

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**GABRIEL BURLANDY MOTA DE MELO**

**REMOÇÃO DE MANCHAS DE ÓLEO EM MEIO AQUOSO  
UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DISPERSAS EM  
MATRIZ DE PARAFINA**

**Rio de Janeiro  
2014**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**GABRIEL BURLANDY MOTA DE MELO**

**REMOÇÃO DE MANCHAS DE ÓLEO EM MEIO AQUOSO  
UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DISPERSAS EM  
MATRIZ DE PARAFINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. André Ben-  
Hur S. Figueiredo – D.C.

Co-orientador: Prof. Ronaldo Sergio de Biasi – Ph.D.

Rio de Janeiro  
2014

C2014

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

F475	Melo, Gabriel Burlandy Mota de. Remoção de manchas de óleo em meio aquoso utilizando nanopartículas magnéticas dispersas em matriz de parafina / Gabriel Burlandy Mota de Melo; orientado por André Ben-Hur da Silva Figueiredo e Ronaldo Sérgio de Biasi – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2012.  71f.:il.  Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia - Rio de Janeiro 2014.  1. Ciências dos materiais – teses e dissertações. 2. Nanopartículas magnéticas. 3. nanotecnologia I. Figueiredo, André Ben-Hur da Silva. II de Biasi, Ronaldo Sergio. III Título. IV. Instituto Militar de Engenharia.  CDD 620.5
------	---

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**GABRIEL BURLANDY MOTA DE MELO**

**REMOÇÃO DE MANCHAS DE ÓLEO EM MEIO AQUOSO  
UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS  
DISPERSAS EM MATRIZ DE PARAFINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: André Ben-Hur da Silva Figueiredo, D.C.

Co-orientador: Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D.

Aprovada em 29 de Abril de 2014 pela seguinte Banca Examinadora:

---

Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo - D.C. do IME – Presidente

---

Prof. Ronaldo Sergio de Biasi - Ph.D. do IME

---

Prof<sup>a</sup>. Leila Rosa de Oliveira Cruz - D.C. do IME

---

Prof<sup>a</sup>. Lilian Pantoja Sosman - D.C. da UERJ

Rio de Janeiro  
2014

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Roberto e Deise e à minha irmã Bianca pela dedicação a mim, acreditando e amparando.

Agradeço à Professora Dr. Lilian Pantoja Sosman, do corpo docente da UERJ, a quem considero parte de minha família, por ter acreditado em mim, lá no meu ensino médio, quando me aceitou como seu aluno no projeto Jovem Talentos para a Ciência, da FAPERJ.

Agradeço ao meu Professor orientador Dr. André Ben-Hur da Silva Figueiredo, a quem admiro muito, pelos diálogos, conselhos, incentivo, paciência e amizade, que só tornou a confecção deste trabalho mais produtiva e prazerosa.

Agradeço ao meu segundo, porém não menos importante Professor orientador Dr. Ronaldo Sérgio de Biasi, por acreditar no trabalho, corrigir e aconselhar, de forma a otimizar o resultado deste.

Agradeço ao Coronel Newton Gomes Dumani Júnior, pela permissão da utilização do laboratório de Física da sua seção, como sede para obtenção deste trabalho.

Agradeço à Doutoranda do Instituto Militar de Engenharia, Danielle Gomes Carvalho, por ajudar na análise dos resultados da difração de raios X usando o programa TOPAS. Sua colaboração foi decisiva para o desenvolvimento deste trabalho obrigado pelo apoio, incentivo e puxões de orelha.

Agradeço aos professores que compõem o corpo docente do curso de pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, pelos cursos ministrados, os quais contribuíram ativamente tanto para a minha formação acadêmica quanto para a construção do meu pensamento científico.

Agradeço ao CBPF por permitir o uso do laboratório de Raios X, para caracterização das amostras, e a toda a equipe que constitui este laboratório pelo apoio.

Também quero agradecer ao técnico Carlos Gomes e demais integrantes do Laboratório de Física Básica do IME, pelo apoio e auxílio para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

Agradeço ao Coronel Antônio Luíz dos Santos Lima por permitir a utilização do equipamento de infravermelho e ultravioleta da Seção de Engenharia Química do IME, para caracterização das amostras de ferrita.

Por último, agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	7
LISTA DE TABELAS .....	10
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	11
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1 Motivação Para a Pesquisa.....	16
1.2 Escolha do Tema .....	17
1.3 Objetivo da Pesquisa .....	17
1.4 Organização do Trabalho .....	18
<b>2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DAS FERRITAS.....</b>	<b>19</b>
2.1 Estrutura Cristalina das Ferritas .....	19
2.2 Ferrita de Cobalto.....	20
2.3 Ferrita de Níquel .....	20
2.4 Ferrita Mista Níquel Zinco.....	21
<b>3 O MAGNETISMO DA MATÉRIA .....</b>	<b>23</b>
3.1 Dipolos Magnéticos .....	23
3.2 Vetor Campo Magnético .....	24
3.3 Origem dos Momentos Magnéticos .....	25
3.4 Diamagnetismo .....	26
3.5 Paramagnetismo .....	27
3.6 Ferromagnetismo.....	27
3.7 Antiferromagnetismo .....	28
3.8 Ferrimagnetismo .....	29
<b>4 COMPÓSITO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA EM MATRIZ DE PARAFINA.....</b>	<b>32</b>
4.1 Introdução .....	32
4.2 Compósitos Reforçados com Partículas.....	33
4.3 Compósito Ferrita Parafina .....	34

<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
5.1 Introdução .....	36
5.2 Síntese de ferrita por Reação de Combustão.....	36
5.3 Difração de raios X .....	40
5.4 Ressonância Ferromagnética.....	40
5.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....	43
5.6 Preparação do Compósito .....	44
5.7 Aplicação do Compósito na Mancha de Óleo.....	45
5.8 Movimentação da Mancha de Óleo.....	45
5.9 Absorção de Óleo.....	46
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	48
6.1 Introdução .....	48
6.2 Difratoformas de raios X .....	48
6.3 Ressonância Magnética Eletrônica .....	52
6.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF) .....	54
6.5 Velocidade de Arraste e Capacidade de Absorção do Compósito.....	57
<b>7 CONCLUSÕES</b> .....	64
<b>8 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS</b> .....	66
<b>9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	67

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 (a) Sítio tetraédrico, (b) sítio octaédrico, (c) célula unitária e estrutura dos cubos inferiores.....	19
FIG 2.2 Magnetização de saturação de ferrita mista níquel-zinco.....	22
FIG. 3.1 Semelhança entre as linhas de força de um campo magnético próximas a um fluxo de corrente num circuito fechado e em um ímã.....	23
FIG. 3.2 Momento magnético associado com (a) um elétron em órbita e (b) um elétron em rotação.....	26
FIG. 3.3 (a) Configuração dos dipolos atômicos de um material diamagnético sem e com um campo magnético. (b) Configuração dos dipolos atômicos de um material paramagnético sem e com um campo magnético.....	27
FIG. 3.4 Alinhamento dos dipolos atômicos em um material ferromagnético.....	28
FIG. 3.5 Alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos de spin no óxido de manganês.....	29
FIG. 3.6 Momentos magnéticos de spin dos íons $Fe^{3+}$ e $Fe^{2+}$ em $Fe_3O_4$ .....	30
FIG. 3.7 Distribuição dos momentos magnéticos de spin para os íons $Fe^{3+}$ e $Fe^{2+}$ em uma célula unitária de $Fe_3O_4$ .....	30
FIG 4.1 Exemplo de um compósito.....	32
FIG. 5.1 Da esquerda para a direita: nitratos de zinco, ferro, níquel, cobalto e glicina, diluídos em água destilada.....	37
FIG. 5.2 Evaporação da água a 100 °C.....	38



FIG 5.3 Início da ignição para formação da ferrita nanométrica .....	39
FIG 5.4 Ferrita nanométria sintetizada.....	39
FIG. 5.5 (a) Espectro de absorção, (b) primeira derivada do espectro de absorção.....	42
FIG 5.6 Espectro de IR do dimetilsulfóxido em uma célula de líquidos .....	43
FIG 5.7 Distância entre a posição da gota de óleo e a posição do imã .....	46
FIG 6.1 Difratoograma da ferrita de cobalto.....	49
FIG 6.2 Difratoograma da ferrita de níquel.....	49
FIG 6.3 Difratoograma da ferrita de níquel-zinco com G/N 1,5.....	50
FIG 6.4 Difratoograma da ferrita de níquel-zinco com G/N 0,5.....	50
FIG 6.5 Espectro de ressonância da ferrita de cobalto.....	52
FIG 6.6 Espectro de ressonância da ferrita de níquel.....	52
FIG 6.7 Espectro de ressonância da ferrita de níquel-zinco fabricada com G/N 1,5 .....	53
FIG 6.8 Espectro de ressonância da ferrita de níquel-zinco fabricada com G/N 0,5 .....	53
FIG 6.9 Espectro de infravermelho da ferrita de cobalto.....	55
FIG 6.10 Espectro de infravermelho da ferrita de níquel.....	55
FIG 6.11 Espectro de infravermelho da ferrita de níquel-zinco com G/N 1,5.....	55
FIG 6.12 Espectro de infravermelho da ferrita de níquel-zinco com G/N 0,5.....	56

FIG 6.13 Compósito fabricado (a) com 13%p de ferrita de cobalto a 60°C e (b) com 13%p de cobalto a 90°C..... 59

FIG 6.14 Compósito fabricado (a) com 28,5%p de cobalto a 60°C e (b) com 28,5%p de cobalto a 90°C..... 59

FIG 6.15 Compósito fabricado (a) com 13%p de ferrita de níquel a 60°C e (b) com 13%p de níquel a 90°C..... 60

FIG 6.16 Compósito fabricado (a) com 28,5%p de níquel a 60°C e (b) com 28,5%p de níquel a 90°C..... 60

FIG 6.17 Compósito fabricado (a) com ferrita mista de níquel-zinco com 13%p de ferrita a 60°C e razão G/N 1,5 e (b) ferrita de níquel-zinco com 13%p de ferrita a 60°C e G/N 0,5.... 61

## LISTA DE TABELAS

TAB 5.1	Mistura de nitratos para obtenção das ferritas.....	38
TAB 5.2	Medidas de ferrita e parafina para construção do compósito.....	44
TAB 6.1	Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas de raios X de todas as amostras.....	51
TAB 6.2	Largura de linha pico-a-pico das amostras.....	54
TAB 6.3	Velocidade média dos blocos com 13%p de ferrita a 60°C.....	57
TAB 6.4	Velocidade média dos blocos com 13%p de ferrita a 90°C.....	57
TAB 6.5	Velocidade média dos blocos com 28,5%p de ferrita a 60°C.....	57
TAB 6.6	Velocidade média dos blocos com 28,5%p de ferrita a 90°C.....	58
TAB 6.7	Massa de parafina antes (coluna 1) da absorção de óleo, depois (coluna 2) da absorção de óleo e massa de óleo absorvida (coluna 3), aquecida a 60°C.....	62
TAB 6.8	Massa da parafina antes (coluna 1) da absorção de óleo, depois (coluna 2) da absorção de óleo e massa de óleo absorvida (coluna 3) da parafina aquecida a 90°C.....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

SCS	-	síntese por combustão em solução
DRX	-	Difração de Raios X
FM	-	Ressonância Ferromagnética
IV – TF	-	Infravermelho por Transformada de Fourier

### SÍMBOLOS

$\mu$	-	permeabilidade do meio
$\mu_0$	-	permeabilidade do espaço vazio
$\mu_r$	-	permeabilidade relativa
$k_m$	-	permeabilidade magnética relativa
$\chi_m$	-	susceptibilidade magnética do meio
$\vec{H}$	-	campo magnético
$\vec{M}$	-	magnetização
$\vec{B}$	-	densidade de fluxo magnético
$\mu_B$	-	magnéton de Bohr
$\lambda$	-	comprimento de onda do feixe incidente
t	-	diâmetro médio dos cristalitos
$\theta_B$	-	ângulo central do pico
$\omega_0$	-	frequência de Larmor
g	-	fator de Landé
$\hbar$	-	constante reduzida de Planck
h	-	constante de Planck

$\omega$	-	frequência de precessão
$H_{ef}$	-	campo magnético efetivo
$H_a$	-	campo de anisotropia magnetocristalina
$H_0$	-	campo magnético aplicado
$H_f$	-	campo de anisotropia de forma
$\beta$	-	constante dependente do ângulo entre $H_0$ e o eixo cristalográfico
$\bar{v}$	-	velocidade média
$\sigma_v$	-	desvio padrão da velocidade
$\bar{\sigma}_v$	-	erro médio da velocidade
$\bar{A}$	-	média da absorção de óleo
$\sigma_A$	-	desvio padrão da absorção de óleo
$\bar{\sigma}_A$	-	desvio médio da absorção de óleo

## RESUMO

Neste trabalho são propostos compósitos de parafina com ferrita, utilizando nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , aplicados em uma matriz de parafina, com a finalidade de remover manchas de óleo em meio aquoso. Tendo em vista que estas nanopartículas possuem considerável anisotropia magnetocristalina, coercividade e grande estabilidade química, com a matriz aumentando a aderência com a mancha de óleo, prevenindo à oxidação e aglomeração das nanopartículas, servindo como barreira de contenção da mancha.

Este compósito foi aplicado em uma mancha de óleo contida em um tanque de ondas, sendo verificada a capacidade de contenção e velocidade de arraste do compósito com a mancha de óleo, quando submetida a um campo magnético, gerado por um ímã.

As nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  foram produzidas pelo método de combustão, utilizando respectivamente a razão glicina-nitrato (G/N) 1,5, sendo que a ferrita  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  foi também fabricada com a razão G/N 0,5. As partículas obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), ressonância ferromagnética (FM) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF).

Os difratogramas à temperatura ambiente confirmam que as ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e níquel-zinco ( $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) com razão G/N 0,5 possuem tamanhos médios de cristalitos nanométricos, 62 nm e 22 nm respectivamente, e que as ferritas de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) e níquel-zinco ( $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) com razão G/N 1,5, apresentam tamanho médio de cristalito de 112 nm e 134 nm respectivamente. Os espectros de ressonância à temperatura ambiente apresentam o nível de anisotropia das amostras e sua condição paramagnética, mostrando que a ferrita de cobalto, possui a maior anisotropia magnética de todas as ferritas sintetizadas, com  $\Delta H$  de 230 mT.

Os espectros de infravermelho confirmam que todas as ferritas sintetizadas possuem a estrutura de espinélio, apresentando as bandas de absorção com picos entre 250 e 500  $\text{cm}^{-1}$  para o sítio octaédrico e picos entre 500 e 750  $\text{cm}^{-1}$ , para o sítio tetraédrico, além de permitir estimar as quantidades de água e carboxilato adsorvidos pelas nanopartículas.

Levando em consideração velocidade de movimentação da mancha de óleo e homogeneidade de mistura no momento da formação do compósito, conclui-se que o compósito formado com parafina contendo 13%p de ferrita mista de níquel-zinco ( $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), fabricado com razão G/N 0,5 é o melhor compósito fabricado para a aplicação desejada.

## ABSTRACT

In this work are proposed –paraffin with ferrite composite nanoparticles using  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  , and  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  applied in a matrix of paraffin in order to remove oil stains in an aqueous environment. Given that these nanoparticles have considerable magnetocrystalline anisotropy, coercivity and with great chemical stability and matrix increase grip with the oil slick, prevents oxidation and agglomeration of nanoparticles, serving as a barrier to contain the slick.

This composite was applied to an oil slick contained in a wave tank , and verified the ability of restraint and drift velocity of the composite with the oil stain when subjected to a magnetic field generated by a magnet .

Nanoparticles  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , and  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  were produced by the combustion method using respectively the glycine- nitrate ratio (G/N) 1,5 , and the ferrite  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  was also made of the reason G/N 0,5 . The particles obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), ferromagnetic resonance (FM) spectroscopy and Fourier transform infrared ( FT-IR ) .

The diffraction patterns at room temperature confirm that cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) and nickel - zinc ( $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) with ratio G/N 0,5 have average sizes of nanoscale crystallites 62 nm and 22 nm respectively, and that nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ) and nickel - zinc (  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) rightly G/N 1,5 , have an average crystallite size of 112 nm and 134 nm respectively. The resonance spectra at room temperature show the level of anisotropy of the sample and its paramagnetic state, showing that the cobalt ferrite, has the highest magnetic anisotropy of all synthesized ferrites with  $\Delta H$  457 mT .

Infrared spectra confirms that all synthesized ferrites have the spinel structure, showing the absorption bands with peaks between 250 and 500  $\text{cm}^{-1}$  for the octahedral site and peaks between 500 and 750  $\text{cm}^{-1}$  for the tetrahedral site, plus an estimate of the quantity of the adsorbed water and carboxylate nanoparticles.

Taking into account the movement speed of the oil slick and homogeneous mixture at the time of formation of the composite , it is concluded that the composite formed from paraffin wax containing 13 % w of mixed nickel- zinc ferrite ( $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) manufactured rightly G/N 0,5 is the best composite manufactured for the desired application .

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 MOTIVAÇÃO PARA A PESQUISA

O derramamento de óleo em oceanos tem acontecido desde que a indústria de petróleo passou a extrair óleo em alto mar e a transportá-lo em grandes navios (BURGER, 1997).

Derramamentos deste tipo ocorrem em todo o mundo, tendo como causa principal rompimento de cascos de navios. Em alguns casos, porém, acontecem vazamentos diretamente do poço, como no golfo do México, em 2010, onde se estima que vazaram entre  $7,94 \times 10^8$  L e  $1,11 \times 10^9$  L de óleo cru, num período de 84 dias, cobrindo uma área total de 62.159 km<sup>2</sup>, prejudicando o ecossistema e o comércio de frutos do mar (JOYE et. al., 2011; MCNUTT et. al., 2011; REDDY et. al., 2011; RYERSON et. al., 2012; NORSE e AMOS, 2010; TUNNELL, 2011).

O petróleo possui aproximadamente 17 mil compostos orgânicos, cada um com sua própria volatilidade, densidade e solubilidade com os mais diversos níveis de toxicidade para os seres vivos do ecossistema marinho e seres humanos (BJORLYKKE, 2011; RYERSON et. al., 2011; BAARS, 2002).

Tendo em vista a eficiência da remoção, torna-se necessário conhecer as características dos ambientes atingidos e dos impactos ambientais esperados, tanto por parte do vazamento como por parte do agente da limpeza. Órgãos ambientais afirmam que uma limpeza eficiente é aquela em que a remoção do contaminante, se dá com um mínimo de impactos ambientais adicionais ao ecossistema e que favoreça a recuperação do ambiente no menor tempo possível (LOPES e MILANELLI, 2009).

Com a finalidade de contribuir com um método ativo de remoção de óleo da água, CARVALHO e FIGUEIREDO, 2009, propuseram o uso de nanopartículas de ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  na remoção de pequenas manchas de óleo na superfície da água. Neste método as nanopartículas eram aplicadas diretamente sobre a mancha de óleo e, em seguida, aplicava-se um campo magnético externo, fazendo com que a mancha, com as nanopartículas, se movimentassem na direção e sentido do campo magnético aplicado. Segundo os autores, o modelo proposto poderia ser estendido a grandes dimensões, como na remoção de mancha no mar provocada por derramamento de óleo em larga escala, tendo em vista sua fácil execução e vantagem econômica.



Tendo em vista que no método anterior as nanopartículas facilmente se desprendiam da mancha de óleo e se precipitavam para o fundo do reservatório, é proposto um método para remoção da mancha de óleo em meio aquoso, aplicando um compósito cuja matriz é constituída de parafina reforçada com nanopartículas de ferrita. O papel da parafina é de conter e absorver o óleo, além de manter as nanopartículas aderidas à mancha.

A utilização destas partículas em escala nanométrica é desejável devido a sua grande área superficial e baixa temperatura de bloqueio, aumentando a área de interface entre reforço e matriz e selecionando o estado magnético entre ferromagnético e paramagnético com uma pequena variação de temperatura próxima a temperatura ambiente.

Para a remoção da mancha de óleo, o compósito de parafina com ferrita foi mantido em seu estado líquido, e em seguida, aplicado na mancha de óleo, onde se solidificou. Esta nova configuração (parafina+ferrita+óleo), foi chamada de **bloco**. A movimentação deste bloco foi feita através da aplicação de um campo magnético gerado por um ímã. Daí então foi medida a velocidade média de cada bloco e a capacidade de absorção de óleo.

## 1.2 ESCOLHA DO TEMA

Derramamentos de óleos em meio aquoso são problemas que geram muita perda à sociedade, causando impactos ambientais graves, além do desperdício da fonte de energia. Por isto, torna-se necessário, fazer a remoção de manchas de óleo o quanto antes, a fim de minimizar o impacto ambiental e de recuperar o produto, para que tal possa vir a ser utilizado.

As nanopartículas de ferritas são uma classe de óxidos metálicos que apresentam propriedades importantes. A estrutura do tipo espinélio, garante estabilidade termodinâmica e resistência à corrosão, o que faz delas ótimas candidatas a componente do compósito proposto.

A parafina é um hidrocarboneto derivado do petróleo, de baixo custo de produção, e baixa densidade, que possui uma boa afinidade com óleo, o que justifica sua escolha como matriz.

### 1.3 OBJETIVO DA PESQUISA

Este estudo teve por objetivo sintetizar as ferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  pelo método de combustão, adicioná-las a matrizes de parafina e verificar a capacidade destes compósitos em conter e movimentar manchas de óleo, sendo utilizado como método auxiliar de remoção de manchas em meio aquoso, evitando a dispersão e minimizando as perdas.

### 1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No capítulo a seguir serão discutidas as propriedades das nanopartículas. No terceiro capítulo será discutido o magnetismo da matéria e no quarto capítulo tem-se a explanação sobre o compósito de nanopartículas de ferrita em matriz de parafina. O quinto capítulo traz os materiais e métodos para a preparação das ferritas e do compósito com parafina, bem como os métodos para caracterizar os mesmos. No sexto capítulo são apresentados e discutidos os resultados e o sétimo capítulo traz as conclusões.

## 2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DAS FERRITAS

### 2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DAS FERRITAS

As ferritas são óxidos metálicos com estrutura de espinélio representadas pela fórmula  $MFe_2O_4$ , sendo M um metal divalente (Ni, Zn, Co, Mn...).

Esta estrutura é cúbica de faces centradas e contém 56 íons em sua célula unitária, com oxigênio posicionado nos vértices e os íons metálicos ( $M^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ) nos interstícios, com simetria tetraédrica ou octaédrica (CULLITY e GRAHAM, 2009, CARVALHO e FIGUEIREDO, 2013). O sítio tetraédrico (sítio A) é aquele no qual o íon metálico possui quatro ligações com os oxigênios mais próximos, encontrando-se no centro de um tetraedro constituído pelo oxigênio nos vértices, já no sítio octaédrico (sítio B), o íon metálico realiza seis ligações com os oxigênios próximos, encontrando-se no centro de um octaedro constituído pelo oxigênio nos vértices. A FIG. 2.1(a) mostra um sítio de simetria tetraédrica e a figura 2.1(b) mostra um sítio de simetria octaédrica. A figura 2.1(c) mostra uma célula unitária do tipo espinélio, onde os cubos de mesma cor possuem estruturas semelhantes entre si. Ainda na FIG 2.1 (c) é possível observar que o cubo branco representa a ocupação do íon metálico num sítio tetraédrico e o cubo cinza, uma representação do íon metálico ocupando um sítio octaédrico.

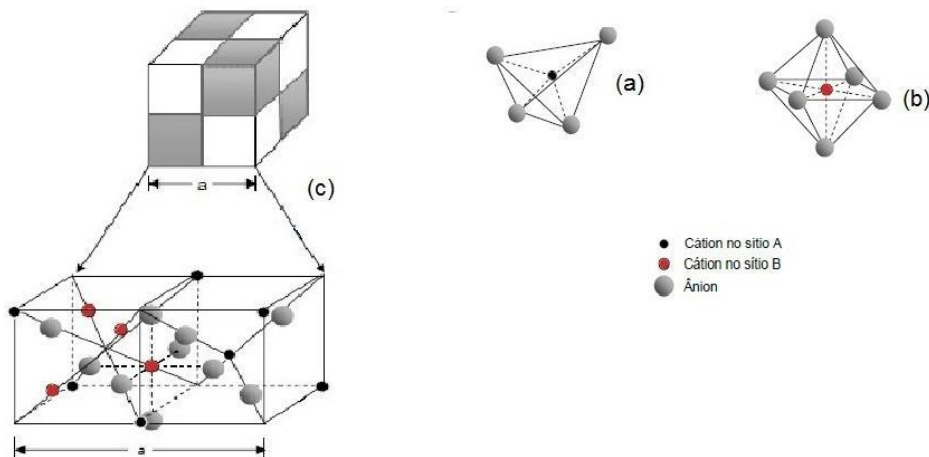


FIG 2.1. (a) Sítio tetraédrico, (b) sítio octaédrico, (c) célula unitária e estrutura dos cubos inferiores.

Nestas células unitárias, os íons metálicos não ocupam todos os sítios disponíveis, tendo uma ocupação máxima de um oitavo (1/8) no sítio tetraédrico, e um máximo de meio (1/2) no sítio octaédrico dos sítios disponíveis (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Existem três tipos de configuração para a estrutura do tipo espinélio: normal, parcialmente invertido e invertido.

O espinélio normal é aquele no qual os íons metálicos  $M^{2+}$  ocupam os sítios A e os íons metálicos  $Fe^{3+}$  ocupam os sítios B; esta configuração é indicada na EQ.(2.1).

O espinélio invertido é aquele no qual metade dos íons de  $Fe^{3+}$  ocupam os sítios A e a outra metade ocupam os sítios B, tendo os íons metálicos  $M^{2+}$  ocupando apenas sítios B. Esta condição é descrita pela EQ (2.2). O espinélio parcialmente invertido, representado pela EQ. (2.3), é aquele no qual os íons metálicos  $M^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , ocupam os sítios A e B, onde o parâmetro “x” indica o grau de inversão deste espinélio (CARDOSO, 2011).



## 2.2 A FERRITA DE COBALTO

Possui estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, na qual os íons  $Co^{2+}$  estão situados nos sítios octaédricos e os íons  $Fe^{3+}$  estão divididos igualmente entre os sítios tetraédricos e octaédricos. Apresenta excelente estabilidade química, alta dureza e excelente desempenho magnético (XIAO et. al., 2010).

### 2.3 FERRITA DE NÍQUEL

Possui estrutura do tipo espinélio inverso, na qual os íons  $\text{Ni}^{2+}$  estão nos sítios octaédricos e os íons  $\text{Fe}^{3+}$  estão divididos igualmente entre os sítios tetraédricos e octaédricos (KAVAS et. al., 2009, SIVAKUMAR et. al., 2011).

A utilização desta ferrita no compósito se deve a propriedades como sua excelente estabilidade química e seu excelente desempenho magnético, que estão diretamente ligadas à composição química, microestrutura e tamanho dos cristalitos (NASERI et. al., 2011).

### 2.4 FERRITA MISTA NÍQUEL- ZINCO

Estas ferritas apresentam características favoráveis para aplicações que exijam alta permeabilidade magnética, resistência elétrica elevada e baixas perdas por correntes de Foucault. A introdução de  $\text{Zn}^{2+}$  melhora as propriedades elétricas e magnéticas da ferrita de níquel porque os íons  $\text{Zn}^{2+}$  deslocam os íons  $\text{Fe}^{3+}$  do sítio tetraédrico para o sítio octaédrico fazendo com que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  passem a contribuir para a magnetização da ferrita (O'HANDLEY, 2000, VERMA et. al., 2011, NANDAPURE et. al., 2012).

A FIG 2.2 mostra a curva de magnetização de saturação da ferrita mista níquel-zinco em função da concentração de zinco.

A reta tracejada representa o modelo teórico, no qual a adição de zinco aumentaria a magnetização da ferrita mista até uma concentração de 100 % de zinco. A curva cheia mostra os resultados experimentais. Pode-se observar que, com o aumento da concentração de zinco, a magnetização passa por um valor máximo e depois começa a diminuir.

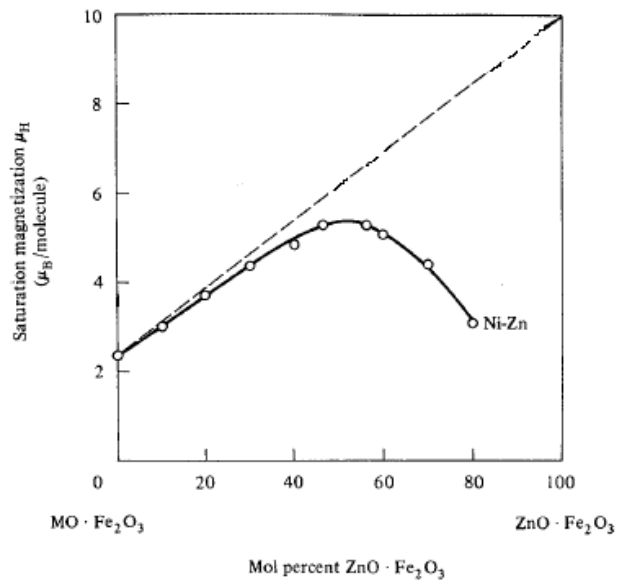


FIG 2.2 Magnetização de saturação de ferrita mista níquel-zinco

A inserção do íon  $Zn^{2+}$  altera a magnetização de saturação da ferrita de níquel, podendo maximizar a anisotropia magnética, junto a um pequeno tamanho de cristalito. (CULLITY e GRAHAM, 2009)

## 3 O MAGNETISMO DA MATÉRIA

### 3.1 DIPOLOS MAGNÉTICOS

As forças magnéticas são geradas pelo movimento de partículas elétricas carregadas. Muitas das características dos dipolos magnéticos são análogas às dos dipolos elétricos. Pode-se pensar nos dipolos magnéticos como pequenas barras magnéticas compostas de polos norte e sul, no lugar de cargas elétricas, positiva e negativa (FIG 3.1).

Do mesmo modo que os dipolos elétricos são influenciados pelos campos elétricos, os dipolos magnéticos são influenciados pelos campos magnéticos. O torque exercido pelo campo tende a orientar os dipolos com o campo, fato facilmente observado no alinhamento da agulha magnética em uma bússola com o campo magnético da Terra (BALANIS, 1989).

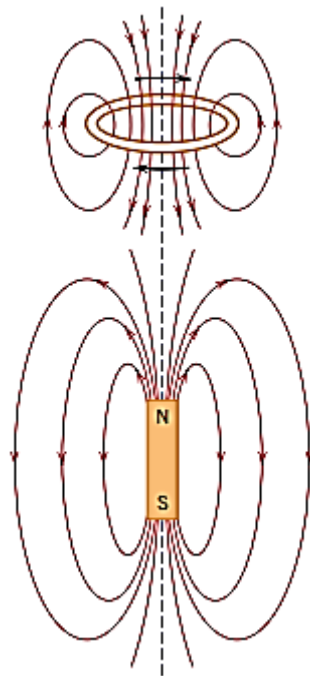


FIG 3.1 Semelhança entre as linhas de força de um campo magnético próximas a um fluxo de corrente num circuito fechado e em um ímã.

### 3.2 VETOR CAMPO MAGNÉTICO

Define-se o vetor campo magnético externo aplicado por  $\mathbf{H}$  tendo como unidade o ampère por metro (A/m) no SI.

A indução magnética ou densidade de fluxo magnético  $\mathbf{B}$ , em teslas (T) no SI, representa a magnitude do campo interno de um material que está sujeita a um campo  $\mathbf{H}$ . O campo magnético e a densidade de fluxo estão relacionados pela equação

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} \quad (3.1)$$

em que  $\mu$  é a permeabilidade magnética do material imerso no campo magnético.

No vácuo,

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (3.2)$$

em que  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo, cujo valor é  $4\pi \cdot 10^{-7} \text{H/m}$ .

A descrição das propriedades magnéticas é auxiliada por vários parâmetros. Um deles é a razão entre a permeabilidade do material ( $\mu$ ) e a permeabilidade no vácuo ( $\mu_0$ ), dada pela EQ 3.3.

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (3.3)$$

em que  $\mu_r$  é a permeabilidade magnética relativa. A permeabilidade de um material, da mesma maneira que a permeabilidade relativa pode ser usada como uma medida de quanto esse material pode ser magnetizado ou a facilidade de indução de um campo  $\mathbf{B}$  na presença de um campo externo  $\mathbf{H}$ .

Define-se a magnetização  $\mathbf{M}$  de um sólido pela expressão

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (3.4)$$

em que  $\chi_m$  é a susceptibilidade magnética do meio.

O fluxo magnético resultante será então, o somatório do fluxo magnético do campo externo aplicado, com o fluxo magnético gerado pela magnetização do material, como mostra a EQ 3.5.

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \quad (3.5)$$

onde, colocando  $\mu_0$  em evidência, tem-se

$$\mathbf{B} = \mu_0 (1 + \chi_m) \mathbf{H} \quad (3.6)$$

em que

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi_m) = \mu_0 \kappa_m \quad (3.7)$$

assim:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (3.8)$$

A constante  $\mu$  chama-se permeabilidade magnética do meio e  $\kappa_m$  é a permeabilidade magnética relativa, sendo um número adimensional.

Da equação 3.5 conclui-se que os momentos magnéticos internos de um material tendem a ficar alinhados com o campo  $\mathbf{H}$  aplicado e o reforçam pela ação de seus campos magnéticos; o termo  $\mu \mathbf{H}$  da, Eq. 3.8 é a medida dessa contribuição (CRANGLE, 1991).

### 3.3 ORIGEM DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS

As propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são uma consequência dos momentos magnéticos associados a elétrons individuais. Cada elétron do átomo possui momentos magnéticos que são originários de duas fontes. O primeiro está relacionado ao movimento orbital ao redor do núcleo; sendo uma partícula carregada em movimento, o



elétron possui um momento magnético ao longo de seu eixo de rotação, FIG 3.2 (a) (CRANGLE, 1991).

O segundo vem do movimento do elétron em torno de seu próprio eixo (FIG 3.2) e está direcionado ao longo do mesmo.

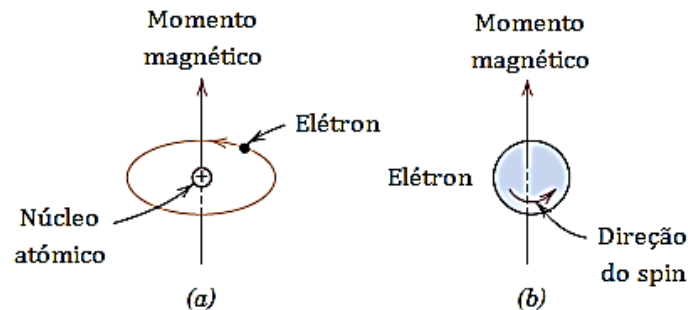


FIG 3.2 Momento magnético associado com (a) um elétron em órbita e (b) um elétron em rotação.

Cada elétron em um átomo, portanto, pode ser visto como um pequeno ímã que possui momentos magnéticos orbitais e de spin permanentes.

O momento magnético atômico fundamental é chamado de magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) e tem o valor de  $9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ . Para cada elétron em um átomo o momento magnético de spin vale  $\pm \mu_B$ .

Em cada átomo, os momentos orbitais de pares de elétrons se cancelam mutuamente e isso também acontece com os momentos de spin. O momento magnético do átomo é a soma dos momentos magnéticos de cada elétron constituinte, levando em consideração as contribuições do momento orbital e de spin. Para átomos com níveis e subníveis completamente preenchidos tem-se que ao somar todas as contribuições de momentos existe um cancelamento total de ambos os momentos orbitais e de spin. Consequentemente, materiais compostos por átomos que possuem níveis e subníveis completamente preenchidos não são capazes de possuir magnetização permanente (BALANIS, 1989, CRANGLE, 1991).

### 3.4 DIAMAGNETISMO

É uma forma bastante fraca de magnetismo e persiste somente na presença de um campo magnético externo. É induzido por uma mudança no movimento orbital do elétron. A magnitude desse momento magnético induzido é muito pequena e no sentido contrário ao campo externo aplicado. O diamagnetismo é encontrado em qualquer tipo de material, mas, devido à sua fraca intensidade, a sua observação ocorre em materiais nos quais, outras respostas magnéticas estão ausentes (BALANIS, 1989).

### 3.5 PARAMAGNETISMO

Em alguns materiais sólidos, pode-se observar que não ocorre o cancelamento total do spin eletrônico ou dos momentos magnéticos orbitais. Observa-se nesse material um momento de dipolo permanente. Na ausência de um campo magnético externo, a orientação desses

momentos magnéticos atômicos é aleatória, e o material não apresenta magnetização (BALANIS, 1989).

O paramagnetismo é observado pela ocorrência de um alinhamento dos momentos atômicos desses materiais na presença de um campo externo. Tanto os materiais diamagnéticos como os materiais paramagnéticos são considerados não magnéticos devido ao fato de exibirem magnetização somente na presença de um campo externo (FIG 3.3).

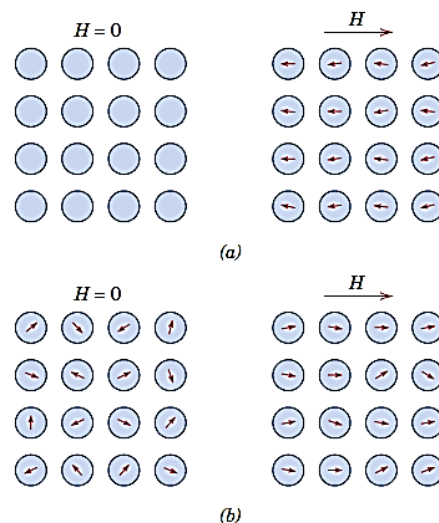


FIG 3.3 (a) Configuração dos dipolos atômicos de um material diamagnético sem e com um campo magnético. (b) Configuração dos dipolos atômicos de um material paramagnético sem e com um campo magnético.

### 3.6 FERROMAGNETISMO

A presença de um momento magnético permanente na ausência de um campo magnético externo é característica de alguns materiais sólidos (FIG 3.4). Esses materiais são denominados ferromagnéticos e manifestam uma magnetização bastante intensa e permanente.

Os momentos magnéticos permanentes são provocados pelos momentos magnéticos atômicos devido ao não cancelamento dos spins eletrônicos em consequência da estrutura eletrônica. Num material ferromagnético as interações de acoplamento fazem com que os momentos magnéticos de spin dos átomos adjacentes da rede se alinhem uns com os outros, mesmo na ausência de um campo magnético.

A contribuição do momento orbital magnético também existe, mas é desprezível em relação ao momento dos spins eletrônicos.

Dentre as várias formas de magnetismo, o ferromagnetismo é a que apresenta maior intensidade e é o único tipo que pode ser percebido em condições normais (temperatura ambiente e pressão de 1atm) (BALANIS, 1989).

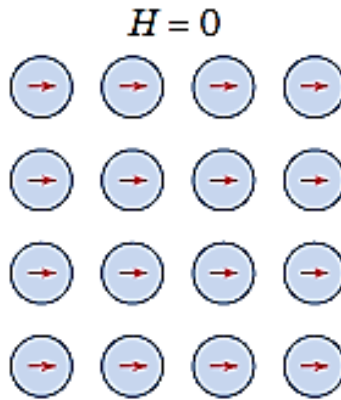


FIG 3.4 Alinhamento dos dipolos atômicos em um material ferromagnético.

### 3.7 ANTIFERROMAGNETISMO

Trata-se de um fenômeno de acoplamento entre momentos magnéticos de átomos ou íons adjacentes em materiais que não apresentam comportamento ferromagnético. Neste grupo de materiais, o acoplamento resulta num alinhamento antiparalelo: alinhamento em direções opostas dos momentos de spin de átomos vizinhos. Os momentos magnéticos opostos cancelam-se uns aos outros e, conseqüentemente, o material como todo não possui momento magnético resultante (FIG 3.5) (BALANIS, 1989).

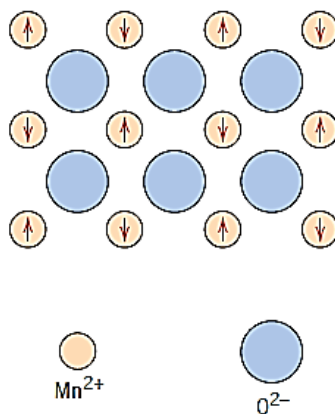


FIG 3.5 Alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos de spin no óxido de manganês.

### 3.8 FERRIMAGNETISMO

É possível observar em algumas cerâmicas uma magnetização permanente. As características magnéticas macroscópicas de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos são similares e a distinção desses materiais pode ser encontrada na origem dos momentos magnéticos.

As ferritas cúbicas são representadas pela fórmula  $MFe_2O_4$ , onde M é um íon divalente, A fórmula da ferrita modelo, magnetita, é  $Fe_3O_4$ , pode ser escrita como  $Fe^{2+}O^{2-} - (Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$  onde é possível observar íons Fe em dois estados de ionização.

Um momento magnético resultante existe para cada íon  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , correspondentes a 4 e 5 magnetons de Bohr respectivamente. Os íons  $\text{O}^{2-}$  são magneticamente neutros. Da mesma maneira que no antiferromagnetismo, é possível observar o acoplamento de spins antiparalelos entre os íons de Fe. O momento magnético dessa rede faz-se presente devido ao cancelamento incompleto dos momentos de spin.

As ferritas cúbicas apresentam a estrutura do espinélio. O cristal dessa estrutura pode ser pensado como sendo o resultado do empacotamento compacto desses íons. Os cátions podem ocupar duas posições disponíveis na estrutura, FIG 3.6, uma com número de coordenação igual a 4 (sítios tetraédricos) e outra igual 6 (sítios octaédricos) (BALANIS, 1989).

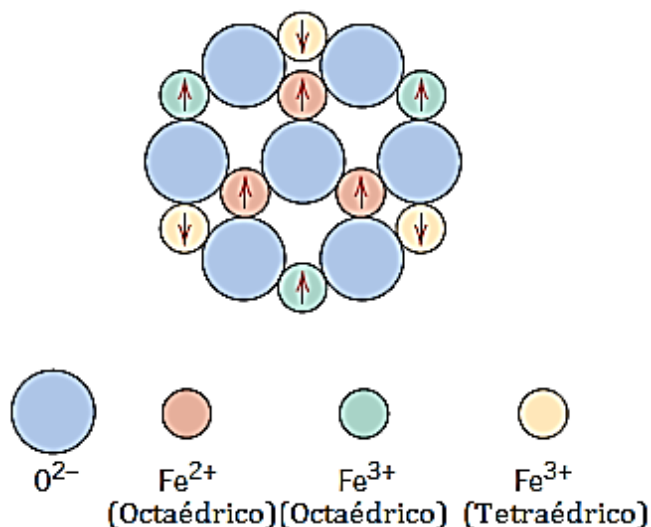


FIG 3.6 Momentos magnéticos de spin dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Nesta estrutura, metade dos íons trivalentes  $\text{Fe}^{3+}$  está situada em sítios octaédricos e a outra metade nos sítios tetraédricos. Todos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  estão localizados em posições octaédricas. O arranjo dos momentos de spin dos íons está representado na FIG 3.7.

Cátion	Sítio octaédrico	Sítio tetraédrico	Momento magnético resultante
$\text{Fe}^{3+}$	↑ ↑ ↑ ↑	↓ ↓ ↓ ↓	Cancelamento total
$\text{Fe}^{2+}$	↑ ↑ ↑ ↑	—	↑ ↑ ↑ ↑

FIG 3.7 Distribuição dos momentos magnéticos de spin para os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em uma célula unitária de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Os momentos de spin de todos os íons  $\text{Fe}^{3+}$  localizados em sítios octaédricos estão alinhados entre si, mas na direção oposta aos momentos dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  nas posições tetraédricas. Portanto, não existe contribuição para a magnetização do sólido. Todos os íons

possuem os seus momentos alinhados na mesma direção, este momento total é responsável pela magnetização resultante na FIG 3.7.

A magnetização de saturação dos materiais ferrimagnéticos não é tão alta quanto a dos ferromagnéticos (BALANIS, 1989, CRANGLE, 1991).

## 4 COMPÓSITO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA EM MATRIZ DE PARAFINA

### 4.1 INTRODUÇÃO

Um compósito (FIG 4.1) é um material cuja constituição, envolve dois ou mais materiais insolúveis entre si, de forma a combinar propriedades intrínsecas de cada componente envolvido.

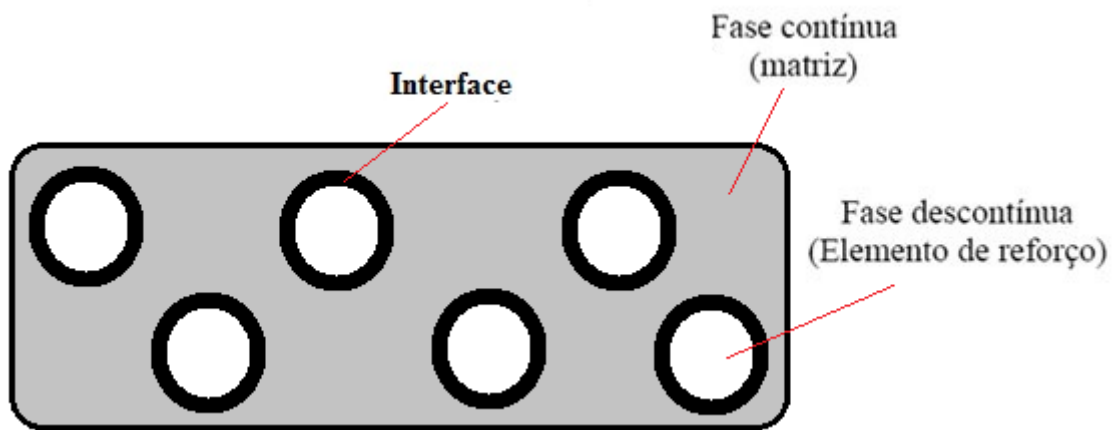


FIG 4.1 Exemplo de um compósito

Em geral, os componentes envolvidos são de escalas microscópicas e estão separados por uma interface, sendo importante especificar a propriedade de cada componente. O constituinte contínuo no compósito é chamado de matriz. O componente disperso na matriz é chamado componente de reforço que, em geral, aprimora as propriedades da matriz de acordo com alguma especificação particular.

A matriz tem por objetivo atuar como um meio de transferência de carga para os reforços através do cisalhamento, e proteger o reforço da abrasão e de danos em geral, como os gerados pela degradação.

Dos fatores que influenciam a qualidade de um material compósito pode ser destacada a área de interface entre matriz e reforço, pois quanto maior esta área, maior é a probabilidade

de ocorrer uma interação de natureza física, química ou físico-química (MATTHEWS e RAWLINGS, 1994).

De modo geral, as interações na interface são descritas em termos de forças intermoleculares e da energia livre na superfície. Na prática, os fatores de influência são: umidade, reação química, difusão e adsorção, camada de tensão residual, morfologia da superfície e efeito de rugosidade (YOSOMIYA et. al., 1989).

Neste trabalho, serão explorados os compósitos reforçados com nanopartículas, cuja matriz é a parafina.

#### 4.2 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM PARTÍCULAS

Os compósitos reforçados por partículas consistem em partículas distribuídas em uma matriz contínua, como, por exemplo, areias e pedras distribuídas no cimento. O papel das pedras é o de aumentar a resistência mecânica do cimento, enquanto a matriz (cimento) suporta a maior parte da força aplicada, dificultando o movimento das discordâncias e restringindo a deformação plástica.

Tais compósitos são classificados em compósitos reforçados com partículas grandes e compósitos reforçados por dispersão. A diferença está, além do tamanho das partículas, no mecanismo usado para reforçar o material.

Um exemplo de compósito reforçado com partículas grandes é o concreto, sendo um compósito de cimento reforçado com partículas, com a finalidade de aumentar sua resistência mecânica. Compósitos reforçados com partículas grandes são matérias cujas matrizes são reforçadas por partículas com diâmetros acima de 0,1  $\mu\text{m}$ .

Neste compósito, as partículas têm a finalidade de restringir o movimento da matriz no caso de se aplicar uma carga no material. Assim, a tensão na matriz é transferida para as partículas, que passam a suportar uma fração desta carga aplicada (NARDONE e PRENO, 1985).

O compósito reforçado por dispersão possui partículas de reforço com diâmetros entre 0,01 e 0,1  $\mu\text{m}$ . Neste compósito, a matriz suporta a maior fração da carga aplicada, enquanto as partículas restringem o movimento das discordâncias. O aumento da resistência por este

método não é tão eficiente quanto o reforço por partículas grandes, porém a vantagem é que a grandes temperaturas, esta resistência é mantida.

Os compósitos reforçados por dispersão costumam apresentar um alto módulo de elasticidade, que depende da fração volumétrica de cada componente (matriz e reforço) e do tamanho e geometria desse reforço. (MCDANELS, 1985)

#### 4.3 COMPÓSITO FERRITA PARAFINA

Com a finalidade de encontrar um material que servisse como matriz para as nanopartículas de ferrita, de forma a evitar a oxidação das ferritas e ter afinidade com o óleo, foi proposta a utilização da parafina como matriz. A parafina também conhecida como Alcano, é um derivado do petróleo (hidrocarboneto), apolar, cuja cadeia é aberta com ligações simples e saturada. Seu ponto de fusão é de 55,8 °C e possui densidade de 0,81 g/cm (PETROBRÁS, 2013).

Os alcanos possuem ligações simples de C-H e C-C, são relativamente estáveis, apolares e difíceis de quebrar. Eles não reagem com ácidos, bases, metais ou agentes oxidantes. Daí a origem do termo parafinas, do Latim para+affinis, que significa “pouca afinidade” (MIGUEL, 2013).

Essas características apresentadas pela parafina são ótimas para a aplicação desejada, pois ela envolve a ferrita e impede que esta se associe a água, evitando sua oxidação e conseqüente decréscimo de magnetização, evita também sua precipitação no momento da aplicação no óleo e suspensão quando aplicado o campo magnético. Toda via a dispersão da ferrita endurece a matriz.

A parafina não é tóxica (PETROBRAS, 2013), e o fato de ela se solidificar ao entrar em contato com o óleo ou com a água e de flutuar sobre estes, permite que haja uma recuperação de 100% do compósito aplicado.

As ferritas entram neste compósito como materiais magnéticos responsáveis pela resposta ao campo magnético aplicado e também como reforço para endurecer a matriz, a fim de evitar a deformação plástica da matriz e até mesmo fratura, no momento em que se realiza o arraste do óleo. Utilizar estas ferritas com escalas nanométricas é desejável devido à grande área



superficial que estas oferecem, o que aumenta a área de interface entre o reforço e a matriz, maximizando a homogeneização da mistura no momento da formação do compósito.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 INTRODUÇÃO

As nanopartículas podem ser preparadas através de métodos físicos ou químicos. O aspecto mais importante na preparação de uma amostra é a obtenção de um tamanho razoavelmente uniforme e conhecido das nanopartículas (ZHANG et. al., 2006).

Neste trabalho, foram preparadas amostras de ferrita, usando o método combustão. A caracterização foi feita por Difração de Raios X (DRX), Ressonância Ferromagnética (FM) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF).

A fim de remover uma mancha de 2 g de óleo na superfície da água, foram aplicados 2 g de compósito.

### 5.2 SÍNTESE DE FERRITA POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO

O método de síntese por reação de combustão consiste em misturar agentes precursores (oxidantes), geralmente nitratos em pó, em água deionizada e usar como fonte de combustível agentes redutores como, uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ), dentre outros. Então se aquece estes até se iniciar instantaneamente a ignição, gerando uma combustão auto suficiente que consome toda a amostra resultando no pó nanométrico de ferrita. A chama gerada por esta ignição alcança valores a cima de  $1000^\circ\text{C}$ , o que resulta em um produto com ótimas propriedades morfológicas e estruturais (YAN et. al., 1999, KIKUKAWA, et.al., 2004, QIU, LIANG, GU, 2005)

YAN et.al, (1999), propôs diluir estes nitratos em água deionizada e utilizou como combustível para a reação de combustão a glicina, também diluída em água deionizada, misturou os nitratos com o combustível em um cadinho, evaporou a água em uma placa quente, até a combustão ocorrer.

Para este trabalho foram sintetizadas 10 g (de cada ferrita) de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) e ferrita mista de níquel-zinco ( $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). As ferritas foram fabricadas por reação de combustão utilizando como combustível a glicina, na razão molar glicina/ nitrato (G/N) de 0,5 e 1,5 para a ferrita mista níquel – zinco e 1,5 para as ferritas de cobalto e de níquel.

Na ferrita mista foram escolhidas duas razões de combustível, pois suas propriedades são controladas pela taxa de combustível utilizada (MCKITTRICK et. al., 1999).

Os nitratos utilizados foram:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  com 98% de pureza,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  com 98% de pureza,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  com 97% de pureza,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  com 98% de e a glicina,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  com 98,5% de pureza, todas da marca Aldrich.

Os nitratos foram pesados, diluídos em água deionizada e estequiometricamente misturados. Neste método a água tem como função diluir os nitratos para que haja homogeneidade na mistura. Para isso, foram utilizados 30 mL de água, distribuídos em 5 béqueres de 100 mL com cada nitrato diluído e posteriormente misturados FIG 5.1. A água foi evaporada em uma placa quente mantida a  $100^\circ\text{C}$  (FIG 5.2) e após a secagem instantaneamente, se deu a ignição (FIG 5.3), gerando uma queima em todo o material (FIG 5.4), como proposto por YAN et. al. (1999).



FIG 5.1 Da esquerda para a direita: nitratos de zinco, ferro, níquel, cobalto e glicina, diluídos em água destilada.

A TAB 5.1 relaciona os nitratos utilizados para a formação das devidas ferritas sintetizadas.

TAB 5.1 Mistura de nitratos para obtenção das ferritas

Ferritas	Reagentes utilizados		
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
$\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		



FIG 5.2 Evaporação da água a 100 °C.

A reação de combustão acontece quando a amostra é aquecida até que a combustão ocorra espontaneamente em toda sua extensão. Essa reação é também chamada de “explosão térmica”. Durante o processo, a temperatura de combustão alcança valores altos, acima de 1300 °C.



FIG 5.3 Início da ignição para formação da ferrita nanométrica.



FIG 5.4 Ferrita nanométrica sintetizada.

O que se observa na FIG 5.4 já é o resultado final da ferrita nanométrica.

### 5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é uma das principais técnicas usadas para a caracterização dos materiais cristalinos, pois fornece informações valiosas sobre a estrutura cristalina como tamanho de cristalito, orientação, parâmetro de rede, densidade, entre outros.

O tamanho médio dos cristalitos em uma amostra pode ser estimado a partir de medidas de difração de raios X usando o método de Debye-Scherrer, que se baseia na largura dos picos de difração. Em sua versão mais simples, o método utiliza a equação 5.1, onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente,  $B$  é a largura a meia altura do pico mais intenso,  $t$  é o diâmetro médio dos cristalitos e  $\theta_B$  é o ângulo central do pico (CULLITY e STOCK, 2001).

$$B = \frac{0,9 \cdot \lambda}{t \cos \theta_B} \quad (5.1)$$

Os difratogramas podem fornecer maiores informações sobre as estruturas cristalinas quando refinados com o método de Rietveld. Este método tem como característica a comparação de um espectro determinado a partir da estrutura cristalina com um espectro observado.

Neste trabalho os difratogramas foram obtidos em um difratômetro X Pert Pro Panalitico do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), que utiliza uma fonte de cobre (Cu), e ajustados pelo método de Rietveld usando o software TOPAS Academic, versão 4.1. As fichas usadas foram extraídas do banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

### 5.4 RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA

A ressonância magnética é uma das técnicas utilizada para estudar as propriedades magnéticas dos materiais.

Esta técnica baseia-se no princípio de que algumas partículas elementares, como os elétrons, se comportam como pequenos ímãs. Ao colocar-se uma dessas partículas entre os polos de um eletroímã, a energia da partícula passa a depender da orientação do seu eixo magnético em relação aos polos do eletroímã.

Aplica-se simultaneamente um campo magnético estático  $H_0$  e um campo de microondas oscilatório  $h$  ao material.  $H_0$  e  $h$  são aplicados perpendicularmente, fazendo com que os momentos magnéticos do material assumam uma orientação preferencial e absorvam a energia do campo oscilante quando a frequência de precessão se iguala à frequência do campo oscilante. A frequência de precessão é conhecida como frequência de Larmor  $\omega_0$ , dada pela equação

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (5.2)$$

em que  $H_0$  é o campo magnético aplicado e  $\gamma$  é dado pela relação

$$\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar} \quad (5.3)$$

em que  $g$  é o fator de Landé ou desdobramento espectroscópico,  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr e  $\hbar = h/2\pi$ , em que  $h$  é a constante de Planck.

Experimentalmente, o campo magnético de ressonância  $H_{res}$  é dado pela expressão

$$H_{res} = \frac{\omega_0}{\gamma} \quad (5.4)$$

Para que a amostra absorva energia ao ser submetida a um campo magnético, este deve satisfazer a condição de ressonância, dada pela equação 5.4,

$$\frac{h\omega}{g\mu_B} = H_{ef} \quad (5.5)$$

em que  $H_{ef}$  é o campo magnético efetivo no interior da amostra e  $\omega$  é a frequência de microondas.

Considerando que o campo magnético efetivo  $H_{ef}$  é a soma do campo magnético aplicado  $H_0$ , do campo de anisotropia magnetocristalina  $H_a$  e do campo de anisotropia de forma  $H_f$ , pode-se escrever a equação 5.5 como

$$\frac{h\omega}{g\mu_B} = H_0 + \beta H_a + H_f \quad (5.6)$$

em que o valor de  $\beta$  depende do ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo cristalográfico .

Experimentalmente varia-se o módulo do campo magnético de forma a satisfazer às condições de ressonância mostradas acima enquanto mantém-se fixa a frequência de microondas e se modula o campo aplicado para melhorar a relação sinal/ruído. Com a aplicação desta técnica é possível produzir um espectro que é proporcional à primeira derivada da curva de absorção em relação ao campo magnético aplicado, como mostra a FIG. 5.5 (a) e (b).

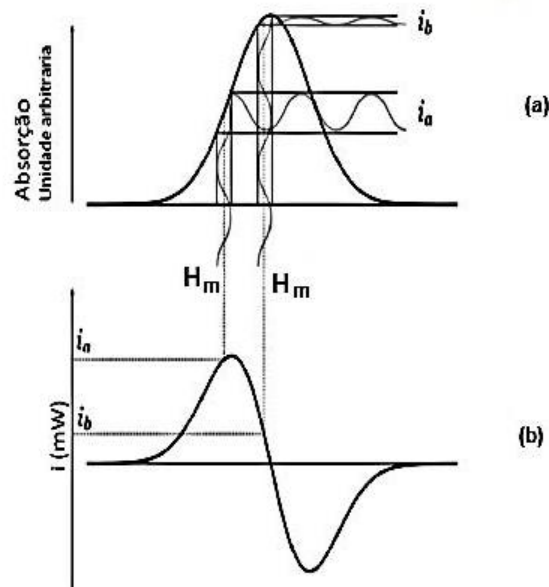


FIG. 5.5 (a) Espectro de absorção, (b) primeira derivada do espectro de absorção.



A distância entre os picos da primeira derivada do espectro de absorção é proporcional ao campo de anisotropia magnética do material. Quanto maior essa distância, maior é o campo de anisotropia e maior é a resposta deste material à aplicação de um campo magnético externo.

## 5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Na espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF), da radiação que incide em uma amostra, parte é absorvida pela própria amostra e parte é transmitida para o detector. O espectro resultante representa a absorção e transmissão molecular, criando uma impressão digital da amostra. Como uma impressão digital, não existe duas estruturas moleculares com mesmo espectro. Isso faz com que a espectroscopia no infravermelho seja útil em diversos tipos de análise (NICOLET, 2013).

O IR mede a frequência de absorção correspondente às vibrações entre as ligações dos átomos que constituem a amostra. Portanto, a espectroscopia no infravermelho pode resultar em uma identificação positiva (análise qualitativa) de cada tipo diferente de material. Além disso, o tamanho dos picos do espectro é uma indicação direta da quantidade de material presente. Muitos grupos funcionais de moléculas orgânicas apresentam vibrações características, correspondentes às bandas de absorção, dentro de faixas definidas do espectro de 400 a  $4000\text{cm}^{-1}$  (SYRRIS, 2013). A posição e intensidade das bandas de absorção são específicas para uma substância pura. Isto faz com que o espectro IR, seja utilizado como uma técnica de identificação. Como exemplo, a FIG 5.6 mostra o espectro de IR do dimetilsulfóxido em uma célula de líquidos.

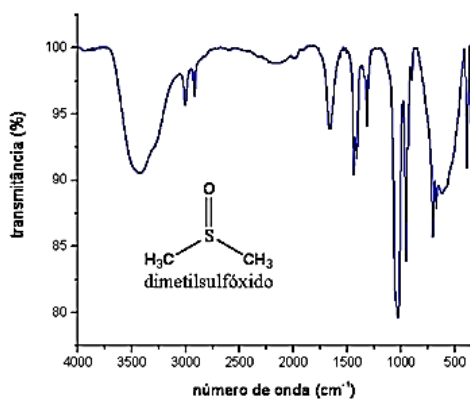


FIG 5.6 Espectro de IR do dimetilsulfóxido em uma célula de líquidos.

## 5.6 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO

O compósito é constituído de ferrita e parafina, nas proporções de porcentagem em peso (%p) de 13%, 28,5% e 44,5% de ferrita.

Foram preparados 2g de compósito, com cada ferrita feita, em cada proporção apresentada. Para a preparação do compósito torna-se necessário transformar a parafina sólida

em líquida. Uma vez que esta apresenta ponto de fusão de 55,8 °C foram escolhidas três temperaturas de aquecimento da parafina: 60 °C, 90 °C e 120 °C. São propostas estas três temperaturas distintas, para poder investigar se há melhoria ou não da dispersão da ferrita na parafina, ocasionada pelo decréscimo da viscosidade da parafina, com o aumento da temperatura, e também se existe melhoria na capacidade de absorção de óleo da parafina. Todas as proporções sugeridas foram fabricadas nestas três temperaturas.

A parafina foi aquecida em uma placa quente, dentro de um béquer, até tornar-se líquida. Logo em seguida, a ferrita foi adicionada à parafina. A fim de homogeneizar a dispersão da ferrita na parafina, foi ligado o campo magnético da placa quente, o que fez as partículas de ferrita descreverem movimentos circulares com uma frequência de 1200 rpm. A mistura foi mantida à temperatura constante à frequência de 1200 rpm por 10 minutos. As quantidades de parafina e ferrita utilizadas aparecem na TAB 5.2.

TAB 5.2 Medidas de ferrita e parafina para construção do compósito.

Porcentagem em peso de ferrita (%)	Massa da ferrita (g)	Massa da parafina (g)
13,0	0,26	1,74
28,5	0,57	1,43
44,5	0,89	1,11

Logo após a formação do compósito, este foi aplicado à mancha de óleo, com a parafina ainda líquida, manualmente, obtendo seu resfriamento ao entrar em contato com o óleo.

O arraste do compósito, foi feito através de um ímã, colocado a uma distância de 13 cm.

## 5.7 APLICAÇÃO DO COMPÓSITO NA MANCHA DE ÓLEO

O compósito foi aplicado de forma manual sobre a mancha de óleo de SAE 20 w 40, Havoline Texaco, com o auxílio de uma pinça metálica. A placa quente foi mantida a uma distância de 10 cm da cuba de ensaio. O compósito foi retirado da placa quente e derramado em cima da gota, tendo com alvo o centro da mancha.

A parafina então solidifica, aprisionando o óleo e a ferrita em seu interior, conseguindo assim mover-se ao ser aplicado um campo magnético, sem perder óleo e quebrar-se durante esta movimentação.

## 5.8 MOVIMENTAÇÃO DA MANCHA DE ÓLEO

Para monitorar a movimentação do compósito junto à mancha de óleo, foi colocada uma escala milimetrada no fundo de um tanque de ondas de 2500 cm<sup>2</sup>, marca PASCO SCIENTIFIC modelo WA-9773, onde foi mantido um ímã em uma posição fixa, posicionado sobre a escala milimetrada.



Uma massa de óleo de 2g foi derramada no tanque de ondas contendo água, onde assumiu um formato circular. Em seguida o compósito foi aplicado de forma a cobri-la. Aguardou-se 10 s para que a parafina atingisse o estado sólido. Essa configuração de parafina, óleo e ferrita, foram denominados como bloco. Então, aplicou-se um campo magnético, gerado por um ímã cuja fonte se encontrava a 13 cm do bloco, para a realização da movimentação, como mostra a FIG 5.7.



FIG 5.7 Distância entre a posição da gota de óleo e a posição do ímã.

Com um cronômetro foi medido o tempo ao qual o bloco, constituído do compósito mais o óleo, levou para percorrer o espaço de 10 cm. A medida foi repetida vinte vezes para cada bloco (compósito aplicado ao óleo), sempre com este saindo do repouso.

A partir destas medidas, foram determinadas as velocidades médias, usando a equação da média aritmética (EQ 5.7), em cada compósito, e a margem de erro para este valor (EQ 5.8).

$$\bar{v} = \frac{\sum_{i=1}^{20} v_i}{N} \quad (5.7)$$

$$\bar{\sigma}_v = \frac{\sigma_v}{\sqrt{N}} \quad (5.8)$$

## 5.9 ABSORÇÃO DE ÓLEO

A absorção de óleo pela parafina foi verificada derramando 1g de parafina líquida em um béquer contendo 20 g de óleo. A partir de sua solidificação foi retirada a parafina derramada e pesada para obter a quantidade de óleo absorvida pela parafina. O procedimento foi repetido 20 vezes para cada temperatura escolhida, para que fosse obtido o valor médio  $\bar{A}$  da absorção. O valor médio e a margem de erro do valor médio foram determinados usando as EQS. 5.9 e 5.10,

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{N} \quad (5.9)$$

em que  $A_i$  é a  $i$ -ésima medida e  $N$  o número de medidas e

$$\bar{\sigma}_A = \frac{\sigma_A}{\sqrt{N}} \quad (5.10)$$

em que  $\sigma_A$  é o desvio padrão e  $\bar{\sigma}_A$  é o erro médio da média.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são analisados os difratogramas de raios X (DRX), os espectros de ressonância ferromagnética (FM) e os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF) das amostras e é avaliada a eficiência dos compósitos para remoção de manchas de óleo.

### 6.2 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X foram analisados pelo método de Rietveld, utilizando o programa TOPAS.

Nos difratogramas a linha negra é a linha que representa os difratogramas experimentais das amostras sintetizadas (na FIG 6.2 esta linha aparece azul). A linha vermelha representa os difratogramas calculados pelo método de Rietveld, e a linha cinza localizada a baixo, é a representação do resíduo do processamento, que corresponde à diferença entre o difratograma experimental e o difratograma gerado pelo método de Rietveld. Os pequenos traços verticais localizados em baixo da linha cinza representam os picos coincidentes do difratograma gerado pelo método de Rietveld e pelo difratograma experimental.

As figuras de. 6.1 a 6.4, mostram os difratogramas das amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  fabricadas com razão  $G/N=1,5$  e  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  fabricadas com razão  $G/N=0,5$ . No caso da ferrita de cobalto (FIG 6.1), houve a formação de 95,66% de ferrita e 4,34% de maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A fase ferrita apresentou um tamanho médio de cristalito de 62 nm, parâmetro de rede  $a= 8,39 \text{ \AA}$  e massa específica de  $5,20 \text{ g/cm}^3$ , enquanto a fase maghemita apresentou um tamanho médio de cristalito de 86 nm, parâmetros de rede  $a = 5,04 \text{ \AA}$  e  $c = 13,75 \text{ \AA}$  e massa específica de  $5,25 \text{ g/cm}^3$ .

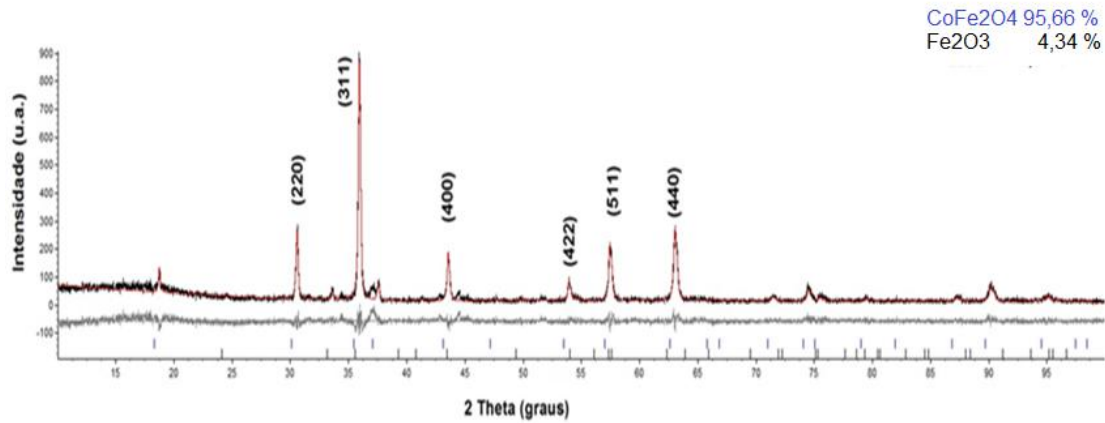


FIG 6.1 Difratoograma da ferrita de cobalto.

No caso da ferrita de níquel (FIG 6.2), houve a formação de 56,51 % de ferrita, 26,47 % de maghemita e 17,01 % de tainita. A fase ferrita apresentou um tamanho médio de cristalito de 111,70 nm, parâmetro de rede  $a = 8,34 \text{ \AA}$  e massa específica de  $5,36 \text{ g/cm}^3$ . A fase maghemita apresentou um tamanho médio de cristalito de 124 nm, parâmetros de rede  $a = 8,36 \text{ \AA}$  e  $c = 25,08 \text{ \AA}$  e massa específica de  $4,77 \text{ g/cm}^3$ ; a fase tainita ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ) apresentou um tamanho médio de cristalito de 103 nm, um parâmetro de rede  $a = 3,53 \text{ \AA}$  e massa específica de  $8,63 \text{ g/cm}^3$ .

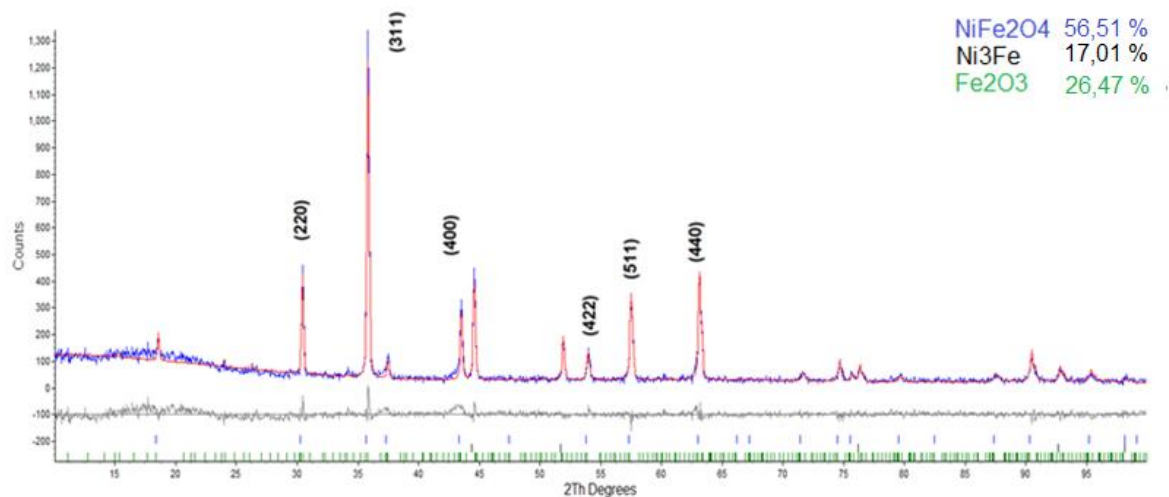


FIG 6.2 Difratoograma da ferrita de níquel.

No caso da ferrita mista de níquel-zinco com razão  $G/N=1,5$  (FIG. 3), houve a formação de 80,72% da fase ferrita e 19,28% da fase tainita. A fase ferrita apresentou um tamanho médio de cristalito de 134 nm, parâmetros de rede  $a = 8.33433 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.34580 \text{ \AA}$  e  $c = 8.35996 \text{ \AA}$  e massa específica de  $5,41 \text{ g/cm}^3$ . A fase tainita apresentou um tamanho médio de cristalito de 106 nm, parâmetro de rede  $a = 3,53 \text{ \AA}$  e massa específica de  $8,64 \text{ g/cm}^3$ .

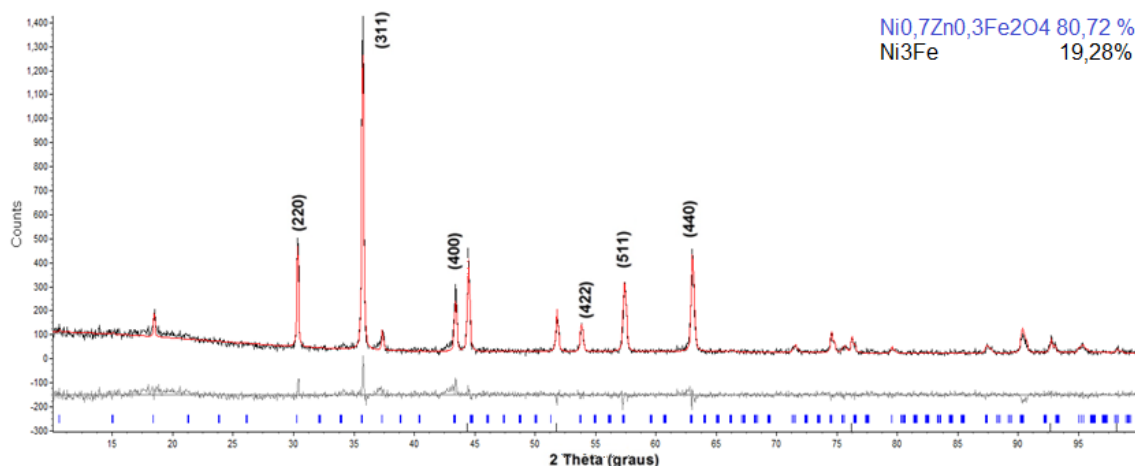


FIG 6.3 Difratoograma da ferrita de níquel-zinco com G/N 1,5.

No caso da ferrita mista de níquel zinco com razão G/N=0,5 (FIG. 6-4), houve a formação de 95,31% da fase ferrita e 4,69% da fase tainita. A fase ferrita apresentou um tamanho médio de cristalito de 22 nm, parâmetros de rede  $a = 8.36 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.36 \text{ \AA}$  e  $c = 8.40 \text{ \AA}$  e massa específica de  $5,36 \text{ g/cm}^3$ . A fase tainita, apresentou um tamanho médio de cristalito de 14 nm, parâmetro de rede  $a = 3,61 \text{ \AA}$  e massa específica de  $8,08 \text{ g/cm}^3$ .

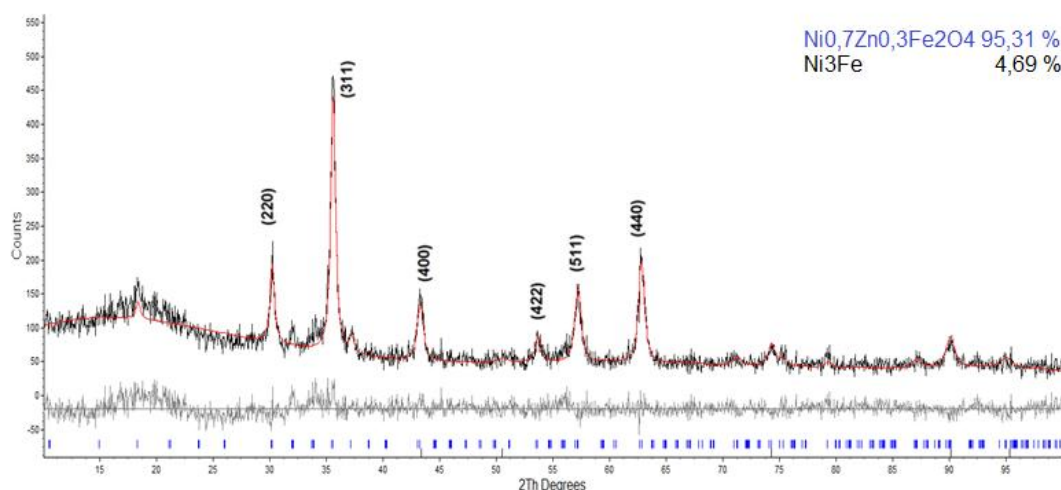


FIG 6.4 Difratoograma da ferrita de níquel-zinco com G/N 0,5.

Para a análise da fase ferrita na amostra de ferrita de cobalto, fez-se uso da ficha ICSD – 39131; na amostra de ferrita de níquel, fez-se uso da ficha ICSD – 40040. Na amostra de ferrita mista de níquel-zinco, fez-se uso da ficha ICSD – 182240; para a verificação das fases maghemita e tainita, fez-se uso das fichas ICSD – 87121 e ICSD – 103556, respectivamente.

A elevação da linha de base até aproximadamente 15 graus se deve ao sinal produzido pelo porta-amostra.

Pode-se observar que, no caso da ferrita de níquel e da ferrita mista de níquel-zinco (G/N=1,5), o tamanho de cristalito foi maior que de 100 nm e, portanto, as amostras não

podem ser consideradas nanométricas.

A TAB 6.1 resume os parâmetros obtidos a partir dos difratogramas.

TAB 6.1 Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas de raios X de todas as amostras.

Figura	G/N	Fase Formada	Estrutura	Parâmetro de rede (Å)	Massa específica (d) (g/cm <sup>3</sup> )	Tamanho médio de cristalito (D)(nm)	GOF
FIG 6.1	1,5	95,66% CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cúbica	a = 8,39	5,20	62	1,367
		4,34% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trigonal	a = 5,04 c = 13,75	5,25	86	
FIG 6.2	1,5	56,51 % NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cúbica	a = 8,34	5,36	112	1,144
		26,47 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trigonal	a = 8,36 c = 25,08	4,77	124	
		17,01 % Ni <sub>3</sub> Fe	Cúbica	a = 3,53	8,63	103	
FIG 6.3	1,5	80,72% Ni <sub>0,7</sub> Zn <sub>0,3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ortorrômbica	a = 8,33 b = 8,35 c = 8,36	5,41	134	1,223
		19,28% Ni <sub>3</sub> Fe	Cúbica	a = 3,53	8,64	106	1,140
FIG 6.4	0,5	95,31% Ni <sub>0,7</sub> Zn <sub>0,3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ortorrômbica	a = 8,36 b = 8,36 c = 8,40	5,36	22	1,222
		4,69% Ni <sub>3</sub> Fe	Cúbica	a = 3,61	8,08	14	1,133

As ferritas de níquel e níquel-zinco fabricadas com razão G/N 1,5, apresentaram tamanhos de cristalitos superiores a 100 nm, o que não é desejável para este estudo, uma vez que quanto maior o tamanho de cristalito, menor é a área superficial deste, e assim menor é a interação destes cristalitos com a matriz no momento da formação do compósito, pois menor será a área de interface.

### 6.3 RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA

As figuras 6.5 a 6.8 mostram os espectros de ressonância magnética eletrônica das amostras de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>0,7</sub>Zn<sub>0,3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> razão G/N=1,5 e Ni<sub>0,7</sub>Zn<sub>0,3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> razão G/N=0,5, respectivamente, obtidos à temperatura ambiente, dos quais calculamos o valor da sua distância pico à pico, pegando o valor central das concavidades.

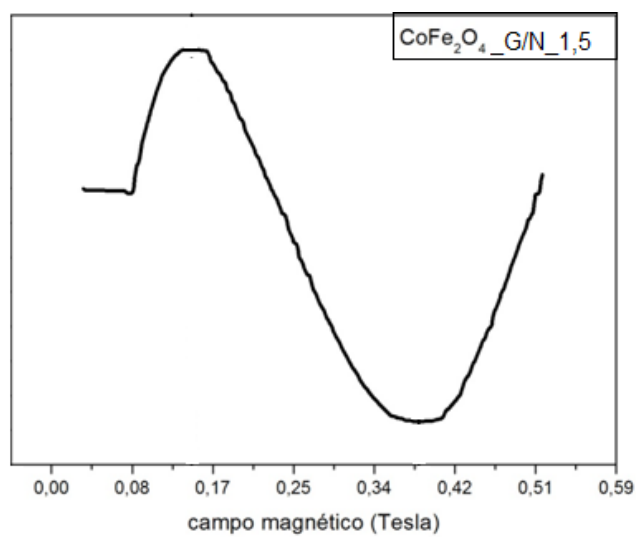


FIG 6.5 Espectro de ressonância da ferrita de cobalto.

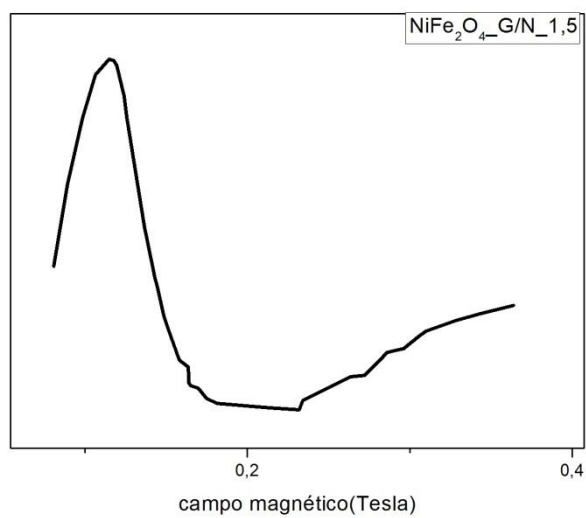


FIG 6.6 Espectro de ressonância da ferrita de níquel.

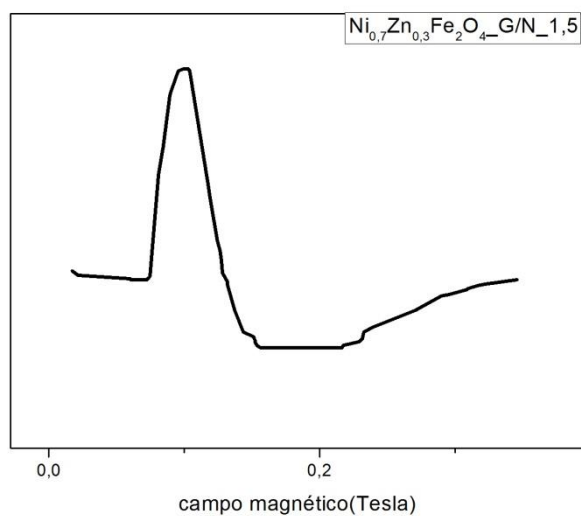


FIG 6.7 Espectro de ressonância da ferrita de níquel-zinco fabricada com G/N 1,5.

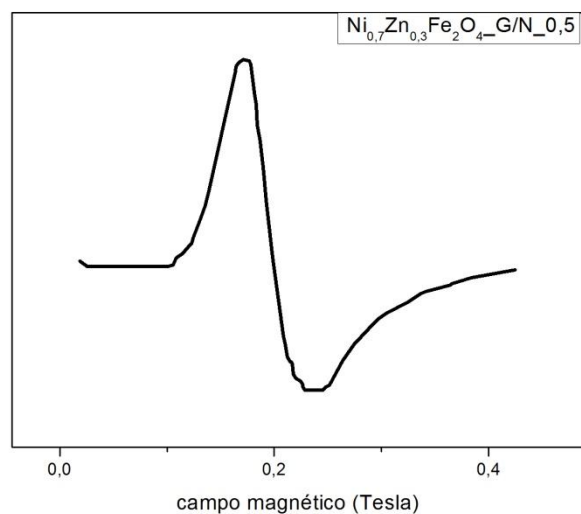


FIG 6.8 Espectro de ressonância da ferrita de níquel-zinco fabricada com G/N 0,5.

Na Tabela 6.2, a distância pico-a-pico  $\Delta H_{pp}$  da amostra  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-G/N}_{1,5}$  (FIG 6.7) é maior que a da amostra  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-G/N}_{0,5}$  (FIG 6.8), o que sugere que a primeira possui tamanho de partícula maior que a segunda. Esta conclusão está de acordo com



os respectivos tamanhos de cristalito de 134 nm e 22 nm (TAB 6.1), estimados a partir dos difratogramas de raios X.

TAB 6.2 Largura de linha pico-a-pico das amostras.

AMOSTRA	$\Delta H_{PP}$ (mT)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _G/N_1,5	230
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _G/N_1,5	81
Ni <sub>0,7</sub> Zn <sub>0,3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _G/N_1,5	83
Ni <sub>0,7</sub> Zn <sub>0,3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _G/N_0,5	59

Comparando a ferrita de níquel com a ferrita de níquel-zinco fabricada com razão G/N 1,5 pode-se notar que há o aumento no valor da anisotropia magnética, ao adicionar íons de zinco na ferrita de níquel, exatamente como descrito na teoria apresentada o item 2.4 desta dissertação.

#### 6.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (IV-TF)

A FIG 6.9 a 6.12 mostram os espectros no infravermelho das amostras de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>0,7</sub>Zn<sub>0,3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> razão G/N=1,5 e Ni<sub>0,7</sub>Zn<sub>0,3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> razão G/N=0,5, respectivamente. Através desses espectros foi possível confirmar a formação da fase ferrita e estimar a quantidade de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> adsorvidos na superfície das amostras.

A formação da fase ferrita foi confirmada pela observação de sítios de simetria tetraédrica e octaédrica, que correspondem aos os picos entre 500 e 750 cm<sup>-1</sup> e 250 e 500 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

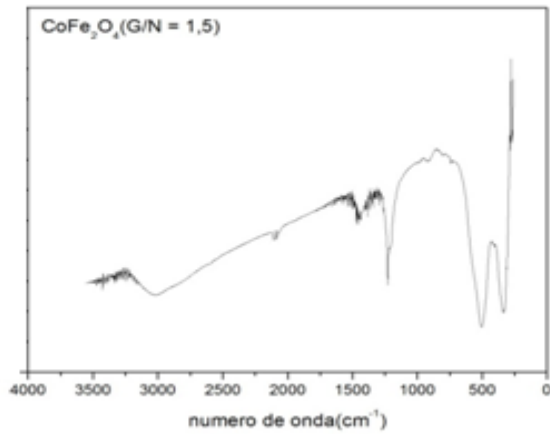


FIG 6.9 Espectro de infravermelho da ferrita de cobalto.

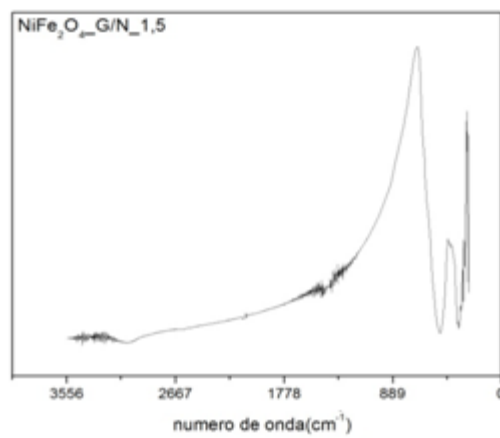


FIG 6.10 Espectro de infravermelho da ferrita de níquel.

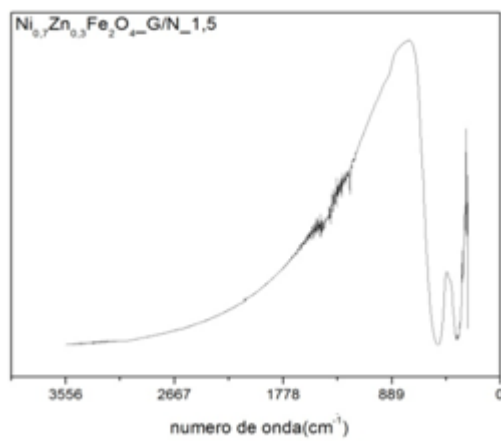


FIG 6.11 Espectro de infravermelho da ferrita de níquel-zinco com G/N 1,5.

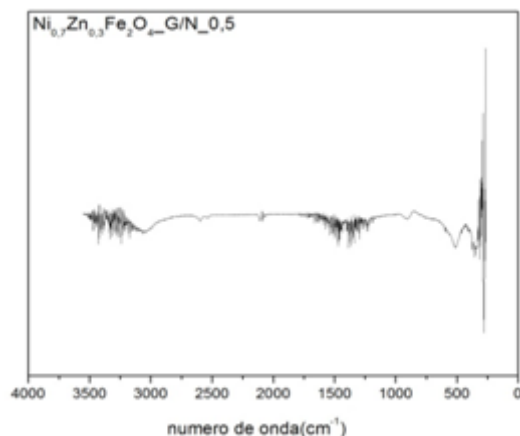


FIG 6.12 Espectro de infravermelho da ferrita de níquel-zinco com G/N 0,5.

Nas Figuras de 6.9 à 6.12, a faixa de absorção compreendida entre 3000 a 3400  $\text{cm}^{-1}$  sugere estiramentos O-H dos nitratos, glicina e de moléculas de água presentes na solução reagente e fixados por ligações de hidrogênio à superfície das amostras (MONTAGNE et. al., 1993, MOUSTAFA e EL-EGILI, 1998).

Os picos em 1382,93 a 1388,75  $\text{cm}^{-1}$  sugerem vibrações de estiramento do carboxilato ( $\text{CO}_2$ ) (CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 2011, MOUALLEM-BAHOUT et. al., 2005.).

Nas Figuras 6.11 e 6.12 também é possível observar que a amostra sintetizada com G/N 1,5 possui menor volume de água e carboxila adsorvida na superfície das nanopartículas que a amostra sintetizada com G/N 0,5. As ferritas que apresentaram a menor quantidade de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , foram as de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) (FIG 6.10) e níquel-zinco ( $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), fabricada com razão G/N 1,5 (FIG 6.11).isto indica que estas possuem a menor probabilidade de oxidação.

## 6.5 VELOCIDADE DE ARRASTE E CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DO COMPÓSITO

Inicialmente, foram derramados 2g de óleo na superfície da água do tanque de ondas, formando uma mancha de forma circular. Em seguida, o compósito foi derramado, de forma a cobri-la. Após 10 segundos, o compósito endureceu e formou um bloco, constituído de óleo mais compósito. Partindo do repouso, o bloco movimentou-se no sentido de um ímã mantido inicialmente a 13 cm da mancha. Para determinar a velocidade média do bloco, foi medido o intervalo de tempo gasto para o bloco percorrer 10 cm em direção ao ímã. O processo foi executado vinte vezes para os compósitos com 13,0%p, 28,5%p e 44,5%p de ferrita, para cada uma das 4 ferritas sintetizadas, com a parafina aquecida nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C.

As tabelas de 6.3 a 6.6 mostram a velocidade média do bloco para cada compósito e o erro médio da média, determinados da forma descrita no item 5.8.

TAB 6.3 Velocidade média dos blocos com 13%p de ferrita a 60°C

Ferrita (G/N)	Velocidade ( $10^{-2}$ cm/s)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	30,7±0,9
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	99,9±0,9
Ni <sub>0,7</sub> Zn <sub>0,3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	150±1
Ni <sub>0,7</sub> Zn <sub>0,3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,5)	100±1

TAB 6.4. Velocidade média dos blocos com 13%p de ferrita a 90°C

Ferrita (G/N)	Velocidade ( $10^{-2}$ cm/s)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	17,8±5
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	91±1

TAB 6.5 Velocidade média dos blocos com 28,5%p de ferrita a 60°C

Ferrita (G/N)	Velocidade ( $10^{-2}$ cm/s)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	30,3±0,3
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	115,8±0,8

TAB 6.6 Velocidade média dos blocos com 28,5%p de ferrita a 90°C

Ferrita (G/N)	Velocidade ( $10^{-2}$ cm/s)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	29,3±0,4
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	180±3

Não foi possível fabricar o compósito com a parafina aquecida a 120°C devido à imediata precipitação da ferrita para o fundo do béquer durante o preparo, ocasionada pela baixa viscosidade da parafina, nesta temperatura.

Aplicar o compósito com a composição de 44,5%p de ferrita, não foi possível, pois este precipitou imediatamente quando aplicado no óleo.

O compósito feito de parafina e ferrita mista Ni<sub>0,7</sub>Zn<sub>0,3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, só pode ser fabricado para a porcentagem em peso de 13%, com a parafina aquecida a 60°C, pois o volume alcançado por essa ferrita é muito maior que o volume alcançado pelas outras duas; assim, em concentrações maiores de ferrita, a quantidade de parafina era insuficiente para formação do compósito. Ao tentar fabricar este compósito com a parafina aquecida a 90°C, a mistura dos componentes se tornou uma “graxa”, fazendo assim com que ambos os componentes do compósito (parafina e ferrita), ficassem grudados no fundo do béquer, não sendo possível assim a aplicação deste compósito.

Pode-se notar que o compósito de parafina com ferrita de níquel (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), constituído de 28,5%p em ferrita, com a parafina aquecida a 90°C apresenta a maior velocidade média de todos os compósitos. Tal resultado sugere que existem outros fatores que influenciam diretamente na velocidade do arraste do bloco, além da anisotropia magnética das ferritas uma vez que este compósito não é constituído pela ferrita que apresenta a maior anisotropia magnética (ferrita de cobalto) e também não apresenta a melhor dispersão na matriz, apresentando uma grande aglomeração que ao se desprender precipita para o fundo do béquer, como mostra a FIG 6.16 (b).

Os blocos formados com ferrita de cobalto apresentaram as menores velocidades médias, em todos os testes de arraste realizados. Sendo que esta ferrita é a que possui o maior valor de anisotropia magnética e também a menor densidade de todas as ferritas sintetizadas. Este resultado sugere que há outros fatores que influenciam o bloco no momento do arraste,

como a homogeneidade da mistura na formação do compósito (interação entre ferrita e parafina).

A ferrita mista de níquel-zinco fabricada com  $G/N=0,5$  (FIG 6.17 (b)) apresentou a maior dispersão na matriz de parafina, contendo pequenos aglomerados e foi possível obter maior homogeneidade da mistura com a matriz, não havendo aparentemente nenhuma parte da matriz sem ferrita. No caso dos compósitos constituídos de ferrita de cobalto e de ferrita de níquel, e ferrita de níquel-zinco fabricado com razão  $G/N$  1,5, não foi possível obter uma homogeneidade tão boa, sendo observados alguns aglomerados e algumas regiões de matriz, pura. As FIGS de 6.13 a 6.17 mostram como ficaram os compósitos fabricados com diferentes ferritas, nas diversas porcentagens e temperaturas.

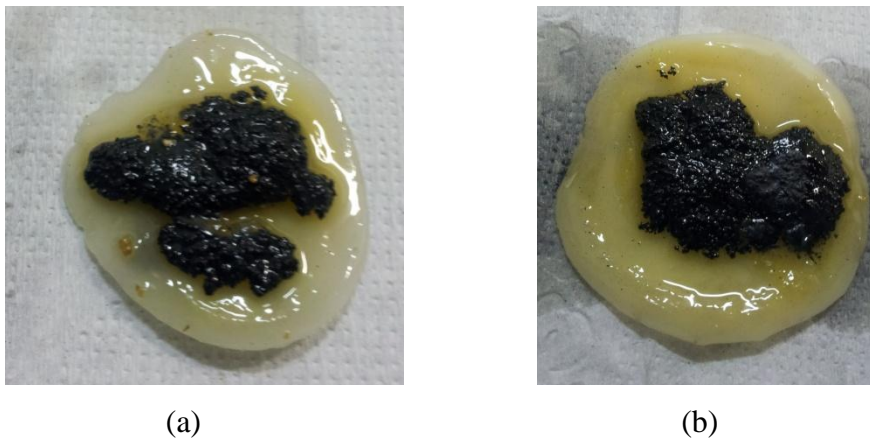


FIG 6.13 Compósito fabricado (a) com 13%p de ferrita de cobalto a 60 °C e (b) com 13%p de cobalto a 90 °C.

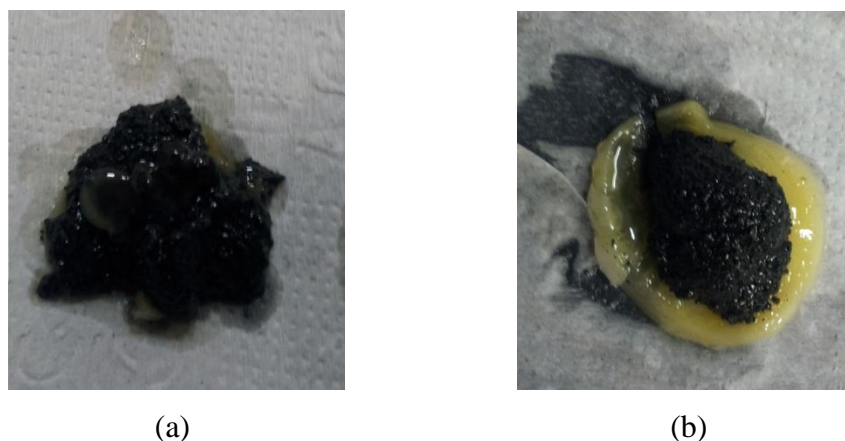


FIG 6.14 Compósito fabricado (a) com 28,5%p de ferrita de cobalto a 60 °C e (b) com 28,5%p de ferrita de cobalto a 90 °C.



(a)

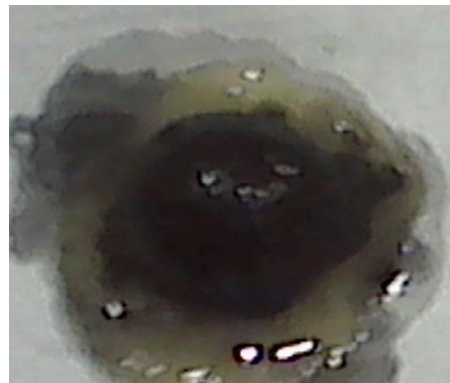


(b)

FIG 6.15 Compósito fabricado (a) com 13%p de ferrita de níquel a 60 °C e (b) com 13%p de níquel a 90 °C.



(a)



(b)

FIG 6.16 Compósito fabricado (a) com 28,5%p de ferrita de níquel a 60 °C e (b) com 28,5%p de ferrita de níquel a 90 °C.

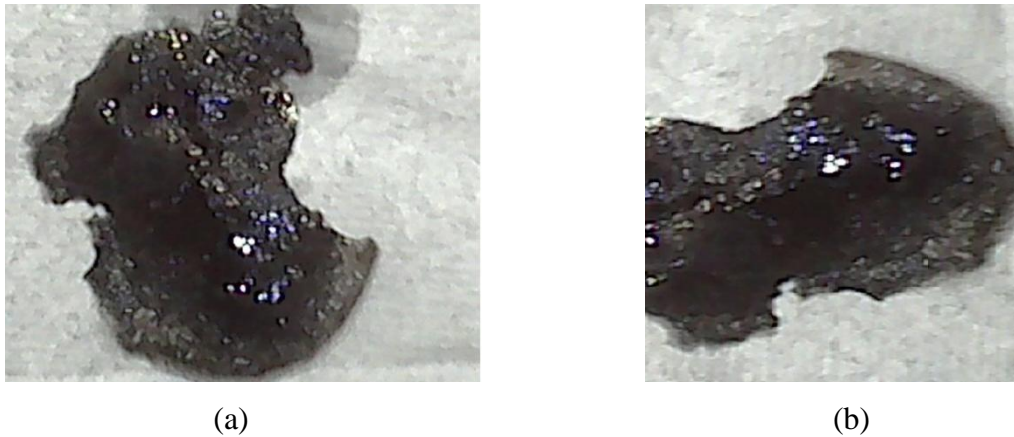


FIG 6.17 Compósito fabricado (a) com ferrita mista de níquel-zinco com 13%p de ferrita a 60°C e razão G/N 1,5 e (b) ferrita de níquel-zinco com 13%p de ferrita a 60 °C e G/N 0,5.

Para os compósitos constituídos de parafina com ferrita de cobalto e parafina com ferrita de níquel, em todas as composições e temperaturas de fabricação, foram identificadas concentrações pontuais de ferrita, localizadas na parte inferior do bloco em contato com a água. Essas concentrações pontuais ao se soltarem, precipitaram para o fundo do tanque de ondas. O compósito formado pela ferrita mista de níquel-zinco fabricado com razão G/N 1,5, apresentou uma homogeneidade com a matriz (não deixando parte da matriz livre) melhor que os compósitos formados pelas ferritas de cobalto e níquel, porém ainda assim apresentou aglomerados significativos que adentravam a água. O compósito fabricado com a ferrita mista níquel-zinco formado com razão G/N 0,5 apresentou uma ótima homogeneização com a matriz, não deixando parte da matriz livre e nem apresentando aglomerados significativos que adentravam a água, formando uma película bem fina, sobre a água. Estes resultados sugerem que o tamanho de cristalito é determinante para a homogeneidade na formação do compósito, indicando que quanto menor o tamanho médio de cristalito, maior é a homogeneização da mistura da ferrita com a matriz.

A capacidade de absorção de óleo pela parafina foi obtida, derramando 1g de parafina líquida aquecida a 60 °C e 1 g de parafina líquida aquecida a 90 °C em um béquer de 100 mL contendo 20g de óleo SAE 20w40 e retirando-as após solidificação. Assim, pôde ser verificada sua capacidade porcentual de absorção de óleo, como mostram as tabelas 6.7 e 6.8. Dentro do béquer, foi derretido 1g de parafina; porém, como há perda no ato da aplicação, nas tabelas aparece o valor real da massa de parafina derramada no óleo. Esse valor foi



determinado subtraindo o peso total do béquer com parafina antes da aplicação e após a aplicação. A diferença é o valor de parafina derramado no óleo.

Nas tabelas apresentadas a seguir, a primeira coluna corresponde à massa da parafina antes da aplicação no óleo. A segunda coluna corresponde à massa da parafina após a solidificação no óleo e a terceira coluna corresponde à massa de óleo absorvida pela parafina, obtida através da subtração dos valores da segunda coluna com os valores da primeira coluna. A quarta coluna é a representação dos valores em porcentagem da capacidade de absorção de óleo da parafina.

TAB 6.7 Massa de parafina antes (coluna 1) da absorção de óleo, depois (coluna 2) da absorção de óleo, massa de óleo absorvida (coluna 3), aquecida a 60°C e a capacidade percentual de absorção de óleo (coluna 4).

massa derramada de parafina (g)	Massa derramada de parafina + óleo (g)	massa de óleo absorvida (g)	capacidade de absorção (%)
0,87	2,28	1,41	162,07
0,87	1,87	1	114,94
0,87	2,05	1,18	135,63
0,81	2,10	1,29	159,26
0,86	2,50	1,64	190,70
0,78	2,38	1,6	205,13
0,8	1,91	1,11	138,75
0,86	2,29	1,43	166,28
0,8	2,02	1,22	152,50
0,8	1,93	1,13	141,25
0,84	2,39	1,55	184,52
0,85	2,01	1,16	136,47
0,92	2,30	1,38	150,00
0,83	2,21	1,38	166,27
0,9	2,53	1,63	181,11
0,93	2,39	1,46	156,99
0,81	2,07	1,26	155,56
0,97	2,49	1,52	156,70
0,88	2,39	1,51	171,59
0,89	2,38	1,49	167,42

TAB 6.8 Massa da parafina antes (coluna 1) da absorção de óleo, depois (coluna 2) da absorção de óleo, massa de óleo absorvida (coluna 3) da parafina aquecida a 90 °C e a capacidade percentual de absorção de óleo (coluna 4).

massa derramada (g) de parafina	massa derramada de parafina + óleo (g)	massa de óleo absorvida (g)	capacidade de absorção (%)
0,97	2,47	1,5	154,64
0,98	2,59	1,61	164,29
0,97	2,58	1,61	165,98
0,95	2,58	1,63	171,58
0,96	2,58	1,62	168,75
0,97	2,5	1,53	157,73
0,98	2,59	1,61	164,29
0,98	2,56	1,58	161,22
0,96	2,39	1,43	148,96
0,95	2,42	1,46	152,08
0,99	2,62	1,67	175,79
0,98	2,52	1,53	154,55
0,97	2,59	1,61	164,29
0,94	2,38	1,41	145,36
0,98	2,5	1,56	165,96
0,98	2,52	1,54	157,14
0,97	2,54	1,56	159,18
0,96	2,52	1,55	159,79
0,98	2,52	1,56	162,50
0,97	2,47	1,49	152,04

A parafina aquecida a 60 °C apresentou uma capacidade média de absorção de óleo de  $160\% \pm 5\%$ , enquanto a parafina aquecida a 90 °C apresentou uma capacidade média absorção de óleo de  $160\% \pm 2\%$ . Esses resultados mostram que trabalhar com a parafina aquecida a 60°C ou a 90°C não altera a capacidade de absorção da mesma, sendo mais econômico, naturalmente, aquecer a parafina a 60 °C.

## 7 CONCLUSÕES

As ferritas foram fabricadas pelo método de combustão e caracterizadas como fabricadas à temperatura ambiente.

Com a técnica de Difração de Raios X, foi confirmada a fase ferrita em todas as amostras produzidas, e foi possível estimar o tamanho médio de cristalito em ambas. Podemos observar que a ferrita com o menor tamanho de cristalito foi a ferrita mista de níquel-zinco ( $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) produzida com razão G/N 0,5, apresentando 22 nm, o que justifica esta ser a ferrita que apresentou melhor homogeneidade na mistura com a matriz de parafina. Podemos verificar também que as ferritas de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) e níquel-zinco ( $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) fabricada com razão G/N 1,5 apresentaram tamanhos de cristalito acima de 100 nm, 122 nm e 134 nm respectivamente, o que foi um fator decisivo para não haver homogeneidade ao se misturar com a matriz.

Através da Ressonância Ferromagnética, podemos observar que a ferrita que apresenta o maior valor de anisotropia magnética é a ferrita de Cobalto (TAB 6.2). Esta por sua vez, também apresenta a menor densidade (TAB 6.1), e assim era esperado que o bloco constituído por esta apresenta-se o maior valor de velocidade média de arraste. Porém o observado foi que em todos os testes, os blocos constituídos com a ferrita de cobalto, apresentou sempre o menor valor de velocidade. Este resultado sugere que existem outros fatores relevantes a serem considerados no momento do arraste.

As ferritas que apresentaram a menor quantidade de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , foram as de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) e níquel-zinco ( $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), fabricada com razão G/N 1,5, cujos blocos constituídos com estas ferritas, apresentaram as maiores velocidades médias de arraste, tal resultado sugere que a adsorção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  na superfície é um dos fatores relevantes para a velocidade de arraste dos blocos.

Todos os compósitos fabricados apresentaram as características esperadas teóricamente: mantiveram-se na superfície da água e do óleo, solidificaram quando aplicados, absorvendo a mancha de óleo, se tornando um bloco sólido e moveram-se na direção e sentido do campo magnético aplicado.

Tendo em vista, que o compósito apresenta uma capacidade de absorção de 160%, e sabendo que o agente responsável pela absorção do óleo é a parafina, torana-se necessário que o compósito tenha apenas 1,25g de parafina em sua composição para a absorção de 2 g deste óleo (SAE 20w 40 Ravoline Texaco).

Na análise de todas as características o melhor compósito, considerando velocidade de arraste e homogeneidade de mistura de ferrita com a matriz, foi o fabricado com 13%p de ferrita mista de níquel-zinco ( $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), com razão G/N 0,5.

## 8 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Como prosseguimento da pesquisa realizada neste trabalho, pode ser feita a variação da concentração da ferrita mista de níquel-zinco, com valores abaixo de 13%p.

Outra sugestão é o estudo de outras ferritas mistas encontradas na literatura, como a ferrita mista de cobalto-zinco e a ferrita mista de manganês-zinco.

Alterar o método de aplicação do compósito no óleo é necessário para a aplicação deste em manchas de grande porte.

Mudar o imã por um eletroímã torna-se interessante, para estudar a variação de velocidade adquirida pelo bloco, com o fim de determinar a velocidade máxima mais segura para movimentação da mancha, sem dissipá-la ou fraturar o bloco.

Outra possibilidade é utilizar um tanque maior, para testar o compósito com manchas de óleo maiores, e com simulação de algumas adversidades encontradas na natureza, como, por exemplo, correntezas, ventanias, chuvas e ondas.

Seria interessante também fazer ensaios de dureza no compósito.

Uma vez que o compósito é composto de um polímero termoplástico e pretende-se recuperar o óleo perdido, convém estudar métodos simples e rápidos de separação do óleo do compósito, de forma a poder reaproveitar o compósito de imediato, continuando o trabalho de remoção.

Uma última sugestão é aperfeiçoar a temperatura de aplicação das partículas à parafina para formar o compósito.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAARS, Bert-jan. The wreckage of the oil tanker 'Erika'—human health risk assessment of beach cleaning, sunbathing and swimming. **Toxicology Letters**. Bilthoven, p. 55-68. abr. 2002. Disponível em: <<http://webs.uvigo.es/oma/document/human-health-ERIKA.pdf>>. Acesso em: 1 dez. 2013.
- BALANIS, Constantine A.. **Advanced Engineering Electromagnetics**. Phoenix: John Wiley & Sons, 1989.
- BJORLYKKE, Knut. **Petroleum Geoscience: From Sedimentary Environments to Rock Physics**. New York: Springer, 2010. Disponível em: <[http://books.google.com.br/books?id=bi8pd8JoTZcC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.br/books?id=bi8pd8JoTZcC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)>. Acesso em: 2 dez. 2013.
- CARDOSO, Lucia Helena Guimarães. **Nanopartículas Magnéticas de Ferritas Mistas de Cobalto e Zinco**. 2011. 103 p. Tese (Doutorado em Curso de Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <[http://www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/Lucia\\_Helena.pdf](http://www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/Lucia_Helena.pdf)>. Acesso em: 12 jun. 2013.
- CARVALHO, J.A.B.; FIGUEIREDO, A.B.S.; Síntese e Aplicação de Nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  na Remoção de Óleo da Água, X Encontro de Iniciação Científica do IME, 2009, T01.
- CARVALHO, Daniele Gomes; FIGUEIREDO, André Ben-hur da Silva. Síntese e caracterização de nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  utilizando o método de sol-gel/combustão e combustão homogênea. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, p.1323-1328, 19 jun. 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rmat/v18n2/08.pdf>>. Acesso em: 01 mar. 2013.
- CLEAN, Hydro. **Oil Sorb Granular**. Disponível em: <<http://www.hydroclean.com.br/menu-oil-sorb-granular/>>. Acesso em: 15 jan. 2014.
- CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 16., 2011, Campos do Jordão. Estudo do mecanismo da reação de produção de hidrogênio a partir da reforma oxidativa do acetol utilizando catalisadores de  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Campos do Jordão: Sbcacat, 2011. 6 p Disponível em: <<http://repositorio.int.gov.br:8080/repositorio/bitstream/123456789/411/1/bellot201104.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2014.
- CRANGLE, John. **Solid State Magnetism**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.
- CULLITY B. D. e GRAHAM C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, 2nd edition. Wiley, New Jersey, 550 p., 2009.

CULLITY B. D., STOCK S. R., **Elements of X-Ray Diffraction**, Prentice Hall, New Jersey, 2001.

FARIA, Maria Cândida. Magalhães. **Avaliação do Efeito Higrotérmico nas Propriedades Mecânicas de Compósitos de PPS/Fibras contínuas**. 2008. 166f. Dissertação (Mestrado em Engenharia mecânica). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

JOYE, B. et al. Magnitude and oxidation potential of hydrocarbon gases released from the BP oil well blowout. **Letters**. Athens, p. 1-5. fev. 2011. Disponível em: <[http://www.nature.com/ngeo/journal/v4/n3/full/ngeo1067.html?WT.ec\\_id=NGEO-201103](http://www.nature.com/ngeo/journal/v4/n3/full/ngeo1067.html?WT.ec_id=NGEO-201103)>. Acesso em: 1 ago. 2013.

KAVAS, H. et al. Characterization Of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized By Various Methods, **Chemical Papers**, v. 63, n. 4, p. 450–455 2009.

KIKUKAWA, N. et al. Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine– nitrate process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.284, n.1, 2004.

LOPES, Carlos Ferreira; MILANELLI, João Carlos Carvalho. Limpeza de ambientes costeiros atingidos por óleo. **Cetesb**. São Paulo, p. 1-6. 08 jan. 2009.

MATTHEWS, F. L. ; RAWLINGS, R. D.. Composite materials engenering and Science great Britain, Chapman & Hall, 470p., 1994. Disponível em: <[http://books.google.com.br/books?id=0p4l5VRJmrsC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.br/books?id=0p4l5VRJmrsC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)>.

MCDANELS, D.L. Analysis of Stress- Strain, Fracture and Ductihty Behavior of Aluminum Matrix Composite Contaming Discontinuous SiC- Reinforcement, Nasa, Cleveland, U.S.A. **Metallurgical Transactions** V. 16A, p. 1105- 1115 , 1985.

MCNUTT, M. K. et al. Review of flow rate estimates of the Deepwater Horizon oilspill. **Early Edition**. Oregon, p. 1-8. 28 out. 2011. Disponível em: <<http://www.pnas.org/content/early/2011/12/19/1112139108.full.pdf+html>>. Acessoem: 01 fev. 2014.

MCKITTRICK, J. et al. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. **Displays**. San Diego, p. 169-172. jul. 1999. Disponível em: <[http://www.researchgate.net/publication/223836128\\_The\\_influence\\_of\\_processing\\_parameters\\_on\\_luminescent\\_oxides\\_produced\\_by\\_combustion\\_synthesis](http://www.researchgate.net/publication/223836128_The_influence_of_processing_parameters_on_luminescent_oxides_produced_by_combustion_synthesis)>. Acesso em: 01 fev. 2014.

MIGUEL, R. B. ,**Hidrocarbonetos**: Disponível em: <<http://www.agracadaquimica.com.br/quimica/arealegal/outros/85.pdf>>. Acesso em: 14 out. 2013>.

MONTAGNE, L.; PALAVIT, G.; DRAOUI, M.. Mechanism of polyphosphate gel formation

in the Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> systems. **Journal of Non Crystalline Solids**, North-Holland v. 155, p. 115-121, fev. 1993.

MOUALLEM-BAHOUT, M.; BERTRAND, S. PEÑA, O. Synthesis and characterization of Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels prepared by a citrate precursor. **Journal of Solid State Chemistry**. Atlanta, p. 1080-1086. abr. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459605000198>>. Acesso em: 1 fev. 2014.

NANDAPURE A. I. et al. Effect of Zinc Substitution On Magnetic And Electrical Properties of Nanocrystalline Nickel Ferrite Synthesized By Refluxing Method. **Physica B**, Wardha v. 407, p. 104 – 1107, 2012.

NARDONE, V.c.; PREWO, K. M.. ON THE STRENGTH OF DISCONTINUOUS SILICON CARBIDE REINFORCED ALUMINUM COMPOSITES. **Scripta Metallurgica**. EastHartford,, p. 43-48. set. 1985. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0036974886902103>>. Acesso em: 1 fev. 2014.

NASERI M. G., SAION et al., Simple Preparation and Characterization of Nickel Ferrite Nanocrystals by a Thermal Treatment Method, **Powder Technology**, Serdang, n.212, p.80 – 88, 2011.

NICOLET, T., **Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry**. Disponível em: <<http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2013.

NORSE, Elliott A.; AMOS, John. Impacts, Perception, and Policy Implications of the Deepwater Horizon Oil and Gas Disaster. **Environmental Law Reporter**. Washington, p. 11058-11073. nov. 2010. Disponível em: <[http://mcbi.marine-conservation.org/publications/pub\\_pdfs/Norse-and-Amos-2010.pdf](http://mcbi.marine-conservation.org/publications/pub_pdfs/Norse-and-Amos-2010.pdf)>. Acesso em: 3 fev. 2014.

O'HANDLEY R. C., **Modern Magnetic Materials Principles and Applications**, John wiley & sons inc, 740 p., 2000.

ORNITZ, B. E.; CHAMP, M. A.. **Oil Spills First Principles: Preventions & best response**. Reosewood: Elsevier Science Ltd., 2002. Disponível em: <[http://books.google.com.br/books?id=M41RajtR9VwC&pg=PR20&lpg=PR20&dq;="oi+spills"+burger&source=bl&ots=zT\\_Ee8ITT5&sig=MHTCouO4\\_L4SNQr8-NsVNXi5mc&hl=pt-BR&sa=X&ei=Kq84U\\_TXLo21sATB4oGgCw&ved=0CG4Q6AEwBw#v=onepage&q&f;=false](http://books.google.com.br/books?id=M41RajtR9VwC&pg=PR20&lpg=PR20&dq;=)>. Acesso em: 20 jun. 2013.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E.. Matriz termofixa fenólica em compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciências e Tecnologia**. Pág 78 a 87. Abr/Jun -1999.

PETROBRÁS. **Parafinas Industriais BR**. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/quimicos/parafinas!/ut/p/c4/04>>



\_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N\_P293QwP3YE9nAyNTD5egIEcnQwtDI\_2  
CbEdFAAfaDZY!/>. Acesso em: 10 out. 2013.

QIU, J.; LIANG, L.; GU, M. Nanocrystalline structure and magnetic properties of barium ferrite particles prepared via glycine as a fuel. **Materials Science and Engineering A**. v.393, n.1, 2005

REDDY, C.M., et al. **Composition and fate of gas and oil released to the water column during the Deepwater Horizon oil spill**. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1101242108>. Acesso em: 10 out. 2013.

RYERSON, T.B., et al. **Atmospheric emissions from the Deepwater Horizon spill constrain air–water partitioning, hydrocarbon fate, and leak rate**. Geophys. Res. Lett. 38, L07803. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1029/2011GL046726>, 2011. Acesso em: 10 out. 2013.

RYERSON, T.B., ET al. **Chemical data quantify Deepwater Horizon hydrocarbon flow rate and environmental distribution**. Proc. Natl. Acad. Sci., 10. Disponível em: <http://www.pnas.org/content/early/2012/01/04/1110564109.full.pdf+html>. Acessado em: 10 out. 2013.

SIQUEIRA, E. J.. Estudo dos Critérios de Falhas em Compósitos **PPS/Fibras de Carbono utilizando elementos de filtro**. 2009. 166f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica).Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

SIVAKUMAR P., RAMESH R., RAMANAND A., PONNUSAMY S.,MUTHAMIZHCHELVAN C., Synthesis And Characterization Of Nickel Ferrite Magnetic Nanoparticles, **Materials Research Bulletin**, nº 46, p. 2208 –2211, 2011.

SYRRIS, **FTIR - Análise de Processo em Tempo Real**. Disponível em: <<http://www.syrris.com.br/aplicacoes/quimica-de-processo/ft-ir-analise>>. Acesso em: 25 out. 2013.

TEXACO. **Havoline Super SAE 20W-40**. Disponível em: <<https://cglapps.chevron.com/msdspds/MSDSDetailPage.aspx?docDataId=353189&docFormat=PDF>>. Acesso em: 15 jan. 2014.

TUNNELL, J.W. Jr.. **An expert opinion of when the Gulf of Mexico will return to pre-spill harvest status following the BP Deepwater Horizon MC 252 oil spill**. Harte Res Inst, Texas A&M Univ – Corpus Christi, Corpus Christi, TX, subm. To K.R. Feinberg, Feinberg Rozen, Washington, DC, 55 pp, 2011.

VERMA S., JOY P. O., KURIANC S., Structural Magnetic And Mossbauer Spectral Studies of Nanocrystalline Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrite Powders, **Journal of Alloys and Compounds**, nº 509, 2011, p. 8999– 9004.

XIAO, S. H., LUOB K. e ZHANGA L., The structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles formed in situ in silica matrix. **Mater. Chem. Phys.** v. 123, p.385–389, 2010.

YAN C.-H., XU Z.-G., et al. Nanophased  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Prepared by Combustion Method. **Solid State Commun.**, v. 111, p. 287, 1999.

YOSOMIYA, R.; MORIMITO, R.; NAKAJIMA, A.; IKADA, Y.; SUZUKI; TOSHIO. **Adhesion and Bonding in composite**. New York, Marcell Dekker, 357p., 1989. Disponível em: [http://books.google.com.br/books?id=XIJJ8cF0SPcC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.br/books?id=XIJJ8cF0SPcC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false). Acessado em: 12 out. 2013

ZHANG S., DONG D., SUI Y., LIU Z., WANG H., QIAN Z., SU W., Preparation of core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica by sol–gel process. **J. Alloys Compd.**, v. 415, p. 257, 2006.