação logica com a intensidade do campo magnético coercitivo.

Com relação ao campo magnético remanescente, observa-se que o mesmo decresce com a adição de óxido de manganês, esse efeito é possível de ser observado no eixo das ordenadas (emu/g) na Figura 34.

A Figura 37 mostra como a variação dos parâmetros magnéticos em função da concentração de óxido de manganês para ($0 \leq X \leq 5$).

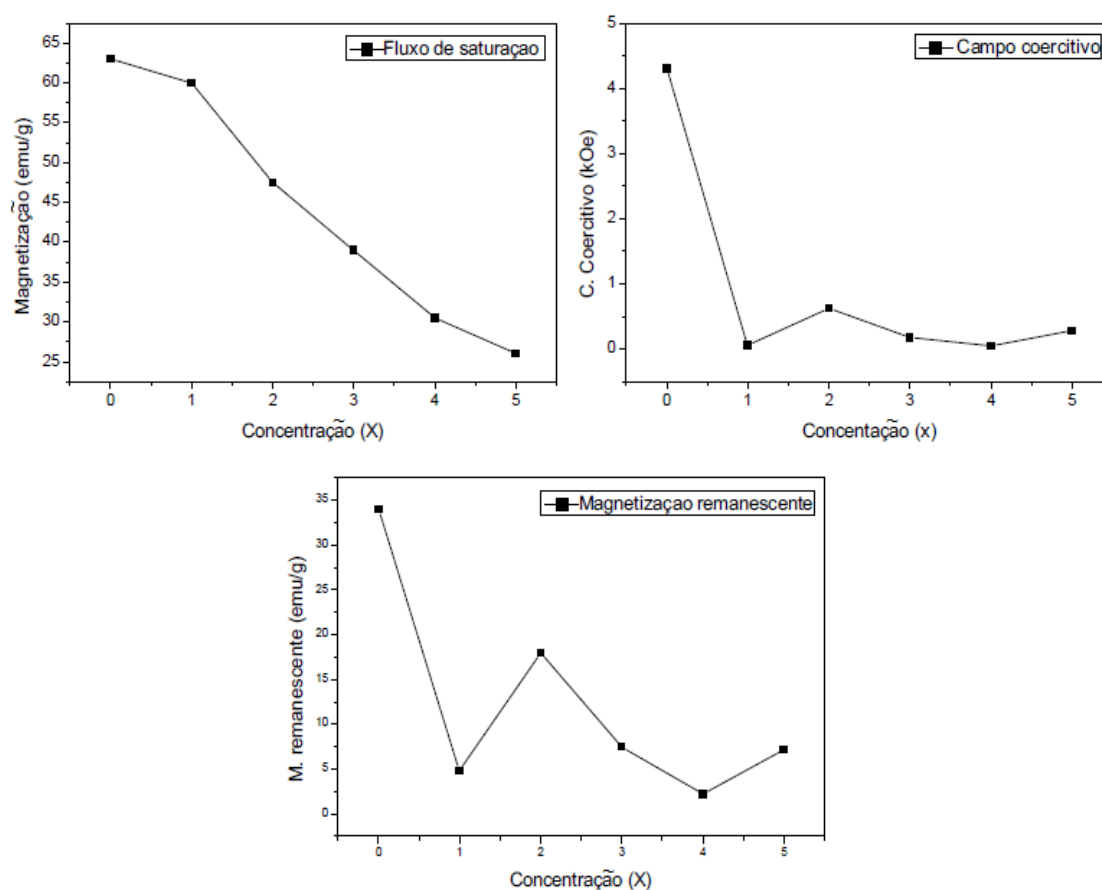


Figura 37–Parâmetros magnéticos em relação a concentração de Mn^{+3} ($0 \leq X \leq 5$).
Fonte: Autoria própria.

5. CONCLUSÕES

As conclusões obtidas a partir da análise dos resultados das hexaferritas puras, ou seja, sem a concentração de manganês ($x=0$) foram:

- O método de reação do estado sólido mostrou-se bastante eficaz no processo de síntese da hexaferrita de estrôncio, já que todas as amostras formaram como estrutura principal o composto $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, ficha cristalográfica 331340;
- Aumentos na temperatura de calcinação tendem a reduzir o percentual de fases espúrias, principalmente hematita (Fe_2O_3);
- Aumentos na temperatura de calcinação produzem variações nos parâmetros de rede, resultando em um aumento na densidade do material;
- Materiais mais densos resultam em um laço de histerese maior, como podemos comprovar pelo gráfico da figura 29;
- Não houve alteração do fluxo magnético de saturação para as diferentes temperaturas de saturação, porém houve aumento do campo magnético remanescente atingindo valor máximo para a temperatura de 1100°C e um aumento do campo coercitivo atingindo seu valor máximo para uma temperatura de 1200°C .

Portanto conclui-se que a melhor temperatura de calcinação para a síntese de hexaferrita de estrôncio utilizando-se o método de reação no estado sólido e a temperatura de 1100°C , já que nesta condição a amostra apresentou o maior laço de histerese, característica principal para obtenção de materiais magnéticos duros.

As conclusões obtidas a partir da análise dos resultados das hexaferritas substituídas com manganês, ou seja, com a concentração de manganês ($0 \leq x \leq 5$) foram:

- O cátion de manganês substitui perfeitamente o cátion de ferro na estrutura magnetoplumbita da hexaferrita de estrôncio, já que não forma fase espúria de manganês ou óxido de manganês, além de reduzir a fase de hematita, a ponto de igualá-la a zero para uma concentração de óxido de manganês, onde ($x=3$) $\text{SrFe}_9\text{Mn}_3\text{O}_{19}$;

- Para uma concentração de óxido de manganês onde ($4 \leq X \leq 5$) há a formação de uma fase de siderita (FeCO_3), provavelmente resultado da “sobra” de cátion de ferro não utilizada na formação da estrutura magnetoplumbita da hexaferrita de estrôncio;
- Aumentos na concentração de óxido de manganês tendem a aumentar os parâmetros de rede (a e b), por outro lado os parâmetros (c) da cela unitária tende a sofrer uma redução no seu valor, produzindo um achatamento da estrutura, resultado obtido em função do aumento do raio iônico do cátion de manganês;
- A variação de concentração que resulta na alteração dos parâmetros de rede produz um aumento no volume da cela unitária e conseqüentemente uma redução na densidade da mesma, já que a densidade do manganês é ligeiramente menor que a densidade do ferro;
- As propriedades magnéticas da hexaferrita de estrôncio alteraram-se significativamente com o aumento da concentração de óxido de manganês;
- A coercividade magnética foi brutalmente reduzida para qualquer concentração de óxido de manganês, transformando o material que originalmente apresenta característica de ímãs permanente (duros) em materiais de baixa coercividade magnética (moles);
- O fluxo magnético de saturação, assim como a fluxo remanescente reduziu com aumentos na concentração de óxido de manganês na estrutura magnetoplumbita da hexaferrita de estrôncio.

Portanto conclui-se que a adição de óxido de manganês como elemento de substituição ao óxido de ferro não apresenta bons resultados quando o objetivo é a produção de um material magnético duro.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho sugere um estudo mais aprofundado da aplicação das hexaferritas de estrôncio na fabricação de ímãs permanentes que possam ser utilizados em dispositivos como freios magnéticos.

Esse tipo de dispositivo explora princípios físicos onde a corrente induzida produz um campo magnético contrário ao campo magnético principal, a interação entre esses dois campos produz a frenagem do sistema, além do fato de que a corrente induzida pode ser utilizada para carregar uma bateria, podendo aumentar a autonomia de veículos híbridos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ANIDIA J.D tese - **Síntesis de Hexaferritas de Bário a Partir de Lejías Ferrosas Residuales de Decapado** - Universidad Complutense de Madrid 1995.

ARAÚJO J. F. D. F. dissertação - **Construção de um magnetômetro Hall para caracterização de partículas magnéticas utilizadas em ensaios imunológicos** Pontifício Universidade Católica rio de janeiro 2009.

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

BLUNDELL S. livro - **Magnetism in Condensed Matter** - Department of Physics University of Oxford – 2001.

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

CARARA, M. A. tese – **Dinâmica das Paredes de Domínio Magnéticos: Um Estudo através da Impedanciometria** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul 2001.

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 48º 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

CORREIA R. R., C.W. PASCHOAL, J. L. P. DOMICINI – Artigo: **Preparação e Caracterização da Hexaferrita de Bário Dopada Com Níquel e Cobalto** - Cerâmica 59 (2013) p. 518-521.

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

DIAS M. M, SCHAEFFER L, DIAS A. M, CEZAR J. L. VERNEY J. C. K. artigo - **Desenvolvimento de Imãs para Palmilhas de Calçados**, Revista Tecnologia e Tendência p. 67-81.

DIAS, M. M., Schaeffer, L., Dias, A. M., Cezar, J. L., Verney, J. C. K. artigo - **Desenvolvimento de Ímãs para Sensor de Velocidade para Motor de Arranque de Avião**, Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 10, n. 14, p. 159-165, jul./dez. 2009.

FARIA, R. G dissertação - **Síntese Hidrotérmica de Nanopartículas de Ferrita de Bário** – Universidade de Brasília 2015.

GERBER R. Z. SIMSA L, JENSOVSKY – Artigo: **Note on the Magnetoplumbite Crystal Structure** - Czechoslovak Journal of Physics, vol 44 Received 29 March 1994 p. 937-940.

GOTARDO R. A. M dissertação - **Preparação e Caracterização do Sistema Magnetoelétrico (x)BFeO₃-(1-x)BaTiO₃**, Universidade Estadual de Maringá (2008)

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

HALLIDAV & RESNICK Livro - **Fundamentos de Física Volume 3** 9° Ed, editora LTC. (2012)

KAHN H. apostila – **Difração de Raios X** – acessado em 12 de agosto de 2016 http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf

KOSTISHYN V.G, PANINA L.V, KOZHITOV L.V, TIMOFEEV A.V, KOVALEV A.N. – Artigo: **Synthesis and Multiferric Properties of M-type SrFe₁₂O₁₉ Hexaferrite Ceramics** - Journal of Alloys and Compounds 645 (2015) 297–300.

LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química – UNICAMP - **Cálculo das Distâncias Interplanares e do Volume de Celas Unitárias** <http://lqes.iqm.unicamp.br> Acessado em 15 de maio de 2017

MACHADO F.B, MOREIRA C.A, ZANARDO A, ANDRÉ A.C, GODOY A.M, FERREIRA J. A, GALEMBECK T, Nardy A.J.R, ARTUR A.C, OLIVEIRA M.A.F – **Enciclopédia Multimídia de Minerais. [on-line]. ISBN 85-89082-11-3** Disponível na Internet via www.rc.unesp.br/museudpm, acessado em 03 de setembro de 2016

MALKINSKI, M. – livro - **Advanced magnetic materials** – 1° Ed., Editora InTech 2012 p. 33-38.

MAZZUCCO M.M. apostila - **Introdução aos Balanços de Massa e Energia** -2013. P.13

MORISHITA, H, A. AMANO, H. UEDA, C. MICHIOKA, K. YOSHIMURA – Artigo: **Single Crystal Growth of Strontium Ferrite With Magnetoplumbite Structure Using the Traveling Solvent Floating Zone Method** - J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy Vol. 61 Supplement, No. S1 p. 63-66. 2014.

PINHO, C. A. B. dissertação – **Materiais Magnéticos e suas Aplicações**, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (2009)

PULLAR R. C. artigo - **Magnetic Hexaferrites Have an Attractive Future**, The American Ceramic Society – publicado em 29 maio de 2012.

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.

ROCHA R. A. dissertação – **Síntese e Caracterização de Nano-Pós de Hexaferrita de Estrôncio Produzida por Moagem de Alta Energia** – Universidade Estadual de Maringá 2006

SANTADE, F. tese – **Análise Dinâmica de Amortecedores Não Lineares Assimétricos, com Histerese e Sujeitos a Folga e Avaliação do Efeito Temperatura** – Universidade Estadual Paulista UNESP – Faculdade de Engenharia de Bauru, Bauru 2017

SIDPARA, Ajay. Magnetorheological finishing: a perfect solution to nanofinishing requirements. **Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers – Optical Engineering: Special Section on Optical Fabrications**, Testing and Metrology, vol. 55.

SMITH, W. F; HASHEMI J. livro – **Fundamentos de Engenharia e Ciências dos Materiais**, 5º Edição Editora AMGH Editora Ltda (2012)

TENORIO-GONZÁLEZ, F. N., et al. artigo - **Crystal structure and magnetic properties of high Mn-doped strontium hexaferrite**. Journal of Alloys and Compounds 2016

TIPLER P. A. livro – **Física Volume 2** – 2ª ED Editora. Guanabara 2 ano 1984.

VAN VLACK, L. H., **Propriedades de Ciências dos Materiais**, Editora Edgard Blücher Ltda, S. Paulo, SP 9º edição (1990).

ANEXO 1 – RELAÇÕES DE SISTEMAS CRISTALINOS

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	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a \cdot b \cdot c \left(\frac{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$
Sistema Cristalino	Distância Interplanar, d_{hkl}	
Cúbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	
Tetragonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	
Ortorrômbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	
Hexagonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$	