UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” – UNESP

FACULDADE CIÊNCIA E TECNOLOGIA – FCT

DEPARTAMENTO DE FÍSICA, QUÍMICA E BIOLOGIA – DFQB

WILLIAM SALES FERREIRA DO CARMO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE NANOFLUIDOS PARAMAGNÉTICOS PREPARADOS COM A FASE CERÂMICA FERRITA DE NÍQUEL-ZINCO

Presidente Prudente

-2011-

WILLIAM SALES FERREIRA DO CARMO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE NANOFLUIDOS PARAMAGNÉTICOS PREPARADOS COM A FASE CERÂMICA FERRITA DE NÍQUEL-ZINCO

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado à banca examinadora da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” sob a orientação do Professor Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre.

Presidente Prudente

-2011-

RESUMO

Compreender o comportamento reológico, elétrico e magnético dos materiais, nos permite conhecer a resposta interna destes materiais quando submetidos a forças de cisalhamento, campos elétricos e magnéticos, respectivamente. Neste trabalho, nanopartículas paramagnéticas da fase ferrita de níquel-zinco com estrutura do tipo espinélio inverso e estequiometria $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ (NZF) foram sintetizadas através da rota química denominada Método Poliol Modificado e calcinadas em temperaturas entre 300°C e 700°C com intervalo de 100°C. A caracterização estrutural das nanopartículas foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e difratometria de raios-X (DRX). Nanofluidos magnéticos foram preparados com as nanopartículas cerâmicas NZF em diversas concentrações como fase dispersa e butoxietanol como fase contínua. A análise reológica foi realizada utilizando um porta-amostra com geometria de cilindros concêntricos acoplado a um reómetro. Os parâmetros reológicos como viscosidade e tensão de cisalhamento, foram discutidos em função dos parâmetros estruturais das nanopartículas e da concentração das nanopartículas de ferrita nos fluidos.

Palavras-chave: Paramagnetismo, nanopartículas, ferritas de Ni-Zn, nanofluidos, comportamento reológico.

ABSTRACT

Understanding the rheological behavior, electrical and magnetic of materials allows us to know the inner response of these materials when subjected to shear forces, electric and magnetic fields, respectively. In this work, paramagnetic nanoparticles of nickel zinc ferrite phase with inverse spinel-type structure and stoichiometry $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ (NZF) were synthesized by chemical route called Modified Polyol Method and calcined at temperatures between 300°C and 700°C with an interval of 100 °C. The structural characterization of the nanoparticles was performed by absorption spectroscopy in the infrared (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). Magnetic nanofluids were prepared with ceramic NZF nanoparticles in several concentrations as dispersed phase and butoxyethanol as continuous phase. The rheological analysis was performed using a specimen holder with concentric cylinders coupled to a rheometer. The rheological parameters such as viscosity and shear stress were discussed in terms of structural parameters of the nanoparticles and the concentration of ferrite nanoparticles in fluids.

Key-Words: Paramagnetic, nanoparticles, nickel-zinc ferrites, nanofluid, rheological behavior.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 7

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 8

2.1 – Materiais Cerâmicos 8
2.1.1 – Cerâmicas 8
2.1.2 – Estrutura espinélio 9
2.1.3 – Ferrita de NiZn 9

2.2 – Propriedades Magnéticas 11

2.2.1 – Magnetismo 11
2.2.2 – Comportamento Magnético 12
2.2.3 – Diamagnéticos 13
2.2.4 – Paramagnéticos 14
2.2.5 – Ferromagnético 14
2.2.6 – Antiferromagnético 14
2.2.7 – Ferrimagnéticos 14
2.2.8 – Permeabilidade Magnética 15
2.2.9 – Superparamagnetismo 15

2.3 – Propriedades Eletromagnéticas das Ferritas 16

2.3.1 – Propriedades Intrínsecas 16
2.3.2 – Propriedades Extrínsecas 16
2.3.3 – Anisotropia 16
2.3.4 – Temperatura de Curie 17
2.3.5 – Domínios e Histerese 18

2.4 – Nanofluidos 19
2.4.1– Ferrofluidos 20

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS 21

3.1 - Materiais e Métodos 21

3.1.1 – Reagentes 21
3.1.2 – Síntese da fase $Ni_{0,58}Zn_{0,48}Fe_2O_4$ via método poliol modificado 22
3.1.3 – Caracterização Estrutural 23
3.1.3.1 – Espectroscopia por absorção na região do infravermelho 23
3.1.3.2 – Difratometria de Raios X 25
3.1.3.3 - Cálculo do tamanho médio de cristalito do óxido NZF 26
3.1.3.4 – Cristalinidade relativa 26

3.1.4 – Caracterização Reológica 27
3.1.4.1 – Classificação dos fluidos 28

3.1.4.2 – Deformação em fluidos ideais 28
3.1.4.3 – Preparação e caracterização dos nanofluidos 29

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 30

4.1 - Caracterização da ferrita $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ 30

4.1.1 – Espectroscopia na região do infravermelho 31

4.1.2 – Difratometria de Raios-X 32

4.2 – Caracterização Reológica 33

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES 34

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 35

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAIS BIBLIOGRÁFICAS 36

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

Novas tecnologias têm surgido graças ao grande avanço no desenvolvimento de materiais de alto desempenho ou de materiais tradicionais cujas propriedades foram aprimoradas. O desempenho de um material depende de suas propriedades e conseqüentemente de sua estrutura atômica, composição, microestrutura, defeitos etc.[1]. É possível projetar materiais com melhores propriedades a partir do desenvolvimento de materiais compósitos, que em geral são materiais multifásicos com propriedades distintas advindas da combinação engenhosa dos materiais.

Nanopartículas, partículas de diâmetro inferiores a 100nm, têm sido empregadas em um grande número de produtos de consumo, como tintas, filtros solares, medicamentos e materiais esportivos. As nanopartículas têm despertado um interesse crescente nos cientistas por possibilitar o desenvolvimento de materiais nanoestruturados que podem apresentar melhores propriedades físicas, advindas da interação entre nanopartículas próximas [2] .

Partículas com propriedades elétricas ou magnéticas são amplamente utilizadas em fluidos com o objetivo de conceder propriedades ao fluido como aquelas de ferrofluidos. Ferrofluidos são suspensões funcionais, em geral, de natureza coloidal, sendo compostos de partículas ultrafinas (submicrométricas) dispersas em um fluido portador como um solvente orgânico ou água. Nestes fluidos, partículas magnéticas poderem ser manipuladas aplicando-se um campo magnético permitindo aplicações que envolvem o transporte do fluido como um todo. A adição de partículas sem a capacidade de interagir com estímulos externos a fluidos também permite o desenvolvimento de suspensões funcionais, como fluidos refrigerantes. Tais fluidos são utilizados em processos de refrigeração e amortecimento de movimento turbulento nos fluidos, através da mudança de propriedades reológicas do fluido.

Devido às suas propriedades únicas, suspensões coloidais são relevantes para um grande número de aplicações, incluindo fluidos refrigerantes em micro-canais de resfriamento em circuitos integrados, novos revestimentos superficiais e também aplicações farmacêuticas. Os estudos relacionados á suspensões coloidais apresentam desafios para o desenvolvimento de recentes pesquisas em nanotecnologia. A adição de outras nanopartículas óxidos funcionais, como

nanopartículas ferroelétricas a fluidos polares pode levar ao desenvolvimento de suspensões coloidais com propriedades ainda não caracterizadas e/ou exploradas [3].

Tecnologicamente importante, as ferritas são óxidos ferrimagnéticos com aplicações em situações em que a condutividade elétrica mostrada pela maioria dos materiais ferromagnéticos seria prejudicial. As ferritas são geralmente usadas em aplicações de alta freqüência como Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética - MARE. Basicamente, um material absorvedor transforma, por meio de mecanismos internos, a energia da onda eletromagnética em calor [4,5].

Os materiais absorvedores de ondas eletromagnéticas possuem diversas aplicações tanto em defesa militar, é possível usá-los no revestimento externo de aviões militares para torná-los imperceptíveis aos radares, quanto na área civil, utilizados em sistemas de comunicação para eliminar ondas eletromagnéticas indesejáveis, no revestimento interno de fornos de microondas, com o objetivo de impedir o vazamento de radiação e na blindagem magnética de marca-passos [4,6,7].

O objetivo deste trabalho foi caracterizar estruturalmente nanopartículas de ferrita Ni-Zn e caracterizar reologicamente nanofluidos preparados com essas partículas. As nanopartículas de fase cerâmica $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ foram sintetizadas pelo Método Poliol Modificado.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Materiais Cerâmicos

2.1.1 - Cerâmicas

As cerâmicas são compostos que possuem elementos metálicos e não metálicos em sua composição. Geralmente uma cerâmica é um óxido metálico, boreto, carbeto e nitreto que, geralmente, são obtidos após tratamento térmico em temperaturas elevadas.

Há alguns anos os materiais mais importantes dessa categoria eram as chamadas “cerâmicas tradicionais”, cuja matéria-prima principal é a argila, por exemplo: porcelana, tijolos, telhas, azulejos, etc. Porém, uma nova geração desses materiais foi desenvolvida e o termo “cerâmica” adquiriu um significado muito mais amplo. Esses novos materiais diferem daqueles utilizados para se fazer jarros e outros utensílios domésticos. Conhecidas como “cerâmicas avançadas”, esses materiais são produzidos a partir de pós de complexos compostos químicos e sua produção exige um controle cuidadoso e preciso em cada etapa da produção.

A maior parte das fases cerâmicas, da mesma forma que os metais, é cristalina e suas propriedades mecânicas, térmicas, magnéticas e elétricas são explicadas pelo seu tipo de estrutura cristalina [2,8].

2.1.2 – Estrutura espinélio

Um dos principais grupos cerâmicos com propriedades magnéticas é formado por cerâmicas intituladas como Espinélio com fórmula estrutural seguindo o modelo AB_2O_4, onde A e B são metais di e tri-valentes, respectivamente. Nesta estrutura a celula unitária é composta por 56 íons sendo 32 ânions (O^{2-}) e 24 cátions (8 cátions A^{2+} e 16 cátions B^{3+}). Na estrutura espinélio os cátions di-valentes ocupam sítios tetraedrais sendo coordenados por quatro oxigênios e os cátions tri-valentes ocupam sítios octaedrais sendo coordenados por seis oxigênios. Os materiais típicos que compartilham essa estrutura incluem $ZnAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ e $NiAl_2O_4$. Porém, a maior parte das cerâmicas magnéticas possui estrutura derivada do espinélio, denominada espinélio inverso devido a maior estabilidade da rede quando os metais A e B são metais de transição. A diferença entre as estruturas consiste apenas na diferente forma de distribuição dos cátions nos sítios atômicos. Na estrutura espinélio inverso os cátions di-valentes (A) e metade dos cátions tri-valentes (B) ocupam os sítios

octaedrais e os sítios tetraedrais são ocupados pela outra metade de cátions do metal B [9].

2.1.3 – Ferrita de Ni-Zn

Ferritas de Ni-Zn são materiais com estrutura cristalina do tipo espinélio inverso. Provêm de uma família de materiais magnéticos com grande permeabilidade magnética em altas frequências, resistividade elétrica, dureza mecânica, estabilidade química e baixo custo. Possui simetria cúbica e grupo espacial Fd3m com célula unitária exibindo uma ocupação representada por $(Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+})[Ni_x^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4^{2-}$. Nesta fórmula os cátions metálicos de transição em ( ) ocupam o sítio tetraédrico A e os cátions metálicos em [ ] ocupam o sítio octaédrico B. Se considerar a inexistência de cátions de Zn^{2+} na ferrita, a quantidade de ferro em ambos os sítios atômicos seria igual e sua contribuição para o momento de dipolo magnético seria cancelada cabendo aos cátions de Ni^{2+} a formação do momento de dipolo magnético do material. Com a dopagem da ferrita com cátions Zn^{2+} obrigatoriamente há uma migração de cátions Fe^{3+} dos sítios tetraedrais para os sítios octaedrais desbalanceando a igualdade inicial de cátions Fe^{3+}. Desta forma há um aumento abrupto na magnitude do momento de dipolo magnético por que os cátions de Fe^{3+} e os de Zn^{2+} passam a contribuir para o momento de dipolo do material [9].

As propriedades magnéticas extrínsecas das ferritas, tais como permeabilidade, coercividade, perdas magnéticas (perdas por histerese e corrente parasita), dependem de sua microestrutura, ou seja, do contorno de grão, do seu tamanho médio e de sua porosidade. A microestrutura pode ser controlada pela variação no processamento, isto é, preparação do pó, calcinação, moagem e condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) [10].

A Figura 1 mostra a estrutura da ferrita $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ com os sítios octaedrais em vermelho e tetraedrais em amarelo.

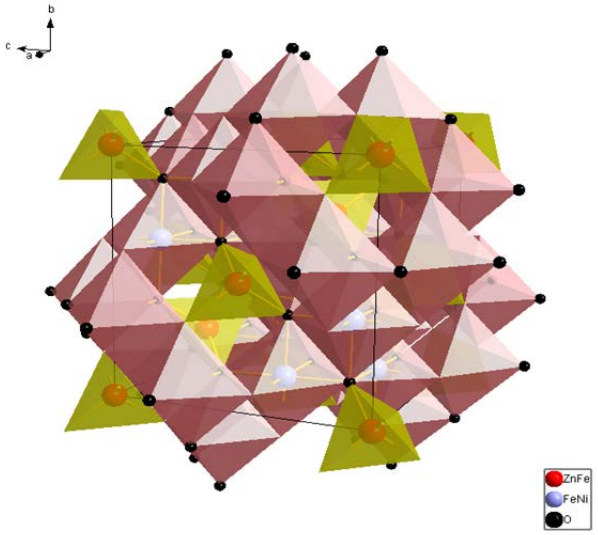


Figura 1. Representação estrutural tipo espinélio inverso da ferrita $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$.

2.2 – Propriedades Magnéticas

2.2.1 – Magnetismo

O magnetismo pode ser entendido como o fenômeno físico pelo qual os materiais impõem uma força ou interação de atração ou repulsão sobre outros materiais. Os princípios e mecanismos que estão por trás deste fenômeno são bastante complexos e é seguro afirmar que a fonte de magnetismo encontra-se na estrutura atômica [11].

O elétron, cuja dinâmica é tratada especialmente pela mecânica quântica, gera o campo magnético mais simples por meio do movimento giratório em torno do seu próprio eixo em dois sentidos. De uma maneira geral, em um elemento, o número de elétrons que tem certo “spin” é igual ao número de elétrons que tem o “spin” oposto e o efeito global é uma estrutura magneticamente insensível. Entretanto, num elemento com subníveis internos não totalmente preenchidos, o número de elétrons com “spin” num sentido é diferente do número de elétrons com “spin” contrário. Dessa forma esses elementos têm um momento magnético global não-nulo [5,12].

Alguns materiais, tal como o ferro, são marcadamente magnéticos, enquanto que outros não o são. De fato, uma das técnicas mais simples de separação de materiais ferrosos dos não-ferrosos é através da comparação de suas propriedades magnéticas. Embora sejam poucos os materiais semelhantes ao ferro, não é ele o único a apresentar fortes características magnéticas. O cobalto, o níquel, e o gadolínio são altamente magnéticos [2,12].

A maioria dos elementos e materiais não é inteiramente destituída de propriedades magnéticas. A maior parte dos metais é paramagnética (fracamente atraída por um magneto).



Figura 2. Ilustração para explicar o magnetismo

2.2.2 – Comportamento Magnético

O campo magnético aplicado a um material é designado por *H*, se o campo for gerado por um solenóide, que consiste em uma bobina com *N* voltas, e comprimento *L* conduzindo uma corrente *i*, têm-se:

$$H = \frac{\mu_0 N i}{L} \tag{1}$$

O vetor campo magnético $\vec{B}$ (de indução), é influenciado pelo meio em que ele se encontra e no vácuo. Estão relacionados de acordo com a equação:

$$\overrightarrow{B_0} = \mu_0 \vec{H} \tag{2}$$

Onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Hm^{-1}).

A permeabilidade relativa do material (μ_r) pode ser determinada pela razão entre a permeabilidade do material (μ) e a permeabilidade do vácuo (μ_0) como na Equação (3) [10,13].

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \tag{3}$$

Tabela 1. Permeabilidade relativa de algumas ferritas Ni-Zn, extraído de [10].

Composição	Permeabilidade relativa (μ_r)
$\mathbf{Ni_{0,24}Zn_{0,65}Fe_{2,04}O_4}$	1400
$\mathbf{Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4}$	3422
$\mathbf{Ni_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4}$	1202
$\mathbf{Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4}$	1665
$\mathbf{Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4}$	304
$\mathbf{Ni_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4}$	415
$\mathbf{Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4}$	185
$\mathbf{Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4}$	47

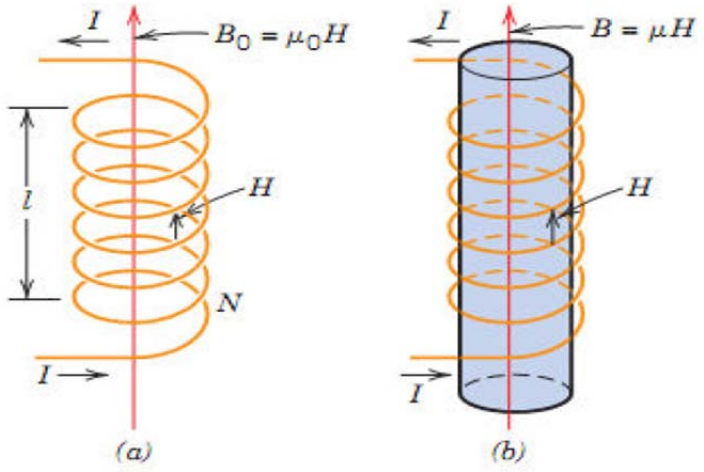


Figura 3 (a) O Campo magnético H, gerado por uma bobina cilíndrica, é dependente da corrente *I*, do numero de voltas N e o comprimento *l* da bobina. A densidade do fluxo magnético Bo na presença de um vácuo é igual para μo*H*, onde μo é a permeabilidade do vácuo, 4π x 10-7 H/m. **(b)** A densidade de fluxo magnético B no interior de um material sólido é igual μH, onde μ e a permeabilidade do material sólido.Extraído de [10].

Estando o solenóide em um meio qualquer, que não seja o vácuo, o módulo do campo será dado por:

$$B = \mu_0 \mu_r H \tag{4}$$

Quando um material é submetido a um campo magnético $\vec{H}$ (campo aplicado), é originado um campo $\vec{M}$ de magnetização do material. O campo de indução magnética gerado, $\vec{B}$, é proporcional à soma de $\vec{H}$ e $\vec{B}$. O fator de proporcionalidade é a permeabilidade magnética no vácuo:

$$\vec{B} = \mu_0 \left(\vec{H} + \vec{M}\right) \tag{5}$$

Esta propriedade que caracteriza o comportamento magnético classifica os materiais em cinco grupos [2,13].

2.2.3 – Diamagnéticos

O diamagnetismo é uma forma mais branda de magnetismo que não é permanente e que dura apenas enquanto um campo externo é aplicado. O diamagnetismo é induzido por uma mudança no movimento orbital dos elétrons causada pela aplicação do campo magnético. A magnitude do campo magnético induzido é muito pequena, e sua direção é oposta à direção do campo magnético externo. Assim, a permeabilidade relativa μ_r é menor que a unidade e a

suscetibilidade magnética é negativa; ou seja, a magnitude do campo (B) no interior de um sólido diamagnético é menor que no vácuo [2,13]. Exemplos: água, cobre, prata, ouro, diamante, etc.

2.2.4 – Paramagnéticos

Na ausência de campo magnético externo as orientações dos domínios magnéticos de um material são aleatórias, de maneira que seu magnetismo resultante se anula macroscopicamente. O paramagnetismo resulta do alinhamento desses domínios magnéticos, no mesmo sentido do campo magnético aplicado. Materiais paramagnéticos têm uma permeabilidade levemente maior que a unidade e os efeitos só são observados em temperaturas muito baixas ou em campos magnéticos muito intensos [2,13]. Exemplo: sódio, Magnésio, Bário, Cálcio, etc.

2.2.5 – Ferromagnéticos

Certos materiais metálicos possuem um magnetismo permanente mesmo na ausência de um campo magnético externo. Esta classificação é dada aos materiais que possuem seus dipolos magnéticos alinhados paralelamente. Esses materiais manifestam magnetizações muito grandes e permanentes. As características do ferromagnetismo são exibidas pelos metais de transição ferro (como ferrita α CCC), cobalto, níquel e algumas terras-raras, tal como o gadolínio (Gd) [2,13].

2.2.6 – Antiferromagnéticos

Os materiais antiferromagnéticos apresentam momentos magnéticos em um arranjo antiparalelo e de mesmo módulo, resultando em um momento magnético total nulo. Isto dificulta sua magnetização no sentido do campo magnético aplicado, mas ainda apresenta uma permeabilidade relativa um pouco maior que a unidade. Os óxidos de manganês e ferro apresentam este comportamento. Acima de uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Néel, estes materiais tornam-se paramagnéticos [2,13].

2.2.7 – Ferrimagnéticos

Alguns materiais cerâmicos apresentam magnetização permanente. As características magnéticas dos ferromagnetos e dos ferrimagnetos são semelhantes;

a diferença entre eles está na fonte dos seus momentos magnéticos resultantes. Materiais que são ferrimagnéticos possuem seus dipolos alinhados em paralelo e antiparalelo ao campo aplicado. O alinhamento em paralelo é mais intenso que o seu oposto, resultando em um momento magnético substancial, promovendo uma interação positiva com o campo externo aplicado. Nesta categoria encontramos as ferritas que são materiais representados pela fórmula química MFe_2O_4, em que M representa qualquer um dos vários elementos metálicos [2,13].

2.2.8 – Permeabilidade magnética

A permeabilidade magnética mede o campo magnético no interior de um material, quando este é submetido a um campo magnetizante $\vec{H}$ pré-existente, na região onde o material é colocado e em relação ao campo magnetizante $\vec{H}$ em questão. Ao colocar-se o material no local considerado (ver figura 3), no interior deste material verificar-se-á a presença de um campo magnético $\vec{B}$ cujo valor deve-se tanto ao campo magnetizante $\vec{H}$ quanto à magnetização induzida no material em resposta a este último. Por isso, a permeabilidade absoluta μ é dada por:

$$\mu = \frac{B}{H} \tag{6}$$

2.2.9 – Superparamagnéticos

O superparamagnetismo é um fenômeno nanomagnético (devido a tamanhos reduzidos) que acontece em materiais ferromagnéticos com dimensões de ordem nanométrica. A teoria do superparamagnetismo foi introduzida em 1950 por Bean e Livingston através da analogia com sistemas paramagnéticos. A teoria considera que os momentos magnéticos no interior de uma partícula se movam coerentemente, isto é, que o momento magnético total pode ser representado por um único vetor. Partículas superparamagnéticas apresentam magnetização apenas na presença de um campo magnético externo. Quando retirado o campo magnético externo, a partícula não permanece magnetizada. Esse efeito é observado efetivamente em nanopartículas.

A propriedade de superparamagnetismo está diretamente ligada ao tamanho das nanopartículas magnéticas. Somente partículas com diâmetro menor que 30 nm são superparamagnéticas. Quanto mais próxima da forma esférica e maior uniformidade entre as formas, maior será a eficiência das nanopartículas com maior aplicabilidade, seja como ferrofluido, como separador de células ou removedor de poluentes. Sendo assim, o controle do tamanho das nanopartículas durante a síntese é importante para aplicações tecnológicas.

2.3 – Propriedades eletromagnéticas em Ferritas

2.3.1 – Propriedades intrínsecas

As propriedades eletromagnéticas intrínsecas são aquelas determinadas apenas pela estequiometria do material. São elas: Magnetização de Saturação, Anisotropia Magnetocristalina; Magnetoestricção; Temperatura de Curie e Resistividade da Rede Cristalina [8, 13,14].

2.3.2 – Propriedades extrínsecas

As propriedades extrínsecas não dependem somente da estequiometria, mas também são influenciadas por aspectos microestruturais como o tamanho de grão, porosidade, densidade e contorno de grão. São elas: Permeabilidade, Perdas, Resistividade, e Coercividade [13,14].

2.3.3 – Anisotropia

O termo anisotropia magnética se refere à dependência das propriedades magnéticas com a direção no processo de magnetização na qual elas são medidas. Como a magnetização tem origem na estrutura eletrônica dos materiais, existem interações com a estrutura cristalina. A magnitude e o tipo de anisotropia afetam propriedades tal como a magnetização e as curvas de histerese nos materiais magnéticos.

Quanto menor for a anisotropia, mais fáceis serão a magnetização e a desmagnetização, pois não haverá direção preferencial. Uma alta energia de anisotropia indica que há uma direção preferencial e que a magnetização será mais fácil nesta direção.

2.3.4 – Temperatura de Curie

Para materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos, antiferromagnéticos o aquecimento do material, aumento da vibração das moléculas, provoca um desalinhamento dos dipolos magnéticos causando uma diminuição da magnetização, independente se um campo externo estiver presente. Com o aumento da temperatura, a magnetização cai gradualmente até que, caindo abruptamente, chega ao ponto zero (Temperatura Curie) [2].

2.3.5 – Domínios e Histereses

Domínios magnéticos são pequenas regiões magnetizadas numa certa direção. As fronteiras entre domínios adjacentes de materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos são chamados de paredes de domínio. Os domínios são microscópicos em tamanho, podendo cada grão de uma amostra policristalina conter mais de um domínio. Na ausência de um campo externo, a direção do alinhamento varia de domínio, resultando numa rede de magnetização nula fig.4 (a). Os domínios magnéticos surgem para que o sistema possa alcançar um estado de equilíbrio e minimizar a energia superficial.

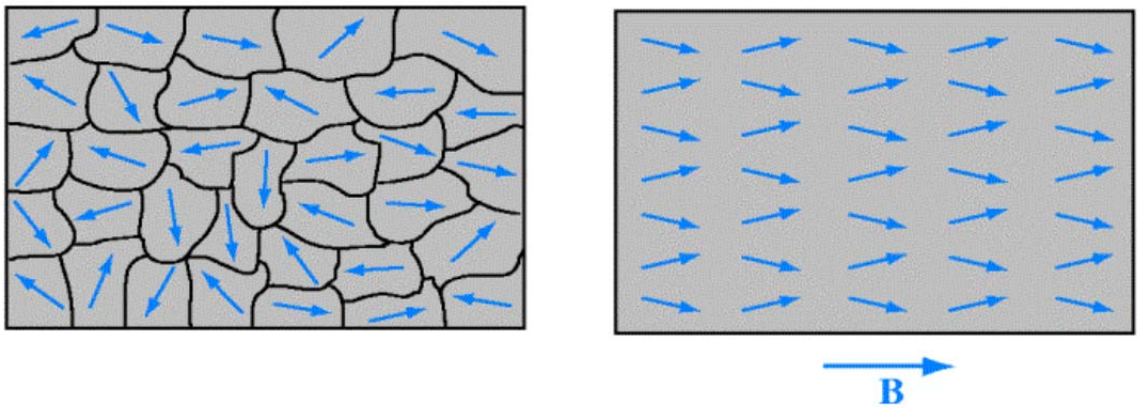


Figura 4: Configuração em domínios magnéticos. Extraído de [15].

A interface entre os domínios magnéticos (paredes de domínio) têm em si uma energia associada. Uma configuração de monodomínio apresenta uma energia magnetostática mais alta que uma configuração de multidomínio, pois a segunda reduz a extensão das linhas chegando até a anulá-la (ver Figura 5).

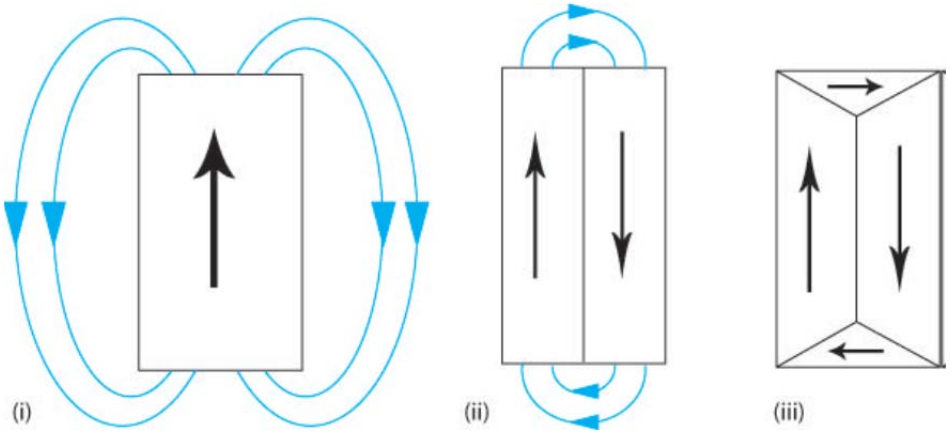


Figura 5: diminuição das linhas de campo ao dividir um material em domínios magnéticos. Extraído de [15].

Assim, formando novos domínios, o material tende a se dividir até que a energia para formar uma nova parede de domínio seja maior que a energia magnetostática reduzida pela formação deste novo domínio. Apesar de uma configuração de multidomínio predominar, energeticamente falando, sobre uma configuração de monodomínio, isto dependerá também do tamanho do material, pois a energia magnetostática é proporcional ao volume, enquanto a energia de formação de paredes de domínio é proporcional a área. Portanto, para materiais com grandes dimensões, uma configuração de multidominio é muito melhor para minimizar a energia total já que a energia magnetostática, neste caso, é dominante. O contrario acontece num material pequeno (nanométrico) onde pode acontecer que uma configuração em domínios é muito custosa em termos energéticos, pois neste caso a energia de formação de um domínio que é proporcional a área é maior que a energia magnetostática que é proporcional ao volume [15].

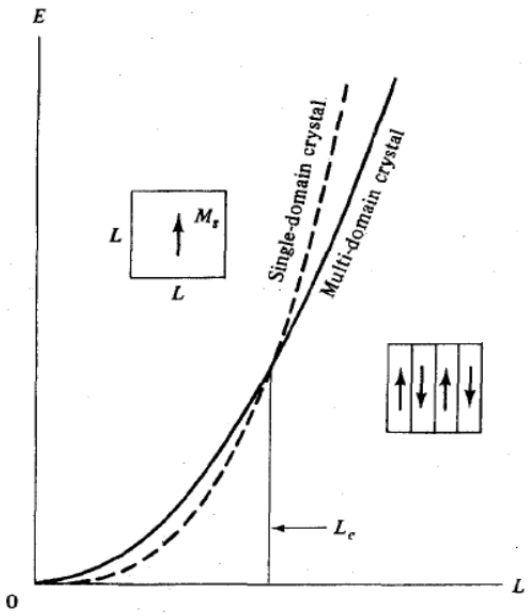


Figura 6: Energia de um cristal monodomínio e outro multidomínio em função do tamanho. Extraído de [15].

A densidade do fluxo B e a intensidade do campo H são diferentes para os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Se o material não estiver magnetizado, a densidade do fluxo B varia em função de H. A curva tem inicio na origem e conforme o aumento de H, a densidade de fluxo B aumenta, até que B se nivela e torna-se independente de H. O máximo valor de B é a densidade do fluxo de saturação B_S, e a magnetização correspondente é a saturação de magnetização M_S.

Quando um campo H é aplicado os domínios mudam sua forma e dimensões, pelo movimento dos contornos dos domínios. A medida em que um campo externo é aplicado, os domínios vão se orientando na direção do campo, e esse processo continua com o aumento da intensidade do campo até que toda a amostra se torna um único domínio.

O comportamento de um material ferromagnético pode ser estudado pela curva de histerese, que correlaciona os valores de indução magnética (*B*) com os valores de campo magnético (*H*), conforme ilustra a Figura 7. A forma desta curva e, principalmente, a área existente sob esta é de grande importância na seleção do material ferromagnético para uma aplicação específica, tendo em vista representar o trabalho perdido irreversivelmente durante um ciclo do campo externo aplicado. O deslocamento dos domínios em um material ferromagnético não é completamente reversível e uma parte da magnetização permanece, quando *H* se reduz a zero [13].

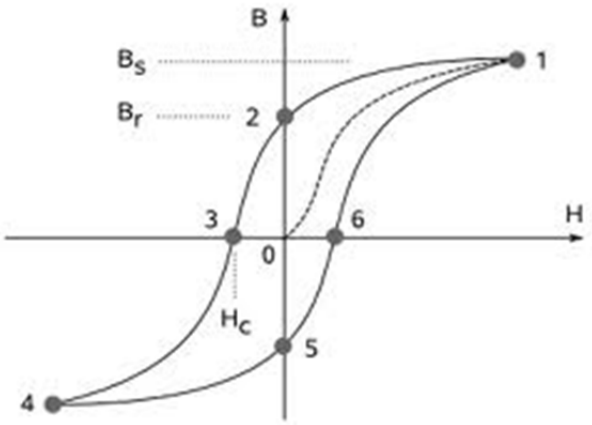


Figura 7. Curva de histerese magnética

2.4 – Nanofluidos

Os nanofluidos são obtidos a partir da suspensão de partículas de tamanho nanométrico (entre 1 e 100 nm) em fluidos convencionais de transferência de calor, usualmente líquidos.

Os nanofluidos têm mostrado capacidade de troca de calor significativamente superior a fluidos convencionais tais como: água, etileno-glicol, óleo, entre outros. Essa capacidade é devido a, principalmente, e entre outras possíveis razões, à maior ordem de grandeza da condutividade térmica dos sólidos utilizados nas suspensões [4,16].

2.4.1 – Ferrofluidos

Uma categoria de nanofluidos inteligente que vem ganhando destaque na ultima década são os ferrofluidos ou fluidos magnéticos. São assim chamados por apresentarem grande magnetização na presença de um campo magnético. Os ferrofluidos são dispersões coloidais de nanoparticulas magnéticas a base, principalmente, de ferrita (óxidos metálicos). As partículas sintetizadas apresentam, em geral, estrutura cristalina do tipo espinélio.

Quando aplicamos um campo magnético em um ferrofluido (ver figura 8), o sistema comporta-se, macroscopicamente, como se fosse uma única fase líquida magnética. Assim o ferrofluido pode ser deslocado, deformado, confinado apenas com o auxilio de um campo magnético externo.

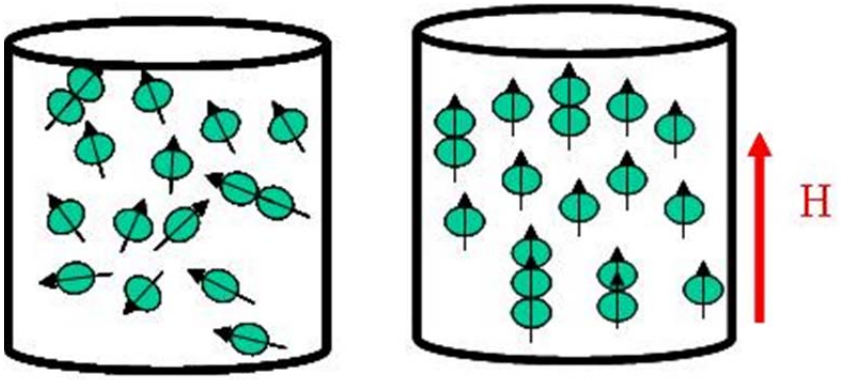


Figura 8. Fluido magnético sob ação de um campo magnético externo

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

Na medicina, os ferrofluidos são usados como meios de contraste para a Ressonância Magnética e pode ser usado para a detecção do câncer. O tratamento do câncer utilizando ferrofluido é denominado *Hipertermia Magnética*, do inglês Magnetic hyperthermia. Este tratamento é baseado no fato de que o ferrofluido localizado em um campo magnético que varia transfere calor.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 Reagentes

A fórmula química, pureza, peso molecular e a origem dos reagentes de partida empregados na síntese do óxido paramagnético $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ (NZF) via Método Poliol Modificado encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese do precursor da fase cerâmica $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular (g/mol)	Origem
Óxido de Níquel	Ni_2O_3	P.A.	165,38	NUCLEAR
Óxido de Zinco	ZnO	P.A.	129,39	VETEC
Óxido de Ferro	Fe_2O_3	P.A.	111,70	VETEC
Etilenoglicol	CH_3O	P.A.	62,07	FMAIA
Ácido Nítrico	HNO_3	65%	63,02	NUCLEAR

3.1.2 – Síntese do precursor da fase $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ via método poliol modificado.

Em um béquer de dois litros, foi realizada a dissolução em ácido nítrico e etilenoglicol de todos os sais precursores que fazem parte da estequiometria da fase cerâmica estudada. Foi realizada uma pré-calcinação sob atmosfera de N_2 com fluxo de 300 mL/min. A temperatura foi elevada a 150ºC, com patamar de 2 h e depois até 300ºC, com patamar de 1 h para com taxa de 10°C/min. O pó precursor, após desaglomerado e peneirado (325 mesh) foi calcinado em um forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI. A calcinações do pó precursor da fase $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ foi realizada em entre 400°C e 700°C com intervalo de 100°C e patamar de três horas na temperatura final de calcinação. A taxa de aquecimento foi de 5 ºC/min com fluxo de ar de 7 L/min. Os materiais obtidos possuem tamanho

médio de cristalito inferiores a 100 nm como mostrado em trabalhos realizados anteriormente [9].

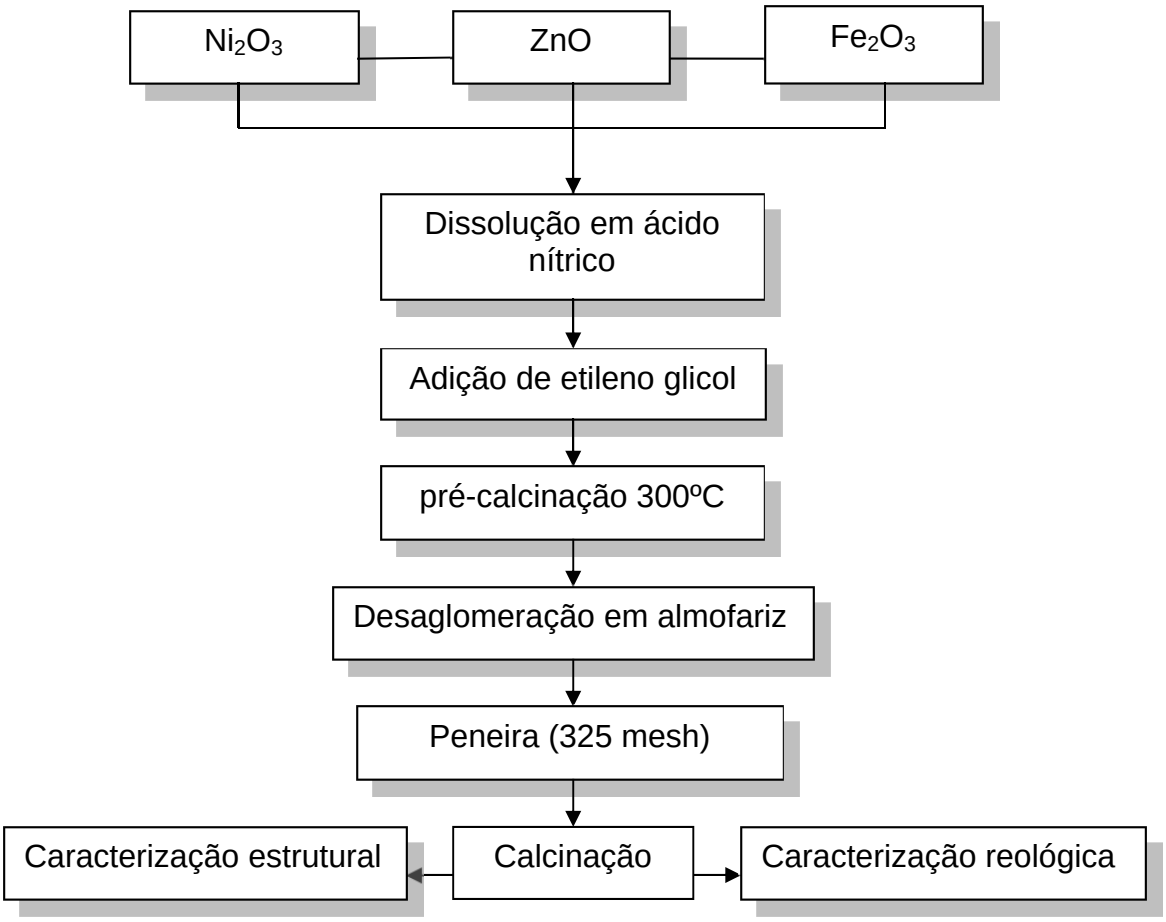


Figura 9. Fluxograma de síntese dos precursores da fase cerâmica $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ através do Método Poliol Modificado.

A Figura 10 (a) e (b) mostram fotografias do forno e câmara, respectivamente, onde foi realizado o ciclo de pré-calcinação do precursor do oxido NZF.

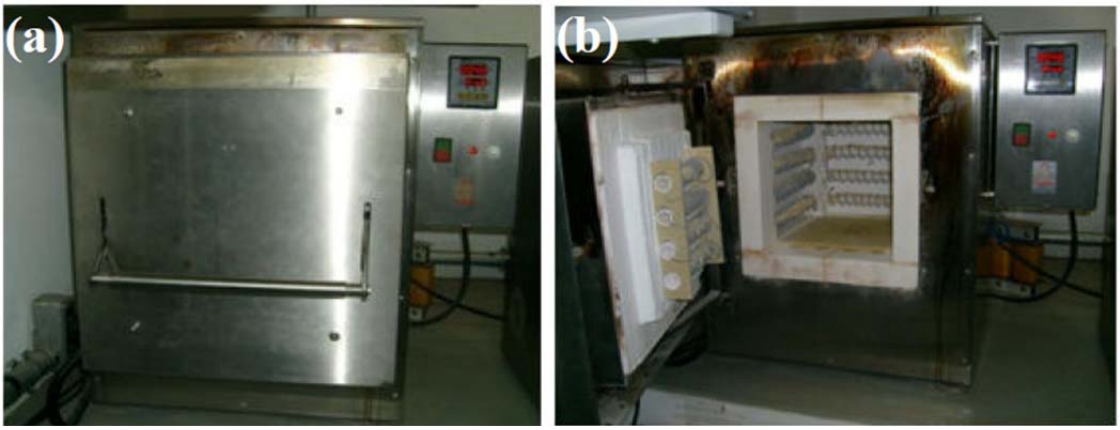


Figura 10. Forno utilizado para a calcinação do precursor da fase cerâmica NZF. (a) Forno fechado e (b) câmara.

3.1.3 - Caracterização Estrutural

Para compreender melhor a estrutura interna de objetos cujo tamanho tem a mesma ordem de grandeza dos átomos, é preciso observá-los de forma indireta através da forma com que a matéria interage com a radiação eletromagnética. A partir daí constrói-se um modelo de estrutura dos átomos que explique essas propriedades. A análise da radiação eletromagnética emitida ou absorvida por átomos é um ramo da química que conhecido por espectroscopia [14].

3.1.3.1 - Espectroscopia por absorção na região do infravermelho (FTIR)

Como nas demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto (sua ligações químicas) ou investigar a composição de uma amostra. A espectroscopia no infravermelho fornece evidencias da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. A técnica consiste em incidir um feixe monocromático coerente e colimado de radiação eletromagnética na amostra a ser analisada. Monitora-se a intensidade e o comprimento de onda da luz que atravessa a amostra ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico do material [17,18]. A espectroscopia no infravermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas dos materiais possuem freqüências de vibração específica, as

quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de *níveis vibracionais*) [19]. As vibrações moleculares são aproximadas pelo modelo do Oscilador Harmônico Simples (OHS) e a freqüência fundamental da ligação pode ser dada pela Lei de Hooke de acordo com a Equação (7):

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{7}$$

sendo υ a frequência de vibração fundamental, c a velocidade da luz, k a constante de força da ligação química e μ a massa reduzida do sistema.

Diversos fatores podem ser monitorados, como por exemplo, a estrutura cristalina, coordenação, massa atômica dos átomos constituintes e a força da ligação ou grupos de ligações. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) é adequada na caracterização de pós cerâmicos, porém os espectros de absorção vibracional desses materiais, de modo geral, mostram-se complexos apresentando um grande número de bandas, correspondendo cada banda a uma particular transição vibracional. A interpretação do espectro de pós cerâmicos pode ser realizada atribuindo freqüências de vibração a determinados grupos de átomos, quando relacionados à estrutura. A utilização dessa interpretação apresenta algumas adversidades como, por exemplo, a sobreposição de bandas de absorção. Nesta sobreposição, absorções secundárias em freqüências muito próximas da banda fundamental podem ser inclusas na banda aparente.



Figura 11. Imagem do espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) das nanopartículas foi realizada em um espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR com periférico de reflectância difusa. O intervalo espectral utilizado foi de 4000 – 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 128 scans. As amostras foram dispersas em KBr na proporção de 1:100.

3.1.3.2 - Difratometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) corresponde a uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos. Os raios X ao colidirem com o material podem ser espalhados sem perdas de energia pelos elétrons de um átomo da rede cristalina. Após a colisão, os raios-X são espalhados (mudam sua trajetória) mantendo a mesma fase e energia antes da colisão.

Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg [18].

As condições para ocorrência da difração de raios X vão depender da separação entre os planos e do comprimento de onda do raio incidente que são expressas pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{8}$$

onde *n*, corresponde a um número inteiro, que determina a ordem de difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente, *d* a distância interplanar (distância entre os planos hkl) e $2\theta_0$ o ângulo de difração, como mostrado na Figura.

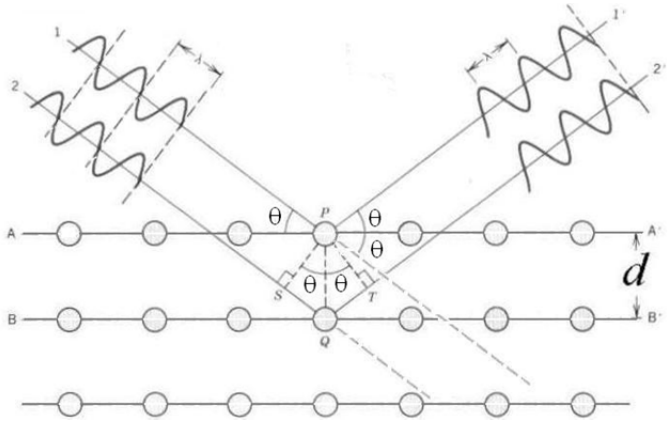


Figura 12. Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X (Lei de Bragg).

Como cada substância cristalina possui um padrão único de difração de raios X, os métodos de raios X de sólidos são recomendados para a identificação qualitativa. Assim, se for encontrado um padrão coincidente entre uma amostra desconhecida e uma amostra conhecida a identificação está confirmada.

A caracterização por difração de raios X da fase NZF foi realizada em um difratômetro de raios X da marca Rigaku-Rotaflex modelo RU-200B com radiação Cu-Kα (λ = 1,54060 A) com variação angular de 5° ≤ $2\theta_0$ ≤ 80°, com taxa de variação ou "passo" de 0,02°. Os dados de difratometria foram refinados utilizando-se o programa FullProf. O $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$, de estrutura tipo espinélio inverso, foi indexado a ficha JCPDS - 08-0234.

A Figura 13 mostra uma fotografia do difratômetro de raios X (item a) e uma fotografia do conjunto de emissão de raios X/porta amostra/detector de raios X (item b).



Figura 13. (a) Fotografia do difratômetro de raios X e (b) conjunto de emissão de raios X/porta amostra/detector de raios X.

3.1.3.3 - Cálculo do tamanho médio de cristalito do óxido NZF

O tamanho de cristalito do oxido $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ foi calculado através da equação (9):

$$\beta = \frac{K\lambda}{t_c \cos\theta_0} \tag{9}$$

sendo β a largura do pico onde a intensidade é a metade do seu valor máximo (denominada largura do pico a meia altura), λ e o comprimento de onda dos raios X, K uma constante de proporcionalidade denominada fator de forma com valor de 0,9 e t_C o tamanho médio de cristalito [10,17].

3.1.3.4 – Cristalinidade relativa

O parâmetro cristalinidade relativa (αr) foi calculado de acordo com a relação

$$\alpha_r(\%) = \frac{I^{hkl}}{I_0^{hkl}} x\ 100 \quad (10)$$

onde I_0^{hkl} 0 é a máxima área dos picos de difração associada ao plano hkl obtido na série calcinada

e I^{hkl} a área do pico associada ao mesmo plano hkl dos demais componentes da série [10,17].

3.1.4 – Caracterização Reológica

A Reologia é uma área da física que analisa as deformações ou as tensões de um material provocadas pela aplicação de uma tensão ou deformação. Compreender o comportamento reológico dos materiais permite conhecer a resposta interna destes materiais quando há aplicação de diferentes forças sobre o material. Quando uma pequena tensão é aplicada a um material sólido, uma deformação se inicia. O material irá continuar a se deformar até que as tensões moleculares (internas) se estabeleçam e equilibrem as tensões externas [20].

3.1.4.1 – Classificação dos Fluidos:

Reversíveis ou elásticos: são sistemas que não escoam; sua deformação é reversível e o sistema obedece à Lei de Hooke.

Irreversíveis ou viscosos: são sistemas que escoam; sua deformação é irreversível e o sistema obedece à Lei de Newton, de viscosidade constante.

Também podem ser classificados quanto à relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento:

Fluidos Newtonianos: sua viscosidade é constante, seguem a Lei de Newton. Esta classe abrange todos os gases e líquidos não poliméricos e homogêneos. Ex.: água, leite, soluções de sacarose, óleos vegetais.

Fluidos Não Newtonianos: a relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento não é constante [20].

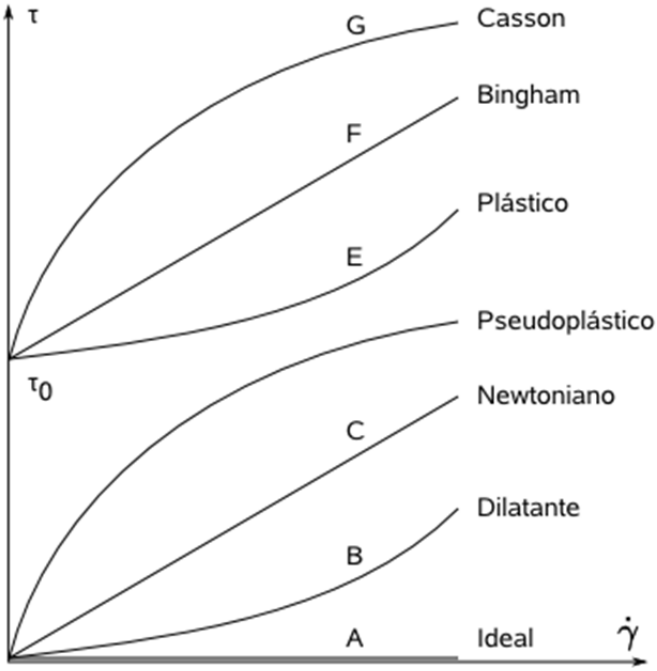


Figura 14. Curva dos diferentes tipos de fluidos (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento)

A: esse é o comportamento de um fluido ideal. Não há viscosidade e, portanto, a tensão de cisalhamento é nula em qualquer ponto.
B: a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento.
C: o tipo newtoniano já foi visto no início deste tópico. A esse grupo pertence a maioria dos fluidos práticos, como água e soluções aquosas, óleos, etc.
D: no grupo dos pseudo-plásticos, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Exemplos: alguns produtos alimentícios, massas de cerâmica e de cimento.

Os próximos tipos têm comportamento de plástico e requerem uma tensão inicial τ_0 para início do escoamento.

E: esse é um modelo de fluido plástico com características de aumento da viscosidade com aumento da taxa de cisalhamento.

F: o plástico de Bingham pode ser visto como um fluido newtoniano com uma tensão inicial maior que zero. É o comportamento aproximado de produtos alimentícios com alto teor de gordura (chocolate, manteiga, margarina).

G: o modelo de Casson mostra características plásticas, com redução da viscosidade no aumento da taxa de cisalhamento [20].

3.1.4.2 – Deformação em fluidos ideais

Uma das propriedades medida na deformação de fluidos é a viscosidade, que assim como o módulo (para sólidos) é um fator determinante para o uso e aplicações dos materiais fluidos. Além de ser uma medida direta da qualidade do fluido em serviço, a viscosidade pode fornecer importantes informações sobre variações estruturais que ocorrem durante a aplicação de uma deformação ou tensão.

A viscosidade de um líquido (inverso da fluidez) mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo de diferentes partes desse líquido. A discussão dos conceitos de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento tornam-se importantes, para que se possa entender melhor o conceito físico e matemático da viscosidade [20].

Tensão de cisalhamento - é a força por unidade de área cisalhante, necessária para manter o escoamento do fluido e é expressa segundo a equação (11).

$$\tau = \frac{F}{A} \tag{11}$$

Onde:

F → Força necessária para provocar um deslocamento (para o fluido escoar);

A → área exposta ao cisalhamento. As unidades usuais são: N/m^2 ou pascal (Pa), $dina/cm^2$ e lbf/ft^2, nos sistemas internacional, c.g.s e inglês, respectivamente.

Taxa de cisalhamento – é o deslocamento relativo das partículas ou moléculas do fluido. A taxa de cisalhamento também pode ser denominada de

grau de deformação ou gradiente de velocidade e pode ser descrita, matematicamente pela equação 11. A dimensão da taxa de cisalhamento é t^{-1} e sua unidade mais comum é s^{-1}

$$\gamma = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\delta \gamma}{\delta t} \qquad (12)$$

Onde:

∂v → variação da velocidade entre as moléculas/partículas ou camadas do fluido.

∂y → distância entre as camadas/moléculas/partículas.

∂γ/∂t → variação da deformação em função do tempo.

Matematicamente, a viscosidade (η) é a derivada do gráfico da força de cisalhamento por unidade de área entre dois planos paralelos de líquido em movimento relativo (tensão de cisalhamento, τ) versus o gradiente de velocidade dv/dy (taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$) entre os planos, isto é, $\tau = \eta\ \dot{\gamma}$, onde [20].

$$\eta = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{dv}{dy}} \qquad (13)$$

3.1.4.3 Preparação e caracterização dos nanofluidos

Os nanofluidos foram preparados utilizando o 2-butoxietanol (BTXOL) da marca Fluka, com pureza superior a 98%, como fase contínua ou meio hospedeiro para as nanopartículas paramagnéticas ferritas de níquel-zinco com estequiometria $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$. Foram utilizados 30% e 50% em peso de nanopartículas calcinadas a 700°C suspensas em BTXOL e a mistura foi homogeneizada em ultra-som durante 1 min. sem a utilização de dispersantes.

A caracterização reológica dos nanofluidos foi realizada em um reômetro Brookfield modelo programável DV-III. O periférico utilizado possui geometria de cilindros concêntricos para pequenas amostras (Small Sample Adapter) com spindle

RV 18. As medidas foram realizadas entre as frequências de 10 e 60 rpm com incremento de 2 rpm e tempo de estabilização de 30 segundos.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados em uma seqüência coerente com a divisão de atividades proposta pela metodologia no capítulo anterior.

4.1 - Caracterização da ferrita $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$

A caracterização da ferrita foi realizada utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difratometria de raios X.

4.1.1 – Espectroscopia na região do infravermelho

A identificação das ligações químicas, a formação da fase cerâmica $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ e a evolução da cristalinidade foram avaliadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os resultados obtidos são discutidos com base em tabelas de absorção de grupos funcionais. Os espectros de absorção na região do infravermelho da fase $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$, obtidos via Método Poliol Modificado, calcinada em temperaturas entre 400°C e 700ºC durante 2 horas, são mostrados na Figura 15.

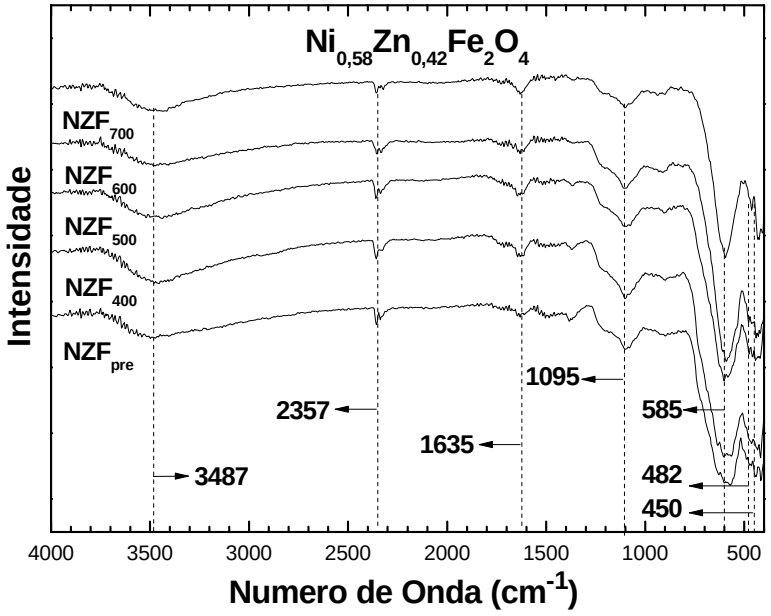


Figura 15. Espectro de absorção na região do infravermelho entre 4000 a 500 cm-1

Tabela 3. Atribuição das bandas referentes aos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para ferritas NiZn.

Bandas de Absorção (cm-1)	Atribuição
400-450	**(Fe^{3+} - O^{2-}) - octaedro**
482	**(Ni-O)**
437 a 505	**ZnO**
585	**(Fe^{3+} - O^{2-}) - tetraedro**
860 a 865	**(O-C=O)**
900 a 1100	**(C-C), (C-O)**
1300 a 1700	**(C=O), (C–O)Adsorvido**
2300 a 2500	**(C=O)**
3300 a 3500	**(O–H)Adsorvido**

De acordo com a Fig. 15 e com as atribuições listadas na Tab. 3 a banda de absorção ν_1 (entre 500 e 600 cm^{-1}) é atribuída às vibrações de estiramento metal–oxigênio nos sítios tetraédricos e a banda de absorção ν_2, em torno de 400 cm^{-1}, atribuída às vibrações de estiramento metal–oxigênio nos sítios octaédricos. *Cátions Ni^{2+} possuem preferência por ocupação de sítios octaédricos devido à distribuição de carga dentro da estrutura cristalina. No entanto, os íons Fe^{3+} podem ocupar os sítios octaédricos e tetraédricos. Os íons de Zn^{2+} possuem preferência em sítios tetraédricos devido à possibilidade de realizar ligação covalente com o oxigênio envolvendo a hibridização sp^3, assim a substituição de íons Fe^{3+} por Zn^{2+} afeta as vibrações (FeO_4) do sítio tetraédrico* [9].

A maior parte das bandas mostradas entre 1250 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} na Figura 15, estão associadas às vibrações pertencentes às moléculas orgânicas formadas durante o processo de síntese e perdem intensidade com o aumento da temperatura de calcinação. A fase possui diversas bandas com ruídos, principalmente abaixo de 500 cm^{-1}, o que indica que o material possui baixa simetria sendo que esse efeito é reduzido com o aumento da temperatura de calcinação.

Em todas as amostras, observou-se um conjunto de bandas próximas a 2500 cm^{-1} associadas ao estiramento simétrico do dióxido de carbono ns (C=O) presente na atmosfera de medida. As bandas acima de 2800 cm^{-1} são referentes ao

estiramento simétrico das moléculas de vapor de água ns (O–H) e monóxido de carbono adsorvido na estrutura.

4.1.2 – Difração de Raios X

A Figura 16 mostra os difratogramas do pó da ferrita de NZF pré-calcinada e calcinada de 400°C a 700°C no qual é possível identificar a fase $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ utilizando a ficha JCPDS-08-0234. Observa-se, em baixas temperaturas, um conjunto completo de linhas de difração, bem como uma elevada intensidade relativa destas linhas. Um aumento da cristalinidade (cristalização) da fase $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ ocorre com o aumento da temperatura de calcinação, isto é perceptível ao se observar que os picos tronam-se mais intensos e estreitos a medida que a temperatura de calcinação aumenta.

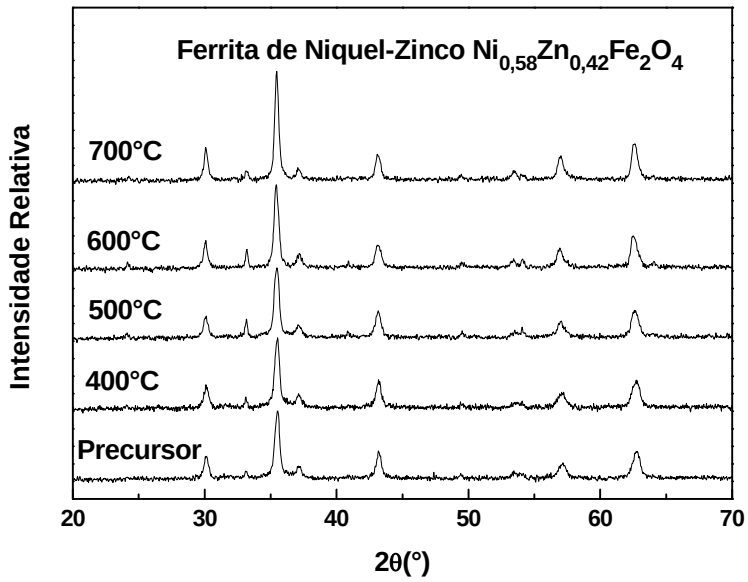


Figura 16. Difratogramas da fase $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ calcinada em diferentes temperaturas por 3 horas em atmosfera de fluxo de ar.

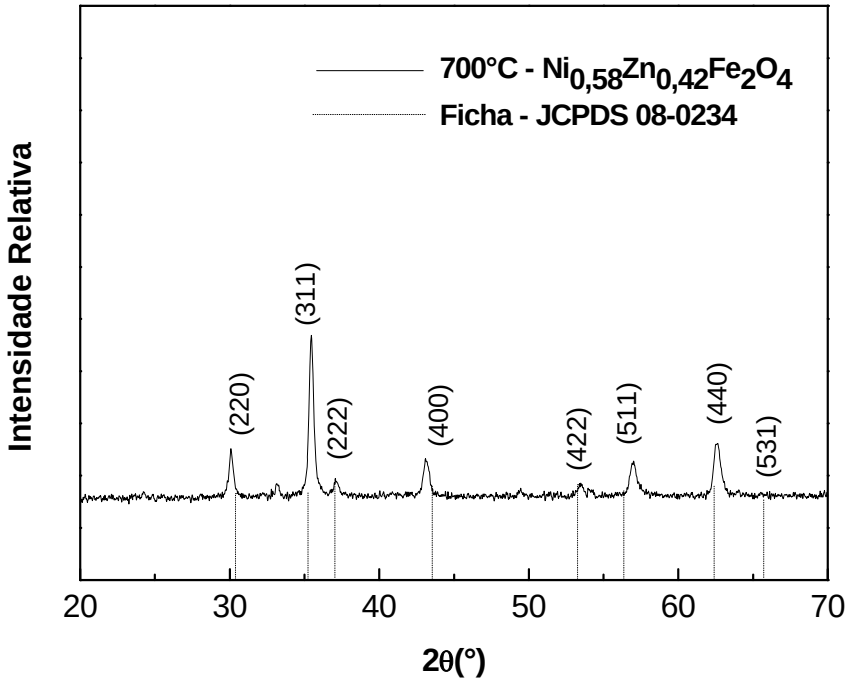


Figura 17. Comparação do difratograma do óxido $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$, obtido a 700ºC, com a ficha JCPDS 08-0234.

A Tabela 4 lista os valores de tamanho de cristalito (nm), a cristalinidade relativa (%), para todas as amostras investigadas de NFZ.

Tabela 4. Valores de tamanho de cristalito (nm), Largura a meia altura, cristalinidade relativa (%).

Temperatura de calcinação (ºC)	Tamanho médio do cristalito (nm)	Largura a meia altura	Cristalinidade Relativa (%)
Precursor	-	-	-
400	4,73	7,640	26,53
500	11,67	0,545	30,55
600	11,83	0,531	25,56
700	12,7	0,515	44,44

4.2 – Caracterização Reológica

As nanopartículas de NiZn, calcinadas a 700C foram misturadas ao butoxietanol em concentrações de 30 % e 50% de NZF . A Evolução dos parâmetros reológicos de nanofluidos funcionais de ferrita de níquel-zinco, $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ são mostrados na figura 18 e figura 19.

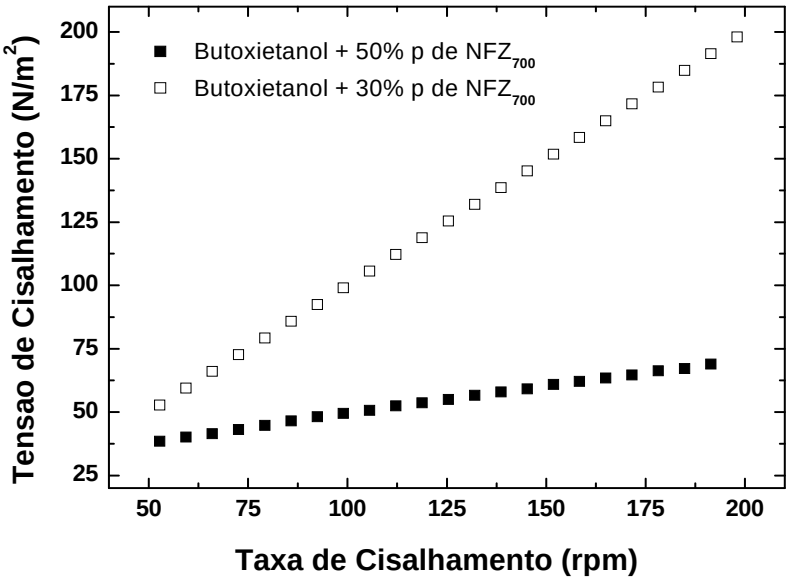


Figura 18. Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento

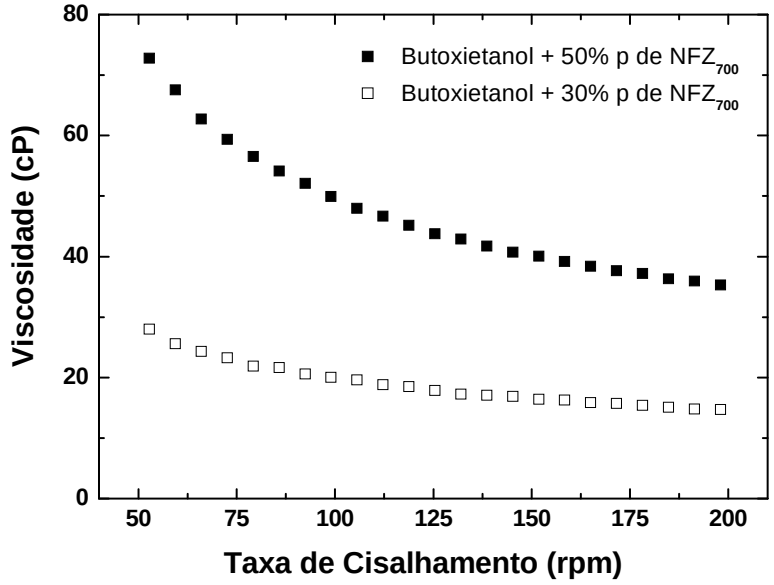


Figura 19. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

De acordo com a figura 18 e figura 19, a evolução dos parâmetros investigados sugere que os nanofluidos funcionais apresentam, aproximadamente, comportamento de um plástico de Bingham se caracteriza como um comportamento Newtoniano onde a curva de fluxo apresenta uma tensão limite, ou seja, o fluxo só ocorre depois de vencida uma determinada tensão limite para o cisalhamento. O aumento da quantidade de nanopartículas altera a evolução dos parâmetros reológicos viscosidade e tensão de cisalhamento. Como esperado, a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento e cresce com o aumento percentual da fração de nanopartículas possivelmente associado ao crescimento da proporção de fluido organizado. A tensão de cisalhamento cresce com o aumento da taxa de cisalhamento devido ao aumento da quantidade de energia fornecida e decresce com o aumento percentual da fração de nanopartículas o que sugere redução na capacidade de armazenamento de energia.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Nanopartículas do óxido ferrita de níquel-zinco com estequiometria $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ foram sintetizadas pela rota química denominada Método Poliol Modificado calcinados entre 400°C e 700°C obtendo-se pós nanométricos. Através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e difratometria de raios X, foi possível identificar a ligações características da fase desejada e comparar o padrão de difração com a ficha JCPDS-08-0234 respectivamente. A definição das bandas e as análises de DRX sugerem a formação de fase única e cristalina. Nanofluidos funcionais foram preparados através da adição destas nanopartículas paramagnéticas calcinadas a 700°C em butoxietanol. A caracterização reológica foi realizada e a evolução dos parâmetros viscosidade e tensão de cisalhamento sugerem que os nanofluidos funcionais investigados apresentam comportamento próximo ao de um plástico de Bingham.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

a) Realizar caracterizações elétricas e dielétricas dos nanofluidos;
b) Realizar medidas de refletividade dos materiais (avaliação da absorção de microondas);
c) Realizar as medidas magnéticas das nanopartículas;
d) Realizar a análise térmica dos materiais;
e) Identificar e implantar a utilização de agentes estabilizantes para os nanofluidos visando a estabilidade da fase dispersa.

REFERÊNCIAS

[1] – Koch, C. C. **Nanostrutured Materials, Processing, Properties and Potential Applications**. New York: Noyes Publications/ William Andrew Publishing (2002).

[2] – William D. Callister, J. **Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução***.* 7ed. Rio de Janeiro: LTC. 2011.

[3] – CARMO, W. S. F; L. O. Salmazo; F. S. Bellucci; M. A. L. Nobre. **Condutividade elétrica em suspensões coloidais de niobato ferroelétrico disperso em fluidos polares** In. Anais do 54° Congresso Brasileiro de Cerâmica*,* Foz do Iguaçu/PR, 12p, (2010).

[4] – SILVA, F. G. **Propriedades de Exchange Bias e Congelamento de spins de superfície em Nanopartículas Magnéticas**. Dissertação (mestrado)—Universidade de Brasília, Instituto de Física, (2009).

[5] – Spaldin, N. **Magnetic Materials, fundamentals and device applications***.* New York: Cambridge. (2003)

[6] – C. F. M.Costa ; A. P. Diniz1; K. M. S. Viana; D. R. Cornejo; R. H. G. A. Kiminami. Ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ dopada com samário: análise estrutural,morfológica e eletromagnética. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos***, v.5.3* , 28-33. (2010).

[7] – V. L. Soethe, E. L. Nohara, L. C. Fontana, M. C. Rezende. **Filme Finos absorvedores de Radiação Eletromagnéticas Depositados MagnetronSputtering** In**:** 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil (2006).

[8] – BRITO, V. L. O. Ferritas Ni Zn: Breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica, **Cerâmica**, v.52, p. 221-231, 2006.

[9] – CARMO, W. S. F; L. O. Salmazo; F. S. Bellucci; M. A. L. Nobre. **Comportamento reológico de nanofluidos paramagnéticos preparados com a fase cerâmica ferrita de níquel zinco** *In. Anais do 54° Congresso Brasileiro de Cerâmica,* Foz do Iguaçu/PR, 12p, (2010).

[10] – SALMAZO, L. O. **Influência da adição de nanopartículas paramagnéticas de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ nas propriedades estruturais e dielétricas de filmes de borracha natural: preparação e caracterização**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, (2011).

[11] – MACHADO, K. D. **Teoria do Eletromagnetismo**. Volume II. Ponta Grossa: Editora UEPG, 2002, 929 pp.

[12] – Lawrence J. Van Vlack. **Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais**. Editora Campus. 10ª edição. 1984.

[13] – PAULO, E. G. **Síntese e caracterização de ferrita de níquel zinco nanocristalina por combustão, para aplicação em compósito elastomérico absorvedor de microondas**. Dissertação (mestrado). Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2006).

[14] – ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

[15] – VENÁGAS, A. A. L. **Caracterização magnética de nanopartículas de níquel com alto grau de desordem estrutural.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin, (2008).

[16] – GOMES, J. D.. **Estudo das Propriedades Estruturais Locais de Fluidos Magnéticos: Da Nanopartícula à Dispersão**. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, Instituto de Física. DF, Brasília, Brasil (2007).

[17] – BELLUCCI, F. S. **Caracterização dielétrica de partículas nanométricas e nanoestruturadas de óxido de niobato da família tetragonal tungstênio bronze com estequiometria $KSr_2Nb_5O_{15}$**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, (2009).

[18] – SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

[19] – ALBUQUERQUE, C. A. **Modelagem Molecular Aplicada ao Desenvolvimento de Sistemas Nanoscópicos Bioatívos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Itajubá – Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, (2008).

[20] – BARRA, G. M. O. Notas de Aula, Disciplina: **Reologia em processamento de polímeros**. Programa de Graduação em Engenharia de Materiais UFSC, 2007.