

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
UNIVERSIDADE UnB DE PLANALTINA – FUP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS
PPG-CIMA

SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE NANOPARTÍCULAS DE
FERRITA DE BÁRIO

ROGÉRIO GOMES FARIA

Área de Concentração: Ciência de Materiais Nanoestruturados Avançados

BRASÍLIA, 2014

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB
UNIVERSIDADE UnB DE PLANALTINA - FUP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS –
PPG-CIMA

Dissertação de Mestrado

SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE NANOPARTÍCULAS DE
FERRITA DE BÁRIO

ROGÉRIO GOMES FARIA

Orientadora: Prof. Dr^a. Renata Aquino da Silva de Souza

Área de Concentração: Ciência de Materiais Nanoestruturados Avançados

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade de Brasília.

BRASÍLIA, 2014

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UnB PLANALTINA
MESTRADO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

Termo de Aprovação

“SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE NANOPARTÍCULAS DE
HEXAFERRITA DE BÁRIO.”

Rogério Gomes Faria

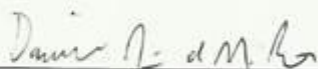
Banca Examinadora



Profa. Dra. Renata Aquino da Silva de Souza
Presidente (FUP/UnB)



Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos
Membro Titular (FUP/UnB)



Prof. Dr. Daniel Jordão de Magalhães Rosa
Membro Titular/Externo
(Agência Nacional das Água – ANA)

“Obrigado a todas as pessoas que contribuíram para
meu sucesso e para meu crescimento como pessoa.
Sou o resultado da confiança e da força de cada um de vocês.”

Augusto Branco

Agradecimentos

Agradeço primeiro a Deus por todas as coisas boas que vivi, as oportunidades que obtive e o conhecimento que adquiri, porque sei que o bem apenas Dele veio e permitiu alcançar mais um degrau na minha caminhada.

Agradeço também a amiga e Professora Renata Aquino que acreditou no meu trabalho e teve a compreensão por minha falta de tempo e tolerância pelos meus horários sempre à noite devido ao meu trabalho.

Não seria possível a realização desse trabalho sem o apoio fiel da também amiga e Professora Cynara Kern, que abriu mão de muitas coisas para ceder seu tempo e apoio durante os experimentos, durante essa caminhada.

Também não posso deixar de agradecer a todos os professores, amigos e colaboradores que estiveram juntos nessa jornada, aos professores da FUP-Planaltina, aos integrantes do Grupo de Fluidos Complexos do Instituto de Física da UNB que gentilmente permitiram que fossem realizados os experimentos.

A minha família: Pai (Garcindo), Mãe (Diva), Irmã (Telma), Sobrinho/Afilhado (Joãozinho) e Noiva (Isabella). A eles dedico grande parte dessa conquista, pois sem o apoio e compreensão deles por minhas ausências e a força que sempre recebi nos momentos de minhas fraquezas foram fundamentais para alcançar esse resultado.

Por fim, agradeço a Ciplan, empresa onde eu trabalho, aos amigos de trabalho, aos chefes e colaboradores que tiveram a compreensão de que seria a realização de um sonho, e contribuíram seja com palavras de apoio seja suprimindo a minha falta em algum momento.

Sem vocês não seria possível esse sonho se tornar realidade.

RESUMO

Este trabalho busca demonstrar alguns meios de síntese de ferritas, através de métodos químicos, conhecidos como *bottom-up*: em que a nanoestrutura é construída através da combinação de átomos e moléculas. Esses métodos são simples e eficazes e possibilitam um maior controle sobre o processo por utilizarem precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas.

Abordaremos também os meios para a caracterização dessas partículas produzidas, usando meios físicos e químicos para defini-las. Foram aplicadas as técnicas de Difração de Raio X (DRX) e de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX). A meta desse estudo foi a produção de hexaferrita de bário tipo M com fórmula molecular $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Adotamos a estratégia de síntese em reator hidrotermal na busca da produção de partículas magnéticas em suspensão aquosa, na qual se notou, por caracterização, que não houve a formação dos produtos pretendidos para a síntese de ferrofluido. A outra estratégia utilizada foi à síntese por coprecipitação, pela qual obtivemos a presença da hexaferrita de bário em suspensão como era desejado, mas com subprodutos junto à solução.

Aplicamos o tratamento térmico nas amostras buscando a pureza mais elevada da hexaferrita. Através da caracterização verificamos que tanto os resultados hidrotermais quanto os por coprecipitação necessitam passar por um tratamento térmico. Os resultados mais satisfatórios para obtenção de uma partícula magnética mais pura foram por meio de reação por coprecipitação e tratamento térmico.

Palavras-Chave: Nanotecnologia, Hexaferrita de bário, Sínteses, Coprecipitação, Hidrotermal, EDX, DRX e *Bottom-up*

ABSTRACT

The purpose of this study is to demonstrate some ways of synthesis of ferrites through chemical methods, known as bottom-up in which the nanostructure is constructed by the combination of atoms and molecules. These methods are simple and efficient and enable greater control of the process for they use molecular precursors or atomic to obtain the nanoparticles.

We also discuss the ways to the characterization of the produced particles, using physical and chemical ways to their definition. We have applied the techniques of X-Ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy (EDS). This study aimed to produce M type barium hexaferrite with molecular structure $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

We adopted the strategy of synthesis in hydrothermal reactor in order to produce magnetic particles in aqueous suspension, which has not demonstrated presence of the desired products to the synthesis of ferrofluid. Another strategy was the synthesis by coprecipitation, that demonstrated the appearance of barium hexaferrite in suspension as desired, despite the appearance of subproducts in the solution.

We have applied the thermal treatment in the samples aiming the high purity hexaferrite. The characterization revealed that both hydrothermal results and those by coprecipitation need thermal treatment. The most satisfactory results to obtain a higher pure magnetic particle have been by coprecipitation reaction and thermal treatment.

Keywords: Nanotechnology, Barium Hexaferrite, Synthesis, Coprecipitation, Hydrothermal, EDX, XRD, Bottom-up

SUMÁRIO

1 Introdução

1.1 Nanotecnologia e Nanociência.....	16
1.2 Aplicações dos nanoprodutos.	19

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Características Estruturais das Ferritas de Bário.....	25
2.2 Características Químicas das Ferritas de Bário.....	30
2.2.1 Síntese de Nanopartículas de Ferrita em meio aquoso.....	32
2.3 Propriedades Magnéticas.....	37
2.3.1 Domínios Magnéticos.....	37
2.3.2 Materiais Magnéticos.....	42
2.3.3 Curva de Magnetização.....	46
2.3.4 Anisotropia Magnética.....	49
2.3.5 Superparamagnetismo.....	50
2.3.6 Influência do Tamanho da Partícula na Magnetização.....	52
2.4 Meios de Preparo/Sínteses das Nanopartículas.....	53
2.4.1 Métodos <i>Top-Down</i>	54
2.4.1.1 Moagem de Alta Energia.....	54
2.4.1.2 Sonoquímica.....	54
2.4.1.3 Síntese pelo Método de Dispersão Aerossol.....	54
2.4.2 Métodos <i>Bottom-Up</i>	55
2.4.2.1 Síntese Sol-Gel.....	55
2.4.2.2 Síntese pelo Método Pechini.....	55
2.4.2.3 Microemulsão.....	56
2.4.2.4 Síntese em Reator Hidrotermal Convencional.....	56
2.4.2.5 Síntese por Coprecipitação.....	57
2.4.3 Tratamento Térmico.....	58
2.5 Meios de Caracterização.....	61
2.5.1 Difractometria de Raios X.....	61
2.5.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	63

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais.....	65
3.2 Preparo das Soluções para Reação Hidrotermal.....	66
3.2.1 Sínteses no Reator Hidrotermal.....	66
3.3 Preparo das Soluções para Reação de Coprecipitação.....	70

3.3.1 Sínteses por Coprecipitação na Panela de Pressão.....	71
---	----

4 Resultados e Discussões

Resultados e Discussões.....	76
------------------------------	----

5 - Conclusão

Conclusão.....	91
----------------	----

Apêndice

Apêndice.....	94
---------------	----

Referências

Referências.....	99
------------------	----

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01: Perspectivas para os investimentos em materiais para o ano de 2015.....	16
Figura 02: Nanotecnologia.....	18
Figura 03: Imagem de ferrofluido em um vidro de relógio sob a ação de um super-ímã.....	19
Figura 04: Referência esquemática de nanoesferas e nanocápsulas.....	20
Figura 05: Administração de fármacos sob a influência do campo magnético.....	20
Figura 06: Foto de uma fita de ferrita de bário (a); Gráfico do ganho da capacidade de armazenamento em fitas (b).....	21
Figura 07: Vista do observatório de Haystack-USA (a); Demonstração 3D do bico do avião com revestimento radome (b); Boeing 787 com bico recoberto com Radome (c).....	23
Figura 08: Micrografias das micelas dos nanotubos de carbono.....	23
Figura 09: Estrutura espinélio normal e inversa da ferrita cúbica.....	26
Figura 10: Exemplo de célula unitária cúbica de face centrada e célula unitária de ferrita.....	26
Figura 11: Célula unitária de hexaferrita de bário M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$).....	27
Figura 12: Simetria eixo-c 180° da hexaferrita de bário (a); Esquema do empacotamento ABC hexagonal e cúbico de face centrada (b).....	28
Figura 13: Sítio bipirâmide trigonal 2B em R onde localiza o íon bário.....	29
Figura 14: Triângulo das composições químicas para a formação das ferritas de bário.....	31
Figura 15 Aquocátion formado pela coordenação do ferro III com as moléculas de água.....	33
Figura 16: Pontes duplas e triplas entre os metais de transição, promovidas pelos grupos hidroxila formados no desprotonamento.....	34
Figura 17: Monômeros formados pelo início dos desprotonamentos.....	34
Figura 18: Dímero formado em uma etapa de polimerização dos aquocátions de ferro III.....	35
Figura 19: Demonstração de momentos magnéticos associados com um elétron em órbita (a) e um elétron em autorrotação (spinning elétron) (b).....	37
Figura 20: Representação do emparelhamento magnético dos átomos	39
Figura 21: Representação do emparelhamento magnético dos átomos	39

Figura 22: Representação de domínios magnéticos.....	41
Figura 23: Estrutura da parede de Bloch separando dois domínios cujas direções de magnetização diferem em 180 °C.....	41
Figura 24: Magnetização dependente do tamanho.....	42
Figura 25: Comportamento de substâncias diamagnéticas em oposição ao campo magnético.....	43
Figura 26: Substâncias paramagnéticas orientação igual ao campo magnético.....	44
Figura 27: Spins do óxido de mangânes.....	46
Figura 28: Curva de histerese de um material ferromagnético mostrando o efeito do campo magnético na indutância ou magnetização. O alinhamento do dipolo conduz à saturação magnética mostrada no ponto 3, o valor da remanência é mostrada no ponto 4 e o campo coercitivo no ponto 5.....	47
Figura 29: Curva mostrando a região de coercitividade das ferritas diferenciando as ferritas moles e ferritas duras.....	48
Figura 30: Escala de Anisotropia de alguns materiais K	50
Figura 31: Dependência da temperatura no tempo de relaxação em relação ao tamanho da partícula (a); Curva de histerese magnética de um material superparamagnético (b).....	52
Figura 32: Métodos de Preparo.....	53
Figura 33: Reator hidrotermal Fabricante Parr usado nas sínteses.....	57
Figura 34: Diagrama de fases BaO – α -Fe ₂ O ₃ que apresenta as composições estequiométricas (85,71%, n=6) e não estequiométricas (84,50%, n=5,45). x = duas fases sólidas; • uma fase sólida; Δ fase sólida e líquida coexistindo; e o uma região de uma fase líquida.....	59
Figura 35: Diagrama de fase da água, mostrando na região circulada a faixa onde se trabalhou nessa pesquisa.....	60
Figura 36: Curva Temperatura x Pressão da água.....	60
Figura 37: Vista da rede cristalina- Lei de Bragg.....	62
Figura 38: Parte de um DRX onde se calcula o diâmetro médio das partículas.....	63
Figura 39: Vista do DRX do laboratório da FUP – UNB de Planaltina.....	63
Figura 40: Representação esquemática do EDX (a); Exemplo do elétron movimentando pelos orbitais e liberando energia (b).....	64

Figura 41: Difratoogramas das sínteses realizadas com cloreto de bário no reator hidrotermal.....	76
Figura 42: Difratoograma da amostra RBA-190-0 (a); Difratoograma da amostra RBA-190-0 após o tratamento térmico(b).....	78
Figura 43: Difratoograma da amostra RBA-180-0 (a); Difratoograma da amostra RBA-180-0 após o tratamento térmico(b).....	79
Figura 44: Difratoograma da amostra RBA-160-2 (a); Difratoograma da amostra RBA-190-2 após o tratamento térmico(b).....	81
Figura 45: Difratoograma da amostra LBA-160-2 (a); Difratoograma da amostra LBA-160-2 após o tratamento térmico(b).....	83
Figura 46: Difratoograma da reação sem a presença da base (hidróxido de sódio) após o tratamento térmico.....	84
Figura 47: Difratoograma da amostra RBA-1, síntese em presença de alta concentração de base.....	85
Figura 48: Difratoograma da amostra RBA-2, síntese em presença de alta concentração de base com adição do agente complexante ácido oleico.....	86
Figura 49: Difratoograma da amostra RBA-3, síntese em presença de alta concentração de base com adição do agente complexante ácido cítrico.....	87
Figura 50: Reação por coprecipitação adição de ácido cítrico, com tratamento térmico por 04 horas e 1000 °C (a); Reação por coprecipitação adição de ácido cítrico, com tratamento térmico por 08 horas e 1000 °C (b).....	88
Figura 51: Difratoograma da amostra RBA-4, síntese em presença de alta concentração de base feita em uma reação estequiométrica.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: As cinco subredes do cátion Fe^{3+} na hexaferrita tipo M.....	29
Tabela 02: Propriedades cristalográficas das ferritas tipo M.....	30
Tabela 03: Momentos magnéticos atômicos do Fe^{3+} e Mn^{2+}	38
Tabela 04: Momento magnético de uma malha elementar de ferrita de bário.....	40
Tabela 05: Suscetibilidades magnéticas à temperatura ambiente para materiais diamagnéticos e paramagnéticos.....	44
Tabela 06: Propriedades de materiais magnéticos duros ou permanentes.....	48
Tabela 07: Constante de Anisotropia.....	49
Tabela 08: Descrição dos materiais usados nas sínteses.....	65
Tabela 09: Sínteses realizadas na busca da formação da hexaferrita de bário tipo M.....	75
Tabela 10: Amostras submetidas a tratamento térmico.....	75
Tabela 11: Elementos presentes nas amostras sintetizadas.....	90
Tabela 12: Tabela com a percentagem dos elementos químicos encontrados no difratograma formado pela contagem de energia de dispersão de raios X.....	91

LISTA DE SÍMBOLOS

DRX: Difractometria de Raio X

EDX: Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

BaFe: abreviatura de Ferrita de Bário

BaFe₂O₄: Ferrita de Bário Tipo Espinélio

BaFe₁₂O₁₉: Hexaferrita de Bário Tipo M

RADOME: domos de proteção

Al: Alumínio

Ni: Níquel

Co: Cobalto

MeO.αFe₂O₃: Fórmula Geral das Ferritas Espinélio

Me: metal Divalente

O: Oxigênio

Fe: Ferro

MeO.6αFe₂O₃: Fórmula Geral das Ferritas Hexagonais

Ba: Bário

Sr: Estrôncio

Pb: Chumbo

μ_B: Magneton Bohr

e: Carga Elementar

h: Constante de Planck

μ_i: Módulo do Momento Magnético Eletrônico

S: Spin

J: Parâmetro de intercâmbio

K_A: Constante de Anisotropia do material

a: Separação Entre os Átomos

D_c: Diâmetro Crítico.

χ: Suscetibilidade

H: Campo Magnético

H_c: Campo Coercitivo

M: Magnetização

M_r: Magnetização Remanente

τ: Tempo de Relaxação

T_B : Temperatura de Bloqueio

CMC: Concentração Micelar Crítica

Q: Quociente da Reação

K_{ps} : Produto de Solubilidade

f: Frequência

$d \sin\theta$: Diferença das Distâncias Interplanares

λ : Comprimento de Onda dos Raios Incidentes

B: Largura do Pico a Meia Altura

1 INTRODUÇÃO

1.1 Nanotecnologia

Nanotecnologia e Nanociência, a manipulação do invisível, foram as últimas fronteiras tecnológicas vencidas pelos cientistas. No Brasil, essa ciência começou a tomar uma forma mais institucionalizada a partir de 2001, quando o Governo Federal lançou o primeiro edital na área. Em 1999, algumas empresas depositavam os primeiros pedidos de patentes de produtos nanotecnológicos no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI). Na última década, foram investidos US\$ 40 bilhões em nanotecnologia, e em 2009, US\$ 10 bilhões. Atualmente, a Rússia é o país que mais gasta com pesquisas em nanotecnologias. A União Europeia e a China são também grandes investidores, deixando para trás os Estados Unidos e o Japão, os grandes investidores de alguns anos atrás. A estimativa global de comercialização de produtos que incorporam nanotecnologia em 2007 foi de US\$ 88 bilhões. Antes da crise financeira, a projeção para 2010 era de 500 bilhões de dólares, devendo alcançar cerca de 2,6 trilhões de dólares em 2014, tanto quanto a atual soma das indústrias de informática e de telecomunicações ^{[1][4]}.

Na perspectiva de se obter um melhor desempenho com uma menor quantidade de matérias-primas, em especial através do fábrica “ascendente”, as nanotecnologias poderão reduzir os resíduos em todo o ciclo de vida dos produtos. As nanotecnologias podem, assim, contribuir para a realização do desenvolvimento sustentável^[2] e dos objetivos fixados na Agenda 21 e no Plano de Ação sobre Tecnologias Ambientais, sendo uma delas aecoinovação. De forma a se ter uma visão sobre os impactos da nanotecnologia, está previsto que no ano de 2015 se atinjam rendimentos na casa de 1 trilhão de dólares, divididos de acordo com o gráfico da Figura 01. Vale ressaltar o papel preponderante que os materiais desempenham na área da nanotecnologia ^[3].

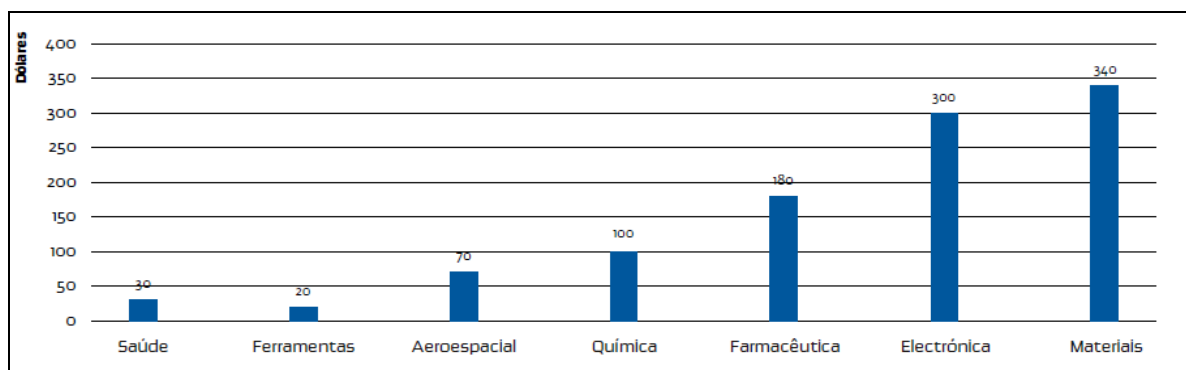


Figura 01: Perspectivas para os investimentos em materiais para o ano de 2015 ^[3]

A busca contínua por novos materiais que sejam funcionais ao homem e o aprimoramento do desempenho dos materiais já existentes são cada vez mais necessários. Devido às crescentes e aceleradas atualizações tecnológicas que os diversos setores industriais vêm passando, além do grande apelo ecológico que vem surgindo, a busca por tecnologia verde, reutilização e geração de menos resíduos tornam a nanotecnologia cada vez mais recorrente. Essa busca visa também diversificar as funções dos materiais, fazendo com que eles deixem de ser meramente passivos, com funções de porte mecânico, para tornarem-se ativos com funções integradas, combinando, por exemplo, a resistência mecânica com outras propriedades, como a elétrica, térmica, magnética e ótica ^[4].

Os progressos no domínio da ciência dos materiais decorrentes da utilização de nanotecnologias são de grande alcance, e espera-se que tenham repercussões em praticamente todos os setores. As nanopartículas já estão sendo utilizadas para o reforço de materiais na parte de engenharia de reposição ou para a funcionalização de cosméticos. As superfícies dos materiais já existentes podem ser modificadas com a utilização de nanoestruturas, de forma a torná-las, por exemplo, à prova de riscos, impermeáveis, limpas ou estéreis. Espera-se que os enxertos seletivos de moléculas orgânicas por nanoestruturação da superfície tenham repercussões na fabricação de biosensores e dispositivos eletrônicos moleculares. O desempenho dos materiais em condições extremas pode ser significativamente melhorado, o que fará avançar, por exemplo, as indústrias automobilística, civil, aeronáutica e espacial ^[3].

Em 1959, Richard Feynman, que viria a ganhar o prêmio Nobel de Física em 1965, já idealizava o futuro da nanotecnologia (ainda sem usar esse termo). A ideia de nanofábricas produzindo com precisão atômica foi introduzida por Eric Drexler, a partir dos anos de 1980, sendo atualmente denominada nanotecnologia molecular ou fábrica molecular. De acordo com essa visão, as unidades fundamentais de uma nanofábrica são nanomáquinas que manipulam cada molécula individualmente e montam moléculas em estruturas maiores, permitindo, assim, a produção de quase tudo o que podemos imaginar, incluindo outras nanomáquinas ^[5].

Surgiram com essas pesquisas, as nanopartículas, que têm grande destaque na ciência moderna, uma vez que os nanomateriais podem ser aplicados em diversas áreas, como no meio ambiente, medicina, biologia, indústria e outros. Essa ciência está intrinsecamente ligada a todas as outras áreas do conhecimento, como mostra a Figura 02 ^[2].

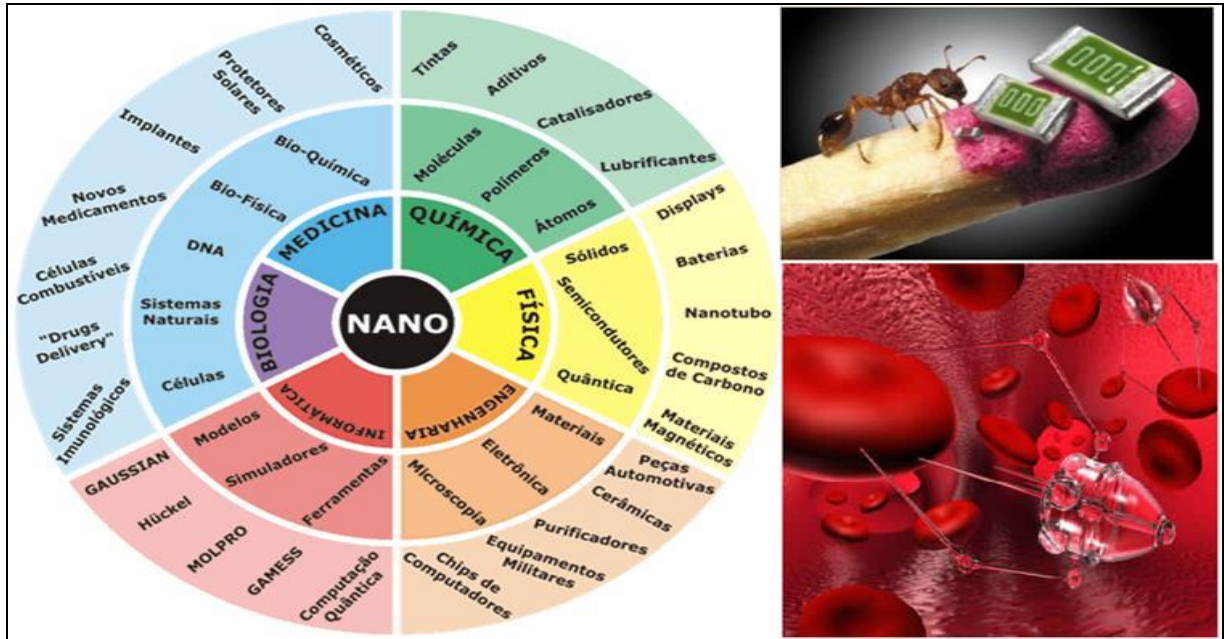


Figura 02: Nanotecnologia [Fonte: <www.google.com.br/nanotecnologia/imagens>. Acesso em 10 out. 2013]

Paralelamente às nanopartículas, surgiu uma categoria de materiais que são os ferrofluidos. Eles se originaram na década de 1960, em tentativas da agência americana NASA - *National Aeronautics and Space Administration*, de criar combustíveis que pudessem ser controlados na ausência de gravidade. A solução encontrada foi moer partículas magnéticas e dispersá-las no combustível, de modo que ele pudesse ser direcionado por meio da aplicação de um campo magnético. Desde então, as técnicas de síntese se aperfeiçoaram, e hoje se produz fluidos magnéticos das mais diferentes características, usados em diversas aplicações tecnológicas e biomédicas ^[6].

Os fluidos magnéticos também chamados de ferrofluidos são líquidos coloidais compostos por nanopartículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas suspensas em um fluido carreador, usualmente a água ou um solvente orgânico. As nanopartículas fluidizadas são revestidas com tensoativos para impedir sua aglomeração, devido ao efeito das forças magnéticas e de Van der Waals.

Os ferrofluidos demonstram o superparamagnetismo, devido a sua grande suscetibilidade magnética. Esse comportamento é resultado da grande tendência de alinhamento dos momentos magnéticos das partículas com o campo aplicado. Os ferrofluidos permanecem como os únicos líquidos com propriedades magnéticas acentuadas e úteis para diversas aplicações ^[6]. A Figura 03 mostra uma escultura em ferrofluido sob a ação de um super-ímã, mostrando comportamento magnético quando submetido à ação do campo.



Figura 03: Imagem de ferrofluido em um vidro de relógio sob a ação de um super-ímã
 [Fonte: <www.hypescience.com/21749-curiosidade-ferrofluido>. Acesso em 05 abr. 2014]

As ferritas surgem com grande relevância nesse contexto, pois são precursoras para as sínteses de ferrofluidos. A ferrita que estamos buscando é a hexaferrita de bário, magneticamente dura por apresentar alta anisotropia, que possui estrutura hexagonal com fórmula $\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, onde Me é normalmente bário, chumbo ou estrôncio. A ferrita de bário foi desenvolvida em 1952, pela Philips Company, na Holanda, sob a denominação de Ferroxdure^[7], com a fórmula BaFe_2O_4 que é um dos precursores para a formação da hexaferrita de bário.

1.2 Aplicações dos nanoproductos

Sabe-se que mais de 550 produtos acondicionados na forma de nanopartículas já são comercializados e em quantidades cada vez maiores. As substâncias mais frequentes são óxidos de titânio e óxido de silício, usados nos cremes corporais. Alguns desses materiais são também utilizados na alimentação, como o silício coloidal, que entra na composição do chocolate em pó para evitar a formação de grânulos^[3].

As nanopartículas também são empregadas na elaboração de biofármacos. Neles as nanopartículas são sistemas coloidais poliméricos com tamanho entre 10 e 1000 nm, onde o fármaco pode estar dissolvido, recoberto, encapsulado ou disperso. Nessa linha de aplicações, elas são classificadas em duas categorias, as nanoesferas e as nanocápsulas. As nanocápsulas são sistemas vesiculares, onde o fármaco está localizado no interior de uma cavidade aquosa ou oleosa, circundada por uma membrana polimérica, ou pode ser também encontrado adsorvido na membrana polimérica. As nanoesferas são formadas por uma matriz polimérica, onde o fármaco encontra-se disperso ou adsorvido, como mostra a Figura 04^[3].

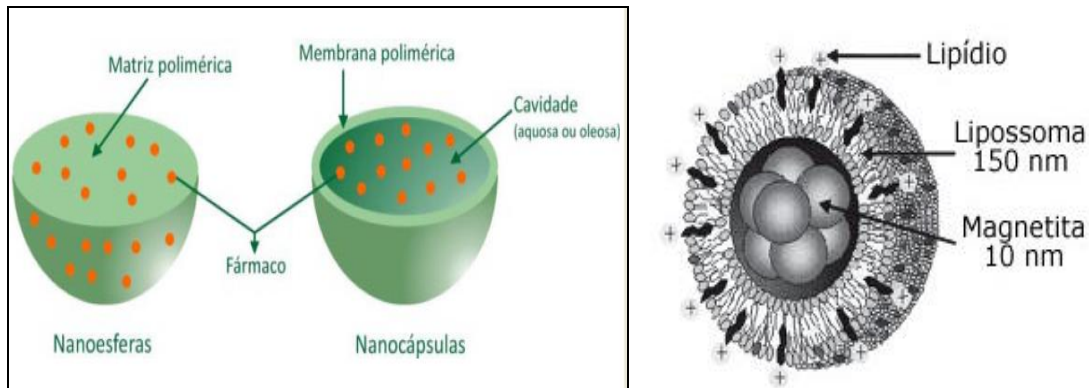


Figura 04: Referência esquemática de nanoesferas e nanocápsulas [Fonte: <<http://www.cienciasparalelas.com.br/nanotecnologia-e-suas-aplicacoes>>. Acesso em 03 abr. 2014]

As aplicações médicas incluem, por exemplo, meios de diagnóstico miniaturizados que possam ser implantados para um diagnóstico precoce de doenças. Os revestimentos de base nanotecnológica podem melhorar a bioatividade e biocompatibilidade dos implantes. Estruturas de apoio (*scaffolds*) com capacidade de organização autônoma abrem o caminho para novas gerações de materiais biométricos e de engenharia tecidual, com potencial a longo prazo para a síntese de órgãos de substituição. Sistemas inovadores para administração orientada de medicamentos vêm sendo desenvolvidos. Já é possível, por exemplo, canalizar nanopartículas para o interior de células tumorais como forma de tratamento. Esse tratamento térmico é conhecido por magnetohipertermia, onde as nanopartículas são acopladas aos anticorpos e através da ação de um campo magnético sofrem vibração, superaquecendo as células tratadas com o medicamento. Como as células cancerígenas são mais sensíveis à variação de temperatura, elas são destruídas. A Figura 05 exemplifica essa aplicação [3].

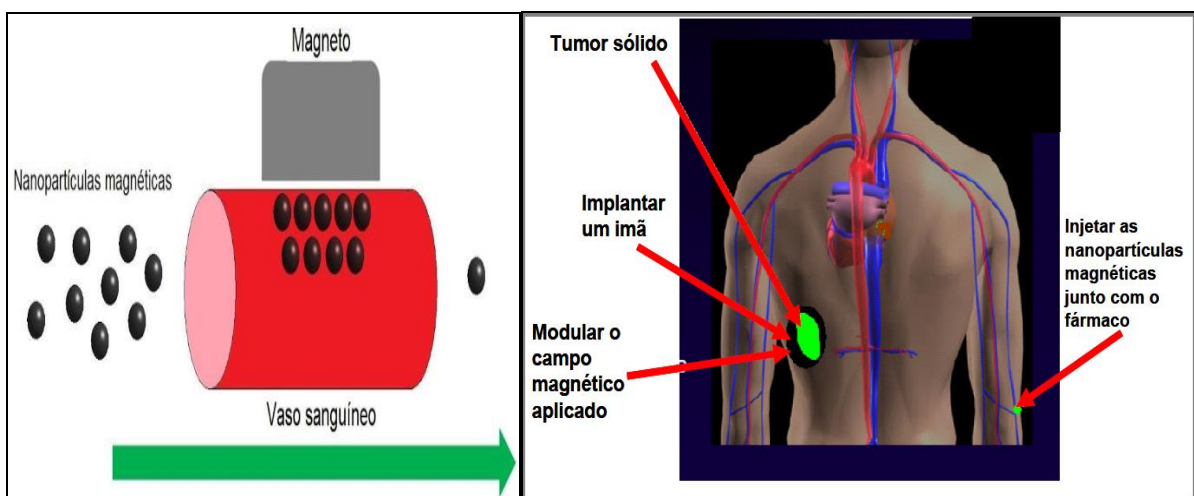


Figura 05: Administração de fármacos sob a influência do campo magnético [Fonte: <<http://www.cienciasparalelas.com.br/nanotecnologia-e-suas-aplicacoes>>. Acesso em 03 abr. 2014]

A tecnologia da informação inclui meios de armazenamento de dados com densidades de gravação muito elevadas e novas tecnologias de visores plásticos flexíveis. A longo prazo, as atividades da nanoeletrônica molecular ou biomolecular da spintrônica e da computação quântica poderão abrir novos caminhos que ultrapassam as atuais tecnologias de informação e telecomunicação ^[3].

O armazenamento de dados em fitas magnéticas irá substituir os discos rígidos. No final de 2010, a parceria IBM/Fuji Film desenvolveu a nova fita, que é o primeiro protótipo fabricado, utilizando a ferrita de bário (BaFe) desenvolvida pela equipe de pesquisadores, com uma densidade de 29,5 bilhões de bits por polegada quadrada. Esses pesquisadores construíram um protótipo de uma fita magnética usando essa ferrita que é capaz de armazenar 35 terabytes de dados em um único cartucho ^[8]. A Figura 06 mostra detalhes dessa fita e o ganho de capacidade de armazenamento de dados nas fitas com o passar dos anos ^[8].

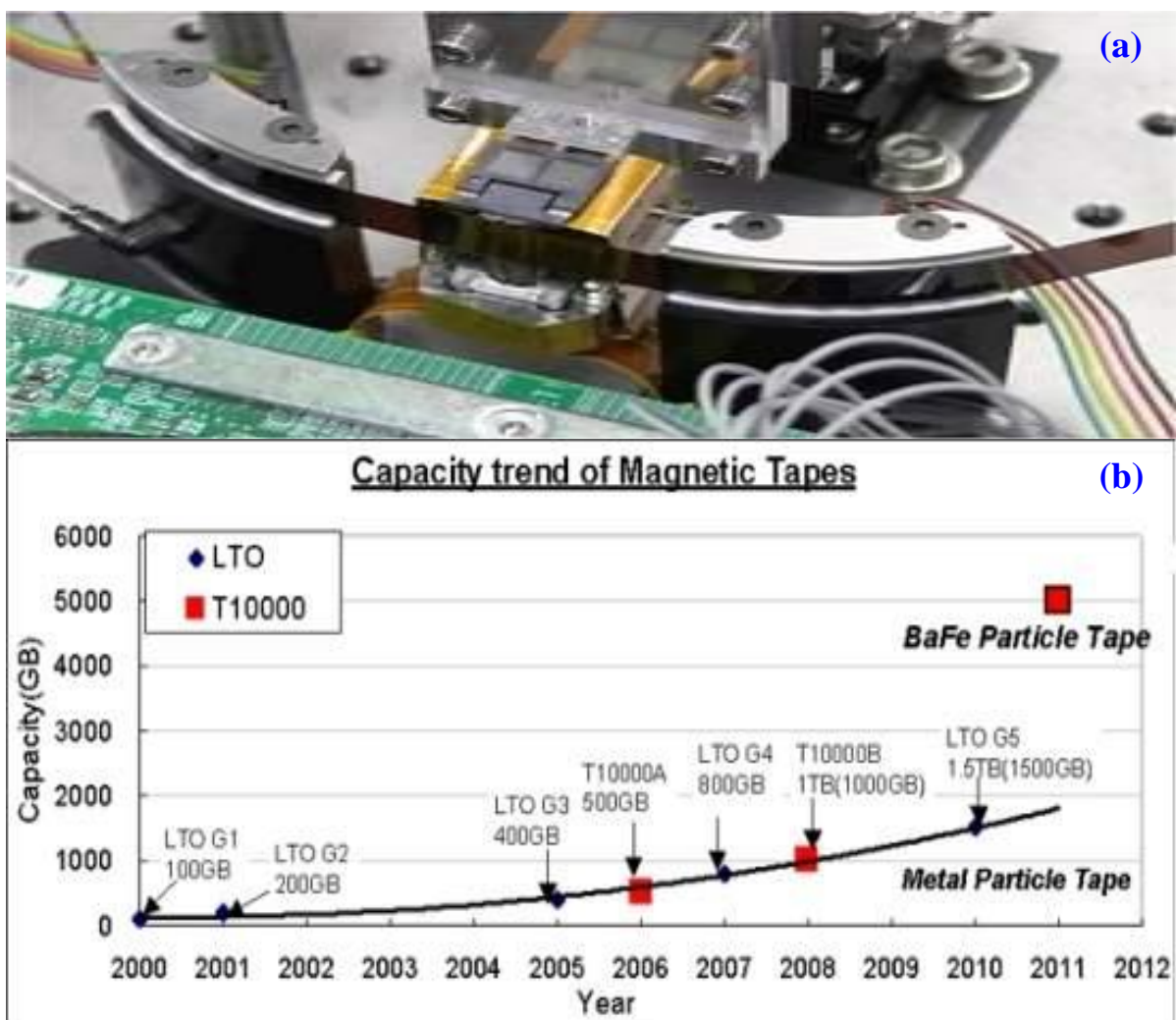


Figura 06: Foto de uma fita de ferrita de bário (a) [Fonte: IBM Research]; Gráfico do ganho da capacidade de armazenamento das fitas (b) [Fonte: FujiFilm]

A economia de energia e a durabilidade fazem com que o uso de fitas magnéticas em substituição aos discos rígidos ocorra com grande rapidez. Estudos mostram um grande impacto no consumo de energia das centrais de dados, quando essas trabalham com as fitas magnéticas, que consomem 200 vezes menos energia do que os data-centers que usam discos rígidos, simplesmente porque as fitas cassete não precisam ficar girando o tempo todo, mesmo quando não são usadas. Outra vantagem é a durabilidade. Enquanto a memória eterna não chega, uma fita magnética pode guardar seus dados com segurança por um século, enquanto um disco rígido não garante mais do que uma década de armazenagem ^{[8] [9]}.

A produção e armazenamento de energia podem tirar benefícios de, por exemplo, novas células de combustível ou de sólidos nanoestruturados leves, com potencial para um armazenamento eficiente de hidrogênio. Também estão sendo desenvolvidas células solares fotovoltaicas eficientes de baixo custo (pintura solar, p. ex.). Preveem-se poupanças de energia decorrentes de progressos em nanotecnologias que permitam um melhor isolamento e transporte, bem como uma iluminação mais eficiente ^[3].

Utiliza-se também a tecnologia nanométrica na reparação de desastres ambientais e vazamentos de petróleo em águas marítimas. As partículas nanométricas estão sendo usadas na remoção de óleo na superfície da água, pois aderem à mancha de óleo, formando um complexo com propriedades superparamagnéticas, que é facilmente arrastado com aplicação de um campo magnético, formado por um super-ímã. É possível reutilizá-las após o uso, apenas aquecendo o complexo formado acima da temperatura de bloqueio e removendo o óleo coletado ^[10].

No campo militar, as partículas em escala nanométrica estão sendo aplicadas em radares Radome, pois elas são capazes de absorver o espalhamento eletromagnético e também promover o isolamento térmico de sensores e dispositivos sob altas temperaturas, garantindo a integridade de suas propriedades eletromagnéticas. Na maioria dos sistemas de radares, a fim de proteger a antena de intempéries, faz-se o uso de um domo de proteção (*Radome*). A Figura 07 mostra essas proteções ^[11]. Existem três técnicas para esses absorvedores de radiação eletromagnética: cancelamento de fases da onda eletromagnética incidente, espalhamento da onda eletromagnética incidente em direções diferentes da antena receptora e utilização de materiais com perdas magnéticas e dielétricas intrínsecas dentro da faixa de frequências de interesse. Os materiais mais utilizados estão na forma de folha, espuma ou gás ionizado (plasma) e materiais nobres, as ligas de permalloy ($Ni + Fe$) e mu-metal ($Ni + Fe, Cu e Mo$) ^[12].

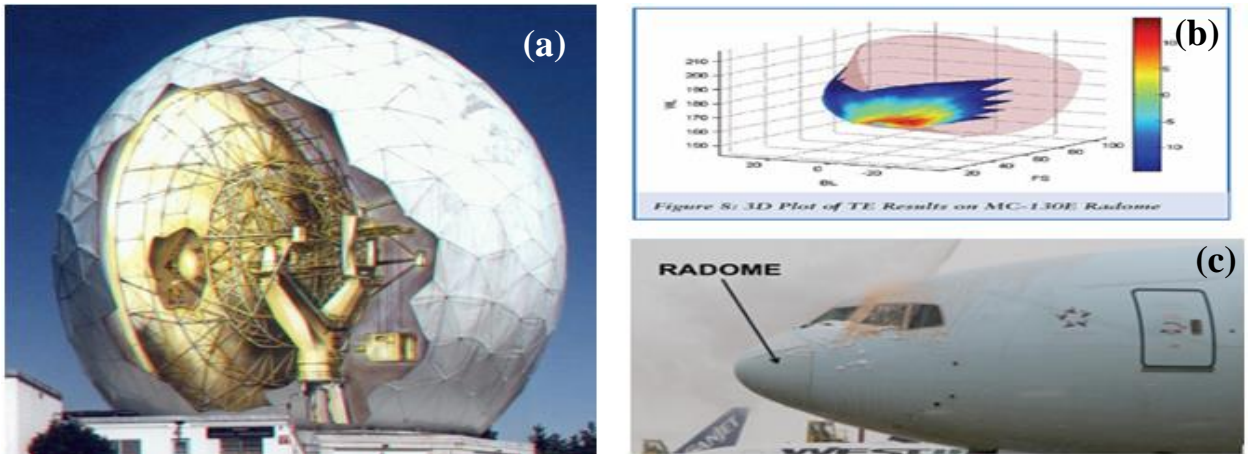


Figura 07: Vista do observatório de Haystack-USA (a); Demonstração 3D do bico do avião com revestimento Radome (b); Boeing 787 com bico recoberto com Radome (c).

Na indústria da construção civil a nanotecnologia está sendo aplicada na busca de elementos mais resistentes. Atualmente experimentos com nanotubos de carbono estão sendo adicionados ao concreto, o que aumentou a resistência do corpo de prova à compressão. Com relação à resistência à compressão, com 0,5% de adição de nanotubo de carbono em relação à massa de cimento, aumentou em 25% a resistência à compressão de uma matriz cimentícia [13].

Abaixo, na Figura 08, são ilustradas as micrografias com as micelas que se formam no concreto, preenchendo os vazios e aumentando a resistência.

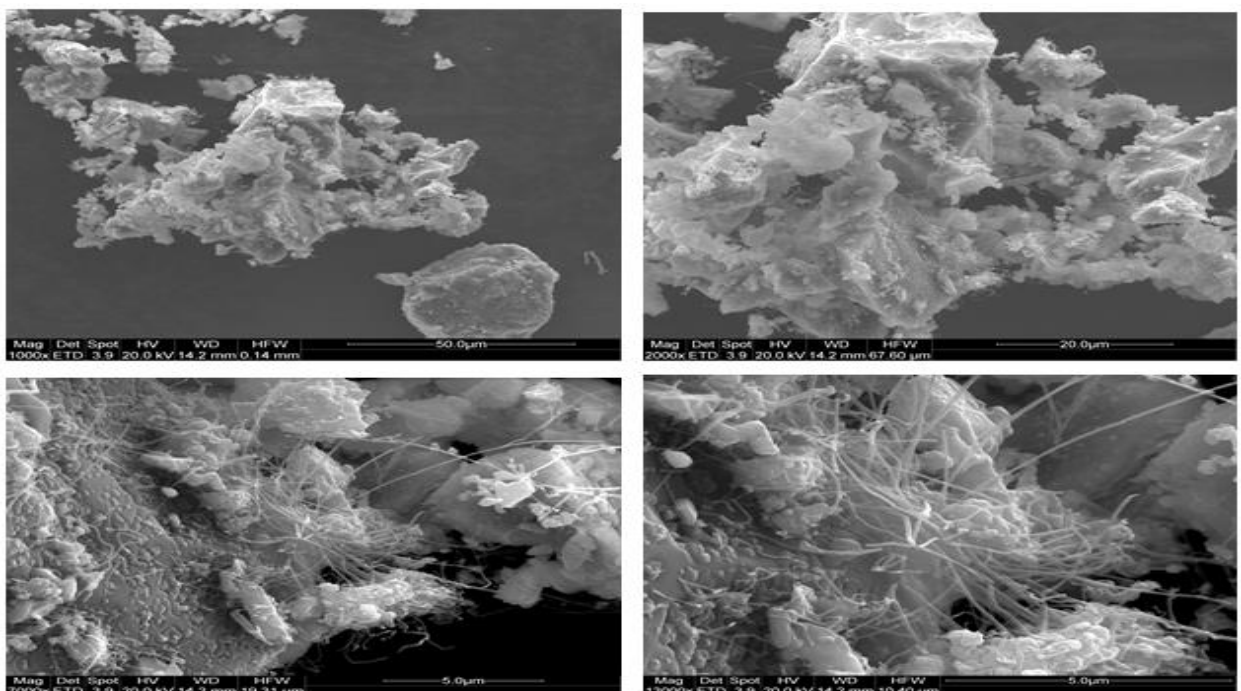


Figura 08: Micrografias das micelas dos nanotubos de carbono. [Fonte: Notas de Aula Prof. Adriano Gondim, Faculdade Metodista, 2012].

Foco desse trabalho, as ferritas têm grande destaque nas aplicações como ímãs permanentes, sendo utilizados em motores, geradores, transformadores e dispositivos de gravação magnética, e também em absorvedores de radiação eletromagnética em dispositivos que requerem o controle do nível da radiação eletromagnética, utilizados nos setores aeronáutico, espacial, de telecomunicação e médico. Além dessas aplicações, as ferritas também são usadas como ímã em purificadores de água, eliminando certas impurezas metálicas, em separadores de minerais paramagnéticos em minérios e para o direcionamento de feixes de partículas eletricamente carregadas (aceleradores de partículas). Atualmente, em qualquer dispositivo eletrônico que necessite de um ímã permanente, as hexaferritas de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) encontram aplicações, devido à sua alta coercitividade e baixo custo de produção, difundido seu uso em altas frequências, resistência a calor e corrosão ^{[14] [15] [16] [17]}.

As hexaferritas de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) são óxidos ferrimagnéticos, conhecidas como ímãs permanentes, consideradas como materiais magneticamente duros por sua curva de magnetização ^{[60][51]}. Elas têm sido usadas em dispositivos eletroeletrônicos por serem materiais que apresentam propriedades fortemente relacionadas à microestrutura e morfologia, uma vez que a diminuição no tamanho da partícula resulta em vantagens, tais como elevada temperatura Curie, altos valores de coercitividade, aplicabilidade em alta frequência, baixo custo, grande resistência ao calor e alta resistência à corrosão, em comparação com outros materiais que desempenham a mesma função ^{[18] [8]}.

As ferritas são materiais magnéticos cerâmicos, constituídos de ferro, oxigênio e outro metal e são, em geral, obtidas através da mistura de óxidos de ferro com outros óxidos na forma de pós. As ferritas tipo M são ímãs permanentes que possuem grande resistência a campos desmagnetizantes e têm uma posição dominante no mercado de ímãs permanentes. Elas são preferidas aos alnicos (ímãs feitos com os compostos Al, Ni, Co) devido ao baixo custo das matérias-primas e do processamento ^[19].

Devido à grande importância e inúmeras aplicações desses materiais em escala de nanopartículas e dos fluidos magnéticos que são gerados com o uso desses materiais, a busca por metodologia de síntese menos complexa e com redução de temperatura no preparo é o desafio dos centros de pesquisas acadêmicas.

O objetivo desse trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia para a síntese de nanopartículas de ferrita de bário (espinélio e hexaferrita). Aplicamos dois métodos de elaboração dessas partículas, a síntese por reação hidrotermal e a síntese por coprecipitação, visando o seu uso para elaborar um fluido magnético.

Dessa forma, nessa primeira seção abordamos o surgimento da nanociência e as suas aplicações nos materiais de nosso dia-a-dia. Informamos também sobre investimentos e expectativas de gastos para materiais, na busca de componentes com funções integradas.

Na segunda seção, abordaremos os aspectos teóricos, fazendo uma revisão bibliográfica referente às propriedades estruturais, químicas e magnéticas da ferrita de bário. Em seguida, mostraremos, uma pesquisa sobre as principais metodologias de sínteses e técnicas de preparo de nanopartículas, com ênfase nas sínteses do tipo *bottom-up*, método sintético de estabilização em meio aquoso que utiliza a criação de uma densidade de carga ajustável na superfície das nanopartículas, com a consequente formação de uma dupla camada elétrica ^[63]. Também falaremos sobre os meios de caracterização utilizados: as técnicas de Difração de Raio X (DRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), para caracterizar a estrutura cristalina e a fração estequiométrica dos elementos.

Logo adiante, na terceira seção desse trabalho, apresentaremos as técnicas e metodologias de sínteses e as características adotadas para a fabricação das ferritas de bário, e também os resultados obtidos pela caracterização.

Por fim, discutiremos todas as técnicas adotadas, bem como os resultados obtidos, que serão abordados, visando elucidar a melhor metodologia para sintetizar os elementos nanoestruturados de ferrita de bário, buscando funcionalizá-las como fluido magnético.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características Estruturais das Ferritas de Bário

O grupo ferrita engloba óxidos de ferro que possuem fórmula geral $\text{MeO.Fe}_2\text{O}_3$, onde Me é um metal divalente. Ele é dividido em duas classes principais, segundo sua estrutura cristalina: cúbica (tipo espinélio, tipo perovskita e tipo granada) e hexagonal (tipo magnetoplumbita) ^[19].

As ferritas com estrutura cristalina do tipo espinélio possuem composição química MeFe_2O_4 , onde Me representa em geral um íon metálico ou uma mistura de íons metálicos divalentes, sendo classificada em espinélio normal (p. ex. ferrita de zinco), inverso (p. ex. ferrita de níquel, cobalto e mista de níquel-zinco) e aleatório (p. ex. a ferrita mista manganês-zinco), com base na composição química e na distribuição dos cátions nas posições intersticiais tetraédricas e octaédricas. A Figura 09 demonstra uma estrutura espinélio normal e outra inversa ^[20]. A estrutura do tipo espinélio é nomeada devido ao mineral espinélio

(MgAl_2O_4), cuja composição geral é AB_2O_4 , tendo empacotamento cúbico de face centrada, conforme mostra a Figura 10, pertencendo ao grupo espacial Fd_3m , com oito unidades (de AB_2O_4) por célula ^[21].

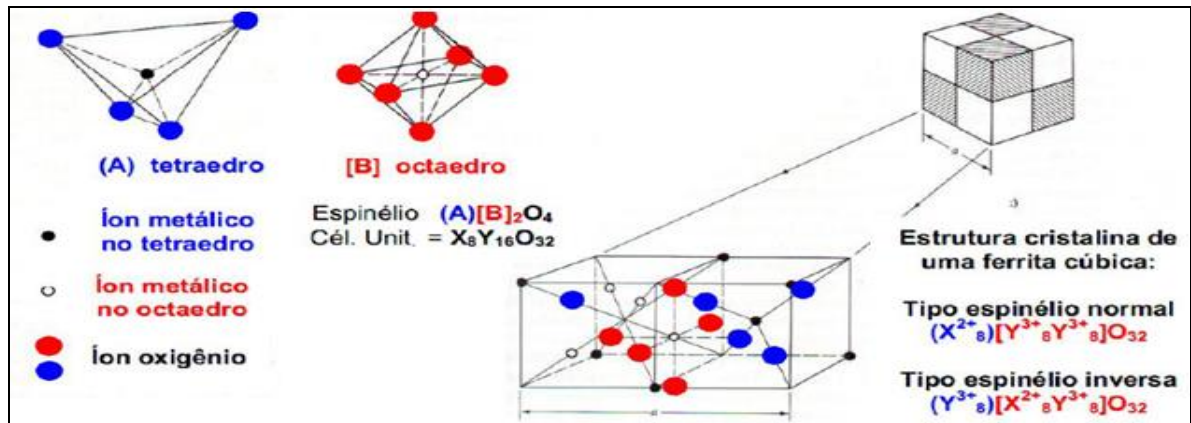


Figura 09: Estrutura Espinélio Normal e Inversa [Cullity,1972]

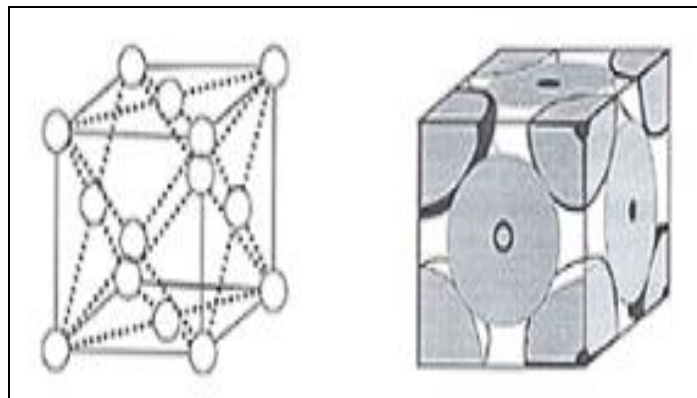


Figura 10: Exemplo da estrutura de uma célula unitária cúbica de face centrada e célula unitária Ferrita. [Callister,2007].

Já as ferritas de estrutura granada (*garnets*), apresenta fórmula geral $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, onde Me pode ser um metal de transição de valência (III) ou terras-raras da mesma valência.

A estrutura do tipo hexagonal, ou também chamada de estrutura de “magnetoplumbita”, possui fórmula $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ ou $\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, onde Me pode ser Ba, Sr, ou Pb. Os íons de oxigênio estão acumulados próximos, semelhante à estrutura do espinélio. Mas existem oxigênios que estão nas camadas que agora incluem os íons de Ba^{+2} , Sr^{+2} e Pb^{+2} , os quais têm raio iônico semelhante ao dos íons de oxigênio, podendo substituí-los na rede ^[22].

Na célula unitária, os íons de O^{2-} formam uma rede hexagonal fechada empacotada. Para cada cinco camadas de oxigênio, um íon de O^{2-} é substituído por Ba^{+2} . A estrutura é construída sobre uma unidade menor: um bloco cúbico S, contendo a estrutura do espinélio, e

um bloco hexagonal R, contendo o íon Ba^{2+} . Cinco camadas de oxigênio formam uma fórmula mínima, e duas fórmulas formam uma célula unitária^[23].

A célula unitária da estrutura hexagonal da hexaferrita de bário tipo M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) (Figura 11) contém moléculas que mostram simetria rotacional de 180° ao redor do eixo-c hexagonal. A camada O^{2-} contendo o íon Ba^{2+} espalha-se perpendicularmente ao eixo-c. Os íons de Fe^{3+} ocupam posições intersticiais em diferentes sítios cristalográficos, isto é, tetraédrico, octaédrico e bipiramidal^[22]. Os íons Ba^{2+} e O^{2-} são grandes, quase do mesmo tamanho, e não magnéticos; eles são arranjados em uma forma de empacotamentos compacto. Os íons de Fe^{3+} são menores e situam-se nos interstícios^[19].

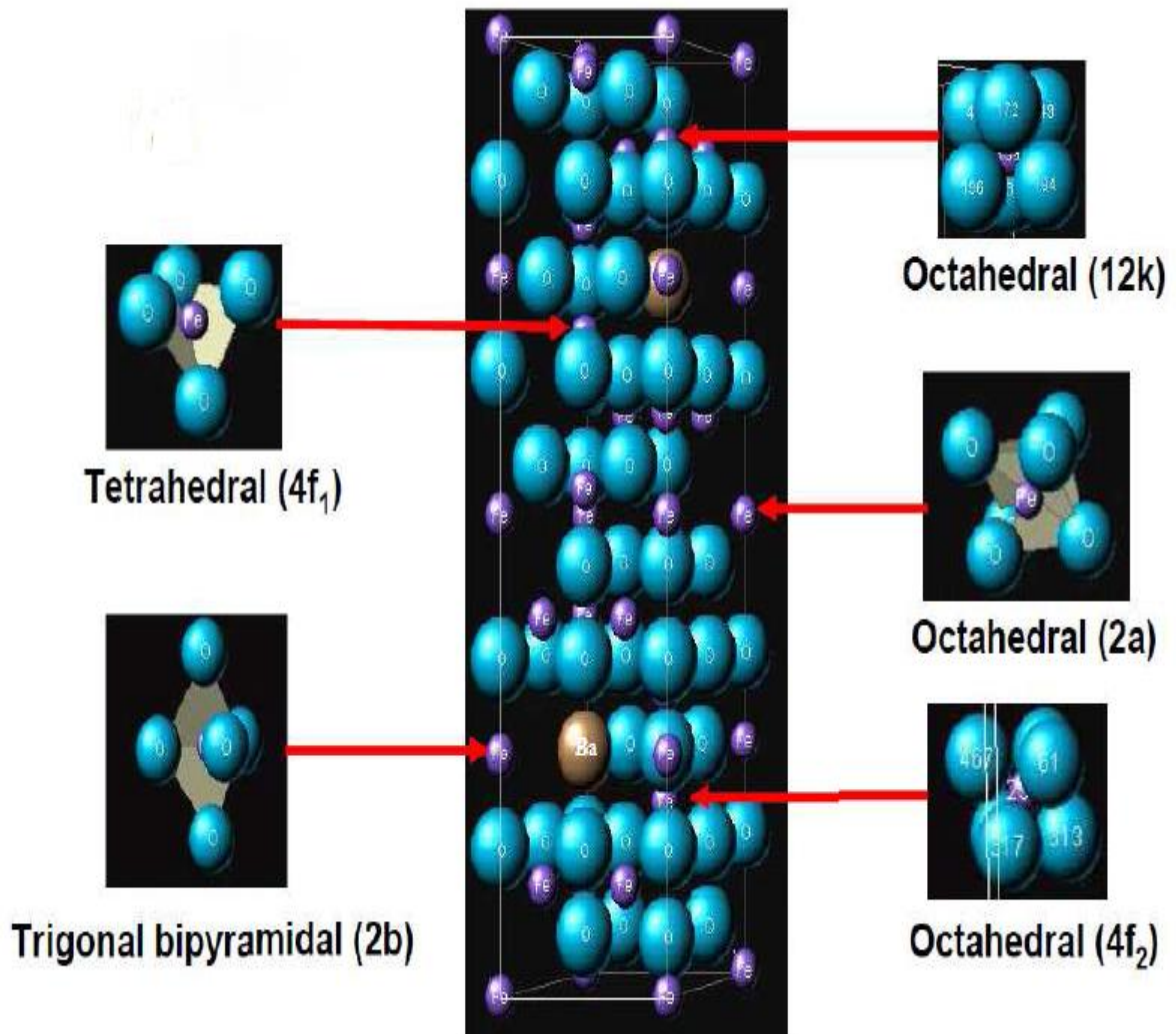


Figura 11: Célula unitária de hexaferrita de bário M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)^[22]

A chave para a compreensão dessa célula é o grande complexo que se forma na relação entre as estruturas hexagonais empacotadas e as estruturas cúbicas de face centrada. Ambas são construídas pelo mesmo empilhamento, camadas de átomos idênticos, um em

cima do outro, em uma determinada seqüência. Dentro de cada camada, os átomos estão localizadas nos cantos de uma rede de triângulos equiláteros adjacentes ^[19].

Na célula unitária da hexaferrita de bário, existem dez camadas de grandes íons (Ba^{+2} ou O^{2-}), com quatro íons por camada. Oito dessas camadas são inteiramente de oxigênio, enquanto duas contém íon de bário, como indicado na Figura 12-a. Todo o bloco de dez camadas pode ser considerado como constituído por quatro blocos, dois cúbicos e dois hexagonais. Nos blocos cúbicos, o arranjo de íons de oxigênio ocupa os sítios tetraédricos e octaédricos, que é exatamente o mesmo arranjo dos espinélios cúbicos. Em cada bloco hexagonal, um íon bário substitui um íon oxigênio no centro das três camadas, e as camadas são empilhadas em uma seqüência hexagonal, conforme mostra na Figura 12-b ^[19].

O empacotamento apresentado por essa estrutura de célula, tanto a forma hexagonal quanto a forma cúbica de face centrada, possui os maiores índices de empacotamento na ordem de 0,74, conforme mostra a Figura 12-b ^[19].

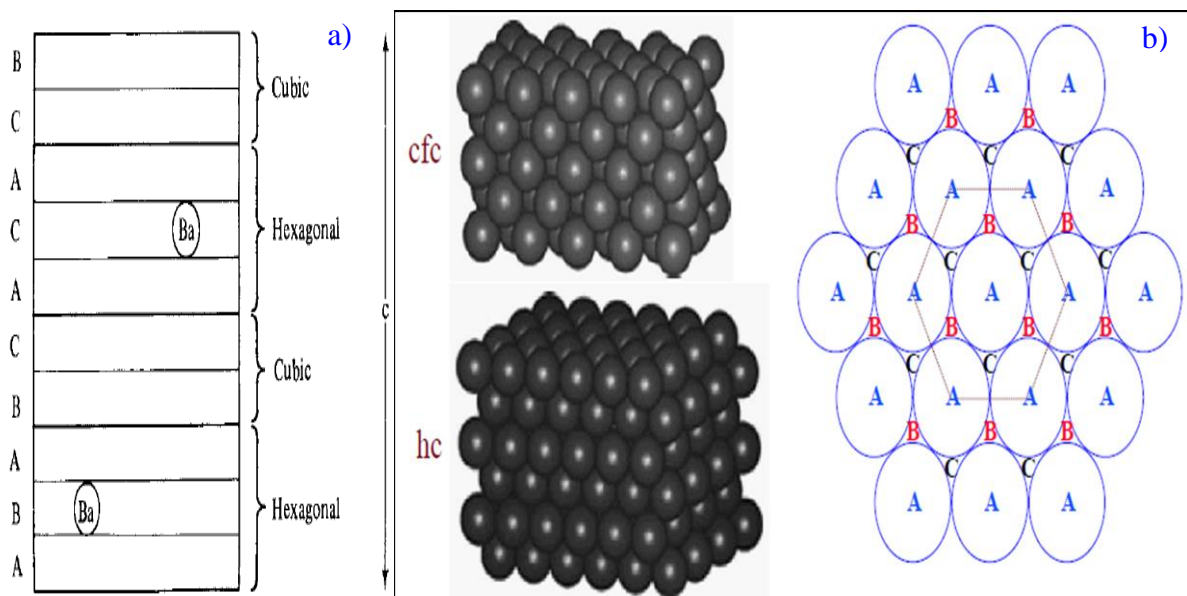


Figura 12: Simetria eixo-c -180° da hexaferrita de bário destacando os íons Bário (a); Esquema do empacotamento ABC hexagonal (b) ^[19]

A estabilidade do material permite que o mesmo seja fortemente reduzido em tamanho, tornando a densidade de empacotamento tipo ABC muito maior, como demonstramos nas características estruturais, apresentam o valor de empacotamento de 0,74.

A ferrita de bário recentemente assumiu o lugar de óxidos de ferro, pois produz níveis muito mais elevados de coercitividade, característica desses materiais magneticamente duros, tornando as ferritas mais indicadas para aplicação em dispositivos de gravação magnética ^[24].

Os parâmetros de célula da hexaferrita são $a=b=5,892 \text{ \AA}$ e $c= 23,183 \text{ \AA}$ ^[17]. O bloco RS nesse caso é formado pelo grupo $(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{-2}$; o bloco S é formado por $(\text{Fe}_6\text{O}_8)^{+2}$ e não tem cátions metálicos. O arranjo de empacotamento dos oxigênios tem simetria cúbica na unidade S e simetria hexagonal no bloco R. O eixo espinélio, com índices de Miller [111] coincide com o eixo hexagonal. O grupo espacial cristalográfico da estrutura M é $P6_3/mmc$ ^[25].

Na estrutura M os íons de Fe^{+3} ocupam cinco diferentes sítios cristalográficos. Três sítios de Fe^{+3} são octaédricos (12k, $4f_2$, 2a), um tetraédrico ($4f_1$) e um bipirâmide trigonal (2b), conforme Tabela 01^[25].

Tabela 01: As cinco subredes do cátion Fe^{+3} na hexaferrita Tipo M

Subredes	Nº Sítios	Simetria	Blocos
K	12	Octaédrico	R, S
f_2	4	Octaédrico	R
a	2	Octaédrico	S
f_1	4	Tetraédrico	S
b	2	Bipirâmide Trigonal	R

Os sítios 12k são compartilhados pelas unidades R e S. Os $4f_2$ estão no bloco R formando um grupo Fe_2O_9 com dois octaedros ligados a uma face. Os sítios 2a são encontrados no bloco S. Os sítios $4f_1$ também são encontrados no bloco S. No sítio 2b com simetria de bipirâmide trigonal, onde se localiza o íon Ba^{+2} . Eles são formados por dois tetraédricos ligados a uma face, ocupado somente por um cátion que é o Ba^{+2} (Figura 13). Estudos de difração de raio X mostram que estes íons de bário não estão no centro da bipirâmide trigonal, mas a uma distância de $0,17 \text{ \AA}$ para cada lado do centro^[17].

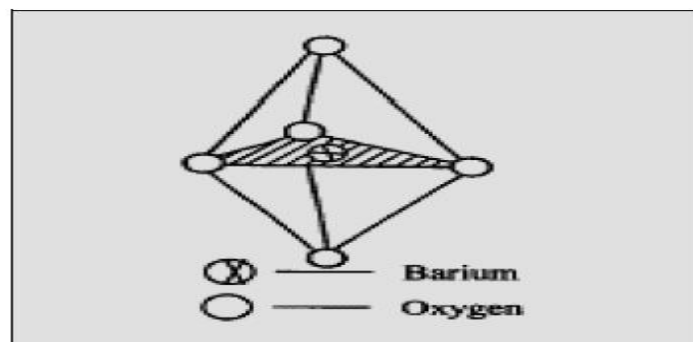


Figura 13: Sítio Bipirâmide trigonal 2b em R, que mostra o íon Bário situado no complexo da malha $2b[\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}]$ ^[17]

Na tabela 02 descrevemos algumas propriedades cristalográficas das hexaferritas tipo M usualmente produzidas.

Tabela 02: Propriedades cristalográficas das ferritas de tipo M ^[26]

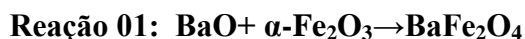
Parâmetros		Ferritas		
		BaM	SrM	PbM
Parâmetros de rede [nm]	a	0,5893	0,588	0,588
	c	2,3194	3,307	2,302
Massa Molar (g/mol)		1112	1062	1181
Densidade g/cm ³		5,28	5,11	5,68

2.2 Características Químicas das Ferritas de Bário

Esses materiais são resistentes à desmagnetização térmica, o que os torna uma escolha popular nas aplicações em armazenamento de dados, conversão e geração de energia e também em alto-falantes de alta performance que sofrem superaquecimento, pois essas ferritas podem ser utilizadas a temperaturas de até 300 °C ^[24].

Ainda, ímãs de ferrita são ótimos isolantes e não permitem que qualquer corrente elétrica atravesse. Também são frágeis, o que mostra suas características de cerâmica. Ímãs de ferrita também têm boas propriedades de usinagem, o que permite ao material ser cortado em várias formas e tamanhos ^[24].

A monoferrita de bário (BaFe_2O_4) é conhecida como uma fase intermediária na formação da hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) e como um produto estável da Reação 01:



A malha elementar da ferrita de bário do tipo espinélio contém quatro unidades de fórmula mínima BaFe_2O_4 , com 24 íons metálicos e 32 átomos de oxigênio.

Já a célula unitária hexagonal de ferrita de bário contém duas unidades da fórmula mínima $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ou um montante total de $2 \times 32 = 64$ átomos, sendo 2 cátions Ba^{+2} , 24 cátions Fe^{+3} e 38 átomos de oxigênio ^[19]. A hexaferrita de bário é classificada em cinco tipos dependendo da sua fórmula e estrutura química ^[25].

A Figura 13 mostra o triângulo de composição química das principais ferritas de bário, tanto as espinélio nomeadas com B e T quanto as hexagonais que são M, W, X, Y e Z. Baseado na composição dos produtos: $\text{AO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{BaO}$, onde A representa um metal divalente. O diagrama mostra os tipos: $\text{B}=\text{BaFe}_2\text{O}_4$, $\text{M}=\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{S}=\text{BaFe}_2\text{O}_4$, $\text{T}=\text{BaFe}_4\text{O}_7$, $\text{W}=\text{BaA}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{X}=\text{Ba}_2\text{A}_2\text{F}_{28}\text{O}_{46}$, $\text{Y}=\text{Ba}_2\text{A}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ e $\text{Z}=\text{Ba}_3\text{A}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ^[27].

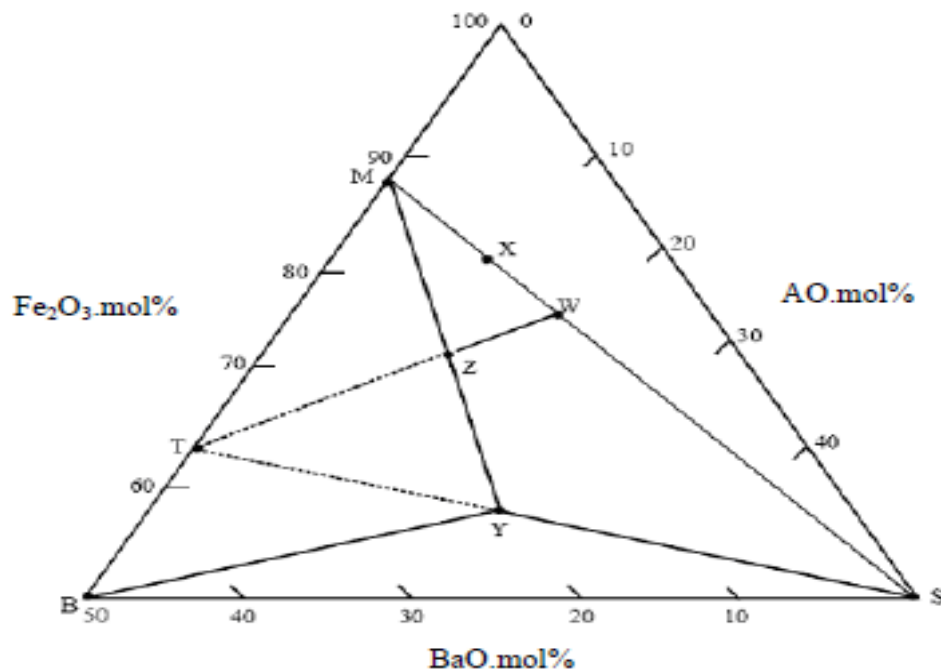
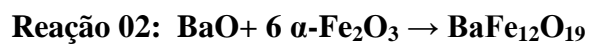


Figura 14: Triângulo das composições químicas para formar as ferritas de bário ^[27]

Usando o triângulo das composições chegamos à Reação 02 para a formação da hexaferrita de bário tipo M.



Várias substituições podem ser feitas nas ferritas hexagonais para melhorar suas propriedades magnéticas intrínsecas. Em muitos casos, os íons de Ba⁺² podem ser parcialmente ou completamente substituídos pelos íons Ca, Sr ou Pb, que têm aproximadamente o mesmo raio iônico, ou por íons trivalentes, tais como La⁺³. No último caso, uma quantidade equivalente de íon férrico é reduzido a íons ferrosos para preservar a neutralidade elétrica ^[7]. É possível também nessa estrutura cristalina substituir os íons Fe⁺³ pelos íons trivalentes de Al⁺³, Ga⁺³, In⁺³, Sc⁺³ ou por uma quantidade equivalente da combinação de íons divalentes e tetravalentes, tais como Co⁺² + Ti⁺⁴ em BaCo_xTi_xFe_{12-2x}O₁₉ ou Mn⁺² + Ti⁺⁴ em BaMn_xTi_xFe_{12-2x}O₁₉ ^{[25][28][7]}.

A substituição do íon Ba por Sr em ferritas hexagonais tipo M (MeFe₁₂O₁₉) também está sendo importante tecnologicamente. Como o íon Sr⁺² é menor do que Ba⁺², os íons magnéticos ficam mais próximos e estabelecem interações mais fortes ^[25]. A substituição

parcial dos íons de Sr^{+2} ou Fe^{+3} , ou ambos, pode propiciar melhorias significativamente nas propriedades magnéticas intrínsecas da hexaferrita tipo M^{[29][30]}.

Por causa do aumento no interesse pelas nanopartículas tipo M, as hexaferritas de bário passaram a ser usadas recentemente na forma de nanopartículas ou nanoestruturas, como um material de alta densidade, obtido por métodos físicos de cominuição, chamado de moagem de alta energia. A moagem de alta energia produz nanoestruturas devido à atuação das forças de impacto e cisalhamento no pó, que resultam na redução do tamanho da partícula^[16].

Isso torna o método pouco eficiente, pois, apesar da simplicidade e aplicabilidade, apresenta grande contaminação com partículas das esferas de moagem, necessidade de altas temperaturas e várias horas de moagem. Contudo, também é obtido por rotas químicas, sínteses partindo dos átomos para chegar às nanopartículas. Método que também é simples, com facilidade de controle do tamanho dos grãos e faz com que as sínteses químicas ganhem maior destaque na manufatura desses materiais.

2.2.1 Síntese de Nanopartículas de Ferrita em meios aquosos

Uma característica notável dos fluidos magnéticos é a possibilidade de alteração de suas especificações físicas e físico-químicas. Dimensão e composição das partículas magnética, distância partícula-partícula (fração de volume), interação partícula-partícula (força iônica), densidade de carga superficial (pH), enfim todos estes parâmetros podem ser ajustados de forma versátil, no sentido, de implicar modificações nas suas propriedades gerais: ferrodinâmica, reologia, magnetização, efeito Cotton-Mouton (magneto-ótica), estabilidade coloidal, etc. Devido a esta peculiaridade os fluidos magnéticos têm sido amplamente utilizados em investigações envolvendo a pesquisa básica em física e físico-química da matéria condensada^[31].

A síntese química por via úmida de partículas magnéticas à base de ferritas do tipo mineral espinélio, passa por equilíbrios complexos de química de coordenação e do tipo ácido-base, envolvendo espécies intermediárias de difícil caracterização.

Na ausência de um mecanismo que leve em conta a formação de ferritas do tipo mineral espinélio e na investigação de um parâmetro de síntese que nos permita controlar sistematicamente a dimensão das partículas em escala nanométrica, procuramos buscar subsídios na química de formação de óxido de ferro coloidal^[31]. Nas sínteses, evidenciamos a

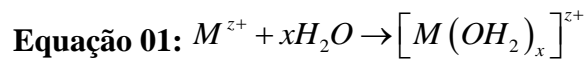
influência da concentração hidroxilônica na regulação do diâmetro das partículas em escala nanométrica.

O método de síntese por condensação foi utilizado neste trabalho durante a obtenção de partículas de ferrita de bário em nanoescala e com diâmetro controlado, visando a elaboração de fluidos magnéticos. Ele se baseia em uma reação química de coprecipitação hidrotérmica a partir de uma mistura de soluções de sais de metais Fe^{3+} e Ba^{2+} , em meio alcalino.

Baseado na formação do óxido de ferro coloidal e nos complexos mecanismos envolvidos^[32], foi possível destacar a influência da concentração hidroxilônica na dimensão das partículas, durante a síntese química da ferrita de bário.

A Reação 01 corresponde a um balanceamento global de síntese não deixando transparecer as etapas intermediárias da policondensação inorgânica, que são complexas e não são ainda bem conhecidas.

Nessas reações os metais, quando em solução aquosa, tendem a se coordenar quimicamente com moléculas de água, através de equilíbrio do tipo ácido-base de Lewis^[31] como aceptor de elétrons do oxigênio, conforme a Equação 01:



O resultado final desta reação é a formação de estruturas denominadas aquocátions, de fórmula geral $[M(OH_2)_x]^{z+}$, onde x depende da natureza do cátion e z é a carga elétrica do metal.

No caso específico dos íons Fe^{3+} o número de coordenação é seis^[31] (NC = 6), resultando em hexaquocomplexos de geometria octaédrica cuja representação estrutural é dada na Figura 15:

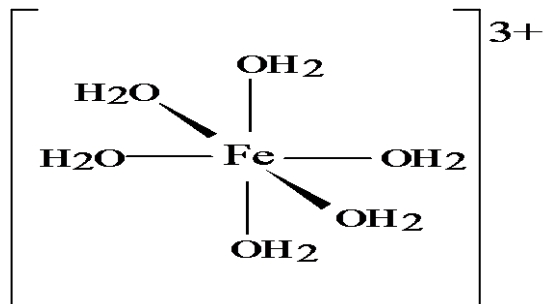
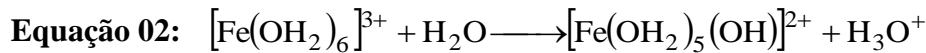


Figura 15 : Aquocátion formado pela coordenação do ferro III com as moléculas de água

Estas espécies por sua vez são ácidos polifuncionais ^[31] e podem sofrer hidrólise numa seqüência de reações do tipo ácido-base de Bronsted:



a equação 02, corresponde a uma primeira etapa de ionização do aquocátion ^[31]. Este é comportamento do íon férrico em solução aquosa. ^[33]:

Com o aumento do pH os aquocomplexos, que possuem bases conjugadas anfóteras, em geral sofrem polimerização e posterior precipitação. Estas polimerizações geralmente podem ocorrer entre as etapas dos equilíbrios de hidrólise ácido/base através da formação de pontes via grupos hidroxila (OH). Esta capacidade dos grupos hidroxila de formar pontes entre os íons de metal de transição é um tipo de coordenação química já conhecida. Estas pontes podem ser duplas ou triplas ^[31]. As pontes do tipo duplas são as mais comuns Figura 16,



Figura 16: Pontes duplas e triplas entre os metais de transição, promovidas pelos grupos hidroxila formados no desprotonamento.

Contudo, poucas das espécies intermediárias neste processo de coordenação tem sido caracterizadas pela dificuldade em isolá-las. No caso específico do íon férrico, são conhecidos ^[34] apenas dois monômeros (A e B) mostrados nas Figura 17,

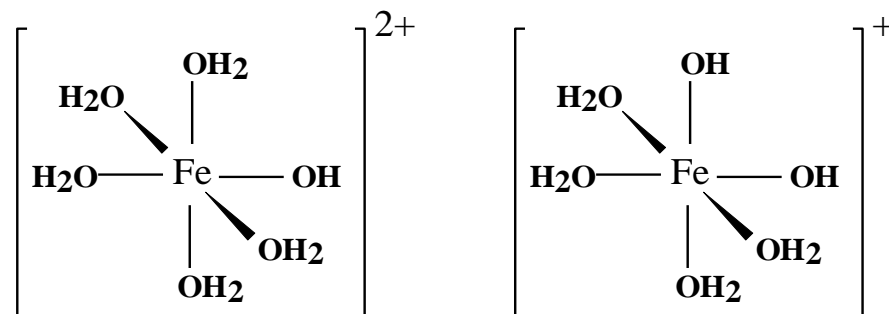


Figura 17: Monômeros formados pelo início dos desprotonamentos

e um dímero (C), produto intermediário de uma polimerização, representado Figura 18

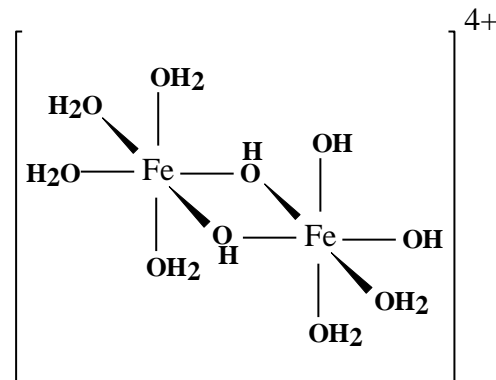


Figura 18: Dímero formado em uma etapa de polimerização dos aquocátions de ferro III.

O aparecimento de dímeros é consequência da formação de pontes de hidroxila entre os íons metálicos. Estes dímeros, podem levar a uma seqüência de reações de condensação chamadas oxações e oxolações, que representam os sistemas complexos de pontes M—OH—M e M—O—M, respectivamente^[35].

No caso da coprecipitação de cátions metálicos de natureza química diferente uma segregação de fases sólidas é freqüentemente observada. Entretanto, no caso das ferritas, obtemos a condensação de diferentes metais em uma mesma estrutura, pois os cátions são de natureza química parecida diferindo principalmente no grau de oxidação. O mecanismo de formação das ferritas utiliza um processo de dissolução-cristalização de íons a partir de um precipitado amorfo ou mal estruturado, constituído de hidróxidos do metal divalente ($M(\text{OH})_2$) e de oxi-hidróxidos de ferro III (FeOOH)^[36]. Estes últimos, conduzem a espécies polinucleares mistas (metal divalente–ferro) intermediárias que podem então ser vistas como germes modelo para o cristal. Por reações de oxação, estes germes formam cadeias e planos cuja associação é promovida pela oxolação das espécies férricas em excesso na solução. Influenciados pelo impedimento estérico e pela energia de estabilização do campo cristalino, os íons metálicos se organizam nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio, de acordo com a natureza do metal divalente.

Como resultado destas reações de condensação^[36], num processo de polimerização, temos a formação de precipitados (óxido cristalino do metal) particulados, envolvendo processos de nucleação e crescimento cristalino. Neste mecanismo de condensação, a etapa de nucleação, ou seja, a formação dos germes cristalinos é crucial para o controle do tamanho e polidispersão das espécies obtidas que crescem a seguir pelo processo de crescimento cristalino. A nucleação é iniciada uma vez que a supersaturação das espécies iniciais é

atingida, e cessa quando a concentração destas espécies se torna muito pequena, neste momento o crescimento cristalino torna-se o fenômeno dominante.

Estes mecanismos de nucleação e crescimento cristalino podem ocorrer ao mesmo tempo. Entretanto, um controle destes mecanismos é importante, pois deles dependem as características morfológicas e de distribuição em tamanho dos precipitados. Se a nucleação é o processo predominante, temos a formação de um precipitado de partículas de pequenos tamanhos, se o inverso ocorre, e o crescimento cristalino é predominante temos a formação de partículas de diâmetros maiores.

Por isso, verifica-se que um aumento no pH do meio de síntese durante o processo de coprecipitação irá induzir a um maior grau de hidrólise dos aquocátions correspondentes, o que favorecerá os posteriores processos de polimerização e condensação, induzindo a uma rápida formação de núcleos (nucleação), favorecendo o crescimento cristalino e consequentemente o diâmetro das partículas. Assim, em meio ácido e neutro onde a concentração de íons OH^- é muito baixa ($< 10^{-7} \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$) a hidrólise não é favorecida e o processo global se resume a formação de espécies intermediárias do tipo hidróxidos amorfas, onde a desprotonação destas mesmas estruturas não é completamente efetivada. À medida que o pH aumenta e a concentração de íons OH^- se torna expressiva (o que somente ocorre em meio básico), o processo de hidrólise é acelerado e a formação de partículas de ferrita espinélio se torna termodinamicamente mais favorável, onde a competição entre os processos de nucleação e crescimento cristalino irá determinar o diâmetro das partículas, bem como seu grau de polidispersão^[36].

Conclui-se que em meios fortemente alcalinos, com a rápida formação de núcleos, um maior crescimento cristalino é esperado, gerando partículas de diâmetro da ordem de até 20 nm. Já em meios fracamente alcalinos, partículas com até uma ordem a menos de grandeza foram obtidas, já que em baixas concentrações de OH^- o crescimento cristalino não é favorecido, devido ao baixo grau de hidrólise nestas condições.

Complementarmente a presença de complexantes no meio irá competir com a formação do aquocátion que inicia o processo para o óxido de ferro coloidal, nesse contexto se ocorre a limitação da termodinâmica para gerar a magnetita ou hematita pode favorecer a inclusão dos íons bário na estrutura favorecendo a formação da ferrita ou hexaferrita de bário.

2.3 Propriedades Magnéticas

Os momentos magnéticos de um átomo possuem duas origens: uma associada ao seu momento angular orbital “L” e outra associada ao spin “S”, conforme mostra a Figura 19. Momentos orbitais com sentidos opostos se cancelam mutuamente, isto se aplica aos momentos de spin. Momentos magnéticos resultantes de um átomo são o somatório de todos os momentos dos elétrons: o angular orbital e o momento de spin ^[37].

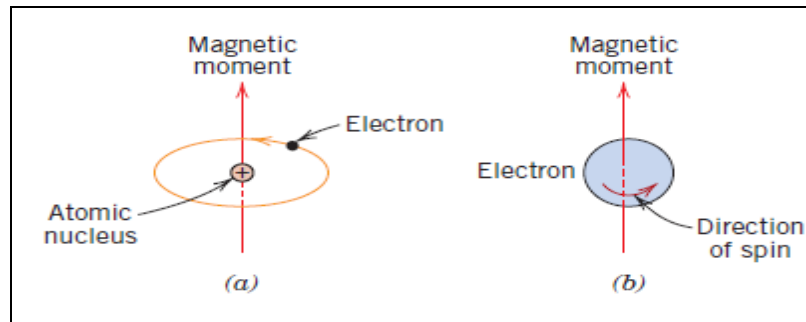


Figura 19: Demonstração do momento magnético associado com um elétron em órbita (a) e um elétron em auto-rotação (*spinning electron*) (b). ^[37]

Átomos com camadas e subcamadas eletrônicas completamente preenchidas não são capazes de ser magnetizados permanentemente. Os sistemas importantes para o magnetismo são aqueles que existem átomos com camadas eletrônicas incompletas e elétrons de condução ^[19].

O momento magnético mais fundamental é o **magneton de Bohr** μ_B , que é de magnitude igual a $9,27 \times 10^{-24}$ [A.m²]. Para cada elétron num átomo, o momento de spin magnético é $1 \mu_B$. O spin é uma propriedade quântica apresentando orientação em duas direções, spin up (para cima) [\uparrow] e spin down (para baixo) [\downarrow] ^[37].

2.3.1 Domínios Magnéticos

Os domínios magnéticos são regiões nas quais os dipolos magnéticos estão alinhados na mesma direção. Os domínios são separados pelas Paredes de Bloch, onde se produz a transição na orientação dos dipolos ^[38].

O momento magnético associado a um elétron é determinado pelo seu giro em uma órbita circular com momento cinético orbital de valor unitário. O valor destes momentos é dado em função do magneton de Bohr (μ_B) ^[6], que pode ser calculada através da Equação 03.

$$\text{Equação 03: } 1\mu_B = (-e) \frac{h}{4\pi m} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$$

onde e é a carga elementar, h é a constante de Planck e m é a massa do elétron. Assim, o módulo do momento magnético eletrônico (μ_i) vale um magnéton de Bohr, representado na Equação 04.

$$\text{Equação 04: } 1\mu_i = 1\mu_B$$

O momento magnético atômico é dado pela resultante de todas as contribuições individuais dos elétrons (μ_i). Para os átomos metálicos que formam as ferritas de bário teremos os seguintes momentos magnéticos atômicos:

Tabela 03: Momentos magnéticos atômicos do Fe^{3+} e Ba^{2+} .

Íon Metálico	Última camada	Momento magnético atômico resultante
Fe^{3+}	$3d^5$	$5\mu_B$
Ba^{2+}	$6s^2$	$0\mu_B$

No caso das ferritas, é verificado um magnetismo cooperativo, ou seja, oriundo das interações entre os momentos magnéticos atômicos, dos íons que formam sua estrutura cristalina.

A presença de diferentes átomos de metais de transição, com elétrons desemparelhados, possibilita o aparecimento do comportamento magnético conhecido como ferrimagnetismo.

Este comportamento deriva da teoria do ferromagnetismo e do antiferromagnetismo, onde o momento magnético resultante depende da interação dos spins eletrônicos dos muitos átomos que formam o cristal ^[39].

O ferromagnetismo se caracteriza pelo alinhamento paralelo dos momentos magnéticos atômicos dentro do material, possuindo, assim, um momento magnético resultante não nulo ^[40].

O antiferromagnetismo (Figura 20) caracteriza-se pelo emparelhamento dos momentos magnéticos atômicos dentro do material, possuindo, assim, um momento magnético resultante nulo.

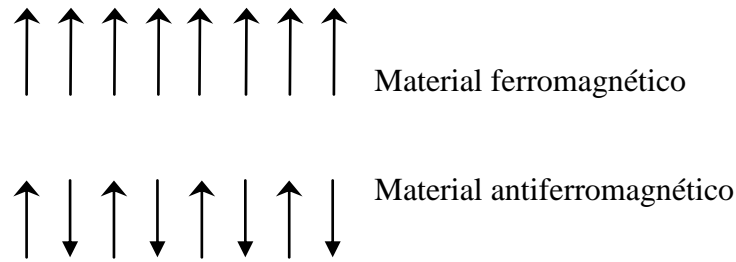


Figura 20: Representação do emparelhamento dos momentos magnéticos.

O ferrimagnetismo se caracteriza por ser uma magnetização não nula, mesmo tendo os momentos magnéticos atômicos emparelhados, onde o momento magnético total do material é não nulo. Isto se deve aos átomos serem de diferentes elementos, possuindo, assim, momentos magnéticos atômicos intrínsecos diferentes entre si (Figura 21).

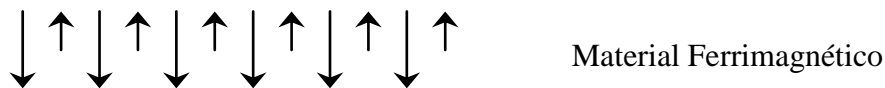
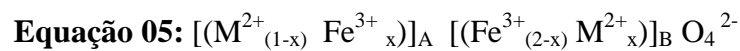


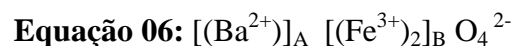
Figura 21: Representação do emparelhamento dos momentos magnéticos.

A Figura 21 representa os momentos atômicos paralelos, mas com módulos diferentes entre si, característica esta, dos materiais ferrimagnéticos.

A ferrita de bário tem estrutura cristalina do tipo espinélio direito. Assim, fazendo $x=0$, na fórmula geral, representado na Equação 05.



Ainda considerando um empacotamento com 32 átomos de oxigênio, lembrando-se da proporção de preenchimento de 1/8 dos interstícios tetraédricos e 1/2 dos octaédricos teremos como demonstrado na Equação 06:



Em uma estrutura do tipo espinélio direito, os momentos dos íons no sítio A são paralelos. Os íons no sítio B repartem-se em dois subretículos, onde os momentos estão em

posição antiparalela. O momento resultante dos íons no sítio A e dos íons no sítio B é a soma dos momentos, na Tabela 04 mostraremos essa resultante para a ferrita de bário.

Tabela 04: Momento magnético de uma malha elementar de ferrita de bário.

SÍTIO A	SÍTIO B	
Ba ²⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺
-	→	→
0 μ_B	4 x 5 $\mu_B = 20\mu_B$	4 x 5 $\mu_B = 20\mu_B$

$$\text{Resultante: } \mu_R = 40 \mu_B$$

Nesta forma, chega-se a um valor previsto, por célula, de 16 íons com spins em uma direção e com oito rotações do outro. O momento magnético previsto por célula de BaO.6Fe₂O₃ é, por conseguinte, (16-8)x(5)=40 μ_B , ou 20 μ_B por fórmula mínima. Essa quantidade corresponde a 100 emu/g ou Am² kg, e concorda exatamente com o valor medido da magnetização de saturação em 0K [19]. O mesmo raciocínio acima pode ser estendido às demais ferritas.

Dessa maneira, encontramos o momento magnético resultante, associado a uma malha elementar da ferrita de bário. Esse dado será utilizado posteriormente nos estudos sobre a magnetização de saturação para estes materiais.

As partículas mantidas em suspensão em um fluido magnético têm tamanhos muito pequenos, podendo variar entre 2 e 15 nm, em média. Em função desse tamanho, as partículas se comportam como monodomínios magnéticos. Para explicar o que é um monodomínio, é necessário entender o que é um domínio magnético.

A existência de domínios magnéticos em materiais ferromagnéticos foi postulada por Weiss, onde estes domínios eram tratados como regiões dentro do material espontaneamente magnetizadas. O tamanho e a forma dos multidomínios (Figura 22) em um material são determinados por um processo que minimiza os diferentes tipos de energia envolvidos no sistema. Os monodomínios acontecem para dimensões pequenas do material, onde o tamanho da partícula é da ordem da espessura da parede que deve separar os domínios [40].

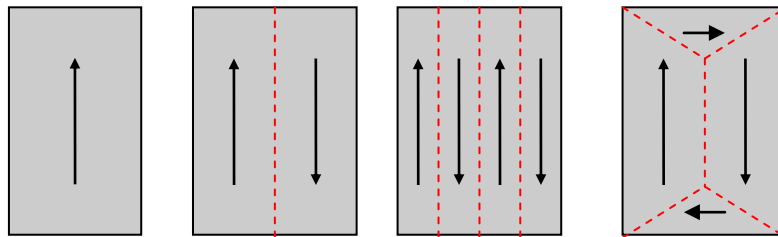


Figura 22: Representação de domínios magnéticos^[40]

As paredes entre os domínios magnéticos é denominada parede de Bloch, que por definição é a capa que separa dois domínios com magnetização diferente.

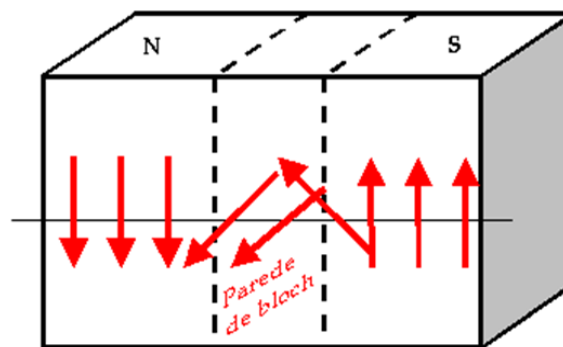


Figura 23: Estrutura da parede de Bloch separando dois domínios cujas direções de magnetização diferem de 180°

A espessura da parede de Bloch entre dois domínios, cujas direções de magnetização diferem entre si de 180 ° (Figura 18), é dada pela Equação 07^[40]:

$$\text{Equação 07: } \delta = \frac{\pi S}{a^{1/2}} \sqrt{J / K_A}$$

onde S é o spin, J é o parâmetro de intercâmbio, K_A é a constante de anisotropia do material e a é a separação entre os átomos. A espessura dessa parede para as ferritas é da ordem do tamanho dos grãos que formam os fluidos magnéticos. Desta maneira, as partículas em um fluido magnético são monodomínios, onde o momento magnético resultante está orientado no eixo de fácil magnetização do cristal.

As nanopartículas magnéticas apresentam pequenas regiões de magnetização uniforme que minimizam a energia magnetostática do material, denominadas domínios magnéticos^[38].

Os materiais podem ser monodomínios ou multidomínios. Para partículas multidomínios, existem regiões de fronteira entre os domínios, nas quais a orientação destes varia gradualmente, diminuindo a energia mínima necessária para manter esta configuração. Essas regiões são chamadas de paredes de Bloch^[41].

Quando as partículas têm dimensões na faixa de 10 a 100 nm, a existência de somente um domínio é favorecida, pois a energia para produzir paredes de domínios torna-se maior que a redução da energia magnetostática, essa redução tem que superar o diâmetro crítico. Se $D > D_c$, será multidomínios. Se $D < D_c$ será monodomínio, como ilustrado na Figura 24.

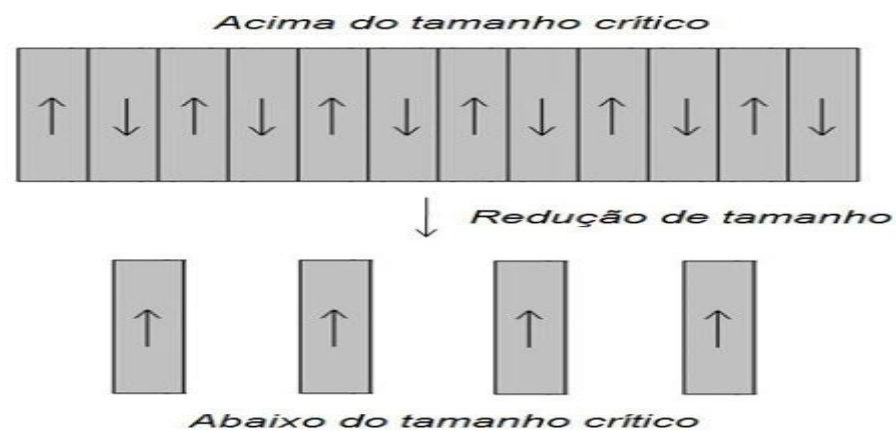


Figura 24: Magnetização dependente do tamanho [Fonte: <www.olharnano.com>. Acesso em 10 out. 2013]

O caráter magnético das partículas utilizadas para gravação magnética de dados depende crucialmente do tamanho, forma e da pureza dessas nanopartículas. Essas partículas deverão ter único domínio na fase pura, com alta coercitividade e médias medidas de magnetização. Por isso a necessidade do desenvolvimento de processos de fabricação que sejam relativamente simples e rendimento de partícula de tamanhos controlados^{[37] [42]}.

2.3.2 Materiais Magnéticos

Diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo que é não permanente e persiste apenas enquanto um campo externo está sendo aplicado. Os átomos de materiais diamagnéticos apresentam subníveis eletrônicos completos, nos quais os momentos estão emparelhados e se cancelam, portanto, não possuem magnetização. Ele é induzido por uma mudança no movimento orbital de elétrons, devido a um campo magnético aplicado.

A magnitude do momento magnético induzido é extremamente pequena e num sentido oposto àquele do campo aplicado. Assim, a permeabilidade relativa μ_r é menor do que a unidade (porém, apenas muito levemente) e a suscetibilidade magnética é negativa, isto é, a magnitude do campo B dentro de um sólido diamagnético é menor do que aquele num vácuo [37].

A suscetibilidade χ_m para material sólido diamagnético é da ordem de 10^{-5} . Quando colocado entre os pólos de um eletroímã forte, os materiais diamagnéticos são atraídos em direção às regiões onde o campo é fraco [37].

Nos supercondutores, a intensidade do diamagnetismo é tão forte que o campo magnético resultante no interior da amostra é nulo [43].

Os materiais diamagnéticos (p. ex. Zn, Cd, Cu, Ag, Sn) têm pequenos valores negativos de χ_m , opõem-se ao campo aplicado e desaparecem quando se retira o campo. A Figura 25 mostra esse comportamento.

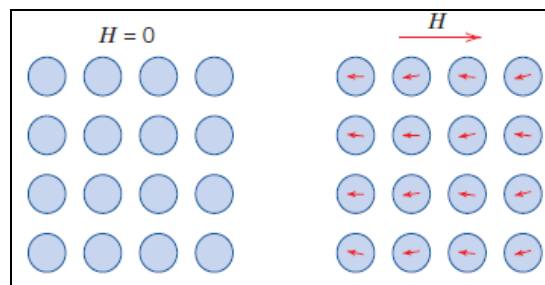


Figura 25: Comportamento de substâncias diamagnéticas em oposição ao campo magnético [37].

Os materiais paramagnéticos são constituídos de átomos que possuem momentos magnéticos intrínsecos que não interagem entre si. Os momentos magnéticos encontram-se orientados aleatoriamente, não havendo uma magnetização macroscópica líquida ou global. Porém, a aplicação de um campo magnético externo provoca o alinhamento dos dipolos na direção do campo. Estes dipolos atômicos são livres para experimentarem rotação e paramagnetismo, que resulta quando eles se alinham referencialmente por rotação com um campo externo. Esses dipolos magnéticos são acionados individualmente sem nenhuma interação mútua entre dipolos adjacentes, dando origem a uma relativamente alta permeabilidade μ_r , que é maior do que a unidade, e a uma relativamente pequena, mas positiva suscetibilidade magnética. As suscetibilidades para materiais paramagnéticos variam desde 10^{-5} até 10^{-2} , como consequência o campo de indução é somado ao campo aplicado, fazendo

com que esses materiais apresentem valores de suscetibilidade magnética positivos, pequenos e dependentes da temperatura ^{[37],[43]}.

Os materiais paramagnéticos (p. ex. Al, Ca, Pt, Ti) têm pequenos valores positivos de χ_m e o campo de magnetização desaparece quando se retira o campo aplicado. Esse comportamento é demonstrado na Figura 26.

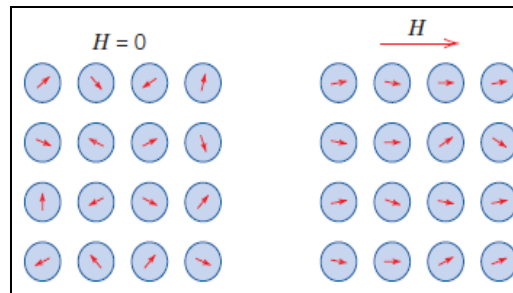


Figura 26: Substâncias paramagnéticas - orientação igual ao campo magnético ^[37].

É importante ressaltar que o diamagnetismo e o paramagnetismo somente ocorrerão em resposta a um campo externo. Se o campo externo for nulo, a magnetização do material também será nula ^[37].

Algumas diferenças de diamagnéticos e paramagnéticos são descritas abaixo na Tabela 05 ^[37].

Tabela 05: Suscetibilidades magnéticas à temperatura ambiente para materiais diamagnéticos e paramagnéticos

<i>Diamagnetics</i>		<i>Paramagnetics</i>	
<i>Material</i>	<i>Susceptibility χ_m (volume) (SI units)</i>	<i>Material</i>	<i>Susceptibility χ_m (volume) (SI units)</i>
Aluminum oxide	-1.81×10^{-5}	Aluminum	2.07×10^{-5}
Copper	-0.96×10^{-5}	Chromium	3.13×10^{-4}
Gold	-3.44×10^{-5}	Chromium chloride	1.51×10^{-3}
Mercury	-2.85×10^{-5}	Manganese sulfate	3.70×10^{-3}
Silicon	-0.41×10^{-5}	Molybdenum	1.19×10^{-4}
Silver	-2.38×10^{-5}	Sodium	8.48×10^{-6}
Sodium chloride	-1.41×10^{-5}	Titanium	1.81×10^{-4}
Zinc	-1.56×10^{-5}	Zirconium	1.09×10^{-4}

O ferromagnetismo ocorre em materiais metálicos que possuem um momento magnético permanente na ausência de um campo externo e manifestam magnetizações muito grandes e permanentes. É característico dos metais de transição: ferro (como α -ferro, CCC), cobalto, níquel e alguns dos metais de terras raras, como o gadolínio (Gd). As

suscetibilidades magnéticas χ_m altas com ordem de grandeza de 10^6 são possíveis para materiais ferromagnéticos ^[37].

Nesses materiais, a interação de troca produz um forte alinhamento de dipolo atômico adjacente. Como vimos, nesses materiais temos a formação de domínios magnéticos que, em ausência de campo externo, estão alinhados aleatoriamente, resultando em uma magnetização nula. Por isso, o ferro aparece desmagnetizado na natureza. Se o magnetizarmos com um campo crescente, haverá um crescimento em tamanho dos domínios que serão orientados ao longo deste campo.

São exemplos de materiais ferromagnéticos o ferro, o níquel e o cobalto (Fe, Ni, Co), que apresentam altos valores em campo aplicado.

Os materiais antiferromagnéticos têm momentos magnéticos alinhados em direções opostas, levando a uma magnetização nula. Quando expostos a um campo magnético externo, os momentos alinham-se na direção do campo, apresentando valores reduzidos e positivos de suscetibilidade magnética. Porém, acima da temperatura de Néel, o alinhamento antiparalelo desaparece e o material passa a exibir um comportamento paramagnético ^[19].

O óxido de manganês II (MnO) é um material que exibe este comportamento. O óxido de manganês é um material cerâmico que é iônico em caráter, tendo íons tanto de Mn^{2+} quanto de O^{2-} . Nenhum momento magnético líquido está associado com íons O^{2-} , pois existe um cancelamento total dos momentos tanto de spin, quanto de orbital. Entretanto, íons de Mn^{2+} estão arranjados na estrutura cristalina de tal maneira que os momentos de íons adjacentes são antiparalelos ^[37].

Materiais antiferromagnéticos (Mn, Cr) apresentam valores de campo de magnetização nulos, $\chi=0$. Os dipolos magnéticos alinham-se antiparalelamente.

Um tipo especial de antiferromagnetismo é o ferrimagnetismo. Nesses materiais o momento magnético é não nulo, devido à diferença de módulo no momento magnético dos átomos nas duas subredes antiparalelas. Um exemplo de material antiferromagnético são as ferritas espinélio e as hexaferritas de bário, cujas magnetizações por malha foram apresentadas anteriormente.

A correlação entre o ferromagnetismo e a condutividade metálica foi explicada por Zener, nas interações de dupla troca (*double exchange*), é um acoplamentos entre as camadas incompletas. Zener propôs uma nova forma de interação de troca entre portadores de carga, a chamada dupla troca. Na interação de dupla troca ocorre transferência simultânea de um elétron do Mn^{3+} para O^{2-} e um elétron do O^{2-} para o Mn^{4+} . O forte acoplamento via regra de Hund induz o alinhamento ferromagnético dos spins dos íons de metais de transição e

favorece a condução elétrica, uma vez que um elétron de condução tende a manter seu estado de spin ao mover-se de um átomo a outro. Zener estabeleceu ainda, usando argumentos clássicos, uma relação entre condutividade elétrica e a temperatura de Curie ^[15]. Desse modo, a interação de dupla troca será sempre ferromagnética (p. ex. Fe, Ni e Co), diferentemente da interação de super-troca, que envolve uma transferência eletrônica virtual e é frequentemente antiferromagnética, conforme demonstra a Figura 27 no óxido de manganês ^[15].

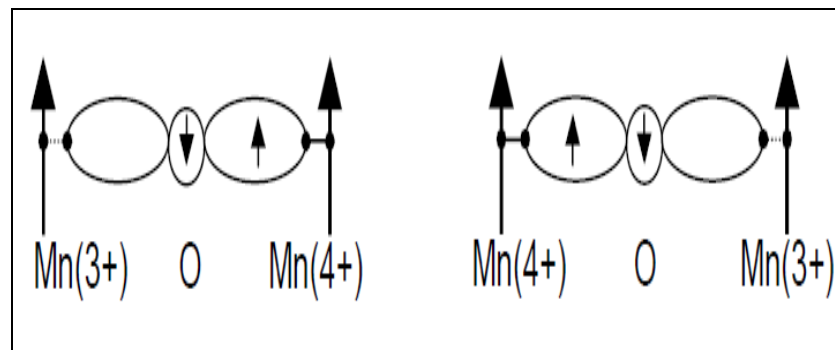


Figura 27 – Spins do Óxido de Manganês, efeito super-troca, antiferromagnetismo ^[15]

2.3.3 Curva de Magnetização

Curva de magnetização é o nome dado à medida de magnetização obtida a partir de um campo magnético zero, $H=0$, variando de H_{\max} até $-H_{\max}$ e retornando a H_{\max} , para uma temperatura fixa. Essa curva resume as propriedades magnéticas de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos e é chamada de curva de histerese.

Os materiais ferromagnéticos podem apresentar histerese quando um campo magnético é aplicado. Os spins paralelos desses materiais estão randomicamente orientados por todo o material e se cancelam, resultando em uma magnetização mínima ou nula. Aplicando-se um campo magnético externo H suficientemente grande, os momentos magnéticos em cada domínio giram até se alinharem na direção do campo aplicado. A magnetização aumenta até atingir um valor máximo, que é a magnetização de saturação (M_s). A Figura 28 mostra uma curva de histerese ^[43].

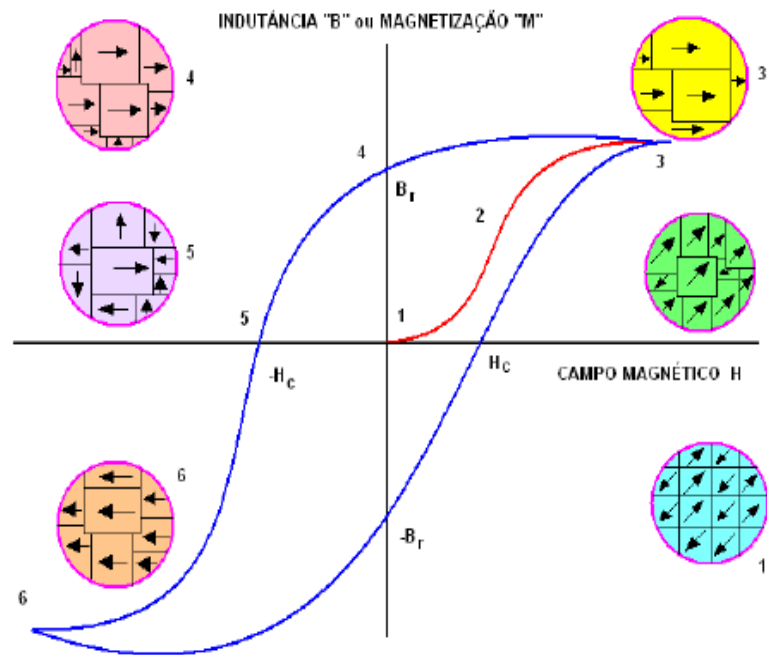


Figura 28: Curva de histerese de um material ferromagnético, mostrando o efeito do campo magnético na indutância ou magnetização. O alinhamento do dipolo conduz à saturação magnética é mostrada no ponto 3, o valor da remanência é mostrada no ponto 4 e o campo coercitivo no ponto 5 ^[38].

Quando o campo magnético é reduzido, a magnetização diminui. Porém, se a curva de desmagnetização não acompanha a curva de magnetização inicial o material apresenta histerese. Diminuindo o campo a partir do valor de magnetização de saturação, obtém-se um valor residual de magnetização, magnetização remanente M_r , para o campo magnético nulo $H=0$. Aplicando o campo no sentido contrário, a magnetização é reduzida a zero, sendo o campo necessário para se atingir esse valor de magnetização denominado campo coercitivo H_c . Variando novamente o módulo, chega-se a uma região de saturação, e repetindo-se o ciclo no sentido inverso obtém-se a curva fechada, que é o ciclo de histerese ^[42].

Os processos envolvidos na varredura de M em função de H são os movimentos das paredes de domínios ou a rotação dos momentos em monodomínios magnéticos. Os movimentos das paredes ocorrem através do aumento das regiões que têm as direções de magnetização alinhadas com o campo magnético aplicado. Quando este mecanismo não é mais possível, ocorre rotação dos momentos magnéticos, que se alinham com o campo aplicado ^[43]. A rotação dos momentos, em um monodomínio, envolve o salto sobre a barreira de anisotropia magnética.

A forma da curva é determinada em parte pelo tamanho da partícula. Para partículas grandes, multidomínios, a energia necessária para mover as paredes de domínio é pequena, o que faz com que a curva histerese seja estreita. Já as partículas pequenas, monodomínio,

necessitam de uma energia mais alta para girar os momentos na direção do campo aplicado, exibindo, portanto, uma curva de histerese larga ^[19].

Os materiais magnéticos hoje podem ser classificados em três categorias de aplicação tecnológica, cada uma abrangendo uma região de coercitividade (H_c): materiais magnéticos moles ($H_c < 10^3 \text{ Am}^{-1}$), materiais magnéticos duros (ímãs) ($H_c > \sim 10^4 \text{ Am}^{-1}$) e materiais para gravação magnética ($10^3 \text{ Am}^{-1} < H_c < 10^4 \text{ Am}^{-1}$) ^[44]. A Figura 29 mostra a curva de histerese das ferritas caracterizadas como moles ou duras ^[25].

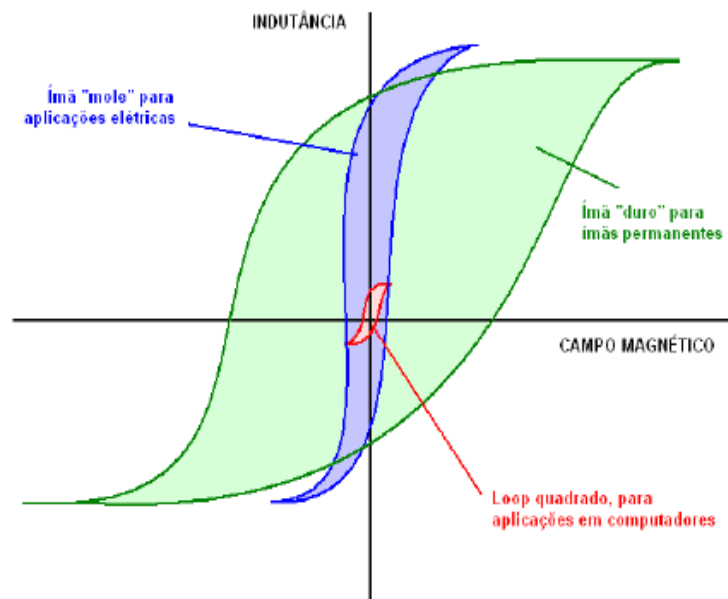


Figura 29: Curva mostrando a região de coercitividade das ferritas, diferenciando ferritas mole e ferritas dura ^[19].

Os parâmetros básicos que descrevem os materiais magnéticos permanentes são: a remanência M_r e a coercitividade H_c . A Tabela 06 mostra os valores desses parâmetros para alguns materiais duros ^[37].

Tabela 06: Propriedades de materiais magnéticos duros ou permanentes ^[37]

Material	Remanência M_r [gauss]	Campo Coercitivo H_c [oersted]
Aço (0,9% C, 1,0% Mn)	10.000	50
Cunife (60% Cu, 20% Fe, 20% Ni)	5.400	550
Co_5Sm	9.500	9.500
$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	4.000	2.400
$\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	3.400	3.300
Neodímio-Ferro-Boro	12.000	11.000

Os magnetos moles são usualmente utilizados por equipamentos que necessitam produzir um alto fluxo magnético gerado por uma corrente elétrica, ou para produzir uma grande indução magnética ao serem submetidos a um campo elétrico externo, com o mínimo de dissipação de energia. Entre as aplicações dos magnetos moles se destacam os dispositivos de baixa frequência como, por exemplo, os transformadores e geradores. Já os magnetos duros são conhecidos pela capacidade de reterem um campo magnético constante e seus maiores consumidores são as indústrias de motores elétricos, alto-falantes, super-ímãs e dispositivos de armazenamento de memória ^{[45] [30]}.

2.3.4 Anisotropia magnética

A anisotropia magnética mais simples define o alinhamento dos momentos magnéticos em uma direção preferencial. No caso de um sistema uniaxial, a energia necessária para promover o alinhamento é definida pela equação 08:

$$\text{Equação 08: } E_a = K_s \sin^2 \theta$$

onde K é a constante de energia de anisotropia magnética e θ o ângulo entre M_s e o eixo de fácil magnetização. Demonstramos alguns valores na Tabela 07 abaixo.

Tabela 07: Constantes de Anisotropia ^[19]

Structure	Substance	K_1 (10^5 erg/cm ³)
Cubic	Fe	4.8
	Ni	-0.5
	FeO · Fe ₂ O ₃	-1.1
	MnO · Fe ₂ O ₃	-0.3
	NiO · Fe ₂ O ₃	-0.62
	MgO · Fe ₂ O ₃	-0.25
	CoO · Fe ₂ O ₃	20
Hexagonal	Co	45
	BaO · 6Fe ₂ O ₃	33
	YCo ₅	550
	MnBi	89

Para partículas monodomínios, a anisotropia magnética está relacionada com a medida da dificuldade de reverter à direção de magnetização. Os três tipos mais importantes de

anisotropia para os materiais granulados são a anisotropia cristalina, a anisotropia de forma e a anisotropia de tensão. Existem outras formas de anisotropia, mas somente a anisotropia cristalina é intrínseca ao material, sendo as outras induzidas ou extrínsecas ^[38]. A Figura 30 mostra algumas escalas de anisotropia de alguns materiais $|K|$ (ergs/cm³) ^[19].

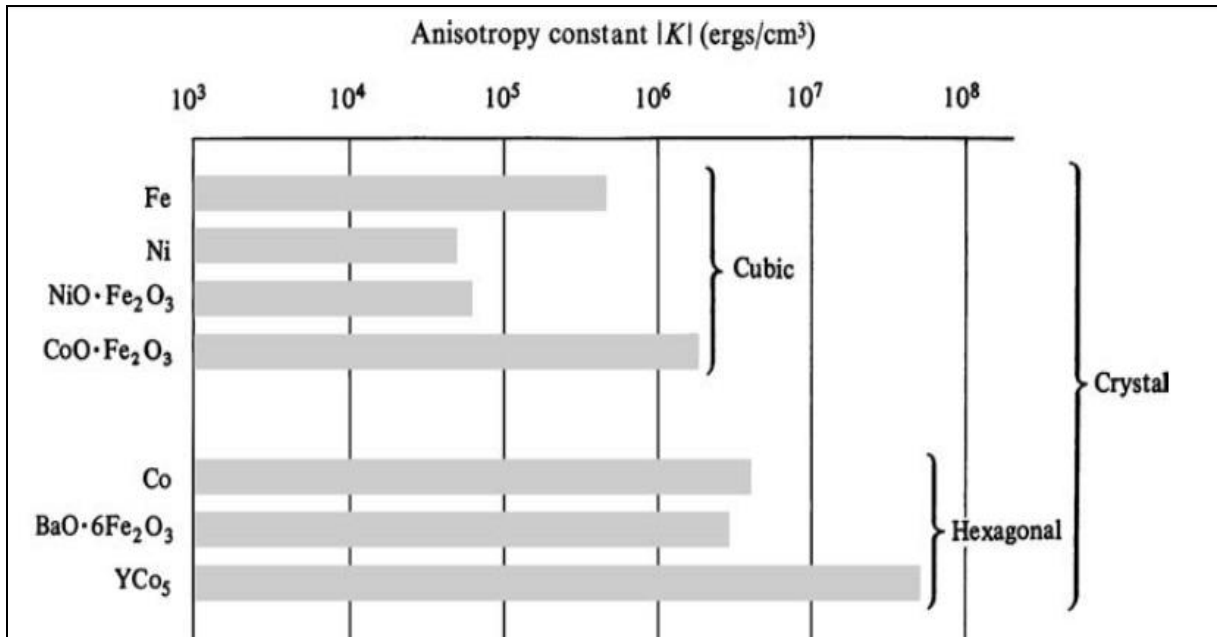


Figura 30: Escalas de anisotropia de alguns materiais $|K|$ (ergs/cm³) ^[19].

2.3.5 Superparamagnetismo

As partículas magnéticas em nanoescala apresentam uma propriedade exclusiva: o superparamagnetismo. Esse termo refere-se à influência das flutuações térmicas sobre o momento magnético e da manutenção da estrutura de domínios magnéticos no material.

De fato, partículas com tamanhos inferiores ao diâmetro crítico “D_c” são monodomínios magnéticos. Nessa faixa de tamanho o momento magnético associado ao monodomínio pode flutuar devido à energia térmica em relação a uma barreira de anisotropia, que define a orientação preferencial do momento.

Nesse caso, a probabilidade da passagem dos spins de uma direção de fácil magnetização a outra não é mais nula. Em outras palavras, o sistema de spins vai relaxar por um certo período de tempo τ entre as direções de fácil magnetização. Esse tempo de relaxação ^[46], introduzido por Néel em 1949, é definido como sendo o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio até outro. O tempo de relaxação τ é

determinado por uma frequência de saltos τ_0 da ordem de 10^{-9} s^{-1} , e por um fator de Boltzmann, de tal maneira que ^[47]:

$$\text{Equação 09: } \tau_N = \tau_0 \exp(KV/K_B T)$$

A competição entre as energias térmica e magnética determina o estado no qual o material se encontra, que pode ser o estado superparamagnético ou o estado bloqueado. Abaixo da temperatura de bloqueio T_B os momentos magnéticos encontram-se bloqueados. Acima de T_B , o material sai do estado bloqueado e pode comportar-se como um paramagneto, devido ao alinhamento do momento em uma direção cristalográfica.

Nas partículas superparamagnética, os momentos magnéticos atômicos estão alinhados paralelamente em uma só direção e não há histerese. Assim, a magnetização residual M_r e o campo coercivo H_c são nulos. Como mostra a Figura 31, há ausência de histerese na curva.

Esses materiais têm suscetibilidade magnética entre a dos materiais ferromagnéticos e paramagnéticos e seu comportamento pode ser afetado por fatores anisotrópicos ^{[19] [48]}.

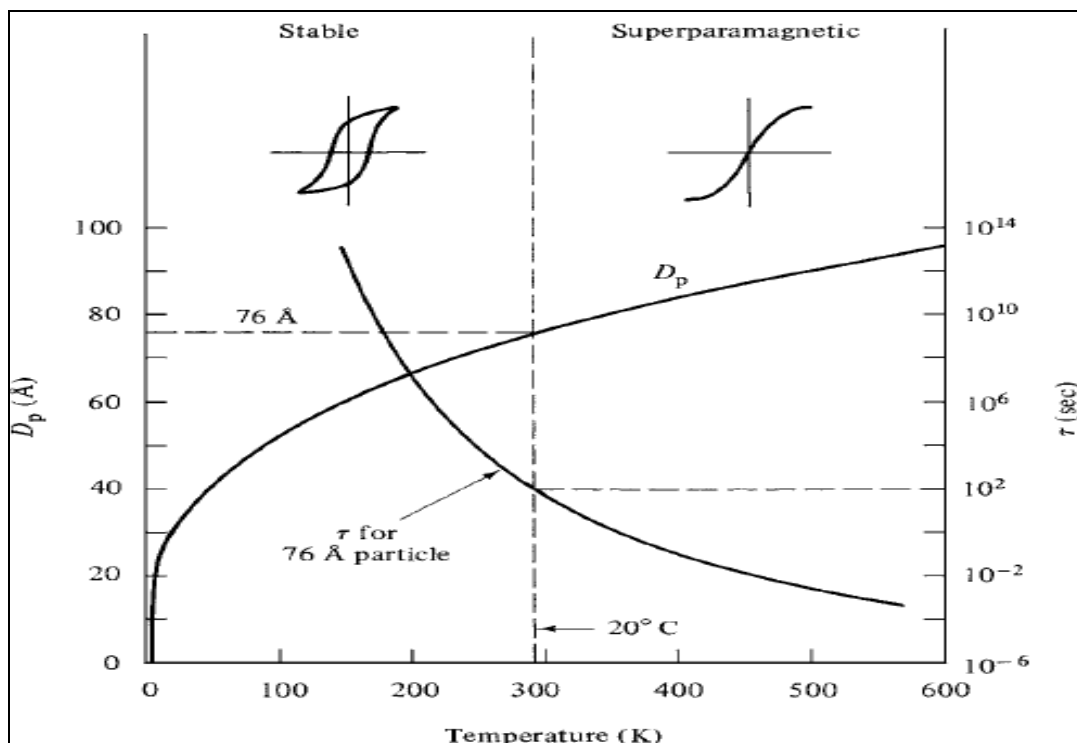


Figura 31: Dependência da temperatura no tempo de relaxação em relação ao tamanho da partícula ^[19]

2.3.6 Influência do Tamanho da Partícula na Magnetização

Vários estudos permitem verificar que a magnetização, em materiais nanoparticulados, é menor que aquela obtida para os respectivos materiais macroscópicos. Um exemplo é a magnetita nanoparticulada que apresenta magnetização de saturação entre 30-60 emu/g, enquanto que o material macroscópico tem a magnetização maior que 92 emu/g. Foram propostos alguns modelos para explicar a relação entre o comportamento das nanopartículas que consideram a dependência da magnetização com a região superficial das partículas, onde os spins estão ordenados aleatoriamente.

De acordo com esses estudos, a superfície das partículas é desordenada devido à presença de vacâncias, ligações rompidas e à anisotropia com intensidade e direção definida para cada sítio. Em materiais macroscópicos este efeito não é tão pronunciado, porém, com a redução do tamanho das partículas, a relação área/volume aumenta significativamente, tornando os momentos magnéticos das camadas superficiais tão importantes quanto os momentos ordenados do interior da partícula ^[13] [6].

Morales et al. realizaram estudos sobre as propriedades magnéticas das nanopartículas de óxido de ferro obtidas por diferentes métodos de síntese por meio de medidas de difração de raio X, microscopia de transmissão eletrônica e magnetometria de amostra vibrante. Os resultados obtidos sugerem que a relação entre a magnetização de saturação e o tamanho da partícula é linear e os desvios dessa linearidade são observados para partículas de natureza amorfa. Neste estudo, os defeitos na superfície das partículas e a desordem estrutural também são considerados como responsáveis pelas alterações observadas nas propriedades magnéticas ^[49].

Outras teorias propõem a existência de fronteiras não magnéticas entre os cristalitos. Sato et al. ^[50] afirmam que a redução da magnetização é provocada pela presença de camadas magneticamente mortas com espessura de aproximadamente 1 nm, que apresentam menor constante de anisotropia magnetocristalina, devido à superfície assimétrica dos átomos. Berkowitz e Schuele observaram uma relação linear entre a redução do tamanho e da magnetização, e também explicam este fato pela presença das fronteiras não magnéticas entre os cristalitos ^[24] [40].

2.4 Meios de Preparo

As nanoestruturas podem, basicamente, ser feitas de dois modos: “de cima para baixo” (*top-down*) e “de baixo para cima” (*bottom-up*), conforme mostrado na Figura 32.

No sistema *top-down* a matéria em tamanhos convencionais ou extensivos é reduzida a tamanhos cada vez menores, até que uma de suas dimensões atinja o tamanho crítico. No sistema *bottom-up* a nanoestrutura é construída através da combinação de átomos e moléculas.

De maneira geral, os processos *top-down* são realizados em sistemas secos, enquanto que os *bottom-up* são realizados em meio aquoso ou solvente orgânico ^[51], com o objetivo de sintetizar nanopartículas para a elaboração de fluidos magnéticos. Utilizamos, então, a síntese por *bottom-up* a partir de soluções de íons metálicos.



Figura 32: Métodos de Preparo [Fonte: <www.ital.sp.gov.br/cerealchocotecnews13nanotecnologia.php>. Acesso em 15 jan. 2014]

São vários os tipos de métodos que podem ser aplicados nas sínteses. Iremos citar os mais comuns:

- i) método *top-down*: mistura de pós (ou método convencional cerâmico), moagem de alta energia, sonoquímica, aerossol;
- ii) método *bottom-up*: Sol-Gel, Pechini, combustão de soluções, SHS, pirólise a plasma, pirólise por nebulização, emulsões, síntese hidrotérmica, precursores poliméricos, síntese via micro-ondas, coprecipitação.^[2]

Os métodos *bottom-up* vêm sendo preferidos devido a:

- (a) baixa heterogeneidade das partículas obtidas ^[52];
- (b) redução da temperatura e alcance de menores granulometrias de pó com menor custo de moagem e menor contaminação ^[52];
- (c) evitar o uso e a formação de carbonatos, que exigem uma maior temperatura de calcinação no tratamento ^[52].

Nesse trabalho de mestrado, em um primeiro momento foi usado o método de coprecipitação hidrotermal, à pressão ambiente e em elevadas pressões visando à síntese de ferrita de bário. Em seguida, para algumas amostras foram utilizados métodos cerâmicos de tratamento térmico na tentativa de obter resultados com maior grau de pureza. O tipo de método utilizado define forma e uniformidade dos óxidos preparados. Além disso, permite ajustes nas condições de preparo, como temperatura, velocidade de agitação, concentração de soluções e até mesmo tempo de reação, essas condições controlam algumas propriedades do produto, como a morfologia cristalina e a área superficial. ^[53]

Descrevemos a seguir os métodos mais usados na manufatura das ferritas, conforme abordamos:

2.4.1 Métodos *Top-Down*

2.4.1.1 Moagem de Alta Energia

Esta técnica pode ocorrer como um processo mecânico-físico ou mecânico-químico. O material a ser triturado (metálicos e cerâmicos), geralmente na forma de pó, é pulverizado por bolas de trituração altamente energéticas em moinhos oscilatórios ^[54].

2.4.1.2 Sonoquímica

Irradiações de ultrassom causam uma cativação acústica – formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas em um líquido. Estes colapsos implosivos geram regiões extremamente quentes (temperaturas de aproximadamente 5000 °C) e de alta pressão (100 atm) no líquido, conhecidas como pontos quentes (*hot-spots*). ^[54]

2.4.1.3 Síntese pelo Método de Dispersão Aerossol

A formação de nanopartículas pelo método de dispersão aerossol é diferente de outros métodos em vários aspectos. Em primeiro lugar, o método de aerossol pode ser considerado como uma abordagem *top-down*, em comparação com outros métodos, os quais têm uma abordagem *bottom-up*. Em segundo lugar, as nanopartículas podem ser policristalinas em comparação tanto com uma monocristalina, quanto com uma estrutura amorfa de nanopartículas preparadas por outros métodos. Em terceiro lugar, as nanopartículas

preparadas precisam ser coletadas e redispersas para muitas aplicações. Neste método, um precursor líquido é primeiramente preparado. O precursor pode ser uma simples solução de mistura de elementos desejados ou uma dispersão coloidal. Tal precursor líquido é então usado para fazer um aerossol líquido, isto é, uma dispersão de gotículas uniformes de líquido em gás, o qual pode simplesmente solidificar pela evaporação do solvente ou ainda reagir com os produtos químicos que estão presentes no gás. As partículas resultantes são esféricas e seu tamanho é determinado pelo tamanho das gotículas de líquido iniciais e pela concentração do sólido. Os aerossóis podem ser facilmente produzidos por sonicação ou centrifugação ^[42].

2.4.2 Métodos *Bottom-up*

2.4.2.1 Síntese Sol-Gel

O processo Sol-gel se caracteriza por uma rota de síntese de materiais onde, em um determinado momento, ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. As reações de hidrólise e condensação do precursor permitem a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel). São utilizados principalmente para a fabricação de materiais, geralmente óxidos de metal. A solução coloidal (sol) funciona como o precursor para uma rede integrada (gel) de partículas discretas ou de polímeros de rede. Precursores típicos são alcóxidos de metais e sais de metais, tais como cloretos, nitratos e acetatos, que são submetidas a várias formas de reações de hidrólise e de policondensação ^[56]. Sol é uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto gel é um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios ^[55].

2.4.2.2 Síntese pelo Método Pechini

O método Pechini ^[57], também chamado método dos precursores poliméricos, envolve a capacidade que alguns ácidos orgânicos hidrocarboxílicos possuem para formação de quelatos com a maioria dos cátions. Quando um álcool polihídrico é adicionado aos quelatos, sob aquecimento e agitação, ocorre a formação de um éster devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão

dos cátions metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase desejada ^[57].

Proporciona uma boa homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular, e possui um controle direto e preciso da estequiometria em sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas ^[57].

2.4.2.3 Microemulsão

Esse método pode ser definido como uma dispersão estável termodinamicamente de dois líquidos imiscíveis consistindo de microgotas de um ou de ambos líquidos estabilizados por um filme de surfactante interfacial. A microemulsão pode ser classificada como: fase reversa, quando a água é dispersa em óleo e fase normal, quando o óleo é disperso em água. Em ambos os tipos de microemulsão, a quantidade de surfactante deve estar acima da concentração micelar crítica (CMC). O agregado de surfactantes forma micelas com 10-100 nm de diâmetro. Ambos os tipos de microemulsão (micelas normal ou reversa) podem gerar nanopartículas na faixa de tamanho de 2 a 100 nm. ^[58]

2.4.2.4 Síntese em Reator Hidrotermal Convencional

A técnica de síntese hidrotermal usa uma autoclave para realização das reações químicas, que mantém a temperatura acima da temperatura e pressão ambientes para sintetizar o produto. Segue o princípio de preparação de dissolução/precipitação, onde a força motriz para o processo é a diferença de solubilidade de pelo menos um reagente solúvel e o produto insolúvel. Variáveis importantes do processo são: a concentração dos reagentes, o tempo da reação, a temperatura e a pressão ^[28].

O método hidrotérmico é amplamente utilizado para síntese de materiais cristalinos, especificamente zeólitas e outros minerais contendo silicato. Este processo de cristalização ocorre a temperaturas elevadas no meio aquoso. A maioria das fases cristalinas que se obtém em condições hidrotermais, sob pressão autógena, é metaestável. Se o tempo de cristalização não for suficiente para a formação dos cristais, muitas fases cristalinas desaparecem e se formam outras de estabilidade relativa.

A Figura 33 mostra o equipamento usado nas sínteses, pertencente ao laboratório de fluidos complexos do Instituto de Física da Universidade de Brasília - UNB.



Figura 33: Reator Hidrotermal Parr usado nas Sínteses – pertencente ao Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física da Universidade de Brasília (UNB).

2.4.2.5 Síntese por Coprecipitação

Processo pelo qual substâncias solúveis se incorporam aos precipitados durante sua formação. Pode ocorrer de duas maneiras ^[45]:

- i) Coprecipitação por adsorção superficial*: qualquer precipitado tende a arrastar substâncias estranhas em consequência de adsorção superficial. Este tipo de coprecipitação tende a ser apreciável no caso de precipitados com grande área superficial, mas não é significativo em precipitados cristalinos. Os precipitados grumosos e gelatinosos são os que apresentam maior contaminação por coprecipitação ^[45].

As partículas adsorvem, primeiramente um dos íons do precipitado e depois uma pequena quantidade de íons estranhos de carga oposta ^[45].

- ii) Coprecipitação por oclusão*: a oclusão pode ser de íons na rede cristalina ou de água nas fendas de imperfeição do cristal formado. A contaminação por coprecipitação pode ser minimizada ^[45]:

✓ diminuindo a concentração das interferências, durante a precipitação. ^[45]

utilizando técnica de precipitação em meio homogêneo - agente precipitante e gerado na solução da amostra ^[45].

- ✓ precipitação a quente - produzem precipitados mais puros e perfeitos (método usado nessa dissertação de mestrado) ^[45]

Também se define coprecipitação como o transporte para baixo de um precipitado de substâncias normalmente solúveis sob as condições empregadas. Dadas as condições, existe uma quantidade limite de cada substância que se consegue dissolver num determinado solvente, e que se designa por solubilidade dessa substância nesse solvente ^[59].

Usa-se uma relação para determinar a solubilidade dos produtos em solução. Calcula-se o Quociente da Reação “Q” e também o cálculo do Produto de Solubilidade “K_{ps}” calculados em bases estequiométricas.

- i) Se $Q < K_{ps}$, não haverá precipitação.
- ii) Se $Q = K_{ps}$, a solução está saturada, não havendo precipitação.
- iii) Se $Q > K_{ps}$, há precipitação.

No processo de coprecipitação, um sólido insolúvel é formado a partir de uma solução. A precipitação de um sistema multicomponente origina os óxidos mistos. O precipitado gerado deve ser tratado. As reações de decomposição e precipitação de materiais iônicos têm sido utilizadas para gerar materiais em escala nanométrica. As ferritas são extremamente sensíveis às condições de processamento e as suas características, portanto, apresentam grande dependência da microestrutura. As principais vantagens de coprecipitação são: maior homogeneidade e reatividade; alta pureza e método *top-down*; possibilidade de síntese de novos materiais; tamanho de partícula nanométrica; estreita distribuição de tamanho; eliminação de calcinação ^[59].

2.4.3 Tratamento Térmico (Calcinação)

Gheno et al. obtiveram pós de hexaferrita de bário ($BaFe_{12}O_{19}$) por mistura de carbonato de bário e óxido de ferro, em proporções estequiométricas, por 10 min em moinho planetário, calcinada a 1000°C para obtenção da fase hexaferrita.

Também Yasuda et al. estudaram o efeito da contribuição do excesso de bário no processamento e na formação da fase ferrita “BaFe” por duas distintas rotas: moagem alta (método físico) e reação de combustão (método químico). Duas relações de concentração entre bário e ferro foram utilizadas, $n = Fe_2O_3/BaO = 6$ e $n = 5,45$. ^[60].

A Figura 34 demonstra o diagrama termal do óxido de ferro com óxido de bário, os precursores de nossas sínteses e também a proporção Fe/Ba supracitada.

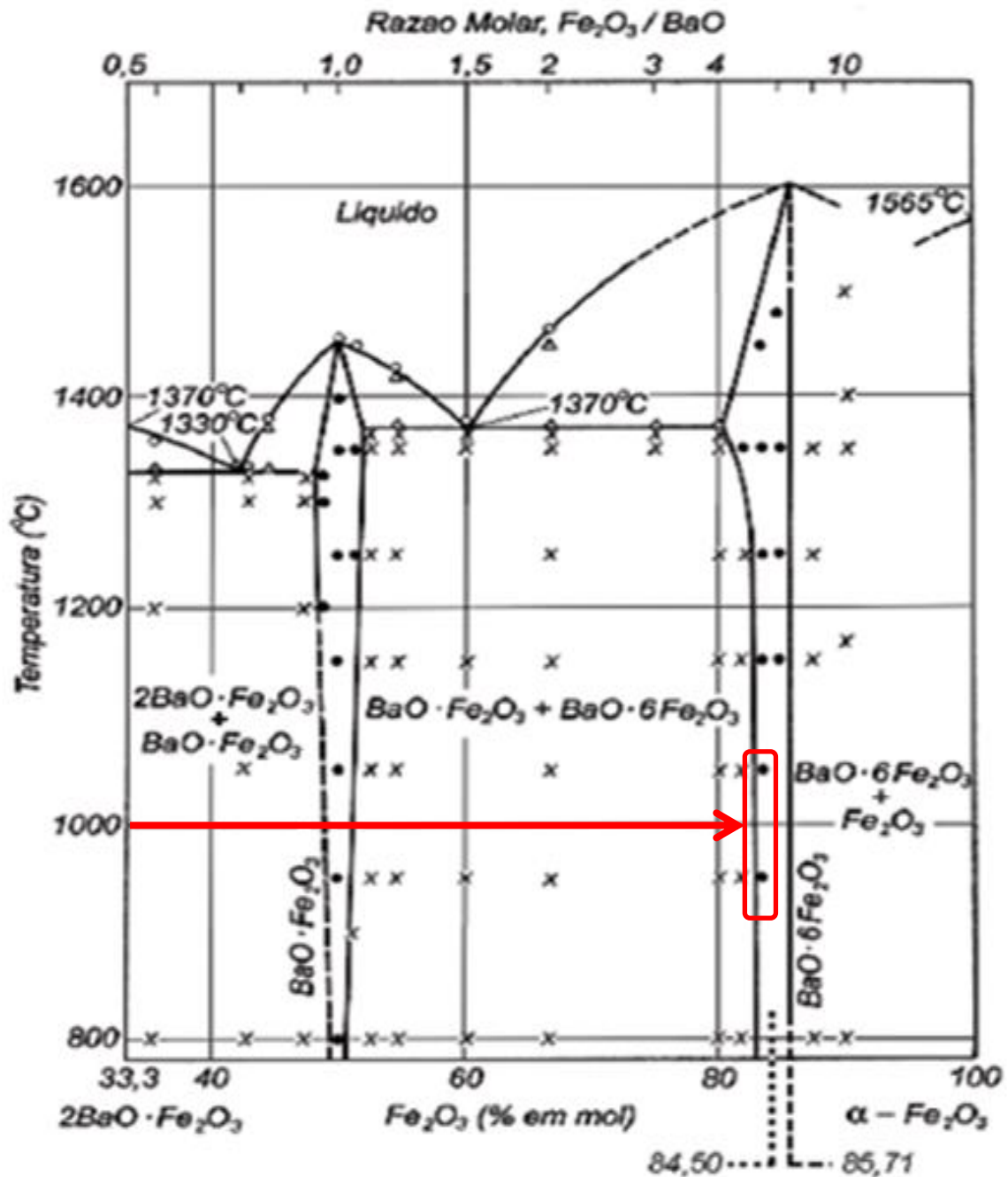


Figura 34: Diagrama de fases BaO - α -Fe₂O₃ que apresenta as composições estequiométricas (85,71%, n=6) e não estequiométricas (84,50%, n=5,45). x = duas fases sólidas; • = uma fase sólida; Δ = fase sólida e líquida coexistindo; o = uma região de uma fase líquida. [M.T. Yasuda et al., 2007]

Aproveitamos aqui para apresentar o diagrama de fase da água, explorando a relação pressão x temperatura, pois os experimentos foram realizados em meios aquosos bem diluídos sofrendo grande influência pela flutuação térmica da água, já que nossos experimentos foram realizados com temperatura superior a 100°C e mais que 1 atmosfera, onde a água passaria

para o estado gasoso. Porém, com o acréscimo da pressão, manteve-se a reação em fase líquida. Conforme mostrado na Figura 35, tentamos trabalhar na região destacada pelo círculo vermelho.

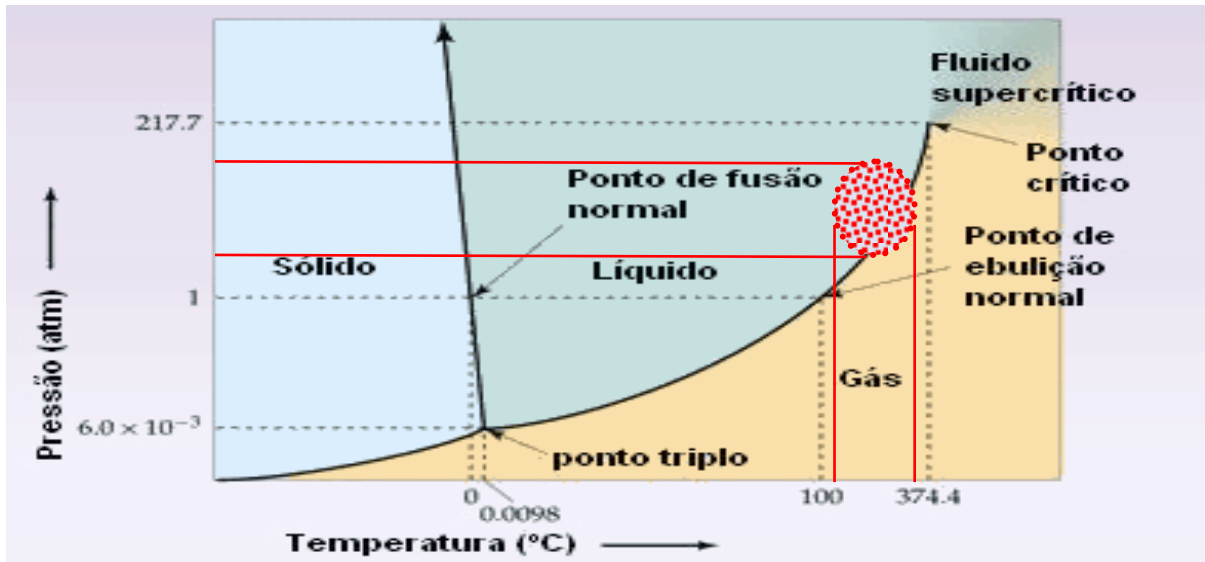


Figura 35: Diagrama de fase da água, mostrando na região circulada a faixa onde se trabalhou nessa pesquisa. [Fonte: <http://fisicanaweb.wordpress.com/2011/03/30/diagrama-de-fases>>. Acesso em 17 jul. 2014]

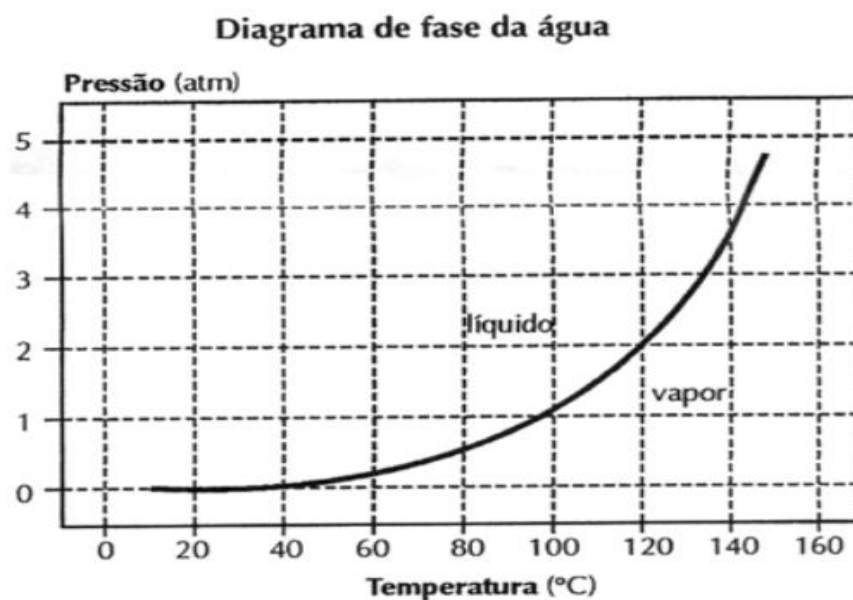


Figura 36: Curva Temperatura x Pressão da água. [Imagem retirada <http://fisicanaweb.wordpress.com/2011/03/30/diagrama-de-fases> acesso dia 17/07/2014]

Baseado nesses estudos, algumas amostras, depois de moídas foram submetidas a tratamento térmico realizado em atmosfera livre, no intervalo de temperatura entre 950°C e 1050°C, durante tempos diferentes, em um forno de resistência. As amostras em forma de pó

foram colocadas em recipientes denominados “cadinho”, feitos de porcelana cerâmica. Esses cadinhos foram pré-aquecidos, a fim de evitar rachaduras ou alguma deformação durante o tratamento.

Todo o tempo de tratamento térmico foi programado com rampa, para aquecer no tempo de 1 hora e permanecer nessa temperatura por mais 3 horas. Em uma amostra também foi aplicado um tempo de 8 horas de tratamento, sendo 1 hora de aquecimento, seguido de resfriamento natural e maceramento da amostra, a fim de prepará-la para as análises.

2.5 Meios de Caracterização

2.5.1 Difratomia de Raio X (DRX)

A técnica de Difratomia de Raio X é o método de análise da estrutura da matéria mais utilizado pela comunidade científica. Essa técnica, descoberta por Von Laue (1912) envolve a difração de raio X pelos planos cristalinos de um material, pela qual é possível obter várias informações de sua estrutura cristalina. Dentre estas informações pode-se citar: determinação da estrutura cristalina, tamanho de cristalitos, orientação preferencial, fases cristalinas presentes, tensões residuais, e etc ^[19].

Os raios X, ondas eletromagnéticas de alta energia ($f \approx 10^{18}$ Hz), possuem comprimento de onda de mesma ordem de grandeza que as distâncias interplanares de um material cristalino (ângstroms). As ondas monocromáticas de raios X, incidindo sobre um material monocristalino ou policristalino, são difratadas para um determinado ângulo de incidência, no qual ocorre a interferência construtiva dos raios X, ou seja, esses raios se somam por estarem em fase, aumentando a intensidade do feixe de raio X difratado. Em um ângulo diferente do qual ocorre a difração com os raios X em fase, acontece uma interferência destrutiva em que os raios X estão defasados ^[19].

Ocorre a difração com interferência construtiva (em fase) e destrutiva (defasados) de raio X em um monocristal com distância interplanar d , onde os planos cristalinos estão posicionados em um ângulo com a direção do feixe de raio X incidente.

Considerando os círculos escuros na Figura 37 como sendo os átomos em uma rede cristalina, os raios X incidem sobre eles e são difratados. A difração do raio X em fase significa que a diferença da distância percorrida entre eles ($d \sin \theta$) é igual a um múltiplo

inteiro do comprimento de onda dos raios X incidentes ($n\lambda$). Essa relação, conhecida como Lei de Bragg, em homenagem a Willian Lawrence Bragg, é apresentada na Equação 10 ^[19].

Equação 10: $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$

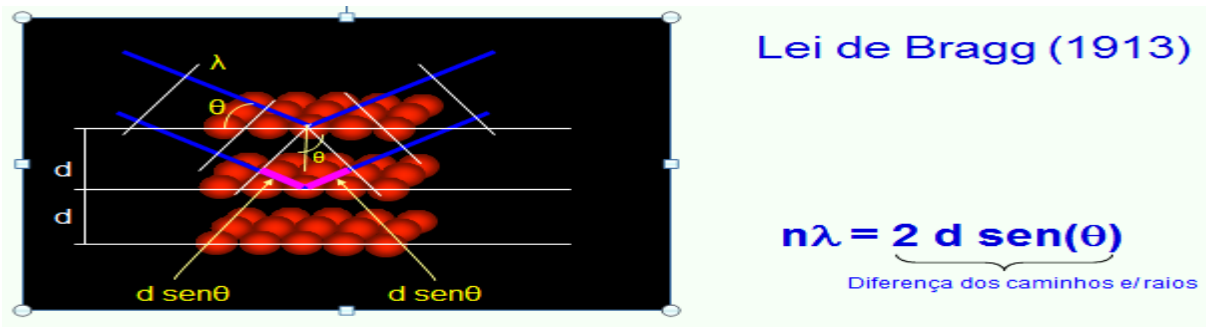


Figura 37: Vista da rede cristalina - Lei de Bragg ^[19]

Para a identificação das fases cristalinas presentes nos pós do material formado foi utilizado o difratômetro de raios X Shimadzu 6000, do Laboratório de Difração de Raio X, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química, da Universidade de Brasília (UNB).

O difratômetro citado é constituído de uma fonte de raios X de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite, o qual foi responsável pelo bloqueio de raios X provenientes da fluorescência dos íons ferro no detector.

Os difratogramas de raio X dos pós foram obtidos nas seguintes condições: tensão de aceleração dos elétrons - 30 kV, corrente de elétrons - 30 mA, distância em 2 percorrida - 10° a 120° , passo da varredura - $0,04^\circ$, velocidade de varredura - $2^\circ/\text{min}$.

A estrutura cristalina é determinada pela comparação com tabelas ASTM do banco de dados do software.

O tamanho de cristalito foi determinado utilizando a conhecida fórmula de Scherrer, a partir do alargamento da linha de difração dos picos mais intensos e característicos do material desejado (hexaferrita de bário). A fórmula, excluindo os efeitos do alargamento da máquina, é dada pela Equação 11 abaixo e demonstrado na Figura 34,

Equação 11: $t = 0.9\lambda / B \cos\theta$

onde t é o tamanho médio das partículas cristalinas, 0.9 é a constante Scherrer, λ o comprimento de onda da radiação, B a largura do pico a meia-altura e corresponde a posição

pico ^{[19] [42] [37]}. A Figura 38 mostra o aparelho de raios X formando a curva de difração, aparelho esse pertencente à Faculdade UNB Planaltina (FUP).

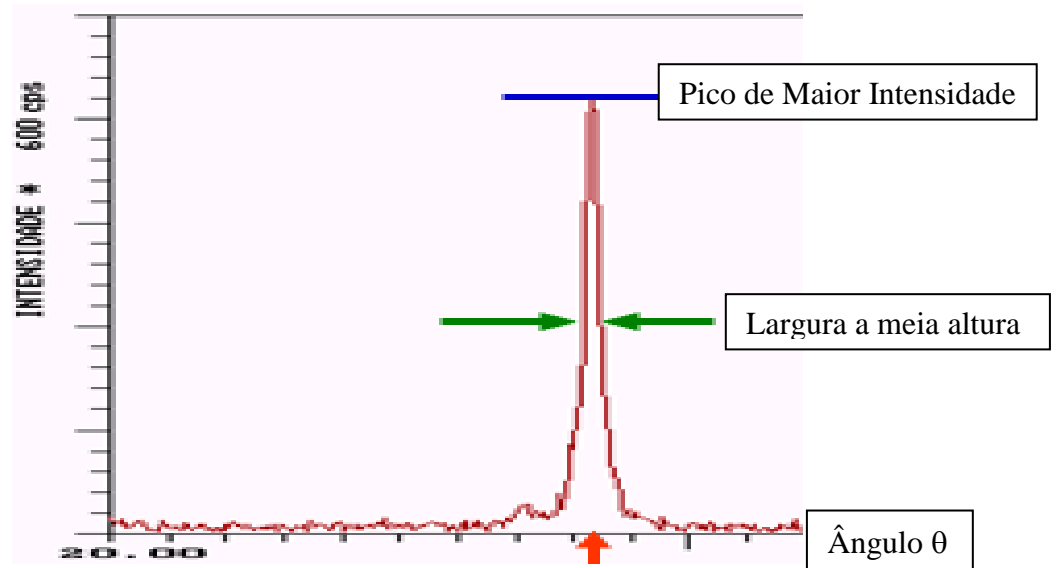


Figura 38: Parte de um DRX mostrando os pontos necessários para o cálculo do diâmetro médio das partículas.



Figura 39: DRX do laboratório da FUP

2.5.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X [EDX]

Foi usado a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X, para caracterizar as amostras. Utilizamos o espectrômetro (Shimadzu EDX-720 HS) pertencente ao Laboratório de Difração de Raio X, ligado à Central Analítica do Instituto de Química, da Universidade de Brasília (UNB). Com ele foi construído um espectro referente à contagem dos elementos em função da energia Kev para cada amostra podendo, assim, identificar a proporção estequiométrica dos elementos presentes na faixa do sódio [$_{11}\text{Na}$] ao urânio [$_{92}\text{U}$]^[14].

O EDX é utilizado para fazer a análise de materiais maciços e permite a caracterização estequiométrica de uma amostra. Baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos (número de raios X detectados por unidade de tempo) emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada ^[14].

A excitação de um átomo ejetam elétrons dos níveis mais internos. Consequentemente, os elétrons mais externos realizam um salto quântico, a fim de preencher a vacância deixada pelo elétron ejetado. Cada uma destas transições eletrônicas é associada à emissão de um fóton de raio X de energia característica, podendo ser utilizado para identificação do átomo emissor ^[14]. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X, conforme mostra a Figura 40-a. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Esse fenômeno pode ser visto na Figura 40-b. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes naquele local e, assim, identificar em instantes que mineral está sendo observado ^{[19] [37] [62]}.

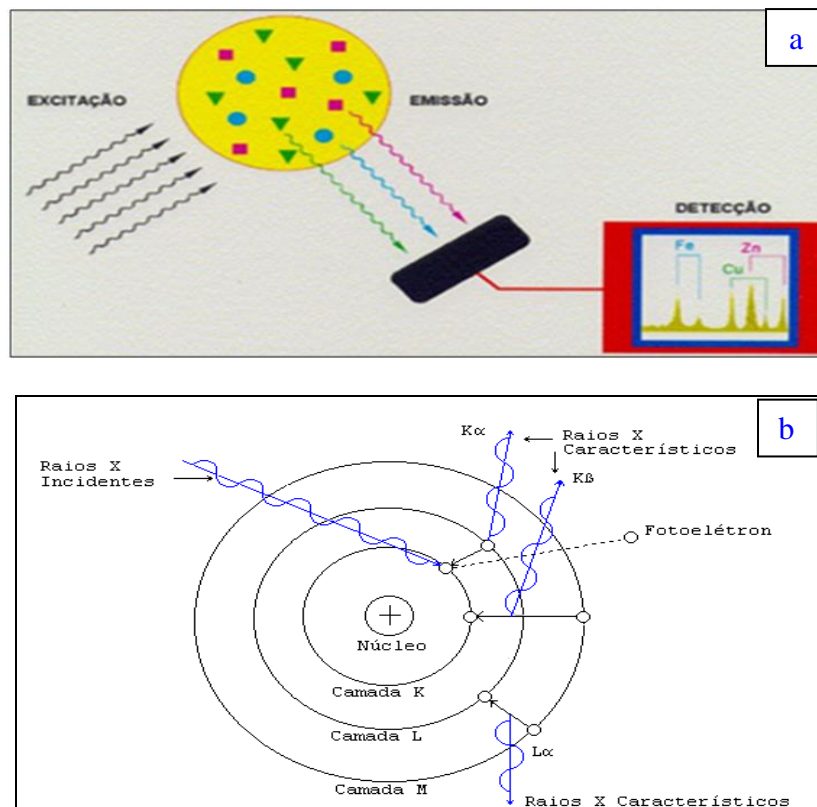


Figura 40: Representação esquemática do EDX (a); [Fonte: Apresentação “Energia dispersiva (EDX) aplicação em amostras ambientais”, Edwin Espinoza Valencia - USP]; Exemplo do elétron movimentando pelos orbitais e liberando energia camadas $K\alpha$, $K\beta$ e $L\alpha$ (b) ^[62]

O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase pontual. O uso do EDX em conjunto com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDX permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

Nesse contexto, o EDX faz a análise qualitativa que envolve a identificação das linhas no espectro e é relativamente simples, devido à própria simplicidade do espectro de raios X. Já a análise quantitativa (determinação das concentrações dos elementos presentes) é feita a partir das intensidades de cada elemento na amostra e para os mesmos elementos em padrões de calibração de composição conhecida. O espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identifica os elementos químicos presentes na amostra ^[64].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Nessa seção, iremos abordar os materiais e métodos usados na busca pela síntese de ferritas de bário. Foram usados dois tipos de sais de bário, o cloreto de bário BaCl_2 e o nitrato de bário $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. O sal de ferro utilizado foi o nitrato férrico nona-hidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, e como base para a reação que ocorre em meio básico foi usado hidróxido de sódio $\text{Na}(\text{OH})$. A Tabela 08 descreve os materiais usados nas sínteses.

Tabela 08: Descrição dos materiais usados nas sínteses

Elemento	Fórmula	Massa Molar [g/mol]	Fornecedor	Pureza (%)
Cloreto de Bário	BaCl_2	208,23	Vetec	99
Nitrato de Bário	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,34	Vetec	99
Nitrato Férrico	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	409,00	Vetec	98
Hidróxido de Sódio	$\text{Na}(\text{OH})$	40,00	Vetec	97

Iniciamos as sínteses para obtermos as hexaferritas de bário $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ em um reator hidrotérmico da Parr, a elevadas pressões e, em seguida, passamos a fazer as sínteses em pressão ambiente e com pressão de 1,2 atmosfera. Em todos os casos, a pressão foi usada para

estabelecer e controlar a temperatura de síntese. Ainda calcinamos algumas dessas amostras na busca de resultados mais puros.

Para fazer as reações, primeiro preparamos as soluções fluidizando os sais e a base, usando água tipo 2, com grau de pureza de 99%.

3.2 Preparo das Soluções para Reação Hidrotermal

Iniciamos as sínteses nos baseando no artigo de Primic et al.,2009 “*Hydrothermal synthesis of ultrafine barium hexaferrite nanoparticles and the preparation of their stable suspensions*”^[18], no qual se sugere que trabalhemos com correlação $\text{Fe}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ na proporção de 5:1, com excesso de OH^- , o que difere da reação estequiométrica que seria 12:1. Como o reator possui o corpo cilíndrico de titânio, que é atacado em alta concentração de hidróxido, reduzimos a concentração dos componentes e o volume da solução, visando preservar a integridade do reator.

No reator fizemos vários experimentos, sendo sete os mais expressivos, que iremos detalhar em seguida.

Soluções preparadas para o uso nas sínteses hidrotérmicas:

- a) Pesou-se 6 g de hidróxido de sódio $\text{Na}(\text{OH})$ e o solubilizou em 300 mL de água destilada que, após reagir, totalizou 0,2 mol/L.
- b) Pesou-se 1 g de cloreto de bário BaCl_2 e o solubilizou em 120 mL de água destilada que, após a mistura dos componentes, totalizou 0,04 mol/L.
- c) Pesou-se 7,3 g de nitrato de bário $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e o solubilizou em 120 mL de água destilada que, após a mistura dos componentes, totalizou 0,04 mol/L.
- d) Pesou-se o nitrato de ferro III nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, fez-se uma solução padrão de 0,5 mol/L, onde se usou 280 mL, garantindo a concentração de 0,2 mol/L após a mistura dos reagentes.
- e) Adicionou-se 20 mL de água tipo 2, para fechar o balanço estequiométrico.

3.2.1 Sínteses no Reator Hidrotermal

1ª Síntese no Reator: RBA-290-0

1. Misturaram-se as soluções dos sais cloreto de bário e nitrato de ferro em um béquer de 1000 mL a frio com agitação e, em seguida, adicionou-se o hidróxido de sódio com adição lenta e agitação e, após, transferiu-se o material para o copo do reator;
2. Posicionou-se o copo do reator na base, fechou-se e ligou-se o reator para iniciar o aquecimento e também se ligou a agitação. Usou-se o aquecimento rápido até 150 °C e agitação de 60 RPM. Após atingir essa temperatura, alterou-se a rampa de aquecimento para aquecimento suave até a temperatura de 290 °C. A pressão atingiu 350 psi ou 23,81 atmosferas. Manteve-se a agitação a 60 RPM;
3. Alcançando-se essa temperatura, desligou-se o reator e aguardou-se a temperatura e pressão abaixarem até que se pudesse abrir o reator;
4. Retiraram-se os produtos formados e os acondicionaram em um béquer de 1 L para refrigerar e decantar o produto final. O corpo de fundo da reação foi o produto final;
5. Nomeou-se o produto dessa reação de RBA290-0.
6. Coletou-se uma alíquota do precipitado que decantou. Colocando-a em uma placa de petri, levou à estufa até secar. Raspou-se o material seco na placa e caracterizou-se o pó.

2ª Síntese no Reator: RBA-290-FF

Tratamos a amostra RBA290-0 com ácido nítrico HNO_3 , 2M, e após com nitrato férrico $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, na tentativa de fazer ferrofluido. Chamou-se a reação de RBA290-FF.

3ª Síntese no Reator: RBA-190-0

Mudou-se o reagente de cloreto de bário para nitrato de bário.

1. Misturaram-se as soluções dos sais nitrato de bário e ferro em um béquer de 1000 mL a frio com agitação e, em seguida, adicionou-se o hidróxido de sódio com adição lenta e agitação e, após, transferiu-se o material para o copo do reator;
2. Posicionou-se o copo do reator na base e o fechou, já com a reação em andamento. Iniciou-se o processo com aquecimento rápido até 190°C e agitação de 60 RPM. Após atingir essa temperatura, deixou-se reagir por trinta minutos. A pressão chegou a atingir 218 psi ou 14,83 atmosferas. Foi mantida a agitação a 60 RPM;

3. Atingiu-se a temperatura desejada em 142 minutos de reação, temperatura essa de 190°C, então se deixou reagir à temperatura constante por 30 minutos e desligou o reator. Aguardou-se a temperatura e pressão baixarem até que se pudesse abrir o reator;
4. Retiraram-se os produtos formados e os acondicionaram em um béquer de 1 L para refrigerar e decantar o produto final. O corpo de fundo da reação foi o produto final;
5. Nomeou-se o produto dessa reação de RBA190-0.
6. Coletou-se uma alíquota do precipitado que decantou. Colocando-a em uma placa de petri, levou-se à estufa até secar. Raspou-se o material seco na placa e caracterizou-se o pó.

4ª Síntese no Reator: RBA-180-0

1. Mantiveram-se os mesmos reagentes da 3ª síntese, variando a temperatura, pressão e tempo;
2. O processo se deu com aquecimento rápido até 180°C e agitação de 60 RPM. Após atingir essa temperatura, deixou-se reagir por trinta minutos. A pressão chegou a atingir 150 psi. Manteve-se a agitação a 60 RPM;
3. Atingindo a temperatura desejada da reação de 180°C em 125 minutos, deixou-se reagir por 30 minutos, desligou-se o reator e aguardou-se a temperatura e pressão baixarem até que se pudesse abrir o reator;
4. Retiraram-se os produtos formados e os acondicionaram em um béquer de 1 L para refrigerar e decantar o produto final, que irá ser o corpo de fundo da reação;
5. Nomeou-se o produto dessa reação de RBA-180-0.
6. Coletou-se uma alíquota do precipitado que decantou. Colocando-a em uma placa de petri, levou-se à estufa até secar. Raspou-se o material seco na placa e caracterizou-se o pó.

5ª Síntese no Reator: RBA-160-2

1. Mantiveram-se os mesmos reagentes da 3ª síntese, variando a temperatura, pressão e tempo;

2. O processo se deu com aquecimento rápido até 160 °C e agitação de 60 RPM. Após atingir essa temperatura, deixou-se reagir por duas horas. A pressão chegou a atingir 105 psi. Manteve-se a agitação a 60 RPM;
3. Atingiu-se a temperatura de reação de 160°C a 116 minutos, aguardou-se por duas horas a reação em condições constantes. Após, desligou-se o reator e se aguardou até a temperatura e pressão baixarem, para que se pudesse abrir o reator;
4. Retiraram-se os produtos formados e os acondicionaram em um béquer de 1 L para refrigerar e decantar o produto final, que foi o corpo de fundo da reação;
5. Nomeou-se o produto dessa reação de RBA-160-2.
6. Coletou-se uma alíquota do precipitado que decantou., Colocando-a em uma placa de petri, levou-se à estufa até secar, raspou-se o material seco na placa e caracterizou-se o pó.

6ª Síntese no Reator: RBA-Branco

Nessa síntese retirou-se a base para verificar o efeito da hidroxila na reação.

1. Misturaram-se as soluções dos sais nitrato de bário e ferro em um béquer de 1000 mL a frio com agitação lenta, em seguida, transferiu-se o material para o copo do reator;
2. O processo se deu com aquecimento rápido até 180 °C e agitação de 60 RPM. Após atingir essa temperatura, deixou-se reagir por trinta minutos. A pressão chegou a atingir 135 psi. Manteve-se a agitação a 60 RPM;
3. Atingiu-se a temperatura desejada para a reação de 180°C em 112 minutos. Reagiu-se por trinta minutos e, em seguida, desligou-se o reator e aguardou-se a temperatura e pressão baixarem até que se pudesse abrir o reator;
4. Retiraram-se os produtos formados e os acondicionaram em um béquer de 1 L para refrigerar e decantar o produto final, que foi o corpo de fundo da reação;
5. Nomeou-se o produto dessa reação de RBA-Branco.
6. Coletou-se uma alíquota do precipitado que decantou. Colocando-a em uma placa de petri, levou-se a estufa até secar. Raspou-se a placa e caracterizou-se o pó.

7ª Síntese no Reator: LBA-160-2

Nessa reação, usaram-se os sais com o acréscimo de um aditivo. A laponita que é uma argila, possui fórmula geral $\text{Si}_8\text{Mg}_{5,45}\text{Li}_{0,4}\text{H}_4\text{O}_{24}\text{Na}_{0,7}$ e tem formato de disco, cujas dimensões são 25 nm de diâmetro e aproximadamente 1nm de espessura. Sua estrutura cristalina é constituída de três camadas atômicas, geralmente uma de hidróxido metálico octaédrico em sanduíche entre duas camadas idênticas de óxido de silício tetraédrico.

Preparação da laponita para uso na reação:

- a) Pesou-se a laponita usando na proporção 1:1 (1 mol laponita/1 mol Fe^{3+}). Como trabalhou-se com ferro na proporção de 0,2 mol/L, usou-se o mesmo para a laponita. Pesou-se 14,2 g e solubilizou em 100 mL de água tipo 2.

Reação:

1. Mantiveram-se os mesmos reagentes, nitrato de bário e ferro e hidróxido de sódio, e se adicionou a laponita. Misturaram-se previamente os sais e a laponita, e depois se adicionou o hidróxido de sódio com adição lenta e agitação;
2. O processo se deu com aquecimento rápido até 160°C e agitação de 60 RPM. Após atingir essa temperatura, deixou-se reagir por duas horas. A pressão chegou a atingir 110 psi. Manteve-se a agitação a 60 RPM;
3. Atingiu-se a temperatura de reação de 160°C em 120 minutos e se aguardou por duas horas a reação em condições constantes. Após, desligou-se o reator e aguardou-se a temperatura e pressão baixarem até que se pudesse abrir o reator;
4. Retiraram-se os produtos formados e os acondicionaram em um béquer de 1 L para refrigerar e decantar o produto final, que foi o corpo de fundo da reação;
5. Nomeou-se o produto dessa reação de LBA160-2.
6. Coletou-se uma alíquota do precipitado que decantou. Colocando- a em uma placa de petri, levou-se à estufa até secar. Raspou-se o material que secou na placa e caracterizou-se o pó.

3.3 Preparo das Soluções para Reação de Coprecipitação

Concluídas as sínteses no reator, passou-se a realizar as sínteses pelo método de coprecipitação. A alteração no método das reações possibilitou verificar o efeito da concentração do hidróxido de sódio, pois o reator não poderia trabalhar com concentração maior. Dessa forma, passou-se a fazer as reações com o uso da panela de pressão, adição de sais por gotejamento, já sobre a base diluída e aquecida. Mantiveram-se as proporções dos sais, nitrato de ferro e bário e alterou-se a concentração da base para 7 mol/L.

Usando essa metodologia com as amostras preparadas, destacaram-se quatro, que descreveremos abaixo:

Soluções preparadas para o uso nas sínteses por coprecipitação.

- a) Pesou-se 280 g de hidróxido de sódio $\text{Na}(\text{OH})$ e o solubilizou em 600 mL de água destilada, que após a mistura totalizou 7 mol/L.
- b) Pesou-se 7,6 g de nitrato de bário $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e o solubilizou em 120 mL de água tipo 2, que após a mistura dos componentes totalizou 0,04 mol/L.
- c) Pesou-se o nitrato de ferro III nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ e se fez uma solução padrão de 0,5 mol/L, onde usou 280 mL garantindo a concentração de 0,2 mol/L após a mistura dos reagentes.
- d) Adicionou-se 20 mL de água tipo 2, para fechar o cálculo das concentrações.

3.3.1 Sínteses por Coprecipitação na Panela de Pressão

1ª Síntese por Coprecipitação: RBA-1

Reação:

Após o preparo das soluções, aqueceu-se o hidróxido de sódio até a fervura usando a panela de pressão de aço inox. Após fervura, os sais previamente misturados, nitrato de bário e ferro, foram adicionados por gotejamento, com auxílio de uma bureta, com adição e agitação lenta, mantendo o aquecimento da base;

1. Concluída a adição dos reagentes, fechou-se a panela de pressão, aguardou-se até chegar ao ponto de pressão máxima. Deixou-se reagir por meia hora, com temperatura constante e agitação lenta. Essa agitação foi feita com auxílio de um agitador metálico.

2. Após meia hora de reação, retirou o aquecimento e aguardou a temperatura e pressão baixarem naturalmente;
3. Retirou os produtos formados e os acondicionou em um béquer de 1 litro para refrigerar e decantar o produto final, que irá ser o corpo de fundo da reação;
4. Nomeou o produto dessa reação de RBA-1.
5. Coletou uma alíquota do precipitado que decantou, colocando em uma placa de petri, lavou a amostra com água para retirar o excesso de base, levou a estufa até secar, raspou o material que secou na placa e caracterizou-se o pó.

2ª Síntese por Coprecipitação: RBA-2

Nessa síntese usou o ácido oleico como aditivo, uma ácido carboxílico de cadeia longa, para evitar que a alta concentração do hidróxido da solução destruísse os sais, durante a lenta adição sobre essa base aquecida, nas etapas iniciais do processo de condensação.

Preparando o aditivo:

- ✓ Pesou-se o ácido oleico $C_{18}H_{34}O_2$ na proporção de 1:2 com o Fe. Como o ácido é líquido, calculou por densidade. A densidade do ácido oleico é $\rho = 0,89 \text{ Kg/L}$ e a proporção molar de Fe usada é $0,2 \text{ mol/L}$, então usou $0,1 \text{ mol/L}$ de ácido oleico. Para isso mediu-se $31,75 \text{ mL}$ do ácido.

Reação:

1. Mantiveram-se os mesmo reagentes com adição do ácido oleico junto aos sais e foram adicionados da mesma forma da 1ª reação. (Obs.: Ac. Oleico é um ácido graxo de cadeia longa insolúvel em água. O mesmo não se misturou com os sais;
2. Aplicou o mesmo tempo e procedimento da reação usada na primeira síntese de coprecipitação.
3. Nomeou o produto dessa reação como RBA-2.
4. Ocorreu a formação de um sobrenadante de forma esponjosa que foi tratado com vinagre (ácido acético e lavado abundantemente com água). Tanto o sobrenadante quanto o precipitado apresentaram comportamentos magnéticos quando submetidos ao campo.

5. Coletou uma alíquota do material, colocando em uma placa de petri, lavou com água para retirar o excesso de base, levando a estufa até secar, raspou o material que secou na placa, acondicionou e caracterizou o pó.

3ª Síntese por Coprecipitação: RBA-3

Nessa síntese usamos ácido cítrico como aditivo, ácido carboxílico de cadeia curta, para evitar que a alta concentração do hidróxido da solução destruísse os sais, durante a lenta adição sobre essa base aquecida, principalmente nas etapas iniciais do processo de condensação. ^[18]

Preparo do aditivo, ácido cítrico:

- ✓ Usando o mesmo princípio do outro ácido carboxílico, usou ácido cítrico $C_6H_8O_7$ na proporção de 1:1 comparado com o ferro, como o Fe na reação está na proporção de 0,2 mol/L, então o ácido também ficará nessa concentração, diante disso pesou-se 42,03 gramas do ácido cítrico e solubilizou em 100 mL de água tipo 2.

Reação:

1. Mantiveram-se os mesmo reagentes com adição do ácido cítrico junto aos sais e foram adicionados da mesma forma da 1ª reação.
2. Aplicou o mesmo tempo e procedimento da reação usada na primeira síntese de coprecipitação.
3. Nomeou o produto dessa reação como RBA-3.
4. Coletou uma alíquota do material, colocando em uma placa de petri, lavou com água para retirar o excesso de base, levando a estufa até secar, raspou o material seco na placa, acondicionou e caracterizou o pó.

4ª Síntese por Coprecipitação: RBA-4

Nesse momento, fizemos a reação com proporções estequiométricas, relação Fe^{3+}/Ba^{2+} igual a 1:12.

Iniciamos a pesagem dos reagentes:

- a) Pesou-se o Hidróxido de Sódio Na(OH) - 280 gramas - e solubilizou em 500 mL de água tipo 2 que, após reagir, irá ficar com 7 mol/L.
- b) Pesou-se o Nitrato de Bário Ba(NO₃)₂ - 0,524 gramas - e solubilizou em 120 mL de água tipo 2 que, após a união dos componentes, irá ficar com 0,0167 mol/L.
- c) Pesou-se Nitrato de Ferro(III) nona Hidratado Fe(NO₃)₃ . 9 H₂O, fez-se uma solução padrão de 0,5 mol/L, onde usou 280 mL garantindo a concentração de 0,2 mol/L após a união dos reagentes.
- e) Adicionou 20 mL de água tipo 2, para fechar o cálculo das concentrações.

Reação:

1. Mantiveram-se o mesmo procedimento das outras reações, variou-se apenas a concentração dos reagentes.
2. Nomeou-se o produto dessa reação de RBA-4.
3. Coletou-se uma alíquota do material, colocando em uma placa de petri. Lavou-se com água para retirar o excesso de base, levando a estufa até secar. Raspou-se o material seco na placa, acondicionou-o e caracterizou-se o pó.

Finalizando assim as sínteses, nos produtos sintetizados foram aplicadas as técnicas de caracterização de Difração de Raio X (DRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), para caracterização. Algumas amostras foram calcinadas na busca pela hexaferrita de bário tipo M, em fase única. Esse tratamento foi citado no artigo de Gheno et al em sínteses por simples moagem e calcinação, então usou a técnica buscando a formação de produtos mais puros.

A Tabela 09 resume as sínteses mais relevantes feitas nesse estudo.

Na Tabela 10 resumimos as amostras que foram calcinadas em um mufla de resistência elétrica que garante a precisão de temperatura de 1000°C ± 20°C.

Tabela 09 – Sínteses realizadas nesse trabalho na busca da formação de ferritas de bário.

Sínteses Realizadas na Busca de Hexaferrita de Bário BaFe ₁₂ O ₁₉									
Reator Hidrotermal									
	Nome	Na(OH)	BaCl ₂	Fe(NO ₃) ₃	Temp.	Tempo Rampa	Tempo Reação	Pressão	RPM
1°	RBA-290.0	0,2 mol/L	0,04 mol/L	0,2 mol/L	290 °C	180 min	30 min	23,81 atm	60
2°	RBA290.0 FF	0,2 mol/L	0,04 mol/L	0,2 mol/L	290 °C	180 min	30 min	23,81 atm	60
	Nome	Na(OH)	Ba(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃	Temp.	Tempo Rampa	Tempo Reação	Pressão	RPM
3°	RBA-190.0	0,2 mol/L	0,04 mol/L	0,2 mol/L	190 °C	142 min	30 min	14,83 atm	60
4°	RBA-180.0	0,2 mol/L	0,04 mol/L	0,2 mol/L	180 °C	125 min	30 min	10,20 atm	60
5°	RBA-160-2	0,2 mol/L	0,04 mol/L	0,2 mol/L	160 °C	116 min	120 min	7,14 atm	60
6°	RBA-Branco	---	0,04 mol/L	0,2 mol/L	160 °C	112 min	30 min	6,80 atm	60
	Nome	Na(OH)	Ba(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃	Temp.	Tempo Rampa	Tempo Reação	Pressão	RPM
7°	LBA-160-2	0,2 mol/L	0,04 mol/L	0,2 mol/L	160 °C	120 min	120 min	7,48 atm	60
Panela - Coprecipitação									
	Nome	Na(OH)	Ba(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃	Adição / Concent.	Tempo de Mistura	T. Reação	Temp.	Pressão
8°	RBA-1	7 mol/L	0,04 mol/L	0,2 mol/L	---	92 min	35 min	120 °C	1,2 atm
9°	RBA-2	7 mol/L	0,04 mol/L	0,2 mol/L	Ac. Oleico=0,2 mol	134 min	35 min	121 °C	1,2 atm
10°	RBA-3	7 mol/L	0,04 mol/L	0,2 mol/L	Ac. Cítrico=0,2 mol	95 min	35 min	122 °C	1,2 atm
11°	RBA-4	7 mol/L	0,04 mol/L	0,48 mol/l	Estequiométrico	112 min	35 min	123 °C	1,2 atm

Tabela 10: Amostras submetidas ao tratamento térmico

	Nome	Temperatura.	Tempo
1°	RBA-290.0	1000 °C	4 horas
2°	RBA-190.0	1000 °C	4 horas
3°	RBA-180.0	1000 °C	4 horas
4°	RBA-160-2	1000 °C	4 horas
5°	RBA-Branco	1000 °C	4 horas
6°	LBA-160-2	1000 °C	4 horas
7°	RBA-3	1000 °C	4 horas
8°	RBA-3	1000 °C	8 horas

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta primeira parte, iremos abordar os resultados obtidos por difração de raio X, com auxílio do software EVA Bruker-AXS (DIFFRAC.EVA) que através da comparação com tabelas ASTM do banco de dados é capaz de determinar a estrutura cristalina presente na amostra.

Através da equação de Scherrer calculamos o tamanho médio dos cristais formados, usando a largura a meia altura dos picos de maiores intensidade.

Em um segundo momento, iremos discutir os resultados das proporções estequiométrica encontrada através da contagem da dispersão de raios X.

Abaixo, seguem os resultados obtidos pela análise de Dispersão de Raio X (DRX):

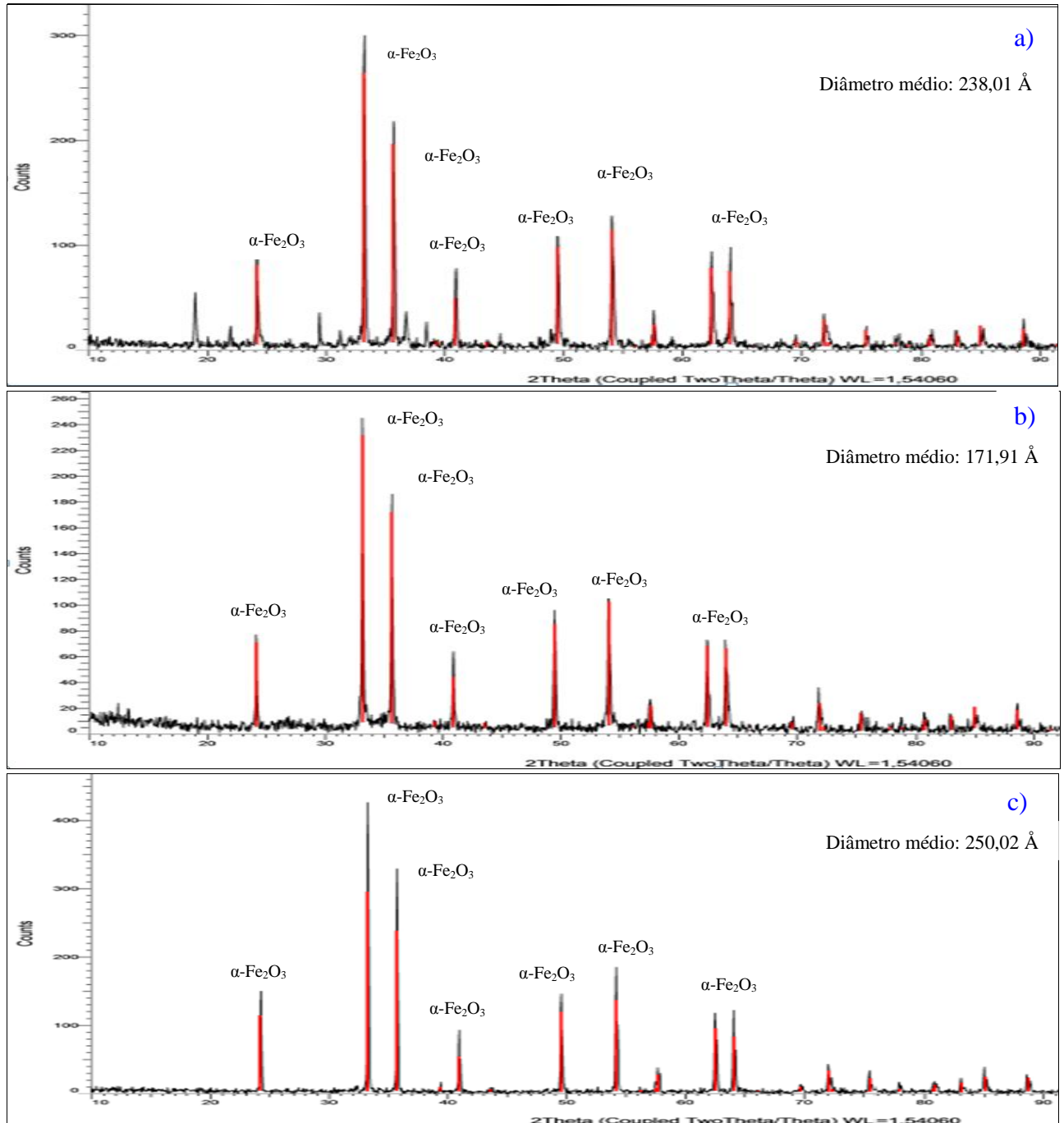


Figura 41: Difractogramas das sínteses realizadas com Cloreto de bário no reator hidrotérmal: amostra RBA-290-0 (a), amostra RBA-290-FF com tratamento em meio ácido e solução férrica (b), amostra RBA-290 com tratamento térmico (c)

Nesses experimentos os picos presentes foram indexados usando o software EVA Bruker-AXS (DIFFRAC.EVA), a partir da ficha padrão COD.5910082 (vide Anexo) para o

óxido de ferro, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, do tipo hematita de estrutura hexagonal com no mínimo 6 picos intensos característicos, onde o pico mais intenso corresponde a família de picos (-1,1,4).

A Figura 41 apresenta os difratogramas obtidos para a síntese utilizando cloreto de bário e nitrato de ferro como reagente, em reator com temperatura alcançando até 290°C. A Figura 41-a apresenta os resultados da reação simples sem tratamento subsequente. Usando os mesmos procedimentos de elaboração como: reagentes, temperatura e pressão, fez-se o tratamento com ácido nítrico HNO_3 , 2M, e em seguida recebe o tratamento hidrotérmico (100°C) com nitrato férrico $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ para a elaboração de fluidos magnéticos figura 41-b. Após a coprecipitação, os picos identificados corresponderam à estrutura da hematita. Outros picos presentes e não identificados, provavelmente são associados aos precursores da formação das estruturas espinélio ou de hexaferrita. Após o tratamento para a elaboração de um ferrofluido, os picos não identificados desaparecem, restando apenas à estrutura da hematita.

A formação da estrutura hematita será sempre favorecida nos processos que envolvem sínteses a partir de íons ferro, em solução aquosa devido à elevada capacidade do ferro em formar óxidos e hidróxidos complexos que por reação de condensação levam à formação de hematita coloidal. ^[61]

A figura 41-c apresenta o resultado para a amostra RBA-290-0, obtido após calcinar a amostra por 1000°C por 4 horas. Neste caso, a estrutura hematita foi também a única verificada, com um aumento do tamanho cristalino relacionado ao processo de sinterização dos grãos.

Usando a equação de Scherrer, calculamos o tamanho médio dos cristais de óxido de ferro sendo 238,01 Å, 171,91 Å e 250,02 Å respectivamente para a amostra na Figura 41-a, 41-b e 41-c.

Então, após esses resultados, demos andamento às demais experiências com o uso dos sais de nitrato, substituindo o cloreto de bário por nitrato de bário, conforme descrevemos anteriormente. Nessa aplicação obtivemos melhores resultados após a calcinação.

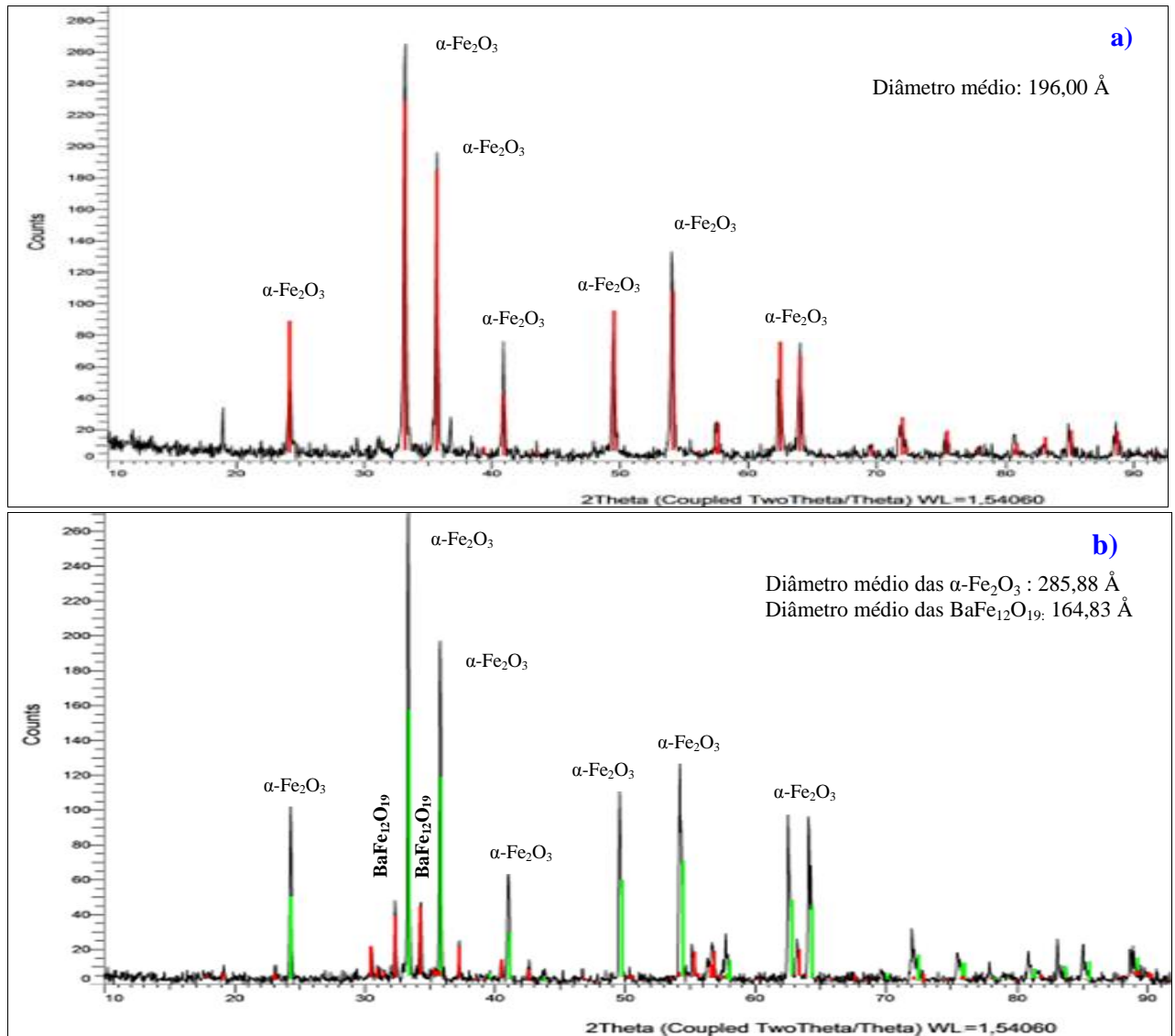


Figura 42: Difratoograma da amostra RBA-190-0 (a); Difratoograma da amostra RBA-190-0 após o tratamento térmico (b).

A Figura 42-a correspondem à amostra obtida por coprecipitação a 190°C e no caso da 42-b a amostra após a calcinação à 1000°C por 4 horas.

No primeiro momento, com a síntese em reator (Figura 42-a), não foi notada a ferrita de interesse, somente óxidos de ferro e um background, provavelmente relacionado a precursores pouco cristalinos. Após o tratamento térmico houve o surgimento de hexaferrita de bário tipo M, estrutura indexada usando padrão COD.1008328 (vide Apêndice), porém, não houve formação de uma só fase, a hematita continuou presente nos produtos.

Usando a equação de Scherrer, calculamos o tamanho médio dos cristais de óxido de ferro sendo 196 Å, onde o pico mais intenso corresponde a família de picos (-2,-1,-1) para a primeira figura já para a Figura 42-b encontramos um tamanho de cristal para o óxido de

285,88 Å e para a hexaferrita de bário no valor de 164,83 Å, onde o pico mais intenso corresponde a família de picos (-2,1,-4).

Diante desses resultados, realizamos outros experimentos variando a temperatura, o tempo e o uso de meios complexantes nas reações na busca de reações a menores temperaturas e produtos com maior grau de pureza.

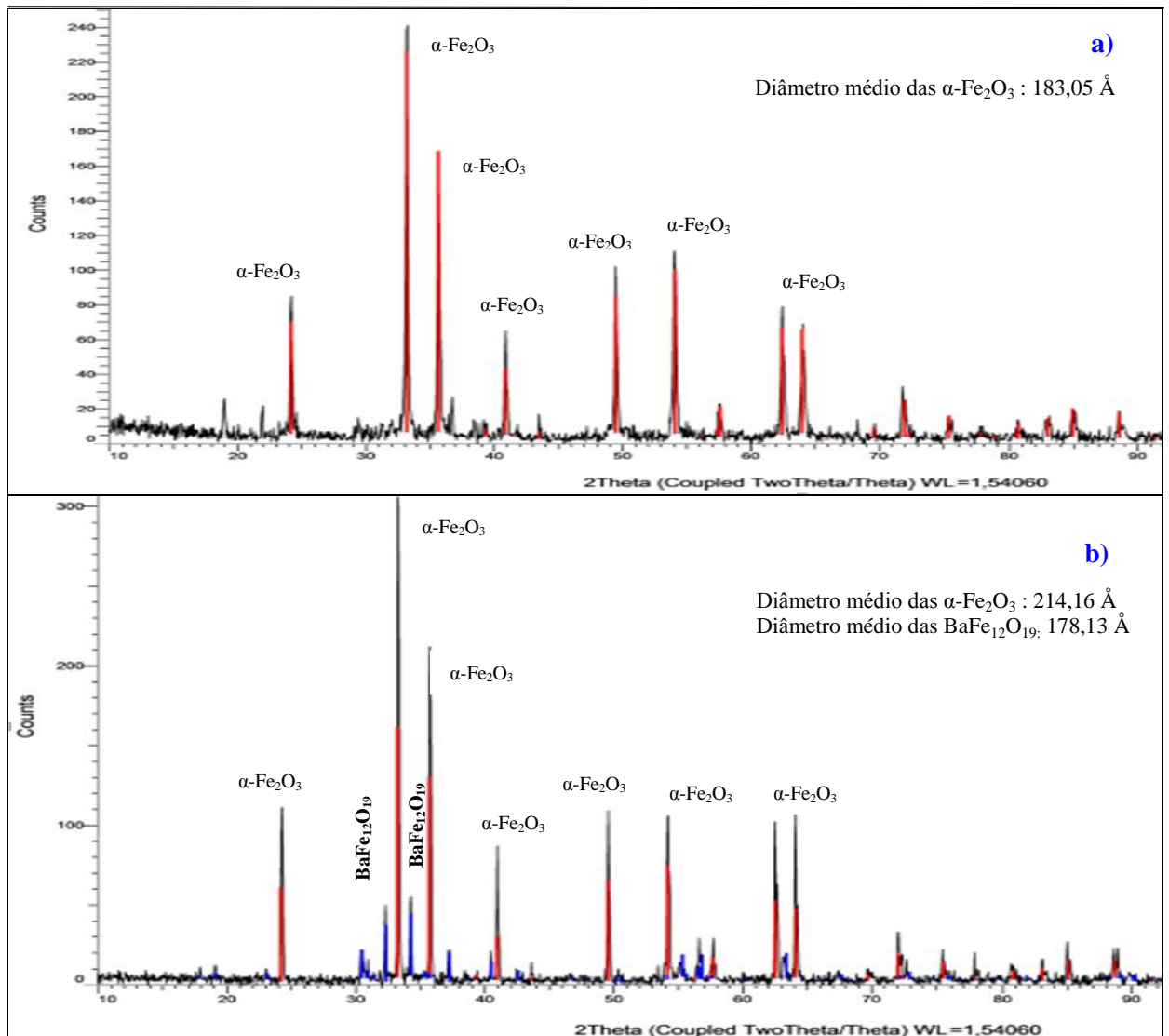


Figura 43: Difratoograma da amostra RBA-180-0 (a), Difratoograma da amostra RBA-180-0 após o tratamento térmico (b).

Já na síntese, cujo difratograma está apresentado na figura 43, mantiveram-se as concentrações dos reagentes semelhantes à anterior, variando a temperatura de processo. No primeiro momento (Figura 43-a), não foi notada a formação da ferrita de interesse, somente óxidos de ferro e a mesma presença do background, provavelmente relacionado a precursores pouco cristalinos. Então, procedemos com o tratamento térmico para verificar se o

comportamento desse background seria igual à reação a 180°C, e constatamos que também houve o surgimento de hexaferrita de bário tipo M, estrutura indexada usando padrão COD.1008328 (vide Apêndice), porém, com o mesmo padrão, (Figura 43-b). Não houve formação de uma só fase e a hematita continuou presente nos produtos.

Usando a equação de Scherrer, calculamos o tamanho médio dos cristais de óxido de ferro sendo 183,05 Å, onde o pico mais intenso corresponde a família de picos (-2,-1,-1) para a Figura 43-a. Já para a Figura 43-b, encontramos um tamanho de cristal para o óxido de 214,16 Å e para a hexaferrita de bário no valor de 178,13Å, onde o pico mais intenso corresponde a família de picos (-2,1,-4).

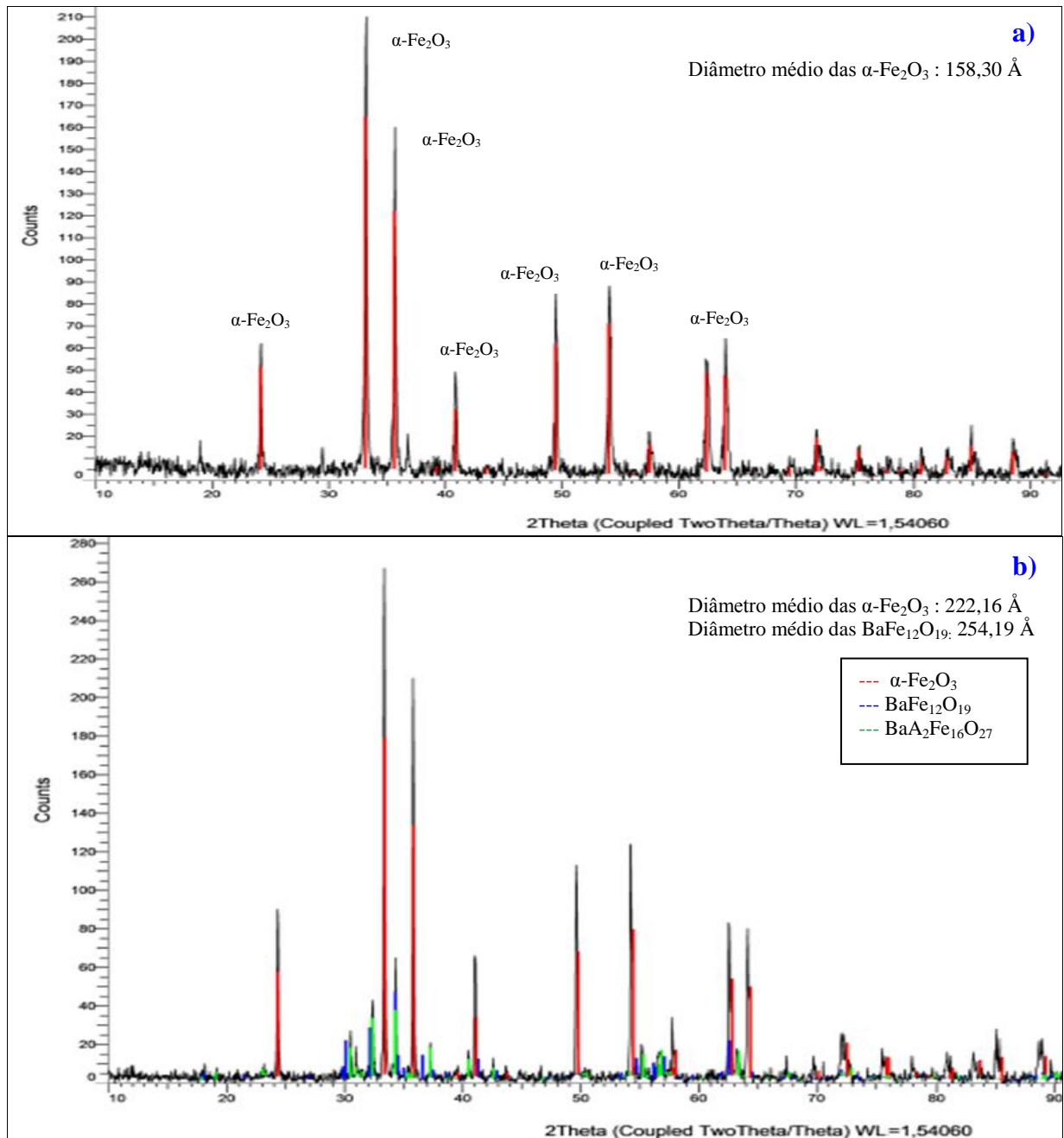


Figura 44: Difratograma da amostra RBA-160-2 (a); Difratograma da amostra RBA-160-2 após o tratamento térmico (b).

Semelhante a anterior, na síntese da Figura 44 alteramos duas condições do processo. Foram mantidos os reagentes e o uso do reator hidrotérmico, alteramos a temperatura de trabalho e o tempo de reação. Aumentamos o tempo de processo e reduzimos um pouco a temperatura, trabalhamos com temperatura de 160 °C e o tempo de reação de duas horas, na expectativa de melhorar a nucleação e a formação dos cristais, reduzindo o background formado e transformar os precursores em ferritas sem a necessidade de tratamento térmico, mas como mostra a Figura 44-a, o padrão se manteve, somente com a presença de óxido de

ferro. Como de costume, submetemos essa amostra a tratamento térmico a 1000°C, por 4 horas e constatamos o surgimento de hexaferrita de bário tipo M, estrutura indexada usando padrão COD.1008328 (vide Apêndice), (Figura 44-b). Na caracterização verificou-se também o surgimento de uma fase de estrutura semelhante à hexaferrita de bário tipo W ($BaA_2Fe_{16}O_{27}$, onde A_2 é um íon metálico), mas como não usamos outro íon metálico na reação, devemos considerar esse elemento como um precursor e não como a ferrita descrita. A hematita continuou presente nos produtos.

Usando a equação de Scherrer, calculamos o tamanho médio dos cristais de óxido de ferro sendo 158,3 Å, onde o pico mais intenso corresponde a família de picos (-2,-1,-1) para a figura 44-a, já para a figura 44-b, encontramos um tamanho de cristal para o óxido de 222,16 Å e para a hexaferrita de bário no valor de 254,19Å, onde o pico mais intenso corresponde a família de picos (-2,1,-4).

Percebemos que, com as condições utilizadas, a termodinâmica necessária para obter uma fase única, do tipo ferrita de bário não foi encontrada. Assim, introduzimos a presença de dois ácidos carboxílicos, sendo um de cadeia curta, ácido cítrico, e outro de cadeia longa, ácido oleico, visando competir com os mecanismos de oxidação e oxolação, etapas iniciais do processo de condensação para a formação de hidróxidos e óxidos de ferros coloidais^[61].

Ainda realizamos uma síntese em meio complexo correspondendo a uma dispersão de argila do tipo laponita, que pela competição nos processos de difusão dos íons tendem a favorecer o crescimento cristalino, podendo facilitar a formação de grãos de ferrita de bário^[63].

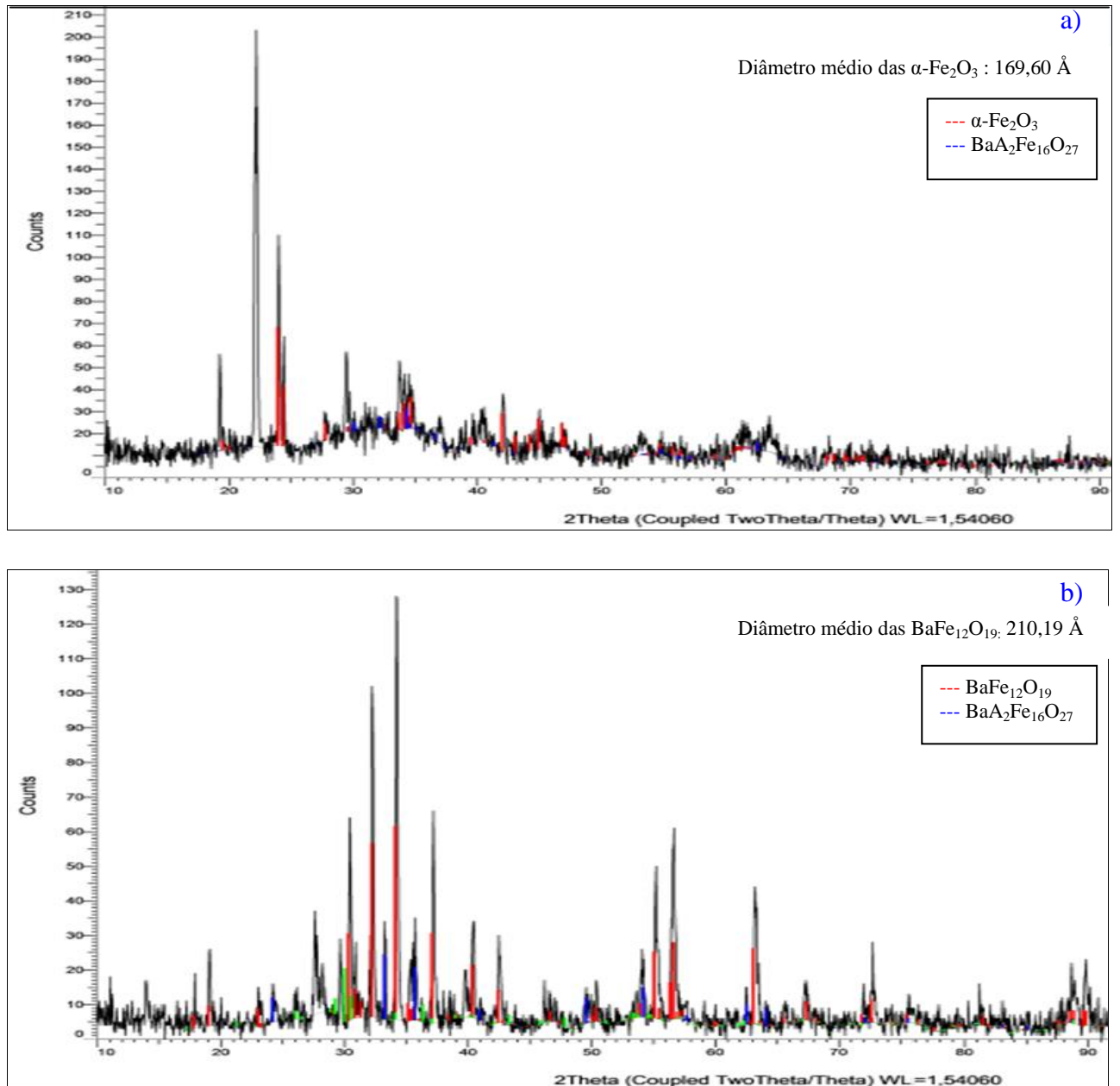


Figura 45: Difratoograma da amostra LBA-160-2 (a); Difratoograma da amostra LBA-160-2 após o tratamento térmico(b)

Nessa síntese mostrada na Figura 45, a reação foi realizada em meio complexo, mantendo os mesmos padrões de reação anterior, verificou-se um comportamento diferente: a quantidade de picos de óxido de ferro reduziu e o background se intensificou, conforme demonstra a Figura 45-a. Um ponto positivo é que esse aumento de background apresentou uma estrutura semelhante à hexaferrita de bário tipo W, estrutura indexada usando padrão COD.1008328 (vide Apêndice), ($\text{BaA}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, onde A_2 é um ion metálico) sem o tratamento térmico, somente com a reação no reator, pela contribuição da argila laponita.

Diante dos resultados apresentados nos difratômetros, procedemos com a calcinação, onde novamente houve a formação de hexaferrita de bário tipo M, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ estrutura indexada usando padrão COD.1008328 (vide Apêndice), (Figura 45-b). A hematita continuou presente nos produtos, mas com picos reduzidos.

Usando a equação de Scherrer, calculamos o tamanho médio dos cristais de óxido de ferro sendo $169,6 \text{ \AA}$, onde o pico mais intenso corresponde a família de picos $(-2,-1,-1)$ para a figura 45-a, já para a figura 45-b encontramos um tamanho de cristal para a hexaferrita de bário no valor de $210,19 \text{ \AA}$, onde o pico mais intenso corresponde a família de picos $(-2,1,-4)$.

O próximo passo foi fazer uma reação em um meio mais neutro, sem a presença do hidróxido de sódio na reação.

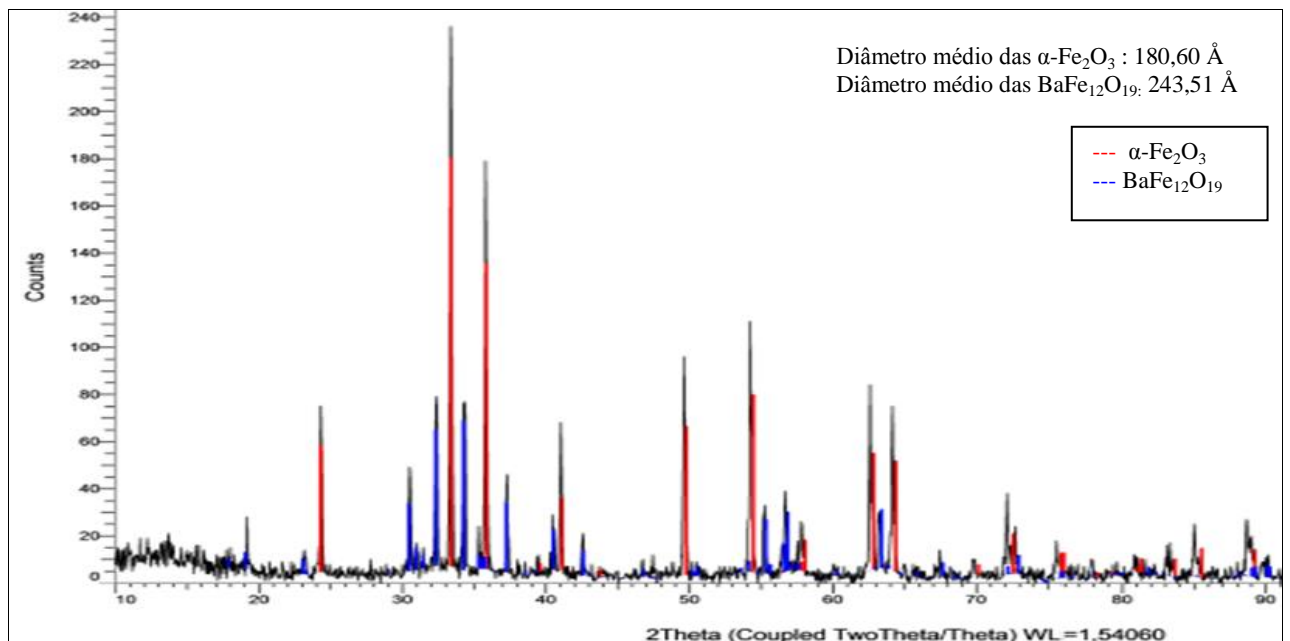


Figura 46: Difratograma da reação sem a presença da base (hidróxido de sódio) após o tratamento térmico

O teste chamado de branco, realizamos sem a presença do hidróxido de sódio, onde trabalhamos somente com a presença dos sais. Com isso, o meio manteve-se praticamente neutro. Nessa primeira fase também tivemos somente a presença de hematita, com o mesmo background. Então, procedemos com o tratamento térmico, o que mostrou a presença da hexaferrita de bário tipo M, estrutura indexada usando padrão COD.1008328 (vide Apêndice), junto com a hematita. Mas, com esse resultado, uma proposta sugerida seria fazer a mesma reação em proporções estequiométrica.

Diante da recorrência dos resultados sempre com a presença de hematita, buscamos outros métodos de sínteses para as ferritas, almejando um produto com uma única ferrita.

Usando a equação de Scherrer, calculamos o tamanho médio dos cristais de óxido de ferro sendo 180,6 Å, onde o pico mais intenso corresponde a família de picos (-2,-1,-1) para a hexaferrita de bário no valor de 243,51Å, onde o pico mais intenso corresponde a família de picos (-2,1,-4).

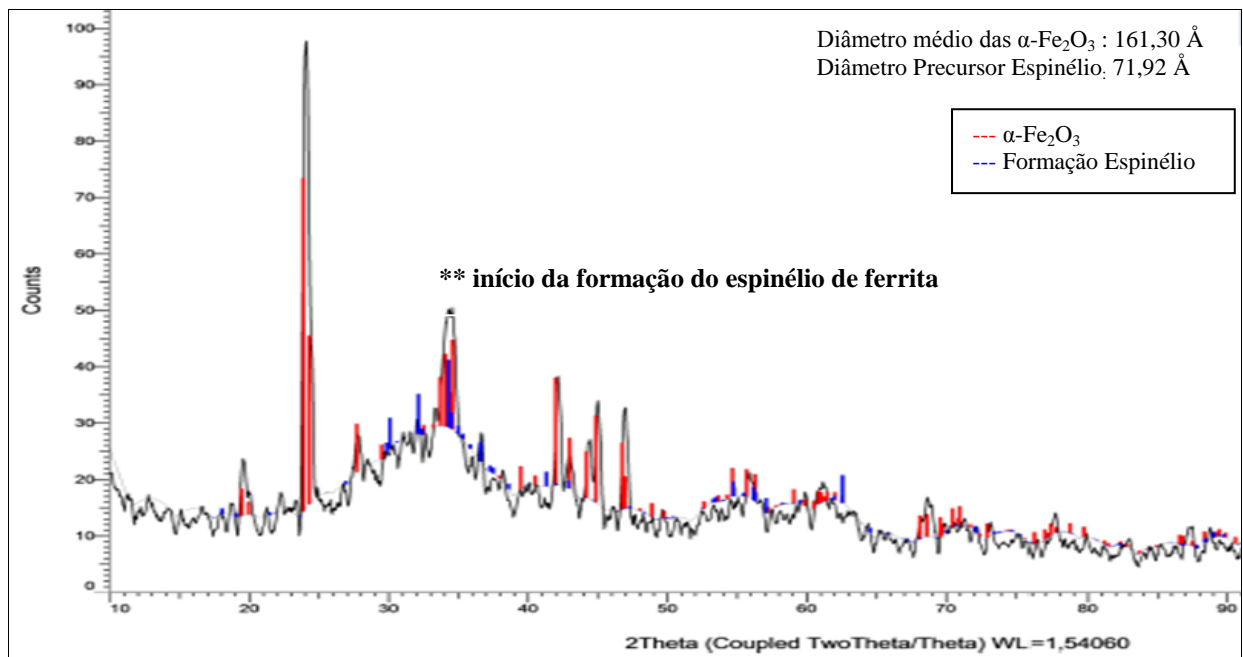


Figura 47: Difratograma da reação RBA-1. Síntese em presença de alta concentração de hidróxido.

Um dos parâmetros importantes nas sínteses por coprecipitação é o efeito da supersaturação relativa. De fato, o aumento da supersaturação relativa favorece os processos de nucleação e neste caso, permitem obter precipitados que não seriam sintetizados em condições diluídas.

Neste contexto, realizamos experimentos em elevadas concentrações de base, Na(OH) à 7 mol/L e em alguns casos presença de agentes complexantes. Entretanto, para garantir a integridade física do reator de hidrometalurgia, realizamos o teste ao efeito da concentração da base em um sistema mais simples correspondendo a uma panela de pressão de aço inox que trabalha em pressão de 1,2 atmosfera.

Nesse primeiro experimento via coprecipitação em elevadas concentrações, vimos à formação de um pico largo a 35° que corresponde ao espinélio e apresentou um aumento do background e a presença de algumas estruturas no formato de cristais de hexaferrita de bário tipo W, conforme demonstra Figura 47, mas o pico da estrutura hematita manteve-se. Através da equação de Scherrer, calculamos o tamanho médio dos cristais de óxido de ferro sendo $161,3 \text{ \AA}$, e o estrutura espinélio apresentou dimensão de cristal por volta e $71,92 \text{ \AA}$.

Com isso, surgiu a possibilidade de síntese sem a necessidade do tratamento térmico que é o nosso desejo, manufaturar uma partícula pura em meio aquoso sem a necessidade de calcinação, que torna o meio oneroso e mais propício a contaminações.

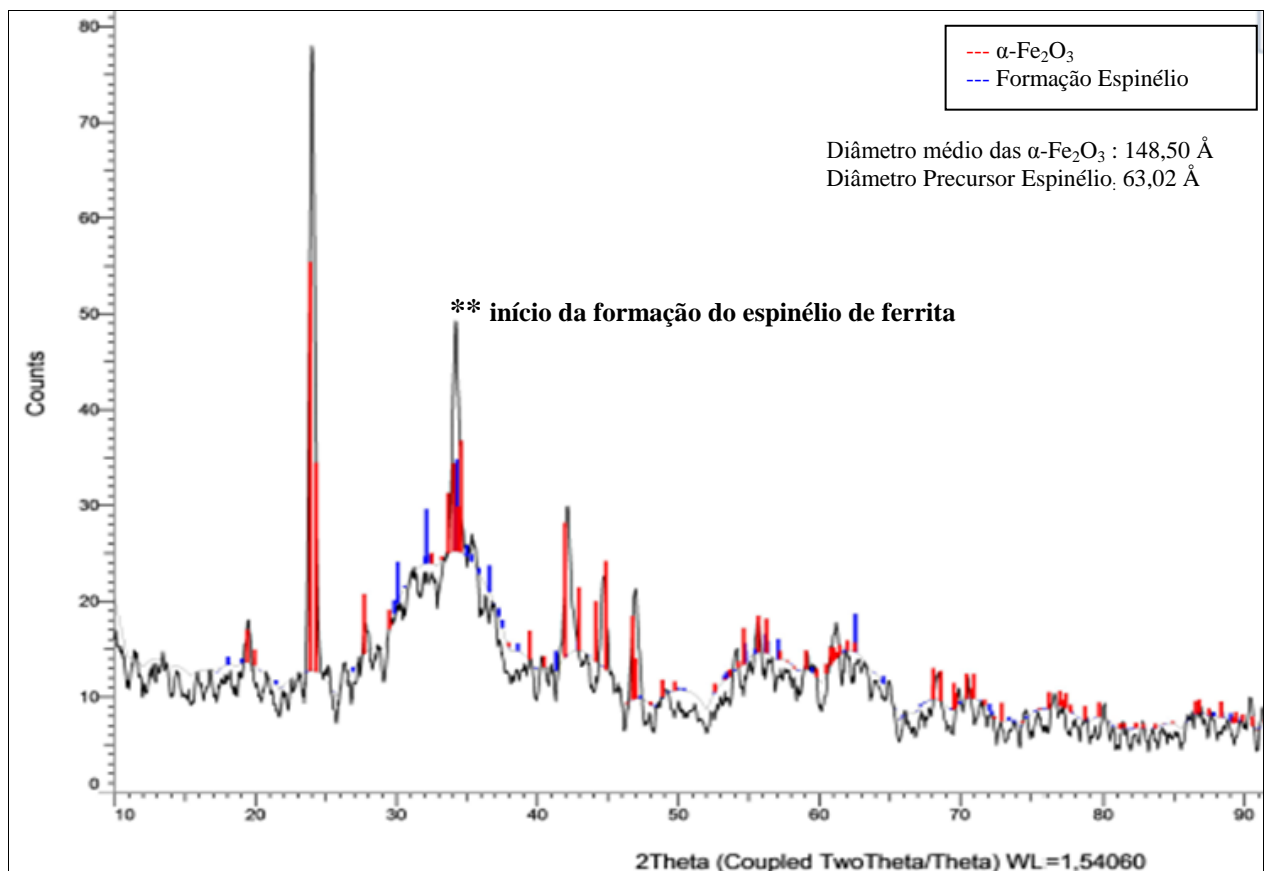


Figura 48: Difratoograma da reação RBA-2. Síntese em presença de alta concentração de base, com adição do agente complexante ácido oleico.

Seguindo a mesma linha de produção usamos os mesmos reagentes e condições de reação com o acréscimo de um agente complexante, acrescentamos o ácido oleico junto aos sais antes da adição lenta sobre a base aquecida, o que impede a precipitação do metal na sua forma de óxido, diminuindo o crescimento da estrutura hematita.

Com esse acréscimo de ácido, notou-se a redução do pico hematita e manteve-se o pico largo a 35° que corresponde ao espinélio, o background e a presença de algumas estruturas no formato de cristais de hexaferrita de bário tipo W, demonstrado na Figura 48.

Através da equação de Scherrer, calculamos o tamanho médio dos cristais de óxido de ferro sendo $148,5 \text{ \AA}$, e o estrutura espinélio com dimensão de cristal por volta e $63,02 \text{ \AA}$.

A redução do pico de hematita foi um bom indício o que nos fez buscar outros aditivos visando eliminar a formação desse óxido.

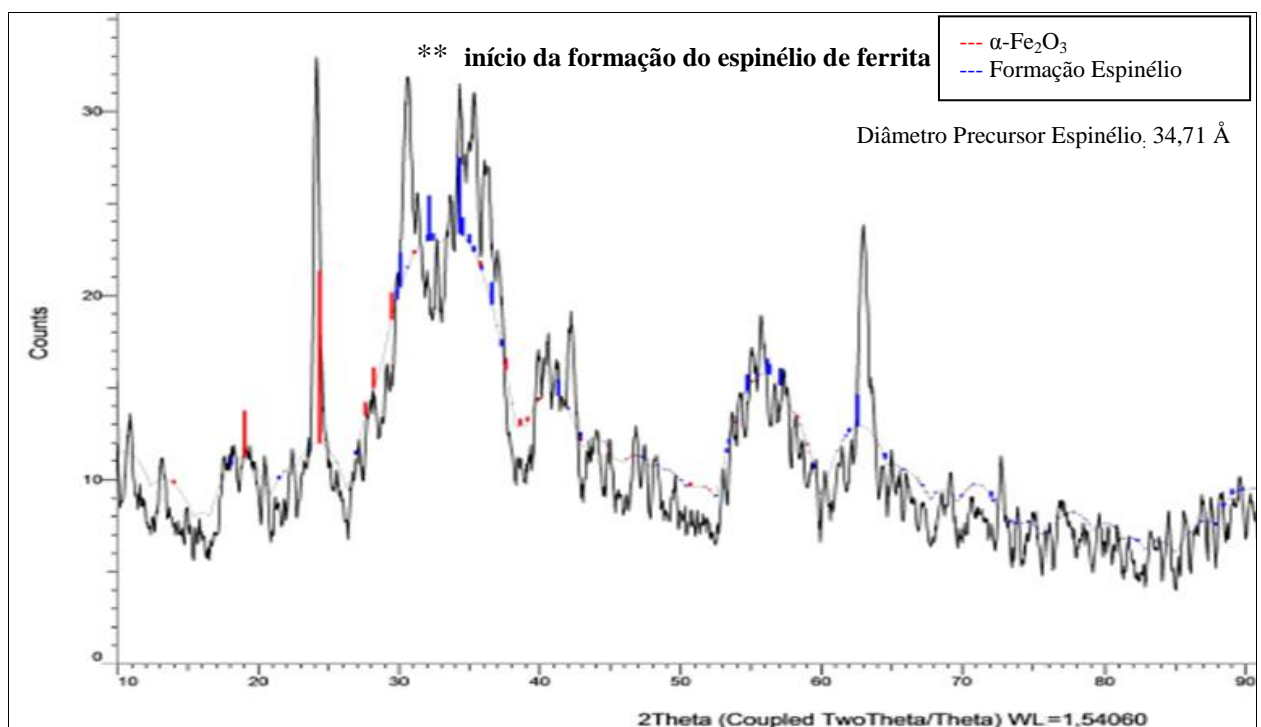


Figura 49: Difratoograma da reação RBA-3, síntese em presença de alta concentração de base, com adição do agente complexante ácido cítrico.

Aplicamos a reação inicial com o acréscimo de ácido cítrico como complexante em substituição do ácido oleico. Essa escolha se deve ao artigo Primic et al ^[18], onde em sua síntese usaram o ácido cítrico na lavagem dos compostos formados para remover algum excesso de bário.

Então, fizemos a reação usando esse ácido junto aos reagentes, para auxiliar nas etapas iniciais do processo de condensação. Os resultados demonstram uma redução significativa do pico de hematita, quase sua eliminação, sendo que o pico de espinélio aumentou sua largura, e

também o background na região entre 28° e 34°, um bom indício, pois é a região onde se forma as ferritas de bário.

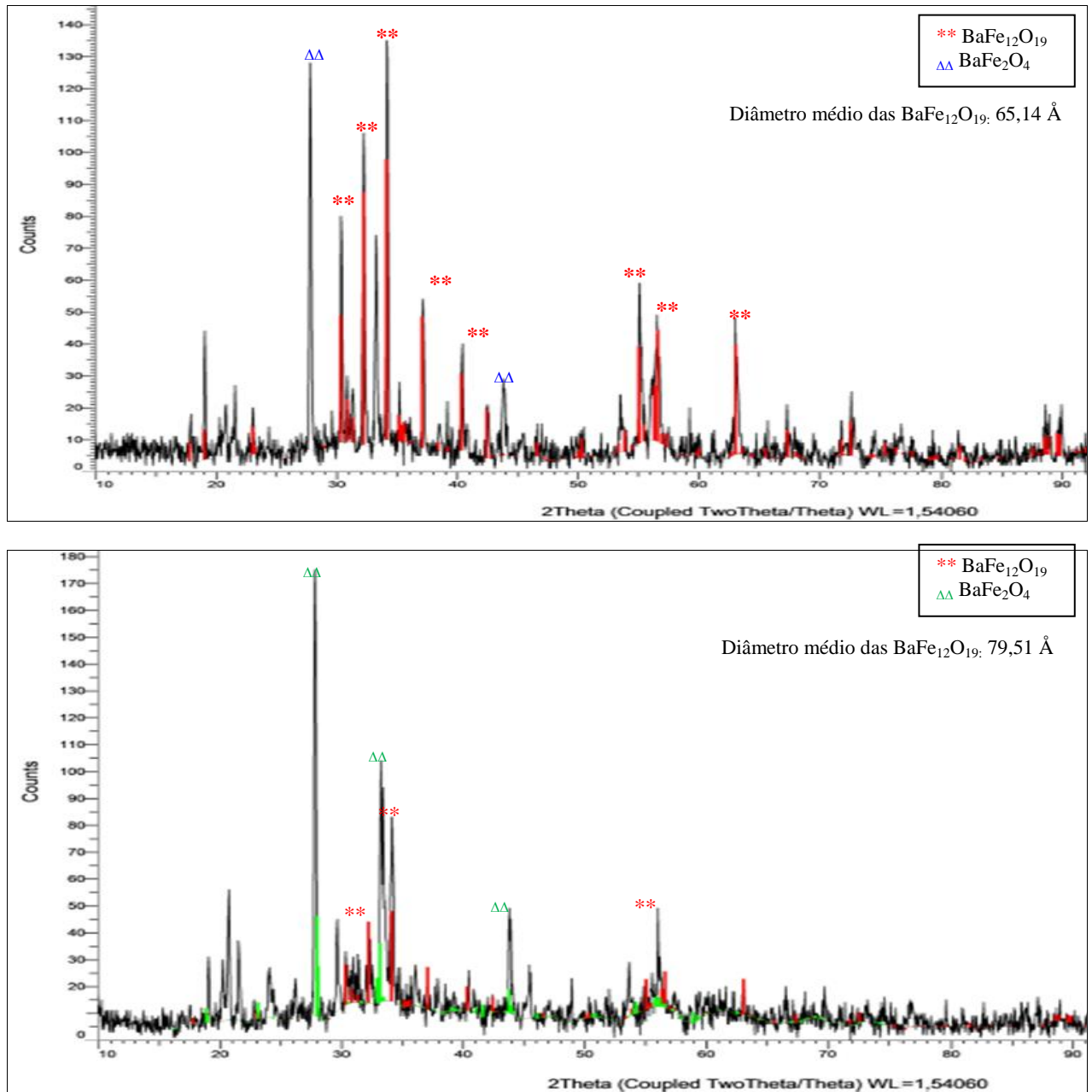


Figura 50: Reação por coprecipitação adição de ácido cítrico, com tratamento térmico por 04 horas e 1000°C (a); Reação por coprecipitação adição de ácido cítrico, com tratamento térmico por 08 horas e 1000 °C (b)

Devido aos bons resultados da amostra RBA-3, separamos duas alíquotas e procedemos com o tratamento térmico. Em um primeiro estudo, fizemos a calcinação por 4 horas a 1000°C, (Figura 50-a) onde houve a formação da hexaferrita de bário pretendida em maior grau de pureza. O pico predominante da hematita presente no grau 24° sumiu. Tivemos

também a formação da ferrita de bário estrutura espinélio-ortorrômbica, estrutura indexada usando padrão COD.2002358 (vide Apêndice), que é um dos precursores da hexaferrita. Por isso, procedemos com um tratamento térmico mais prolongado de 8 horas a 1000°C, para verificar se essa ferrita espinélio iria se converter em hexaferrita, o que não ocorreu (Figura 50-b). Houve uma redução na estrutura hexagonal e intensificou-se a ferrita precursora.

Usando a equação de Scherrer, calculamos um tamanho médio de cristal por volta de 34,71 Å, 65,14 Å, 79,51 Å de hexaferrita de bário, para a Figura 49 e Figura 50-a e 50-b respectivamente.

Diante disso, concluímos que os tempos de calcinação devem ser no máximo 4 horas, evitando a reversão da hexaferrita em ferrita de bário espinélio BaFe_2O_4 pela influência térmica.

Por fim, realizamos um experimento controle. A literatura sugere um excesso de bário em todas as reações, tanto em meios *top-down* quanto *bottom-up*.

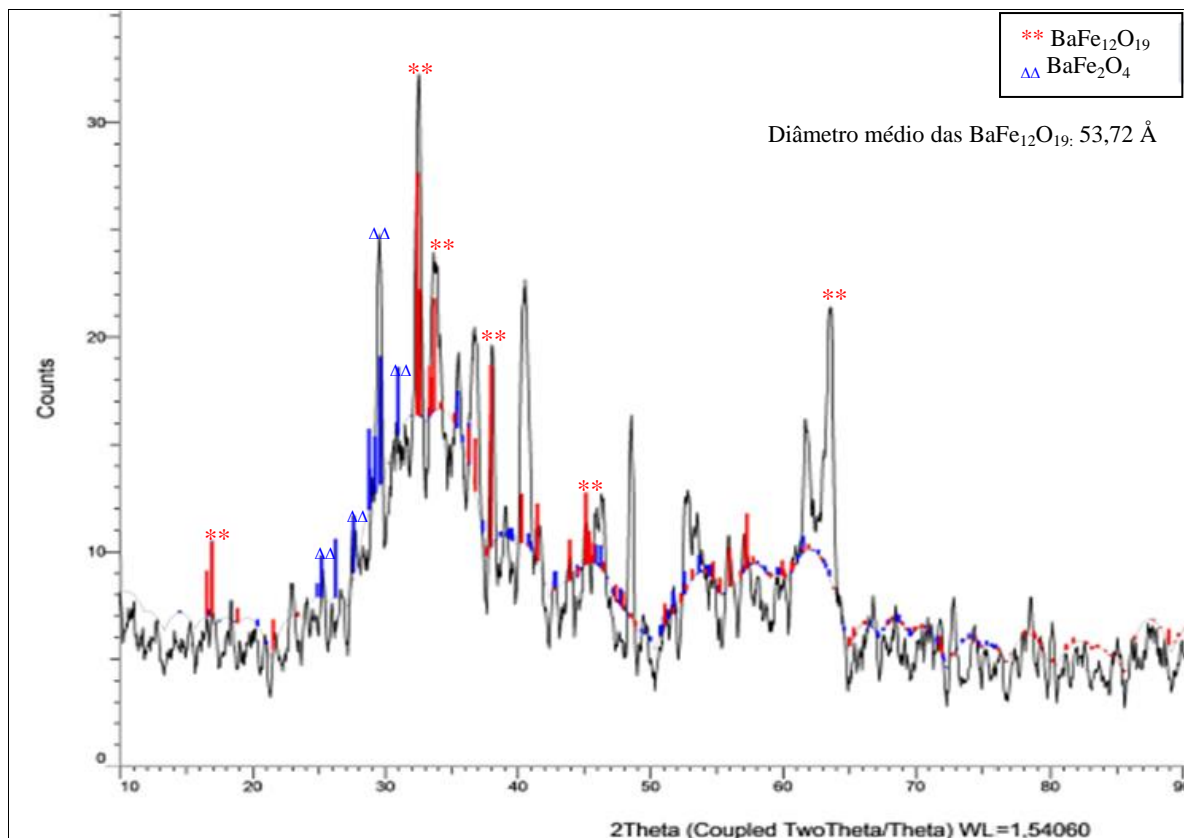


Figura 51: Difratograma da reação RBA-4, síntese em presença de alta concentração de base, feita em uma reação estequiométrica.

Em uma contra prova sobre o excesso de bário nas reações, fizemos uma síntese estequiométrica com relação de Fe/Ba=12, não o sugerido onde essa relação gira em torno de 5 a 6. Com isso, obtivemos a ferrita de bário espinélio, estrutura indexada usando padrão COD.2002358 (vide Apêndice), e também a hexaferrita de bário tipo M, estrutura indexada usando padrão COD.1008328 (vide Apêndice), sem a presença do pico de hematita, o que nos revela uma promissora perspectiva de sintetizar a hexaferrita de bário tipo M pura, em meios aquosos, sem a necessidade de tratamento térmico, pois sabemos que a ferrita de bário espinélio é uma precursora da forma hexagonal. Usando a equação de Scherrer calculamos um tamanho médio de cristal por volta de 53,72 Å de hexaferrita de bário.

Tabela 11: Fases Presentes nas amostras sintetizadas. Baseado nos DRX (Banco de dados software EVA Bruker-AXS)

	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematita)	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	BaFe_2O_4	$\text{BaA}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$
RBA-290-0	x			
RBA-290-0-4H	x			
RBA-290-FF-4H*	x			
RBa-190-0	x			
RBa-190-0-4H*	x	x		
RBa-180-0	x			
RBa-180-0-4H*	x	x		
RBa-160-2	x			
RBa-160-2-4H*	x	x		x
Lba-160-2	x			x
Lba-160-2-4H*	x	x		
RBa-Branco-4H*	x	x		
RBA-1	x			x
RBA-2	x			x
RBA-3	x			x
RBA-3-4H*		x	x	
RBA-3-8H*		x	x	
RBA-4		x	x	

* Amostras que sofreram tratamento térmico já descrito anteriormente.

Nesse trabalho também caracterizamos quimicamente para obtermos as proporções estequiométricas de cada elemento nas amostras, para isso foi usado método de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).

Resumimos na tabela abaixo as principais proporções nas amostras, em percentagem.

Tabela 12: Tabela com a percentagem dos elementos químicos encontrados na energia de dispersão de raio x – EDX.

Proporção (%) dos elementos encontrados nas amostras do EDX.					
	Fe	Ba	Cl	Outros	Fe³⁺/Ba²⁺
Rba-290-0	86,555	4,802	0,665	7,978	18,02
Rba-290-0-4H*	90,683	--	2,008	7,309	1,00
RBA-290-FF-4H*	99,566	--	--	0,434	1,00
RBA-190-0-4H*	89,846	2,904	--	7,25	30,94
RBA-180-0-4H*	92,083	2,631	--	5,286	35,00
RBA-160-2-4*	91,903	2,862	--	5,235	32,11
Lba-160-2_4H*	88,341	2,949	--	8,71	29,96
RBA-1	68,268	29,799	--	1,933	2,29
RBA-2	71,251	23,923	--	4,826	2,98
RBA-3	70,394	29,236	--	0,37	2,41
RBA-3_4H*	76,261	23,369	--	0,37	3,26
RBA-3_8H*	72,427	27,203	--	0,37	2,66
RBA-4	85,642	10,962	--	3,396	7,81

* Amostras que sofreram tratamento térmico já descrito anteriormente.

5 CONCLUSÃO

Nesse trabalho buscamos a síntese de ferritas de bário, em especial, a hexaferrita de bário tipo M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) com alto grau de pureza, pelo método de síntese hidrotermal, para produzirmos partículas magnéticas em suspensão aquosa e com essas fazermos ferrofluido. Utilizamos também o método de coprecipitação.

Nortearam nossa pesquisa os artigos de Primic et al.2009^[18] para sínteses em via úmida e Gheno *et al*^[44] para condições de trabalho, onde se utiliza o tratamento térmico.

Aplicamos duas técnicas diferentes nas sínteses das partículas, que nos permitiram alterar temperatura, pressão, adições e concentração nas reações. Os equipamentos usados foram um reator hidrometalúrgico e uma autoclave “panela de pressão inox”.

Fizemos uma alteração nos reagentes: iniciamos com cloreto de bário, mas após três experimentos substituímos por nitrato de bário, por medidas de segurança, pois o cloreto de bário submetido a temperatura e pressão decompõe-se, e ocorre a formação de gases de cloro. Esses gases aumentaram significativamente a pressão dentro do reator e chegaram a romper seu anel de segurança. Diante disso, descartamos o uso do cloreto de bário para as reações.

Foram realizados vários experimentos, dos quais destacamos onze, sendo sete deles sintetizados no reator hidrometalúrgico e os outros quatro pelo método de coprecipitação usando a panela de pressão. Após as sínteses, preparamos os produtos e caracterizamos por Difração de Raio X. Nos resultados dos difratogramas vimos pouca formação de ferrita nos produtos, mas a presença de um background, provavelmente relacionado a precursores pouco cristalinos e um pico característico da estrutura espinélio entre o 29° e o 34° de ferrita de algumas amostras, nos davam indícios que com tratamento térmico produziríamos as ferritas. Então, aplicamos o tratamento térmico nas amostras que apresentavam esse background e a região do pico de espinélio, na expectativa que esses precursores formassem os cristais de ferrita após a calcinação.

Novamente submetemos as amostras à caracterização por Difração de Raio X (DRX), onde detectamos a formação de ferritas, porém sempre na presença de óxidos. Então, procedemos com a caracterização por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), para o refinamento dos resultados do DRX, onde podemos ver as proporções estequiométricas dos produtos formados.

Com esses resultados, vimos que o uso de cloreto de bário não é viável para a nossa síntese, pois a temperatura e pressão de trabalho não conseguiram formar cristais dos metais desejados e também por motivos de segurança e integridade dos equipamentos. Os resultados mais promissores são os realizados com os sais de nitrato de bário.

Experimentos usando o reator foram menos eficazes que os realizados na panela por coprecipitação. Isso pode ter ocorrido devido à necessidade de a mistura no reator ser a frio e o aquecimento ocorrer apenas posteriormente, além de a adição dos reagentes ser instantânea. Já na panela, a adição dos reagentes pode ser lenta e sob o hidróxido de sódio já aquecido, facilitando as etapas iniciais do processo. Para a melhor eficácia da síntese no reator, sugerimos a utilização da bomba dosadora capaz de fazer o gotejamento dos reagentes semelhante ao realizado na reação onde se usou a panela por coprecipitação. Outra hipótese para melhoria da eficácia seria aumentar a concentração da base no reator. Trabalhamos no reator com a base diluída a $0,2 \text{ mol/L}$, mas o copo de titânio do reator pode trabalhar com a concentração de até 2 mol/L .

Diante dos resultados dos difratogramas, que apresentaram somente alguns vestígios das ferritas e sempre em presença de óxidos, procedemos com o tratamento térmico. Vimos que os dois meios de síntese, após o tratamento, se mostraram capazes de produzi-las, porém não em fase única. Nas sínteses hidrotermais, verificou-se a formação de ferritas, porém

sempre com presença de hematita, enquanto que nas sínteses por coprecipitação, notou-se que em algumas amostras não há presença da hematita, mas a presença de duas ferritas de bário.

Vale destacar entre os resultados:

1. O obtido na panela de pressão com acréscimo de ácido cítrico, após a calcinação por 4 horas, demonstrou o melhor resultado com a formação da hexaferrita de bário pretendida e da ferrita de bário espinélio, que é uma precursora da anterior. Essa mesma amostra foi calcinada por 8 horas, onde surgiram mais ferritas espinélio, reduzindo a quantidade da hexaferrita, o que nos faz concluir que, com um tratamento térmico menor, poderemos atingir um grau de pureza mais alta com essa amostra.
2. A outra amostra também foi sintetizada na panela, mas com condições estequiométricas contrariando os artigos que nortearam essa pesquisa, que preconizam usar um excesso de bário na reação. Ela apresentou a formação das ferritas espinélio e hexagonal de bário e um background característico, mesmo sem a calcinação. A análise de seu EDX demonstrou a melhor proporção na relação Fe/Ba, próximo ao sugerido nos artigos, em torno de 1:5.

Por fim, concluímos que esses dois resultados seriam as melhores rotas de síntese de ferrita de bário a serem buscadas num estudo futuro, abrindo a perspectiva de uma rota de obtenção dessas ferritas em via úmida, o que é bastante interessante no sentido da elaboração de fluidos magnéticos. Ainda podemos ter a expectativa de melhorar a pureza dos produtos e reduzir o consumo térmico no tratamento, para uma produção em escala industrial. Também podemos investir no tratamento hidrotérmico, melhorando a adição dos reagentes por meio da utilização da bomba dosadora, como sugerido. Isso poderá gerar resultados semelhantes aos da síntese de coprecipitação, com a vantagem de se poder trabalhar com uma pressão maior que na panela, abrindo uma gama de possibilidades de manufatura de partículas magnéticas menos heterogêneas com processo mais controlado, podendo assim ajustar o crescimento e também o tamanho médio das partículas pela versatilidade do equipamento.

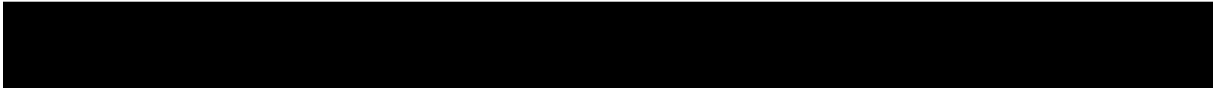
APÊNDICE

Todas as referências do apêndice foram retiradas do banco de dados ASTM do software EVA Bruker-AXS (DIFFRAC.EVA).



Pattern: COD 1008328 Radiation: 1,54060 Quality: Quality Unknown

Formula		Ba Fe ₁₂ O ₁₉		d	2θ	l	h	k	i	d	2θ	l	h	k	i
Name				11,54950	7,648	6	0	0	-2	1,67520	54,752	16	-3	0	-2
Name (mineral)				4,96070	17,866	53	-1	0	-1	1,65940	55,317	360	-3	1	-7
Name (common)				4,64950	19,073	112	-1	0	-2	1,65360	55,528	1	-3	0	-3
				3,84980	23,084	104	0	0	-6	1,64990	55,664	63	0	0	-14
				3,81390	23,305	28	-1	0	-4	1,62470	56,604	193	-3	0	-4
				3,41760	26,052	5	-1	0	-5	1,61830	56,848	395	-2	0	-11
				3,06810	29,081	11	-1	0	-6	1,60920	57,199	42	-2	1	-12
				2,93250	30,458	455	-2	1	0	1,59870	57,610	49	-3	1	-8
				2,88740	30,945	150	0	0	-8	1,58920	58,798	5	-1	0	-14
				2,84230	31,449	91	-2	1	-2	1,54980	59,608	5	-3	0	-6
				2,76720	32,326	905	-1	0	-7	1,53730	60,142	13	-3	1	-9
				2,61470	34,268	999	-2	1	-4	1,53410	60,281	29	-2	0	-12
				2,53960	35,314	94	-2	0	0	1,47640	62,898	7	-3	1	-10
				2,52440	35,533	62	-2	0	-1	1,47370	63,027	13	-1	0	-15
				2,51010	35,743	82	-1	0	-8	1,46620	63,387	390	-4	2	0
				2,48040	36,185	12	-2	0	-2	1,46050	63,663	2	-3	0	-8
				2,41180	37,252	469	-2	0	-3	1,45590	63,888	25	-2	0	-13
				2,33280	38,562	26	-2	1	-6	1,44370	64,493	6	0	0	-16
				2,32470	38,702	2	-2	0	-4	1,43800	64,779	16	-2	1	-14
				2,30990	38,960	2	0	0	-10	1,41690	65,865	33	-3	1	-11
				2,29070	39,300	18	-1	0	-9	1,40610	66,436	5	-4	1	-1
				2,22550	40,501	273	-2	0	-5	1,39840	66,850	6	-4	1	-2
				2,11990	42,614	170	-2	0	-6	1,38360	67,661	95	-2	0	-14
				2,10270	42,980	15	-1	0	-10	1,37020	68,413	20	-4	2	-6
				2,05750	43,973	7	-2	1	-8	1,36860	68,505	3	-4	1	-4
				2,01260	45,007	4	-2	0	-7	1,36550	68,682	11	-3	0	-10
				1,94060	46,774	48	-1	0	-11	1,35930	69,039	9	-3	1	-12
				1,92490	47,178	1	0	0	-12	1,34750	69,731	2	-4	1	-5
				1,91320	47,485	14	-3	1	-1	1,31260	71,868	3	-1	0	-17
				1,90690	47,651	5	-2	0	-8	1,30730	72,205	95	-4	2	-8
				1,89380	48,001	5	-3	1	-2	1,30400	72,416	5	-3	1	-13
				1,86270	48,855	4	-3	1	-3	1,29560	72,961	125	-4	1	-7
				1,82170	50,029	3	-3	1	-4	1,29520	72,987	28	-2	1	-16
				1,81460	50,238	35	-2	1	-10	1,27130	74,589	16	-3	0	-12
				1,80520	50,518	67	-2	0	-9	1,26980	74,693	8	-4	0	0
				1,80000	50,674	8	-1	0	-12	1,26790	74,824	6	-4	0	-1
				1,77280	51,508	3	-3	1	-5	1,26610	74,948	11	-4	1	-8
				1,71800	53,278	5	-3	1	-6	1,25510	75,720	1	-2	0	-16
				1,70880	53,588	31	-2	0	-10	1,25290	75,877	43	-4	0	-3
				1,69310	54,125	73	-3	0	0	1,25130	75,991	3	-3	1	-14
				1,67720	54,681	3	-1	0	-13	1,24420	76,503	20	-1	0	-18
				1,67520	54,752	16	-3	0	-2	1,23490	77,185	6	-4	1	-9
Radiation:		1,54060													
Wavelength:		1,54060													
SS/FOM:															
Filter:		Not specified													
d-spacing:															



d	2θ	l	h	k	l	d	2θ	l	h	k	l
1.23490	77,185	6	-4	1	-9	1.02870	96,975	9	-4	2	-16
1.22440	77,971	22	-4	0	-5	1.02270	97,737	33	-3	0	-18
1.20590	79,401	14	-4	0	-6	1.01890	98,228	9	-5	2	-11
1.20270	79,655	4	-4	1	-10	1.00630	99,899	27	-4	0	-14
1.20120	79,774	13	-3	1	-15						
1.19810	80,022	17	-2	0	-17						
1.18160	81,372	7	-3	0	-14						
1.17560	81,876	53	-2	1	-18						
1.16990	82,361	16	-4	1	-11						
1.16640	82,662	1	-4	2	-12						
1.16380	82,887	2	-5	2	-1						
1.15940	83,272	5	-5	2	-2						
1.15500	83,661	14	0	0	-20						
1.14220	84,815	2	-5	2	-4						
1.13810	85,193	10	-4	0	-9						
1.13680	85,313	2	-4	1	-12						
1.12620	86,311	3	-1	0	-20						
1.11280	87,612	5	-4	0	-10						
1.10910	87,979	2	-3	1	-17						
1.10840	88,049	29	-5	1	0						
1.10390	88,501	2	-4	1	-13						
1.10330	88,562	8	-5	1	-2						
1.09880	89,021	60	-5	2	-7						
1.09850	89,051	14	-3	0	-16						
1.09660	89,247	6	-2	0	-19						
1.09600	89,309	73	-4	2	-14						
1.08850	90,091	82	-5	1	-4						
1.08660	90,292	75	-4	0	-11						
1.08060	90,934	4	-5	2	-8						
1.07500	91,542	15	-1	0	-21						
1.07460	91,586	2	-2	1	-20						
1.07130	91,949	3	-4	1	-14						
1.06690	92,439	18	-3	1	-18						
1.06510	92,642	1	-5	1	-6						
1.06100	93,106	3	-5	2	-9						
1.06000	93,221	6	-4	0	-12						
1.05000	94,381	6	0	0	-22						
1.04040	95,529	3	-5	2	-10						
1.03940	95,651	9	-4	1	-15						
1.03480	96,214	2	-5	1	-8						
1.03310	96,425	6	-4	0	-13						
1.02870	96,975	9	-4	2	-16						

Pattern: COD 5910082 Radiation: 1,54060 Quality: Quality Unknown

Formula		Fe ₂ O ₃		d	2θ	l	h	k	l
Name				3,66020	24,298	310	-1	1	-2
Name (mineral)		Hematite		2,68140	33,390	999	-1	1	4
Name (common)				2,50400	35,833	749	-2	1	0
				2,27440	39,593	21	0	0	-6
				2,19360	41,116	177	-2	1	-3
				2,06660	43,769	19	-2	2	2
				1,83010	49,784	364	-2	2	-4
				1,68360	54,456	434	-2	1	-6
Lattice:		Hexagonal		1,62750	56,498	5	-3	1	-1
S.G.:		R-3c (167)		1,59390	57,800	22	-3	1	2
		Mol. weight =		1,58750	58,055	78	-1	1	-8
		Volume [CD] = 296,39		1,47750	62,846	285	-3	1	-4
		Dx =		1,44570	64,393	271	-3	0	0
		Dm =		1,40530	66,479	3	-3	1	5
		l/lcor = 3,770		1,34070	70,136	26	-2	2	8
a = 5,00790	alpha =			1,30170	72,565	98	-1	1	10
b =	beta =			1,29700	72,870	15	-2	1	-9
c = 13,64670	gamma =			1,25460	75,756	1	-3	1	-7
a/b = 1,00000	Z = 6			1,25200	75,941	62	-4	2	0
c/b = 2,72503				1,22010	78,298	12	-3	0	-6
				1,22010	78,298	12	-3	0	6
- synthetic:				1,20710	79,307	8	-4	2	-3
				1,18460	81,123	14	-4	1	-2
				1,18200	81,339	35	-3	1	8
				1,15500	83,661	48	-2	2	-10
				1,13720	85,276	1	0	0	-12
				1,13440	85,537	73	-4	1	4
				1,09680	89,226	68	-4	2	-6
				1,07080	92,005	7	-4	4	-2
				1,04880	94,523	74	-3	1	-10
				1,03540	96,140	4	-2	1	-12
				1,03330	96,400	22	-4	4	4
Primary Reference		Finger L W, Hazen R M, "Crystal structure and isothermal compression of Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , and V ₂ O ₃ to 50 kbars", Journal of Applied Physics 51 (1980) 5362-5367.							
Radiation:		Filter: Not specified							
Wavelength: 1,54060		d-spacing:							
SS/FOM:									

Pattern: COD 2002358 Radiation: 1,54060 Quality: Quality Unknown

Formula		Ba Fe ₂ O ₄											
Name		d	2 θ	l	h	k	l	d	2 θ	l	h	k	l
Name (mineral)		8,22090	10,753	1	-1	-1	0	2,46160	36,471	3	-3	0	-4
Name (common)		7,08550	12,482	2	0	-1	-1	2,44740	36,690	13	-3	-3	-2
Lattice: Orthorhombic S.G.: P m c n (62) Mol. weight = Volume [CD] = 1762,28 Dx = Dm = I/lor = 5,500		6,55940	13,488	1	-1	-1	-1	2,39750	37,482	2	-6	-2	-1
		5,48730	16,140	25	-2	-1	-1	2,39520	37,520	12	-7	-1	0
		4,91580	18,031	5	-3	-1	0	2,38030	37,763	5	-3	-1	-4
		4,70080	18,863	144	0	-1	-2	2,35040	38,262	33	0	-2	-4
		4,66790	18,997	73	0	-2	0	2,33920	38,453	4	-7	-1	-1
		4,60910	19,242	3	-2	0	-2	2,33400	38,542	8	0	-4	0
		4,28990	20,688	1	0	-2	-1	2,32910	38,626	2	-1	-2	-4
		4,16440	21,319	5	-1	-2	-1	2,31660	38,843	6	-5	-3	0
		3,96250	22,419	11	-3	0	-2	2,30450	39,055	43	-4	0	-4
		3,84530	23,112	164	-2	-2	-1	2,29290	39,261	23	-4	-3	-2
a = 17,34700 b = 9,33580 c = 10,88180 a/b = 1,85812 c/b = 1,16560 alpha = beta = gamma = Z = 16		3,64750	24,384	16	-3	-1	-2	2,27890	39,512	21	-2	-3	-3
		3,47110	25,643	4	-1	-2	-2	2,26260	39,808	2	-1	-4	-1
		3,44530	25,839	2	-3	-2	-1	2,25520	39,945	5	-7	0	-2
		3,25210	27,403	1	-5	-1	0	2,25380	39,971	1	-2	-4	0
		3,18750	27,969	999	-4	-1	-2	2,23990	40,229	2	-6	-2	-2
		3,17720	28,062	501	-4	-2	0	2,20870	40,823	3	-5	-2	-3
		3,15020	28,307	15	-2	-1	-3	2,20690	40,857	11	-2	-4	-1
		3,11590	28,626	14	-5	-1	-1	2,19730	41,044	60	-6	-1	-3
		3,02090	29,546	4	-3	-2	-2	2,19220	41,144	1	-7	-1	-2
		2,92530	30,535	20	-5	0	-2	2,17740	41,436	13	-3	-2	-4
Primary Reference Leib W, Mueller-Buschbaum Hk, "Zur Verbindungsbildung MO: M2 O3", Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie 538 (1986) 71-77.		2,91870	30,605	1	-3	-1	-3	2,16840	41,616	128	-8	0	0
		2,86420	31,202	3	0	-2	-3	2,14580	42,075	6	-7	-2	-1
		2,82840	31,608	25	-2	-3	-1	2,14080	42,178	2	-5	0	-4
		2,82590	31,636	4	-1	-2	-3	2,13140	42,373	6	-5	-3	-2
		2,79150	32,037	8	-5	-1	-2	2,12870	42,429	5	-1	-4	-2
		2,74360	32,611	1	-4	-2	-2	2,12270	42,565	4	-3	-4	-1
		2,74030	32,652	3	-3	-3	0	2,08660	43,328	2	-5	-1	-4
		2,72040	32,897	256	0	0	-4	2,07910	43,493	13	-6	-3	-1
		2,71970	32,906	78	-2	-2	-3	2,06640	43,774	238	-4	-2	-4
		2,70130	33,137	586	0	-3	-2	2,05890	43,941	2	-2	-1	-5
Radiation: Wavelength: 1,54060 SS/FOM:		2,68760	33,311	36	-1	0	-4	2,05520	44,025	91	-4	-4	0
		2,67690	33,448	43	-6	-1	-1	2,03480	44,489	5	-6	-2	-3
		2,66910	33,548	4	-1	-3	-2	2,03070	44,584	6	-7	-2	-2
		2,65730	33,702	4	-3	-3	-1	2,01100	45,045	3	-3	-4	-2
		2,56660	34,930	8	-3	-2	-3	1,99330	45,467	3	-2	-3	-4
		2,55310	35,121	3	-6	0	-2	1,96900	46,060	60	-8	-1	-2
		2,50090	35,879	6	-2	-1	-4	1,96660	46,120	33	-8	-2	0
		2,47880	36,209	2	-5	-2	-2	1,96270	46,216	1	0	-4	-3
		2,46270	36,455	2	-6	-1	-2	1,95030	46,528	3	-1	-4	-3
		2,46160	36,471	3	-3	0	-4	1,94590	46,639	4	-5	-2	-4
Filter: Not specified d-spacing:													

d	2θ	l	h	k	i	d	2θ	l	h	k	i	d	2θ	l	h	k	i	d	2θ	l	h	k	i
1,94590	46,639	4	-5	-2	-4	1,63560	56,193	83	-4	-5	-2	1,44590	64,383	2	-7	-1	-6	1,30770	72,179	1	-7	-5	-4
1,93860	46,825	6	-7	-3	0	1,63050	56,385	29	-2	-5	-3	1,44560	64,398	11	-12	0	0	1,30590	72,294	3	0	-2	-8
1,93060	47,031	5	-3	-3	-4	1,62940	56,426	2	-6	-2	-5	1,44500	64,428	1	-10	-1	-4	1,30260	72,507	13	-10	-2	-5
1,92340	47,217	19	-2	-2	-5	1,62570	56,566	1	-5	-5	-1	1,44070	64,643	7	-11	-2	-2	1,30090	72,616	2	0	-5	-6
1,91430	47,456	4	-2	-4	-3	1,62390	56,634	40	-6	-4	-3	1,43370	64,997	1	-9	-4	-2	1,29980	72,688	1	-10	-4	-3
1,90850	47,609	2	-7	-3	-1	1,62260	56,684	1	-3	-2	-6	1,42920	65,227	3	-11	-1	-3	1,29740	72,844	5	-11	-4	-1
1,88760	48,169	10	-9	-1	0	1,62180	56,714	5	-7	-4	-2	1,42910	65,233	2	-3	-2	-7	1,29600	72,935	4	-13	0	-2
1,85990	48,933	6	-9	-1	-1	1,61070	57,141	1	-7	-1	-5	1,41710	65,855	2	0	-5	-5	1,28180	73,876	4	-6	-6	-3
1,85860	48,970	1	-3	-4	-3	1,60820	57,238	27	-10	-2	-1	1,41240	66,102	2	-1	-5	-5	1,28070	73,950	2	-7	-6	-2
1,84030	49,489	2	0	-5	-1	1,60730	57,273	2	-5	0	-6	1,41090	66,181	8	-2	-6	-3	1,27970	74,018	1	-2	-4	-7
1,83200	49,728	6	-7	0	-4	1,59910	57,594	5	-9	-2	-3	1,39860	66,839	13	-2	-5	-5	1,27650	74,234	14	-12	0	-4
1,83000	49,786	4	-1	-5	-1	1,59370	57,808	29	-8	-2	-4	1,39810	66,866	3	-10	-3	-3	1,27460	74,364	23	-12	-3	-2
1,82910	49,813	8	-6	-3	-3	1,58960	58,011	11	-8	-4	0	1,39650	66,953	4	-7	-2	-6	1,27380	74,418	6	-3	-2	-8
1,80870	50,414	2	-5	-1	-5	1,58400	58,195	6	-5	-1	-6	1,39440	67,067	20	-6	-4	-5	1,27090	74,617	4	-9	-2	-6
1,80020	50,668	39	-2	-5	-1	1,57870	58,410	3	-7	-3	-4	1,38810	67,412	2	-3	-6	-3	1,27060	74,638	9	-11	-4	-2
1,79770	50,744	5	-7	-1	-4	1,57270	58,654	2	-9	0	-4	1,38170	67,766	22	-12	-1	-2						
1,79130	50,938	44	-6	-4	-1	1,56690	58,893	110	0	-3	-6	1,38090	67,811	10	-12	-2	0						
1,78810	51,036	1	-4	-4	-3	1,56560	58,946	3	-2	-4	-5	1,37920	67,906	3	-7	-5	-3						
1,78030	51,276	12	0	-1	-6	1,56060	59,154	18	-1	-3	-6	1,37640	68,063	3	-3	-5	-5						
1,77520	51,434	3	-2	0	-6	1,55900	59,346	45	0	-6	0	1,37600	68,085	17	-8	-1	-6						
1,77140	51,552	4	0	-4	-4	1,55500	59,388	5	-11	-1	0	1,37310	68,249	3	-2	-3	-7						
1,76610	51,718	6	0	-5	-2	1,55250	59,494	1	-6	-5	-1	1,37180	68,323	9	-8	-4	-4						
1,76370	51,794	5	-5	-3	-4	1,55090	59,561	6	-9	-1	-4	1,36930	68,465	10	-8	-5	-2						
1,75360	52,114	5	-3	-5	-1	1,54340	59,880	17	-10	-1	-3	1,36020	68,987	27	0	0	-8						
1,74690	52,329	5	-2	-3	-5	1,53860	60,086	5	-7	-4	-3	1,35940	69,033	9	-6	-6	-1						
1,73470	52,726	1	-10	0	0	1,53640	60,181	1	-6	0	-6	1,35800	69,115	2	-4	-6	-3						
1,70970	53,558	1	-7	-3	-3	1,51790	60,992	2	-6	-3	-5	1,35610	69,225	3	-1	0	-8						
1,70940	53,568	13	-6	-1	-5	1,51660	61,050	13	-2	-6	-1	1,35470	69,307	4	-6	-1	-7						
1,70830	53,605	3	-5	-4	-3	1,51240	61,237	1	-3	-3	-6	1,35070	69,542	23	0	-6	-4						
1,70540	53,703	2	-7	-2	-4	1,50070	61,767	2	-10	-3	-1	1,35000	69,583	10	-11	-1	-4						
1,70430	53,741	1	-3	-3	-5	1,49330	62,107	1	-9	-3	-3	1,34660	69,784	4	-1	-6	-4						
1,70150	53,836	13	-3	-1	-6	1,49130	62,199	2	-7	-5	0	1,34240	70,034	6	-10	-1	-5						
1,69560	54,039	58	-8	0	-4	1,48760	62,371	2	-3	-5	-4	1,34110	70,112	2	-9	-5	0						
1,69370	54,105	4	-3	-4	-4	1,48380	62,549	29	-10	-2	-3	1,33100	70,724	2	-9	-5	-1						
1,69310	54,125	12	-9	-2	-2	1,47740	62,851	2	-7	-5	-1	1,33010	70,779	2	-2	-1	-8						
1,69100	54,198	119	-8	-3	-2	1,46460	63,464	2	-4	-6	0	1,32980	70,797	1	-1	-7	0						
1,68490	54,410	11	-10	-1	-1	1,46360	63,512	2	-7	0	-6	1,32440	71,129	6	-7	-3	-6						
1,65930	55,321	2	-2	-2	-6	1,45960	63,707	1	-10	-3	-2	1,32100	71,340	1	-13	-1	0						
1,64940	55,682	2	-4	-3	-5	1,45400	63,981	5	-2	-2	-7	1,30960	72,058	1	-11	-2	-4						
1,64700	55,770	100	-4	-1	-6	1,44830	64,263	2	-3	-6	-2	1,30860	72,122	7	-2	-7	-1						
1,63990	56,033	91	-4	-4	-4	1,44760	64,298	2	-7	-3	-5	1,30820	72,147	2	-7	-6	-1						
1,63560	56,193	83	-4	-5	-2	1,44590	64,383	2	-7	-1	-6	1,30770	72,179	1	-7	-5	-4						

REFERÊNCIAS

- [1] JENN, D. C. **Radar and Laser Cross Section Engineering**. Washington: American Institute of Aeronautics, 1995.
- [2] DIEGUES, T.G. et al. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Manganês Dopadas com Eu³⁺**. In: XVII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu.
- [3] RANIERO, L.; FORTUNATO, E. **As metas da nanotecnologia: Aplicações e Implicações**. 2005. Disponível em <http://dei-s1.dei.uminho.pt/nanotec/download/6._Nanotecnologias.pdf>. Acesso em 11 fev. 2014.
- [4] A MANIPULAÇÃO do invisível, A. **Novas tecnologias: Nanotecnologia**. Primavera de 2009. Disponível em <www.boell-latinoamericana.org/downloads/revistananotecnologia.pdf>. Acesso em 02 nov. 2013.
- [5] NANOTECONOLOGIAS. Disponível em <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=116&Itemid=2>. Acesso em 02 nov.2013
- [6] PASCAL, P. **Nouveau traité de Chimie Minerale**. Tome XVII, Premier Fascicule, Paris: Masson Et Cie. 1967.
- [7] SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5 ed. Porto Alegre: AMGH, 2012.
- [8] CRINSERV Informática. Disponível em <www.crinserinfo.com/blog>. Acesso em 01 jun. 2014.
- [9] SHEPHERD, P.; MALLICK, K. K.; GREEN, R. J.; Magnetic and Structural Properties of M-Type Barium Hexaferrite Prepared by Co-Precipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 311, p. 683-692, 2007.
- [10] CORTOPASSI, W. A. et al. Uso de nanopartículas de ferrita de cobalto para a remoção de óleo na superfície da água com turbilhonamento. **Revista Militar de ciência e Tecnologia**. v. 28, 1º trimestre de 2011. Disponível em <http://rmct.ime.eb.br/vol_XXVIII_1tri_2011.html>. Acesso em 10 nov. 2013.
- [11] ZANELLA, G. P.; CUNHA, S. A.; MIGLIANO, A. C. C. Desenvolvimento de ferrita de cobalto bário para aplicação em radome.
- [12] CENTRO de Gestão e Estudos Estratégicos. **Materiais Avançados: 2010-2022**. Brasília, 2010. Disponível em <http://www.cgee.org.br/publicacoes/materiais_avancados.php>. Acesso em 10 nov. 2013.
- [13] MARCONDES, C. G. N; BORBA, A. P. B. de; MEDEIROS, M. H. F. Nanotubos de Carbono (NTC) na tecnologia do concreto: uma revolução possível. **Concreto e Construções**. Ano. 29, n. 62, p. 64-69, abr./mai./jun. 2011. Disponível em

<http://www.ibracon.org.br/publicacoes/revistas_ibracon/rev_construcao/pdf/revista_concreto_62.pdf>. Acesso em 10 nov. 2013.

[14] BERTIN, E. P. **Principles and practice of X-ray spectrometric analysis**. London: Plenum Press, 1975. 1079 p.

[15] ZENER, C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. **Physical Review**, v. 82, n. 3, p. 403–405, maio 1951.

[16] CABRAL, A. J. O. et al. Preparação de Óxido de Ferro Micrométrico para Aplicação em Cerâmicas Magnéticas por Moagem de Alta Energia. Anais 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba, PR. 2004.

[17] OBRADORS, X.; COLLOMB, A.; PERNET, M.; SAMARA, D.; JOUBERT, J. C. X-ray analysis of the structural and dynamical properties of BaFe₁₂O₁₉ hexagonal ferrite at room temperature. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 56, p. 171-181, 1985

[18] Primic, D.; Makovec, D.; Lisjak, D.; Drogenik, M. Hydrothermal synthesis of ultrafine barium hexaferrite nanoparticles and the preparation of their stable suspensions. **Nanotechnology**. v. 20, Abr. 2009.

[19] CULLITY, B.D. **Introduction to magnetic materials**. Addison-Wesley, 1972.

[20] COSTA, A. C. F. M.; DINIZ, A. P.; SILVA, V. J.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; GAMA, A. M.; REZENDE, M. C.; GAMA, L. Influence of Calcination Temperature on the Morphology and Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite Applied as an Electromagnetic Energy Absorber. **Journal of Alloys and Compounds**, 2008.

[21] H. R. MADAAH HOSSEINI, N. Naghibolashraphy. The effects of misch-metal oxide addition on magnetic properties and crystal structure of Sr_{1-x}MM_xFe₁₂O₁₉ ferrite. **J Alloys Compounds**, 2008

[22] MACHADO, C. F. C. **Ferritas de Bário: Síntese, Caracterização Física e Aplicação**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2008. Disponível em <http://www.pfi.uem.br/site/disserta/disserta_pdf/carla_fabiana_cerqueira_machado_2008.pdf>.

Acesso em 11 fev. 2014.

[23] PEREIRA F. M. M.; JUNIOR, C. A. R.; SANTOS M. R. P.; SOHN, R. S. T. M.; FREIRE, F. N. A.; Sasaki, J. M.; PAIVA J. A. C. de; SOMBRA, A. S. B. Structural and dielectric spectroscopy studies of the M-type barium strontium hexaferrite alloys (Ba_xSr_{1-x}Fe₁₂O₁₉). **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. v. 19, issue 7, p. 627-638. July 2008.

[24] WATSON, M. L.; BEARD, R.A.; KIENTZ, S.M.; FEEBECK, T.W. Investigation of Thermal Demagnetization Effects in Data Recorded on Advanced Barium Ferrite Recording Media. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 44, p. 3568-3571. nov. 2008.

[25] SANCHES, E. G. J. **Síntese de hexaferrita de bário por inter-dispersão ultrassônica de precipitados químicos**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2009.

- [26] ERVENS, W.; WILMESMEIER, H. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5th ed. v. A16. 1990.
- [27] GREGORI, M. L., Dsc. Tese - University of Sheffield, England, "Synthesis and characterisation of barium hexaferrite to be used as microwave absorber" (1997)
- [28] GARCIA, L. M. P. Síntese citrato-hidrotermal e caracterização eletro-química de LSCF para aplicação como cátodo em célula a combustível de temperatura intermediária, 2012.
- [29] OUNNUNKAD, S. Improving magnetic properties of barium hexaferrite by La or Pr substitution. *Solid State Commn.*, v. 138, p. 472-475. 2006;
- [30] MOCUTA, H. et al. Structural and magnetic properties of hydrothermally synthesised Sr-Nd hexagonal ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 364. p. 48-52. 2004.
- [31] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5^a ed., Wiley-Interscience, New York (1982)
- [32] N. Moumen and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 1867-1873
- [33] D. F. Shriver, P. W. Atkins and C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, second edition, Oxford University Press (1994).
- [34] O. A. Ohlweiler, *Química Analítica Quantitativa Vol 2*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2^a ed. Rio de Janeiro (1976).
- [35] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5^a ed., Wiley-Interscience, New York (1982)
- [36] J. Inczedy, *Analytical Applications of Complex Equilibria*, Ellis Horwood Limited - John Wiley & Sons, London (1976).
- [37] WILLIAM D. CALLISTER, JR. **Materials Science and Engineering**
- [38] GUIMARÃES, A.P. Propriedades magnéticas de sistemas granulares. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, p. 382-386, 2000.
- [39] MCCURRIE, R. A. **Ferromagnetic Materials – Structure and Properties**. London: Academic Press, 1994.
- [40] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2 ed. London: Oxford University Press, 1995.
- [41] EARNSHAW, A. **Introduction to magnetochemistry**. Academic Press Inc., 1968.
- [42] FUENTES, H. P. **Sustitución de Fe³⁺ por iones de aluminio en hexaferrita de bário BaFe₁₂O₁₉**. Instituto Politecnico Nacional, Querétano. 2008.
- [43] RIBEIRO, G. A. P. As propriedades magnéticas da matéria: Um primeiro contato. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2000.
- [44] GHENO, S. M.; CORRÊA R. R.; FILHO P. I. P. Domínios magnéticos em hexaferrita de bário magnetizada progressivamente. **Cerâmica**. v.51, n.318. São Paulo. Abr./Jun. 2005.

- [45] MATOS, Maria Auxiliadora Costa. Gravimetria. Universidade Federal de Juiz de Fora. Disponível em: < <http://www.ufjf.br/nupis/files/2011/04/aula-9-Gravimetria-2011.1-NUPIS.pdf>>. Acesso em 05 setembro 2013.
- [46] Neel L., C.R. Acad. Sci., v. 228, n. 664, 1949, Ann. geophys. 5. 99, 1949.
- [47] DORMANN, J. Le phenomene de superparamagnetisme. **Revue de Physique Appliquee**, v. 16, n. 6, p. 275-301, 1981.
- [48] PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J.; JONES, S. K.; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. 167-181, 2003.
- [49] MORALES, M. P.; ANDRES-VERGES, M.; VEINTEMILLAS-VENDAGUER, S.; MONTERO, M. I.; SERNA, C. J. Structural effects on the magnetic properties of γ -Fe₂O₃. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.203, p. 146-152, 1999.
- [50] SATO, T.; IJIMA, T.; SEKIN, M.; INAGAKI, N. Magnetic properties of ultrafine ferrite particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 65, p. 252- 256, 1987.
- [51] AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. **Cartilha sobre Nanotecnologia**. 2010. Disponível em <<http://www.abdi.com.br/Estudo/Cartilha%20nanotecnologia.pdf>>. Acesso em 02 nov. 2013.
- [52] U. Topal, et al., **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 284, p. 416-422, 2004.
- [53] SCHWERMANN, U. CORNELL, R.M. **Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and characterization**. 2nd ed. Weinhein: Wiley-VCH. 2000.
- [54] SASSI, L. Síntese de Materiais Nanoestruturados. Disponível em <[http://pt.wikipedia.org/wiki/Usu%C3%A1rio\(a\):Lucas_Sassi/S%C3%ADntese_de_Materiais_Nanoestruturados](http://pt.wikipedia.org/wiki/Usu%C3%A1rio(a):Lucas_Sassi/S%C3%ADntese_de_Materiais_Nanoestruturados)>. Acesso em 10 jan. 2014.
- [55] ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de Sol-Gel na construção de biossensores. **Quim. Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
- [56] DISLICH, H. Sol-gel: Science, processes and products. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 80 ed., p. 115-121, 1986.
- [57] PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. United States Patent Office. 1967.
- [58] MOUMEN, N.; PILENI, M.P. New syntheses of cobalt ferrite particles in the range 2–5 nm: comparison of the magnetic properties of the nanosized particles in dispersed fluid or in powder form. **Chemistry of Materials** **8**, 1996, 1128p.
- [59] GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. 2nd ed. Pittsburgh: Springer, 2006.
- [60] YASUDA, M. T., HASEGAWA, H. L., PAULIN, P. I., MORELLI, M. R. Efeito da variação estequiométrica na formação de ferritas BaM produzidas pelo método SHS e pelo método cerâmico tradicional. **Cerâmica**. v. 53 (328),p. 404 – 410, 2010
- [61] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Inorganic Chemistry**. New York: Oxford, 2006.

[62] VOGEL, A. R.; MENDHAM,; DENNEY, R. C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M. **Análise Química Quantitativa**, 6ª ed., São Paulo: LTC, 2002, 462p.

[63] ANDRADE, D. A. **Síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto em solução de laponita**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Brasília. 2013.

[64] ALGUMAS técnicas de caracterização de materiais. Cap. 5. p. 92-114. Disponível em <http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap5.pdf>>. Acesso em 18 mai. 2014