



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

# **Produção de ferrites de bário a partir de resíduos de óxidos da indústria de trefilaria**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente

**Autor**

**Cláudia da Silva Coelho**

**Orientadora**

**Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira**

**Júri**

**Presidente** Professor Doutor **Adélio Manuel Rodrigues Gaspar**  
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

**Vogal** Professora Doutora **Cândida Maria dos Santos  
Pereira Malça**  
Professora Adjunta do Instituto Politécnico de Coimbra

**Orientadora** Professora Doutora **Maria Teresa Freire Vieira**  
Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

**Coimbra, setembro, 2015**

“O único impossível é o que julgarmos que não  
somos capazes de construir.”

José Luís Peixoto

Aos meus pais e irmão, aos meus avós e ao Pedro.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho constitui a derradeira etapa de um percurso académico e apenas foi possível com a colaboração de diversas pessoas, às quais um simples agradecimento nunca será suficiente. Assim, o meu muito obrigada,

...à **Professora Doutora Teresa Vieira**, por toda a orientação, motivação e exigência tão essenciais à realização desta dissertação. Mais ainda, por me ter dado a conhecer uma realidade diferente de uma engenharia que até então desconhecia;

...ao **Professor Doutor José António Paixão** por disponibilizar equipamento necessário para a realização dos ensaios de magnetização;

...à **Rita Farinha e Rita Joana** por toda a ajuda prestada, pelo companheirismo e por todas as palavras de incentivo em dias de maiores dificuldades. Foram excelentes colegas de trabalho, excelentes amigas;

... a todos os **colegas do laboratório**, pelo bom dia todas as manhãs e pelo apoio na resolução de pequenos problemas;

...aos meus **amigos**, em particular à Ana e ao Miguel, por tantas horas me aturarem, por me ampararem em momentos menos bons, por todas as palavras de conforto, por todas as gargalhadas e bons momentos e acima de tudo pela amizade;

...à **minha mãe, ao meu pai e irmão**, por acreditarem sempre em mim e me incentivarem a nunca desistir, e por me disponibilizarem os meios necessários para atingir este tão ambicionado fim;

...ao **Pedro**, pela incansável ajuda, por todo o carinho, todos os mimos e palavras de incentivo, que tanto me confortaram e me fizeram acreditar que seria capaz de levar este trabalho a bom porto.

## RESUMO

A indústria de trefilaria é responsável por gerar grandes quantidades de resíduos, sobretudo óxidos de ferro. Estes, tal como qualquer outro resíduo, são passíveis de ser valorizados através da sua transformação em matérias-primas alternativas para novas aplicações. Assim, o presente trabalho teve por objetivo a valorização de resíduos de óxidos de ferro através da produção de ferrites de bário.

A ferrite de bário é um material cerâmico de estrutura cristalina hexagonal que resulta da mistura de óxidos. Este cerâmico, devido às suas propriedades magnéticas, assume um papel bastante significativo na família dos materiais magnéticos graças ao seu baixo custo de produção e à abundância de matéria-prima necessária para o seu processamento.

Este trabalho iniciou-se pela caracterização dos resíduos, cujos resultados vieram comprovar serem de óxidos de ferro. A mistura/moagem dos óxidos de ferro com o óxido de bário para dois tempos de moagem distintos foi igualmente avaliada, através da difração de raios X e de espectrometria de difração laser. Após a prensagem e sinterização dos materiais a 950°C durante 2 e 5 horas, foram identificadas as fases cristalinas da ferrite de bário ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ). As ferrites de bário foram caracterizadas no que concerne à sua morfologia e composição química, estrutura cristalina, densidade aparente e propriedades magnéticas.

**Palavras-chave:** Valorização de resíduos, trefilaria, óxidos de ferro, ferrite de bário, propriedades magnéticas.

## ABSTRACT

The wire drawing industry is responsible for creating a large amount of wastes, mainly iron oxides. This, as any other waste, can be valued through its transformation into alternative raw materials to be used in new applications. Thus, the main objective of this work is the iron oxides recovery through the production of barium ferrite.

Barium ferrite is a ceramic material with a hexagonal crystalline structure which results from oxides mixture. Due to their magnetic properties, this ceramic plays a very significant role in the family of magnetic materials thanks to its low production cost and the abundance of raw material needed to its processing.

This study started with wastes characterization whose results demonstrated to be of iron oxides. The mixing/milling of iron oxides with the barium oxide, to two different milling times, was also assessed by X-Ray diffraction and laser diffraction spectrometry. After pressing and sintering materials at 950°C for 2 or 5 hours, crystalline phases of barium ferrite ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) were identified. The barium ferrites were characterized regarding its morphology and chemical composition, crystal structure, apparent density and magnetic properties.

**Keywords** Waste recovery, wire drawing, iron oxides, barium ferrite, magnetic properties.

## ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS .....	v
ÍNDICE DE TABELAS .....	vi
SIMBOLOGIA E SIGLAS.....	vii
Simbologia.....	vii
Siglas .....	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Resíduos industriais .....	3
2.2. Indústria metalomecânica .....	6
2.3. Materiais magnéticos .....	8
2.3.1. Ferrites duras .....	10
Processamento do material .....	14
3. MATERIAL E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	16
3.1. Materiais .....	16
3.2. Metodologia .....	17
3.2.1. Técnicas de Processamento .....	17
3.3. Técnicas de Caracterização.....	23
3.3.1. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) .....	24
3.3.2. Espectrometria de difração laser.....	24
3.3.3. Difração de raios X (XRD).....	24
3.3.4. Princípio de Arquimedes .....	26
3.3.5. Magnetómetro VSM .....	26
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	27
4.1. Caracterização dos resíduos de óxidos de ferro.....	27
4.1.1. Tamanho e distribuição granulométrica .....	27
4.1.2. Fator de forma/morfologia e composição química.....	28
4.1.3. Estrutura .....	29
4.2. Caracterização da mistura de óxidos .....	30
4.3. Caracterização da mistura de óxidos após sinterização – Ferrites de bário.....	32
4.3.1. Morfologia e composição química .....	33
4.3.2. Estrutura .....	34
4.3.3. Densidade .....	36
4.3.4. Propriedades magnéticas .....	36
5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....	38
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	40
ANEXO A .....	44

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Fluxograma dos processos produtivos associados às atividades metalomecânicas [Adaptado de Plano sectorial de melhoria da eficiência energética em PME - Sector metalúrgico e metalomecânico, 2012].....	7
Figura 2.2 - Diagrama de caracterização das entradas e saídas (resíduos) do processo de trefilagem (Almeida P., <i>et al.</i> , 2011).....	8
Figura 2.3 – Curvas de histerese para materiais magnéticos macios e duros (Leite, 2011)..	9
Figura 2.4 - Aplicações práticas das ferrites de bário [Adaptado de (Huai-Wu, <i>et al.</i> , 2013)]. .....	13
Figura 3.1 - Fluxograma da metodologia adotada no processamento e caracterização da ferrite de bário. ....	17
Figura 3.2 - Principais parâmetros a considerar no processo de moagem/síntese mecânica [Adaptado de (Campbell, <i>et al.</i> , 1996 )]......	18
Figura 3.3 - Moinho de bolas planetário. ....	20
Figura 3.4 - Prensa hidráulica e matriz da prensagem.....	21
Figura 3.5 - Forno elétrico.....	23
Figura 4.1 - Distribuição granulométrica das partículas dos resíduos de óxidos de ferro...	27
Figura 4.2 - Micrografias SEM do pó com diferentes ampliações, com indicação dos locais onde foram efetuadas análises EDS. ....	28
Figura 4.3 – Composição química do pó obtida por EDS. ....	29
Figura 4.4 - Difratoograma de raios X dos resíduos de óxidos de ferro. ....	30
Figura 4.5 - Distribuição granulométrica dos pós: a) BaM_M2; b) BaM_M5. ....	31
Figura 4.6 – Difratoograma de raios X da mistura de óxidos, após 2 e 5 horas de moagem, e do óxido de bário.....	32
Figura 4.7 – Micrografia SEM das ferrites de bário: a) após 2 horas de moagem e 2 horas de sinterização; b) após 5 horas de moagem e 2 horas de sinterização.....	33
Figura 4.8 – Micrografia SEM da ferrite de bário após 5 horas de moagem e 2 horas de sinterização, com indicação das zonas onde foram efetuadas análises EDS.....	34
Figura 4.9 - Difratoograma de raios X da ferrite de bário após 5 horas de moagem e 5 horas de sinterização. ....	35
Figura 4.10 - Difratoograma de raios X da ferrite de bário após 2 e 5 horas de moagem e tempos de sinterização de 2 e 5 horas. ....	35
Figura 4.11 – Curvas de histerese das ferrites de bário à temperatura ambiente. ....	37

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Resíduos industriais, gerados pelo setor da metalúrgica de base e outros produtos metálicos [Adaptado de Estatísticas do Ambiente 2013, INE, 2014]. .....	4
Tabela 2.2 - Gestão de resíduos da indústria metalúrgica de base e de produtos metálicos em 2013 [Estatísticas do Ambiente 2013, INE, 2014]. .....	5
Tabela 2.3 – Principais propriedades das classes de magnetos permanentes (Ferreira, 2011). .....	10
Tabela 2.4 - Tipos de ferrites hexagonais e respetiva fórmula química (Pullar, 2012). .....	11
Tabela 3.1 – Composição química do aço. ....	16
Tabela 3.2 - Condições adotadas no processo de moagem dos óxidos. ....	21
Tabela 3.3 – Propriedades e técnicas de caracterização. ....	23
Tabela 4.1 – Densidades aparentes das ferrites de bário. ....	36



## SIMBOLOGIA E SIGLAS

### Simbologia

$(BH)_{\max}$  – produto energético máximo [ $\text{kJ/m}^3$ ]

$B_r$  – indução magnética [T]

$H_c$  – campo magnético coercivo [A/m]

$M_s$  – magnetização de saturação [emu/g]

$T_c$  – Temperatura de Curie [ $^{\circ}\text{C}$  ou K]

### Siglas

BaM – ferrite de bário

BSE – Eletrões retrofundidos (*Backscattered Electrons*)

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

EDS – Espectrometria de Energia Dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy*)

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

ICDD – International Centre for Diffraction Data

PVC – Policloreto de vinilo

SE – Eletrões secundários (*Secondary Electrons*)

SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento (*Scanning Electron Microscopy*)

VSM – Magnetómetro de Amostra Vibrante (*Vibration Sample Magnetometer*)

XRD – Difração de Raio X (*X Ray Diffraction*)

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o crescente desenvolvimento tecnológico, despoletou um consumo excessivo e descontrolado de matérias-primas e, conseqüentemente, um aumento exponencial da produção de resíduos.

O efeito das atividades humanas sobre o meio ambiente tem despertado uma preocupação por parte da sociedade, sendo notória as ações que têm sido implementadas, no sentido de promover o conceito de desenvolvimento sustentável. No entanto, e apesar de todos os alertas e das conseqüências que advém da excessiva produção de resíduos, a população mundial parece ainda pouco motivada em promover um futuro sustentável.

A produção de resíduos resulta dos padrões de consumo da sociedade e do processo produtivo das empresas. A indústria metalúrgica/metalomecânica contribui significativamente para a produção de resíduos metálicos devendo, portanto, merecer particular destaque no que toca à gestão de resíduos. Assim, o futuro passa por encontrar as melhores soluções para a sua possível valorização, nomeadamente, transformando-os em matéria-prima secundária para aplicações análogas aos produtos de onde provém ou para novas aplicações.

As ferrites de bário são materiais cerâmicos magnéticos que resultam da mistura de óxidos de ferro com óxido de bário ou carbonato de bário, na forma de pós. Estes materiais têm sido alvo de vários estudos desde a década de 50, devido ao seu grande potencial tecnológico, uma vez que apresentam excelentes propriedades como elevada coercividade, alta temperatura de Curie, resistência à corrosão e excelente estabilidade química. Além disso, apresentam a vantagem de serem materiais de baixo custo de processamento, abundantes e de relativa facilidade de fabricação.

Dentro das diferentes classes de materiais magnéticos, a ferrite de bário tem atraído um grande interesse devido ao seu potencial de aplicações, uma vez que são componentes de uma grande variedade de dispositivos eletrônicos usados em meios de gravação magnética, comunicação, geração e distribuição de energia elétrica, indústria de mobilidade e equipamentos médicos.

As propriedades magnéticas e elétricas das ferrites de bário estão relacionadas com a sua microestrutura e composição química. Em consequência, essas propriedades dependem também dos métodos de processamento adotados para a sua fabricação.

Embora existam várias técnicas de processamento das ferrites de bário, a usada nos cerâmicos convencionais pela mistura de óxidos é a técnica principal, devido ao seu baixo custo operacional e ampla aplicabilidade industrial.

O objetivo do presente trabalho é estudar a viabilidade do aproveitamento de resíduos de óxidos de ferro resultantes do processo de trefilagem, para a produção de ferrites de bário. Para tal foi necessário estudar as características químicas e microestruturais da matéria-prima. O processamento consistiu na mistura/moagem dos óxidos (um resíduo e outro natural), compactação e sinterização. Os produtos resultantes foram testados no que concerne às suas características magnéticas.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Resíduos industriais**

As questões ambientais têm merecido particular atenção devido ao aumento da produção de resíduos resultantes de um consumo excessivo e de uma economia em constante desenvolvimento.

Ao longo das últimas décadas, a intensificação das atividades económicas e as suas consequências têm contribuído para que, o esgotamento dos recursos naturais e da capacidade natural para absorção e processamento dos resíduos e efluentes, sejam tema de destaque, quer a nível político, quer da sociedade em geral (Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020, 2011).

Em Portugal, no período entre 2009-2013, foram produzidos cerca de 57 milhões de toneladas de resíduos setoriais. No ano de 2013, a Indústria Transformadora surge como principal fonte de produção de resíduos perigosos, totalizando 41,2% do total de resíduos gerados (Estatísticas do Ambiente 2013, 2014).

A Diretiva nº 2006/12/CE define resíduo industrial como o resíduo gerado em processos produtivos industriais, bem como o que resulte das atividades de produção e distribuição de eletricidade, gás e água.

Os resíduos industriais têm diversas origens, desde refugos de materiais, óleos, fumos, excedentes, entre outros e podem ser classificados quanto às suas características físico-químicas, agrupando-se em três categorias: resíduos perigosos, não perigosos e inertes. Em Portugal, os resíduos inertes resultam principalmente da indústria extrativa e de construção e demolição. Os resíduos industriais perigosos estão associados essencialmente à indústria extrativa e transformadora, em particular a indústria química. Em relação aos resíduos industriais não perigosos, estes são produzidos por todos os setores, mas principalmente pela indústria de transformação sendo exemplos destes, resíduos de papel e cartão, plástico, vidro, metais, entre outros (Manual de Gestão de Resíduos Industriais, 2011).

Os resíduos industriais que resultam de processos produtivos são uma fonte de poluição, devendo portanto, ser objeto de uma preocupação quer para as empresas, quer para a sociedade. As consequências inerentes a este tipo de “material” causam graves desequilíbrios nos ecossistemas e na saúde humana, existindo também um custo económico associado à sua produção.

No seguimento desta problemática, a gestão e a reciclagem de resíduos torna-se fundamental, na medida em que os resíduos podem constituir uma origem alternativa de matéria-prima e em simultâneo contribuir para a redução das necessidades energéticas (Estatísticas do Ambiente 2013, 2014). Deste modo, aquilo que muitas vezes possa ser considerado um desperdício, quando analisado em pormenor, pode até revelar melhores propriedades do que o material que lhe deu origem.

Os resíduos industriais, depois de classificados e quantificados, são agrupados por atividades económicas. No presente trabalho, os resíduos sólidos da indústria metalúrgica/metalomecânica são alvo de particular destaque. A Tabela 2.1 apresenta os resíduos produzidos por este setor, entre 2009-2013, em Portugal. A sua análise, permite facilmente concluir que, ao longo dos anos a produção de resíduos tem aumentado.

**Tabela 2.1** - Resíduos industriais, gerados pelo setor da metalúrgica de base e outros produtos metálicos [Adaptado de Estatísticas do Ambiente 2013, INE, 2014].

	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>
<b>Resíduos gerados (ton)</b>	364 298	413 956	470 509	447 460	511 963

A gestão de resíduos está regulamentada em cada país da Comunidade Europeia com legislação própria. Em Portugal, as orientações estratégicas para a gestão de resíduos foram consagradas em vários planos específicos de gestão de resíduos, sobretudo nos finais da década de 90. Neste contexto, o Plano Nacional de Gestão de Resíduos apresenta uma nova visão no sentido de “*promover uma política de resíduos integrada no ciclo de vida dos produtos, centrada numa economia tendencialmente circular e que garanta uma maior eficiência na utilização dos recursos naturais*”. Os principais objetivos da economia circular incluem a minimização da utilização de matérias-primas virgens, redução da produção de resíduos, reprocessamento de forma a minimizar os desperdícios e valorização de qualquer

resíduo cuja produção não seja evitável (Diário da República n.º 52/2015), (Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020, 2011).

O conceito de “Gestão de Resíduos” inclui as atividades de recolha, transporte, armazenamento, triagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos, bem como as operações de descontaminação de solos, onde se inclui a supervisão das mesmas e o acompanhamento dos locais de eliminação após encerramento (Diretiva n.º 2006/12/CE), (Decreto-Lei n.º 178/2006), (Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020, 2011).

Na Tabela 2.2 são apresentados os vários cenários de fim de vida dos resíduos da indústria metalúrgica de base e de produtos metálicos, referentes ao ano de 2013. O presente trabalho irá abordar uma nova metodologia de valorização de resíduos, centrada no estudo das suas propriedades, de forma a possibilitar a sua transformação em matérias-primas.

**Tabela 2.2** - Gestão de resíduos da indústria metalúrgica de base e de produtos metálicos em 2013  
[Estatísticas do Ambiente 2013, INE, 2014].

<b>Agrupamentos de operações de gestão de resíduos</b>	<b>Resíduos gerados (ton)</b>
Valorização energética	67
Operações de valorização com exclusão da valorização energética	340 157
Outras formas de valorização	112 896
Eliminação por incineração	89
Aterro	26 392
Operações preparatórias de eliminação	22 521
Outras formas de eliminação	9 842
<b>Total</b>	<b>511 963</b>

Nos últimos anos é notória a crescente preocupação relativamente aos problemas de natureza ambiental, em particular no que toca à gestão de resíduos. A legislação é fundamental, enquanto forma de enquadrar normas, objetivos, planos e prazos, para a

concretização dessa mudança, funcionando como um instrumento para a punição de agentes em incumprimento. No entanto, ainda se verificam situações de más práticas na gestão de resíduos industriais resultantes do desconhecimento da legislação e de soluções mais eficientes, da desvalorização que é dada ao impacte ambiental, entre outras (Guia Técnico Setorial de Metalúrgica e Metalomecânica, 2000), (Manual de Gestão de Resíduos, 2011).

Um resíduo nem sempre é algo nocivo. Muitos resíduos podem ser transformados em subprodutos ou em matérias-primas para outras linhas de produção. As propriedades de um material em fim de vida, quando estudadas detalhadamente, podem revelar matérias-primas com grande utilidade e elevado valor económico (Kraemer, 2005), (Marques, Setembro 2009). Vários estudos comprovam que é possível valorizar resíduos industriais, resultando em metodologias relevantes e melhorias nas propriedades do material (Godinho, 2012), (Batista, 2013).

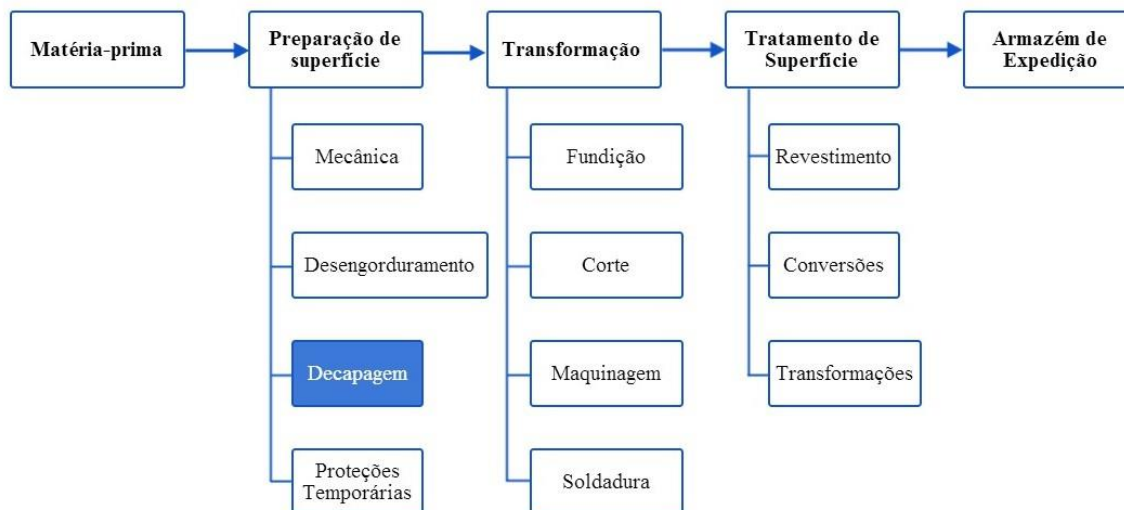
## **2.2. Indústria metalomecânica**

A indústria metalomecânica é um setor crucial para a economia. Esta indústria ocupa um lugar chave na cadeia de produção, gerando uma grande diversidade de produtos.

A metalomecânica baseia-se na produção de bens acabados, cujo destino final é o fabrico de outros produtos ou são colocados diretamente no mercado. Este setor encontra-se em expansão com uma crescente procura por parte das economias emergentes asiáticas, apresentando uma forte intensidade exportadora, ocupando assim uma parte muito significativa do comércio internacional (Setores no âmbito da Fiequimetal, 2011), (Almeida P., *et al.*, 2011).

A indústria metalomecânica engloba as metalúrgicas de base, os produtos metálicos e elétricos e os equipamentos de transporte. No ano de 2013, este setor representava cerca de um quarto do número de empresas em Portugal, o correspondente a cerca de 9300 empresas. O subsetor “Produtos metálicos e elétricos” destaca-se dos restantes representando um total de 90% das empresas (Análise Setorial da Indústria Metalomecânica, 2015). Este dedica-se fundamentalmente à transformação e fabricação de produtos recorrendo a operações metalomecânicas distintas. Os processos utilizados no fabrico destes materiais podem apresentar diferenças significativas, variando consoante o tipo de produto

fabricado. A Figura 2.1 esquematiza o processo produtivo da maioria das empresas metalomecânicas (Plano sectorial de melhoria da eficiência energética em PME, 2012).



**Figura 2.1-** Fluxograma dos processos produtivos associados às atividades metalomecânicas [Adaptado de Plano sectorial de melhoria da eficiência energética em PME - Sector metalúrgico e metalomecânico, 2012].

Dentro da transformação de matéria-prima na indústria metalomecânica, a conformação é um processo responsável por gerar grandes quantidades de resíduos. Estes embora possam ser classificados como não perigosos, assumem um papel bastante significativo, uma vez que são produzidos em grandes quantidades.

No presente trabalho, a matéria-prima em estudo provém de uma indústria de trefilaria a qual se dedica à transformação de aço laminado e arame zincado para o fabrico dos mais variados produtos.

A trefilagem é uma operação de maquinagem que consiste em forçar a passagem de um varão através de uma fieira, aplicando uma força de tração à saída. O produto final apresenta uma secção inferior à inicial e um comprimento superior, consequência da deformação plástica do material (Guia Técnico Setorial de Metalúrgica e Metalomecânica, 2000). Na Figura 2.2 são evidenciados os fluxos de entrada e de saída (resíduos) do processo de trefilagem.





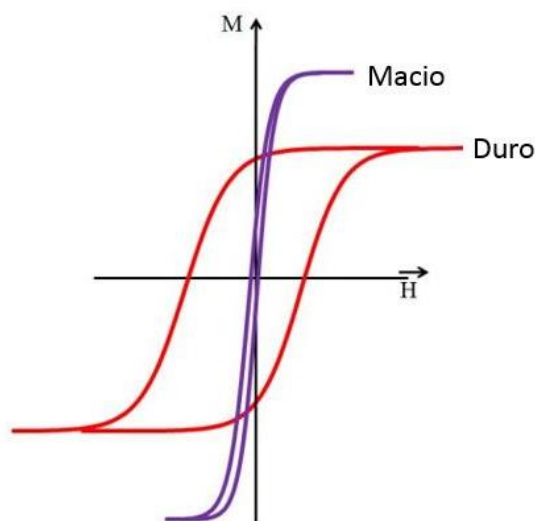
**Figura 2.2** - Diagrama de caracterização das entradas e saídas (resíduos) do processo de trefilagem (Almeida P., *et al.*, 2011).

Os resíduos de óxidos de ferro em estudo resultam do processo de decapagem mecânica, operação que antecede o processo de trefilagem. Este processo visa a remoção das camadas de óxidos de ferro existentes na superfície das peças metálicas, de forma a possibilitar uma melhor aderência, no caso de serem sujeitas a tratamentos posteriores.

### 2.3. Materiais magnéticos

Os materiais magnéticos podem ser classificados em duros e macios de acordo com a sua coercividade. Tradicionalmente, um material com um valor de coercividade inferior a 1000 A/m é considerado magneticamente macio. Os materiais magnéticos duros apresentam valores de coercividade superiores a 1000 A/m, o que significa que, quando submetidos a campos magnéticos fracos, o material não sofre alterações nas suas propriedades magnéticas (Jiles, 1998).

A curva de histerese (Figura 2.3) é uma representação gráfica que relaciona a magnetização  $M$ , com o campo magnético  $H$  aplicado. Esta curva apresenta uma forma que lhe é típica, no entanto, a sua área não é sempre a mesma. Assim, a área da curva de histerese representa a energia que é dissipada em cada ciclo de variação do campo aplicado. A perda de energia manifesta-se sob a forma de calor, provocando um aumento de temperatura. De um modo geral, materiais magnéticos macios exibem um ciclo de histerese fino e estreito, contrariamente aos materiais magnéticos duros que apresentam um ciclo amplo (Figura 2.3).



**Figura 2.3** – Curvas de histerese para materiais magnéticos macios e duros (Leite, 2011).

Os materiais magnéticos macios são utilizados em dispositivos nos quais as perdas de energia devem ser baixas. Por este motivo, a área relativa do ciclo de histerese deve ser pequena. Em geral, as características ideais de um material magnético macio são: alta magnetização de saturação, baixa coercividade, elevada permeabilidade inicial e baixas perdas energéticas por histerese. Estas propriedades permitem que o material atinja a magnetização de saturação com um campo magnético aplicado relativamente baixo, ou seja, é facilmente magnetizado e desmagnetizado (Sinnecker, 2000), (Callister, *et al.*, 2010). Os materiais magnéticos macios apresentam inúmeras aplicações, em virtude da sua capacidade de aumentar o fluxo produzido por uma corrente elétrica. Desta forma, o uso deste tipo de materiais está intimamente ligado a aplicações elétricas tais como a geração de energia elétrica, a transmissão e a recepção de sinais de rádio, micro ondas, entre outras (Jiles, 1998). Alguns dos materiais magnéticos macios mais relevantes são o ferro, ligas de ferro-silício, ferro-níquel, ferro-cobalto, metais amorfos e ferrites macias.

Os materiais magnéticos duros, também conhecidos como ímãs permanentes, apresentam uma elevada resistência à desmagnetização, contrariamente aos materiais magnéticos macios. De um modo geral, as propriedades mais importantes destes materiais são: elevada coercividade e magnetização de saturação, baixa permeabilidade magnética inicial e grandes perdas de energia por histerese (Callister, *et al.*, 2010). De acordo com a literatura, os materiais magnéticos duros são classificados em três grupos: alnicos, ferrites

duras e materiais magnéticos baseados em terras raras, identificando-se neste último os magnetos de samário-cobalto (SmCo) e neomídio-ferro-boro (NdFeB). Cada um destes materiais exibe um conjunto diferente de propriedades (Callister, *et al.*, 2010). A Tabela 2.3 apresenta as principais propriedades magnéticas e o custo aproximado das diferentes classes de magnetos permanentes com maior impacto comercial.

**Tabela 2.3** – Principais propriedades das classes de magnetos permanentes (Ferreira, 2011).

<b>Material</b>	<b>B<sub>r</sub></b> <b>T</b>	<b>H<sub>c</sub></b> <b>kA/m</b>	<b>(BH)<sub>max</sub></b> <b>kJ/m<sup>3</sup></b>	<b>T<sub>C</sub></b> <b>°C</b>	<b>Custo</b> <b>€/kg</b>	<b>Densidade</b> <b>kg/m<sup>3</sup></b>	<b>Energia potencial/ unidade de custo <sup>(1)</sup></b> <b>J/€</b>
<b>Ferrite</b>	0,4	223	32	450	4,86	4500	1,46
<b>SmCo</b>	1,07	1400	214	750	162	8500	0,16
<b>NdFeB</b>	1,35	1200	350	310	81	7700	0,56

$$(1) \frac{\text{Energia potencial}}{\text{Unidade de custo}} = \frac{1}{\text{Custo}} \frac{1}{\text{Densidade}} (\text{BH}_{\text{max}})$$

Dentro de cada classe, a diversidade de graduações das ligas e as suas propriedades variam de acordo com o fabricante. Assim, os valores apresentados apenas permitem uma comparação qualitativa dos materiais. Em termos comparativos, constata-se que os magnetos baseados em terras raras apresentam as melhores propriedades magnéticas. A nível de custos, as ferrites duras representam a solução mais económica.

A secção seguinte aborda de uma forma mais aprofundada as ferrites duras, dando particular destaque às ferrites de bário.

### **2.3.1. Ferrites duras**

Na década de 50, a produção em larga escala dos sistemas de telecomunicação, nomeadamente da televisão, foi o principal motivo para a expansão da indústria das ferrites (Jaswal, *et al.*, 2014).

O termo ferrite é utilizado para descrever genericamente uma classe de óxidos magnéticos, que tem como principal elemento o ferro. São materiais cerâmicos que resultam da mistura de hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com outros óxidos ou carbonetos na forma de pós, os quais

são posteriormente prensados e sinterizados a altas temperaturas. A magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é a ferrite mais antiga conhecida com propriedades magnéticas, tratando-se de um material magnético natural (Mitchell, 2004).

Dos materiais magnéticos duros comercializados, as ferrites constituem uma solução económica devido à abundância e baixo custo das matérias-primas envolvidas, bem como ao seu fácil processamento. No entanto, as suas propriedades magnéticas são muito instáveis com a temperatura. Além disso, as ferrites são caracterizadas por uma elevada resistividade elétrica, particularidade que as distingue dos outros materiais magnéticos duros que tendem a ser moderadamente condutivos (Ferreira, 2011).

De acordo com a sua estrutura cristalina, as ferrites são classificadas em três categorias: espinelas, granadas e hexagonais. As ferrites duras apresentam uma estrutura cristalina hexagonal e podem ser classificadas em seis tipos, dependendo da sua fórmula e estrutura química (Tabela 2.4) (Bahgat, *et al.*, 2014), (Chauhan, *et al.*, 2013).

**Tabela 2.4** - Tipos de ferrites hexagonais e respetiva fórmula química (Pullar, 2012).

<b>Designação</b>	<b>Fórmula química</b>
<b>M</b>	<b><math>\text{RFe}_{12}\text{O}_{19}</math></b>
<b>Z</b>	$\text{R}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$
<b>Y</b>	$\text{R}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$
<b>W</b>	$\text{RMe}_2\text{F}_{16}\text{O}_{27}$
<b>X</b>	$\text{R}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$
<b>U</b>	$\text{R}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$

**R = Ba, Sr, Pb**  
**Me = Co, Ni, Zn**

Dos vários tipos de ferrites hexagonais duras, a de interesse neste trabalho é a ferrite do tipo M com estrutura química  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ou  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Na literatura, esta ferrite é designada por nomes distintos, incluindo ferrite de bário, hexaferrite, hexaferrite de bário, ferroxdure, ferrite M e BaM (Pullar, 2012).

Devido à infinidade de usos e aplicações, a ferrite de bário tornou-se muito importante a nível comercial e tecnológico, sendo produzidas mais de 300 mil toneladas por ano, o que corresponde a 50% dos materiais magnéticos fabricados globalmente (Pullar, 2012).

#### **2.3.1.1. Ferrite de bário**

A ferrite de bário foi desenvolvida em 1952, pela Philips Company, na Holanda, sob a designação de Ferroxdure. Esta ferrite é um composto hexagonal e possui a mesma estrutura cristalina do mineral natural magnetoplumbite (Pullar, 2012), (Valenzuela, 2012). Estes materiais são compostos cerâmicos que resultam da junção de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) com óxido de bário (BaO) ou carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ), na proporção 6:1, respetivamente, gerando um composto estável de estequiometria  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (ou  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

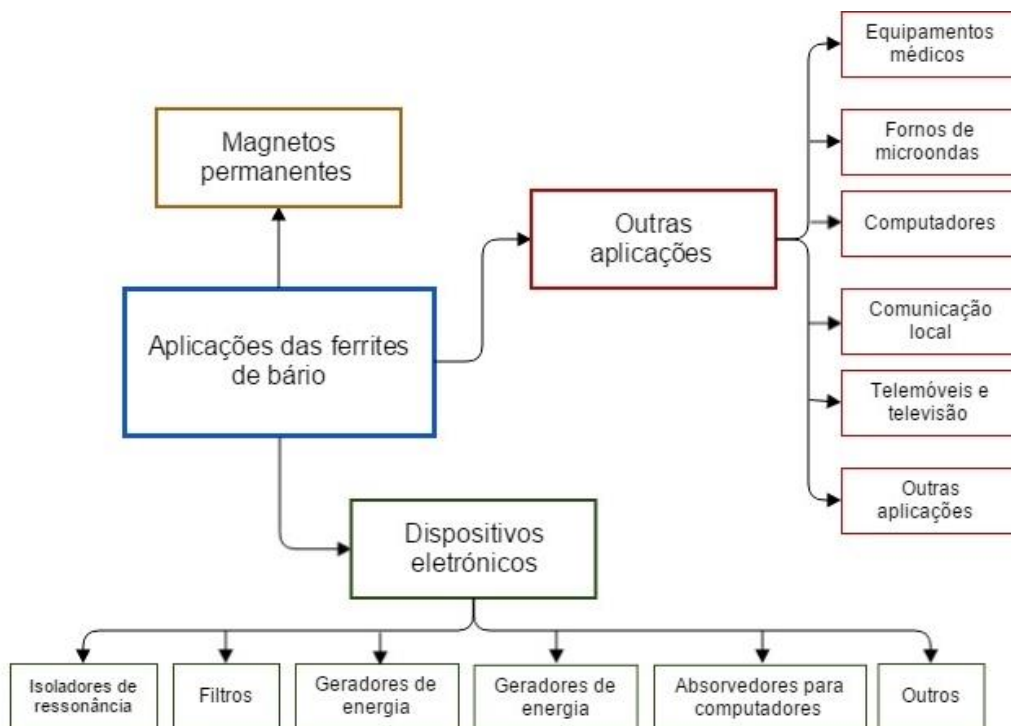
As ferrites de bário apresentam elevada coercividade, alta temperatura de Curie, resistência à corrosão e excelente estabilidade química. Estas propriedades, aliadas ao facto de serem materiais de baixo custo de processamento, abundantes e de relativa facilidade de fabricação, possibilitaram a sua adoção numa parte significativa do mercado dos materiais magnéticos (Kaynar, *et al.*, 2015), (Yasuda, *et al.*, 2007).

As propriedades magnéticas das ferrites de bário resultam da interação entre os iões metálicos, os quais ocupam posições específicas em relação aos iões de oxigénio dentro da estrutura cristalina. Estas propriedades podem ser classificadas em intrínsecas e extrínsecas. De um modo geral, as propriedades magnéticas intrínsecas são aquelas que dependem da composição química, da distribuição eletrónica dos iões constituintes e da simetria cristalina da rede. Por outro lado, as propriedades extrínsecas estão fortemente relacionadas com a microestrutura do material, ou seja, são propriedades que dependem de fatores como a porosidade, o tamanho e a forma das partículas (Aguilar-González, *et al.*, 2013), (Castro, 2014).

As propriedades elétricas e magnéticas das ferrites de bário estão intimamente relacionadas com a sua microestrutura, assim, é possível otimizá-las através da utilização de novos métodos de processamento, fazendo-se variar determinados parâmetros, por forma a obter as características desejadas para aplicações nas mais diversas áreas. A técnica mais utilizada para produzir ferrites de bário é o método cerâmico convencional de mistura de óxidos, no entanto, nas últimas décadas, foram desenvolvidas outras técnicas de

processamento que visam a melhoria das suas propriedades elétricas e magnéticas (Garcia, *et al.*, 2001).

Por ser um material bastante promissor, e por apresentar características atrativas que possibilitam a realização de estudos ao nível das suas propriedades elétricas e magnéticas, as ferrites de bário têm sido utilizadas em inúmeras aplicações de tecnologia avançada. Inicialmente, a utilização das ferrites de bário restringia-se a magnetos permanentes. Hoje, além dessas aplicações, estes materiais são componentes de uma grande diversidade de dispositivos eletrônicos usados em meios de gravação magnética, comunicação, geração e distribuição de energia elétrica, aplicações na indústria de mobilidade e equipamentos médicos, sendo também utilizados como magnetos em purificadores de água permitindo eliminar certas impurezas metálicas (Kanagesan, *et al.*, 2015). A Figura 2.4 ilustra algumas das aplicações práticas das ferrites de bário.



**Figura 2.4** - Aplicações práticas das ferrites de bário [Adaptado de (Huai-Wu, *et al.*, 2013)].

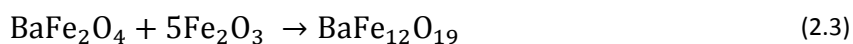
### Processamento do material

A técnica usada nos cerâmicos convencionais pela mistura de óxidos é o principal processo de produção utilizado na fabricação de ferrites de bário pelas indústrias. Esta técnica envolve reações no estado sólido, a altas temperaturas, partindo da mistura de óxidos e/ou carbonatos, utilizando moagem de alta energia. Apesar de ser uma técnica promissora e economicamente viável, apresenta certas desvantagens como o tamanho das partículas e distribuição não uniforme do tamanho das mesmas. A fim de contornar este tipo de problemas, outros métodos de síntese de ferrites têm sido investigados, entre os quais a co-precipitação, reação de combustão, sol-gel, citratos precursores, entre outros. Em contrapartida, estes métodos são mais complexos e mais dispendiosos do que utilizando a via cerâmica convencional (Yasuda, *et al.*, 2007), (Kanagesan, *et al.*, 2015), (Benito, *et al.*, 2001).

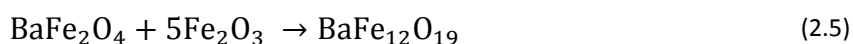
Neste trabalho, a técnica de síntese adotada para a produção das ferrites de bário foi a usada nos cerâmicos convencionais, que consiste na mistura de óxidos e/ou carbonatos, na forma de pó, com o auxílio de moinhos, seguido de sinterização por forma a se obter a microestrutura e propriedades desejadas.

No processo de formação da ferrite de bário é comum a ocorrência de duas ou três etapas, dependendo do uso de carbonato de bário ou óxido de bário, como é apresentado nas seguintes equações:

- com **carbonato de bário**:



- com **óxido de bário**:



O BaO reage inicialmente com o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dando origem a um produto intermediário, designado por monoferrite (BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), o qual tende a reagir com o restante óxido de ferro para

finalmente formar o composto  $BaFe_{12}O_{19}$ . (Martirosyan, *et al.*, 2011), (Benito, *et al.*, 2001), (Corrêa, *et al.*, 2013).

As propriedades das ferrites de bário dependem fortemente do conhecimento das características das matérias-primas utilizadas, do cálculo estequiométrico do sistema, bem como do processo de fabrico utilizado. Assim, os parâmetros associados quer ao processo de moagem, quer à sinterização, afetam as propriedades do produto final. Em relação à moagem, são inúmeros os fatores que afetam o processo, nomeadamente a razão entre a massa de bolas e a de material, a velocidade de rotação, o tempo de moagem, a atmosfera utilizada, entre outros. No caso da sinterização, os parâmetros mais importantes são a atmosfera, o tempo e a temperatura (Kaynar, *et al.*, 2015).

Os principais objetivos do processo de moagem, em particular na produção de ferrites, são a diminuição do tamanho das partículas, através do aumento da sua superfície específica e conseqüentemente da velocidade de reação; misturar de forma uniforme os materiais e possibilitar a aquisição de um material com as características ideais (Corrêa, *et al.*, 2013).

A técnica usada nos cerâmicos convencionais, tal como referido anteriormente, é a mais utilizada na produção de ferrites de bário. Apesar de exibir algumas desvantagens como a formação de fases indesejadas, baixa homogeneidade química, altas temperaturas necessárias e inconvenientes associados ao processo de moagem, é igualmente uma técnica promissora, pois possibilita a produção de materiais em grande escala e a baixo custo, quando comparada com os métodos químicos (Suryanarayana, 2001), (Carmo, 2011).



### 3. MATERIAL E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

No presente capítulo é apresentada a matéria-prima utilizada assim como uma descrição de todas as técnicas de processamento e de caracterização empregadas no desenvolvimento desta dissertação, sendo também referidas as condições experimentais selecionadas para cada uma.

#### 3.1. Materiais

A matéria-prima utilizada no presente trabalho foi um resíduo de óxido de ferro resultante da decapagem mecânica de fio de máquina de baixo teor em carbono, operação que antecede o processo de trefilagem, e que tem como principal objetivo a remoção de óxidos de ferro através da ação mecânica.

De acordo com os dados da indústria, são produzidas em média cerca de 3,8 toneladas por semana do resíduo em estudo, totalizando um valor de cerca de 190 toneladas por ano. A composição química do aço de onde provém o resíduo foi também facultada pela empresa e está apresentada na Tabela 3.1.

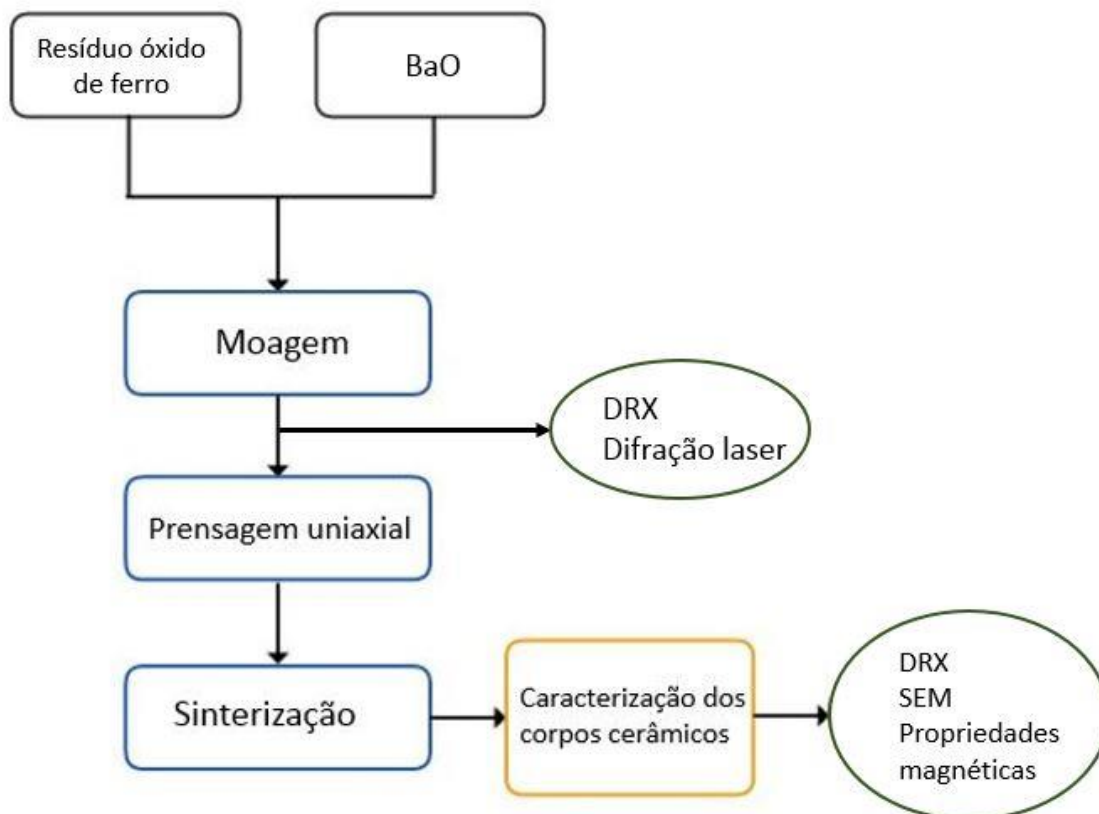
**Tabela 3.1** – Composição química do aço.

Elemento	C	P	S	Si	Mn	Cu	N	Ceq
(m/m)	0,07	0,014	0,016	0,11	0,41	0,40	0,009	0,21

Para a síntese das ferrites de bário, foram utilizados os resíduos de óxidos de ferro e o óxido de bário (BaO). O óxido de bário utilizado neste trabalho apresentava um peso molecular de 153,33 g/mol, uma massa volúmica de 5,72 g/cm<sup>3</sup> e um grau de pureza de 90%.

## 3.2. Metodologia

A metodologia adotada no processamento da ferrite de bário é apresentada no fluxograma da Figura 3.1.



**Figura 3.1** - Fluxograma da metodologia adotada no processamento e caracterização da ferrite de bário.

### 3.2.1. Técnicas de Processamento

#### 3.2.1.1. Moagem

A moagem (*mechanical milling*) é um processo físico que, devido à colisão das esferas com o material que se pretende moer e do atrito entre as partículas e as paredes do moinho, permite a redução do tamanho das partículas que constituem o material. No entanto, se o material for muito dúctil isto não acontece.

A eficiência do processo de moagem depende de parâmetros como o tempo, a velocidade e a percentagem de enchimento do moinho. As propriedades das partículas, nomeadamente o seu tamanho, é também um fator relevante, pois quanto menor o tamanho

das partículas do material, maior a probabilidade de ocorrer a sua aglomeração, refletindo-se num decréscimo da taxa de moagem (Yadav, *et al.*, 2012), (Moraes, 2004).

Por se tratar de um processo complexo, a moagem está dependente de um conjunto de parâmetros que devem ser otimizados para que sejam atingidas as fases e/ou microestruturas desejadas. As principais variáveis que influenciam a moagem estão representadas na Figura 3.2.



**Figura 3.2** - Principais parâmetros a considerar no processo de moagem/síntese mecânica [Adaptado de (Campbell, *et al.*, 1996 )].

### **Tipo de moinho**

Existe uma grande variedade de moinhos para a realização de moagem mecânica. Estes diferem na sua capacidade, velocidade de operação e na sua capacidade de controlo da temperatura e minimização da contaminação dos pós. Os moinhos mais comuns são os moinhos planetários, os moinhos vibratórios (SPEX) e os moinhos de desgaste ou atrito (attritor) (Suryanarayana, 2001), (Baláz, 2008).

### **Recipiente do moinho ou taça**

O material utilizado na moagem é um parâmetro importante, pois durante o processo o impacto provocado pelas esferas nas paredes interiores da taça possibilitam a

incorporação do material da taça ou das esferas na mistura, provocando a sua contaminação. Diferentes materiais são utilizados para finalidades específicas. Comumente os materiais destinados ao fabrico da taça e das esferas são aço ao cromo temperado, aço ferramenta, aço inoxidável, alumínio ou zircônia. O material da taça e das esferas deve ser sempre inerte e mais duro que o material a moer (Suryanarayana, 2001), (Baláz, 2008).

### **Velocidade de rotação**

A velocidade de rotação é um parâmetro que está associado à energia que é transmitida à mistura durante a moagem. Assim, um aumento da velocidade reflete-se num aumento da temperatura, que por sua vez se traduz num aumento do processo de difusão e contaminação da mistura, consequências indesejáveis na realização deste processo (Suryanarayana, 2001).

### **Tempo de moagem**

O tempo de moagem varia consoante o tipo de moinho, a intensidade da moagem, a razão esferas/material e a temperatura a que ocorre o processo. Deve, portanto, ser otimizado de forma a alcançar a homogeneização da mistura desejada, quer a nível químico e estrutural, quer a nível morfológico. Melhores homogeneizações resultam de tempos de síntese mais elevados, no entanto, o grau de contaminação da mistura pode aumentar nestas condições (Suryanarayana, 2001).

### **Razão entre a massa de bolas e a massa do material**

Este é um parâmetro relevante no processo de moagem, uma vez que devido ao aumento da razão esferas/material o número de impactos por unidade de tempo é maior.

Em geral, a razão ideal esferas/material situa-se no intervalo 10:1 e 20:1. Todavia, este parâmetro depende do volume da taça do moinho, a qual deve apresentar cerca de 50% do seu volume livre para que as esferas e as partículas do material se movam livremente, permitindo uma boa homogeneização (Suryanarayana, 2001).

### **Atmosfera**

A atmosfera na qual se processa a moagem é um fator crucial no que se refere ao grau de contaminação da mistura. Assim, é importante que a taça seja preenchida com

gás inerte após o ar existente ser evacuado, de forma a evitar processos de oxidação e contaminação. De forma a reverter este tipo de problemas é frequente realizar este processo numa atmosfera de hélio ou argon (Suryanarayana, 2001).

Neste trabalho foi utilizado um moinho de bolas planetário da marca Fritsch, modelo Pulverisette 6 que consiste num recipiente metálico animado de um movimento de translação associado a um de rotação, permitindo assim, a colisão das esferas com o material (Figura 3.3). Este equipamento possibilita a programação de parâmetros como o número de ciclos, o tempo de síntese e de pausa entre ciclos e a velocidade de rotação. A taça (250 ml) e as 15 esferas utilizadas são de aço ao cromo temperado e revenido.



**Figura 3.3** - Moinho de bolas planetário.

A síntese das ferrites de bário iniciou-se com o cálculo das massas de cada material. Uma vez que a composição química do resíduo não era conhecida, considerou-se que este era essencialmente constituído por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Assim, as massas de cada material foram determinadas com base na relação estequiométrica  $\text{BaO} + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

As quantidades de BaO e de resíduos de óxidos necessárias foram pesadas numa balança analítica, considerando um total de 30,7g de mistura. As condições de moagem estão sumariadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** - Condições adotadas no processo de moagem dos óxidos.

	<b>mBaO</b> [g]	<b>móxidos de ferro</b> [g]	<b>Velocidade de rotação</b> [rpm]	<b>Tempo de síntese</b> [h]	<b>Tempo de síntese/pausa</b> [min]	<b>Razão esferas/material</b>
<b>BaM</b>	6	24,7	250	2	15/10	16/1
	6	24,7	250	5	15/10	16/1

### 3.2.1.2. Prensagem uniaxial

A prensagem uniaxial é uma das principais técnicas de conformação utilizada na produção de cerâmicos tradicionais. Este processo consiste na conformação dos pós com recurso a uma prensa (Figura 3.4), em que os pós são colocados numa matriz rígida (Figura 3.4), por aplicação de pressão através de punções. O compacto resultante da conformação por prensagem é designado por “verde”. A força aplicada e o tamanho da matriz dependem da forma da peça a compactar, do tamanho e do tipo de matéria-prima (Albero, 2000).



**Figura 3.4** - Prensa hidráulica e matriz da prensagem.

O processo de prensagem pode originar defeitos no “verde”, nomeadamente a ocorrência de fissuras e dimensões incorretas da peça. O surgimento destes defeitos influenciam a microestrutura e as propriedades do material cerâmico final, podendo ser

consequência de diversos fatores, tais como: condições de enchimento da matriz, falta de lubrificação, características da pressão aplicada, projeto da matriz e tenções localizadas em determinadas zonas do “verde” (Santos, 2012).

Para a realização da compactação da mistura de óxidos, após a sua moagem, procedeu-se ao enchimento da matriz. Após o preenchimento da matriz, deu-se início à conformação do material, tendo sido aplicada uma pressão de 49 kg/cm<sup>2</sup>.

### **3.2.1.3. Sinterização**

A sinterização é uma etapa fundamental no processamento de materiais sob a forma de pós, pois é nesta etapa que os “verdes” ganham resistência mecânica e adquirem as propriedades desejadas para o fim a que se destinam. Este tratamento consiste no aquecimento do compacto “verde”, a uma temperatura inferior à temperatura do ponto de fusão do material. Durante este processo, ocorre a eliminação dos poros entre as partículas iniciais e as ligações químicas entre as partículas adjacentes aumentam. O resultado é um material maciço, de maior densidade e resistência mecânica (Mendes, 2010).

O processo de sinterização está dependente de inúmeros parâmetros, nomeadamente, das características dos compactos (densidade a verde, estrutura dos poros, tamanho e distribuição das partículas), atmosfera de sinterização, pressão, velocidade de aquecimento, arrefecimento e duração do processo (tempo de patamar) (Moraes, 2004).

No caso particular das ferrites, a sinterização provoca, frequentemente, o crescimento de grãos, facto que se reflete na degradação das propriedades magnéticas (Castro, 2014).

Para sinterizar os compactos “verdes”, recorreu-se a um forno elétrico Termolab (Figura 3.5). Foram realizadas sinterizações à temperatura máxima de 950°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto e com o patamar de 2 e 5 horas na temperatura máxima. O arrefecimento ocorreu gradualmente, no interior do forno já desligado.



Figura 3.5 - Forno elétrico.

### 3.3. Técnicas de Caracterização

Para uma correta caracterização dos materiais em estudo foram realizadas algumas técnicas que se encontram sumariadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Propriedades e técnicas de caracterização.

Propriedades	Técnica
Morfologia e composição química	SEM e EDS
Análise granulométrica	Espectrometria de difração laser
Composição fásica	Difração de Raios X
Densidade aparente	Princípio de Arquimedes
Propriedades magnéticas	Magnetómetro VSM



### **3.3.1. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)**

Em inglês *Scanning Electron Microscopy* (SEM), é um instrumento que permite obter imagens da superfície de um objeto semelhantes às que se obtém por microscopia ótica, mas numa elevada gama de ampliações e com profundidade de campo. Esta técnica baseia-se na incidência de um feixe de eletrões de pequeno diâmetro no material, gerando sinais eletrónicos que são captados por detetores, e que posteriormente convertem o sinal em imagem. A interação entre o feixe de eletrões e a superfície do material é responsável por criar diferentes tipos de radiação. Dos vários eletrões gerados, os eletrões de baixa energia ou secundários (SE) destacam-se por fornecer uma análise morfológica e os eletrões de elevada energia ou retrofundidos (BSE) fornecem informações acerca da composição química do material (Dedavid, *et al.*, 2007). A esta técnica está geralmente associada a espectrometria de energia dispersiva (EDS) que permite uma rápida análise química qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos do material em análise.

Para a caracterização do material em estudo foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento FEI Quanta, modelo 400FEG ESEM, com sistema EDS (EDAX Genesis X4M) incorporado para microanálise. A energia do feixe utilizada foi de 15 keV.

### **3.3.2. Espectrometria de difração laser**

Com o objetivo de determinar o tamanho e a distribuição das partículas foi efetuada uma análise granulométrica, tendo por base o princípio de funcionamento de espectrometria de difração laser. Este método consiste em fazer incidir um feixe de luz laser polarizada num conjunto de partículas que constituem o meio dispersor. A luz difratada é captada por um detetor que analisa o espectro de difração, permitindo o cálculo da distribuição granulométrica das partículas de uma amostra.

A técnica foi realizada num analisador da marca Malvern, modelo Mastersizer 3000. Os espectros de difração foram analisados de acordo com a teoria de Faunhofer. As análises foram realizadas em meio aquoso.

### **3.3.3. Difração de raios X (XRD)**

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Esta técnica consiste em fazer incidir um feixe de

raios X, de comprimento de onda conhecido, no material a analisar. A intensidade dos raios X difratados pela amostra é captada por um detetor que permite formar o difratograma, possibilitando a leitura dos picos com maiores intensidades. Alguns dos fatores que influenciam os padrões de difração são o tamanho do grão e as tensões uniformes e não uniformes. Assim, para tamanhos de grão pequenos, o alargamento do pico de difração será maior (Albers, *et al.*, 2002).

A difração de raios X ocorre de acordo com a Lei de Bragg (equação 3.1). Esta lei estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originam, e permite determinar as fases cristalinas do material em estudo.

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.1)$$

onde,  $n$  representa um número inteiro que define a ordem de reflexão,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  a distância interplanar entre os planos cristalinos e  $\theta$  o ângulo de difração.

A análise física da matéria-prima e da ferrite de bário foi analisada por difração de raios X e indexados com o auxílio de fichas ICDD (International Center of Diffraction Data). Os ensaios foram realizados em dois equipamentos diferentes, com características distintas e portanto com parâmetros específicos associados a cada um deles. Assim, nos ensaios realizados no difratômetro X'Pert PRO da PANalytical, o anticátodo utilizado foi o de cobre  $\lambda K\alpha_1 = 0,1540598$  nm. Os parâmetros de análise foram: ângulo de incidência  $2\theta$  com intervalo de difração de  $20^\circ$  a  $100^\circ$ ; passo de  $0,04^\circ$  e 3 s de aquisição por canal; tensão de aceleração de 45 kV; intensidade de corrente de 40 mA.

Nos ensaios de raio X realizados no outro difratômetro da Philips PW 1710 o anticátodo utilizado foi o de cobalto (comprimentos de onda  $K\alpha_1 = 0,178897$  nm e  $K\alpha_2 = 0,179285$  nm). Os ensaios foram realizados num intervalo de difração  $2\theta$  compreendido entre  $5^\circ$  e  $100^\circ$ , com uma tensão de 40 kV e uma corrente de 35 mA, com um passo de  $0,025^\circ$  e um tempo de aquisição de 1 s por passo.

Todos os dados foram tratados num software de análise X'Pert HighScore Plus.

### 3.3.4. Princípio de Arquimedes

A densidade aparente dos materiais foi determinada com base no Princípio de Arquimedes. De acordo com este princípio, qualquer corpo que se encontre completamente mergulhado no interior de um líquido fica sujeito, para além da ação do seu peso, a uma força designada por impulsão. Este método consiste em pesar o material ao ar bem como imerso em água, recorrendo a uma balança analítica. Para evitar a entrada de água no material, este foi impermeabilizado com verniz cuja densidade era 0,98 g/cm<sup>3</sup>. Após a determinação de todas as massas necessárias, a densidade é calculada de acordo com as seguintes equações:

$$\rho = \frac{m_{(m)ar}}{V} \quad (3.2)$$

$$V = \frac{m_{(m+v)ar} - m_{(m+v)água}}{\rho_{água}} - \frac{m_{(m+v)ar} - m_{(m)ar}}{\rho_v} \quad (3.3)$$

onde:

$\rho$  = densidade aparente do material [g/cm<sup>3</sup>],

$\rho_{água}$  = densidade da água [g/cm<sup>3</sup>],

$\rho_v$  = densidade do verniz [g/cm<sup>3</sup>],

$V$  = volume [cm<sup>3</sup>],

$m_{(m)ar}$  = massa do material ao ar [g],

$m_{(m+v)ar}$  = massa do material com verniz ao ar [g],

$m_{(m+v)água}$  = massa do material com verniz em água [g].

### 3.3.5. Magnetómetro VSM

Com o objetivo de determinar as propriedades magnéticas dos materiais, foi utilizado um magnetómetro VSM (*Vibration Sample Magnetometer*) instalado num sistema de medidas de propriedades físicas PPMS Dynacool 9T da Quantum Design (plataforma Trace Analysis and Imaging Laboratory (TAIL-UC), da Universidade de Coimbra). Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e o campo máximo aplicado foi de 90 kOe.

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

### 4.1. Caracterização dos resíduos de óxidos de ferro

A análise dos 4 Ss (*Particle Size, Particle Size Distribution, Shape, Structure*) do pó é fundamental para a sua caracterização, nomeadamente no que diz respeito ao tamanho da partícula, à distribuição de tamanhos das partículas, à sua forma/morfologia e estrutura, uma vez que influenciam as propriedades do produto final. Desta forma, o presente estudo iniciou-se pela caracterização física e química dos resíduos de óxidos de ferro.

#### 4.1.1. Tamanho e distribuição granulométrica

Para a caracterização do tamanho e distribuição das partículas dos resíduos de óxidos de ferro, tal como referido anteriormente, recorreu-se à utilização da espectroscopia de difração laser. A análise da distribuição granulométrica do material (Figura 4.1) revelou que, este possui uma distribuição unimodal assimétrica com desvio no sentido dos finos. Metade das partículas que constituem este pó têm um diâmetro equivalente inferior a 513  $\mu\text{m}$  ( $d_{50}$ ) e apenas 10% apresentam um diâmetro equivalente inferior a 233  $\mu\text{m}$  ( $d_{10}$ ). De salientar que esta análise se encontra afetada pelo facto das partículas não serem esféricas (fator de forma diferente de 1).

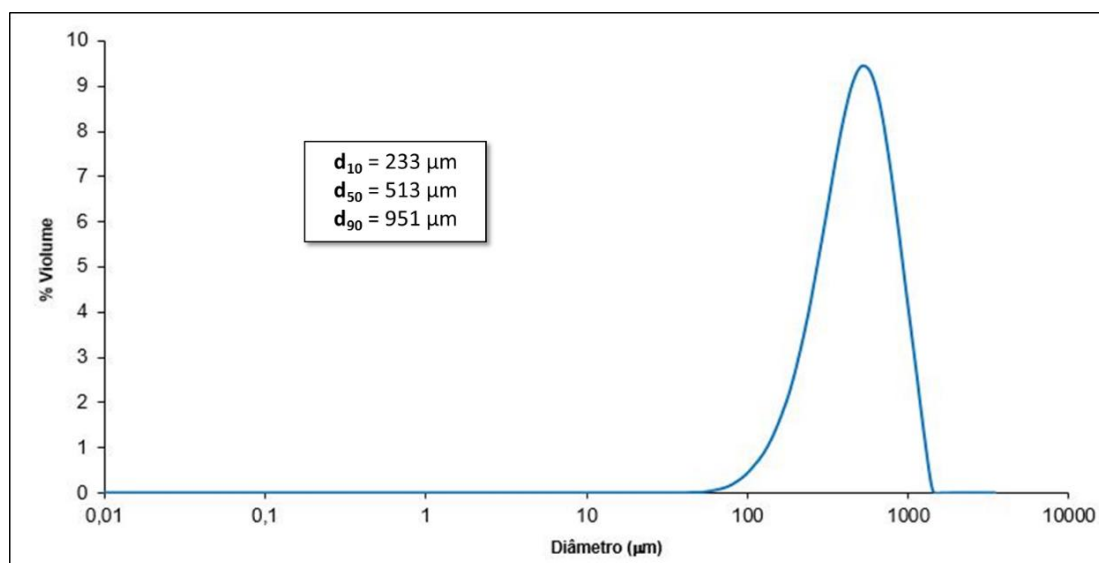
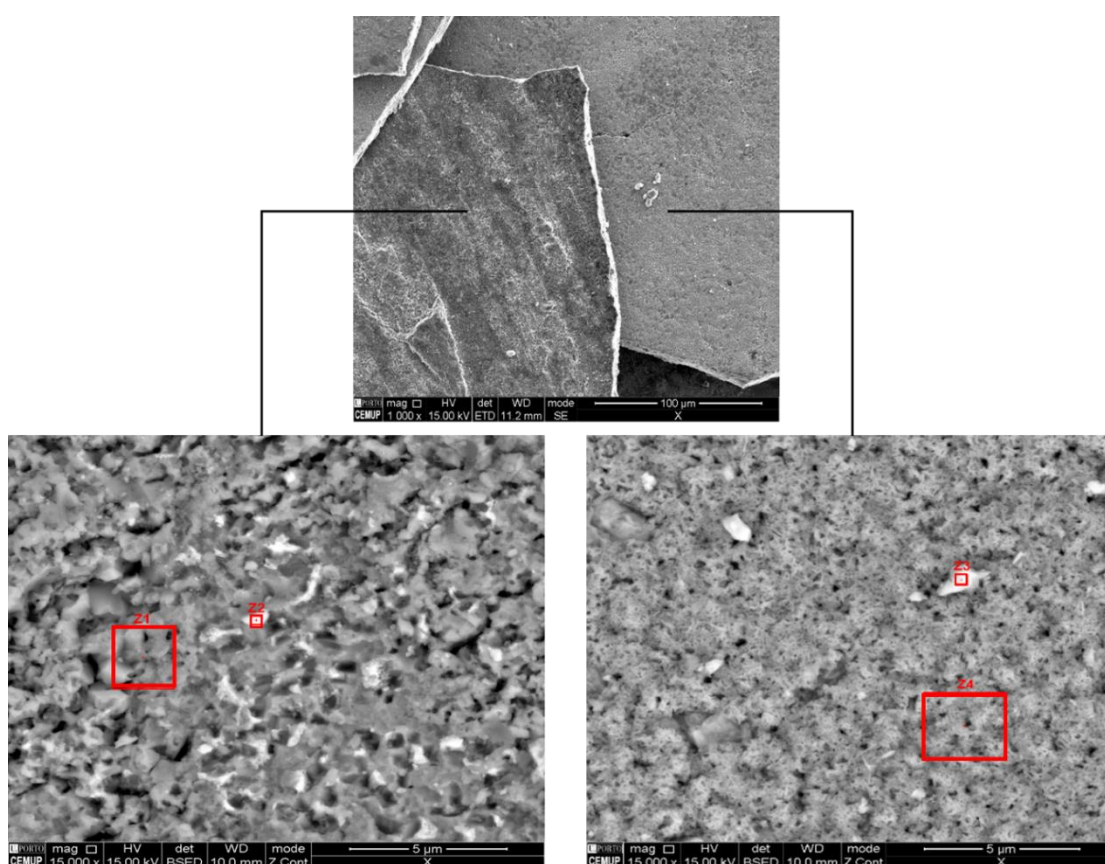


Figura 4.1 - Distribuição granulométrica das partículas dos resíduos de óxidos de ferro.

#### 4.1.2. Fator de forma/morfologia e composição química

A observação por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) permitiu analisar a morfologia das partículas. Na Figura 4.2 são apresentadas as micrografias do pó em duas faces distintas do material. As partículas deste pó apresentam uma forma lamelar, ou seja o seu fator de forma é diferente de 1. A morfologia da superfície é ligeiramente diferente nas duas faces.



**Figura 4.2** - Micrografias SEM do pó com diferentes ampliações, com indicação dos locais onde foram efetuadas análises EDS.

A composição química das partículas foi estimada por espectrometria de energia dispersiva (EDS), acoplado ao equipamento de SEM. Da análise dos resultados é possível afirmar (Figura 4.3) que as partículas deste pó contêm majoritariamente ferro e oxigênio (Z1, Z3 e Z4). No entanto, numa das zonas (Z2), foi possível detetar a presença de algumas

quantidades de cobre, estanho e níquel, que poderão resultar de contaminação durante o processo de decapagem mecânica, o qual é responsável por gerar estes resíduos.

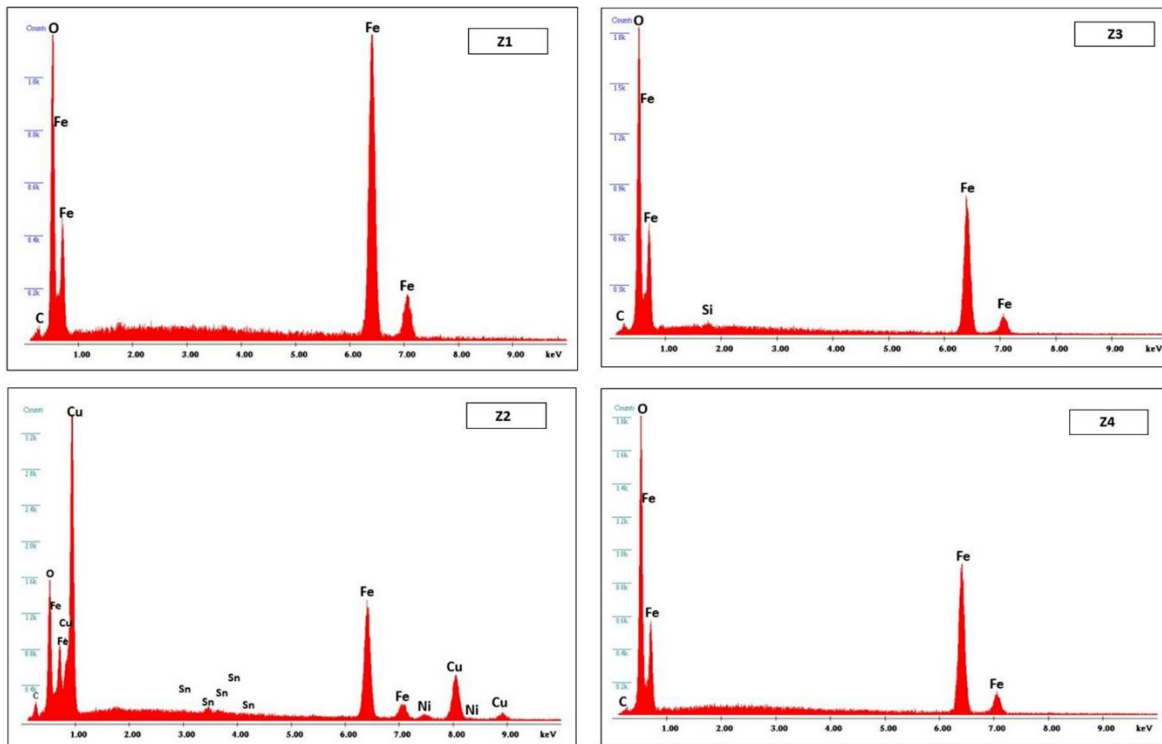


Figura 4.3 – Composição química do pó obtida por EDS.

#### 4.1.3. Estrutura

De forma a avaliar as fases presentes no pó em estudo, foram realizados ensaios de difração de raios X. O difratograma de raio X do pó após analisado<sup>1</sup> (Figura 4.4), evidencia que este material é constituído maioritariamente pela fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , designada por magnetite. Contudo, foi também detetada a presença da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , vulgarmente conhecida como hematite, e da fase  $\text{FeO}$ .

<sup>1</sup> Todas as fichas utilizadas para identificar as fases cristalinas dos materiais encontram-se compiladas no Anexo A.

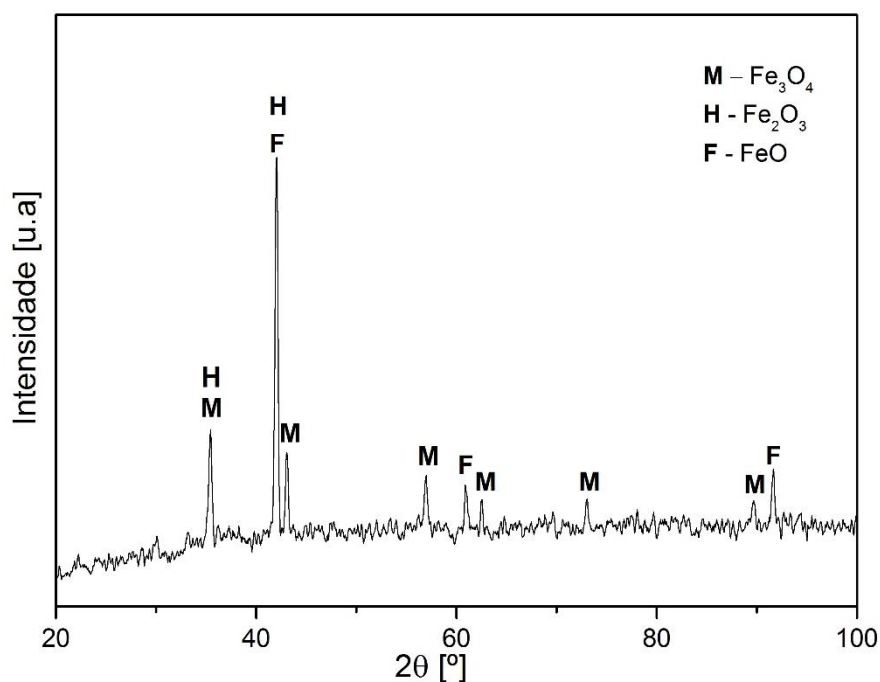


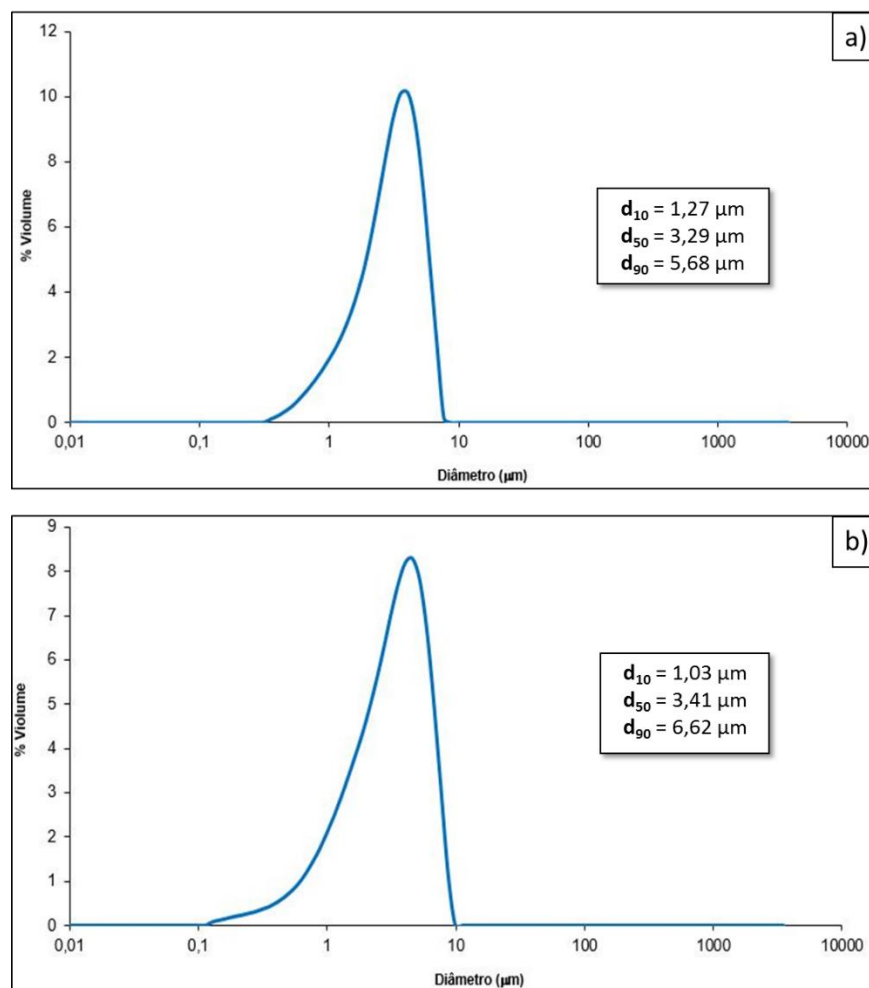
Figura 4.4 - Difratoograma de raios X dos resíduos de óxidos de ferro.

## 4.2. Caracterização da mistura de óxidos

Após a caracterização da matéria-prima, procedeu-se à mistura/moagem dos óxidos nas quantidades estequiométricas previamente estabelecidas, para dois tempos de moagem distintos (2 e 5 horas). A nomenclatura BaM\_M2 e BaM\_M5 diz respeito à mistura dos resíduos de óxidos de ferro com óxido de bário, após 2 e 5 horas de moagem, respetivamente. As técnicas utilizadas para a caracterização da mistura dos óxidos foram a espectroscopia de difração laser, para a determinação do tamanho e distribuição das partículas, e a difração de raios X, que permitiu a análise das fases presentes na mistura dos pós.

A partir da análise das distribuições granulométricas dos pós BaM\_M2 e BaM\_M5 (Figura 4.5) constata-se que, em ambos, a distribuição é unimodal assimétrica com uma forma um pouco afastada de uma curva gaussiana. Este efeito pode ser devido à sobreposição de duas modas ou ao facto das partículas não serem esféricas tal como a técnica de difração laser pressupõe. Decorre da análise que 50% das partículas do pó BaM\_M2 apresentam um diâmetro inferior a  $3,29 \mu\text{m}$ , e do pó BaM\_M5 metade das partículas têm um

diâmetro equivalente inferior a 3,41  $\mu\text{m}$ . Assim, pode-se afirmar que duas ou cinco horas no moinho de bolas não conduzem a tamanho de partículas substancialmente diferentes.



**Figura 4.5** - Distribuição granulométrica dos pós: a) BaM\_M2; b) BaM\_M5.

Relativamente à estrutura, apresentam-se na Figura 4.6 os difratogramas de raios X da mistura de óxidos, após 2 e 5 horas de moagem, bem como o do óxido de bário. De realçar que todas as fases presentes no difratograma deste último correspondem ao hidróxido de bário hidratado (designado pela letra F). A presença das fases designadas por O e F resultam da hidratação do óxido de bário. Além destas, foram identificadas as fases relativas ao FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Importa salientar que o aparecimento da fase cristalina do carbonato de bário (BaCO<sub>3</sub>) resulta, provavelmente, da contaminação durante o processo de moagem.



No entanto, a presença desta fase não é relevante pois após o tratamento de sinterização este composto desaparece.

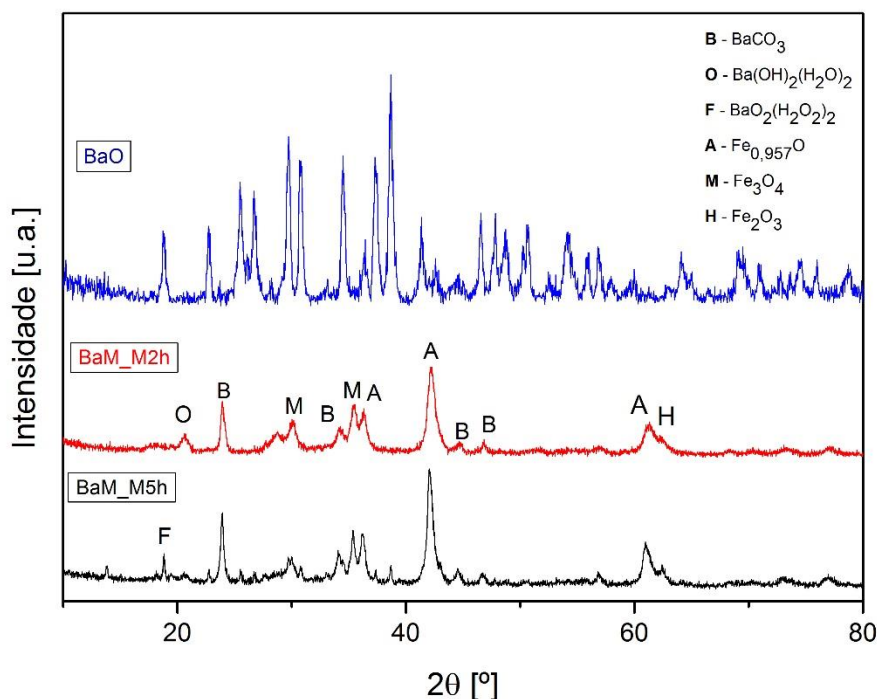


Figura 4.6 – Difratoograma de raios X da mistura de óxidos, após 2 e 5 horas de moagem, e do óxido de bário.

### 4.3. Caracterização da mistura de óxidos após sinterização – Ferrites de bário

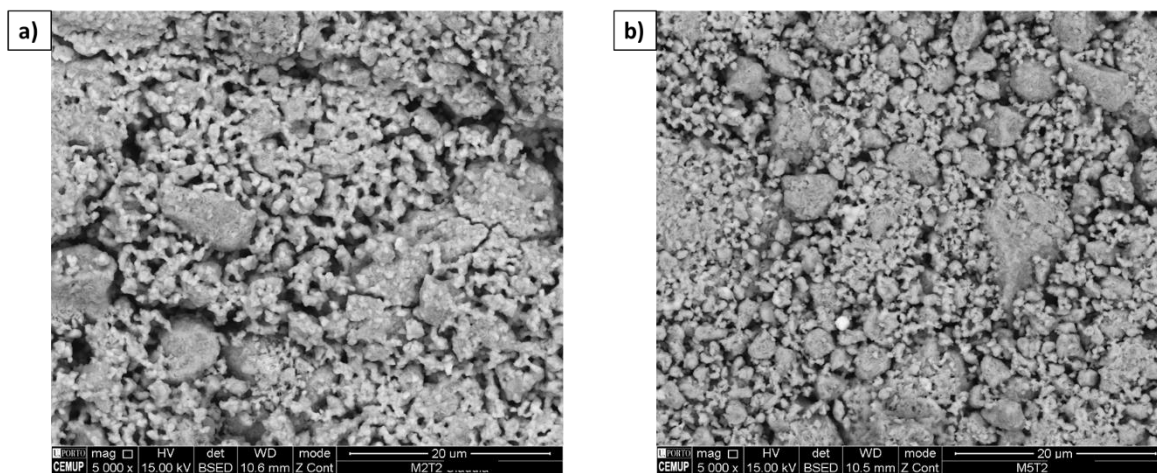
Para o processamento dos pós foi necessário proceder à sua prensagem. O objetivo desta etapa foi conferir aos pós um formato preliminar e estabelecer os pontos de contacto entre as partículas para a sua efetiva consolidação durante o processo sinterização. No processo de sinterização as misturas BaM\_M2 e BaM\_M5 foram submetidas a uma temperatura máxima de 950°C durante 2 e 5 horas. Para facilitar a leitura foi atribuído aos materiais a seguinte nomenclatura:

- BaM\_M2T2 – ferrite de bário após 2 horas de moagem e 2 horas de sinterização;

- BaM\_M2T5 – ferrite de bário após 2 horas de moagem e 5 h de sinterização;
- BaM\_M5T2 – ferrite de bário após 5 horas de moagem e 2 horas de sinterização;
- BaM\_M5T5 – ferrite de bário após 5 horas de moagem e 5 horas de sinterização.

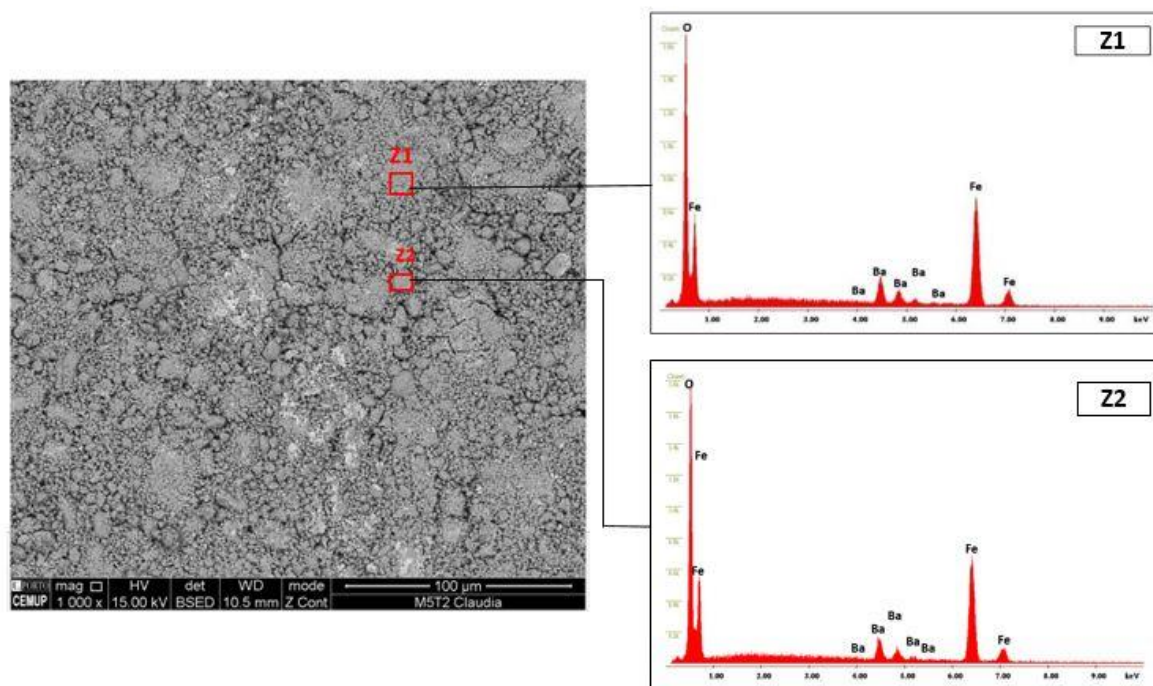
#### 4.3.1. Morfologia e composição química

A análise por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) permitiu observar a morfologia da superfície do material. As micrografias dos materiais BaM\_M2T2 e BaM\_M5T2 (Figura 4.7) revelam uma morfologia heterógena, isto é, partículas com tamanhos e formas díspares. A existência de partículas maiores são, provavelmente, o resultado da aglomeração de partículas mais pequenas. Além disso são visíveis zonas mais claras o que permite concluir que não houve uma completa homogeneização do óxido de bário com os óxidos de ferro durante do processo de moagem.



**Figura 4.7** – Micrografia SEM das ferrites de bário: a) após 2 horas de moagem e 2 horas de sinterização; b) após 5 horas de moagem e 2 horas de sinterização.

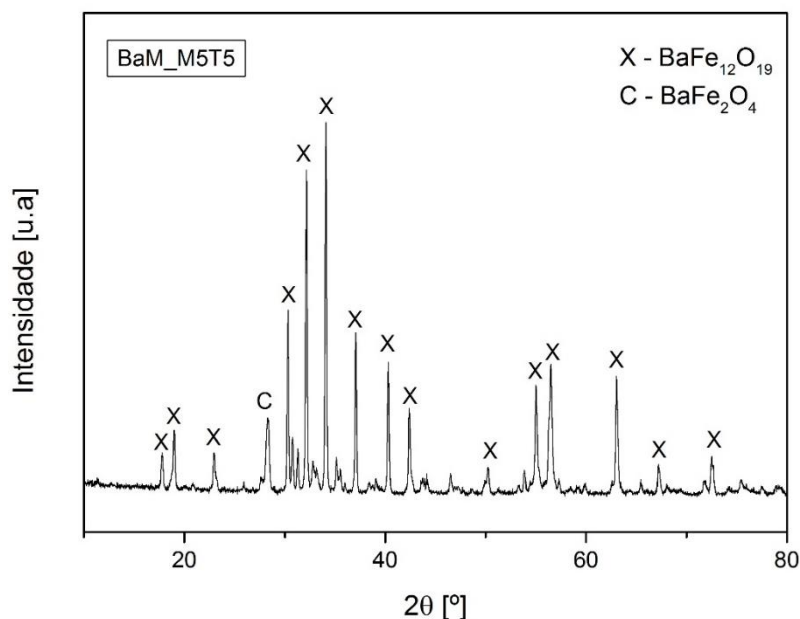
Em termos de composição química, na análise por EDS (Figura 4.8), tal como esperado, foi detetado essencialmente bário, oxigénio e ferro (Z1, Z2).



**Figura 4.8** – Micrografia SEM da ferrite de bário após 5 horas de moagem e 2 horas de sinterização, com indicação das zonas onde foram efetuadas análises EDS.

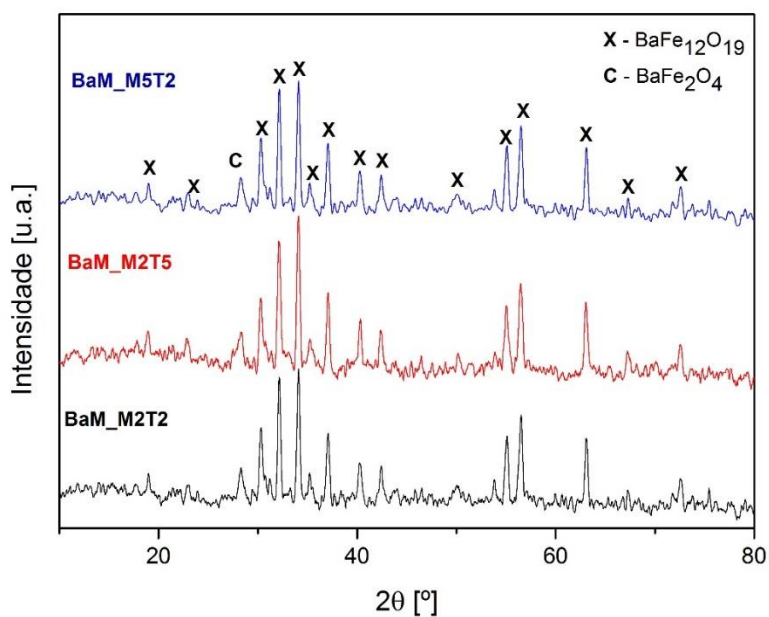
### 4.3.2. Estrutura

Com vista a avaliar a estrutura cristalina, os materiais foram submetidos à análise por difração de raios X. De acordo com os resultados, o difratograma dos materiais após 5 horas de moagem e 5 horas de sinterização (Figura 4.9), revelaram a presença das fases cristalinas da ferrite de bário ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) e da fase intermediária, designada por monoferrite ( $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ). A monoferrite poderá resultar de um excesso de bário utilizado.



**Figura 4.9** - Difratoograma de raios X da ferrite de bário após 5 horas de moagem e 5 horas de sinterização.

De modo análogo, os difratogramas de raios X dos materiais BaM\_M5T2, BaM\_M2T2 e BaM\_M2T5 (Figura 4.10), mostram as fases presentes no difratograma do material BaM\_M5T5 (Figura 4.9). Assim, para as mesmas condições de sinterização, mas tempos de moagem distintos, não existe alteração no que concerne à estrutura cristalina do material.



**Figura 4.10** - Difratoograma de raios X da ferrite de bário após 2 e 5 horas de moagem e tempos de sinterização de 2 e 5 horas.

### 4.3.3. Densidade

Para a medição da densidade aparente das ferrites de bário BaM\_M2T2 e BaM\_M5T2, recorreu-se ao método de imersão em água baseado no princípio de Arquimedes. A análise dos resultados (Tabela 4.1) permite concluir que, para um mesmo tempo de sinterização mas fazendo variar o tempo de moagem, a densidade aparente assume valores ligeiramente diferentes. De salientar que o material apresentava fissuras e que, de acordo com as imagens SEM, a sinterização não foi eficiente. A densidade aparente obtida para a ferrite de bário BaM\_M2T2 foi de 4,18 g/cm<sup>3</sup>. Este valor compara-se favoravelmente com o valor de densidade teórica de 5,3 g/cm<sup>3</sup> para este material (Pullar, 2012).

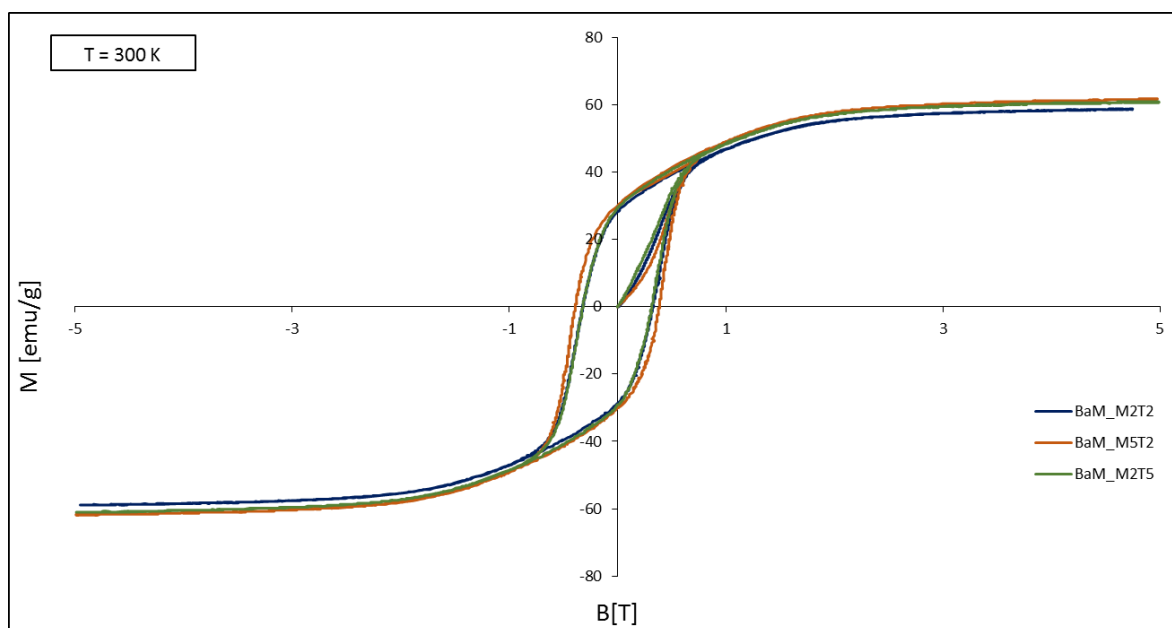
**Tabela 4.1** – Densidades aparentes das ferrites de bário.

	<b>BaM_M2T2</b>	<b>BaM_M5T2</b>
$m_{(m)ar}$ [g]	3,55	2,82
$m_{(m+v)ar}$ [g]	3,64	2,91
$m_{(m+v)água}$ [g]	2,70	1,99
$T_{água}$ [°C]	22	22
$\rho_{água}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	0,99	0,99
$\rho_{verniz}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	0,98	0,98
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	<b>4,18</b>	<b>3,40</b>

### 4.3.4. Propriedades magnéticas

O comportamento magnético das ferrites de bário foi analisado por meio das curvas de histerese. A análise da Figura 4.11 mostra que, para condições de processamento diferentes, as curvas de histerese são sobreponíveis e, portanto, praticamente iguais. O valor máximo de magnetização de saturação é 60 emu/g, o qual é inferior ao valor teórico de 72 emu/g referido na literatura (Kaynar, *et al.*, 2015). Tal facto pode ser explicado pela presença

da fase cristalina  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  (monoferrite), uma vez tratar-se de uma fase não magnética que promove a deterioração das propriedades magnéticas do material. Além disso, partículas pouco homogêneas e com tamanhos reduzidos contribuem para menores valores de magnetização de saturação. O facto de as curvas de histerese apresentarem um ciclo amplo comprova, tal como esperado, tratar-se de um material magnético duro.



**Figura 4.11** – Curvas de histerese das ferrites de bário à temperatura ambiente.

## 5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O trabalho desenvolvido ao longo desta dissertação aludiu sobre a possibilidade de valorizar resíduos de óxidos de ferro para a produção de ferrites de bário. Para o efeito, foi realizada uma caracterização prévia da matéria-prima, a qual permitiu concluir, através da análise da composição física, tratar-se de resíduos de óxidos de ferro. A análise da distribuição granulométrica do pó revelou, que este possui uma distribuição de tamanho unimodal, em que metade das partículas que constituem este pó apresentam um diâmetro equivalente inferior a  $513 \mu\text{m}$  ( $d_{50}$ ).

Os resíduos de óxidos de ferro e óxido de bário submetidos ao processo de moagem durante 2 e 5 horas mostraram a presença de carbonato de bário, possivelmente resultante de contaminação ocorrida durante o processo de moagem. No entanto esta fase cristalina não se revelou importante, já que após a sinterização foi eliminada. Em relação ao tamanho e distribuição das partículas, constata-se que, tal como a matéria-prima, apresenta uma distribuição de tamanho unimodal. Após moagem durante 2 e 5 horas, as partículas da mistura de óxidos apresentam valores  $d_{50}$  de  $3,29 \mu\text{m}$  e  $3,41 \mu\text{m}$ , respetivamente.

A viabilidade do aproveitamento dos resíduos de óxidos de ferro para a produção de ferrites de bário tornou-se evidente após a sinterização da mistura de óxidos. A sinterização a uma temperatura de  $950^\circ\text{C}$  quer durante duas horas, quer durante 5 horas, proporcionou a ocorrência de uma estrutura típica da ferrite de bário ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ). A morfologia das ferrites de bário é heterogénea, observando-se a existência de partículas de dimensão superior que resultam da aglomeração de partículas mais pequenas. A densidade aparente obtida para o material BaM\_M2T2 foi de  $4,18\text{g}/\text{cm}^3$ . Este valor revela a existência de porosidade no produto final, tendo em consideração a densidade teórica da ferrite de bário e a inexistência de outro produto da reação, como é o caso da monoferrite ( $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ).

No que concerne à análise das curvas de histerese, constata-se que, para diferentes condições de processamento, as ferrites de bário assumem propriedades magnéticas similares. O valor máximo de magnetização de saturação medido foi de  $60 \text{ emu/g}$ , inferior ao valor teórico de  $72 \text{ emu/g}$ . Esta diferença poderá resultar da presença de

monoferrite ( $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ), a qual é responsável por deteriorar as propriedades magnéticas do material.

O facto de as curvas de histerese apresentarem um ciclo amplo comprova tratar-se de um material magnético duro.

Neste trabalho, para a produção das ferrites de bário, foram utilizados tempos de moagem e sinterização de 2 e 5 horas. Em ambas as condições as propriedades finais foram semelhantes. Assim, caso se pretenda aplicar este processo a nível industrial, será mais rentável utilizar as condições de moagem e sinterização realizadas durante o menor período de tempo (2 horas de moagem e 2 horas de sinterização).

Os trabalhos futuros passarão pela utilização de outras técnicas de processamento de ferrites de bário, fazendo variar parâmetros de síntese como os tempos de moagem, tempos de sinterização, o tipo de atmosfera a durante o processo de moagem e as quantidades estequiométricas dos reagentes. Dado que todos estes parâmetros influenciam as propriedades magnéticas das ferrites de bário, seria interessante efetuar uma comparação com ferrites de bário comerciais. Além disso, seria também importante efetuar um estudo detalhado sobre a influência da porosidade nas propriedades magnéticas das ferrites de bário.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar-González, M., Mendoza-Suárez, G., & Padmasree, K. (2013). Synthesis and characterization of barium ferrite–silica nanocomposites. *Materials Characterization*, 175-181.
- Albero, J. A. (2000). *A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde*. Instituto de Tecnologia Ceramica. Universidad de Valência.
- Albers, A., Melchiades, F., Machado, R., Baldo, J., & Boschi, A. (2002). Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *305*, pp. 34-37.
- Almeida, P., Vieira, C., Alves, J., & Roque, M. (2011). *Manual de Produção + Limpa da Indústria Metalomecânica*. AEP.
- Análise Setorial da Indústria Metalomecânica. Banco de Portugal. (2015).
- Bahgat, M., Awan, F., Hanafy, H., & Alzegaibi, O. (2014). Synthesis of Hard Magnetic Material from Secondary Resources. *Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 887-892.
- Baláz, P. (2008). *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Berlin: Springer.
- Batista, C. D. (2013). *Valorização de aparas de H13 (AISI)*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Coimbra, Coimbra.
- Benito, G., Morales, M., Requena, J., Raposo, V., Vázquez, M., & Moya, J. (2001). Barium hexaferrite monodispersed nanoparticles prepared by the ceramic method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 65-72.
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2010). *Materials Science and Engineering An Introduction* (8 ed.). Wiley.
- Campbell, S., & Kaczmarek, W. (1996 ). Mössbauer effect studies of materials prepared by mechanochemical methods. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Materials and Magnetism*, pp. 273-330.
- Carmo, J. R. (2011). *Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro*. Tese de Doutorado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo.

- Castro, W. D. (2014). Sinterização em forno de micro-ondas da hexaferrita de bário dopada com cromo. Tese de doutoramento. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos
- Chauhan, C., Jotania, R., & Jotania, K. (2013). Structural properties of cobalt substituted barium hexaferrite nanoparticles prepared by a thermal treatment method. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 363–369.
- Corrêa, R., Pachal, C., & Rocha, W. (2013). Caracterização da hexaferrita de bário obtida pelo método cerâmico. *Cerâmica*, 448-450.
- Decreto-Lei n.º 178/2006 de 5 de Setembro. Diário da República n.º 171 – 1ª série. Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.
- Dedavid, B., Gomes, C., & Machado, G. (2007). Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS.
- Diretiva n.º 2006/12/CE de 5 de Abril. Parlamento Europeu e do Conselho. Gestão de Resíduos.
- Diário da República n.º 52/2015, 2º Suplemento, Série I. 16 Março de 2015.
- Estatísticas do Ambiente 2013. Instituto Nacional de Estatística. (2014)
- Ferreira, Â. P. (2011). Projeto de uma Máquina de Ímanes Permanentes de Fluxo Axial Orientado para os Sistemas de Conversão de Energia Eólica. Dissertação de Doutoramento. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Guia Técnico Setorial de Metalúrgica e Metalomecânica. INETI, Lisboa, Novembro 2000.
- Garcia, R. M., Ruiz, E. R., Rams, E. E., & Sanchez, R. M. (2001). Effect of precursor milling on magnetic and structural properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> M-ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 133-137.
- Godinho S. C. (2012). Consolidação de aparas metálicas por explosivos. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Coimbra, Coimbra.
- Huai-Wu, Z., Jie, L., Hua, S., Ting-Chuan, Z., Yang, L., & Zong-Liang, Z. (2013). Development and application of ferrite materials for low temperature co-fired ceramic technology. *Chin. Phys. B*.
- Jaswal, L., & Singh, B. (2014). Ferrite materials: A chronological review. *Journal of Integrated Science and Technology*, 69-71.
- Jiles, D. (1998). Introduction to magnetism and magnetic materials. Chapman and Hall.

- Kanagesan, S., Hashim, M., Kalaivani, T., Ismail, I., Rodziah, N., Ibrahim, I. R., & Rahman, N. A. (2015). Sintering temperature dependence of optimized microstructure formation of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> using sol-gel method. *J Mater Sci: Mater Electron*, 1363-1367.
- Kaynar, M. B., Özcan, Ş., & Shah, S. I. (2015). Synthesis and magnetic properties of nanocrystalline BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. *Ceramics International*, 11257–11263.
- Kraemer, M. (2005). Resíduos industriais e a questão ambiental associada à contabilidade aplicada ao ambiente natural.
- Leite, G. C. (2011). Exchange-Spring em Nanocompósitos Ferri/Ferromagnéticos.
- Manual de Gestão de Resíduos Industriais. AEP. (2011).
- Marques, I. (2009). Estudo da influência da adição de resíduos de anodização de alumínio no isolamento térmico de tijolos de barro vermelho. Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Martirosyan, K., Galstyan, E., Hossain, S., Wang, Y.-J., & Litvinov, D. (2011). Barium hexaferrite nanoparticles: Synthesis and magnetic properties. *Materials Science and Engineering: B*, 8-13.
- Mendes, V. S. (2010). Estudo da viabilidade de formação de mulite a partir de resíduos de vidro CRT e de lamias de anodização. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica . Universidade de Coimbra.
- Mitchell, B. S. (2004). *An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*. John Wiley & Sons.
- Moraes, M. (2004). Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias. Tese apresentada no Instituto Militar de Engenharia para obtenção do grau de Doutor em Ciência dos Materiais. Rio de Janeiro.
- Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020, Lisboa 26 Maio 2011.
- Plano sectorial de melhoria da eficiência energética em PME - Sector metalúrgico e metalomecânico. Centro de Apoio Tecnológico à Indústria Metalomecânica. (2012).
- Pullar, R. C. (2012). Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, 1191–1334.
- Santos, A. (2012). Estudo das variáveis no processo de compactação de pós à base de alumina. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo. São Paulo.

- Setores no âmbito da Fiequimetal. (2011). Indústria e política industrial em Portugal. Obtido em Abril de 2015, de Fiequimetal: [http://www.fiequimetal.pt/~fiequime/images/stories/noticias/Noticias2011/EstudoSectorProj\\_Parte2Cap4.pdf](http://www.fiequimetal.pt/~fiequime/images/stories/noticias/Noticias2011/EstudoSectorProj_Parte2Cap4.pdf)
- Sinnecker, J. P. (2000). Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22, 396-405.
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 1-184.
- Valenzuela, R. (2012). Novel Applications of Ferrites. *Physics Research International*, 1-9.
- Yadav, T. P., Yadav, R. M., & Singh, D. P. (2012). Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 22-48.
- Yasuda, M., Hasegawa, H., & Paulin, P. (2007). Efeito da variação estequiométrica na formação de ferritas BaM produzidas pelo método SHS e pelo método cerâmico tradicional. *Cerâmica*, 404-410.

## ANEXO A

### Name and formula

Reference code: 00-002-1035

Mineral name: Magnetite  
PDF index name: Iron Oxide

Empirical formula: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Chemical formula: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

### Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic

Mineral

Alloy, metal or intermetallic

Quality: Blank (B)

### Comments

Deleted by: Rinn August 17, 1953.

Color: Black to brownish black

Sample source:

Specimen from Mineville, NY, USA; Blagodat Mountains, Ural.

Optical data: B=2.42

Melting point: 1590

### References

Primary reference:

Anderson, Chesley., *Am. J. Sci.*, **22**, 112, (1931)

Additional pattern:

Cagliotti, D'Agostino., *Gazz. Chim. Ital.*, **66**, 547, (1936)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				4,21000	21,086	10,0
2	2	2	0	2,98000	29,961	60,0
3				2,79000	32,054	40,0
4	3	1	1	2,54000	35,308	100,0
5	2	2	2	2,43000	36,963	30,0
6	4	0	0	2,09000	43,254	70,0
7	4	2	2	1,71000	53,547	50,0
8	5	1	1	1,61000	57,168	80,0
9	4	4	0	1,48000	62,728	90,0
10	6	2	0	1,33000	70,785	30,0
11	5	3	3	1,28000	73,997	40,0
12	6	2	2	1,26000	75,374	20,0
13	5	5	1	1,17000	82,352	10,0
14	6	4	2	1,12000	86,907	40,0
15	7	3	1	1,09000	89,934	70,0
16	8	0	0	1,05000	94,381	60,0
17	6	6	2	0,96000	106,719	40,0

Figura A.1 – Ficha ICDD da magnetite.

### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
Space group: Fd-3m  
Space group number: 227

a (Å): 8,4100

b (Å): 8,4100

c (Å): 8,4100

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 5,18

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 594,82

Z: 8,00

RIR: -

<u>Name and formula</u>	<u>Crystallographic parameters</u>						
Reference code: 00-002-1165	Crystal system:	Hexagonal					
PDF index name: Iron Oxide	a (Å):	5,1000					
Empirical formula: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b (Å):	5,1000					
Chemical formula: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c (Å):	4,4200					
	Alpha (°):	90,0000					
	Beta (°):	90,0000					
	Gamma (°):	120,0000					
<u>Status, subfiles and quality</u>	Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	4,70					
Status: Marked as deleted by ICDD	Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	99,56					
Subfiles: Inorganic	Z:	2,00					
Alloy, metal or intermetallic	RIR:	-					
Quality: Doubtful (O)							
<u>Comments</u>	<u>Peak list</u>						
Deleted by: Weissmann parcel March 2, 1962, for Set 14.	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
	1	1	1	0	2,53000	35,452	80,0
	2	2	0	0	2,19000	41,187	100,0
	3				1,69000	54,233	100,0
	4	0	0	3	1,48000	62,728	80,0
	5				1,27000	74,679	10,0
	6				1,23000	77,549	10,0
	7				1,11000	87,889	10,0
<u>References</u>	Primary reference: Glemser, Gwinner., <i>Z. Anorg. Chem.</i> , <b>240</b> , 163, (1939)						

Figura A.2 – Ficha ICDD da hematite.

<u>Name and formula</u>	<u>Crystallographic parameters</u>						
Reference code: 00-001-1223	Crystal system:	Cubic					
PDF index name: Iron Oxide	Space group:	Fm-3m					
	Space group number:	225					
Empirical formula: FeO	a (Å):	4,2900					
Chemical formula: FeO	b (Å):	4,2900					
	c (Å):	4,2900					
	Alpha (°):	90,0000					
	Beta (°):	90,0000					
	Gamma (°):	90,0000					
	Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	5,74					
	Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	78,95					
	Z:	4,00					
	RIR:	-					
<u>Comments</u>	<u>Peak list</u>						
Deleted by: see Brindley's comments February 1955.	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
	1	1	1	1	2,47000	36,343	50,0
	2	2	0	0	2,14000	42,195	100,0
	3	2	2	0	1,51000	61,345	63,0
	4	3	1	1	1,29000	73,330	15,0
	5	2	2	2	1,24000	76,809	8,0
	6	4	0	0	1,07000	92,094	3,0
	7	3	3	1	0,98000	103,630	3,0
	8	4	2	0	0,96000	106,719	5,0
	9	4	2	2	0,88000	122,171	3,0
<u>References</u>	Primary reference: Hanawalt et al., <i>Anal. Chem.</i> , <b>10</b> , 475, (1938) Unit cell: <i>Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.</i>						

Figura A.3 – Ficha ICDD do óxido de ferro (FeO).

**Name and formula**

Reference code: 00-005-0378

Mineral name: Witherite, syn  
PDF index name: Barium Carbonate

Empirical formula: BaCO<sub>3</sub>

Chemical formula: BaCO<sub>3</sub>

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Common Phase  
Educational pattern  
Forensic  
NBS pattern  
Superconducting Material  
Quality: Indexed (I)

**References**

Primary reference:  
Swanson, Fuyat., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 54, (1953)*

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	4,56000	22,625	9,0
2	0	2	0	4,45000	23,192	4,0
3	1	1	1	3,72000	27,827	100,0
4	0	2	1	3,66000	28,293	53,0
5	0	0	2	3,21500	32,309	15,0
6	0	1	2	3,02500	34,400	4,0
7	1	0	2	2,74900	37,979	3,0
8	2	0	0	2,65600	39,362	11,0
9	1	1	2	2,62800	39,799	24,0
10	1	3	0	2,59000	40,409	23,0
11	2	2	0	2,28100	46,177	6,0
12	0	4	0	2,22600	47,387	2,0
13	2	2	1	2,15000	49,171	28,0
14	0	4	1	2,10400	50,320	12,0
15	2	0	2	2,04800	51,796	10,0
16	1	3	2	2,01900	52,596	21,0
17	1	1	3	1,94000	54,914	15,0
18	2	2	2	1,85900	57,524	3,0
19	0	4	2	1,83000	58,524	2,0
20	3	1	0	1,73700	61,991	2,0
21	2	4	0	1,70600	63,246	1,0
22	3	1	1	1,67700	64,470	5,0
23	2	4	1	1,64900	65,702	4,0
24	1	5	1	1,63300	66,428	4,0
25	2	2	3	1,56300	69,822	3,0
26	0	4	3	1,54300	70,861	1,0
27	3	3	0	1,52100	72,045	4,0
28	2	4	2	1,50800	72,765	2,0
29	0	6	0	1,48400	74,137	1,0
30	3	3	2	1,37500	81,166	6,0
31	1	3	4	1,36600	81,814	4,0
32	0	6	2	1,34800	83,147	4,0
33	2	4	3	1,33500	84,140	3,0
34	4	0	0	1,32800	84,687	4,0
35	2	6	0	1,29500	87,377	3,0
36	2	3	4	1,24800	91,574	1,0
37	3	5	1	1,23300	93,016	2,0
38	1	7	1	1,21500	94,820	1,0
39	1	2	5	1,20200	96,178	1,0
40	2	4	4	1,17030	99,696	1,0
41	4	3	2	1,13350	104,213	2,0
42	0	8	1	1,09510	109,536	2,0

Figura A.4 – Ficha ICDD do BaCO<sub>3</sub>.

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Orthorhombic  
Space group: Pmcn  
Space group number: 62

a (Å): 5,3140  
b (Å): 8,9040  
c (Å): 6,4300  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 4,31  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 304,24  
Z: 4,00

RIR: 4,20

**Comments**

Color: Colorless  
Sample source:  
Sample from Mallinckrodt Chemical Works.

Analysis: Spectroscopic analysis:  
showed <0.01% Al, Ca, Na, Sr; <0.001% Cu, Fe, Mg, Pb.

Optical data:  
A=1.530, B=1.679, Q=1.680,  
Sign=-, 2V=9°(calc.)

Additional pattern: To replace 1-506.  
Temperature: Pattern taken at 26 C.

<p><b><u>Name and formula</u></b></p> <p>Reference code: 01-074-1881</p> <p>Mineral name: Wstite ICSD name: Iron Oxide</p> <p>Empirical formula: Fe<sub>0,957</sub>O Chemical formula: Fe<sub>.9570</sub>O</p> <p><b><u>Subfiles and Quality</u></b></p> <p>Subfiles: Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion Modelled additional pattern Quality: Calculated (C)</p> <p><b><u>Comments</u></b></p> <p>ICSD collection code: 027851 Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable. No R value given. At least one TF missing.</p> <p><b><u>References</u></b></p> <p>Primary reference: <i>Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)</i> Structure: Jette, E.R., Foote, F., <i>J. Chem. Phys.</i>, 1, 29, (1933)</p>	<p><b><u>Crystallographic parameters</u></b></p> <p>Crystal system: Cubic Space group: Fm-3m Space group number: 225</p> <p>a (Å): 4,2847 b (Å): 4,2847 c (Å): 4,2847 Alpha (°): 90,0000 Beta (°): 90,0000 Gamma (°): 90,0000</p> <p>Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,86 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 5,62 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 78,66 Z: 4,00</p> <p>RIR: 4,81</p> <p><b><u>Peak list</u></b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>No.</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>d [Å]</th> <th>2Theta [deg]</th> <th>I [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2,47377</td> <td>42,396</td> <td>64,2</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>2,14235</td> <td>49,358</td> <td>100,0</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>1,51487</td> <td>72,383</td> <td>45,8</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1,29189</td> <td>87,641</td> <td>15,6</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>1,23689</td> <td>92,637</td> <td>11,3</td> </tr> </tbody> </table>	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]	1	1	1	1	2,47377	42,396	64,2	2	2	0	0	2,14235	49,358	100,0	3	2	2	0	1,51487	72,383	45,8	4	3	1	1	1,29189	87,641	15,6	5	2	2	2	1,23689	92,637	11,3
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]																																					
1	1	1	1	2,47377	42,396	64,2																																					
2	2	0	0	2,14235	49,358	100,0																																					
3	2	2	0	1,51487	72,383	45,8																																					
4	3	1	1	1,29189	87,641	15,6																																					
5	2	2	2	1,23689	92,637	11,3																																					

Figura A.5 – Ficha ICDD do Fe<sub>0,957</sub>O.

<p><b><u>Name and formula</u></b></p> <p>Reference code: 01-078-1831</p> <p>ICSD name: Barium Hydroxide Hydrate</p> <p>Empirical formula: BaH<sub>4</sub>O<sub>3</sub> Chemical formula: Ba ( OH )<sub>2</sub> ( H<sub>2</sub>O )</p> <p><b><u>Subfiles and Quality</u></b></p> <p>Subfiles: Inorganic Corrosion Modelled additional pattern Quality: Calculated (C)</p> <p><b><u>References</u></b></p> <p>Primary reference: <i>Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)</i> Structure: Kuske, P., Engelen, B., Henning, J., Lutz, H.D., Fuess, H., Gregson, D., <i>Z. Kristallogr.</i>, 183, 319, (1988)</p>	<p><b><u>Crystallographic parameters</u></b></p> <p>Crystal system: Orthorhombic Space group: Pmc21 Space group number: 26</p> <p>a (Å): 3,8947 b (Å): 6,3657 c (Å): 6,9523 Alpha (°): 90,0000 Beta (°): 90,0000 Gamma (°): 90,0000</p> <p>Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3,65 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 172,36 Z: 2,00</p> <p>RIR: 3,81</p> <p><b><u>Comments</u></b></p> <p>ICSD collection code: 063017</p>
---	--



**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	0	6,36570	16,156	68,4
2	0	1	1	4,69494	21,967	100,0
3	1	0	0	3,89470	26,556	45,9
4	0	0	2	3,47615	29,823	49,3
5	1	1	0	3,32222	31,239	28,4
6	0	2	0	3,18285	32,644	0,8
7	0	1	2	3,05090	34,099	9,4
8	1	1	1	2,99756	34,724	57,4
9	0	2	1	2,89399	36,009	50,5
10	1	0	2	2,59341	40,353	43,5
11	1	2	0	2,46454	42,563	10,1
12	1	1	2	2,40174	43,732	41,1
13	0	2	2	2,34747	44,798	3,0
14	1	2	1	2,32291	45,297	66,2
15	0	1	3	2,17762	48,507	18,2
16	0	3	0	2,12190	49,866	7,7
17	0	3	1	2,02948	52,304	4,9
18	1	2	2	2,01051	52,836	2,7
19	2	0	0	1,94735	54,690	13,6
20	1	1	3	1,90070	56,149	16,9
21	0	2	3	1,87345	57,040	11,7
22	1	3	0	1,86331	57,379	11,3
23	0	3	2	1,81114	59,193	11,7
24	1	3	1	1,79876	59,642	15,0
25	0	0	4	1,73808	61,948	5,2
26	2	0	2	1,69893	63,540	9,2
27	1	2	3	1,68829	63,988	15,5
28	0	1	4	1,67670	64,483	3,8
29	2	2	0	1,66111	65,163	0,4
30	1	3	2	1,64225	66,006	12,5
31	2	2	1	1,61563	67,237	13,3
32	0	4	0	1,59142	68,399	2,4
33	1	0	4	1,58720	68,607	5,1
34	0	3	3	1,56498	69,720	1,5
35	0	4	1	1,55130	70,426	2,5
36	1	1	4	1,54005	71,018	5,1
37	0	2	4	1,52545	71,802	0,1
38	2	2	2	1,49878	73,285	0,8
39	1	4	0	1,47319	74,773	4,0
40	1	3	3	1,45159	76,082	8,4
41	0	4	2	1,44699	76,367	5,9
42	1	4	1	1,44118	76,731	2,3
43	2	3	0	1,43473	77,139	3,8
44	1	2	4	1,42039	78,065	0,7
45	2	3	1	1,40512	79,078	2,3
46	0	1	5	1,35843	82,369	3,2
47	1	4	2	1,35640	82,519	6,6
48	2	2	3	1,35010	82,989	6,6
49	0	3	4	1,34458	83,406	3,7
50	2	3	2	1,32621	84,828	6,6
51	0	4	3	1,31188	85,977	0,7
52	2	0	4	1,29670	87,234	3,5
53	1	1	5	1,28265	88,436	4,3
54	0	2	5	1,27418	89,179	2,3
55	1	3	4	1,27097	89,465	8,0
56	3	1	1	1,25128	91,265	3,5
57	1	4	3	1,24324	92,026	0,9
58	2	4	0	1,23227	93,088	1,6
59	2	3	3	1,21987	94,324	1,1
60	3	0	2	1,21618	94,700	2,9
61	2	4	1	1,21336	94,989	3,2
62	1	2	5	1,21102	95,231	5,1
63	3	2	0	1,20208	96,169	0,5
64	3	1	2	1,19458	96,974	2,8
65	1	5	1	1,19220	97,232	5,5
66	3	2	1	1,18451	98,080	4,8
67	0	4	4	1,17373	99,300	1,5
68	2	4	2	1,16145	100,737	2,7
69	0	0	6	1,15872	101,063	2,2

70	1	5	2	1,14285	103,016	0,2
71	0	1	6	1,13998	103,380	0,6
72	3	2	2	1,13607	103,880	0,3
73	1	4	4	1,12381	105,492	2,9
74	3	1	3	1,11511	106,675	3,1
75	1	3	5	1,11414	106,809	3,3
76	1	0	6	1,11061	107,301	2,0
77	2	3	4	1,10646	107,887	3,4
78	1	1	6	1,09408	109,688	1,7

Figura A.6 – Ficha ICDD da Ba(OH)<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O).

**Name and formula**

Reference code: 01-076-1849

Mineral name: Magnetite  
ICSD name: Iron Oxide

Empirical formula: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
Chemical formula: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Alloy, metal or intermetallic  
Corrosion  
Modelled additional pattern  
Quality: Calculated (C)

**Comments**

ICSD collection code: 036314  
Test from ICSD: No R value given.  
At least one TF missing.

**References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
Structure: Claassen, A.A., *Proc. Phys. Soc., London*, **38**, 482, (1926)

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
Space group: Fd-3m  
Space group number: 227

a (Å): 8,4000  
b (Å): 8,4000  
c (Å): 8,4000  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,19  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 592,70  
Z: 8,00

RIR: 4,95

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	4,84974	21,257	9,5
2	2	2	0	2,96985	35,059	29,5
3	3	1	1	2,53270	41,364	100,0
4	2	2	2	2,42487	43,294	7,6
5	4	0	0	2,10000	50,422	20,4
6	3	3	1	1,92709	55,314	0,7
7	4	2	2	1,71464	62,891	8,1
8	5	1	1	1,61658	67,192	25,6
9	4	4	0	1,48492	74,083	34,0
10	5	3	1	1,41986	78,100	0,8
11	4	4	2	1,40000	79,424	0,1
12	6	2	0	1,32816	84,674	2,5
13	5	3	3	1,28099	88,580	6,1
14	6	2	2	1,26635	89,880	2,5
15	4	4	4	1,21244	95,084	2,0
16	5	5	1	1,17624	99,013	0,3
17	6	4	2	1,12250	105,668	2,3
18	7	3	1	1,09359	109,761	8,4

Figura A.7 – Ficha ICDD da magnetite.

**Name and formula**

Reference code: 01-087-1165

Mineral name: Hematite  
ICSD name: Iron Oxide

Empirical formula: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Chemical formula: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Alloy, metal or intermetallic  
Corrosion  
Modelled additional pattern  
Quality: Calculated (C)

**Comments**

Sample source: Specimen from an unknown locality.  
ICSD collection code: 082903

**References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
Structure: Sawada, H., *Mater. Res. Bull.*, **31**, 141, (1996)

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Rhombohedral  
Space group: R-3c  
Space group number: 167

a (Å): 5,0353  
b (Å): 5,0353  
c (Å): 13,7495  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,27  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 301,90  
Z: 6,00

RIR: 3,26

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	2	3,68238	28,117	31,4
2	1	0	4	2,69953	38,702	100,0
3	1	1	0	2,51765	41,623	71,3
4	0	0	6	2,29158	45,952	1,9
5	1	1	3	2,20663	47,829	19,2
6	2	0	2	2,07833	50,985	1,8
7	0	2	4	1,84119	58,134	34,2
8	1	1	6	1,69469	63,718	41,1
9	2	1	1	1,63647	66,269	0,5
10	1	2	2	1,60277	67,849	2,5
11	0	1	8	1,59898	68,032	8,6
12	2	1	4	1,48618	74,010	26,4
13	3	0	0	1,45357	75,960	25,7
14	1	2	5	1,41371	78,505	0,2
15	2	0	8	1,34976	83,014	2,5
16	1	0	10	1,31131	86,023	8,8
17	1	1	9	1,30607	86,453	2,1
18	2	1	7	1,26258	90,222	0,3
19	2	2	0	1,25882	90,566	5,5
20	0	3	6	1,22746	93,563	1,9
21	2	2	3	1,21387	94,937	0,9
22	1	3	1	1,20479	95,882	0,1
23	3	1	2	1,19115	97,347	1,6
24	1	2	8	1,18959	97,518	3,5
25	0	2	10	1,16301	100,552	4,3
26	0	0	12	1,14579	102,647	0,2
27	1	3	4	1,14088	103,265	6,5
28	2	2	6	1,10332	108,336	5,9

Figura A.8 – Ficha ICDD da hematite.

**Name and formula**

Reference code: 01-073-2222  
 ICSD name: Barium Oxide Hydrogen Peroxide  
 Empirical formula: BaH<sub>4</sub>O<sub>6</sub>  
 Chemical formula: BaO<sub>2</sub> ( H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> )<sub>2</sub>

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Corrosion  
 Modelled additional pattern  
 Quality: Calculated (C)

**Comments**

ICSD collection code: 024778  
 Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable.  
 No R value given.

**References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
 Structure: Vannerberg, N.G., *Ark. Kemi*, **14**, 125, (1959)

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Orthorhombic  
 Space group: Pbc<sub>a</sub>  
 Space group number: 61  
 a (Å): 16,8370  
 b (Å): 6,4070  
 c (Å): 8,0050  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3,65  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 3,56  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 863,54  
 Z: 8,00

RIR: 5,27

**Peak list**

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	2	0	0	8,41850	12,199	0,1
2	2	1	0	5,09840	20,209	5,3
3	1	1	1	4,79498	21,503	6,2
4	2	1	1	4,30028	24,012	100,0
5	4	0	0	4,20925	24,539	32,7
6	0	0	2	4,00250	25,828	16,4
7	1	0	2	3,89399	26,560	6,1
8	3	1	1	3,73420	27,719	0,2
9	2	0	2	3,61475	28,654	0,1
10	4	1	0	3,51796	29,460	0,1
11	1	1	2	3,32760	31,187	0,3
12	3	0	2	3,25870	31,864	0,2
13	0	2	0	3,20350	32,428	5,9
14	2	1	2	3,14825	33,013	7,1
15	0	2	1	2,97418	35,006	3,8
16	3	1	2	2,90053	35,925	20,8
17	5	1	1	2,79340	37,353	0,7
18	3	2	1	2,62798	39,800	1,2
19	5	0	2	2,57675	40,626	2,1
20	6	1	0	2,57043	40,730	3,4
21	4	2	0	2,54920	41,084	14,3
22	0	2	2	2,50106	41,912	22,3
23	1	2	2	2,47391	42,394	2,4
24	6	1	1	2,44736	42,876	37,2
25	4	2	1	2,42901	43,217	19,3
26	5	1	2	2,39066	43,946	0,5
27	2	1	3	2,36412	44,465	21,6
28	3	2	2	2,28448	46,103	1,8
29	3	1	3	2,25556	46,729	2,3
30	5	2	1	2,22919	47,315	0,1
31	6	1	2	2,16283	48,860	5,0
32	4	2	2	2,15014	49,167	8,9
33	8	0	0	2,10462	50,304	6,6
34	2	3	0	2,07009	51,203	4,4

---

35	0	2	3	2,05026	51,735	0,4
36	1	2	3	2,03523	52,145	0,2
37	2	3	1	2,00416	53,016	12,4
38	8	1	0	1,99951	53,149	8,0
39	5	1	3	1,98811	53,478	5,1
40	2	0	4	1,94699	54,701	0,1
41	3	3	1	1,93673	55,015	0,4
42	3	2	3	1,92578	55,354	0,7
43	1	1	4	1,89806	56,234	0,3
44	3	0	4	1,88500	56,659	1,1
45	1	3	2	1,87253	57,070	0,4
46	2	1	4	1,86280	57,396	4,7
47	4	3	1	1,85121	57,789	11,9
48	2	3	2	1,83872	58,219	9,1
49	3	1	4	1,80738	59,329	1,8
50	3	3	2	1,78624	60,103	0,7
51	5	3	1	1,75898	61,133	3,0
52	7	2	2	1,73366	62,124	0,8
53	7	1	3	1,72092	62,635	4,0
54	8	2	1	1,71799	62,754	5,0
55	6	3	0	1,69947	63,517	2,3
56	9	0	2	1,69479	63,713	1,5
57	1	2	4	1,68872	63,970	2,1
58	10	0	0	1,68370	64,183	1,1
59	6	3	1	1,66242	65,105	4,4
60	1	3	3	1,65925	65,245	2,6
61	5	3	2	1,64431	65,913	0,3
62	2	3	3	1,63560	66,309	1,5
63	6	0	4	1,62841	66,640	0,7
64	3	2	4	1,62461	66,816	1,1
65	8	2	2	1,61034	67,487	5,1
66	0	4	0	1,60175	67,898	0,6
67	10	1	1	1,59573	68,189	4,6
68	9	2	1	1,58356	68,786	0,3
69	6	1	4	1,57909	69,009	0,3
70	4	2	4	1,57413	69,257	4,1
71	0	4	1	1,57062	69,434	3,6
72	7	3	1	1,56613	69,662	1,2
73	6	3	2	1,56430	69,755	1,3
74	7	2	3	1,56033	69,958	0,7
75	1	1	5	1,54667	70,668	2,1
76	2	4	1	1,54398	70,810	1,2
77	7	0	4	1,53839	71,106	0,8
78	2	1	5	1,52746	71,693	1,5
79	5	2	4	1,51564	72,340	1,3
80	3	4	1	1,51251	72,513	0,8
81	10	1	2	1,50835	72,745	0,4
82	3	1	5	1,49697	73,388	1,4
83	5	3	3	1,49423	73,545	0,8
84	10	2	0	1,48982	73,799	0,8
85	0	4	2	1,48709	73,957	0,5
86	7	3	2	1,48329	74,178	0,3
87	4	4	1	1,47151	74,873	3,7
88	8	2	3	1,46860	75,047	2,3
89	10	2	1	1,46521	75,251	0,5
90	1	3	4	1,45484	75,882	0,4
91	8	0	4	1,45027	76,163	1,2
92	2	3	4	1,43882	76,880	1,0
93	6	3	3	1,43343	77,222	1,0
94	11	0	2	1,42966	77,464	0,7
95	1	2	5	1,42696	77,638	0,5
96	5	4	1	1,42340	77,869	0,3
97	3	3	4	1,41325	78,535	1,5
98	5	1	5	1,41043	78,722	1,9
99	12	0	0	1,40308	79,216	3,6
100	6	4	0	1,39001	80,110	3,1
101	7	2	4	1,38678	80,335	3,1
102	4	3	4	1,37964	80,836	0,2
103	0	4	3	1,37332	81,286	1,2
104	7	3	3	1,36877	81,614	0,9
105	9	0	4	1,36664	81,768	0,5
106	6	1	5	1,35896	82,330	0,9

---

107	4	2	5	1,35579	82,564	0,9
108	5	3	4	1,33975	83,774	0,4
109	9	1	4	1,33657	84,019	0,4
110	0	0	6	1,33396	84,221	0,9
111	1	0	6	1,33000	84,530	1,7
112	9	3	2	1,32757	84,721	0,9
113	12	0	2	1,32408	84,996	1,4
114	10	3	0	1,32118	85,227	2,1
115	5	2	5	1,31788	85,491	1,2
116	7	4	1	1,31508	85,717	0,3
117	4	4	3	1,30559	86,492	4,2
118	1	1	6	1,30224	86,770	2,3
119	3	0	6	1,29800	87,124	0,8
120	6	3	4	1,29540	87,343	1,5
121	12	2	0	1,28522	88,213	0,8
122	1	3	5	1,27732	88,902	0,7
123	8	4	0	1,27460	89,142	0,7
124	4	0	6	1,27181	89,390	1,1
125	12	2	1	1,26897	89,644	1,2
126	2	5	0	1,26681	89,838	2,7
127	10	1	4	1,26309	90,175	1,7
128	8	4	1	1,25874	90,573	2,0
129	10	3	2	1,25548	90,874	3,3
130	3	3	5	1,24890	91,489	1,1
131	5	0	6	1,24036	92,302	0,8
132	2	4	4	1,23696	92,630	0,5
133	13	0	2	1,23162	93,151	0,4
134	7	2	5	1,23051	93,261	0,4
135	1	2	6	1,22834	93,475	0,8
136	12	2	2	1,22368	93,940	2,4
137	3	4	4	1,22060	94,250	1,7
138	5	1	6	1,21719	94,596	0,4
139	8	4	2	1,21450	94,872	0,9
140	4	5	1	1,21173	95,157	0,5
141	2	5	2	1,20776	95,570	1,3
142	6	0	6	1,20492	95,869	0,8
143	3	2	6	1,20300	96,071	0,9
144	8	3	4	1,19978	96,414	0,5
145	4	4	4	1,19874	96,525	0,3
146	5	3	5	1,19731	96,679	0,5
147	9	1	5	1,19503	96,925	0,7
148	7	4	3	1,19262	97,187	0,6
149	11	3	2	1,18804	97,689	0,1
150	10	3	3	1,18474	98,055	0,6
151	4	2	6	1,18206	98,354	0,4
152	5	4	4	1,17230	99,465	0,2
153	14	1	1	1,16932	99,810	1,8
154	7	0	6	1,16670	100,116	1,8
155	6	5	0	1,16562	100,243	1,7
156	9	4	2	1,16411	100,421	0,7

Figura A.9 – Ficha ICDD do BaO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

**Name and formula**

Reference code: 01-079-1742

ICSD name: Barium Iron Oxide

Empirical formula: BaFe<sub>11,9</sub>O<sub>19</sub>

Chemical formula: BaFe<sub>11,9</sub>O<sub>19</sub>

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic

Corrosion

Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

**References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)

Structure: Shin, H.S., Kwon, S.-J., *Yoop Hakhoechi*, **30**, 499, (1993)

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal

Space group: P63/mmc

Space group number: 194

a (Å): 5,8928

b (Å): 5,8928

c (Å): 23,2010

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,26

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 697,72

Z: 2,00

RIR: 2,48

**Comments**

ICSD collection code: 066757

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	2	11,60050	7,615	1,2
2	0	0	4	5,80025	15,263	0,1
3	1	0	1	4,98416	17,781	9,1
4	1	0	2	4,67127	18,983	12,3
5	1	0	3	4,25950	20,838	0,1
6	0	0	6	3,86683	22,981	11,2
7	1	0	4	3,83142	23,197	3,0
8	1	0	5	3,43319	25,932	0,9
9	1	0	6	3,08202	28,947	1,2
10	1	1	0	2,94640	30,311	46,7
11	0	0	8	2,90013	30,806	16,3
12	1	1	2	2,85573	31,297	9,7
13	1	0	7	2,77964	32,177	93,0
14	1	1	4	2,62690	34,104	100,0
15	2	0	0	2,55166	35,141	9,8
16	2	0	1	2,53636	35,360	5,8
17	1	0	8	2,52142	35,577	7,4
18	2	0	2	2,49208	36,010	1,5
19	2	0	3	2,42317	37,071	47,1
20	1	1	6	2,34359	38,378	2,4
21	2	0	4	2,33564	38,514	1,5
22	0	0	10	2,32010	38,782	0,5
23	1	0	9	2,30098	39,117	2,2
24	2	0	5	2,23589	40,305	28,4
25	2	0	6	2,12975	42,408	17,7
26	1	0	10	2,11208	42,780	1,4
27	1	1	8	2,06686	43,763	0,9
28	2	0	7	2,02189	44,789	0,4
29	1	0	11	1,94926	46,554	5,1
30	0	0	12	1,93342	46,958	0,2
31	2	1	0	1,92887	47,075	0,2
32	2	1	1	1,92224	47,248	1,2
33	2	0	8	1,91571	47,419	0,8
34	2	1	2	1,90275	47,762	0,7
35	2	1	3	1,87154	48,609	0,5
36	2	1	4	1,83032	49,777	1,1
37	1	1	10	1,82281	49,996	3,2
38	2	0	9	1,81350	50,271	7,2
39	1	0	12	1,80801	50,434	4,2
40	2	1	5	1,78112	51,250	0,3
41	2	1	6	1,72605	53,010	0,5
42	2	0	10	1,71660	53,325	2,8
43	3	0	0	1,70110	53,850	7,1
44	3	0	1	1,69655	54,006	3,9
45	1	0	13	1,68310	54,473	2,1
46	2	1	7	1,66711	55,040	32,8

47	3	0	3	1,66139	55,246	17,9
48	0	0	14	1,65721	55,397	6,6
49	3	0	4	1,63235	56,315	19,4
50	2	0	11	1,62569	56,566	39,2
51	1	1	12	1,61647	56,918	4,6
52	2	1	8	1,60608	57,321	4,6
53	1	0	14	1,57619	58,512	0,7
54	3	0	6	1,55709	59,301	0,4
55	2	1	9	1,54440	59,837	1,4
56	2	0	12	1,54101	59,982	2,9
57	3	0	7	1,51341	61,192	0,1
58	2	1	10	1,48323	62,576	1,6
59	1	0	15	1,48024	62,717	2,7
60	2	2	0	1,47320	63,051	36,9
61	2	0	13	1,46247	63,567	2,6
62	0	0	16	1,45006	64,176	0,6
63	1	1	14	1,44442	64,457	1,3
64	2	1	11	1,42340	65,527	3,4
65	3	0	9	1,41983	65,712	1,8
66	3	1	0	1,41540	65,944	0,2
67	3	1	1	1,41278	66,082	0,6
68	3	1	2	1,40499	66,495	0,6
69	2	0	14	1,38982	67,317	9,4
70	2	2	6	1,37667	68,048	2,1
71	3	0	10	1,37186	68,319	1,4
72	2	1	12	1,36552	68,681	0,5
73	3	1	5	1,35382	69,359	0,2
74	3	1	6	1,32916	70,836	0,1
75	2	0	15	1,32270	71,235	0,1
76	1	0	17	1,31843	71,501	0,4
77	2	2	8	1,31345	71,814	5,4
78	2	1	13	1,30998	72,034	3,4
79	3	1	7	1,30168	72,566	12,5
80	3	0	12	1,27714	74,191	1,5
81	4	0	0	1,27583	74,280	1,1
82	4	0	1	1,27390	74,411	1,3
83	3	1	8	1,27200	74,541	1,2
84	4	0	2	1,26818	74,804	0,5
85	4	0	3	1,25881	75,458	4,1
86	1	0	18	1,24970	76,106	2,0
87	4	0	4	1,24604	76,369	1,1
88	2	2	10	1,24366	76,542	0,2
89	3	1	9	1,24069	76,759	0,6
90	4	0	5	1,23018	77,536	2,1
91	4	0	6	1,21158	78,956	1,5
92	3	1	10	1,20830	79,212	1,2
93	2	1	15	1,20669	79,339	1,4
94	2	0	17	1,20344	79,596	2,1
95	1	0	19	1,18704	80,921	0,6
96	1	1	18	1,18089	81,431	4,6
97	3	1	11	1,17529	81,902	1,6
98	2	2	12	1,17179	82,199	0,9
99	3	2	1	1,16929	82,413	0,4
100	3	2	2	1,16486	82,795	0,5
101	0	0	20	1,16005	83,215	1,2
102	3	2	3	1,15759	83,431	0,7
103	2	0	18	1,15049	84,063	0,1
104	3	2	4	1,14763	84,321	0,1
105	4	0	9	1,14345	84,701	1,0
106	3	2	5	1,13520	85,462	0,1
107	1	0	20	1,13119	85,838	0,2
108	4	0	10	1,11795	87,107	0,4
109	2	1	17	1,11363	87,530	5,1
110	3	1	13	1,10854	88,035	1,1
111	3	2	7	1,10393	88,498	6,6
112	2	0	19	1,10104	88,792	9,6
113	4	1	4	1,09366	89,551	7,3
114	4	0	11	1,09165	89,761	7,9

Figura A.10 – Ficha ICDD da ferrite de bário.



**Name and formula**

Reference code: 01-070-2468  
 ICSD name: Barium Iron Oxide

Empirical formula: BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
 Chemical formula: BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Corrosion  
 Modelled additional pattern  
 Quality: Calculated (C)

**Comments**

ICSD collection code: 009121  
 Test from ICSD: At least one TF missing.

Calc. density unusual but tolerable.

**References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
 Structure: Mitsuda, H., Mori, S., Okazaki, C., *Acta Crystallogr., Sec. B*, **27**, 1263, (1971)

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Orthorhombic  
 Space group: Bb21m  
 Space group number: 36

a (Å): 19,0500  
 b (Å): 5,3900  
 c (Å): 8,4480

Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 4,79  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 4,70  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 867,44  
 Z: 8,00

RIR: 4,98

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	2	0	0	9,52500	9,277	0,1
2	1	0	1	7,72269	11,449	12,5
3	3	0	1	5,07596	17,457	0,4
4	4	0	0	4,76250	18,616	9,3
5	2	1	0	4,69100	18,902	20,4
6	1	1	1	4,41993	20,073	8,0
7	0	0	2	4,22400	21,015	0,3
8	2	0	2	3,86134	23,014	0,1
9	3	1	1	3,69528	24,064	1,2
10	4	1	0	3,56893	24,929	0,2
11	5	0	1	3,47313	25,628	0,3
12	4	0	2	3,16013	28,217	52,5
13	2	1	2	3,13898	28,411	100,0
14	5	1	1	2,91952	30,597	0,3
15	1	0	3	2,78573	32,105	0,7
16	6	1	0	2,73566	32,709	59,1
17	4	1	2	2,72613	32,826	35,8
18	0	2	0	2,69500	33,216	28,0
19	2	2	0	2,59034	34,600	3,9
20	3	0	3	2,57423	34,823	0,7
21	1	2	1	2,54451	35,243	1,7
22	6	0	2	2,53798	35,337	1,1
23	1	1	3	2,47475	36,271	1,1
24	8	0	0	2,38125	37,748	1,6
25	4	2	0	2,34550	38,345	3,0
26	7	1	1	2,33472	38,529	2,9
27	6	1	2	2,29616	39,203	5,9
28	0	2	2	2,27196	39,638	5,5
29	5	0	3	2,26458	39,772	5,0
30	2	2	2	2,20996	40,798	0,4
31	8	1	0	2,17815	41,421	0,2
32	5	2	1	2,12918	42,419	0,6
33	0	0	4	2,11200	42,781	15,2
34	5	1	3	2,08780	43,302	2,4
35	8	0	2	2,07434	43,597	12,2

---

36	9	0	1	2,05058	44,129	23,4
37	7	0	3	1,95692	46,361	0,2
38	1	2	3	1,93693	46,868	0,8
39	4	0	4	1,93067	47,029	2,9
40	2	1	4	1,92582	47,155	6,3
41	9	1	1	1,91871	47,340	3,2
42	7	2	1	1,86755	48,720	1,8
43	3	2	3	1,86149	48,889	1,3
44	6	2	2	1,84764	49,279	0,1
45	7	1	3	1,83944	49,514	0,1
46	4	1	4	1,81759	50,150	0,1
47	10	1	0	1,79612	50,792	0,9
48	8	2	0	1,78446	51,147	0,9
49	2	3	0	1,76553	51,736	1,3
50	1	3	1	1,74993	52,232	0,8
51	5	2	3	1,73375	52,757	1,0
52	11	0	1	1,69654	54,007	0,2
53	3	3	1	1,69370	54,105	0,3
54	1	0	5	1,68299	54,477	0,9
55	6	1	4	1,67176	54,874	14,4
56	0	2	4	1,66235	55,211	7,5
57	10	1	2	1,65289	55,554	9,1
58	8	2	2	1,64380	55,888	10,5
59	2	3	2	1,62896	56,443	9,7
60	11	1	1	1,61827	56,849	0,5
61	9	1	3	1,61432	57,001	0,9
62	1	1	5	1,60650	57,304	1,5
63	5	3	1	1,59579	57,725	0,3
64	12	0	0	1,58750	58,055	5,8
65	7	2	3	1,58349	58,216	3,3
66	8	0	4	1,58007	58,354	1,5
67	4	2	4	1,56949	58,786	2,6
68	6	3	0	1,56367	59,026	11,2
69	5	0	5	1,54454	59,831	0,6
70	12	1	0	1,52282	60,774	0,1
71	8	1	4	1,51626	61,065	0,1
72	1	3	3	1,50988	61,351	0,3
73	12	0	2	1,48478	62,503	0,5
74	7	3	1	1,47518	62,956	0,7
75	3	3	3	1,47331	63,045	0,7
76	6	3	2	1,46642	63,376	0,3
77	10	2	2	1,45976	63,699	0,3
78	13	0	1	1,44382	64,487	0,3
79	7	0	5	1,43545	64,909	1,6
80	9	2	3	1,43298	65,034	1,0
81	1	2	5	1,42750	65,315	1,0
82	11	1	3	1,42285	65,555	1,2
83	0	0	6	1,40750	66,362	0,7
84	13	1	1	1,39465	67,053	1,0
85	7	1	5	1,38710	67,467	1,3
86	10	1	4	1,36783	68,549	4,5
87	14	0	0	1,36071	68,958	0,7
88	2	3	4	1,35457	69,315	1,5
89	4	0	6	1,35023	69,570	2,3
90	2	1	6	1,34856	69,668	4,0
91	5	2	5	1,34006	70,175	0,5
92	2	4	0	1,33421	70,528	0,2
93	1	4	1	1,32744	70,942	0,2
94	7	3	3	1,32347	71,187	0,2
95	9	0	5	1,31932	71,445	0,3
96	4	3	4	1,31526	71,700	0,2
97	4	1	6	1,30976	72,048	0,1
98	10	3	0	1,30706	72,220	0,3
99	12	2	2	1,30130	72,591	0,7
100	4	4	0	1,29660	72,896	0,5
101	11	2	3	1,29400	73,066	0,8
102	6	0	6	1,28711	73,521	0,1
103	0	4	2	1,28376	73,745	0,4
104	13	2	1	1,27269	74,494	0,6
105	12	0	4	1,26899	74,748	3,2
106	7	2	5	1,26694	74,890	1,6
107	13	1	3	1,26368	75,117	0,8

---

108	14	1	2	1,25932	75,422	3,2
109	6	3	4	1,25672	75,605	7,0
110	6	1	6	1,25191	75,947	2,3
111	10	3	2	1,24864	76,182	4,0
112	6	4	0	1,23952	76,844	2,6
113	2	2	6	1,23737	77,002	1,4
114	11	3	1	1,23351	77,288	0,3
115	9	3	3	1,23176	77,418	0,4
116	1	3	5	1,22828	77,678	0,9
117	15	1	1	1,22312	78,068	0,3
118	8	0	6	1,21198	78,925	1,0
119	11	0	5	1,20835	79,208	0,6
120	4	2	6	1,20719	79,300	1,8
121	1	0	7	1,20444	79,517	1,0
122	7	4	1	1,19543	80,237	0,3
123	3	4	3	1,19383	80,366	0,3
124	16	0	0	1,19062	80,628	0,2
125	8	3	4	1,18650	80,966	0,2
126	8	1	6	1,18246	81,300	0,1
127	11	1	5	1,18004	81,502	0,1
128	1	1	7	1,17545	81,888	0,2
129	8	4	0	1,17275	82,117	0,3
130	5	3	5	1,17124	82,246	0,2
131	6	2	6	1,16145	83,092	0,1
132	3	1	7	1,15771	83,421	0,4
133	5	0	7	1,15052	84,061	0,4
134	12	2	4	1,14808	84,280	2,4
135	16	0	2	1,14597	84,471	1,5
136	11	3	3	1,14011	85,007	0,5
137	15	2	1	1,13835	85,170	0,4
138	0	4	4	1,13598	85,390	1,4
139	15	1	3	1,13189	85,772	0,4
140	8	4	2	1,13001	85,949	1,8
141	9	4	1	1,12655	86,278	1,0
142	13	3	1	1,12545	86,383	0,9
143	7	3	5	1,12147	86,765	0,5
144	14	1	4	1,11894	87,010	0,5
145	10	3	4	1,11143	87,747	0,5
146	10	1	6	1,10811	88,078	1,2
147	8	2	6	1,10535	88,355	2,2
148	7	0	7	1,10324	88,568	1,0
149	2	3	6	1,10081	88,815	1,4

Figura A.11 – Ficha ICDD do BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>