

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

GABRIEL BURLANDY MOTA DE MELO

**NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE MANGANÊS DISPERSAS EM
PARAFINA**

Rio de Janeiro

2017

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

GABRIEL BURLANDY MOTA DE MELO

**NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE MANGANÊS DISPERSAS EM
PARAFINA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Ronaldo Sergio de Biasi – Ph.D.
Co-orientador: Prof. André Ben-Hur S. Figueiredo – D.C.

Rio de Janeiro
2017

c2017

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, microfilmar 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).

538.3	Melo, Gabriel Burlandy Mota de
M528n	Nanopartículas de ferrita de manganês dispersas em parafina / Gabriel Burlandy Mota de Melo; orientado por Ronaldo Sérgio de Biasi; André Ben-Hur S. Figueiredo – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2017.
	62p.: il.
	Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.
	1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Nanopartículas. 2. Ferritas mistas. I. Biasi, Ronaldo Sérgio de. II. Figueiredo, André Ben-Hur S. III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

GABRIEL BURLANDY MOTA DE MELO

**NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE MANGANÊS DISPERSAS EM
PARAFINA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

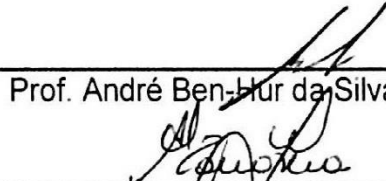
Orientador: Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D.

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

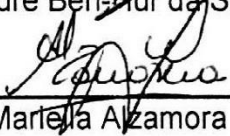
Aprovada em 27 de abril de 2017 pela seguinte Banca Examinadora:



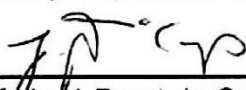
Prof. Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D. do IME – Presidente



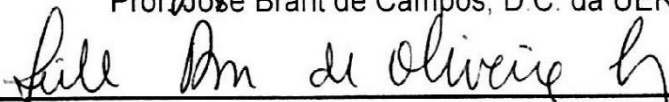
Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo, D.C. do IME



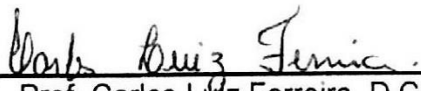
Prof. Mariella Alzamora Camarena, D.C. da UFRJ



Prof. José Brant de Campos, D.C. da UERJ



Prof. Leila Rosa de Oliveira Cruz, D.C. do IME



Prof. Carlos Luiz Ferreira, D.C. do IME

Rio de Janeiro
2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Roberto Silva de Melo e Deise Burlandy Mota de Melo e à minha irmã Bianca Burlandy Mota de Melo pela dedicação a mim, acreditando e amparando.

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

Agradeço aos meus professores orientadores Ronaldo Sergio de Biasi e André Ben-Hur da Silva Figueiredo, a quem admiro muito, pelos diálogos, conselhos, incentivo, paciência e amizade, que tornaram a confecção deste trabalho mais produtiva e prazerosa.

Agradeço à professora Mariella Alzamora Camarena, da UFRJ, pela ajuda na obtenção e interpretação dos resultados de VSM, ZFC/FC e espectrometria Mössbauer.

Agradeço ao professor José Brant de Campos, da UERJ, pela ajuda na obtenção e interpretação dos difratogramas de raios X.

Agradeço aos professores do IME Leila Rosa de Oliveira Cruz e Carlos Luiz Ferreira por me auxiliarem na discussão dos resultados. Suas sugestões ajudaram em muito a confecção deste trabalho.

Agradeço à ex-aluna do Instituto Militar de Engenharia Daniele Gomes Carvalho por ajudar na análise dos resultados da difração de raios X. Sua colaboração foi decisiva para o desenvolvimento deste trabalho; obrigado pelo apoio e incentivo.

Agradeço à grande amiga Thaís Souza Almeida pelos tempos juntos de trabalho, conversas, discussões e risadas, que ajudaram a fazer este trabalho fluir.

Não posso deixar de agradecer à Naiara Pirahi da Silva Chagas, que muito me apoiou, me ouviu e opinou, ajudando a me manter firme durante esta caminhada.

Agradeço ao CBPF por permitir o uso dos laboratórios de raios X e de magnetismo para caracterização das amostras e a toda a equipe desses laboratórios pelo apoio.

Por último, agradeço à CAPES pelo apoio financeiro e ao Instituto Militar de Engenharia pela oportunidade.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	7
LISTA DE TABELAS	9
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	10
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Escolha do tema	14
1.2 Objetivo da pesquisa	15
1.3 Originalidade da pesquisa	15
1.4 Organização do trabalho	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Síntese de nanopartículas pelo método de combustão homogênea	16
2.2 Estrutura cristalina das ferritas	17
2.3 Anisotropia magnetocristalina	20
2.4 Parafina	21
2.5 Compósitos de ferrita com matrizes não magnéticas	22
2.6 Difração de raios X	24
2.6.1 O método de Rietveld	24
2.6.2 Efeito da tensão mecânica sobre os picos de difração de raios X	25
2.7 Medidas magnéticas	26
2.7.1 Ressonância ferromagnética	26
2.7.2 Curva de histerese	29
2.7.3 Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC)	31
2.8 Espectroscopia Mössbauer	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Produção de nanopartículas de ferrita	37
3.2 Preparação de compósitos parafina-ferrita	38
3.3 Difração de raios X	38
3.4 Ressonância magnética	39
3.5 Curvas de histerese	40

3.6	Curvas ZFC e FC	40
3.7	Espectroscopia Mössbauer	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Difração de raios X	41
4.2	Ressonância ferromagnética	46
4.3	Curvas de histerese	49
4.4	Curvas ZFC e FC	51
4.5	Espectroscopia Mössbauer	53
4.6	Discussão	56
5	CONCLUSÕES	57
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG 2.1	(a) Sítios tetraédricos, (b) sítios octaédricos, (c) célula unitária contendo sítios tetraédricos e octaédricos.	18
FIG 2.2	Representação da interação de supertroca.	19
FIG 2.3	(a) Pico de difração de uma amostra sem esforço; (b) pico da mesma amostra experimentando uma tensão compressiva uniforme; (c) pico da mesma amostra submetida a uma tensão trativa uniforme.	26
FIG 2.4	Esquema de um equipamento de ressonância magnética.	27
FIG 2.5	(a) Espectro de absorção; (b) primeira derivada do espectro de absorção.	28
FIG 2.6	Representação esquemática de regiões de diferentes domínios magnéticos presentes em uma amostra.	29
FIG. 2.7	Curva de histerese de um material ferromagnético ou ferrimagnético.	30
FIG 2.8	Curvas ZFC e FC para uma amostra de CoFe_2O_4 .	32
FIG 2.9	Esquema de funcionamento de um espectrômetro Mössbauer.	33
FIG 2.10	Espectro obtido usando o efeito Mössbauer.	33
FIG 2.11	Deslocamento isomérico.	33
FIG 2.12	Desdobramento quadrupolar.	34
FIG 2.13	Sexteto típico de partículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas.	35
FIG 4.1	Difratograma da ferrita (a) como fabricada; (b) após 5 minutos de banho ultrassônico.	42
FIG 4.2	Difratograma da parafina (a) como recebida; (b) após aquecimento, banho ultrassônico e resfriamento.	43
FIG 4.3	Difratogramas da ferrita pura, da parafina pura e dos compósitos.	44
FIG 4.4	Comparação dos picos (311) das amostras. Variação com a razão P/F (a) da posição dos picos (311); (b) do parâmetro	45

FIG 4.5	de rede das amostras; (c) do tamanho de cristalito das amostras.	45
FIG 4.6	Espectro de ressonância ferromagnética da ferrita pura.	46
FIG 4.7	Espectros de ressonância ferromagnética de amostras com (a) $P/F = 5$; (b) $P/F = 10$; (c) $P/F = 15$; (d) $P/F = 20$.	47
FIG 4.8	Variação com P/F do campo de anisotropia das amostras.	48
FIG 4.9	Curvas de histerese da ferrita de manganês a 50 K e 300 K.	49
FIG 4.10	Curvas de histerese dos compósitos parafina-ferrita a 50 K e 300 K.	49
FIG 4.11	Variação com P/F da magnetização de saturação das amostras a 50 K e 300 K.	50
FIG 4.12	Curvas de ZFC e FC da ferrita pura.	51
FIG 4.13	Curvas ZFC e FC dos compósitos parafina-ferrita.	52
FIG 4.14	Variação com P/F da temperatura de bloqueio das amostras.	53
FIG 4.15	Espectro Mössbauer a 3 K da ferrita pura.	54
FIG 4.16	Espectros Mössbauer de amostras com (a) $P/F = 0$; (b) $P/F = 10$; (c) $P/F = 15$.	55

LISTA DE TABELAS

TAB 2.1	Energia de anisotropia para as direções principais do sistema cúbico.	20
TAB 3.1	Massa dos nitratos e da glicina para formação de 2 g de ferrita.	38
TAB 4.1	Posição angular do pico (311), parâmetro de rede e tamanho de cristalito das amostras.	44
TAB 4.2	Campo de anisotropia das amostras.	48
TAB 4.3	Valores de magnetização de saturação das amostras a 50 K e 300 K.	50
TAB 4.4	Temperatura de bloqueio das amostras.	52
TAB 4.5	Parâmetros obtidos a partir do ajuste do espectro Mössbauer a 3 K.	54
TAB 4.6	Áreas obtidas a partir do ajuste do espectro Mössbauer a 300 K.	

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

FC - *Field Cooling*

G/N - Razão molar glicina-nitratos

VSM – Magnetômetro de Amostra Vibrante

P/F - Razão em massa parafina-ferrita

SHS - Síntese por Combustão em Solução

ZFC - *Zero Field Cooling*

SÍMBOLOS

B_{hf} – Campo magnético hiperfino

d_{hkl} – Distância entre os planos cristalográficos

E_c – Energia de anisotropia para cristais com simetria cúbica

g - Fator de desdobramento espectroscópico

h - Constante de Planck

\hbar - $h/2\pi$

h, k, l - Índices de Miller

H, H_0 - Campo magnético aplicado

H_a - Campo de anisotropia

H_c - Campo magnético coercitivo

H_{ef} - Campo magnético efetivo

H_f - Campo magnético de anisotropia de forma

H_{res} - Campo magnético de ressonância

M - Magnetização

M^{2+} - Metal divalente

M_S - Magnetização de saturação

T_c - Temperatura de Curie

T_B - Temperatura de Bloqueio

$\delta_{(ISSO)}$ - Deslocamento isomérico

δQ - Desdobramento quadrupolar

λ - Comprimento de onda

μ_0 - Constante magnética

μ_B - Magnéton de Bohr

ν - Frequência de micro-ondas.

ω_0 - Frequência de precessão de Larmor

RESUMO

Com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento de sistemas para a remoção de óleo em meio aquoso utilizando compósitos magnéticos, este trabalho apresenta um estudo das propriedades de um compósito formado por nanopartículas de ferrita de manganês (MnFe_2O_4) produzida pelo método de combustão homogênea, com razão molar glicina-nitratos G/N = 0,5, dispersa em parafina, com razões em massa parafina-ferrita P/F = 5, 10, 15 e 20. A ferrita e os compósitos foram caracterizados por difração de raios X, ressonância ferromagnética, curvas de histerese, curvas *field cooling* (FC) e *zero field cooling* (ZFC) e espectroscopia Mössbauer.

O difratograma da ferrita revelou, pelo método de Rietveld, a presença de 90% da fase ferrita, com tamanho médio de cristalito de 7 nm e parâmetro de rede de 8,48 Å, e 10% da fase hematita, que é uma fase fracamente ferromagnética à temperatura ambiente. Os difratogramas dos compósitos mostraram que o pico de difração (311) da ferrita, no compósito, está deslocado para ângulos maiores em relação ao pico da ferrita sem parafina e que o deslocamento é máximo para P/F = 10. Este deslocamento é atribuído a uma tensão compressiva aplicada pela parafina sobre as nanopartículas de ferrita.

As medidas de ressonância ferromagnética mostraram que o campo de anisotropia possui um ponto de mínimo para P/F = 10, com um valor de -47,0 mT.

As curvas de histerese foram medidas nas temperaturas de 50 K e 300 K. Nas duas temperaturas, observou-se que a magnetização de saturação é máxima para P/F = 10, com valores de 51,0 emu/g e 31,0 emu/g, respectivamente.

As curvas FC e ZFC foram medidas no intervalo de temperatura de 50 K a 400 K. No caso da ferrita, não foi observada uma temperatura de bloqueio, o que sugere que a temperatura de bloqueio é menor do que 50 K. No caso dos compósitos, a temperatura de bloqueio variou entre 259,6 K e 280,2 K; o valor máximo de 280,2 foi atingido para P/F = 10.

Os espectros Mössbauer foram obtidos a uma temperatura de 3 K para a ferrita sem parafina e à temperatura ambiente para a ferrita sem parafina e os compósitos com P/F = 10 e P/F = 20. O espectro a 3 K da ferrita revelou a presença de 14,5% de hematita e 84,5% de ferrita de manganês, com o ferro distribuído nos sítios tetraédricos e octaédricos. Os espectros obtidos à temperatura ambiente mostraram a presença de dubletos, indicando que existem partículas na amostra que apresentam comportamento superparamagnético (partículas desbloqueadas). A intensidade do dubleto é máxima para P/F = 10, o que é coerente com o fato de a temperatura de bloqueio ser máxima para este valor de P/F.

Os resultados acima sugerem que a diluição em parafina aumenta o tamanho médio das nanopartículas de ferrita e que este tamanho é máximo para P/F = 10. Este aumento é atribuído à compressão exercida pela parafina sobre uma camada desordenada presente na superfície das nanopartículas, tornando-a mais ordenada e assim aumentando o tamanho efetivo das nanopartículas.

Em particular, as medidas mostram que a temperatura de bloqueio e a magnetização de saturação do compósito são máximas para P/F = 10, um resultado que pode ser de interesse para aplicações práticas.

ABSTRACT

With the purpose of contributing to the development of systems to remove oil from aqueous media using magnetic composites, this work presents a study of the properties of a composite made of manganese ferrite (MnFe_2O_4) nanoparticles produced using the method of homogenous combustion, with a glycine-nitrates molar ratio $G/N = 0.5$, dispersed in paraffin, with paraffin-ferrite mass ratios $P/F = 5, 10, 15$ e 20 . Pure ferrite and the composites were characterized by X-ray diffraction, ferromagnetic resonance, hysteresis curves, field cooling (FC) and zero field cooling (ZFC) and Mössbauer spectroscopy..

The diffractogram of pure ferrite showed, using the Rietveld method, the presence of 90% ferrite, with an average crystallite size of 7 nm and a lattice parameter of 8.48 Å, and 10% hematite, a weakly ferromagnetic phase at room temperature. The composite diffractograms showed that the diffraction peak (311) of the ferrite phase is shifted towards larger angles relative to the peak of pure ferrite and that the shift is maximum for $P/F = 10$. This shift is attributed to a compressive tension exerted by paraffin on the ferrite nanoparticles.

The ferromagnetic resonance results showed that the anisotropy field of the composites is minimum for $P/F = 10$, with a value of -47.0 mT.

The hysteresis curves were measured at the temperatures of 50 K e 300 K. For both temperatures, the saturation magnetization is maximum for $P/F = 10$, with values of 51.0 emu/g e 31.0 emu/g, respectively.

The FC and ZFC curves were measured in the temperature range from 50 K to 400 K. No blocking temperature was observed for pure ferrite, suggesting a blocking temperature smaller than 50 K. For the composites, the blocking temperature was between 259.6 e 280.2; the maximum value of 280.2 K was reached for $P/F = 10$.

The Mössbauer spectra were obtained at 3 K for pure ferrite and at room temperature for pure ferrite and for composites with $P/F = 10$ and $P/F = 20$. The spectrum at 3 K showed the presence of 14.5% hematite and 84.5% manganese ferrite, with the iron atoms occupying tetrahedral and octahedral sites. The room temperature spectra showed the presence of doublets, regarded as evidence that there are particles in the samples that display superparamagnetic behavior (unblocked particles). The intensity of the doublet is maximum for $P/F = 10$, consistently with the fact that the blocking temperature is maximum for this value of P/F .

The results above suggest that dilution in paraffin increases the average size of the ferrite nanoparticles and that this value is maximum for $P/F = 10$. The increase is attributed to the compression exerted by paraffin of a disordered layer on the surface of the nanoparticles, making it more ordered and thus increasing the effective size of the nanoparticles.

In particular, the measurements show that the blocking temperature and the saturation magnetization of the composite are maximum for $P/F = 10$, a result that may be of interest for practical applications.

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de materiais tem avançado continuamente para a área de nanomateriais, devido às propriedades físicas decorrentes das pequenas dimensões, que diferem das propriedades dos mesmos materiais na forma usual.

Nanopartículas magnéticas estão sendo usadas como componentes de ferrofluidos, absorvedores de micro-ondas, fármacos, memórias de computadores, refrigeradores magnéticos e materiais usados na remoção de manchas de óleo em meio aquoso (MELO, 2014, ASLIBEIKI, KAMELI, 2015).

As nanopartículas de ferrita de manganês são muito estudadas para aplicações na indústria e medicina, devido à elevada magnetização de saturação e boa estabilidade química. Essas propriedades podem ser alteradas quando as nanopartículas são diluídas em materiais não magnéticos como a parafina, usados para evitar a aglomeração das nanopartículas e facilitar a sua manipulação (STEJSKAL, J.; TRCHOVA, M.; BRODINOVA, J.; KALENDA, P.; FEDOROVA, S. V.; PROKES, J.; ZEMEK, J., 2005; LI, B. W.; SHEN, Z. X.; NAN, C. W., 2007; DOSOUDIL, R.; USAKOVA, M.; FRANEK, J.; GRUSKOVA, A.; SLAMA, J., 2008; SHIMBA, K.; TEZUKA, N.; SUGIMOTO, S., 2011; MALANA, M. A.; QURESHI, R. B.; ASHIQ, M. N., 2011; BAYRAKDAR, H., 2011, HAYASHI, K.; MAEDA, K.; MORIYA, M.; SAKAMOTO, W.; YOGO, T., 2012 BORAH, S.; BHATTACHARYYA, N. S., 2012 ASLIBEIKI, B.; KAMELI, P., 2015).

Diante deste contexto, o presente trabalho apresenta um estudo das propriedades de compósitos de parafina e nanopartículas de ferrita de manganês (MnFe_2O_4) com diferentes graus de diluição.

1.1 Escolha do tema

Devido ao uso crescente de compósitos envolvendo nanopartículas e matrizes não magnéticas, é interessante estudar as propriedades desses compósitos de forma sistemática, com o objetivo de aperfeiçoar os parâmetros de fabricação para aplicações específicas.

1.2 Objetivos da pesquisa

Este trabalho teve como objetivo produzir nanopartículas de ferrita de manganês pelo método de combustão, dispersá-las em parafina, nas razões em massa parafina-ferrita P/F = 5, 10, 15 e 20, formando compósitos, e investigar as propriedades dos compósitos por difração de raios X, ressonância ferromagnética, curvas de histerese, curvas de magnetização em função da temperatura (FC e ZFC) e espectroscopia Mössbauer.

1.3 Originalidade da pesquisa

O aspecto original desta pesquisa está em estudar as propriedades magnéticas de compósitos parafina-ferrita de manganês e relacionar essas propriedades ao grau de diluição da ferrita na parafina.

1.4 Organização do trabalho

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica das propriedades, métodos de preparação e métodos de caracterização das ferritas. Os materiais e métodos utilizados no presente trabalho são descritos no Capítulo 3. No Capítulo 4 são mostrados e discutidos os resultados experimentais. As conclusões são apresentadas no Capítulo 5 e o Capítulo 6 contém sugestões para trabalhos futuros. As referências bibliográficas aparecem no Capítulo 7.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

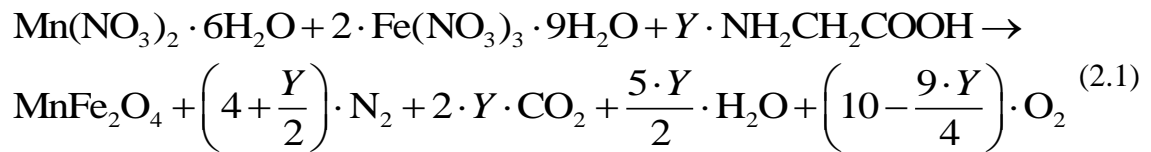
2.1. Síntese de nanopartículas pelo método de combustão homogênea

YAN, XU, CHENG, WANG, SUN e JIA (1999) propuseram uma técnica de processamento, que chamaram de SHS (*Self-propagating high-temperature synthesis*, ou seja, síntese por combustão), para fabricar nanopartículas de ferrita de cobalto. A técnica utiliza a ignição de uma mistura estequiométrica de nitrato de ferro, nitratos de metais divalentes e glicina em água deionizada, na qual os nitratos são os agentes oxidantes e a glicina é o agente redutor (combustível). A solução é levada a 100 °C para evaporação da água. Quando a água evapora por completo, ocorre uma reação exotérmica autossustentada que fazem o material resultante atingir uma temperatura maior que 1000 °C.

Existem duas formas de obter a combustão: a primeira é por propagação de onda e a segunda, por combustão homogênea. A reação de combustão por propagação de onda ocorre quando a ignição se dá em certo ponto e a onda de combustão se propaga em uma direção e sentido, consumindo toda a amostra. A reação de combustão homogênea se dá quando a amostra é aquecida e a combustão ocorre, simultaneamente, em toda a amostra. Esta última também é conhecida como explosão térmica. Nesse caso, durante a combustão, é possível detectar valores de temperatura acima de 2000 °C.

O método de combustão apresenta vantagens, como economia de tempo e energia, em relação a outros métodos como o de coprecipitação e de sol-gel/combustão, além de produzir nanopartículas de elevada pureza, devido à vaporização de contaminantes voláteis. (KIKUKAWA, N.; TAKEMORI, M.; NAGANO, Y.; SUGASAWA, M.; KOBAYASHI, S., 2004; QIU, J.; LIANG, L.; GU, M., 2005; HUANG, Y.; TANG, Y.; HUANG, J CHEN, Q., 2005).

Durante a combustão há emissão de gases (N_2 , O_2 , H_2O e CO_2), cuja quantidade é proporcional à quantidade de combustível utilizada (HAJARPOUR, S; GHEISARI, K. H.; HONARBAKHSR, R., 2013). A EQ. 2.1 mostra a reação química de formação da ferrita de manganês.



em que Y é o número relativo de mols de glicina. O valor de Y é obtido a partir da relação molar glicina-nitratos (G/N) entre o número de mols de glicina e o número total de mols de nitratos de manganês e ferro.

2.2 Estrutura cristalina das ferritas

As ferritas (MFe_2O_4), em que M é um íon divalente, são óxidos metálicos com estrutura do tipo espinélio (cúbica de faces centradas) cuja célula unitária contém 56 íons, com íons de oxigênio posicionados nos vértices e no centro das faces e íons metálicos (M^{2+} e Fe^{3+}) posicionados em sítios de simetria tetraédrica e octaédrica (CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D., 2009). Quando o íon metálico está cercado por quatro íons de oxigênio, o sítio é chamado de tetraédrico (sítio A), pois se encontra no centro de um tetraedro formado por íons de oxigênio (FIG 2.1a); quando o íon metálico está cercado por seis íons de oxigênio, o sítio é chamado de octaédrico (sítio B), pois se encontra no centro de um octaedro formado por íons de oxigênio (FIG 2.1b). A FIG 2.1c ilustra a coexistência de sítios tetraédricos e octaédricos em uma célula unitária cúbica de face centrada, sendo as esferas vermelhas os íons de oxigênio, as esferas verdes os íons metálicos em sítios tetraédricos e as esferas azuis os íons metálicos em posições octaédricas.

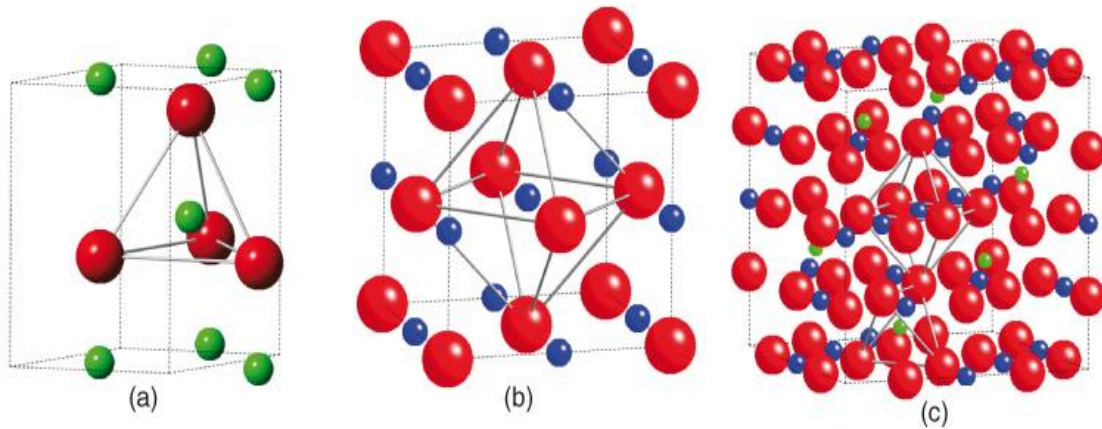


FIG 2.1. (a) Sítios tetraédricos, (b) sítios octaédricos, (c) célula unitária contendo sítios tetraédricos e octaédricos (OGALE, S. B.; VENKATESAN, T. V.; BLAMIRE, M; G, 2013).

Na célula unitária de uma estrutura do tipo espinélio existem 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos, dos quais 8 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos estão ocupados por íons metálicos (CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D., 2009).

Existem três tipos de configuração para a estrutura do tipo espinélio: espinélio normal, parcialmente invertido e invertido. No espinélio normal, os íons metálicos divalentes (M^{2+}) ocupam os sítios A e os íons metálicos trivalentes (Fe^{3+}) ocupam os sítios B, como mostra a EQ. (2.2). No espinélio invertido, metade dos íons trivalentes (Fe^{3+}) ocupa os sítios A e a outra metade ocupa os sítios B, enquanto os íons metálicos divalentes (M^{2+}) ocupam os sítios B, como mostra a EQ (2.3). No espinélio parcialmente invertido, representado pela EQ. (2.4), os íons metálicos divalentes (M^{2+}) e trivalentes (Fe^{3+}) ocupam os sítios A e B em proporções indicadas pelo parâmetro x , conhecido como grau de inversão.



A ferrita de manganês não nanométrica apresenta uma estrutura do tipo espinélio normal. Em escala nanométrica, porém, alguns pesquisadores observaram que ela apresenta uma estrutura do tipo espinélio parcialmente invertido (KAMBALE, R. C.; SHAIKH, P. A.; BHOSALE, C. H.; RAJPURE, K. Y.; KOLEKAR, Y. D., 2009; SUROWIEC, Z.; WIERTEL,

M.; WOJCIECH, G.; BUDZYNSLY, M., 2015; VERMA, K. C.; SINGH, V. P.; RAM, M.; SHAH, J.; KOTNALA, R. K., 2011).

A magnetização das ferritas é determinada pelo momento de spin total (dado, pelos cátions na ferrita), que depende tanto da orientação dos spins, quanto do tipo de interação entre eles.

Um importante tipo de interação é a interação de supertroca, na qual os spins dos cátions (íons metálicos) interagem por meio de ligações covalentes com um ânion (íons de oxigênio), que age como intermediário, como mostra a FIG 2.2. A supertroca pode resultar em uma interação do tipo ferromagnético ou do tipo antiferromagnético.

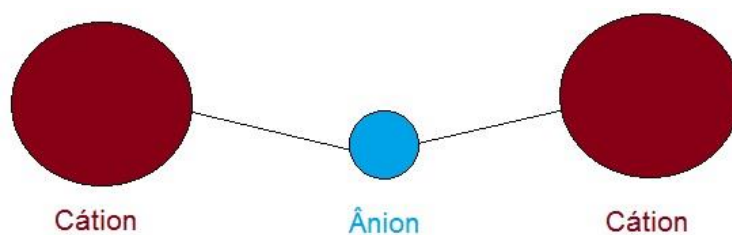


FIG 2.2 Representação da interação de supertroca.

Quando os spins dos dois cátions ficam alinhados paralelamente, a interação resultante é do tipo ferromagnético; quando os spins dos dois cátions ficam alinhados antiparalelamente, a interação resultante é do tipo antiferromagnético. Nas ferritas, tanto as interações dos spins de cátions situados em sítios de mesma simetria (interações AA e BB) como a interação entre os spins dos cátions situados em sítios de simetrias diferentes (interação AB) são do tipo antiferromagnético. Entretanto, como os íons situados em sítios de simetrias diferentes estão mais próximos entre si que os íons situados em sítios de mesma simetria, a interação AB entre os íons situados em sítios de simetrias diferentes prevalece, o que faz com que os cátions dos sítios A fiquem alinhados paralelamente, no sentido contrário ao da orientação dos cátions dos sítios B, que também ficam todos alinhados paralelamente. A magnetização resultante é, portanto, a diferença entre a magnetização total dos cátions situados nos sítios B e a magnetização total dos cátions situados nos sítios A. Como as ferritas possuem mais cátions nos sítios B do que nos sítios A, não há um cancelamento completo dos spins, o que faz com que as ferritas tenham uma magnetização total diferente de zero. Materiais que apresentam este tipo de propriedade são chamados de ferrimagnéticos.

2.3 Anisotropia magnetocristalina

A energia de anisotropia magnetocristalina E_c dos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos está relacionada às direções de alinhamento preferenciais da magnetização. No caso de cristais de simetria cúbica, temos:

$$E_c = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (2.5)$$

em que K_0, K_1 e K_2 são constantes que dependem do material e $\alpha_1 = \sin\theta\cos\phi$, $\alpha_2 = \sin\theta\sin\phi$ e $\alpha_3 = \cos\theta$ são os cossenos diretores do campo magnético aplicado, em que θ é o ângulo polar do campo magnético aplicado em relação a uma das direções de magnetização e ϕ é o ângulo azimutal em relação à mesma direção. A EQ. 2.5, demonstrada pelo físico russo Alukov em 1929, expressa a energia E_c em relação aos eixos de fácil magnetização do cristal usando os primeiros termos de uma expansão em série de cossenos. A constante K_0 pode ser ignorada, por não depender da orientação do campo magnético aplicado. A TAB. 2.1 mostra o valor da energia E_c para as direções principais do sistema cúbico.

TAB 2.1 Energia de anisotropia para as direções principais do sistema cúbico.

[u v w]	α_1	α_2	α_3	E_c
[100]	1	0	0	K_0
[110]	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$K_0 + \frac{K_1}{4}$
[111]	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$K_0 + \frac{K_1}{3} + \frac{K_2}{27}$

Referência: (CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D., 2009)

A direção para a qual E_c é mínima é a direção de fácil magnetização. Ao se aplicar um campo magnético externo nessa direção, atinge-se a magnetização de saturação para valores relativamente pequenos do campo aplicado.

Se $K_2 \ll K_1$, a direção de fácil magnetização depende do sinal de K_1 . Se K_1 for positivo, a direção de fácil magnetização será a direção $\langle 100 \rangle$. Se K_1 for negativo, a direção de fácil magnetização será a direção $\langle 111 \rangle$.

O campo de anisotropia de um material, H_a , pode ser calculado usando a EQ 2.6, em que M_s é a magnetização de saturação do material (CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D., 2009).

$$H_a = \frac{2K_1}{4\pi M_s} \quad (2.6)$$

A magnetização de saturação M_s é a magnetização máxima (máxima densidade de fluxo magnético por unidade de massa ou por unidade de volume) do material, a uma dada temperatura.

2.4 Parafina

A parafina é um alcano de cadeia aberta e saturada, apolar e quimicamente estável com densidade entre 0,78 g/cm³ e 0,90 g/cm³ e ponto de fusão entre 50 °C e 57 °C (dependendo do teor de óleo na composição, que pode ir de 1%p a 80%p), tornando-se inflamável a partir de 199 °C. É solúvel em éter (benzeno e alguns ésteres) e não reage com ácidos, bases, metais ou agentes oxidantes. A parafina pode ser representada pela fórmula molecular C_nH_{2n+2} , em que $n > 20$ (TURNER, R.; BROWN, D. S.; HARRISON, D. V., 1955; FREUND, M., 1982).

2.5 Compósitos de ferrita com matrizes não magnéticas

Os compósitos são constituídos por dois ou mais materiais insolúveis entre si, cujas propriedades são combinadas a fim de se obter propriedades que um dos componentes seria incapaz de apresentar.

A utilização de compósitos de nanopartículas magnéticas com matrizes não magnéticas como a parafina tem por objetivo evitar a aglomeração das nanopartículas, facilitando assim o seu uso em diversas aplicações.

ASLIBEIKI e KAMELI (2015) dispersaram ferrita de manganês em parafina, formando compósitos com razão em massa parafina-ferrita P/F = 0, 1, 10, 15 e 20, em que P/F = 0 representa a ferrita pura. A ferrita foi preparada pelo método de decomposição térmica e caracterizada por DRX, MEV, MET, EDX, FTIR, curvas de histerese e curvas de suscetibilidade magnética. Os compósitos foram caracterizados por MEV, FTIR, curvas de histerese e curvas de suscetibilidade magnética. A partir das medidas de DRX, usando o método de Rietveld, os autores encontraram 100% da fase ferrita, um tamanho de cristalito de 7,5 nm, um parâmetro de rede de 8,4 Å e uma distribuição catiônica de $[\text{Mn}_{0,8}^{+2}\text{Fe}_{0,2}^{+3}]_A(\text{Mn}_{0,2}^{+2}\text{Fe}_{1,8}^{+3})_B$. As medidas de FTIR mostraram um pico correspondente à ligação de um metal de transição com oxigênio em posição tetraédrica (560 cm^{-1}) e um pico correspondente à ligação de um metal de transição com oxigênio em posição octaédrica (452 cm^{-1}). As medidas de MEV foram inconclusivas. As medidas de MET mostraram um tamanho de partícula de aproximadamente 6 nm, compatíveis com os resultados de DRX, caso as partículas contenham apenas um cristalito. As medidas de EDX mostraram que a razão entre as concentrações de ferro e manganês nas amostras era 2,002, muito próxima da concentração estequiométrica ($\text{Fe}/\text{Mn} = 2$). Apesar de este trabalho parecer com o trabalho desta tese, os resultados não podem ser comparados, pois as nanopartículas são feitas por métodos de síntese distintos e os autores também não descrevem o tipo de parafina utilizada.

BAYRAKDAR (2011) sintetizou ferritas mistas de cobalto e manganês ($\text{Co}_x\text{Mn}_{x-1}\text{Fe}_2\text{O}_4$) pelo método hidrotérmico, utilizando brometo de cetrimônio assistido por NaOH. Em seguida, dispersou a ferrita em parafina na razão em massa ferrita-parafina de 5:1. Caracterizou as ferritas por difração de raios X, encontrando 100% da fase ferrita e tamanhos de cristalito de: 62 nm para $x = 0$; 60 nm para $x = 0,5$; e 60 nm e 58 nm para $x = 1,0$. Através das curvas de histerese, encontrou magnetizações de saturação de: 30 emu/g para $x = 0$; 1 emu/g para $x = 0,5$; e 84 emu/g para $x = 1$. As curvas para $x = 0$ e $x = 0,5$ não apresentaram histerese e a curva para $x = 1,0$ apresentou uma pequena histerese, indicando que as partículas nos dois primeiros casos apresentam comportamento superparamagnético à temperatura ambiente. Os compósitos foram caracterizados usando medidas de permissividade e permeabilidade eletromagnética e absorção de micro-ondas na faixa de 8 a 20 GHz. Os resultados de permissibilidade e permeabilidade mostram que o compósito da ferrita com $x = 1,0$ é o que apresenta maior permissibilidade e

permeabilidade, enquanto o compósito da ferrita com $x = 0,5$ é o que apresenta menor permissividade e permeabilidade. As medidas de absorção de micro-ondas mostraram que o compósito da ferrita com $x = 0,5$ é o que mais absorve micro-ondas, enquanto o compósito da ferrita com $x = 1$ é o que menos absorve micro-ondas. O autor conclui que os três compósitos são adequados para uso como absorvedores de micro-ondas.

PODDAR, MORALES, FREY, MORRISON, CARPENTER e SRIKANTH (2008) prepararam compósitos de ferrita mista de manganês e zinco ($Mn_{0,68}Zn_{0,25}Fe_{2,07}O_3$), diluída em diversas concentrações em parafina, e mediram suas propriedades magnéticas em três eixos mutuamente perpendiculares, a fim de investigar possíveis efeitos de textura magnética. A ferrita foi produzida pelo método das micelas reversas. Três amostras foram preparadas usando parafina na forma líquida para maior dispersão das partículas de ferrita, que os autores denominaram MZFO(50) (ferrita de manganês diluída em 50 μ L de parafina), MZFO(100) (ferrita de manganês diluída em 100 μ L de parafina) e MZFO(500) (ferrita de manganês diluída em 500 μ L de parafina). Uma quarta amostra foi preparada visando a máxima aglomeração das partículas de ferrita. Para isso, a parafina foi deixada secando ao ar. As partículas de ferrita foram adicionadas apenas quando a parafina adquiriu um aspecto de gel. Esta amostra foi denominada MZFO (concentrada). As amostras foram caracterizadas por curvas ZFC e FC, curvas de histerese e curvas TS (susceptibilidade relativa em função do campo magnético aplicado). De acordo com as curvas ZFC, a amostra MZFO (concentrada) apresentou a maior temperatura de bloqueio, 32 K, seguida pelas amostras MZFO (500), MZFO (100) e MZFO(50), que apresentou a menor temperatura de bloqueio, 28 K. Os autores observaram o mesmo comportamento para as curvas de histerese e TS.

BORAH e BHATTACHARYYA (2012) sintetizaram ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$) pelo método de coprecipitação. Os difratogramas de raios X de amostras tratadas termicamente a 400 °C, 600 °C e 800 °C por 3 horas revelaram tamanhos médios de cristalito de 6,63 nm, 11,59 nm e 17,55 nm, respectivamente. As nanopartículas tratadas a 400 °C foram dispersas em polietileno de baixa densidade (LDPE) nas frações em volume de 2% de ferrita e 4% de ferrita. De acordo com observações de MET, as nanopartículas possuem simetria esférica, e de acordo com observações de MEV, os aglomerados de nanopartículas também possuem simetria esférica. As curvas de histerese mostraram que a dispersão em parafina aumenta a magnetização de saturação, a magnetização remanente e o campo coercitivo da ferrita. Medidas de permissibilidade e permeabilidade mostraram que o compósito com 4% de ferrita é adequado para uso como absorvedor de micro-ondas na banda X.

2.6 Difração de raios X

2.6.1 O Método de Rietveld

O método de Rietveld (RIETVELD, H .M., 1969) é um método que analisa padrões de difração de raios X, ajustando modelos teóricos ao padrão obtido no difratograma, extraindo informações quantitativas e qualitativas, determinando o tamanho médio dos cristalitos e a quantidade de fases presentes, dentre outros parâmetros, com boa precisão. Inicialmente o método foi usado no cálculo de parâmetros em difração de nêutrons, utilizando um programa computacional escrito em Algol 60 para computadores de 26 bits. Hoje em dia o modelo também é usado para análise de difração de Raios X, utilizando softwares como FULLPROF e HIGHSCORE, sendo que este último foi usado para analisar os difratogramas obtidos neste trabalho.

No padrão de raios X determinado pelo método de Rietveld, a intensidade calculada (y_{ci}) de uma fase, é determinada pelo somatório do modelo estrutural e de outras contribuições:

$$y_{ci} = S \cdot \sum_k L_k \cdot |F_k|^2 \cdot \varphi \cdot (2\theta_i - 2\theta_k) \cdot P_k \cdot A + y_{bi} \quad (2.8)$$

onde:

y_{ci} - é a intensidade do pico calculada na i-ésima interação;

S - é o fator de escala;

k - são os índices de Miller para uma reflexão de Bragg;

L_k - representa a função polarização e função de Lorentz;

F_k - é o fator de estrutura para a k-ésima reflexão de Bragg;

φ - é a função do perfil de reflexão;

P_k - é a função de orientação preferencial;

A - é o fator de absorção;

Y_{bi} - é a intensidade da radiação de fundo na i-ésima interação;

$2\theta_i$ - é a posição do pico na i-ésima interação;

$2\theta_k$ - é a posição do pico na k-ésima reflexão de Bragg.

2.6.2 Efeito da tensão mecânica sobre os picos de difração de raios X

Uma vez que as nanopartículas de ferrita são pó, e serão dispersas em parafina líquida, ou seja, a superfície da nanopartícula ferrita será recoberta com parafina, é de se imaginar que a parafina, quando se solidificar, poderá inserir certo tipo de tensão na nanopartícula de ferrita. Havendo deslocamento do pico e mudança do valor do parâmetro de rede, dizemos que o material está submetido a uma macrotensão uniforme. Havendo apenas um alargamento do pico, e mantendo-se a posição do mesmo, dizemos que o material está sofrendo uma microtensão não uniforme. Porém, em pós-pulverizados de partículas muito finas (inferior a $1\mu\text{m}$), a detecção de microtensão é praticamente impossível, pois neste caso, o alargamento de pico também corresponde à dimensão do tamanho de partícula (CULLITY; STOCK, 2001).

CULLITY e STOCK (2001) afirmam que quando o pico de difração de raios X de um material se desloca para a esquerda, revelando um aumento do valor do parâmetro de rede, o material está submetido a uma macrotensão trativa uniforme; quando o pico se desloca para a direita, revelando uma diminuição do parâmetro de rede, o material está submetido a uma macrotensão compressiva uniforme, como mostra a FIG 2.3.

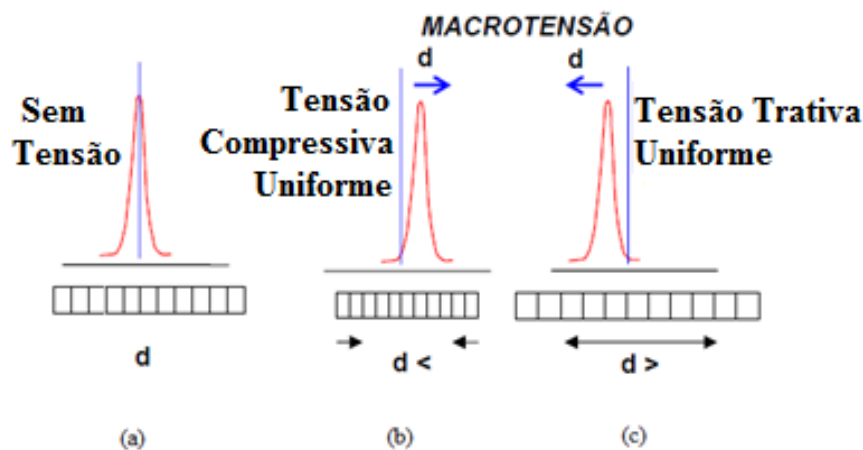


FIG 2.3 (a) Pico de difração de uma amostra sem tensão; (b) pico da mesma amostra submetida a uma tensão compressiva uniforme; (c) pico da mesma amostra submetida a uma tensão trativa uniforme.

(Fonte: www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf)

2.7 Medidas magnéticas

2.7.1 Ressonância magnética

A ressonância magnética estuda o comportamento dos spins dos elétrons existentes na matéria por meio da aplicação de um campo magnético (H_0) para desdobrar os níveis de energia de spins eletrônicos e a aplicação de uma onda eletromagnética (H) para promover transições entre esses níveis, usando um equipamento como o representado na FIG 2.4.

Como os spins podem assumir apenas certos níveis de energia, a absorção de energia se dá apenas quando a energia da onda eletromagnética (que depende da frequência da onda) é igual à diferença entre dois desses níveis.

No caso dos spins eletrônicos, é difícil fazer variar a frequência de excitação, pois esta é muito alta, na faixa de micro-ondas. Por essa razão, a frequência é mantida constante, em geral por volta de 9,5 GHz, e se faz variar o campo magnético aplicado, fazendo variar a diferença entre as energias permitidas dos elétrons. Quando essa diferença corresponde à energia das micro-ondas, há absorção, gerando assim o sinal detectado pelo equipamento.

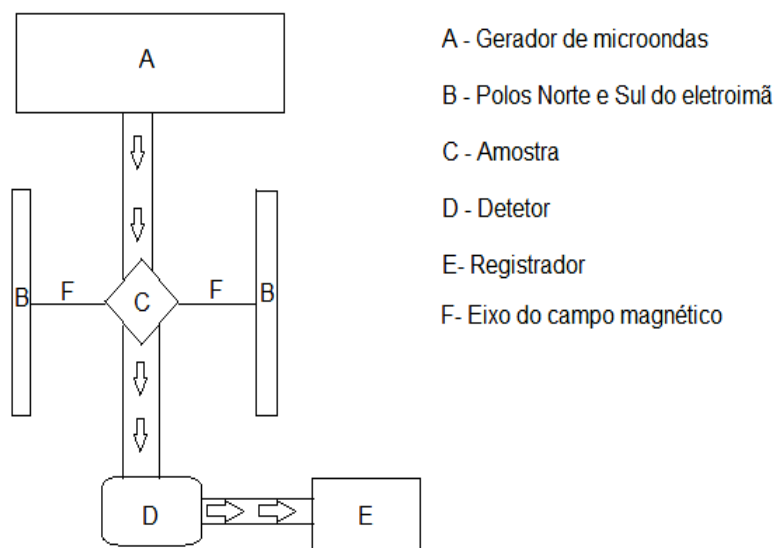


FIG 2.4 Esquema de um equipamento de ressonância magnética.

No caso da ressonância ferromagnética, em lugar de um spin isolado, pode-se considerar o campo magnético total no interior da amostra, já que todos os spins desemparelhados estão fortemente acoplados. Para que a amostra absorva energia ao ser submetida a um campo magnético, deve satisfazer a condição de ressonância

$$H_{ef} = \frac{\hbar\omega}{g\mu_B} \quad (2.9)$$

em que H_{ef} é o campo magnético efetivo no interior da amostra e ω é a frequência de micro-ondas.

O campo magnético efetivo H_{ef} é a soma de três campos magnéticos: o campo aplicado H_0 , o campo de anisotropia magnetocristalina H_a e o campo de anisotropia de forma H_f . Assim, pode-se escrever a equação 2.7 como

$$\frac{\hbar\omega}{g\mu_B} = H_0 + \beta H_a + H_f \quad (2.10)$$

em que β é uma constante que depende do ângulo entre o campo magnético aplicado e os eixos cristalográficos.

O valor do campo magnético aplicado, ao qual é superposto um pequeno campo de modulação, é variado (variando-se a corrente elétrica do eletroímã) para que seja satisfeita a condição de ressonância, e a frequência de micro-ondas é mantida constante. Com esta técnica é possível produzir um espectro proporcional à primeira derivada da curva de absorção em função do campo magnético aplicado, como mostra a FIG. 2.5 (b).

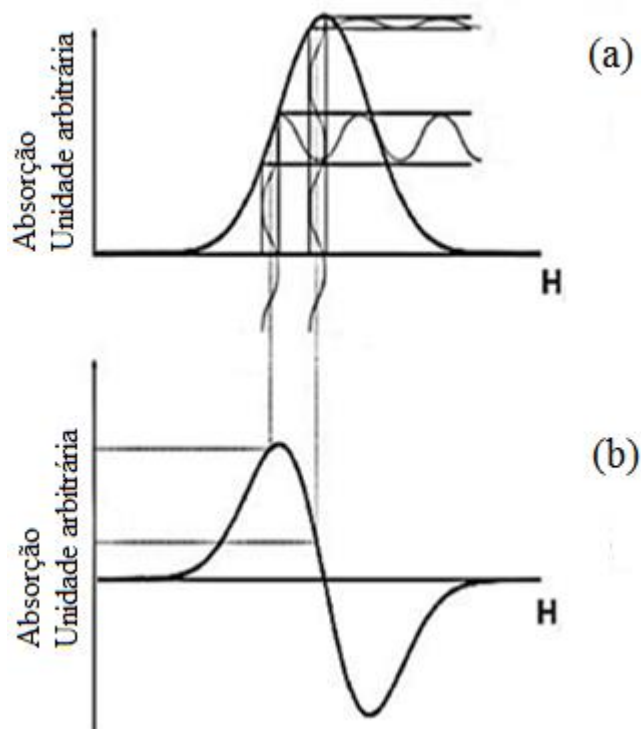


FIG. 2.5 (a) Espectro de absorção; (b) primeira derivada do espectro de absorção.

2.7.2 Curva de histerese

Um material ferromagnético ou ferrimagnético à temperatura ambiente tende a formar domínios magnéticos, que são regiões nas quais existem spins alinhados em mesma direção e sentido. Essas direções são diferentes em diferentes domínios (FIG 2.6).

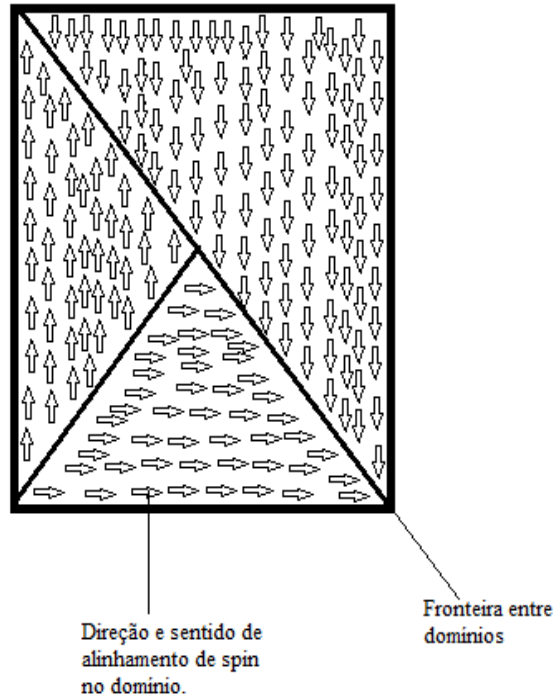


FIG 2.6 Representação esquemática de regiões de diferentes domínios magnéticos presentes em uma amostra.

Sendo assim, o campo magnético resultante do material (M) é a soma vetorial de todos os campos gerados pelos domínios presentes.

As fronteiras dos domínios magnéticos tendem a se deslocar (fazendo o domínio crescer ou diminuir), quando se expõe o material a um campo magnético externo (H), o que gera no material uma densidade de fluxo magnético (B) que tende a crescer de forma não linear (FIG 2.7).

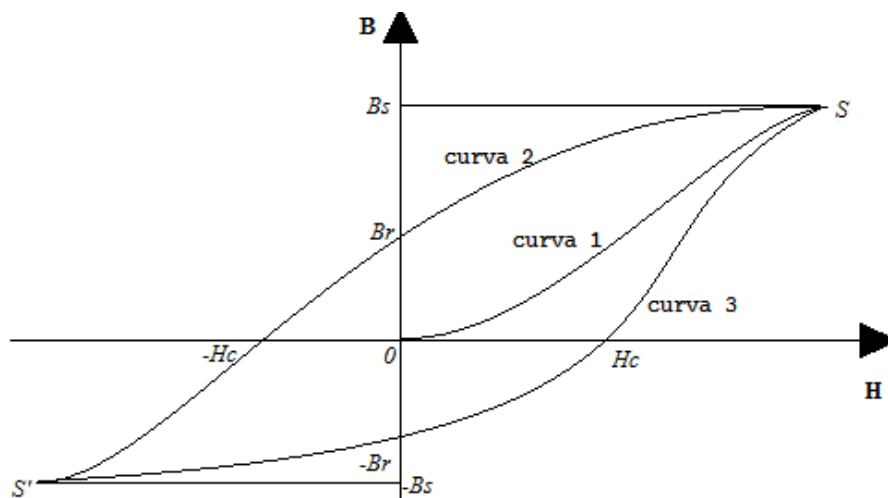


FIG 2.7 Curva de histerese de um material ferromagnético ou ferrimagnético.

Inicialmente, com o material desmagnetizado (H e B iguais a zero), ao se aplicar o campo H , os spins tendem a se alinhar com o campo magnético externo aplicado, aumentando assim o número de spins existentes alinhados na direção do campo, o que aumenta de forma não linear a densidade de fluxo magnético B do material, como mostrado na curva 1. Quanto maior é o campo H aplicado, maior é o número de spins alinhado na mesma direção. Quando todos os spins estão alinhados na mesma direção e sentido, dizemos que o material alcançou a saturação (S), atingindo a densidade de fluxo de saturação (B_s). Neste instante, a amostra se torna um monodomínio magnético. Ao se reduzir o campo magnético externo H (curva 2), nota-se que a curva não retorna pelo traçado original, o que produz um efeito de histerese. Quando H chega a zero, o material apresenta uma densidade de fluxo magnético remanescente (B_r) diferente de zero, o que faz o material apresentar uma magnetização permanente na ausência de um campo magnético externo. Para reduzir a densidade de fluxo magnético a zero é necessário aplicar um campo magnético externo no sentido contrário ao inicial. O campo magnético externo necessário para desmagnetizar totalmente o material é chamado campo coercitivo (H_c). Se continuarmos aumentando o valor do campo magnético, atingiremos outra vez a saturação magnética, só que agora no ponto S' , que é o ponto simétrico de S . Os pontos, $-B_r$ e H_c são pontos simétricos de B_r e $-H_c$, respectivamente, e correspondem à densidade de fluxo remanente e ao campo coercitivo após atingir a saturação (S'). Se o campo magnético externo for novamente aumentado (curva 3), fecha-se o laço de histerese.

A curva de histerese pode ser levantada usando um instrumento conhecido como magnetômetro de amostra vibrante, mais conhecido como VSM por causa do nome em inglês, *vibrating sample magnetometer*. O VSM aplica um campo magnético externo (geralmente medido em oersted) e obtém como resposta (eixo das ordenadas da curva de histerese) a magnetização do material em emu¹.

A densidade de fluxo magnético (B), e o campo magnético externo (H) estão relacionados à magnetização (M) por meio da equação:

$$B = \mu_0 \cdot (H + M) \quad (2.11)$$

em que $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m é a constante magnética.

¹ 1 emu = 10^5 erg/Oe ou 10^{-8} A·m²

2.7.3 Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC)

As curvas de ZFC e FC obtidas em um equipamento que traça curvas de magnetização de saturação em função da temperatura a que a amostra está submetida.

Para obter a curva ZFC, a amostra é resfriada até a temperatura mais baixa e submetida a um campo magnético externo de 100 Oe. Em seguida, a amostra é aquecida e a magnetização é medida em função da temperatura. O ponto de máximo da curva ZFC (FIG 2.8) é chamado de temperatura de bloqueio (T_B) e está associado ao comportamento superparamagnético da amostra.

Para obter a curva de FC, o campo magnético é mantido no seu valor máximo enquanto a amostra é resfriada até a temperatura mais baixa e em seguida é aquecida novamente, até 400 K, e novamente coletam-se os dados de magnetização por temperatura. A magnetização aumenta com a diminuição da temperatura porque a quantidade de ondas de spin diminui (LI, X. H.; XU, C. L.; HAN, X. H.; QUIAO, L.; WANG, T.; LI, F. S., 2010).

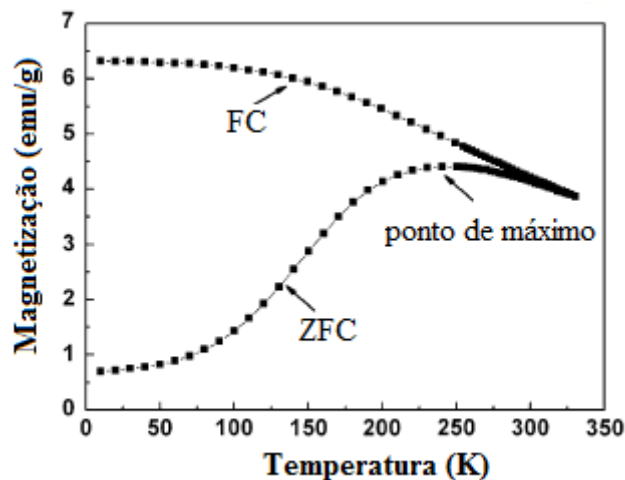


FIG 2.8 Curvas ZFC e FC para uma amostra de CoFe_2O_4 (Li et al., 2010).

Na FIG 2.8, podemos observar que, para altas temperaturas, as curvas se aproximam e juntas atingem a temperatura de Curie (T_c), temperatura a partir da qual a amostra passa a exibir comportamento paramagnético.

2.8 Espectroscopia Mössbauer

Rudolf L. Mössbauer foi laureado com o prêmio Nobel de física em 1961 pela descoberta da emissão e absorção nuclear ressonante sem recuo em irídio sólido, um fenômeno hoje conhecido como efeito Mössbauer. No efeito Mössbauer, a condição de ressonância é criada por meio do efeito Doppler, acelerando a fonte radioativa dentro de uma faixa de velocidades usando um motor. O movimento da fonte em relação ao absorvedor aumenta e diminui periodicamente a energia cinética dos raios γ emitidos, gerando condições de ressonância para determinados valores da velocidade da fonte. Para o caso da espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , utiliza-se uma fonte radioativa de ^{57}Co dentro de uma matriz de Rh que emite, dentre outras, raios γ de 14,4 keV que são absorvidos pelo núcleo do isótopo de ^{57}Fe . Na FIG 2.9, que ilustra o funcionamento de um equipamento de espectroscopia Mössbauer, F é a fonte de raios γ , A é o absorvedor e V_x é a velocidade de deslocamento da fonte (SEIDEL, C. W., 1970, PIRES, M. J. M., 2014).

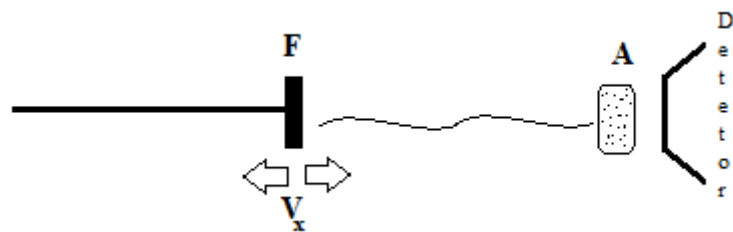


FIG 2.9 Esquema de funcionamento de um espectrômetro Mössbauer.

O resultado é um gráfico da transmissão de energia em função da velocidade da fonte, como mostra a FIG 2.10.

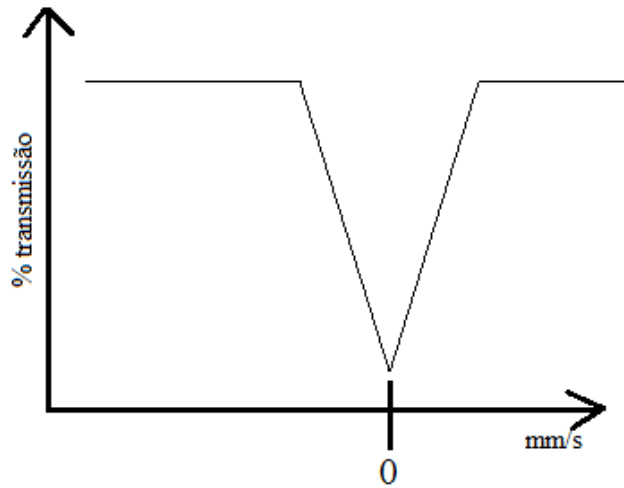


FIG 2.10 Espectro obtido usando o efeito Mössbauer.

O espectro mostrado na FIG 2.10 é um exemplo particular no qual o emissor e o absorvedor de fótons de raios γ estão em ressonância naturalmente. Isso ocorre quando o elemento de emissão de raios γ e o elemento absorvedor são iguais, e é extremamente raro de acontecer. Quando se torna necessário o uso do efeito Doppler para obter o efeito de ressonância, ou seja, quando a absorção é detectada para valores de velocidade da fonte diferentes de zero, deslocando o ponto em que a transmissão é mínima, como mostra a FIG 2.11, dizemos que houve um *deslocamento isomérico* $\delta_{(ISO)}$. Este deslocamento é resultado da diferença de densidades eletrônicas entre o núcleo da fonte emissora e do núcleo do material absorvedor, gerando um espectro com um certo deslocamento, que é proporcional à diferença de densidades eletrônicas entre os dois diferentes núcleos envolvidos.

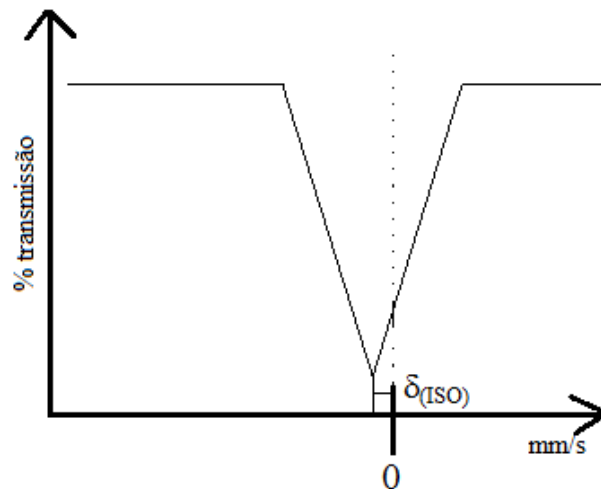


FIG 2.11 Deslocamento isomérico.

Quando o núcleo de ferro se encontra em um estado excitado, com spin maior que 1/2, o campo magnético hiperfino (B_{hf}) é diferente de zero, como acontece em substâncias paramagnéticas, o núcleo de ferro apresenta um momento quadrupolar elétrico (Q), ou seja, a distribuição de cargas nucleares não é esférica, gerando um gradiente de campo elétrico (produzido pelos elétrons do próprio átomo e de sua vizinhança) que ocasiona um desdobramento do estado excitado. Este efeito origina um dubleto (FIG 2.12). No caso de nanomateriais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, a presença de um dubleto indica que o material se encontra no estado superparamagnético, ou seja, devido ao pequeno tamanho das partículas do material, os campos hiperfinos executam um movimento flip-flop² e o campo hiperfino médio é zero.

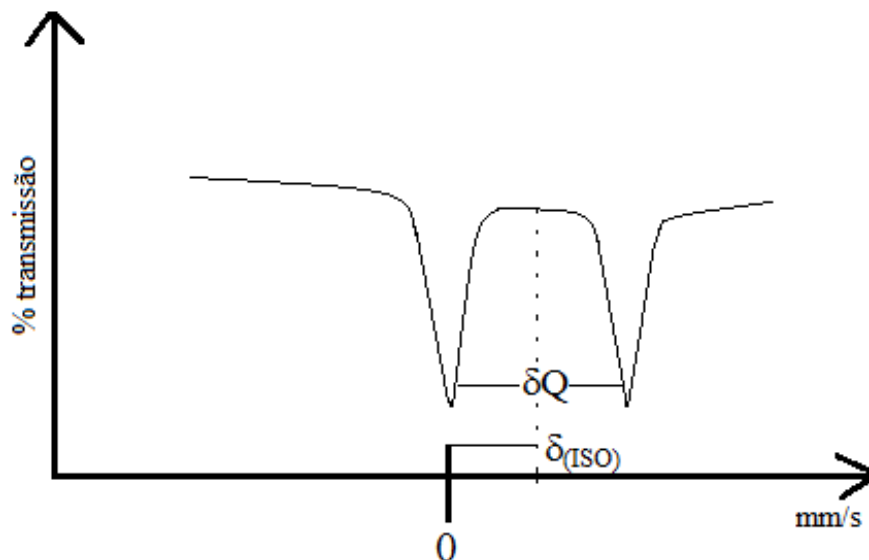


FIG 2.12 Desdobramento quadrupolar.

Quando o núcleo de ^{57}Fe está sujeito a um campo magnético H , acontece um desdobramento dos níveis de energia que resulta em um sexteto no espectro Mössbauer (FIG 2.13). Esse sexteto é característico de amostras ferromagnéticas ou ferrimagnéticas.

² Movimento flip-flop: movimento de alternância entre os polos magnéticos norte e sul em um curto espaço de tempo.

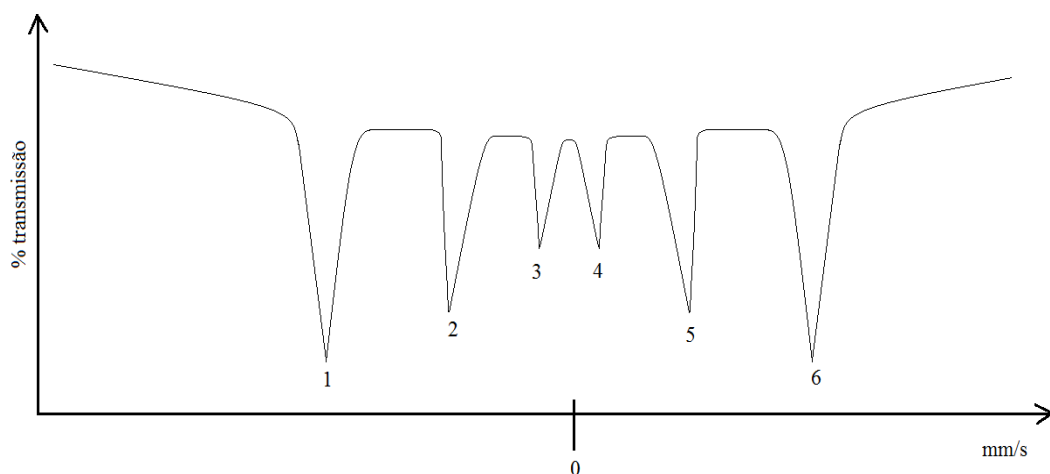


FIG 2.13 Sexteto típico de partículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas.

Nota-se na FIG 2.13 que os picos não apresentam intensidades iguais, mas obedecem a uma proporção de intensidades da forma 3:2:1:1:2:3. Se os átomos de ferro estiverem em sítios de simetria cúbica, o sexteto será simétrico, ou seja, a distância entre os picos 1 e 2 será igual à distância entre os picos 5 e 6 e a distância entre os picos 2 e 3 será igual a distância entre os picos 4 e 5. Caso o ferro não esteja em sítios de simetria cúbica, o sexteto não será simétrico. O campo hiperfino (B_{hf}) é resultado da interação do momento dipolar magnético nuclear com o momento dipolar magnético atômico e permite identificar a posição ocupada pelos íons de ferro na rede cristalina (SEIDEL, C. W, 1970; PIRES, M. J. M., 2014).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Produção de nanopartículas de ferrita

As nanopartículas de ferrita foram preparadas pelo método de síntese por reação de combustão homogênea, que consiste em misturar estequiometricamente agentes oxidantes precursores (nitratos) com um agente redutor combustível, que no caso, foi a glicina ($C_2H_5NO_2$), e aquecer a solução até que toda a água evapore e ocorra a ignição (YAN, C. H.; XU, Z.G.; CHENG, F. X.; WANG, Z. M.; SUN, L. D.; JIA, J. T., 1999; KIKUKAWA, N.; TAKEMORI, M.; NAGANO, Y.; SUGASAWA, M.; KOBAYASHI, S., 2004; QIU, J.; LIANG, L.; GU, M., 2005).

Os reagentes usados para a produção das ferritas foram: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ com 98% de pureza, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ com 98% de pureza e $C_2H_5NO_2$ com 98,5% de pureza, todos da marca Sigma-Aldrich. No caso da glicina, foi usada uma razão molar glicina-nitratos $G/N = 0,5$. (As massas necessárias para obter 2 g de ferrita são mostradas na TAB 3.1.) O processo de produção consistiu nos seguintes passos:

- 1) Os reagentes foram pesados e dissolvidos separadamente em 10 mL de água destilada, formando soluções precursoras que foram agitadas magneticamente a 300 rpm, por cinco minutos.
- 2) As soluções precursoras foram misturadas em um único béquer e a solução resultante foi agitada magneticamente a 300 rpm por cinco minutos.
- 3) A solução foi aquecida a 100 °C até que toda a água evaporasse e ocorresse a combustão; o resultado foi uma amostra em pó formada por nanopartículas de ferrita.

TAB 3.1 Massas dos nitratos e da glicina para a formação de 2 g de ferrita.

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
(g)	(g)	(g)
6,700	2,160	0,310

3.2 Preparação de compósitos parafina-ferrita

Foram preparados quatro compósitos com razões em massa parafina-ferrita (P/F) de 5, 10, 15 e 20. A parafina foi fundida em um béquer mantido em uma estufa a 60 °C. Em seguida, a ferrita foi adicionada e o conjunto foi submetido por 5 minutos a um banho ultrassônico à mesma temperatura. Finalmente, o béquer com o compósito foi retirado do banho ultrassônico e resfriado à temperatura ambiente.

3.3 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro X Pert Pro Panalitical do laboratório de difração de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), que utiliza uma fonte de cobre ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). Os dados de varredura foram: tensão da fonte 40 kV, corrente da fonte 40 mA, ângulo inicial 15°, ângulo final 110°, incremento angular 0,05°, velocidade de varredura 160 s/ângulo.

O difratograma da ferrita foi ajustado pelo método de Rietveld utilizando o software HIGHSCORE Plus 3.0. As fichas de ajuste foram extraídas do banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Por não haver ficha cristalográfica da parafina que permitisse a utilização do método de Rietveld, a caracterização do difratograma da parafina foi realizada pela comparação dos picos cristalográficos com a ficha do banco de dados JCPDS.

Os compósitos foram caracterizados por comparação com os difratogramas da ferrita e da parafina.

3.4 Ressonância ferromagnética

As medidas de ressonância ferromagnética foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrômetro de ressonância magnética modelo E-12, do Laboratório de Ressonância Magnética do IME, que trabalha na Banda X (9,5 GHz).

O campo de anisotropia (H_a) foi determinado ajustando os espectros experimentais a espectros teóricos obtidos por meio de um algoritmo computacional na linguagem FORTRAN 77. Este algoritmo, criado por TAYLOR e BRAY (1970) para ressonância paramagnética, foi adaptado para a ressonância ferromagnética por GRISCOM (1974) e calcula o somatório dos espectros de ressonância para todas as possíveis orientações de uma partícula, utilizando três parâmetros: o fator de desdobramento espectroscópico (fator g), o campo de anisotropia (H_a) e a largura de linha intrínseca. O algoritmo utiliza a seguinte equação para gerar o espectro simulado:

$$H(\theta, \phi) = \frac{h\nu}{g\mu_B} - H_a \left[1 - 5(\cos^2 \theta \sin^2 \theta + \sin^4 \theta \sin^2 \phi \cos^2 \phi) \right] \quad (3.1)$$

em que h é a constante de Planck, ν é a frequência de micro-ondas, μ_B é o magnéton de Bohr e H_a é o campo de anisotropia, cujo módulo é dado pela relação

$$H_a = \frac{2K}{4\pi M_s} \quad (3.2)$$

em que K é a constante de anisotropia magnetocristalina e M_s é a magnetização de saturação.

3.5 Curvas de histerese

As curvas de histerese foram obtidas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), em um equipamento Versalab-Cryogen-free 3T da Quantum Design, no modo magnetômetro de amostra vibrante, nas temperaturas de 50 K e 300 K, com o campo magnético variando de -30 kOe a 30 kOe. As medidas foram feitas com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo vibratório.

3.6 Curvas ZFC e FC

As curvas de ZFC e FC foram obtidas na faixa de temperaturas de 50 K a 400 K, com um campo magnético aplicado de 100 Oe, no mesmo equipamento em que foram obtidas as curvas de histerese.

3.7 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos no CBPF, em um espectrômetro Mössbauer que utiliza uma fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (de 50 mCi para ambos os espectros)³ e um sistema de controle e aquisição de dados Wissel.

³ mCi é a abreviação de milicurie. 1 curie = $3,7 \times 10^{10}$ becquerels.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

*

-4.1 Difração de raios X

A FIG 4.1 mostra os difratogramas de uma amostra de ferrita de manganês (MnFe_2O_4) (a) como fabricada e (b) após dispersão em banho ultrassônico a 40 kHz por 5 minutos, analisadas pelo método de Rietveld utilizando o software HighScore 3.0 Plus. Os dois difratogramas são praticamente iguais. A curva vermelha representa o difratograma experimental e a curva azul representa o difratograma calculado pelo método de Rietveld. A análise revelou a presença de 90% da fase ferrita (MnFe_2O_4), com tamanho médio de cristalito de 7 nm, parâmetro de rede de 8,48 Å e “goodness of fit” (GOF) de 1,3689, e 10% de hematita (Fe_2O_3), que é um composto fracamente magnético à temperatura ambiente.

Os picos de difração (111), (220), (311), (400), (422), (511), (044), (533), (642), (731), (800) e (751), observados para os ângulos de 18,34°, 30,11°, 35,12°, 42,90°, 53,16°, 56,65°, 62,17°, 73,48°, 85,67°, 88,81°, 93,55° e 104,09° são característicos da ferrita de manganês e os picos de difração (210), (104), (420), (611), (521) observados para os ângulos de 24,35°, 33,34°, 49,68°, 54,30°, 66,00° são característicos da hematita. As fichas utilizadas para análise foram ICSD-250539 para a ferrita e ICSD-415251 para a hematita.

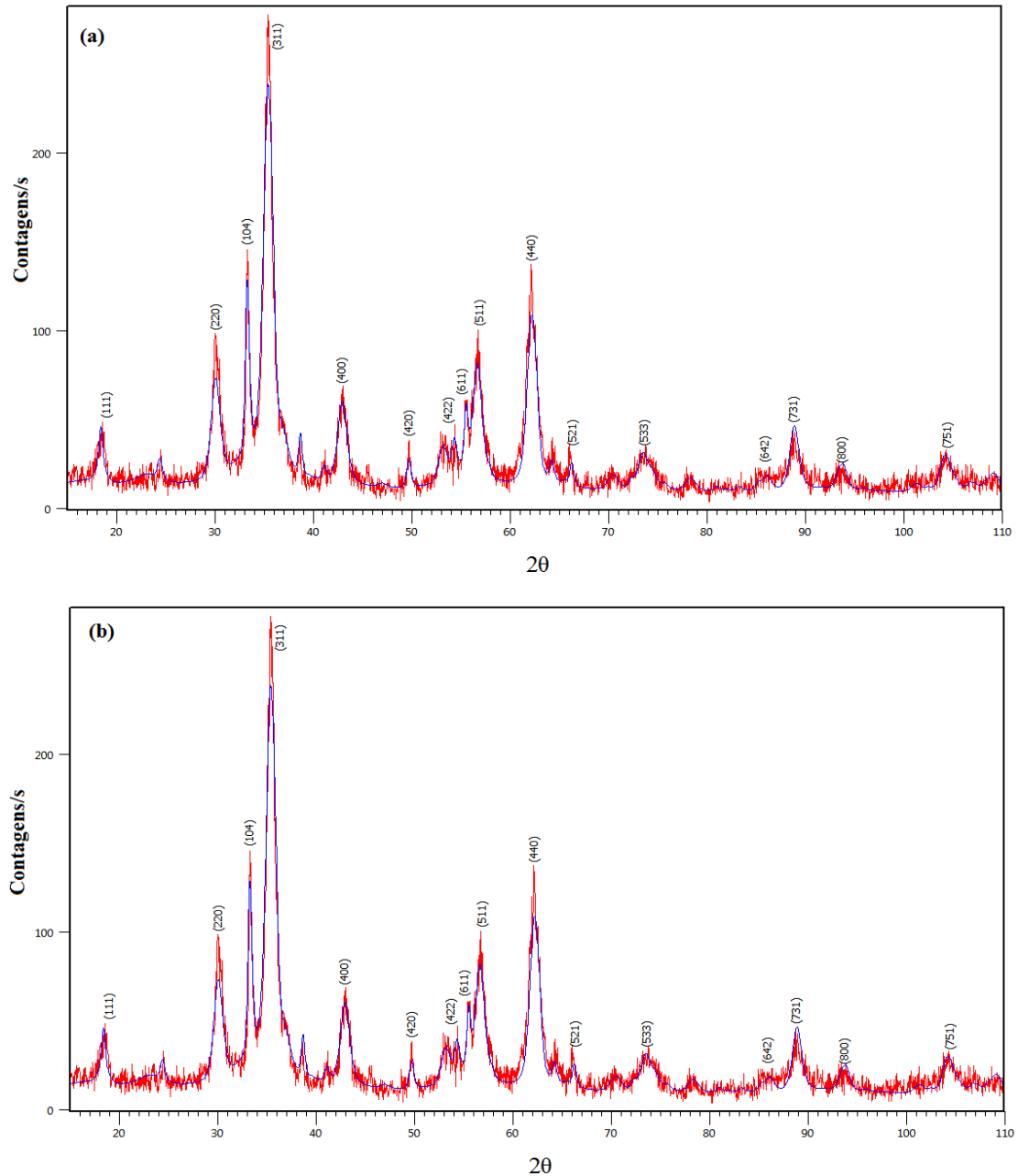


FIG 4.1 Difratoograma da ferrita, (a) como fabricada e (b) após 5 minutos de banho ultrassônico.

A FIG 4.2 mostra o difratograma da parafina (a) como recebida e (b) após ter sido aquecida a 60 °C, mantida em banho ultrassônico por 5 minutos e solidificada à temperatura ambiente. Os difratogramas são praticamente iguais. A ficha utilizada para análise da parafina foi a JCPDS 00-040-1995. A parafina apresenta célula unitária ortorrômbica, com parâmetros de rede $a = 7,455 \text{ \AA}$, $b = 4,966 \text{ \AA}$ e $c = 2,589 \text{ \AA}$.

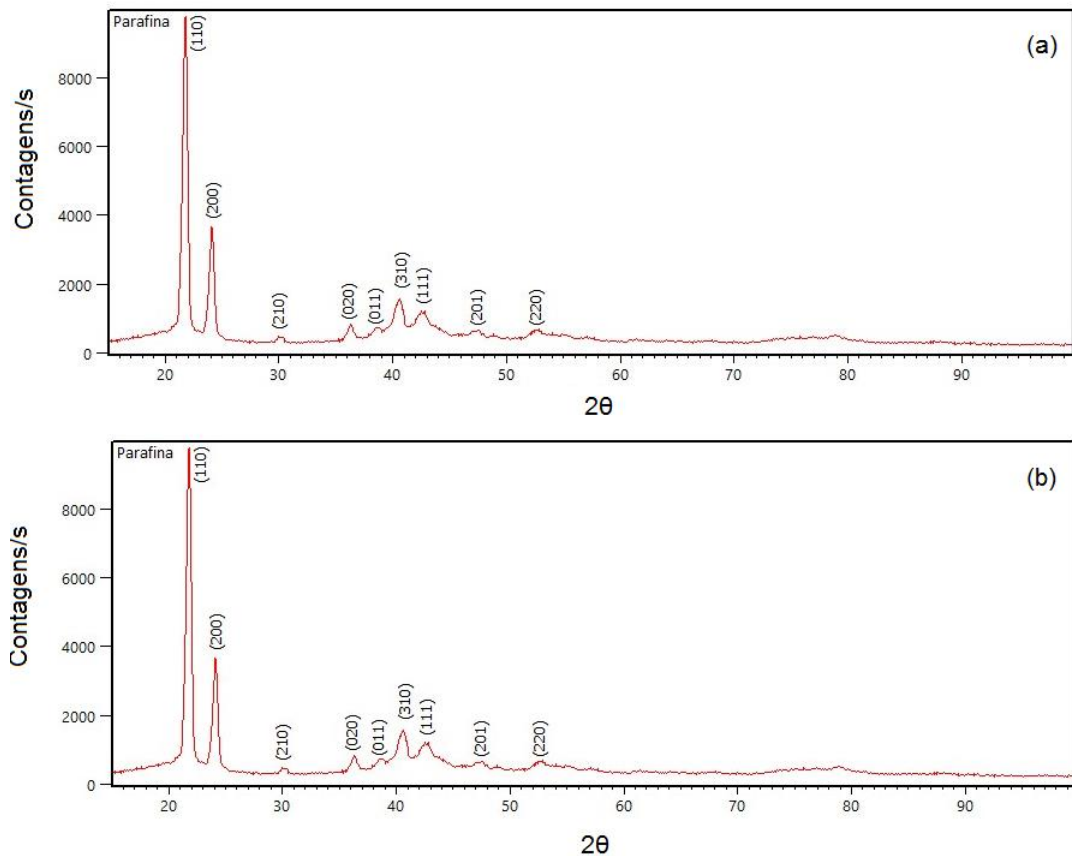


FIG 4.2 Difratoograma da parafina (a) como recebida; (b) após aquecimento, banho ultrassônico e resfriamento.

A FIG 4.3 mostra os difratogramas da ferrita, da parafina e de compósitos parafina-ferrita com P/F = 5, 10, 15 e 20.

Nos difratogramas dos compósitos são observados apenas os picos de difração da ferrita, da hematita e da parafina, o que mostra que não ocorre uma reação química em grau significativo entre os dois componentes. Os picos da parafina têm uma intensidade muito maior que os picos da ferrita e da hematita, o que é compatível com o fato de que a concentração de parafina em todas as amostras é muito maior que a concentração de nanopartículas.

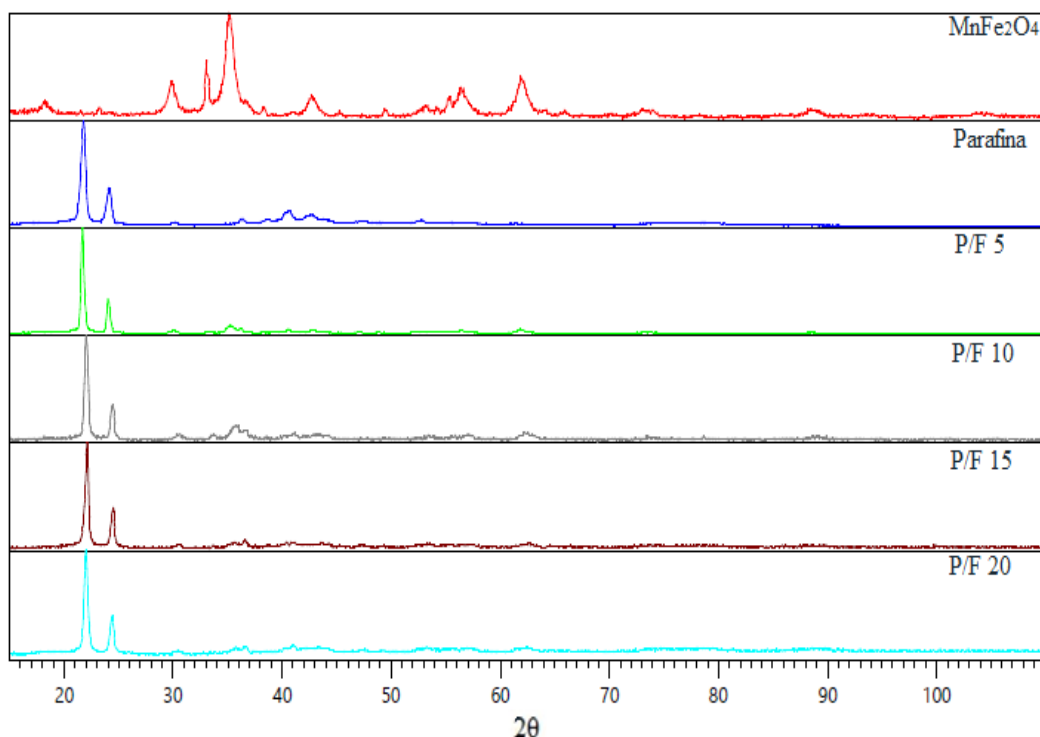


FIG 4.3 Difratomogramas da ferrita pura, da parafina pura e dos compósitos.

Ao observar de perto em todas as amostras o pico de difração (311) da ferrita, situado nas vizinhanças de $2\theta = 35^\circ$ (FIG. 4.4), constatamos que ele está ausente (como era esperado) no difratograma da parafina pura e está deslocado para a direita em relação ao difratograma da ferrita nas amostras com P/F = 5, 10, 15 e 20, sendo que o maior deslocamento acontece para P/F = 10. A TAB 4.1 mostra as posições angulares do pico de difração (311) na ferrita pura (P/F = 0) e nos compósitos, enquanto a FIG 4.5 mostra a variação com a razão P/F da posição angular do pico. As posições dos picos possuem três casas decimais de precisão, pois foram obtidas com auxílio do software, que afere tamanha precisão.

TAB 4.1 Posição angular do pico de difração (311) da ferrita de manganês na ferrita e nos compósitos.

P/F	$2\theta_{311}$ (graus)
0	35,123
5	35,219
10	35,821
15	35,690
20	35,665

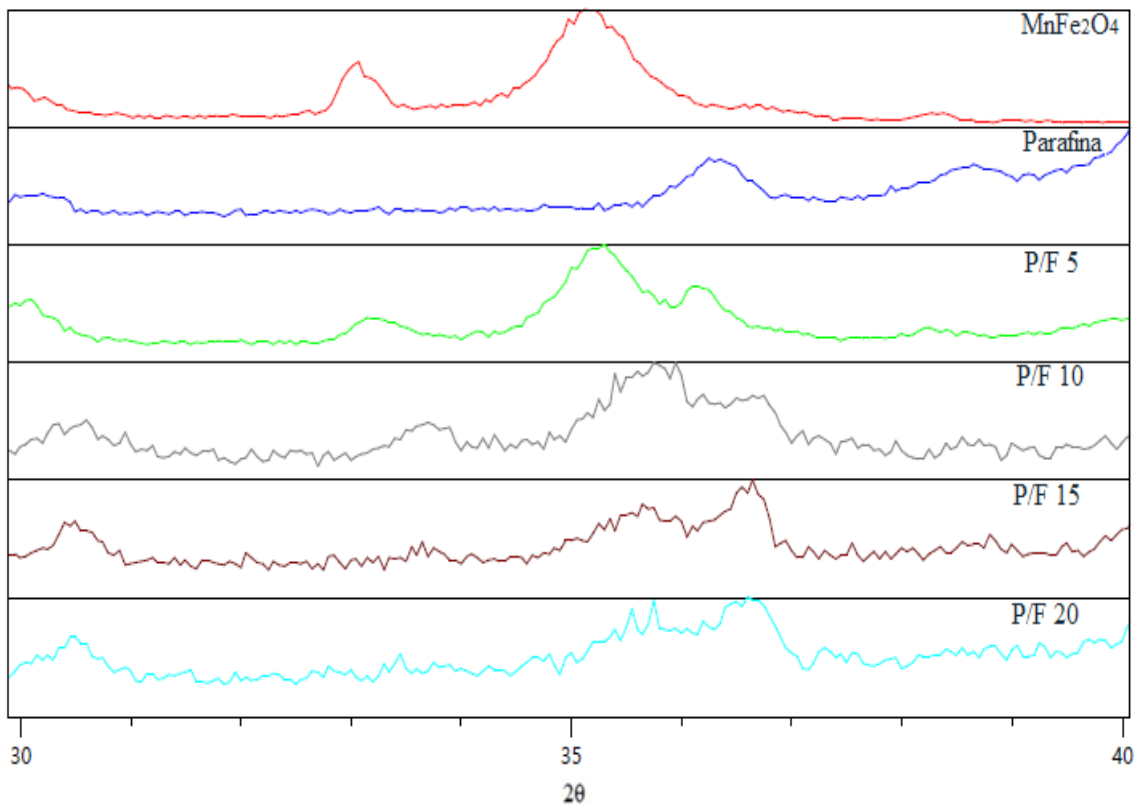


FIG 4.4 Vista ampliada de parte dos difratogramas da FIG. 4.3, mostrando a variação da posição angular do pico de difração (311) da ferrita de manganês.

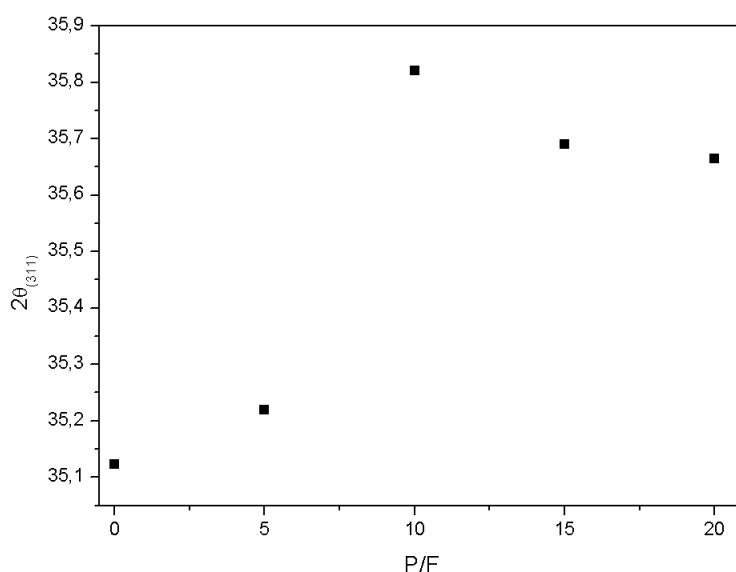


FIG 4.5 Variação da posição do pico de difração (311) da ferrita de manganês com a razão P/F.

O deslocamento para ângulos maiores do pico de difração (311) da ferrita de manganês nos compósitos em relação ao ângulo do mesmo pico na ferrita sugere que a parafina exerce uma tensão compressiva uniforme sobre as nanopartículas e que essa tensão é máxima para $P/F = 10$. A diminuição da tensão compressiva para os compósitos com $P/F > 10$ pode estar relacionada com o aumento do volume médio de parafina entre as nanopartículas, que, a partir de um certo valor, pode permitir uma melhor acomodação, diminuindo assim a tensão exercida sobre as nanopartículas.

4.2 Ressonância ferromagnética

A FIG 4.6 mostra os espectros de ressonância magnética experimental e simulado da amostra de ferrita pura. A linha vermelha é o espectro experimental e a linha preta é o espectro simulado.

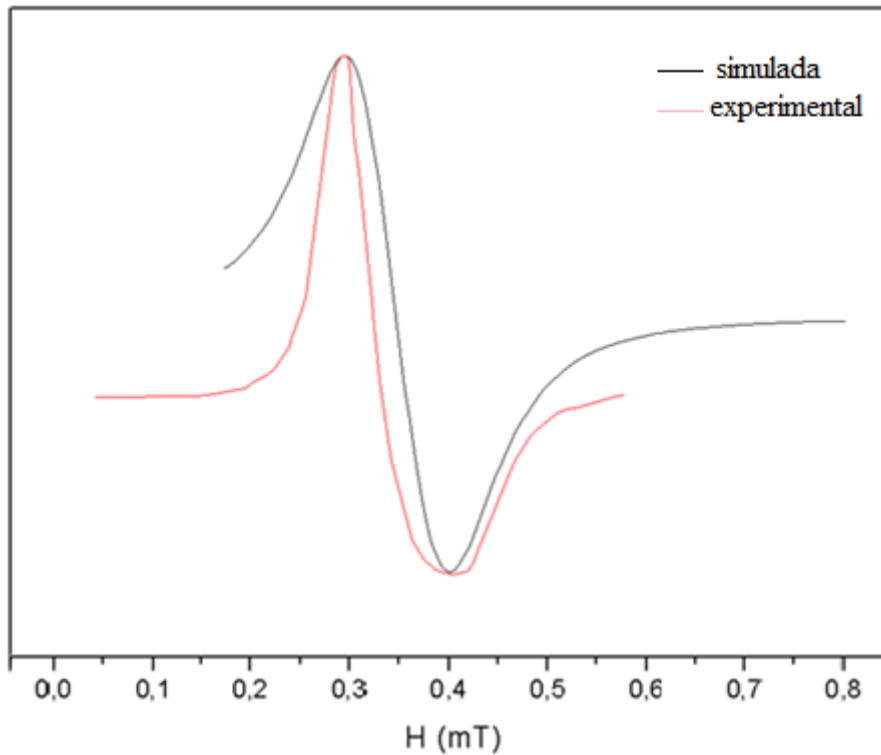


FIG 4.6 Espectro de ressonância ferromagnética da ferrita pura.

A FIG. 4.7 mostra os espectros, de ressonância magnética, experimentais e simulados de todos os compósitos.

A partir da simulação dos espectros, foi determinado o campo de anisotropia das amostras, que é mostrado na TAB. 4.2. Os campos de anisotropia magnética (H_a) apresentam valores negativos, o que significa que a direção [111] é a de fácil magnetização (veja a Seção 2.3).

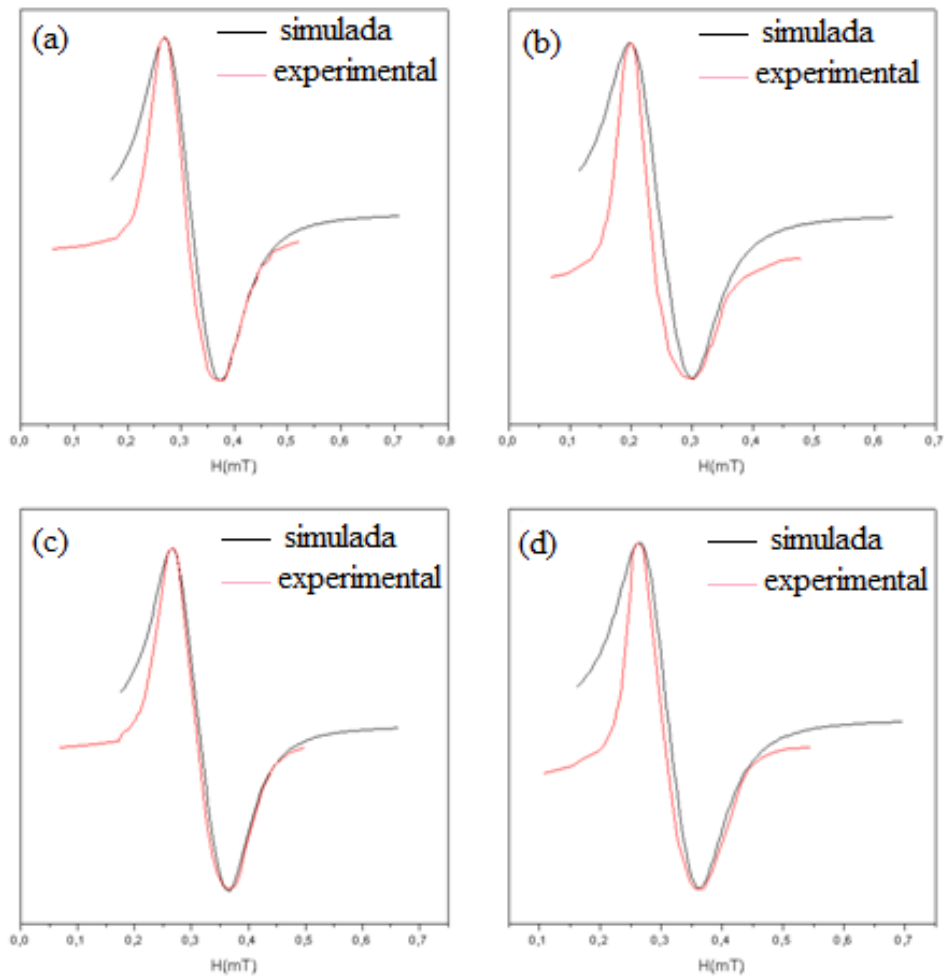


FIG 4.7 Espectros de ressonância ferromagnética de amostras com (a) $P/F = 5$; (b) $P/F = 10$; (c) $P/F = 15$; (d) $P/F = 20$.

A partir da simulação dos espectros foram determinados os campos de anisotropia das amostras, que são mostrados na TAB. 4.2.

TAB 4.2 Campos de anisotropia das amostras

P/F	H_a (mT)
0	-31,3
5	-41,5
10	-47,0
15	-42,0
20	-37,0

A FIG. 4.8 mostra a variação com P/F do campo de anisotropia das amostras. O valor absoluto do campo de anisotropia é mínimo para a ferrita pura (P/F = 0) e máximo para P/F = 10 o que, mais uma vez, sugere que a tensão compressiva exercida pela parafina é máxima para este valor de P/F.

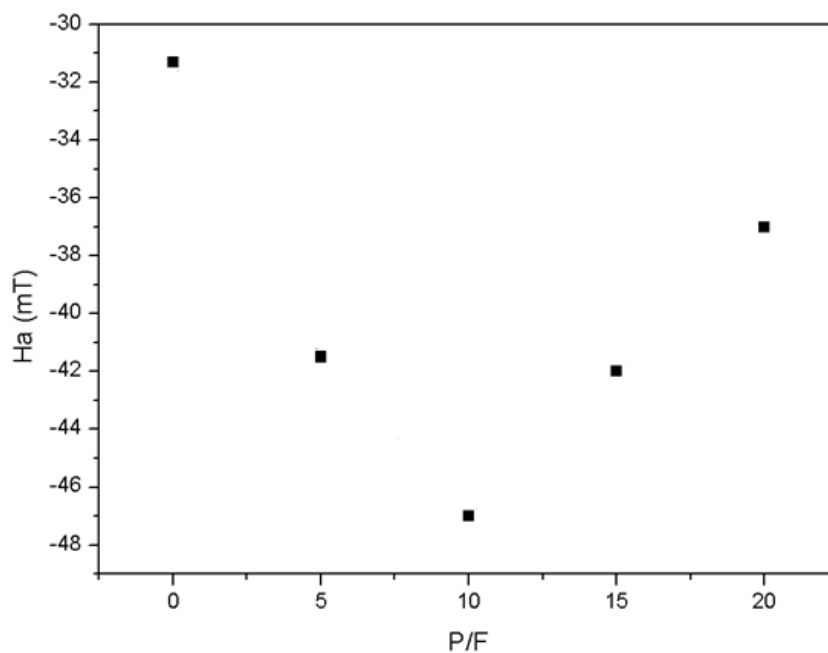


FIG 4.8 Variação com P/F do campo de anisotropia das amostras.

4.3 Curvas de histerese

A FIG 4.9 mostra as curvas de histerese da ferrita nas temperaturas de 50 K e 300 K e a FIG. 4.10 mostra as curvas de histerese dos compósitos para as mesmas temperaturas.

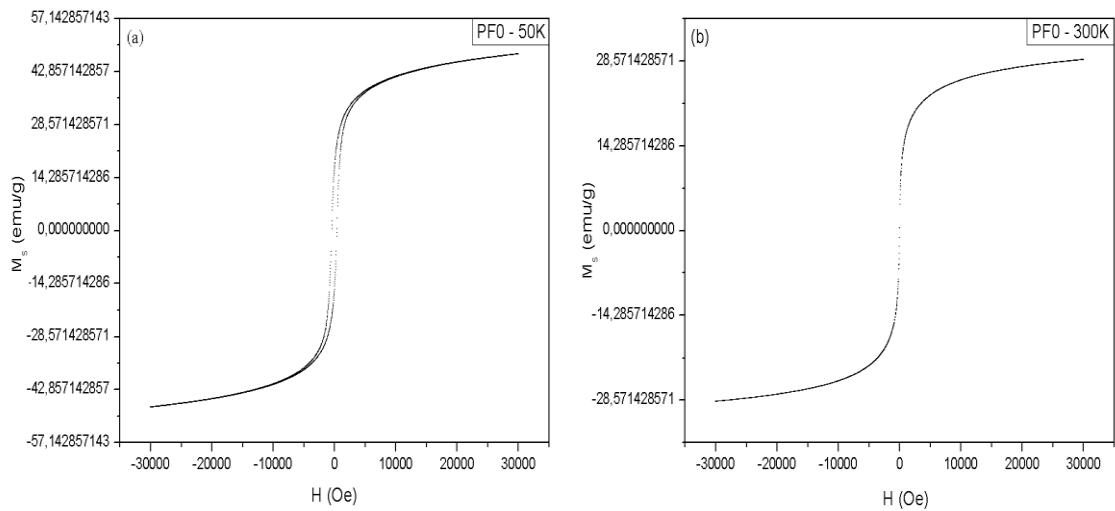


FIG 4.9 Curvas de histerese da ferrita de manganês a 50 K e 300 K.

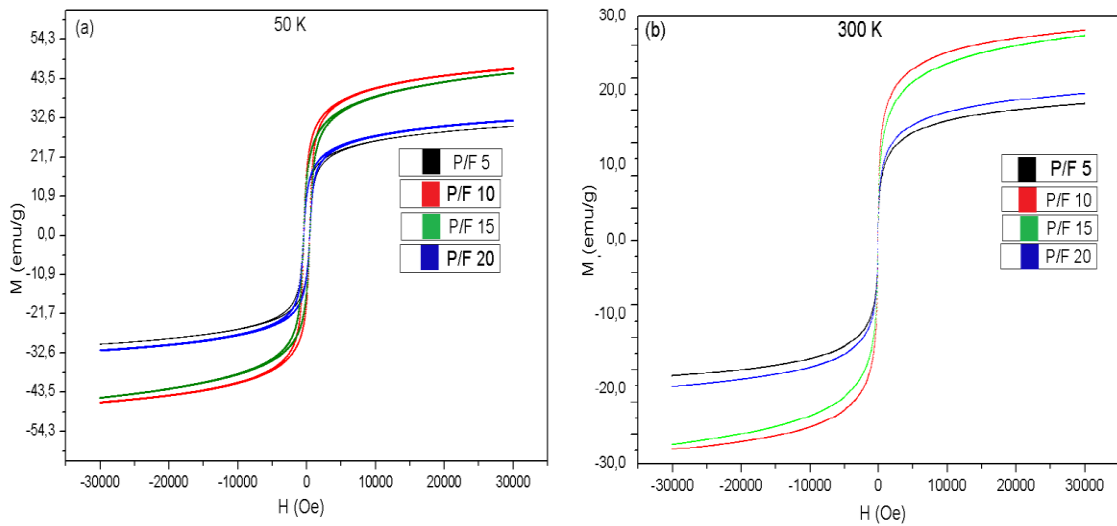


FIG. 4.10 Curvas de histerese dos compósitos parafina-ferrita a 50 K e 300 K.

Pode-se observar que a 300 K a ferrita e os compósitos não apresentam histerese, o que era de se esperar, dado o pequeno tamanho das partículas (como foi visto na Seção 4.1, o tamanho de cristalito para a ferrita, determinado por difração de raios X, é 7 nm). A 50 K, a

agitação térmica é menor e as curvas de magnetização passam a apresentar uma pequena histerese.

Os valores da magnetização de saturação das amostras a 50 K e 300 K são mostrados na TAB 4.3.

TAB 4.3 Valores de magnetização de saturação das amostras a 50 K e 300 K

P/F	M_s (50 K) (emu/g)	M_s (300 K) (emu/g)
0	47,5	28,8
5	36,3	21,9
10	51,0	31,0
15	50,5	30,7
20	33,7	20,8

A FIG. 4.11 mostra a variação com P/F da magnetização de saturação das amostras a 50 K e a 300 K. A magnetização de saturação é máxima para P/F = 10.

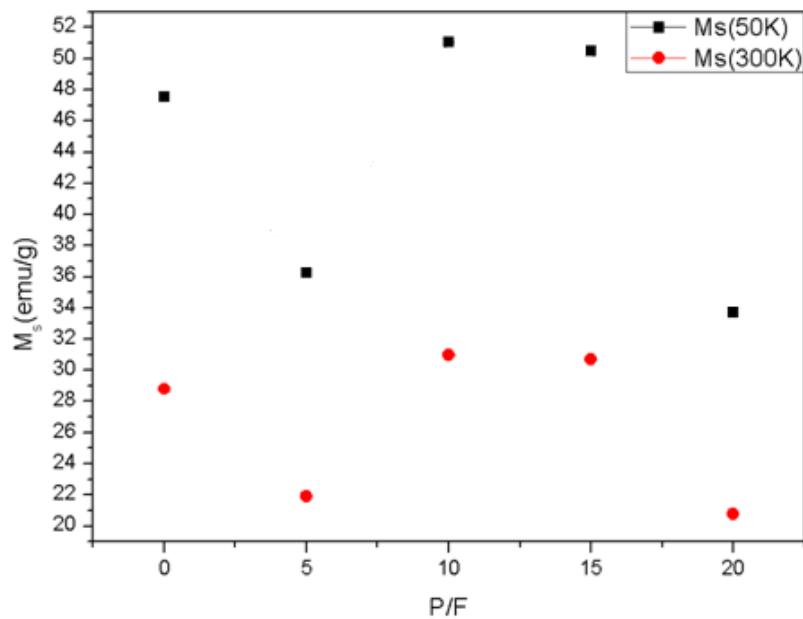


FIG 4.11 Variação com P/F da magnetização de saturação das amostras a 50 K e 300 K.

4.4 Curvas ZFC e FC.

A FIG 4.12 mostra as curvas ZFC e FC da ferrita e a FIG 4.13 mostra as curvas dos compósitos. Na FIG 4.12 a curva ZFC não apresenta um máximo relativo, o que sugere que a temperatura de bloqueio é menor que 50 K. Na FIG 4.13, os pontos de máximo relativo das curvas de ZFC, que correspondem às temperaturas de bloqueio, estão assinalados com um "x". Os valores da temperatura de bloqueio das amostras são mostrados na TAB 4.4.

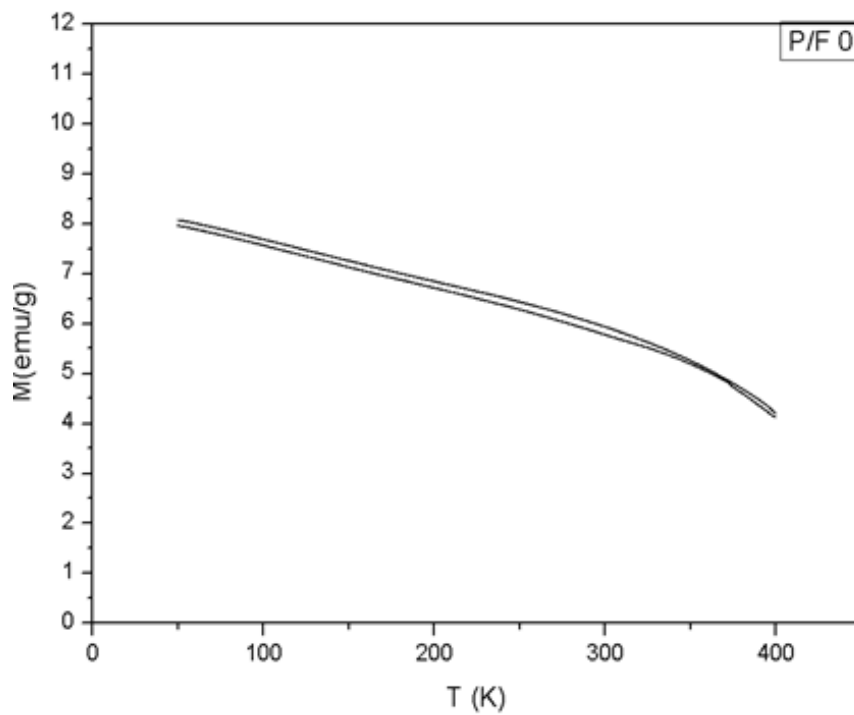


FIG 4.12 Curvas de ZFC e FC da ferrita pura.

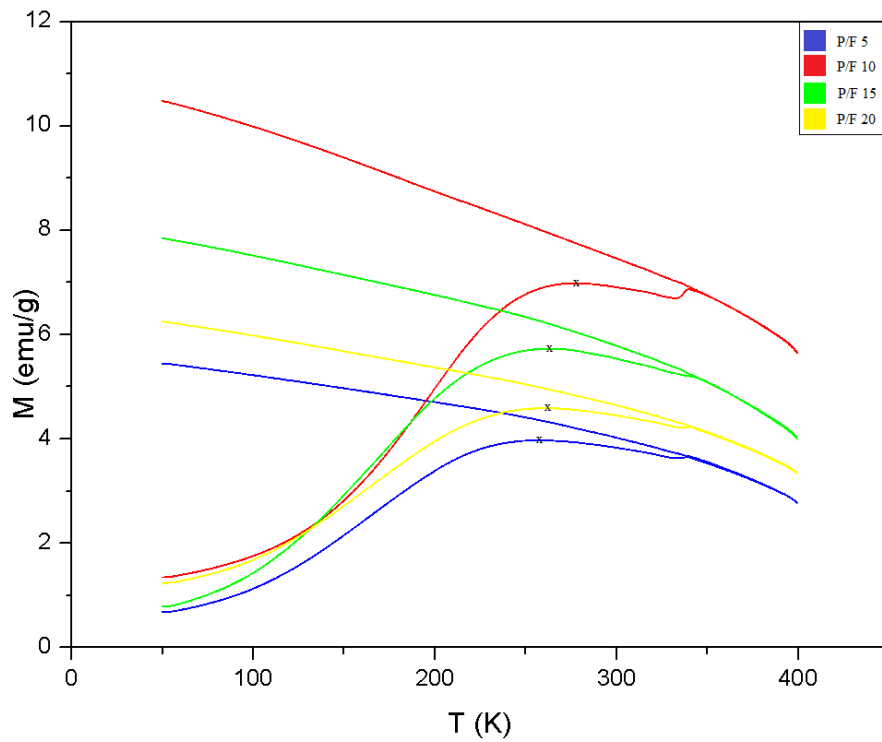


FIG 4.13 Curvas ZFC e FC dos compósitos parafina-ferrita.

TAB 4.4 Temperaturas de bloqueio das amostras.

P/F	T_B (K)
0	<50
5	259,8
10	280,2
15	266,3
20	259,6

A FIG. 4.14 mostra a variação com P/F da temperatura de bloqueio das amostras. A temperatura de bloqueio é máxima para $P/F = 10$.

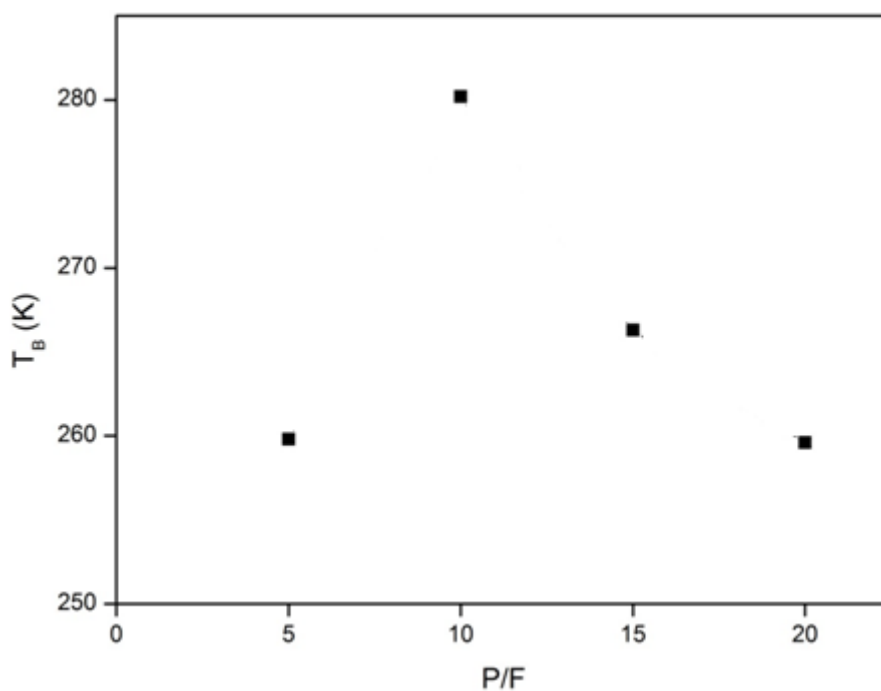


FIG 4.14 Variação com P/F da temperatura de bloqueio das amostras.

4.5 Espetroscopia Mössbauer

A FIG 4.15 mostra o espectro Mössbauer a 3 K da ferrita sem adição de parafina. Os círculos correspondem aos dados experimentais e a linha de cor preta corresponde ao ajuste teórico. O melhor ajuste foi obtido utilizando 3 sextetos (linhas vermelha, verde e azul) e os parâmetros usados no ajuste aparecem na TAB 4.5, em que B_{hf} é o campo hiperfino e A é a área relativa de cada espectro. MURAD (1998) encontrou para o ferro na hematita um valor de campo hiperfino $B_{hf} = 53,5$ T. GAJBHIE, BALAJI, STAHL e GHAFARI (2002) encontraram para o ferro em sítios tetraédricos da ferrita de manganês um valor de campo hiperfino $B_{hf} = 51,5$ T e para o ferro em sítios octaédricos da ferrita de manganês um valor de campo hiperfino $B_{hf} = 48,7$ T. Como o erro experimental do equipamento é da ordem de ± 1 T, o ajusto do software mostrou que a curva vermelha S_1 representa a hematita, o espectro verde (S_2) representa os íons de ferro ocupando sítios tetraédricos na ferrita de manganês e o espectro azul (S_3) representa os íons de ferro ocupando os sítios octaédricos na ferrita de manganês.

De acordo com as áreas percentuais mostradas na TAB 4.5, as amostras contêm 14,5% de hematita e 84,5% de ferrita de manganês, um resultado que concorda, aproximadamente, com o resultado obtido por difração de raios X.

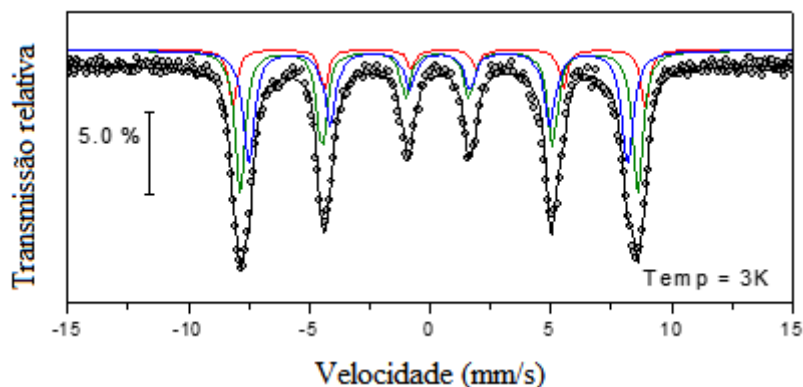


FIG 4.15 Espectro Mössbauer a 3 K da ferrita pura.

TAB 4.5 Parâmetros obtidos a partir do ajuste do espectro Mössbauer a 3 K

	S ₁	S ₂	S ₃
Área(%)	14,5	44,5	40,0

Observa-se que a ausência de um dubleto mostra que, nesta temperatura, todas as partículas estão bloqueadas magneticamente, o que, em combinação com os resultados de ZFC (veja a Seção 4.4), sugere que a temperatura de bloqueio para as menores partículas presentes na amostra está entre 3 K e 50 K.

A FIG 4.16 mostra os espectros de Mössbauer à temperatura ambiente (300 K) de amostras com P/F = 0, 10 e 20, sendo que a linha vermelha (S₁) representa o sexteto referente à fase hematita, a linha azul (D) representa o dubleto das partículas desbloqueadas da ferrita em ambos os sítios e a linha verde (S₂) representa o sexteto das partículas bloqueadas em ambos os sítios (à temperatura ambiente, a largura das linhas individuais dois sextetos é tão grande que os sextetos associados aos átomos de ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos se superpõem para formar um único sexteto). As áreas relativas sob as linhas mostradas na FIG 4.16 aparecem na TAB 4.6. A área relativa do sexteto S₃, que é uma medida da fração das

nanopartículas nos sítios A e B que estão bloqueadas, passa por um máximo em $P/F = 10$, enquanto a área relativa dos dubletos (D), que é uma medida da fração das nanopartículas nos sítios A e B que estão desbloqueadas, passa por um mínimo, o que é coerente com o fato de o tamanho de o campo de anisotropia ser mínimo, a magnetização de saturação ser máxima e a temperatura de bloqueio ser máxima para esse valor de P/F , como foi visto nas Seções, 4.2, 4.3 e 4.4.

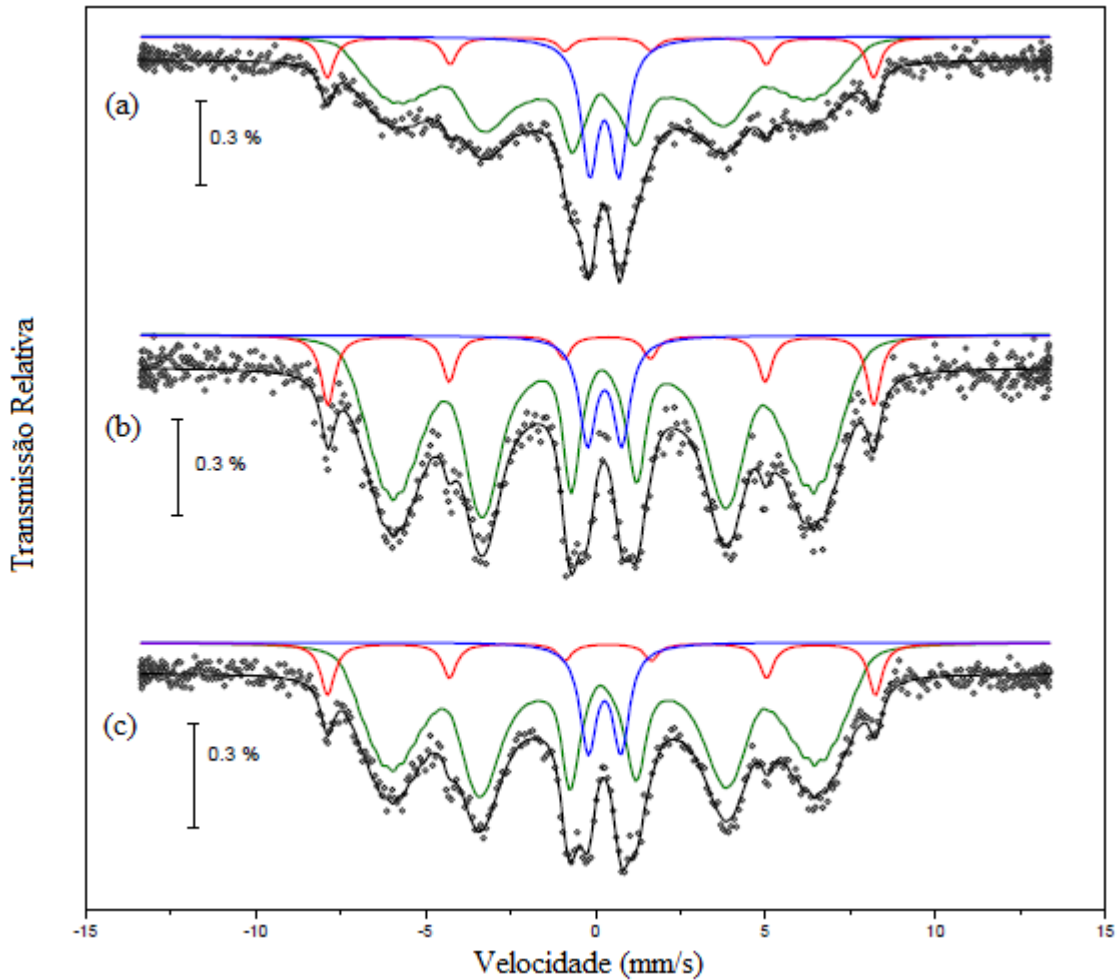


FIG 4.16 Espectros Mössbauer de amostras com (a) $P/F = 0$; (b) $P/F = 10$; (c) $P/F = 15$.

TAB 4.6 Áreas obtidas a partir do ajuste dos espectros Mössbauer a 300 K.

P/F	S ₁ (%)	D (%)	S ₂ (%)
0	11	17	72
10	11	10	79
20	11	11	78

4.6 Discussão

Os resultados das medidas magnéticas e de Mössbauer mostram que o tamanho efetivo das partículas de ferrita nos compósitos aumenta com a diluição em parafina para valores de P/F menores que 10 e diminui com a diluição em parafina para valores de P/F maiores que 10. Uma saturação mais fácil da magnetização de nanopartículas de ferrita de manganês diluídas em parafina em comparação com nanopartículas não diluídas foi observada por ASLIBEIKI e KAMELI (2015) e atribuída à interação da parafina com uma camada desordenada que existe na superfície das nanopartículas, tornando-a mais ordenada. Esta interpretação parece ser confirmada pelos resultados de difração de raios X obtidos neste trabalho (Seção 4.1), já que, de acordo com a FIG. 4.3, a curva larga observada para baixos ângulos nos difratogramas, que corresponde à fração amorfa, tem menor amplitude para P/F = 10 do que para valores menores ou maiores de P/F.

O fato de que o tamanho efetivo das partículas volta a diminuir para valores de P/F maiores que 10 parece estar relacionado ao fato de que as tensões compressivas responsáveis pelo ordenamento das camadas superficiais das nanopartículas de ferrita são menores para valores de P/F maiores que 10, como sugerem as medidas da posição do pico (311) em função de P/F (FIG. 4.5).

Não foi possível formular um modelo matemático para a redução de tração compressiva no caso de valores de P/F maiores que 10, mas, de forma qualitativa, pode-se imaginar que existe uma distância média entre as nanopartículas para a qual a tensão compressiva exercida pela parafina é máxima e que, no sistema investigado, essa distância média corresponde a valores de P/F da ordem de 10.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas as propriedades de compósitos parafina-nanopartículas de ferrita de manganês. Os resultados mostraram que todas as propriedades investigadas passam por um máximo ou por um mínimo para uma razão em massa parafina-ferrita $P/F = 10$, o que é atribuído a tensões compressivas exercidas pela parafina sobre as nanopartículas. Em particular, a magnetização de saturação, o valor absoluto do campo de anisotropia e a temperatura de bloqueio são máximos para este valor de P/F , indicando que as grandezas magnéticas atingem valores máximos para este valor de P/F , o que pode ser de interesse para aplicações tecnológicas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 – Obter imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos compósitos, com o objetivo de determinar o tamanho médio e a distância média das nanopartículas para diferentes valores de P/F.

2 – Estudar as propriedades de compósitos de parafina com outras ferritas magnéticas, como a ferrita de cobalto e a ferrita de níquel.

3 – Estudar as propriedades de compósitos de ferrita de manganês e de outras ferritas com matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas que sejam capazes de exercer maiores tensões compressivas que a parafina sobre as nanopartículas de ferrita, como o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) e o policloreto de vinila (PVC).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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, 2015.
- BAYRAKDAR, H. Complex permittivity, complex permeability and microwave absorption properties of ferrite–paraffin polymer composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, p.1882-1885, 2011.
- BORAH, S.; BHATTACHARYYA, N. S. Broadband magneto-dielectric response of particulate ferrite polymer composite at microwave frequencies. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, p. 1988-1994, 2012.
- CARDOSO, L. H. G. **Nanopartículas Magnéticas de Ferritas Mistas de Cobalto e Zinco**. Tese (Doutorado), Instituto Militar de Engenharia, 2011.
- CARVALHO, D. G. **Nanopartículas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Sintetizadas pelo Método de Sol-Gel Combustão**. Dissertação (Mestrado), Instituto Militar de Engenharia, 2012.
- CARVALHO, D. G.; FIGUEIREDO, A. B. S. Síntese e caracterização de nanopartículas de NiFe_2O_4 utilizando o método de sol-gel/combustão e combustão homogênea. **Matéria**, v. 18, p.1323-1328, 2013.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**, Prentice Hall, New Jersey, 2001.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, 2nd edition. Wiley, New Jersey, 550 p., 2009.
- DOSOUDIL, R.; USAKOVA, M.; FRANEK, J.; GRUSKOVA, A.; SLAMA, J. Dispersion of complex permeability and EM-wave absorbing characteristics of polymer-based composites with dual ferrite filler. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p.849-852, 2008.
- FREUND, M. **Paraffin products: properties, technologies, applications**. Akad Kiadó, Budapest, 1982.
- GAJBHIYE, N. S.; BALAJI, G.; STAHL, B.; GHAFARI, M.. Mössbauer Studies of Nanosize MnFe_2O_4 Particles. **Hyperfine Interactions (c)**, [s.l.], p.99-102, 2002. Springer Netherlands. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-010-0281-3_25.

- GRISCOM, A. S. Ferromagnetic resonance spectra of lunar fines: some implications of line shape analysis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 38, p. 1509-1519, 1974.
- HAJARPOUR, S.; GHEISARI, K. H.; HONARBAKHS, R. Characterization of nanocrystalline $Mg_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ soft ferrites synthesized by glycine-nitrate combustion process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 329, p. 165-169, 2013.
- HAYASHI, K.; MAEDA, K.; MORIYA, M.; SAKAMOTO, W.; YOGO, T. In situ synthesis of cobalt ferrite nanoparticle/polymer hybrid from a mixed Fe–Co methacrylate for magnetic hyperthermia. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 3158-3164, 2012.
- HUANG, Y.; TANG, Y.; HUANG, J.; CHEN, Q. Synthesis of $MgFe_2O_4$ nanocrystallites under mild conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, p. 394-397, 2005.
- KAMBALE, R. C.; SHAIKH, P. A.; BHOSALE, C. H.; RAJPURE, K. Y.; KOLEKAR, Y. D. The effect of Mn substitution on the magnetic and dielectric properties of cobalt ferrite synthesized by an autocombustion route. **Smart Materials and Structures**, v. 18, p. 115028, 2009.
- KIKUKAWA, N.; TAKEMORI, M.; NAGANO, Y.; SUGASAWA, M.; KOBAYASHI, S. Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine–nitrate process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 284, p. 206-214, 2004.
- LI, B. W.; SHEN, Z. X.; NAN, C. W. Influence of particle size on electromagnetic behavior and microwave absorption properties of Z-type Ba-ferrite/polymer composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 313, p. 322-328, 2007.
- LI, X. H.; XU, C. L.; HAN, X. H.; QUIAO, L.; WANG, T.; LI, F. S. Synthesis and Magnetic Properties of Nearly Monodisperse $CoFe_2O_4$ Nanoparticles Through a Simple Hydrothermal Condition. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, p.1039-1044, 2010.
- MALANA, M. A.; QURESHI, R. B.; ASHIQ, M. N. Adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer (MA, VA, AA) composite: Kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 721-727, 2011.

- MELO, G. B. M.. **Remoção de Manchas de Óleo em Meio Aquoso**. Dissertação (Mestrado), Instituto Militar de Engenharia, 2014.
- MURAD, E.. Clays and Clay minerals: What can Mössbauer spectroscopy do to help understand them? **Hyperfine Interactions**, v. 117, n. 1/4, p.39-70, 1998. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1012635124874>.
- OGALE, S. B.; VENKATESAN, T. V.; BLAMIRE, M. G. **Functional Metal Oxides: New Science and Novel Applications**, Wiley, New Jersey, 2013.
- PIRES, M. J. M. Espectroscopia Mössbauer: da Física Nuclear à verificação de efeitos relativísticos. **Gazeta da Física**, v. 37, p.10-13, 2014.
- PODDAR, P.; MORALES, M. B.; FREY, N. A.; MORRISON, S. A.; CARPENTER, E. E.; SRIKANTH, H.. Transverse susceptibility study of the effect of varying dipolar interactions on anisotropy peaks in a three-dimensional assembly of soft ferrite nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 6, p.1-6, 15 set. 2008. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2977592>.
- QIU, J.; LIANG, L.; GU, M. Nanocrystalline structure and magnetic properties of barium ferrite particles prepared via glycine as a fuel. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, p. 361-365, 2005
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography** v. 2, p. 65-71, 1969.
- SEIDEL, C. W. Mössbauer Spectroscopy: Principle and Practice in Friedel RA, ed., **Spectrometry of Fuels**, Springer, New York, p. 58-175, 1970.
- SHIMBA, K.; TEZUKA, N.; SUGIMOTO, S. Magnetic and microwave absorption properties of polymer composites with amorphous Fe-B/Ni-Zn ferrite nanoparticles. **Materials Science and Engineering B**, v. 177, p.51-256, 2012.
- STEJSKAL J.; TRCHOVA, M.; BRODINOVA, J.; KALENDA, P.; FEDOROVA, S. V.; PROKES, J.; ZEMEK, J. Coating of zinc ferrite particles with a conducting polymer, polyaniline. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 1, p. 7-93, 2005.
- SUROWIEC, Z.; WIERTEL, M.; WOJCIECH, G.; BUDZYNSLY, M. Influence of Annealing Temperature on Structural and Magnetic properties of MnFe₂O₄ Nanoparticles. **Nukleonika**, v. 60, p. 137-141, 2015.

- TAYLOR, P. C.; BRAY, P. J. Computer simulations of magnetic resonance spectra observed in polycrystalline and glassy samples. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 2, p. 305-331, 1970.
- TURNER, R.; BROWN, D. S.; HARRISON, D. V. **Properties of Paraffin Waxes**. Industrial & Engineering Chemistry, v. 47, p. 1219-1226, 1955.
- VERMA, K. C.; SINGH, V. P.; RAM, M.; SHAH, J.; KOTNALA, R. K. Structural, microstructural and magnetic properties of NiFe₂O₄, CoFe₂O₄ and MnFe₂O₄ nanoferrite thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 223, p. 3271-3275, 2011.
- YAN, C. H.; XU, Z.G.; CHENG, F. X.; WANG, Z. M.; SUN, L. D.; JIA, J. T. Nanophased CoFe₂O₄ Prepared by Combustion Method. **Solid State Communications**, v. 111, p. 287-291, 1999.