

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

**LETÍCIA DOS SANTOS AGUILERA**

**MÉTODO DE ARRASTE UTILIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DO  
COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DE NANOPARTÍCULAS DE  
FERRITA MISTA Mn-Zn**

**Rio de Janeiro**

**2016**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**LETÍCIA DOS SANTOS AGUILERA**

**MÉTODO DE ARRASTE UTILIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DO  
COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DE NANOPARTÍCULAS DE  
FERRITA MISTA Mn-Zn**

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 da Silva Figueiredo – D.C.  
Co-orientador: Prof. Ronaldo Sérgio de Biasi – Ph.D.

Rio de Janeiro  
2016

c2016

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, microfilmар 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).

620.1 Aguilera, Letícia dos Santos

A283m Método de arraste utilizado para a determinação do comportamento magnético de nanopartículas de ferrita mista Mn-Zn / Letícia dos Santos Aguilera; orientada por André Ben-Hur da Silva Figueiredo; Ronaldo Sérgio de Biasi – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2016.

67p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Magnetismo. I. Figueiredo, André Ben-Hur da Silva. II. Biasi, Ronaldo Sérgio de. III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia.

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**LETÍCIA DOS SANTOS AGUILERA**

**MÉTODO DE ARRASTE UTILIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DO  
COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DE NANOPARTÍCULAS DE  
FERRITA MISTA Mn-Zn**

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 da Silva Figueiredo – D.C.

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

Aprovada em 30 de Agosto de 2016 pela seguinte Banca Examinadora:

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

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Ronaldo Sérgio de Biasi – Ph.D. do IME

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Vitor Santos Ramos - D.C. da UERJ

  
\_\_\_\_\_  
Prof. José Brant de Campos – D.C. da UERJ

Rio de Janeiro  
2016

Aos meus pais, Márcia e Sérgio, pelo apoio,  
confiança e dedicação.

## AGRADECIMENTOS

À minha família, Márcia, Sérgio e Airton pelo carinho incondicional e à minha irmã e parceira, Livia.

Aos meus orientadores André Ben-Hur da Silva Figueiredo e Ronaldo Sérgio de Biasi pelo projeto confiado a mim e por toda a paciência de dedicação para a realização do trabalho. Aos professores José Brant de Campos, Vítor Santos Ramos, Lucia Helena Guimarães Cardoso, Rubem Sommer e Bruno Silva pelo auxílio com as análises e prosseguimento do estudo.

Aos amigos de caminhada nesses dois anos de mestrado que muito me ajudaram e acolheram, Ana Paula, Emília, Náhrima, Camila, Ana Rosa, Austim, Andrey, Karollyne, Ramon, Nicki, Noan, Hillis e Felipe.

Às queridas Imaculetes, em especial Helicarla, Andressa, Monica, Claudina, Patrícia Miecz, Patrícia Falcão, Jaqueline, Karen, Karine, Alba, Raquel, Raphaela, Júlia, Amanda Mozani, Mariza, Etiene, Monique, Aline, Daniele, Michelle, Cris e Irmã Conceição. Sem vocês teria sido muito mais difícil.

Ao Eustáquio. Ainda bem que você me encontrou! Obrigada por estar ao meu lado nos últimos meses que foram “nível *hard*”!

A todos os demais professores e técnicos do IME, CBPF e Estácio que dedicaram seu tempo e abriram portas para que eu pudesse seguir.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

“Se procurar bem você acaba encontrando  
não a explicação (duvidosa) da vida, mas a  
poesia (inexplicável) da vida.”

CARLOS DRUMONT DE ANDRADE – LEMBRETE

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b>12</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1 Motivação para a Pesquisa .....	17
1.2 Escolha do Tema.....	18
1.3 Objetivos da Pesquisa.....	18
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1 Método de Arraste .....	19
2.1.1 Atração e Repulsão entre Massas Magnéticas pontuais.....	21
2.2 Ferritas: Estrutura e Propriedades.....	22
2.2.1 Ferritas de Manganês e Zinco.....	24
2.2.2 Magnetização de Saturação .....	26
2.2.3 Superparamagnetismo .....	27
2.2.4 Anisotropia Magnética .....	30
2.3 Síntese por Combustão em Solução (SCS) .....	31
2.4 Parafina: Estrutura e Propriedades .....	32
2.5 Material Compósito: nanopartículas em matriz de parafina.....	34
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
3.1 Síntese por Combustão em Solução (SCS) .....	36
3.2 Difração de Raios X (DRX).....	37
3.3 Ressonância Magnética Eletrônica (RME) .....	39
3.4 Método de Arraste (MA) .....	40
3.4.1 Preparação dos corpos de prova.....	42
3.4.2 Medida da densidade dos corpos de prova.....	43
3.5 Magnetometria por Amostra Vibrante (MAV).....	44
3.5.1 Preparação dos corpos de prova.....	46

<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>47</b>
4.1	Difração de Raios X (DRX).....	47
4.1.1	Difratogramas e tamanho médio de cristalito .....	47
4.1.2	Distribuição Catiônica .....	50
4.2	Ressonância Magnética Eletrônica (RME) .....	52
4.2.1	Efeito da parafina na Anisotropia.....	54
4.3	Método de Arraste (MA) .....	56
4.3.1	Densidade dos corpos de prova .....	57
4.4	Magnetometria por Amostra Vibrante (MAV).....	58
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>61</b>
<b>6.</b>	<b>SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS .....</b>	<b>62</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>63</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	Estrutura do Espinélio (adaptado de KINGERY, 1960) .....	22
FIG. 2.2	Efeito da Magnetização de Saturação (a 0K) pela adição de Zn nas ferritas de Mn, Co e Ni (adaptado de CULLITY e GRAHAM, 2009). .....	26
FIG. 2.3	Magnetização de Saturação pelo Campo aplicado de nanopartículas de $MnFe_2O_4$ (ASLIBEIKI <i>et. al.</i> , 2016) .....	29
FIG. 2.4	Magnetização de Saturação pelo Campo aplicado de nanopartículas de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ , com x variando de 0,1 a 0,5 (ARULMURUGAN <i>et. al.</i> , 2006) .....	29
FIG. 2.5	Estrutura molecular de HC parafínicos ou geradores de parafinas .....	33
FIG. 3.1	(a) Solução em Aquecimento (100°C). (b) Combustão da Solução.....	36
FIG. 3.2	Pó formado a partir da maceração da cinza da combustão.....	37
FIG. 3.3	Relação entre o espectro de absorção e a primeira derivada para a RME. (Adaptado de AL'TAHULER e KOZYREV, 1963). .....	40
FIG. 3.4	(a) Tanque de ondas de 2500cm <sup>2</sup> . (b) Fundo de escala em centímetros mostrando a posição inicial do corpo de prova e do imã permanente. ....	41
FIG. 3.5	(a) Matriz metálica. (b) Compósito de parafina e ferrita moldado. (c) Corpo de prova CPA .....	43
FIG. 3.6	Medida da densidade dos corpos de prova. Todo o volume do corpo de prova fica inserido na água destilada. ....	44
FIG. 3.7	Diagrama esquemático de um Magnetômetro por Amostra Vibrante (MAV). (Adaptado de GUPTA e YADAV, 2013).....	45
FIG. 3.8	(a) Matriz metálica. (b) Corpo de prova CPM. ....	46
FIG. 4.1	Difratograma de raios X para amostra $MnFe_2O_4$ .....	47
FIG. 4.2	Difratograma de raios X para amostra $Mn_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ .....	48
FIG. 4.3	Difratograma de raios X para amostra $Mn_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$ .....	48
FIG. 4.4	Difratograma de raios X para amostra $Mn_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$ .....	49
FIG. 4.5	Difratograma de raios X para amostra $ZnFe_2O_4$ .....	49
FIG. 4.6	Espectros experimentais das amostras SP e CP de $MnFe_2O_4$ .....	52

FIG. 4.7	Espectros experimentais das amostras SP e CP de $Mn_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ ..	52
FIG. 4.8	Espectros experimentais das amostras SP e CP de $Mn_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$ ..	53
FIG. 4.9	Espectros experimentais das amostras SP e CP de $Mn_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$ ..	53
FIG. 4.10	Espectros experimentais das amostras SP e CP de $ZnFe_2O_4$ .....	54
FIG. 4.11	Variação da largura de linha pico-a-pico $\Delta H$ pela Concentração de Zinco nas amostras SP e CP .....	55
FIG. 4.12	Velocidade de Arraste por concentração de zinco.....	56
FIG. 4.13	Densidade média dos corpos de prova por concentração de zinco.....	57
FIG. 4.14	Velocidade média dos corpos de prova por concentração de zinco .....	58
FIG. 4.15	Magnetização das ferritas de Mn-Zn em matriz de parafina.....	59
FIG. 4.16	Magnetização de Saturação por concentração de zinco .....	60

## LISTA DE TABELAS

TAB. 3.1	Condições de análise dos ensaios de DRX para todas as amostras.....	38
TAB. 4.1	Parâmetros obtidos pelos ajustes dos difratogramas .....	49
TAB. 4.2	Distribuição catiônica dos sítios (A) e [B] para as amostras de $Mn_{(x-1)}Zn_{(x)}Fe_2O_4$ .....	54
TAB. 4.3	Larguras de linha pico-a-pico $\Delta H$ para os espectros SP e CP .....	54
TAB. 4.4	Densidade média dos corpos de prova por concentração de zinco.....	59
TAB. 4.5	Velocidade média dos corpos de prova por concentração de zinco .....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

CFC	-	Cúbica de Face Centrada (estrutura cristalina)
SCS	-	Síntese por Combustão em Solução
DRX	-	Difração de Raios X
RME	-	Ressonância Magnética Eletrônica
MAV	-	Magnetometria por Amostra Vibrante
CPA	-	Corpo de Prova para método de Arraste
CPM	-	Corpo de Prova para Magnetometria
MS	-	Magnetização de Saturação
M.A.	-	Método de Arraste
GOF	-	Goodness Of Fit
ICSD	-	Inorganic Crystal Structure Database
SQUID	-	Magnetometria por Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica

### SÍMBOLOS

$M^{2+}$	-	metal divalente
(A)	-	sítios A - tetraédricos
[B]	-	sítios B – octaédricos
$\mu$	-	permeabilidade magnética
$\mu H$	-	magnetização de saturação
$\mu B$	-	magnéton de Bohr
$v_a$	-	velocidade de arraste
$\bar{v}$	-	velocidade média
$\Delta S$	-	espaço percorrido (deslocamento)
$\Delta t$	-	tempo decorrido
C/N	-	razão Combustível – Nitrato
G/N	-	razão Glicina – Nitrato

$P/F$	-	razão Parafina - Ferrita
$\lambda$	-	comprimento de onda da radiação incidente
$\rho_c$	-	densidade do corpo de prova
$m_{1,2}$	-	massa magnética
$m_c$	-	massa do corpo de prova
$v_c$	-	volume do corpo de prova
$v_t$	-	volume total
$v_a$	-	volume de água
$\Delta H$	-	largura pico a pico (campo de anisotropia)
$d$	-	distância entre as massas magnéticas
$F$	-	força de atração e repulsão entre massas magnéticas
$\tau$	-	tempo de relaxação
$\tau_0$	-	frequência de saltos
$E$	-	barreira de energia de anisotropia
$k_b$	-	constante de Boltzmann
$T$	-	temperatura
$d_{hkl}$	-	distância interplanar

## LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
IME	Instituto Militar de Engenharia
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro

## RESUMO

O método de arraste foi utilizado neste trabalho para a investigação do comportamento magnético de ferritas mistas de manganês-zinco sem a utilização de métodos usuais como a Magnetometria por Amostra Vibrante (MAV) ou Magnetometria por Dispositivo de Interferência Quântica (SQUID). Para isso, nanopartículas de ferrita de  $Mn_{(1-x)}Zn_{(x)}Fe_2O_4$  foram sintetizadas pelo método de combustão em solução nas proporções de 0 a 1, com passo de 0,25. As nanopartículas foram caracterizadas por Difração de raios X (DRX) e com a finalidade de comparação com o método de arraste, as nanopartículas dispersas em parafina também tiveram seu comportamento magnético investigado por MAV. Através do método de arraste verificou-se que a velocidade de arraste tem o mesmo comportamento que a magnetização de saturação da ferrita em função da concentração  $x$  de zinco. Como resultado do MAV foi verificada maior magnetização de saturação para as nanopartículas de ferritas  $Mn_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$ , enquanto o método de arraste indicou maior velocidade média de arraste para as nanopartículas de mesma concentração.

## ABSTRACT

The method of drag was used in this study to investigate the magnetic behavior of mixed manganese-zinc ferrites without using usual methods such as Vibrating Sample Magnetometer (VSM) or Superconducting Quantum Interference Device (SQUID).  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite nanoparticles were synthesized by the combustion method, where  $x=0-1$ , with step of 0.25. The nanoparticles were characterized by X-ray Diffraction (XRD) and for the purpose of comparison with the method of drag, nanoparticles dispersed in paraffin wax were also investigated by VSM. By the method of drag it was found that the speed of drag has the same behavior as the saturation magnetization of the ferrite as a function of the  $x$  concentration of zinc. The result of the VSM was a higher saturation magnetization for  $\text{Mn}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites nanoparticles, while the method of drag indicated higher average speed drag at the same  $x$  concentration of zinc.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 MOTIVAÇÃO PARA A PESQUISA

A nanotecnologia refere-se a uma ampla e crescente área de pesquisa científica com inúmeras aplicações em muitas disciplinas. Envolve controlar as propriedades dos materiais pela modificação das dimensões e, em seguida, se projeta aplicações em torno destes materiais. Quando os materiais são reduzidos para abaixo de uma escala de 100 nm, propriedades únicas que podem surgir são diferentes das propriedades observadas em maiores dimensões. Materiais reduzidos para escala nanométrica têm as razões entre área e volume aumentadas de forma exponencial. Além disso, os defeitos dos materiais tornam-se menos importantes e, para dimensões próximas ao comprimento de onda da luz, as propriedades quânticas começam a dominar. (BARNETT, 2015)

Alguns materiais cerâmicos, como as ferritas, apresentam propriedades magnéticas que são modificadas quando o tamanho de partículas diminui. A investigação da alteração das características desses materiais tem tido destaque devido às muitas áreas de aplicações relevantes para o dia a dia, como industrial, tecnológica e biomédica, incluindo tratamentos de câncer, energias renováveis, proteção ambiental, fármacos, cuidados pessoais, plásticos, têxteis, alimentos, eletrônicos, automóveis, construção de materiais, etc. (TSUZUKI, 2009).

Uma das propriedades que sofre grande variação é o comportamento magnético. Esse comportamento é uma consequência das interações entre os momentos de dipolo magnético dos átomos ou íons constituintes do material e um campo magnético externo.

É possível verificar o comportamento magnético dos materiais por técnicas de medição de magnetização, através da variação do fluxo magnético apresentada pelo material quando na presença de um campo magnético, gerando a curva de magnetização. Das diversas técnicas existentes, as mais comumente utilizadas na caracterização das nanopartículas de ferrita são a magnetometria por amostra

vibrante (MAV) e magnetometria por dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID). (CULLITY e GRAHAM, 2009; GUIMARÃES, 2009).

## 1.2 ESCOLHA DO TEMA

A importância do trabalho está no desenvolvimento de um protocolo para o método de arraste, cujo intuito foi verificar a velocidade de arraste das nanopartículas em matriz de parafina em relação à concentração  $x$  de zinco. Este método propôs avaliar indiretamente o comportamento magnético das nanopartículas de ferritas dopadas em diversas concentrações, sem utilizar as técnicas usuais de MAV ou SQUID. Além do que, trata-se de um método de fácil execução e de baixo custo.

Não foram encontradas na literatura referências cujo estudo seja semelhante ao proposto neste trabalho.

## 1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA

O trabalho teve como objetivo propor um método para determinação da velocidade de arraste da ferrita mista de  $Mn_{(1-x)}Zn_{(x)}Fe_2O_4$  dispersa em matriz de parafina em proporção 1:10 pela concentração  $x$  de zinco, variando nas concentrações de 0 a 1, com intervalos de 0,25 entre elas. Tal método sugeriu que a velocidade de arraste tem o mesmo comportamento que a magnetização de saturação da ferrita em função da concentração  $x$  de zinco.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MÉTODO DE ARRASTE

Uma das aplicações das nanopartículas de ferrita é a sua utilização para remoção de mancha de óleo da superfície da água. Uma proposta de Carvalho e Figueiredo (2009) foi a de dispersar nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  diretamente sobre a mancha de óleo e um campo magnético externo ser aplicado sobre o material. A mancha de óleo seria arrastada juntamente com as nanopartículas ao serem magneticamente atraídas para o sentido e direção do campo aplicado.

Para aferir a movimentação do material com a mancha de óleo, os autores propuseram o método de velocidade de arraste em que em um tanque com escala milimetrada, a mancha de óleo e o material eram posicionados a certa distância em relação a um ímã de posição fixa. Com um cronômetro, o tempo decorrido para que a mancha de óleo com o material inicialmente em repouso se descolassem de forma retilínea por determinada distância foi medido.

Cortopassi *et. al.* (2011) também estudou a aplicação das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  para remoção de manchas de óleo agregando ao estudo o turbilhonamento da água através de um gerador de ondas em uma placa de Petri e observaram a variação da velocidade de arraste da mancha com as nanopartículas em relação às frequências de ondas aplicadas em escala laboratorial.

Por ser de fácil execução e baixo custo, Melo (2014) deu seguimento aos trabalhos e verificando o fácil desprendimento das partículas em relação à mancha de óleo e decantação, introduziu em seu estudo uma matriz de parafina às nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , cujo objetivo era que o compósito então formado se unisse à mancha, pelo fato de a parafina ser solúvel em óleo, e esse bloco de óleo, parafina e nanopartículas fosse carregado através de aplicação de campo magnético externo.

A velocidade superficial de arraste do compósito é determinada pela razão entre o espaço percorrido ( $\Delta S$ ) e o tempo gasto para o corpo percorrer esse espaço ( $\Delta t$ ) em presença do campo magnético externo, como na EQ. 2.1.

$$v_a = \frac{\Delta S}{\Delta t} \quad (2.1)$$

A partir disso, é obtida a velocidade de arraste média, levando em consideração réplicas para cada corpo ensaiado no método. A velocidade média de arraste é dada pela EQ. 2.2:

$$\bar{v} = \frac{v_{a1} + v_{a2} + v_{a3} + \dots}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N v_{ai}}{N} \quad (2.2)$$

em que  $v_{a1}$ ,  $v_{a2}$ , etc. são as velocidades encontradas em cada uma das réplicas ensaiadas e  $N$  é o número de repetições. A velocidade média de arraste é, portanto, a média aritmética das velocidades encontradas nos ensaios.

O método de arraste foi utilizado neste trabalho como uma nova forma de determinar o comportamento magnético dos compósitos de parafina e ferrita, a partir da medição da variação da velocidade de arraste do compósito quando variada a concentração de zinco nas nanopartículas de ferrita mista.

Salienta-se que neste trabalho não foram abordados estudos em relação aos conceitos físicos de Força de Arrasto, que considera o movimento de corpos em fluidos em repouso sob a ação de uma força constante. Nesse conceito, o corpo sofre aceleração durante um período de tempo e depois atinge velocidade constante, chamada de velocidade terminal (HALLIDAY, 2008). Tal fenômeno não pode ser observado nos resultados deste trabalho, pois a força atuante neste estudo é a força magnética que será responsável por gerar variação na velocidade de deslocamento do corpo no fluido, ou seja, produzindo aceleração. Assim, o conceito físico válido é o de Atração e Repulsão de Massas Magnéticas, apresentado de forma sucinta a seguir.

### 2.1.1 ATRAÇÃO E REPULSÃO ENTRE MASSAS MAGNÉTICAS PONTUAIS

Em magnetismo, o conceito de massa magnética é utilizado para que seja possível representar e medir a força entre corpos magnéticos. Trata-se de uma forma conveniente de representar um efeito aparente, causado pelo alinhamento dos dipolos magnéticos nos materiais magnetizados (SALMERON, 2007).

A representação da força entre as massas magnéticas envolve duas leis: a Lei de Atração e Repulsão e a Lei de Coulomb para o magnetismo, que são respectivamente:

1ª Lei: *“A intensidade da força de atração ou repulsão entre duas massas magnéticas puntiformes é proporcional ao produto das massas magnéticas.”*

2ª Lei: *“A intensidade da força de atração ou repulsão entre duas massas magnéticas puntiformes é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre elas.”*

A EQ. 2.3 representa ambas as leis expressas:

$$F = \pm \frac{1}{\mu} \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{d^2} \quad (2.3)$$

em que  $m_1$  e  $m_2$  são as massas magnéticas,  $\mu$  é a permeabilidade magnética do meio em que estão colocadas as massas magnéticas, e  $d$  a distância entre as massas.

Na prática, se verifica que a força entre os corpos magnetizados aumenta com o decréscimo da distância entre eles. Esse foi, portanto, o fenômeno observado neste trabalho, embora o estudo não seja a respeito das forças de interação entre os corpos e sim a velocidade de arraste obtida a partir dessa interação.

## 2.2 FERRITAS: ESTRUTURA E PROPRIEDADES

Os óxidos metálicos apresentam estrutura do mineral Espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), em que os íons de  $\text{O}^{2-}$  com raios atômicos de 0,13 nm, formam uma rede Cúbica de Face Centrada. Os íons de raio atômico menores ocupam os sítios tetraédricos ( $\text{Mg}^{2+}$ ), chamados sítios A e os sítios octaédricos [ $\text{Al}^{3+}$ ], chamados sítios B. (CULLITY e GRAHAM, 2009).

As ferritas possuem estrutura cristalina do tipo espinélio (FIG. 2.1), representada pela fórmula química  $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ , sendo M um metal divalente, como  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e a ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos pelos íons divalentes influencia as propriedades magnéticas destes materiais. (ARELARO, 2008; CALLISTER e RETHWISCH, 2013; AKHTAR e YOUNAS, 2012).

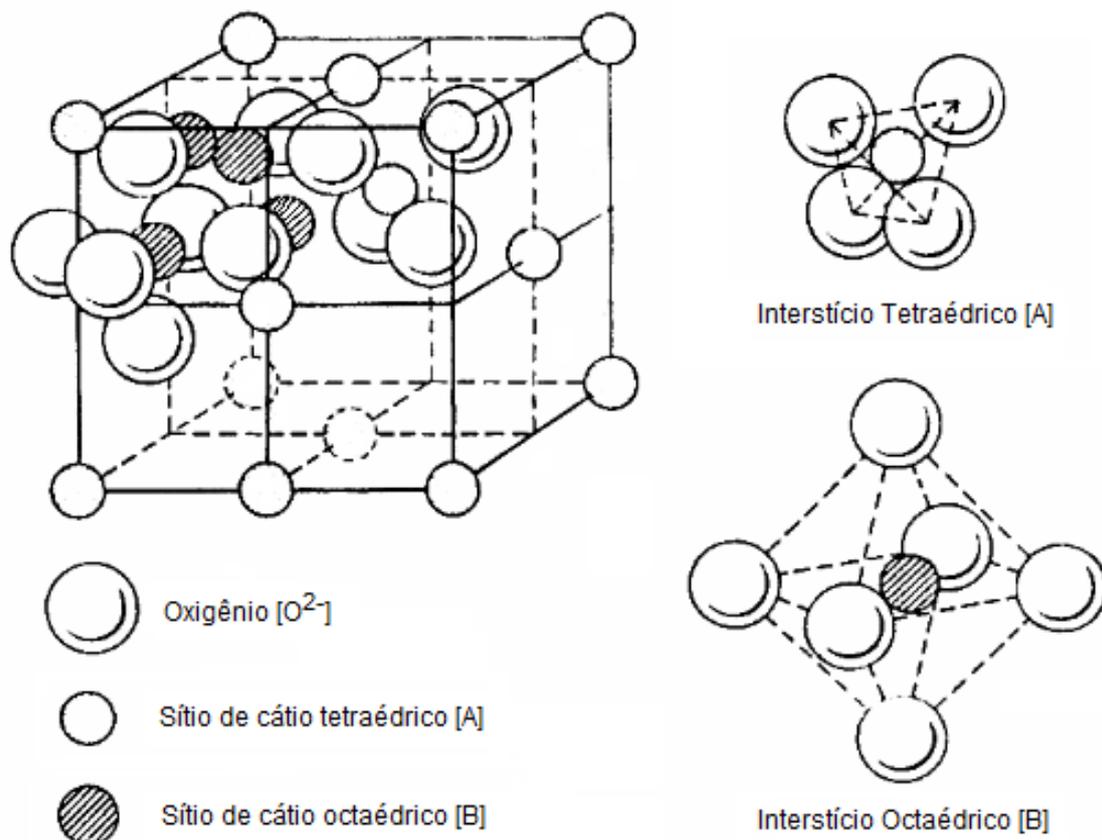


FIG. 2.1 Estrutura do Espinélio (adaptado de KINGERY, 1960)

Como nem todos os sítios tetraédricos e octaédricos disponíveis são ocupados (CULLITY e GRAHAM, 2009), a estrutura de espinélio pode assumir três diferentes configurações: espinélio normal, espinélio parcialmente invertido e espinélio invertido. Define-se por espinélio normal a configuração em que há somente íons do metal divalente ( $M^{2+}$ ) ocupando os sítios (A) e íons  $Fe^{3+}$  ocupando os sítios [B], EQ. 2.4. Na configuração em que os íons  $Fe^{3+}$  ocupam os sítios (A) e metade dos sítios [B], com íons  $M^{2+}$  na outra metade de sítios [B], o espinélio é denominado invertido, EQ. 2.5. Configurações em que há ocupação de  $M^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  nos sítios (A) e [B] em proporções (x) variando de 0 a 1 classificam o espinélio como parcialmente invertido, EQ. 2.6 (CARDOSO, 2011).



A ocupação dos sítios pelos íons  $M^{2+}$  e  $Fe_2^{3+}$  vai dar origem ao momento magnético de spin resultante do material e interações entre os elétrons dos íons magnéticos da estrutura. Essas interações podem gerar acoplamentos antiferromagnético, cujo spin magnético resultante é nulo, ferromagnético, cujos spins não se cancelam, promovendo momento magnético resultante permanente, ou ferrimagnético, caracterizado por momento magnético não nulo, gerado pelo alinhamento de todos os momentos magnéticos de spin dos cátions na estrutura (CULLITY e GRAHAM, 2009; CARDOSO, 2011).

A estrutura do material influencia nas propriedades magnéticas, associando aos íons três fatores principais, segundo Vamvakidis *et al.* (2013): o metal divalente, o grau de inversão, e o estado de oxidação dos cátions.

Existem ainda ferritas produzidas com mais de um íon metálico divalente de proporções variadas, chamadas ferritas mistas (CULLITY e GRAHAM, 2009). A ferrita mista Mn-Zn foi estudada neste trabalho.

## 2.2.1 FERRITAS DE MANGANÊS E ZINCO

Óxidos magnéticos nanométricos de grande razão área/volume possuem interações de troca na sua rede cristalina. Já nos materiais antiferromagnéticos e ferromagnéticos, ocorrem interações de supertroca mediado por átomo de oxigênio (BERKOWITZ *et. al.*, 1999). Ferritas com estrutura inversa apresentam fortes interações entre os sítios (A) e [B], com os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  igualmente distribuídos entre os dois sítios. Assim, o momento magnético da rede será devido ao íon  $\text{M}^{2+}$  localizado no sítio [B]. Nas ferritas com estrutura normal, há forte interação entre os sítios [B], pois o momento magnético do íon divalente localizado no sítio (A) é nulo ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ , por exemplo). Os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  contidos nos sítios [B] tem a resultante dos momentos magnéticos nulos. Analogamente, as ferritas parcialmente invertidas tem maior interação entre os sítios (A) e [B]. (CULLITY e GRAHAM, 2009; SILVA, 2011).

As ferritas em dimensões macroscópicas tem características bastante distintas quando comparadas a partículas nanométricas. As propriedades das nanopartículas são determinadas principalmente pela rota de síntese, como o pH, precursores, quantidade de solutos, distribuição dos íons na estrutura cristalina, os estados de oxidação dos cátions e as temperaturas de síntese e análise (ZHANG *et. al.*, 1998; RATH *et. al.*, 1999). As ferritas de manganês possuem estrutura de espinélio parcialmente invertida, com 80% dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  nos sítios (A) e o restante nos sítios [B]. (CULLITY e GRAHAM, 2009). Quando verificada a distribuição dos cátions nas nanopartículas desse material, Akhtar e Younas (2012) identificaram a inversão da rede cristalina com 20% dos íons de manganês nos sítios (A) e 80% nos sítios [B], podendo ser representada como  $(\text{Mn}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})[\text{Mn}_{0,80}\text{Fe}_{1,20}]\text{O}_4$  para nanopartículas sintetizadas pelo método de coprecipitação. Zhang *et. al.* (1998) já havia apresentado em seu estudo a inversão com 39% dos íons de manganês,  $(\text{Mn}_{0,39}\text{Fe}_{0,61})[\text{Mn}_{0,82}\text{Fe}_{1,18}]\text{O}_4$  e  $(\text{Mn}_{0,61}\text{Fe}_{0,39})[\text{Mn}_{0,52}\text{Fe}_{1,47}]\text{O}_4$  com as nanopartículas produzidas por coprecipitação e tratamentos térmicos a vácuo.

As ferritas de zinco são de estrutura normal com todos os íons divalentes  $\text{Zn}^{2+}$  nos sítios (A) (CULLITY e GRAHAM, 2009). Akhtar *et. al.* (2009) determinou a distribuição catiônica das nanopartículas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  para o material sintetizado pelo

método de sol-gel em meio ácido e básico e com diferentes temperaturas de síntese e verificou que a ferrita  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanocristalina tem os íons divalentes distribuídos entre os sítios (A) e [B], sendo que em meio básico a relação encontrada foi  $(\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{0,50})[\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{1,50}]\text{O}_4$  e em meio ácido  $(\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})[\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_{1,75}]\text{O}_4$ , ambos com síntese em  $400^\circ\text{C}$ . Além disso, na síntese acima de  $600^\circ\text{C}$ , a distribuição encontrada foi a mesma que a verificada no material não nanométrico. A partir disso, fica claro que é possível obter vários graus de inversão nas ferritas modificando as condições de síntese.

Outros estudos, como Mozaffari *et. al.* (2010) e Lemine *et. al.* (2011) verificaram modificações em propriedades magnéticas com a redistribuição dos cátions nas estruturas, tendo as sínteses feitas por sol-gel e moinho de bolas em alta energia, respectivamente, ambas para nanocristais de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

Magnésio e zinco são usualmente utilizados como componentes nas ferritas mistas. O que pode ser observado em trabalhos que incluem o íon não magnético  $\text{Zn}^{2+}$  na ferrita é o aumento da magnetização de saturação. Na FIG. 2.2 está a curva experimental apresentada por Cullity e Graham (2009) para três ferritas mistas (Co-Zn, Ni-Zn e Mn-Zn) da magnetização de saturação ( $\mu_H$ ) em função da porcentagem em mol de zinco. Segundo os autores, a inserção dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  na estrutura da ferrita pura modifica a interação entre os sítios (A) e [B] até que a concentração de  $\text{Zn}^{2+}$  seja suficiente para enfraquecer os momentos magnéticos em (A) a ponto de não afetar os momentos magnéticos em [B], e a magnetização total da rede diminui.

Verma e Chatterjee (2006) atribuíram à incorporação do zinco na estrutura cristalina das ferritas de manganês e níquel a responsabilidade pela redistribuição dos íons na rede e a modificação das propriedades elétricas e magnéticas. Neste estudo as ferritas foram sintetizadas com citratos como precursores, a  $500^\circ\text{C}$  e sinterização em  $1200^\circ\text{C}$  e  $1400^\circ\text{C}$ . Jadhav *et. al.* (2009) e (2010) sintetizou ferritas de Co-Zn por coprecipitação, em que os íons  $\text{Zn}^{2+}$  substituíram os íons  $\text{Co}^{2+}$  e encontrou que na distribuição catiônica, para concentrações de 0,1 a 0,7 de zinco, todos os íons  $\text{Zn}^{2+}$  se alocaram nos sítios (A). Kumar *et. al.* (2013) verificou a presença de íons  $\text{Zn}^{2+}$  tanto nos sítios (A) quanto nos sítios [B] para ferritas de Co-Zn sintetizadas com citratos como precursores. Nesse estudo, a substituição de  $\text{Zn}^{2+}$  ocorreu para os íons  $\text{Fe}_2^{3+}$ . Kurmude *et. al.* (2014) também verificou a presença de íons de  $\text{Zn}^{2+}$

nos sítios [B] ao invés de sua locação preferencial em (A) para ferritas de Ni-Zn sintetizadas pelo método de sol-gel.

Silva (2011), por outro lado, inferiu que a substituição do  $\text{Co}^{2+}$  pelo íon  $\text{Mg}^{2+}$  na ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  não gerou mudanças na distribuição catiônica e a inserção do íon não magnético diminuiu o momento magnético resultante da ferrita. Esse efeito foi observado pela diminuição da magnetização de saturação para as ferritas sintetizadas por hidrólise forçada.

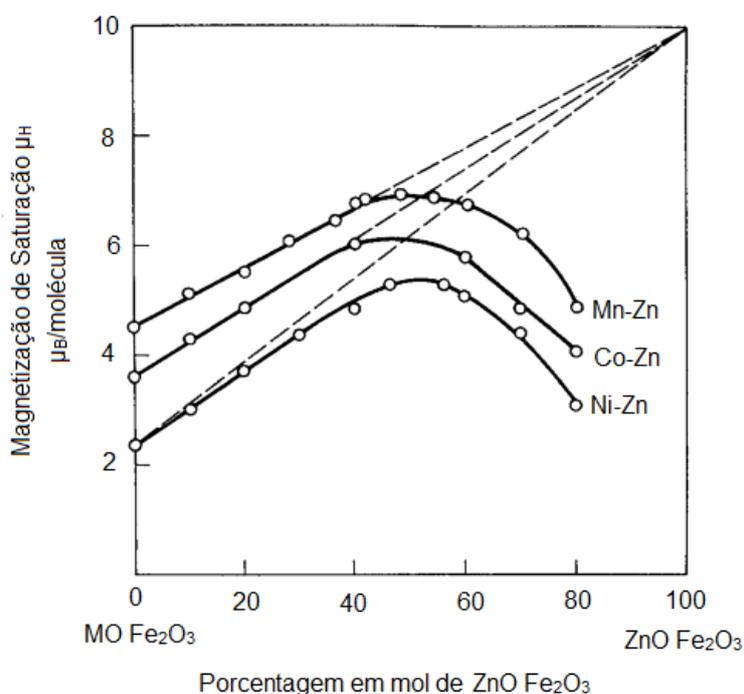


FIG. 2.2 Efeito da Magnetização de Saturação (a 0K) pela adição de Zn nas ferritas de Mn, Co e Ni (adaptado de CULLITY e GRAHAM, 2009).

## 2.2.2 MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO

A Magnetização de Saturação, que é a propriedade magnética em foco neste trabalho, também foi reportada como dependente da síntese e possíveis tratamentos empregados às nanopartículas, como em Naseri *et. al.* (2011) em que as nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas por método de tratamento térmico apresentaram variação desta propriedade de acordo com as várias temperaturas de calcinação a que foram submetidas. Outros autores, investigando os efeitos da

dopagem de zinco em ferritas de cobalto, níquel e manganês, encontraram valores diferentes para concentração dos íons  $Zn^{2+}$  para magnetização de saturação máxima. Jadhav *et. al.* (2010) verificou a máxima saturação da ferrita de Co-Zn sintetizada por coprecipitação para a porcentagem de 20% de zinco. Kurmude *et. al.* (2014) apresentou em seu estudo uma magnetização máxima da ferrita de Ni-Zn na concentração de 40% de zinco. Nalbandian *et. al.* (2008), por síntese por precipitação hidrotérmica com cloridratos como precursores encontrou maior magnetização nas ferritas de Mn-Zn com 20% de concentração de zinco. Além dele, Arulmurugan *et. al.* (2006) e Gimenes *et. al.* (2011), com síntese por coprecipitação e citratos como precursores, respectivamente, verificaram máxima magnetização em  $Mn_{0,80}Zn_{0,20}Fe_2O_4$ . Son *et. al.* (2003) apresentou em seu artigo que a ferrita de manganês e zinco na proporção  $Mn_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$  tem maior magnetização de saturação quando comparada com a ferrita de Manganês pura ambas sintetizadas por indução de plasma. Xuan *et. al.* (2007) observou maior magnetização nas nanopartículas de ferrita de Mn-Zn na estequiometria de  $Mn_{0,40}Zn_{0,60}Fe_2O_4$  em síntese por precipitação hidrotérmica.

### 2.2.3 SUPERPARAMAGNETISMO

Materiais magnéticos possuem dipolos magnéticos que se assemelham a pequenos ímãs que são influenciados por campos magnéticos externos. Dentro de um campo magnético é exercida uma força magnética que gera orientação dos dipolos em relação ao campo aplicado.

Todo material magnético é composto por pequenas regiões, chamadas domínios, nas quais ocorre alinhamento dos momentos de dipolo magnéticos. A direção do alinhamento varia de um domínio para o outro. O material terá magnetização máxima ou de saturação quando os domínios alinhados ao campo externo crescerem suprimindo os domínios não alinhados e um único domínio ser formado no material como um todo. (GUIMARÃES, 2009; RIBEIRO, 2000; CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

Partículas nanométricas comportam-se como um único domínio gigante ou supermomento, tendo os dipolos alinhados somente na presença de um campo externo, comportamento semelhante ao dos materiais paramagnéticos, mas em nível atômico (KNOBEL, 2000a), assumindo o chamado comportamento superparamagnético. Este está relacionado com a temperatura e energia de anisotropia magnética, além do tempo de medida e observação.

Pode-se definir ‘tempo de relaxação’ como o intervalo médio que um momento magnético leva para passar de um estado de equilíbrio para outro, sendo que o momento magnético gigante, em temperaturas diferentes de zero kelvin, tende a mudar de posição constantemente. O tempo de relaxação  $\tau$  é determinado por uma frequência de tentativas de saltos,  $\tau_0$  (da ordem de  $10^{10}$  Hz) e por um fator de Boltzmann (EQ. 2.7) (KNOBEL, 2000b):

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{-E}{k_B T}} \quad (2.7)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura, e  $E$  é a barreira efetiva de energia (de anisotropia) que separa os dois estados de equilíbrio.

Para partículas muito pequenas e altas temperaturas ( $k_B T \gg E$ ), o tempo de relaxação é muito menor que o de observação, verificando-se várias modificações de estados de equilíbrio durante as medições (KNOBEL, 2000a). Se o tempo de relaxação é curto, significa que a magnetização não é estável (momentos magnéticos em estado de troca) e o superparamagnetismo é observado. Em temperatura abaixo da qual a flutuação térmica se estabiliza (momentos magnéticos não livres), se verifica o estado bloqueado em que o comportamento apresenta-se como ferromagnético ou ferrimagnético, isto é,  $k_B T \ll E$  e o tempo de observação é menor que  $\tau$ . A temperatura que separa os dois estados é chamada de temperatura crítica de desbloqueio (CARVALHO, 2012; GUIMARÃES, 2009; GUIMARÃES, 2000; KNOBEL, 2000a; KNOBEL, 2000b).

Na investigação do comportamento magnético de materiais superparamagnéticos, a curva de magnetização pelo campo aplicado característica desses materiais não apresenta coercividade, isto é, não há presença de histerese (BEAN e LIVINGSTON, 1959) em temperatura ambiente. Esse comportamento é verificado quando a magnetização de saturação é estudada, como Aslibeiki *et. al.*,

(2016), para nanopartículas de ferrita de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , sintetizadas por decomposição térmica, e Arulmurugan *et. al.*, (2006), para ferritas de  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_{(x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , com x variando de 0,1 a 0,5, sintetizadas por coprecipitação encontraram as curvas de magnetização *versus* campo aplicado como mostrado nas FIGS 2.3 e 2.4. Essas curvas foram obtidas pelos autores através da técnicas de Magnetometria por Amostra Vibrante (MAV).

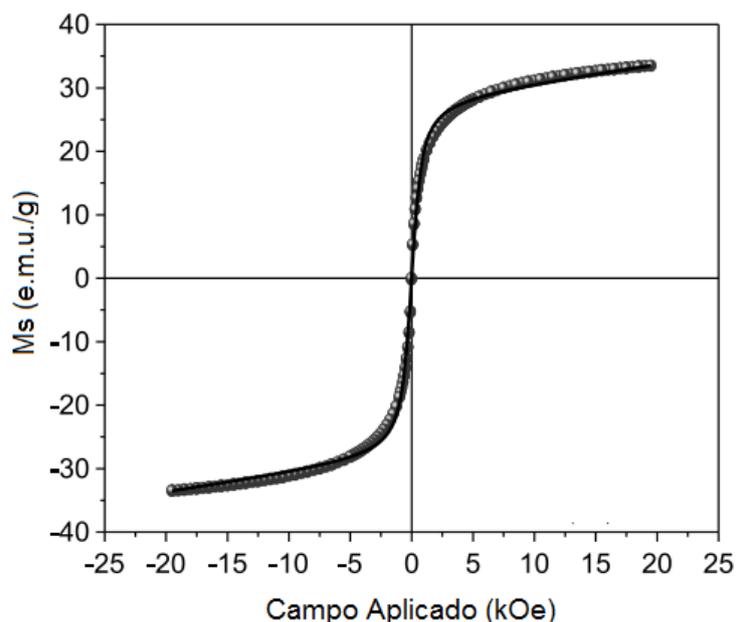


FIG. 2.3 Magnetização de Saturação pelo Campo aplicado de nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (ASLIBEIKI *et. al.*, 2016)

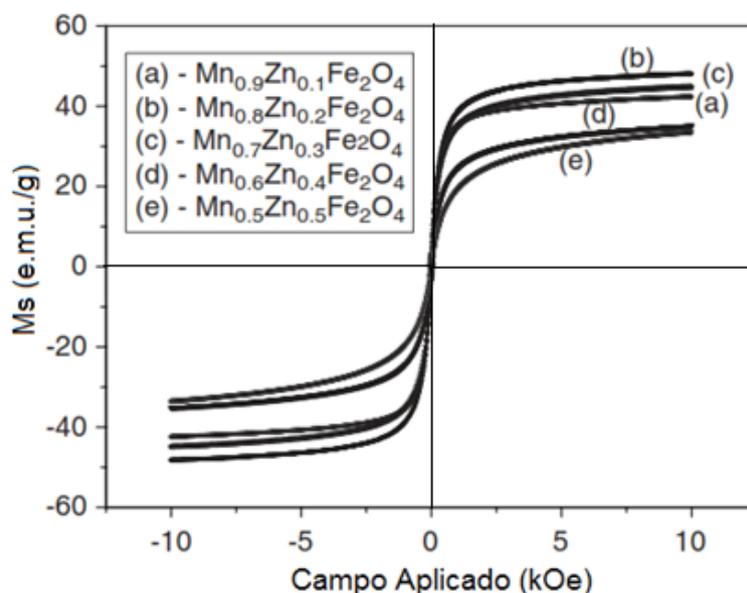


FIG. 2.4 Magnetização de Saturação pelo Campo aplicado de nanopartículas de  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_{(x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , com x variando de 0,1 a 0,5 (ARULMURUGAN *et. al.*, 2006)

## 2.2.4 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

A anisotropia magnética é uma propriedade dos materiais magnéticos em que se observa uma maior facilidade de magnetização (orientação dos spins) em uma direção cristalográfica, chamada direção de fácil magnetização ou maior dificuldade de magnetização, esta última denominada direção cristalográfica dura. (CARDOSO, 2011; CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

A estrutura cristalina do material afeta as interações de troca direta entre os spins dos átomos vizinhos fazendo com que existam eixos preferenciais de magnetização, gerando a anisotropia.

Para que os spins sejam orientados em determinada direção, é necessária uma quantidade de energia. A energia necessária para reorientação em uma direção que não a de fácil magnetização é chamada de energia de anisotropia (CARDOSO, 2011).

Valores altos de energia de anisotropia indicam que o material possui uma direção preferencial de magnetização, isto é, há uma direção mais fácil (menor campo magnético externo necessário) para magnetizá-lo (CARVALHO, 2012).

Quando consideradas esferas perfeitas, as partículas vão apresentar apenas a anisotropia gerada pela estrutura cristalina, chamada de anisotropia magnetocristalina, em eixo único de magnetização. Os valores da anisotropia magnetocristalina dos materiais são frequentemente averiguados através de ressonância ferromagnética, entretanto não é simples descrever a anisotropia magnética de uma partícula individual, já que existem geralmente várias contribuições ao mesmo tempo para a energia total da partícula. (USOV e BARANDIARÁN, 2012).

As ferritas puras de zinco e manganês são ferritas moles e estima-se o mesmo comportamento para as ferritas mistas de manganês-zinco estudadas deste trabalho (GOMIDE, 2013).

O aumento da concentração do íon não magnético  $Zn^{2+}$  na estrutura de ferritas muito anisotrópicas como as de manganês e cobalto, gera uma diminuição da anisotropia magnetocristalina. Esse fenômeno foi observado por Cardoso (2011)

para ferritas nanométricas de  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $x = 0,2, 0,4, 0,6$  e  $0,8$  e  $1,0$ , fabricadas por Sol-gel/Combustão e submetidas a tratamentos térmicos a  $700^\circ\text{C}$ , Carvalho (2012) para nanopartículas  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  e  $1,0$ , fabricadas por Sol-gel/Combustão, Carvalho (2015) para nano-ferritas de  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  e  $1,0$ , também produzidas por Sol-gel/Combustão.

A anisotropia magnetocristalina dos materiais pode ser verificada através da técnica de Espectroscopia por Ressonância Magnética Eletrônica em que o espectro gerado é referente à primeira derivada da curva de absorção de energia do material pelo campo magnético aplicado, quando há distribuição homogênea do tamanho de partículas.

### 2.3 SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO (SCS)

A síntese por reação de combustão destaca-se como uma técnica alternativa para preparação de pós com elevado grau de pureza, tamanho de partículas nanométrico e baixo custo, devido à homogeneidade atingida pela solubilidade dos reagentes em água (PORTELA *et. al*, 2008; CASTRO *et. al*, 1996), além de ser interessante para produção em larga escala pela fácil reprodutibilidade e simplicidade. (ALVES, 2010). Tem se mostrado um método eficiente para a produção de vários pós cerâmicos com aplicações diversas (ALVES *et. al.*, 2013).

O processo consiste em uma reação química rápida, exotérmica, não explosiva e autossustentada que forma o material nanométrico e um grande volume de gases. Tem como precursores nitratos metálicos, fornecedores dos cátions para a formação dos óxidos metálicos, e um redutor orgânico (combustível) como a ureia, ácido cítrico e glicina. O resultado é um produto aglomerado cinza e poroso, semelhante a uma espuma seca facilmente desaglomerável. (CASTRO *et. al*, 1996; Huang *et. al*, 2016). A síntese deve levar em consideração as relações estequiométricas entre a quantidade de combustível e os nitratos precursores da reação, chamada de razão Combustível-Nitrato (C/N).

O tipo de queima da reação é um fator importante no controle de tamanho de partícula formada (ALVES *et. al.*, 2013). Altas temperaturas com formação de chamas, consequência de maior quantidade de combustível, geram maiores tamanhos de partículas, enquanto queimas em formas de brasa, com menor quantidade de combustível dão origem a menores tamanhos de partículas. Além disso, o tipo de combustível influenciará no tipo de queima. Segundo Alves *et. al.* (2013), ureia gera uma queima com chama brilhante, enquanto a glicina produz queima em forma de brasa.

Neste trabalho, as nanopartículas de ferrita foram sintetizadas pelo método de combustão com nitratos metálicos como precursores e glicina como combustível.

## 2.4 PARAFINA: ESTRUTURA E PROPRIEDADES

A parafina pode ser considerada uma cera natural comercial derivada do refino das frações de mais altos pontos de ebulição do petróleo. Tem como definição ser branca, translúcida, cerosa, insípida, inodora em estado sólido e constituída de uma mistura de hidrocarbonetos da série parafínica (BENNETT, 1944).

Os hidrocarbonetos parafínicos são aqueles que possuem cadeias saturadas abertas ou normais, em que os carbonos estão ligados diretamente na cadeia sem ramificações, como nos casos do metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) e propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ). Para o butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), podem existir tanto a configuração normal quanto com a ramificação, o isobutano, de mesma composição. Hidrocarbonetos oleofínicos possuem cadeia aberta, mas insaturadas, isto é, com ligação dupla ou tripla entre os carbonos que podem ser rompidas por processos de hidrogenação e se obter parafinas. Naftenos são compostos de cadeia saturada e fechada, formando um anel, como no ciclohexano ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ). Hidrocarbonetos aromáticos, representados pelo benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), tem sua estrutura em anel de cadeia insaturada (BENNETT, 1944) e assim como os oleofínicos, tanto os aromáticos quanto os naftênicos podem gerar as parafinas. Na FIG. 2.5 são apresentadas as estruturas moleculares dos hidrocarbonetos (HC) mencionados anteriormente.

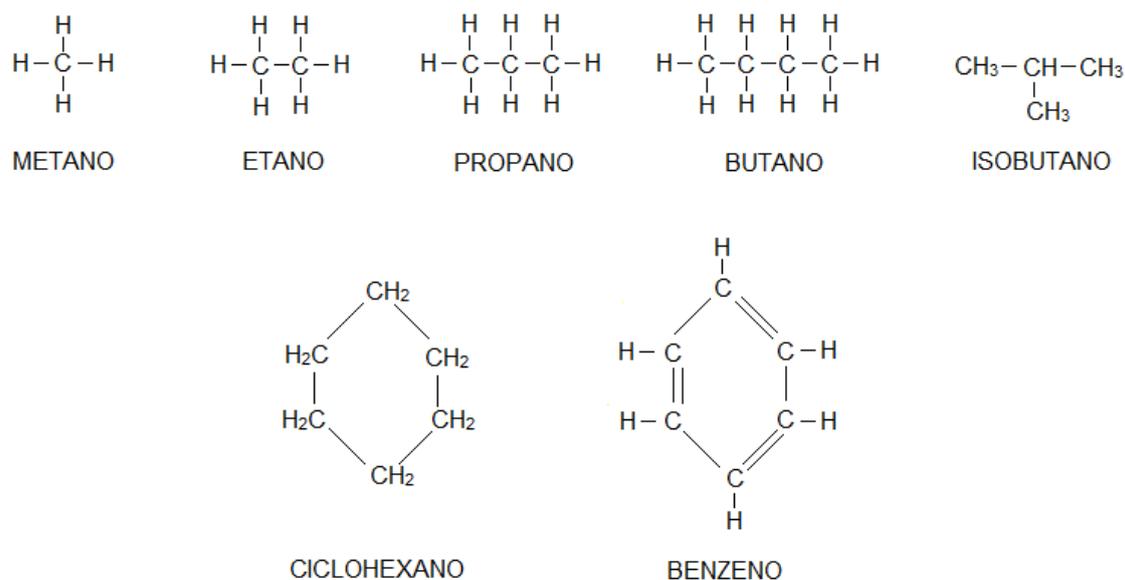


FIG. 2.5 Estrutura molecular de HC parafínicos ou geradores de parafinas

As parafinas comerciais comuns podem apresentar propriedades físicas distintas de acordo com a variação do peso molecular de seus constituintes. Apresentam n-parafinas, cicloparafinas e isoparafinas e a porcentagem de cada um desses resultará em variação do ponto de ebulição, tensão à tração e à penetração (TURNER *et. al.*, 1955).

O ponto de ebulição dessas parafinas pode variar de 52°C a 66°C, testadas pelo método ASTM D87-42 por Turner *et. al.* (1955) ou de 43°C a 65°C, testadas pelo método ASTM D87-37 por Bennett (1944), sendo que para uma parafina com estrutura cristalina, essa propriedade assume os valores de 50 °C a 51°C. Podem cristalizar em duas simetrias cristalinas: triclínica ou monoclínica e possuem estrutura fibrosa.

São solúveis em benzeno, éter, clorofórmio, dissulfeto de carbono, tetracloreto de carbono, terebintina e petróleo e são insolúveis em água e alcoóis frios. Dependendo da temperatura de análise, tem massa específica entre 0,880 g/cm<sup>3</sup> e 0,915 g/cm<sup>3</sup>. Tem grande estabilidade química, só sofrendo deterioração com intensa oxidação que ocorre acima de 93°C. A auto-oxidação para as parafinas, em temperatura ambiente, é lenta e leve, por isso são utilizadas para proteger explosivos contra umidade e oxidação de metais (BENNETT, 1944).

Neste trabalho será utilizada parafina comercial comum com o objetivo de se desenvolver um compósito com as nanopartículas de ferrita. As propriedades da

parafina (não ser solúvel em água, ter densidade menor que a da água, ser estável quimicamente em temperatura ambiente, não ter resposta magnética, simplicidade de manipulação e baixo custo) concederam ao compósito as condições ideais para os experimentos.

## 2.5 MATERIAL COMPÓSITO: NANOPARTÍCULAS EM MATRIZ DE PARAFINA

Compósitos são materiais com microestrutura não uniforme, descontínua e multifásica, formados pela combinação de materiais diferentes com o objetivo de obter propriedades que não podem ser encontradas em materiais de fase única, como ligas metálicas, cerâmicas ou polímeros de microestrutura uniforme e contínua. São classificados como os materiais cuja proporção das propriedades das fases constituintes é significativa, de modo que exista uma combinação com melhor resultado.

Quando constituídos de apenas duas fases, uma delas é denominada matriz e a outra fase dispersa. A fase matriz é aquela contínua e que envolve a fase dispersa. As propriedades do material compósito será o resultado da função entre as quantidades relativas de cada fase e da geometria da fase dispersa (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

No compósito utilizado neste trabalho, a parafina foi aplicada como a fase matriz que envolveu a fase dispersa constituída pelas nanopartículas de ferrita, que foram protegidas de oxidação e não sofreram decantação quando colocadas em água (MELO, 2014). A parafina, por sua vez, teve sua rigidez aumentada pelo reforço oferecido pelas nanopartículas. Além disso, a grande área superficial do pó nanométrico respondeu com excelente interface com a parafina e o compósito assumiu densidade menor que a água, pois a proporção entre parafina e ferrita estudada será 10:1.

Não sendo magnética, a parafina não contribuiu para a resposta ao campo magnético imposto ao compósito. Toda a avaliação magnética proposta neste trabalho teve como agente apenas as nanopartículas de ferrita, apesar de que possivelmente a parafina influencia a magnetização de saturação, como foi

apresentado por Aslibeike (2015), cujo estudo investigou o comportamento magnético da ferrita  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  com diversas razões parafina/ferrita. Nele foi apresentada a diminuição da magnetização de saturação com o aumento da razão P/F (Parafina – Ferrita).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO (SCS)

A fabricação das ferritas mistas de  $Mn_{(1-x)}Zn_{(x)}Fe_2O_4$ , com  $x$  variando nas concentrações de 0 a 1, com passo de 0,25 seguiu as seguintes etapas:

1 – Cálculo estequiométrico para determinação da quantidade de Nitratos ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  e  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), e Glicina ( $C_2H_5NO_2$ ) e pureza de 98,5% todos da marca Aldrich. A razão Glicina-Nitrato (G/N) foi igual a 1,0. Os reagentes foram pesados em balança digital com precisão de 4 dígitos.

2 – Uma solução foi preparada, em temperatura ambiente, a partir da diluição dos nitratos e da glicina em 10 mL de água destilada e aquecida a  $100^\circ C$  até que ocorra a evaporação da água e iniciando o processo da combustão. A FIG. 3.1 a seguir apresenta a solução sendo aquecida (a) e a combustão da solução (b).



FIG. 3.1 (a) Solução em Aquecimento ( $100^\circ C$ ). (b) Combustão da Solução.

3 – A combustão e queima autossustentada de todo o volume do material deu origem a uma espuma que se tornou pó após a maceração mecânica manual, como se pode observar na FIG. 3.2. O pó obtido da síntese foi caracterizado por DRX e

RME, além de compor o compósito com a parafina para os ensaios pelo Método de Arraste (M.A.) e MAV.



FIG. 3.2 Pó formado a partir da maceração da cinza da combustão.

### 3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difração de raios X baseia-se no fenômeno que ocorre em materiais cristalinos pelo fato de o comprimento de onda da radiação X ser da mesma ordem de grandeza da distância entre os planos de um cristal. É um método básico e amplamente utilizado para a caracterização de materiais cristalinos.

Descrito pela Lei de Bragg (EQ. 3.1), o fenômeno de difração relaciona o comprimento de onda incidente, a distância entre os átomos e o ângulo de desvio do feixe incidente. A lei postula que o ângulo de incidência deve ser igual e constante ( $\theta$ ) ao ângulo de reflexão dos planos paralelos de átomos no interior do cristal. Para que ocorra a difração, os feixes devem sofrer interferência construtiva quando são desviados devido a presença dos átomos do material em análise, de maneira tal que a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes de raios X seja um múltiplo inteiro de comprimento de onda:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente,  $d_{hkl}$  o espaçamento entre planos atômicos de um determinado cristal e  $\theta$  é o ângulo que o feixe incidente faz com o conjunto de planos do cristal.

A técnica foi utilizada para a determinação do tamanho médio de cristalito das nanopartículas, confirmando a presença da fase ferrita e as demais possíveis fases contaminantes nas amostras.

Os difratogramas foram obtidos a partir do detector linear de 128 canais (XCELERATOR) X'PERT PRO da PANalytical do Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). A TAB. 3.1 descreve as condições de análise aplicadas para a geração dos difratogramas de todas as amostras sintetizadas.

O refinamento dos resultados foi obtido pelo método Rietveld no software TOPAS-Academic versão 4.1, que utiliza parâmetros fundamentais no método de refinamento, e as fichas de indexação empregadas foram obtidas no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Sabendo que a intensidade dos picos de difração está relacionada com a distribuição catiônica, a técnica também foi utilizada para obter esses dados. A qualidade do ajuste do método Rietveld de refinamento foi feita utilizando-se o parâmetro *goodness of fit* (GOF), sendo satisfatórios os valores compreendidos entre 1,0 e 4,5 (detectores de área e angulares).

TAB. 3.1 Condições de análise dos ensaios de DRX para todas as amostras

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Radiação	Cu ( $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ )
Voltagem do tubo	40 kV
Corrente do tubo	40 mA
Soller slit	0,04 rad
Mask	10mm
Monocromador	grafite
Divergence slit	$1/2^\circ$
Anti-scatter slit	$1^\circ$
Step size	$0,05^\circ$
Time per step	150s
Scan range	$10^\circ - 90^\circ$

### 3.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA ELETRÔNICA (RME)

Medições à temperatura ambiente do campo de anisotropia magnética por meio de um espectrômetro de ressonância magnética eletrônica foram feitas para que se verifique a variação da anisotropia magnética em relação à concentração  $x$  de zinco nas ferritas mistas produzidas. A técnica baseia-se no fenômeno de ressonância que é observado quando os dipolos magnéticos dos elétrons do material em análise se alinham ao serem expostos a um campo magnético constante e um campo de microondas oscilante perpendiculares entre si (CULLITY e GRAHAM, 2009). O campo magnético é gerado por eletroímãs e é homogêneo o suficiente para que no momento em que as partículas do material em análise sejam expostas aos polos do eletroímã, a variação deste campo dependa da orientação do eixo magnético do material em relação a esses polos.

Os espectros de RME apresentados neste trabalho foram obtidos no Espectrômetro de Ressonância Magnética Varian E-12 do Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto Militar de Engenharia (IME). Todas as análises seguiram as seguintes configurações para operação do equipamento:

- Frequência de microondas: 9,5GHz;
- Frequência de modulação: 100kHz;
- Temperatura ambiente

A técnica foi utilizada para investigar a anisotropia magnética das nanopartículas de ferrita puras e dispersas em parafina (compósito). Para ambas as situações, a investigação se dá na variação da largura de linha (largura pico-a-pico) quando variada a concentração  $x$  de zinco das amostras. Além disso, a investigação no material compósito foi realizada para verificar uma possível influência da diluição das partículas na parafina na variação da largura pico-a-pico nos espectros.

Para amostras com distribuição homogênea de tamanhos de partículas, os espectros obtidos pela técnica representam a primeira derivada da curva de absorção de energia do material pelo campo magnético aplicado, cuja a forma é uma gaussiana. Nesses espectros, a largura pico-a-pico ( $\Delta H$ ) da curva é

proporcional ao campo de anisotropia magnética do material. Na FIG. 3.3, Al'tahuler e Kozyrev (1963) apresenta a relação entre as curvas citadas.

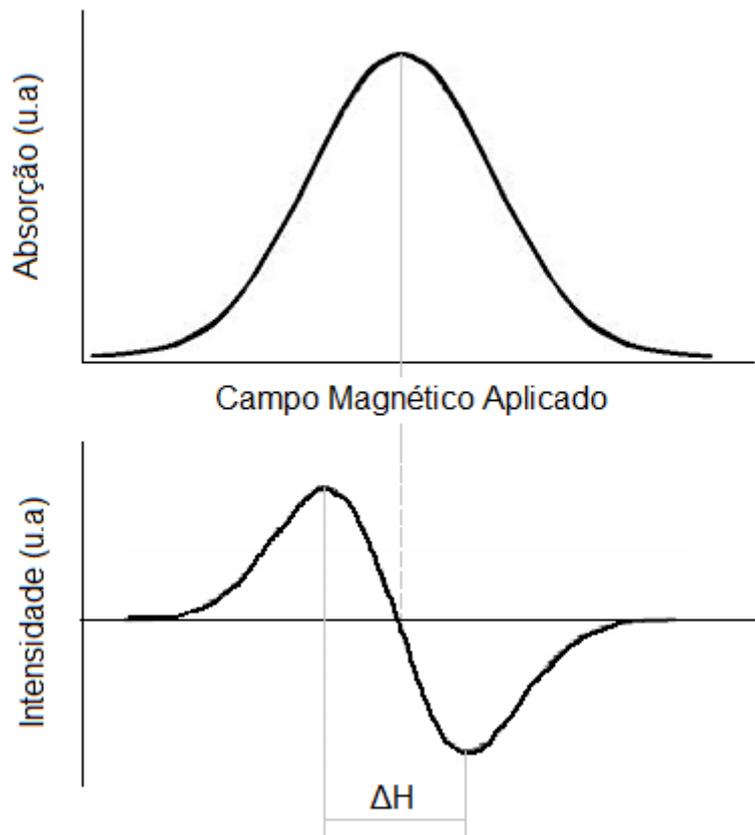


FIG. 3.3 Relação entre o espectro de absorção e a primeira derivada para a RME. (Adaptado de AL'TAHULER e KOZYREV, 1963).

### 3.4 MÉTODO DE ARRASTE (MA)

O método de arraste proposto consiste na determinação da velocidade média de deslocamento dos corpos de prova CPA em direção a um campo magnético fixo. O deslocamento é feito em um tanque de ondas de 2500 cm<sup>2</sup>, com escala graduada em centímetros, como visto nas FIG. 3.4 (a) e (b).

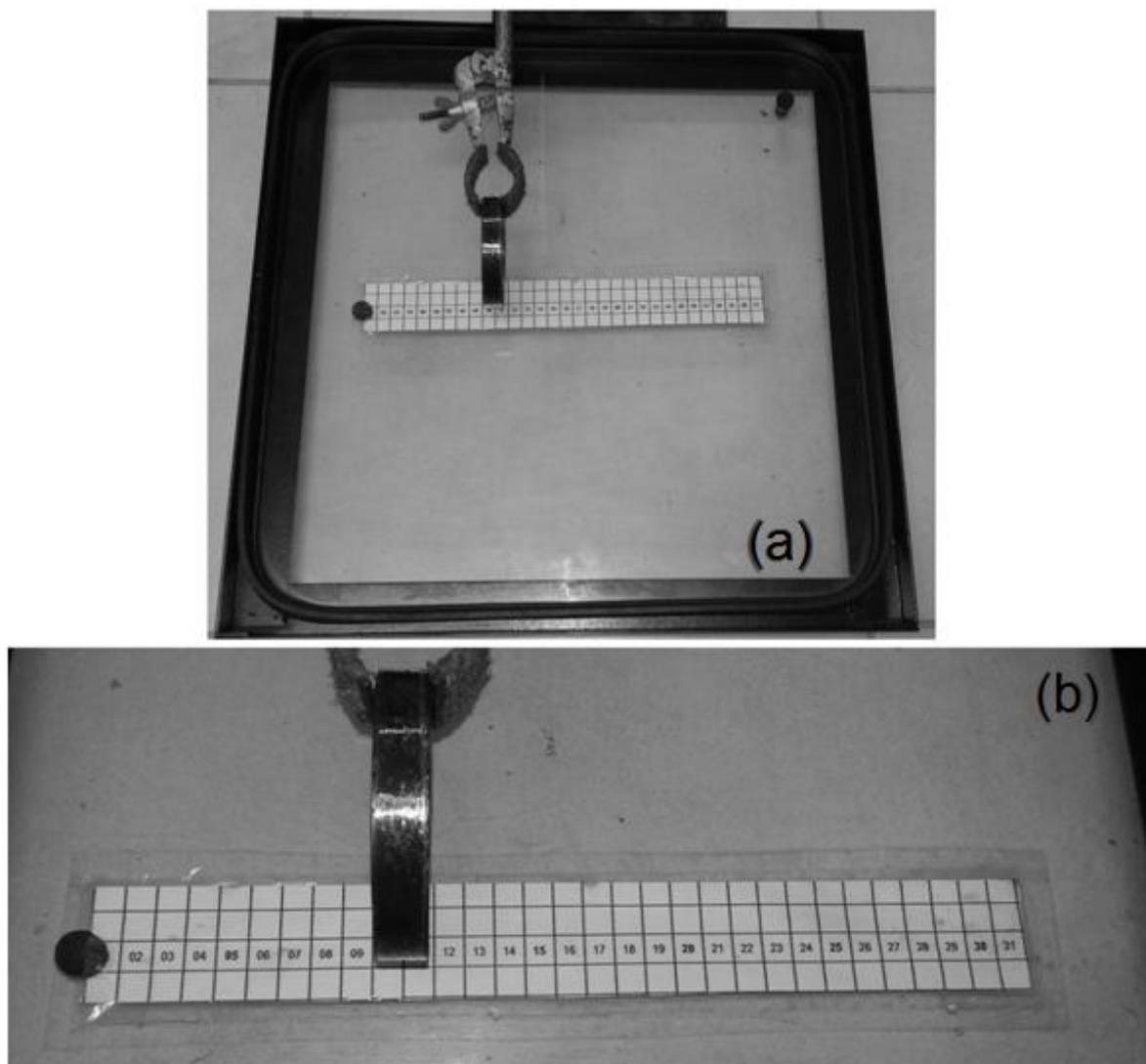


FIG. 3.4 (a) Tanque de ondas de 2500cm<sup>2</sup>. (b) Fundo de escala em centímetros mostrando a posição inicial do corpo de prova e do ímã permanente.

O tanque foi preenchido com 2 litros de água destilada, quantidade suficiente para que o corpo de prova esteja imerso na água e não atinja o fundo do tanque. O corpo de prova é posicionado a 10 cm de um ímã, de posição fixa. A velocidade é determinada pela razão entre o deslocamento do corpo por 6 cm e o tempo de deslocamento.

Para cada concentração  $x$  de zinco na ferrita mista  $Mn_{(1-x)}Zn_{(x)}Fe_2O_4$ , foram produzidos quatro corpos de prova, sendo que para cada corpo de prova, foram determinadas 5 velocidades de arraste. Por fim, para cada valor de  $x$  foi obtida a velocidade média entre 20 velocidades.

### 3.4.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para a fabricação dos corpos de prova foi feita a mistura da ferrita nanométrica sintetizada com parafina em uma proporção de 1:10, formando um compósito.

A mistura foi feita à temperatura de 60°C com agitador magnético em 300 rotações por minuto, por 10 minutos para a homogeneização. Em temperatura abaixo de 36°C, a parafina inicia o processo de solidificação e juntamente com a ferrita é formada uma mistura pastosa. Foi utilizada uma matriz metálica para a confecção dos corpos de prova utilizados no método, que foram chamados de CPA (Corpo de Prova para método de Arraste).

A mistura pastosa foi colocada em matriz cilíndrica de 15 mm de diâmetro interno e 37 mm de comprimento (FIG 3.5 (a)), aquecida a 60°C. O objetivo do aquecimento da matriz foi o de garantir que todo o espaço seja preenchido pela mistura de parafina com ferrita que será novamente liquefeita. Após toda a mistura estar liquefeita, a matriz é retirada da chapa aquecedora e colocada em temperatura ambiente. A mistura será agora um compósito de parafina e ferrita sólido (FIG 3.5 (b)).

Após endurecimento do compósito, este é retirado da matriz e são obtidos 4 corpos de prova a partir do compósito moldado, com altura entre 5,0 mm e 6,5 mm, em forma de pastilhas circulares como na FIG 3.5 (c). Os corpos de prova tem esse formato para serem ensaiados no método de arraste.

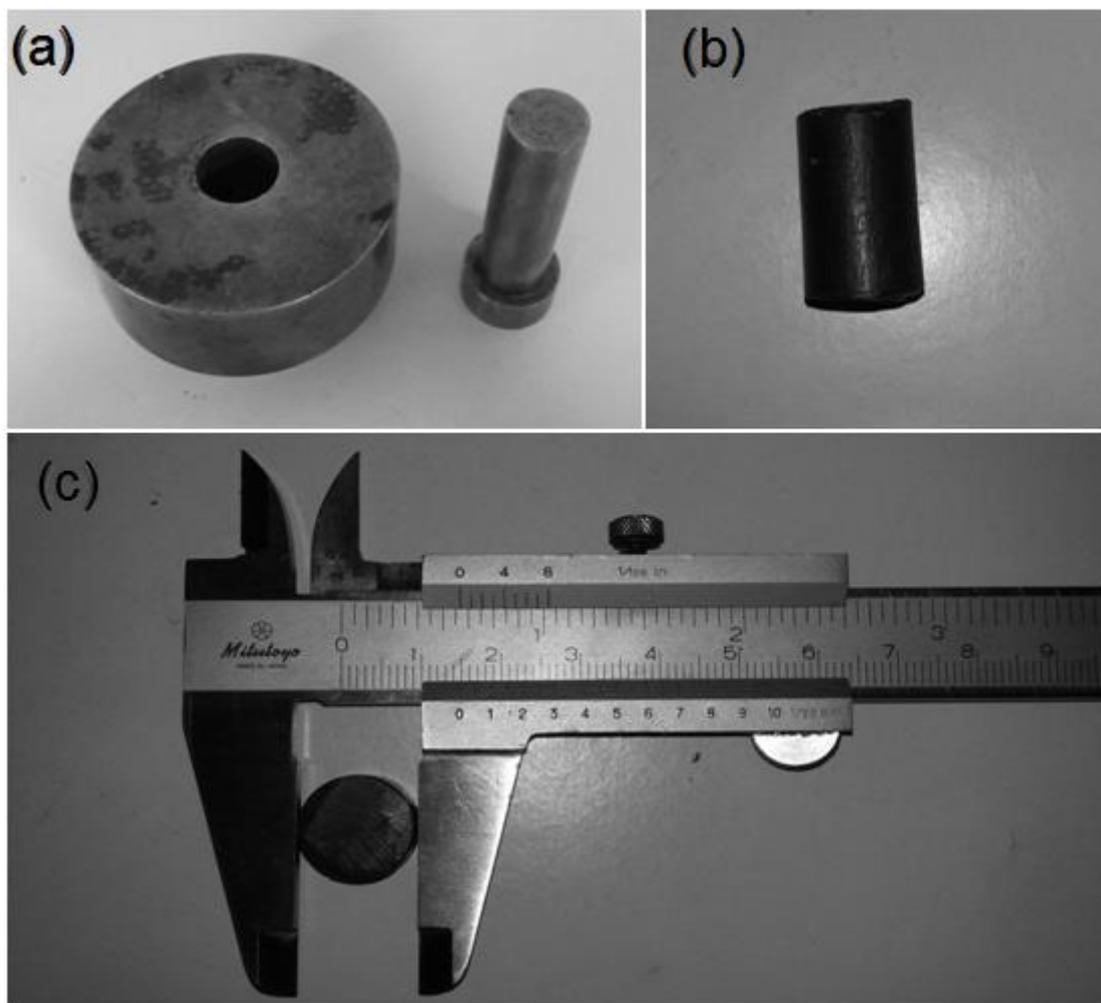


FIG. 3.5 (a) Matriz metálica. (b) Compósito de parafina e ferrita moldado. (c) Corpo de prova CPA

### 3.4.2 MEDIDA DA DENSIDADE DOS CORPOS DE PROVA

Para expressar o controle do método de fabricação e ensaio dos corpos de prova, as medidas das densidades dos corpos de prova foram verificadas pelo método de Arquimedes.

Para tal, cada corpo de prova foi inserido em um recipiente cilíndrico com água, como na FIG. 3.6. A variação do nível de água permitiu o cálculo do volume do corpo de prova.

O cálculo da densidade é dado pela EQ. 3.2:

$$\rho_c = \frac{m_c}{v_c} \quad (3.2)$$

em que  $\rho_c$  é a densidade,  $m_c$  é a massa e  $v_c$  é o volume do corpo de prova. O volume sendo determinado por (EQ. 3.3):

$$v_c = v_t - v_a \quad (3.3)$$

sendo  $v_t$  o volume total ocupado pelo corpo de prova e a água e  $v_a$  o volume de água.

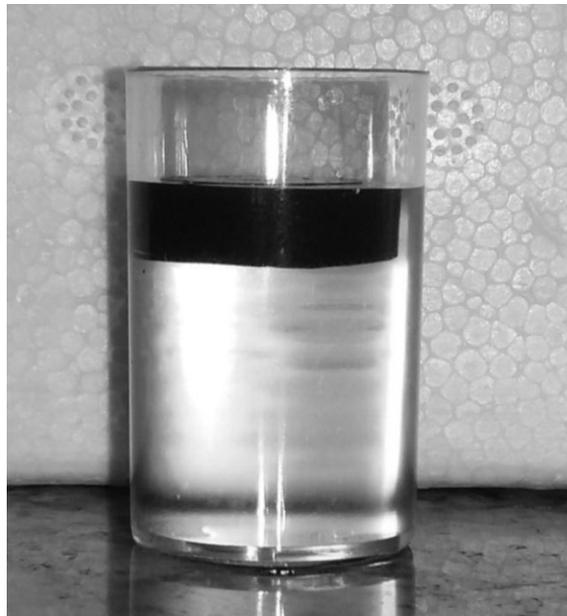


FIG. 3.6 Medida da densidade dos corpos de prova. Todo o volume do corpo de prova fica inserido na água destilada.

### 3.5 MAGNETOMETRIA POR AMOSTRA VIBRANTE (MAV)

O comportamento magnético das nanopartículas de ferritas produzidas também foi verificado pela medida do momento magnético das amostras dos compósitos para um determinado campo aplicado através da técnica de MAV.

O magnetômetro foi desenvolvido por S. Foner em 1955 e é muito utilizado nos laboratórios de magnetismo por ter baixo custo por análise, bom desempenho e funcionamento simples (SAMPAIO *et al.*, 2000)

Durante a análise, a amostra vibra em frequência e amplitude constante estando fixada em uma extremidade de um bastão rígido de material não magnético, como quartzo, cuja outra extremidade é acoplada a um vibrador mecânico e às bobinas de referência que promovem a vibração constante e perpendicular ao campo eletromagnético. A amostra é disposta entre bobinas eletromagnéticas, como visto na FIG. 3.7, e a oscilação magnética produzida pela vibração da amostra induz uma força eletromotriz nas bobinas de detecção sendo a magnitude dessa força proporcional ao momento magnético da amostra (FONER, 1959; CULLITY E GRAHAM, 2009).

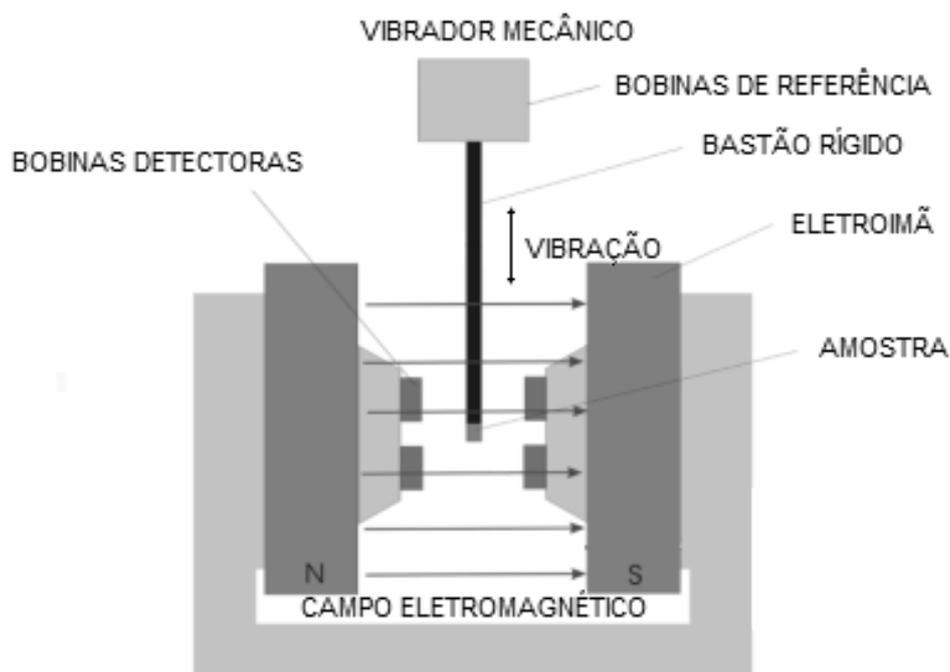


FIG. 3.7 Diagrama esquemático de um Magnetômetro por Amostra Vibrante (MAV). (Adaptado de GUPTA e YADAV, 2013)

Os dados apresentados neste trabalho foram obtidos no Magnetômetro Princeton Applied Research modelo 155, com campo aplicado de 9 kOe, em temperatura ambiente, no Laboratório de Magnetometria do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

### 3.5.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

De forma análoga ao CPA, para o corpo de prova para ensaios no MAV, CPM (Corpo de Prova para Magnetometria), a mistura é colocada em matriz de alumínio de 2,5 mm de diâmetro e 4,0 mm de altura.

Após o endurecimento do bloco, é obtido um corpo de prova para cada concentração  $x$  de zinco, como visto nas FIG. 3.8 (a) e (b).

Foram feitos corpos de prova para a técnica de MAV com o objetivo de obter o mesmo parâmetro (dispersão das ferritas em parafina) do ensaio pelo Método de Arraste, já que os resultados de ambas as técnicas foram comparados.

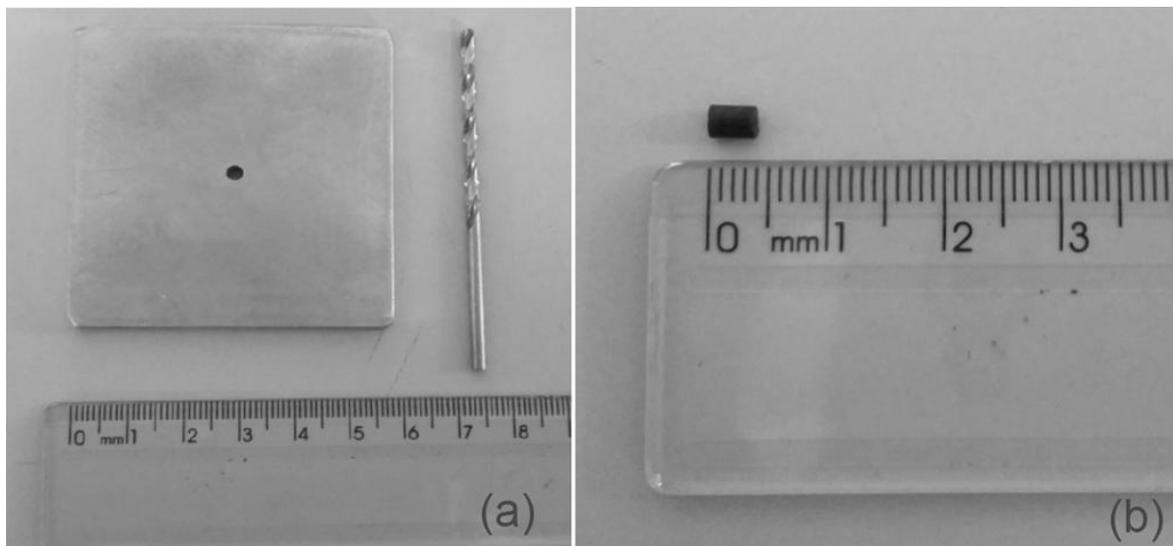


FIG. 3.8 (a) Matriz metálica. (b) Corpo de prova CPM.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

#### 4.1.1 DIFRATOGRAMAS E TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO

Os difratogramas apresentados a seguir, nas FIGS. 4.1 a 4.5, foram ajustados pelo software TOPAS-Academic versão 4.1, utilizando o método Rietveld de refinamento, comparando um ajuste matemático que utiliza tanto dados teóricos quanto dados adquiridos por análises experimentais, representado pela linha em vermelho, com os resultados experimentais obtidos, expressos pela linha em azul. A linha em cinza representa a diferença entre eles. O modelo teórico baseia-se em fichas cristalográficas e para este trabalho foram utilizadas fichas do banco de dados ICSD. Através dos ajustes foi possível determinar as fases contidas nas amostras analisadas como fabricadas, tamanho de cristalito e distribuição catiônica das fases principais.

Para a análise das fases presentes foram utilizadas as fichas ICSD-155275, ICSD-28516, ICSD-28514, ICSD-28513, para as amostras de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , respectivamente. Para a amostra de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  foram utilizadas as fichas ICSD-91827 e ICSD-29272, pois foram encontradas as fases ferrita e Zincita ( $\text{ZnO}$ ).

A amostra de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  apresentou 100% de fase ferrita, chamada de Jacobsita, e difratograma ajustado satisfatoriamente com GOF de 1,68, como mostrado na FIG. 4.1.

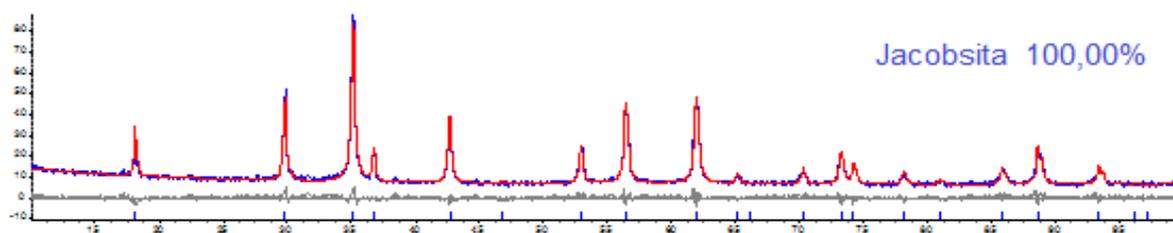


FIG. 4.1 Difratograma de raios X para amostra  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$

A amostra de  $\text{Mn}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  apresentou 100% de fase Jacobsita com zinco e difratograma ajustado com GOF de 1,87, como mostrado na FIG. 4.2.

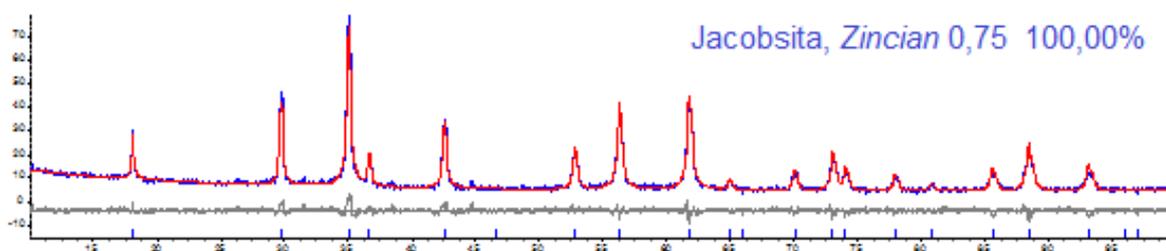


FIG. 4.2 Difratograma de raios X para amostra  $\text{Mn}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Para esta análise, foi observada uma diferença nas intensidades dos três primeiros picos experimentais em relação ao modelo teórico. Tentou-se utilizar a mesma estratégia de Priyadharsini et. al. (2009) e Carvalho (2012) modificando a distância interatômica do átomo de oxigênio, cujo valor ideal calculado é 0,375Å, mas como os estudos desses autores são sobre a substituição de Ni por Zn, as análises não obtiveram resultados positivos.

Uma hipótese é a de haver a fase magnetita na amostra, já que os picos dessa fase coincidem com os picos da Jacobsita, como apresentado no estudo de Leal (2006) sobre a magnetita e, além disso, haver direção preferencial para esta fase resultando na diminuição da intensidade dos picos. Entretanto, não há evidências suficientes na análise via software que corrobore com hipótese, considerando que houve ajuste de 100% da fase.

A amostra de  $\text{Mn}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$  apresentou 100% de fase Jacobsita com zinco e difratograma ajustado satisfatoriamente com GOF de 1,58, como mostrado na FIG. 4.3.

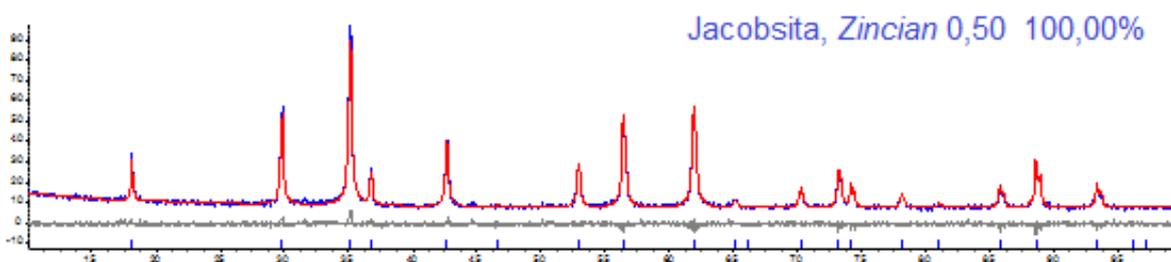


FIG. 4.3 Difratograma de raios X para amostra  $\text{Mn}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$

A amostra de  $Mn_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$  apresentou 100% de fase Franklinita com manganês e difratograma ajustado satisfatoriamente com GOF de 1,55, como mostrado na FIG. 4.4.

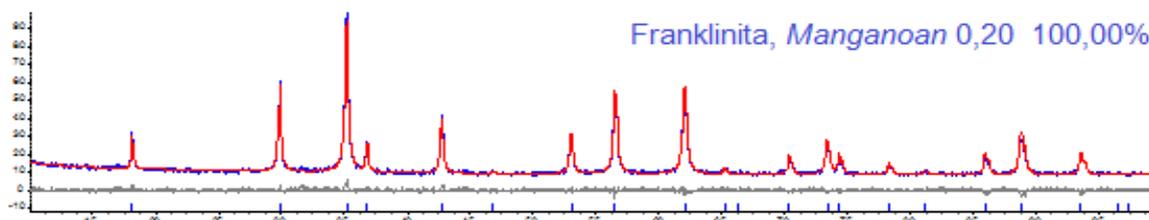


FIG. 4.4 Difratograma de raios X para amostra  $Mn_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$

A amostra de  $ZnFe_2O_4$  apresentou 98,43% de fase Franklinita 1,57% de fase Zincita ( $ZnO$ ) com difratograma ajustado satisfatoriamente com GOF de 1,42, como mostrado na FIG. 4.5.

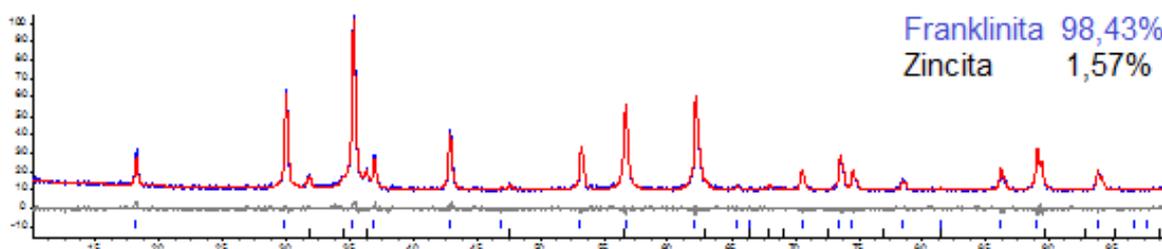


FIG. 4.5 Difratograma de raios X para amostra  $ZnFe_2O_4$

Os valores de tamanho médio de cristalito ( $D$ ), massa específica ( $\rho$ ) e parâmetro de rede ( $a$  e  $c$ ) obtidos a partir dos ajustes dos difratogramas são apresentados na TAB. 4.1.

TAB. 4.1 Parâmetros obtidos pelos ajustes dos difratogramas

Concentração de Zinco [%]	Fase Formada	Estrutura cristalina	$D$ (nm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$a$ (Å)	$c$ (Å)
0	$MnFe_2O_4$	cúbica	69,43	5,04	8,47	-
25	$Mn_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$	cúbica	61,64	5,06	8,49	-
50	$Mn_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$	cúbica	81,83	5,15	8,47	-
75	$Mn_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$	cúbica	76,78	5,23	8,46	-
100	$ZnFe_2O_4$	cúbica	80,37	5,33	8,44	-
	$ZnO$	hexagonal	33,29	17,01	3,25	5,21

Verifica-se a diminuição do parâmetro de rede com o aumento da concentração  $x$  de zinco devido a substituição dos íons de  $Mn^{2+}$  de raio iônico igual a 0,83Å, pelo íon de  $Zn^{2+}$  (0,74Å), resultado compatível com o apresentado por Gimenes *et. al.* (2011).

A análise apresentou o tamanho médio de cristalito grande, mas o material é nanométrico, pois suas dimensões estão abaixo de 100nm e as partículas tem formato aproximadamente esférico, como relatado por Arulmurugan *et. al.*, (2006) e Gimenes *et. al.* (2011).

#### 4.1.2 DISTRIBUIÇÃO CATIONICA

Os resultados encontrados através da técnica de difração de raios X para a distribuição dos cátions na estrutura das ferritas são apresentados na TAB 4.2 a seguir.

TAB. 4.2 Distribuição cationica dos sítios (A) e [B] para as amostras de  $Mn_{(x-1)}Zn_{(x)}Fe_2O_4$

Concentração de Zinco [%]	Sítio A	Sítio B
0	$Mn_{0,85}^{2+} Fe_{0,15}^{3+}$	$Mn_{0,15}^{2+} Fe_{1,85}^{3+}$
25	$Mn_{0,72}^{2+} Zn_{0,2}^{2+} Fe_{0,08}^{3+}$	$Mn_{0,04}^{2+} Zn_{0,04}^{2+} Fe_{1,92}^{3+}$
50	$Mn_{0,50}^{2+} Zn_{0,50}^{2+} Fe_1^{3+}$	$Fe_1^{3+}$
75	$Mn_{0,25}^{2+} Zn_{0,75}^{2+} Fe_1^{3+}$	$Fe_1^{3+}$
100	$Zn_1^{2+} Fe_1^{3+}$	$Fe_1^{3+}$

A técnica apontou a ferrita de  $MnFe_2O_4$  como tendo estrutura de espinélio parcialmente invertida, com íons de  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  locados tanto no sítio (A) quanto no sítio [B]. Essa configuração está de acordo com resultados de Zhang *et. al.*, (1998), Akhtar e Younas (2012) e Carvalho (2015). A ferrita de  $Mn_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$  também se apresentou como parcialmente invertida, tendo os dois íons metálicos alocados em

ambos os sítios (A) e [B]. Essa situação foi observada por Kumar *et. al.* (2013) e Kurmude *et. al.* (2014) para ferritas mistas de Co-Zn e Ni-Zn respectivamente.

As estruturas encontradas para as ferritas de  $Mn_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$ ,  $Mn_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$  e  $ZnFe_2O_4$  não seguem a descrição da literatura. Se espera que para uma estrutura de espinélio normal os íons do metal divalente estejam locados nos sítios (A) e os íons de  $Fe^{2+}$  estejam locados nos sítios [B]. Para que seja classificada como uma estrutura de espinélio invertida, os íons do metal divalente devem estar locados nos sítios [B], enquanto os íons de  $Fe^{2+}$  igualmente distribuídos entre os sítios (A) e [B] e, finalmente, as estruturas parcialmente invertidas tem como configuração a presença de íons do metal divalente e de  $Fe^{2+}$  distribuídos também em ambos os sítios e essa última é a estrutura mais comumente reportada para tais ferritas, como em Akhtar *et. al.* (2009), Cardoso (2011) e Carvalho (2015). O que foi obtido como resultado é a presença de íons do metal divalente exclusivamente nos sítios (A) e os íons de  $Fe^{2+}$  distribuídos igualmente entre os sítios (A) e [B]. Essa mudança na configuração da estrutura promoveu às ferritas propriedades magnéticas modificadas, como será visto adiante. A migração dos íons  $Fe^{2+}$  para os sítios (A) e a ausência de íons dos metais divalentes nos sítios [B] geraram alteração nas interações entre os sítios e nos momentos magnéticos de spins.

Para confirmar os resultados obtidos por DRX para a distribuição catiônica apresentada, outras técnicas como Espectroscopia Mössbauer, Difração de Nêutrons e Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de raios X podem ser utilizadas (ZANG *et. al.*, 1998; AKHTAR *et. al.*, 2009; CARDOSO, 2011; AKHTAR e YOUNAS, 2012).

## 4.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA ELETRÔNICA (RME)

As FIGS 4.6 a 4.10 ilustram os espectros de ressonância RME, sendo os espectros das amostras de ferrita sem parafina (SP) e espectros do compósito (ferrita com parafina - CP) para cada concentração  $x$  de zinco.

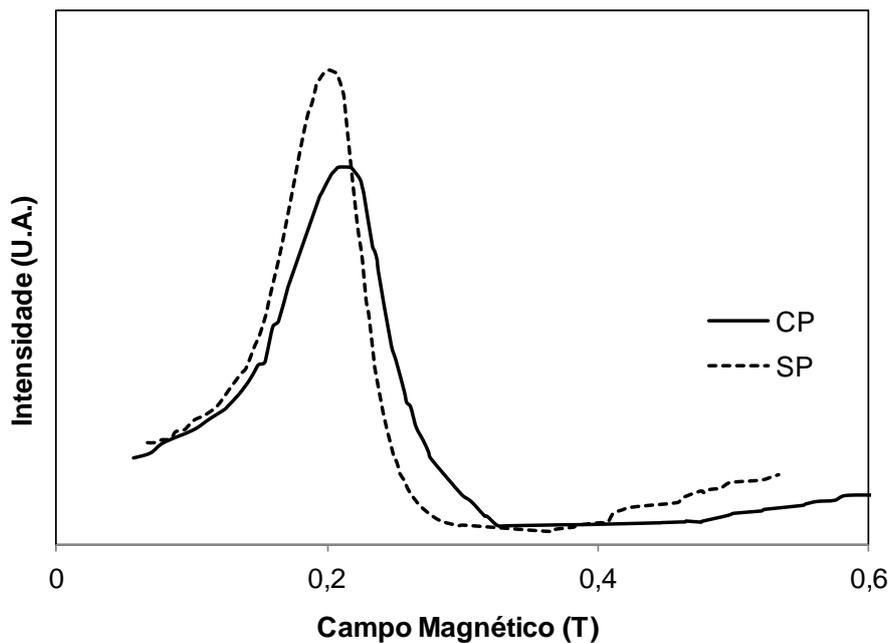


FIG. 4.6 Espectros experimentais das amostras SP e CP de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$

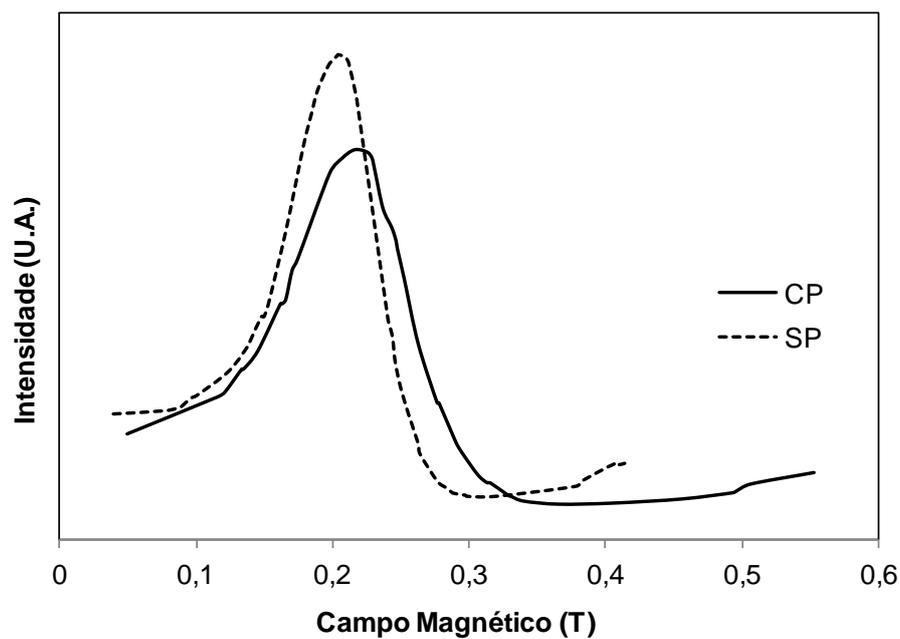


FIG. 4.7 Espectros experimentais das amostras SP e CP de  $\text{Mn}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$

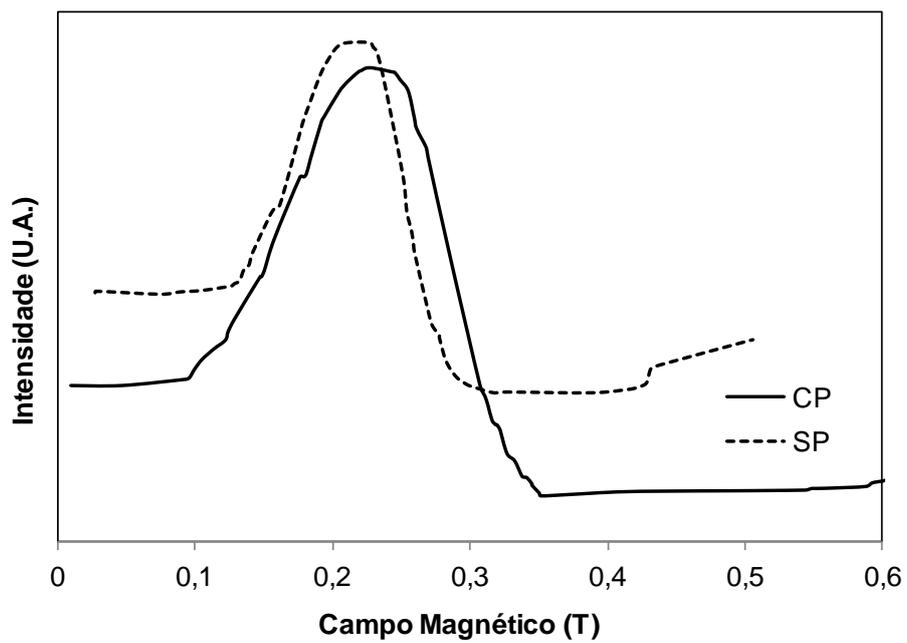


FIG. 4.8 Espectros experimentais das amostras SP e CP de  $\text{Mn}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$

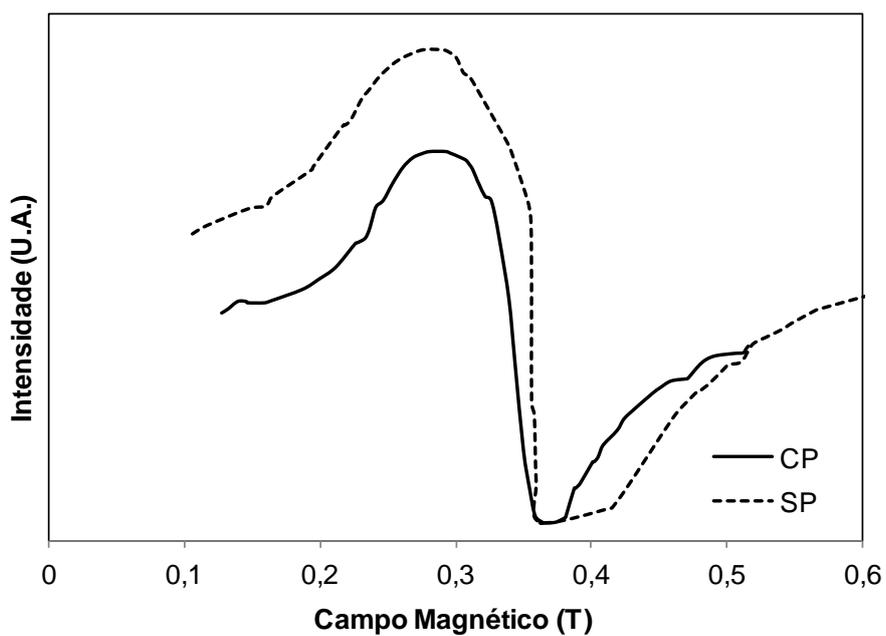


FIG. 4.9 Espectros experimentais das amostras SP e CP de  $\text{Mn}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$

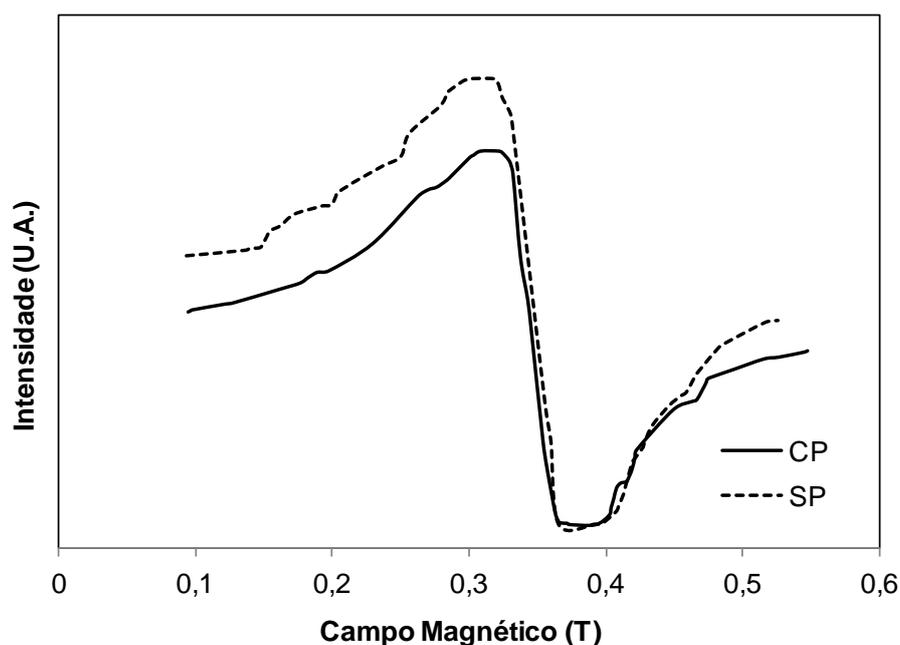


FIG. 4.10 Espectros experimentais das amostras SP e CP de  $ZnFe_2O_4$

#### 4.2.1 EFEITO DA PARAFINA NA ANISOTROPIA

Na TAB. 4.3 são apresentadas as larguras de linha pico-a-pico  $\Delta H$  dos espectros experimentais apresentados anteriormente que indicam a variação da anisotropia quando comparadas as largura de linha entre as amostras SP e CP.

TAB. 4.3 Larguras de linha pico-a-pico  $\Delta H$  para os espectros SP e CP

Concentração de Zinco [%]	Largura de linha $\Delta H$	
	SP [T]	CP [T]
0	0,096	0,118
25	0,093	0,100
50	0,100	0,122
75	0,072	0,070
100	0,048	0,045

A variação das larguras de linha pico-a-pico  $\Delta H$  das amostras SP e CP pela concentração de zinco também é apresentada na FIG. 4.11. Assim como apresentados na tabela, os valores indicam o aumento da anisotropia nas

concentrações 0%, 25% e 50% de zinco para as amostras CP em relação às amostras SP. Nas concentrações de 75% e 100% há uma pequena diminuição na anisotropia, sendo praticamente não significativa. Observa-se que quanto mais anisotrópica é a amostra SP (maior largura de linha), maior anisotropia é apresentada na amostra CP correspondente.

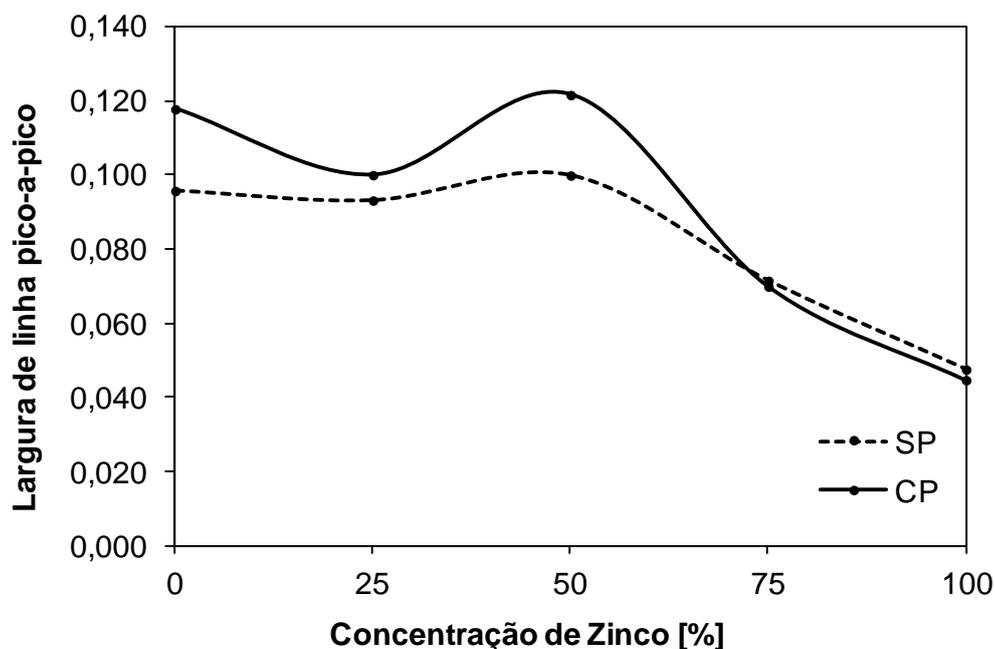


FIG. 4.11 Variação da largura de linha pico-a-pico  $\Delta H$  pela Concentração de Zinco nas amostras SP e CP

Aqui, se percebe a influência da parafina no estudo da anisotropia magnetocristalina das nanopartículas de ferritas, uma vez que a partir da dispersão das partículas em parafina fossem esperados valores menores de anisotropia pelo afastamento das partículas e, conseqüentemente dos spins eletrônicos. É possível que haja um processo de difusão de átomos de carbono e de hidrogênio da estrutura da parafina para a estrutura das ferritas. Essa hipótese refere-se ao processo semelhante da formação de ligas de ferro-carbono, em que os átomos de carbono se comportam como impurezas intersticiais. Já o hidrogênio, por ter um raio iônico pequeno, teria ainda maior facilidade de se difundir pela estrutura. Não foram encontradas na literatura referência sobre estudos de difusão de carbono ou hidrogênio em ferritas.

### 4.3 MÉTODO DE ARRASTE (MA)

Para a medição da velocidade de arraste foram fabricados corpos de prova (CPA) para as nanopartículas de ferritas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

Na FIG. 4.12 encontram-se os dados obtidos pelo Método de Arraste, considerando a velocidade média de cada um dos quatro corpos de prova fabricados para cada concentração  $x$  de zinco, sendo que cada corpo de prova foi ensaiado cinco vezes. A velocidade média apresentada para cada concentração é, por tanto, a média entre 20 velocidades.

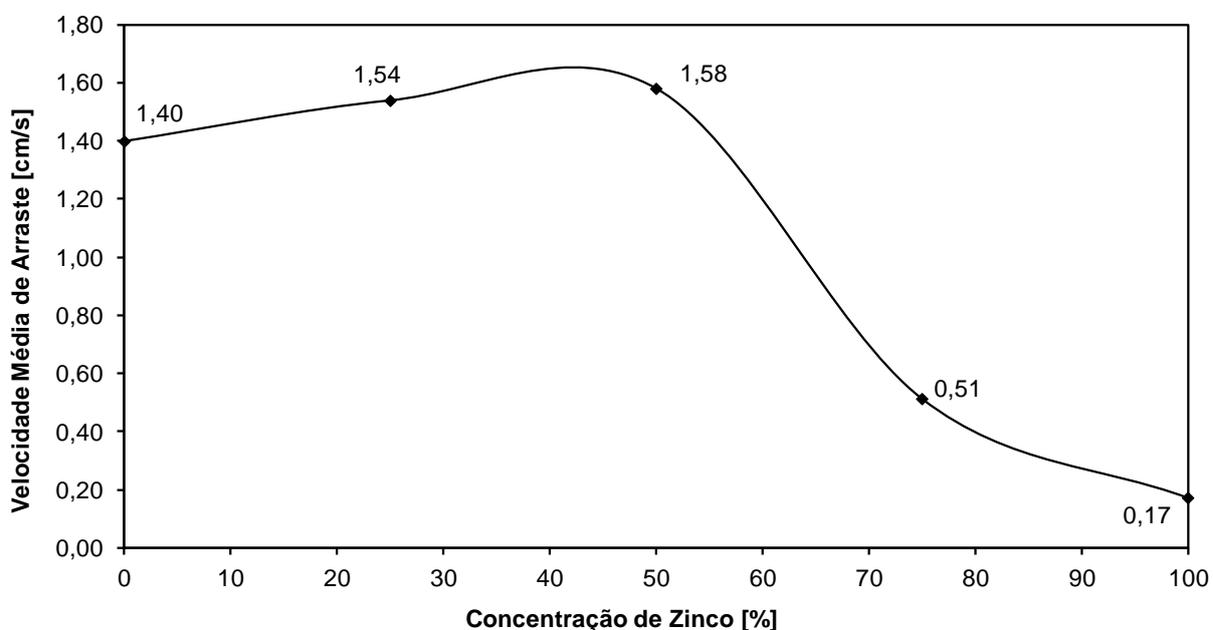


FIG. 4.12 Velocidade de Arraste por concentração de zinco

A maior velocidade média encontrada foi para a ferrita de  $\text{Mn}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , sendo que para menores concentrações de zinco, a curva se mostra ascendente, enquanto para maiores concentrações de zinco, há forte diminuição da velocidade.

### 4.3.1 DENSIDADE DOS CORPOS DE PROVA

As densidades médias das quatro réplicas dos corpos de prova encontradas são mostradas na TAB. 4.4. É possível verificar que, considerando os erros experimentais, os dados relevantes apresentam linearidade (FIG. 4.13) e isso implica em a densidade dos corpos de prova não influenciarem na medida da velocidade de arraste, ou seja, a velocidade de arraste relaciona-se apenas com a magnetização das nanopartículas de ferrita e não com as características dos corpos de prova, isso porque, apesar de haver uma tendência à variação, estatisticamente os dados são constantes, enquanto a mesma análise feita para as velocidades médias obtidas pelo Método de Arraste (TAB. 4.5 e FIG. 4.14) indicam que não há linearidade nos dados, confirmando o controle do método e garantindo a reprodutibilidade.

TAB. 4.4 Densidade média dos corpos de prova por concentração de zinco

Concentração de Zinco [%]	$\rho_{MÉDIA}$
0	$0,906 \pm 0,40$
25	$0,946 \pm 0,40$
50	$0,948 \pm 0,39$
75	$0,921 \pm 0,39$
100	$0,803 \pm 0,39$

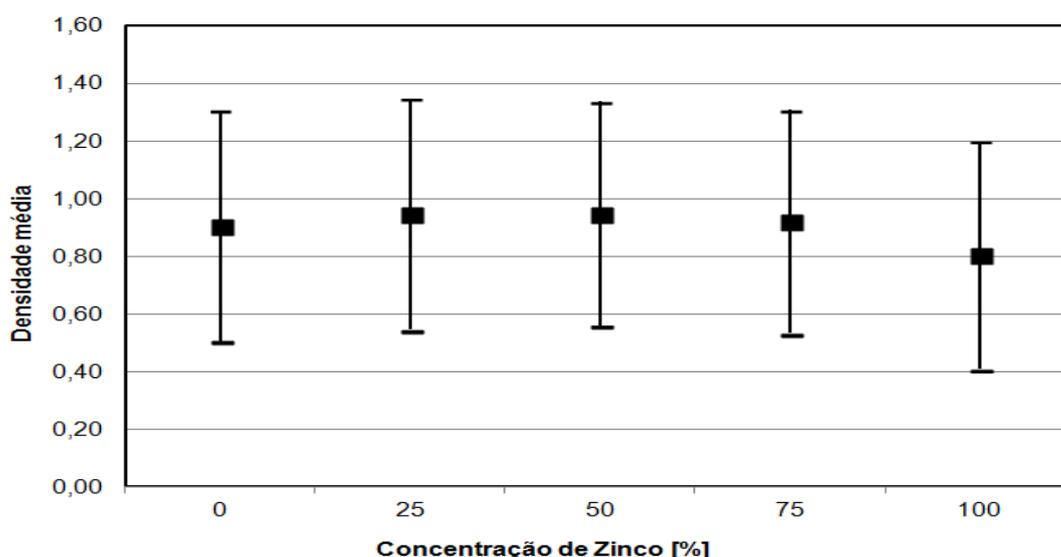


FIG. 4.13 Densidade média dos corpos de prova por concentração de zinco

TAB. 4.5 Velocidade média dos corpos de prova por concentração de zinco

Concentração de Zinco [%]	$V_{MÉDIA}$
0	$1,40 \pm 0,42$
25	$1,54 \pm 0,39$
50	$1,58 \pm 0,60$
75	$0,51 \pm 0,41$
100	$0,17 \pm 0,39$

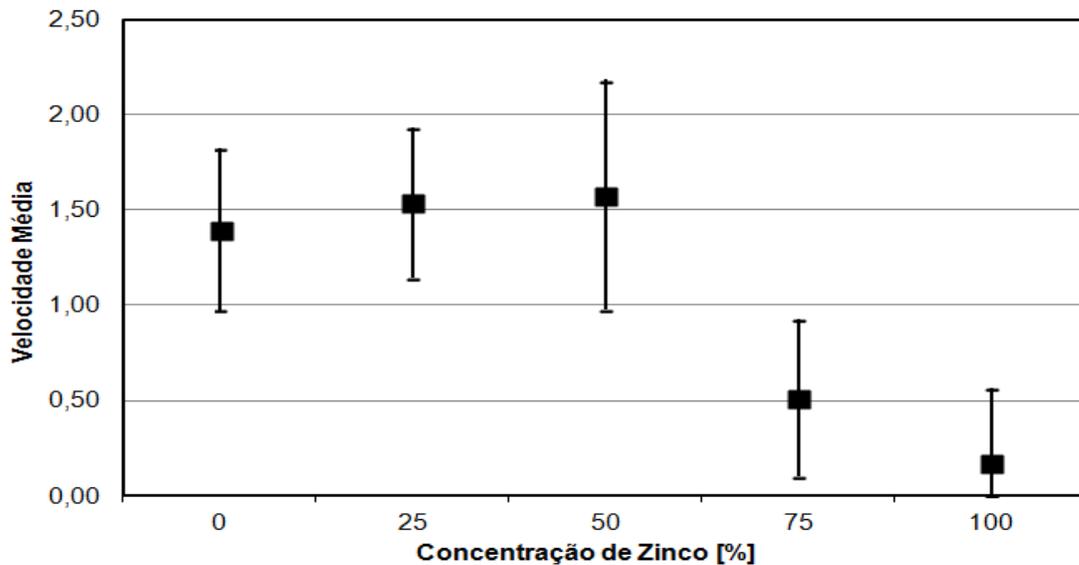


FIG. 4.14 Velocidade média dos corpos de prova por concentração de zinco

#### 4.4 MAGNETOMETRIA POR AMOSTRA VIBRANTE (MAV)

A curva de Magnetização x Campo Magnético para as amostras dos compósitos é mostrada na FIG. 4.15. A variação da magnetização de saturação pela concentração de zinco é apresentada na FIG. 4.16. As curvas apresentaram histerese desprezível, comportamento esperado de acordo com a literatura e verifica-se uma maior magnetização para as nanopartículas de ferrita  $Mn_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$ .

Esse fenômeno é explicado pela distribuição dos cátions de  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  nos sítios octaédricos e tetraédricos em que pela inserção do íon diamagnético de Zn, há o aumento do momento magnético de spin resultante na estrutura do material

até que haja enfraquecimento da interação entre os sítios. Tal fenômeno foi descrito por Cullity e Graham (2009) para ferritas em dimensões maiores (*bulk*), mas foi observado por Xuan *et. al.* (2007) e Arulmurugan *et. al.*, (2006) em nanopartículas de ferrita mista Mn-Zn com maior magnetização de saturação em  $Mn_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$  (*bulk*),  $Mn_{0,40}Zn_{0,60}Fe_2O_4$ , e  $Mn_{0,80}Zn_{0,20}Fe_2O_4$ , respectivamente.

A distribuição dos cátions obtidas por DRX para a amostra de  $Mn_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$  não anula os momentos magnéticos dos íons  $Fe^{2+}$  pela interação dos sítios [B] e há momento magnético resultante não nulo e maior em relação as amostras parcialmente inversas ( $MnFe_2O_4$  e  $Mn_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ ) e a amostra de  $Mn_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$  que, apesar de apresentar estrutura incomum, o fato de ter menor concentração de manganês é o que explica o menor momento magnético de spin resultante e conseqüentemente menor magnetização de saturação. A presença de  $Fe^{2+}$  no sítio A da ferrita de  $ZnFe_2O_4$  pode explicar porque a amostra apresenta magnetização mesmo que com valores bem inferiores as demais. Embora o íon  $Zn^{2+}$  não seja magnético, o momento magnético resultante da interação dos sítios é diferente de zero.

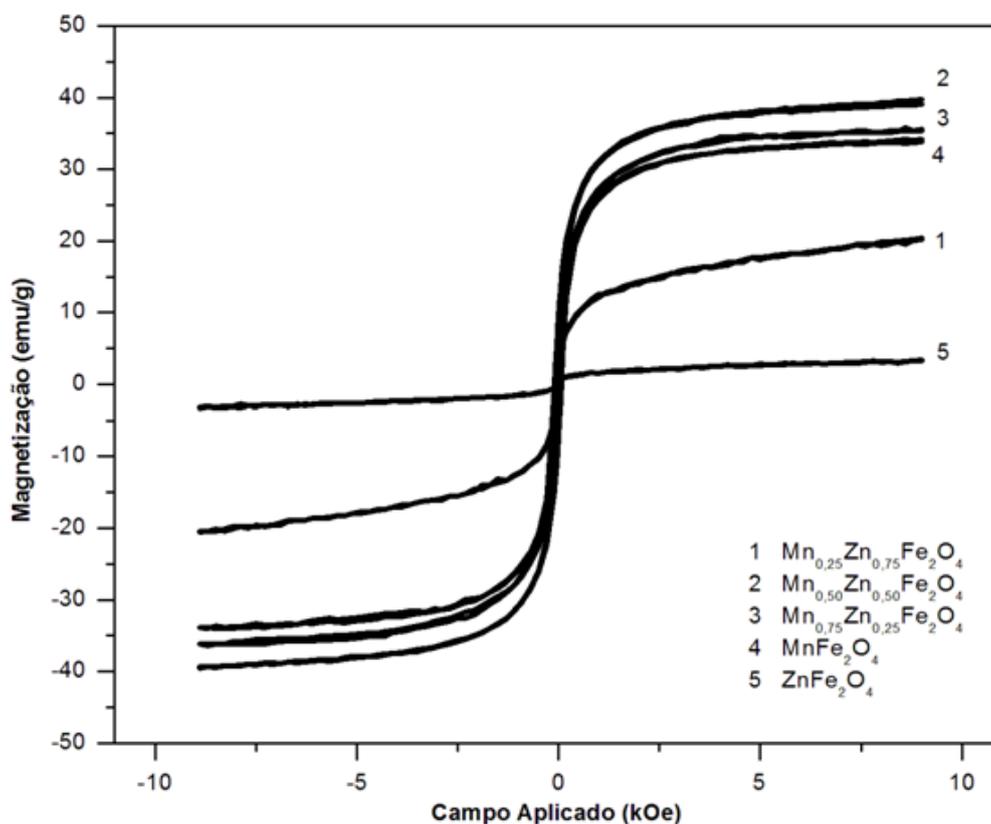


FIG. 4.15 Magnetização das ferritas de Mn-Zn em matriz de parafina

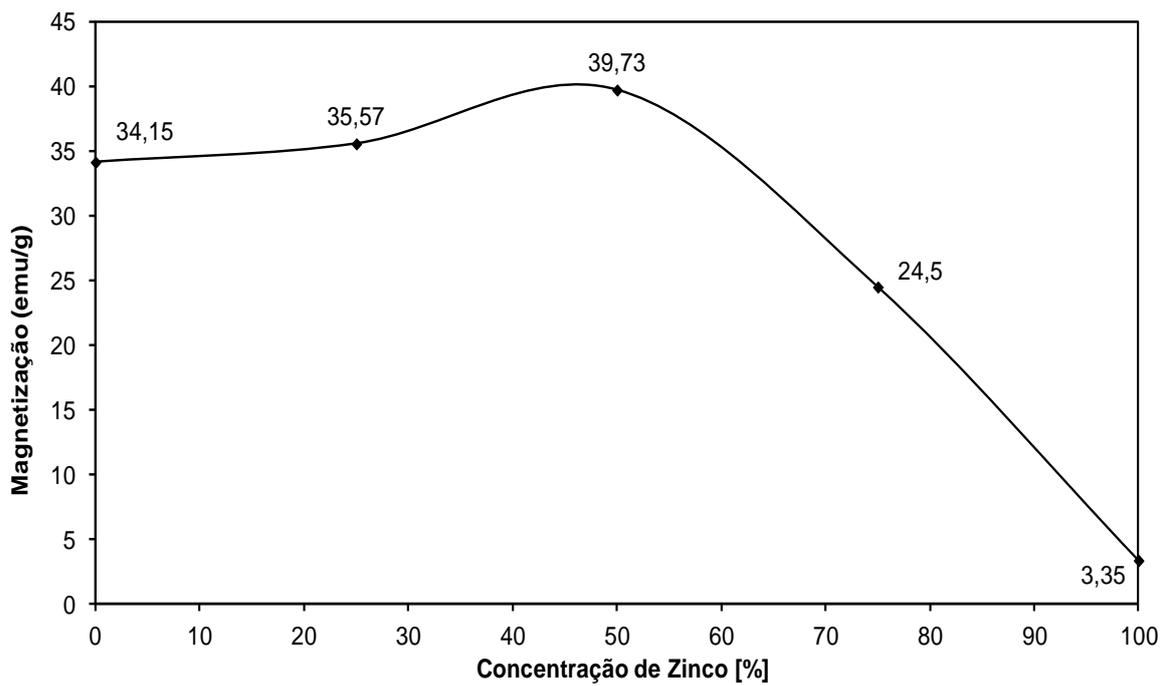


FIG. 4.16 Magnetização de Saturação por concentração de zinco

É possível verificar que a curva de magnetização por concentração  $x$  de zinco apresenta a mesma tendência que a curva de velocidade por concentração  $x$  de zinco obtida pelos dados do Método de Arraste, apresentada na FIG 4.12. Essa tendência sugere que seja possível estimar o comportamento magnético das ferritas mistas Mn-Zn pelo método de arraste.

## 5. CONCLUSÕES

O método de arraste se mostrou uma interessante ferramenta para estimar, através da medição da velocidade média de arraste, o comportamento magnético das nanopartículas de ferrita de Mn-Zn, podendo dispensar, em determinados estudos, a utilização de métodos como MAV e/ou SQUID.

A maior magnetização de saturação na concentração 0,50 de zinco obtida é um resultado compatível com a literatura para ferritas *bulk* (CULLITY e GRAHAM, 2009), mas diferem de outros autores como Nalbandian *et. al.* (2008), Arulmurugan *et. al.* (2006), Gimenes *et. al.* (2011) que obtiveram as nanopartículas por síntese diferentes à usada neste trabalho, gerando diferente distribuição catiônica. Um estudo aprofundado de cristalografia das amostras pode auxiliar na interpretação da contribuição da distribuição dos cátions na estrutura e a relação entre as interações por eles geradas, utilizando técnicas complementares ao DRX como Espectroscopia Mössbauer, Difração de Nêutrons e Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de raios X.

Toda a avaliação magnética proposta neste trabalho teve como agente apenas as nanopartículas de ferrita, pois a parafina tem comportamento diamagnético. Apesar disso, pelo estudo da anisotropia magnética, verificou-se a variação deste parâmetro comparando as amostras de ferritas puras com as amostras do compósito de parafina com ferrita. Com este resultado, foi observado que o meio teve participação nos efeitos magnéticos proporcionados pelas ferritas, levando em consideração que neste estudo, a proporção entre ferrita e parafina foi 1:10.

Além disso, a verificação das densidades médias dos corpos de prova fabricados indicou que esse parâmetro não influencia nos resultados obtidos para o método de arraste e que há, portanto, controle no método proposto.

## 6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Como sugestões para pesquisas futuras dando continuidade a este trabalho, os seguintes itens são considerados relevantes:

- Aplicar o método de arraste para outras concentrações de zinco e outras ferritas mistas, como Co-Zn e Ni-Zn;
- Aplicar o método de arraste para nanopartículas de ferritas sintetizadas por outros métodos, como sol-gel e coprecipitação;
- Aprofundar o estudo de cristalografia para a melhor compreensão da distribuição catiônica e a influência no comportamento magnético das ferritas mistas de Mn-Zn;
- Utilizar técnicas como Espectroscopia Mössbauer, Difração de Nêutrons e Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de raios X no auxílio da determinação da distribuição catiônica, grau de inversão das ferritas e tamanho de partículas;
- Aprofundar o estudo da influência da parafina na anisotropia magnética do compósito de parafina e nanopartículas de ferrita;
- Utilizar a técnica de Microscopia Eletrônica por Transmissão para verificar a hipótese de difusão dos átomos de carbono e hidrogênio na estrutura das ferritas;
- Utilizar outros hidrocarbonetos ou polímeros como matriz na formação do compósito e verificar a influência dos mesmos nos efeitos magnéticos;
- Estudar a influência das condições de realização do método de arraste, como a geometria do ímã permanente, o fluido em que o corpo de prova é colocado e temperatura de análise, por exemplo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKHTAR, M. J. et. al. Cation distribution in nanocrystalline  $ZnFe_2O_4$  investigated using x-ray absorption fine structure spectroscopy. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 40, p.405303-405312, 14 set. 2009. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/40/405303>.
- AKHTAR, M. J., YOUNAS, M. Structural and transport properties of nanocrystalline  $MnFe_2O_4$  synthesized by co-precipitation method. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 10, p.1536-1542, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.08.026>
- AL'TAHULER, S. A., KOZYREV, B. M. **Electron Paramagnetic Resonance**. Arlington Hall Station. Arlington 12, Virginia. 1963. 469p.
- ASLIBEIKI, B. et. al.  $MnFe_2O_4$  bulk, nanoparticles and film: A comparative study of structural and magnetic properties. **Ceramics International**, v. 42, n. 11, p.12789-12795, mai. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.041>
- ASLIBEIKI, B., KAMELI, P.. Magnetic properties of  $MnFe_2O_4$  nano-aggregates dispersed in paraffin wax. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 385, p.308-312, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.023>.
- ALVES, T. E. P. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas do  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $0,00 \leq x \leq 0,09$ ) produzido por reação de combustão**. 2010. 95 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Goiás. 2010.
- ALVES, A. K. et. al. Combustion Synthesis. **Novel Synthesis And Characterization Of Nanostructured Materials**, p.11-22, 2013. Springer Science + Business Media. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-41275-2\\_2](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-41275-2_2).
- ARELARO, A. D. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ferritas**. 2008. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008
- ARULMURUGAN, R. et. al. Mn–Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: Study on thermal–magnetic properties. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 298, n. 2, p.83-94, mar. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.03.002>.
- BARNETT, E. **Living in a material word**. [Editorial]. *Offshore Engineer*, p. 30, out 2015.

- BENNETT, H. **Commercial Waxes**. Natural and Synthetic. A Symposium and Compilation. Chemical Publishing Co. INC. Brookling. New York. U.S.A. 588 p. 1944.
- BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D.. Superparamagnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 4, p.120-129, 1959. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2185850>.
- BERKOWITZ, A. E. et. al.. Anomalous properties of magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 196-197. p. 591-594. 1999.
- CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. 8 ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2013. ISBN: 978-85-216-2124-9
- CARDOSO, L. H. G. **Nanopartículas Magnéticas de Ferritas Mistas de Cobalto e Zinco**. 2011. 103 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.
- CARVALHO, D. G. **Nanopartículas de  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  sintetizadas pelo método de sol-gel/combustão**. 2012. 84p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.
- CARVALHO, D. G. **Propriedades magnéticas de nanopartículas de ferritas mistas de manganês e zinco**. 2015. 84p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.
- CARVALHO, J. A. B.; FIGUEIREDO, A. B. S. **Síntese e Aplicação de Nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  na Remoção de Óleo da Água**. X Encontro de Iniciação Científica do IME, T01, 2009.
- CASTRO, S. et. al. Structural and magnetic properties of barium hexaferrite nanostructured particles prepared by the combustion method. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, n. 152, p.61-69, mar. 1995.
- CORTOPASSI, W. A., et. al. Uso de nanopartículas de ferrita de cobalto para a remoção de óleo na superfície da água com turbilhonamento. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**. v. XXVIII – p. 24-32. 1º trimestre de 2011.
- CULLITY, B. D. e GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, 2nd edition. Wiley, New Jersey, 550 p., 2009.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company. Inc. 1956. 519 p.
- FONER, S. Versatile and sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. **The Review of Scientific Instruments**, v. 30, n. 7. p.548-557, jul 1959.
- GIMENES, R. et al. Structural and magnetic characterization of  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x=0.2; 0.35; 0.65; 0.8; 1.0$ ) ferrites obtained by the citrate precursor method.

- Ceramics International**, v. 38, n. 1, p.741-746, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.066>.
- GOMIDE, G. S. **Propriedades magnéticas Intrínsecas e Coletivas de Nanopartículas de ferritas mistas Zn-Mn**. 2013. 89 p. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade de Brasília, Brasília, 2013.
- GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e ressonância magnética em sólidos**, Edusp, 367 p, 2009.
- GUIMARÃES, A. P. **Propriedades magnéticas de sistemas granulares**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 22, n. 3. set. 2000.
- GUPTA, E., YADAV, Mr. RR. PSpice simulation of vibrating sample magnetometer circuitry. **International Journal of Engineering Research & Technology**, v. 2, n. 9, p.2571-2576, set 2013.
- HALLIDAY, D. **Fundamentos de Física**. Mecânica. v 1. 8 ed. Rio de Janeiro, 2008.
- HUANG, M., et al. Magnetic iron nanoparticles prepared by solution combustion synthesis and hydrogen reduction. **Chemical Physics Letters**, v. 657, p.33-38, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2016.05.043>.
- JADHAV, S. S. et. al. Effect of Zn substitution on magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 9, p.1-6, 2010. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3499346>.
- JADHAV, S. S. et .al. Structural Properties and cation distribution of Co–Zn nanoferrites. **International Journal of Modern Physics B**, v. 23, n. 30, p.5629-5638, 10 dez. 2009. World Scientific Pub Co Pte Lt. <http://dx.doi.org/10.1142/S021797920905225x>.
- KINGERY, W. D. **Structure of crystals. Introduction to Ceramics**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1960. p. 81-139.
- KNOBEL, M. Os superpoderes dos nanomagnetos. 2000a. **Ciência Hoje**. v. 27, n. 159. p. 32-38. abr. 2000a.
- KNOBEL, M. Partículas Finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante. 2000b. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 22, n. 3. p. 387-395. set. 2000b.
- KUMAR, L. et. al.. Cation distribution by Rietveld technique and magnetocrystalline anisotropy of Zn substituted nanocrystalline cobalt ferrite. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 551, p.72-81, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.009>.
- KURMUDE, D. V. et al. Superparamagnetic Behavior of Zinc-Substituted Nickel Ferrite Nanoparticles and its Effect on Mossbauer and Magnetic Parameters.

- Journal of Superconductivity & Novel Magnetism**, v. 27, n. 8, p.1889-1897, 11 abr. 2014. Springer Science + Business Media. <http://dx.doi.org/10.1007/s10948-014-2535-y>.
- LEAL, R. **Estudo da magnetita como material adsorvedor de íons urânio**.2006. 73 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.
- LEMINE, O. M. et. al. Synthesis, structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 10, p.1989-1994, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2011.02.072>.
- MELO, G. B. M. **Remoção de manchas de óleo em meio aquoso utilizando Nanopartículas Magnéticas dispersas em matriz de parafina**. 2014. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- MOZAFFARI, M. et. al. The effect of cation distribution on magnetization of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 322, n. 21, p.3240-3244, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.05.053>.
- NALBANDIAN, L. et. al. Hydrothermally prepared nanocrystalline Mn–Zn ferrites: Synthesis and characterization. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 114, n. 1-3, p.465-473, set. 2008. Elsevier BV.<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.034>.
- NASERI, M. G. et. al. Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 323, n. 13, p.1745-1749, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.01.016>.
- PRIYADHARSINI, P. et al. Structural, spectroscopic and magnetic study of nanocrystalline Ni–Zn ferrites. **Materials Chemistry And Physics**, v. 116, n. 1, p.207-213, jul. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.03.011>
- PORTELA, F. C., et. al. Síntese e caracterização de ferritas Ni-Cu-Zn preparadas por Reação de Combustão. **Periódico Tchê Química**, v. 5. n. 10, 2008. Porto Alegre, 2008.
- RATH, C. et. al. Preparation and characterization of nanosize Mn-Zn ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 202. p. 77-84. jan. 1999.
- RIBEIRO, G. A. P. As propriedades magnéticas da material: um primeiro contato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 22, n. 3. p. 299-305. set. 2000.

- SALMERON, R. A. **Eletricidade e Magnetismo**. Nível Básico. 2007. Disponível na Internet em: < <http://efisica.if.usp.br/eletricidade/basico/>>. Acesso em 26 de jun de 2016.
- SAMPAIO, L. C. ,et. al. Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 22, n. 3. p. 406-410. set, 2000.
- SILVA, F. C. **Síntese, caracterização e estudo de propriedades magnéticas de ferritas mistas  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ )**. 2011. 96 p. Dissertação (Mestrado em Química – Ciência dos Materiais). Universidade Federal de Goiás, 2011.
- SON, S. et. al. Structure and magnetic properties of rf thermally plasma synthesized Mn and Mn–Zn ferrite nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, p.7495-7497, 2003. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1557953>.
- TURNER, W. R. et. al. Properties of paraffin waxes. Composition by Mass Spectrometer Analysis. **Industrial and Engineering Chemistry**. v. 47. n. 6. p. 1219-1226. jun. 1955.
- TSUZUKI, T. Commercial scale production of inorganic nanoparticles. **International Journal of Nanotechnology**, v. 6, n. 5/6, p.567-578, 2009. Inderscience Publishers. <http://dx.doi.org/10.1504/ijnt.2009.024647>.
- USOV, N. A.; BARANDIARÁN, J. M.. Magnetic nanoparticles with combined anisotropy. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 112, n. 5, p.1-7, 2012. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4749799>.
- VAMVAKIDIS, K. et al. Size and compositionally controlled manganese ferrite nanoparticles with enhanced magnetization. **Journal Of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 6, p.1-11, jun. 2013. Springer Science + Business Media. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-013-1743-x>.
- VERMA, A.; CHATTERJEE, R. Effect of zinc concentration on the structural, electrical and magnetic properties of mixed Mn–Zn and Ni–Zn ferrites synthesized by the citrate precursor technique. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 306, n. 2, p.313-320, nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.03.033>.
- XUAN, Y. et. al. Synthesis and magnetic properties of Mn–Zn ferrite nanoparticles. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 312, n. 2, p.464-469, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.200>.
- ZHANG, Z. J., et. al. Temperature dependence of cation distribution and oxidation state in magnetic Mn-Fe ferrite nanocrystals. **American Chemical Society**, v. 120, n. 8. p. 1800-1804. mai 1998.