MINISTÉRIO DA DEFESA

EXÉRCITO BRASILEIRO

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

LETÍCIA DOS SANTOS AGUILERA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS NANOESTRUTURADOS DE $ZnFe_2O_4$ PRODUZIDOS POR *FREEZE CASTING*

Rio de Janeiro
2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

LETÍCIA DOS SANTOS AGUILERA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS NANOESTRUTURADOS DE $ZnFe_2O_4$ PRODUZIDOS POR *FREEZE CASTING*

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado 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.

Orientadores: Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo – D.Sc.
Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva – D.Sc.
Prof. Ronaldo Sérgio de Biasi – Ph.D.

Rio de Janeiro
2019

c2019

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).

CIP - Catalogação na Publicação

Aguilera, Letícia dos Santos
Síntese e caracterização de corpos cerâmicos nanoestruturados de ZnFe2O4 produzidos por freeze casting / Letícia dos Santos Aguilera. — Rio de Janeiro, 2019.
115 f.

Orientadores: André Ben-Hur da Silva Figueiredo; Marcelo Henrique Prado da Silva; Ronaldo Sérgio de Biasi.

Tese (doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2019.

1. Freeze Casting. 2. Processamento cerâmico. 3. Nanopartículas de ZnFe2O4. 4. Magnetismo. I. Figueiredo, André Ben-Hur da Silva, orient. II. Silva, Marcelo Henrique Prado da, orient. III. Biasi, Ronaldo Sérgio de, orient. IV. Título

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da Biblioteca do IME.
Os dados foram fornecidos pelo(a) próprio(a) autor(a).

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

LETÍCIA DOS SANTOS AGUILERA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS NANOESTRUTURADOS DE $ZnFe_2O_4$ PRODUZIDOS POR *FREEZE CASTING*

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado 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.
Orientadores: Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo – D.C.
Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva – D.C.
Prof. Ronaldo Sérgio de Biasi – Ph.D.

Aprovada em 30 de maio de 2019 pela seguinte Banca Examinadora:

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

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

Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva – D.C do IME

Prof. Rubens Lincoln Santana Blazutti Marçal – D.C da UNICAMP

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

Profª. Mariella Alzamora Camarena – D.C da UFRJ

Profª. Leila Rosa de Oliveira Cruz – D.C do IME

Prof. Alaelson Vieira Gomes – D.C do IME

Rio de Janeiro
2019

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

AGRADECIMENTOS

À minha família, Márcia, Sérgio e Airton pelo carinho incondicional e à minha irmã e amiga, Lívia.

Aos meus orientadores André Ben-Hur da Silva Figueiredo, Marcelo Henrique Prado da Silva e Ronaldo Sérgio de Biasi por mais esse projeto confiado a mim. Obrigada pela dedicação e atenção. Não foram poucas as revisões de resumos, pôsteres e artigos. Trabalhamos demais! Além de orientadores vocês foram amigos. Sou muito grata a vocês pelas nossas conquistas.

Ao professor José Brant de Campos. Nem sei o que lhe dizer. Tem sido tanto aprendizado a partir de todo o seu conhecimento e gentileza. Que possamos ir mais vezes ao LNLS e à LBF juntos! Obrigada por tudo.

À professora Leila Rosa de Oliveira Cruz pela recepção na pós-graduação e pelo período em que foi Coordenadora e que tanto fez por nós, alunos.

Aos professores Mariella Alzamora Camarena, Luiz Paulo Brandão, Édio Pereira Lima Júnior, Flavio James Humberto Tommasini Vieira Ramos, Suzana B. Peripolli, Alaelson Vieira, e Roberto da Costa Lima pelo auxílio com as análises, estudos e laboratórios. Agradeço muito ao Rubens Lincoln Santana Blazutti Marçal pelas orientações à distância e sua imensa participação nesse trabalho. Segui seus passos.

Agradeço aos amigos Natália, Jheison, Suzana, Noan, Hilles, Gisele, Ramon e Wesley pela parceria nessa longa caminhada da pós-graduação.

Ana Paula, minha irmã do coração. Agradecer a você é pouco. Não se agradece tudo que você faz por mim e pela minha família. Cada gráfico plotado deste trabalho (e dos outros também) tem sua participação! Obrigada pela amizade, pela paciência, pela casa que dividimos desde o mestrado. Desejo tudo de melhor para você, sempre. Espero ser verdade quando você diz que vai morar perto de mim!

Danúbia, parceira de prova de Ensaios Mecânicos, de laboratório, de pesquisa, de congresso, de amizade, de conversas por olhares e grunhidos. Todo sucesso e amor do mundo para você. Obrigada pela companhia e cumplicidade.

Ao Eustáquio. Agradeço muito ao Eustáquio. Ao amor, tempo e carinho dedicados a mim. Obrigada por ser a pessoa com quem eu posso contar para tudo. Você me ensina todos os dias: de termodinâmica a itens de sobrevivência em um mundo pós-apocalíptico. Obrigada, paixãozinha, com todo o coração.

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

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

“Tonight, I'm gonna have myself a real good time
I feel alive
And the world I'll turn it inside out, yeah!
I'm floating around in ecstasy
So, don't stop me now. Don't stop me
'Cause I'm having a good time, having a good time.”

QUEEN - DON'T STOP ME NOW

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES 10
LISTA DE TABELAS 13
LISTA DE ABREVIATURAS 15
LISTA DE SIGLAS 16

1. INTRODUÇÃO 19
1.1. Motivação para a Pesquisa 19
1.2. Escolha do Tema 20
1.3. Objetivos da Pesquisa 20
1.3.1. Objetivos Específicos 21
1.4. Originalidade 21

2. REVISÃO DA LITERATURA 22
2.1. Ferritas: Estrutura e Propriedades 22
2.1.1. Ferrita de Zinco 24
2.1.2. Superparamagnetismo 25
2.2. Síntese por Combustão em Solução (SCS) 25
2.3. Processamento Cerâmico: *freeze casting* 26
2.3.1. Aditivo Polimérico 28
2.3.2. Secagem ou Liofilização 29
2.3.3. Sinterização em Estado Sólido 30

3. MATERIAIS E MÉTODOS 31
3.1. Síntese por Combustão em Solução (scs) 31
3.2. Instrumentação do Equipamento de Congelamento 32
3.2.1. Dedo Frio e Suporte para as Amostras 32
3.2.2. Recipiente Térmico 34
3.2.3. Elemento de Aquecimento 35
3.2.4. Sensor de Temperatura 36
3.2.5. Controladora 37

3.2.6. Montagem da unidade de congelamento 38
3.3. *Freeze casting* 41
3.3.1. Preparação da Suspensão 41
3.3.2. Congelamento da Suspensão 41
3.3.3. Liofilização das Amostras 42
3.3.4. Sinterização 43
3.4. Caracterização 44
3.4.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF) 44
3.4.2. Termogravimetria (TGA) 45
3.4.3. Difração de Raios X (DRX) 46
3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 47
3.4.5. medidas de Densidade, Porosidade, Densificação e Redução de Volume ... 49
3.4.6. Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV) 50

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 51
4.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF) 51
4.2. Termogravimetria e Primeira Derivada (TGA E DTG) 61
4.3. Difração de Raios X (DRX) 65
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 68
4.5. Medidas de Densidade, Porosidade, Densificação e Retração Volumétrica.. 74
4.6. Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV) 76

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS 78

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 79

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 80

ANEXO I. 74

ANEXO II. 75

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG.2.1 Estrutura do Espinélio 22

FIG.3.1 Dedo frio de cobre com e sem a chapa..... 33

FIG.3.2 Esquema do recipiente térmico: dupla parede de polipropileno revestido de poliestireno expandido (3,0 cm) 34

FIG.3.3 Esquema e detalhe do elemento de aquecimento: Ni/Cr 80/20, ⌀ 1,0 mm (espessura), ⌀ 0,4 mm (interno), 60,0 m (comprimento) 35

FIG.3.4 Esquema de montagem do PT-100 de 3 fios e orifício no dedo frio.. 37

FIG.3.5 Esquema elétrico..... 39

FIG.3.6 Montagem final da unidade de congelamento (a e b). Elementos construtivos (c e d) 40

FIG.3.7 Rampa de resfriamento das amostras 42

FIG.3.8 Etapas de tratamento térmico para vaporização/eliminação do ligante polimérico e sinterização das amostras..... 43

FIG.4.1 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ pura..... 52

FIG.4.2 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 53

FIG.4.3 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-400 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 54

FIG.4.4 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 55

FIG.4.5 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-8000 ..... (2, 3, 4, 6 e 8%p) 56

FIG.4.6 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas 57

FIG.4.7 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-400 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas 58

FIG.4.8 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas 59

FIG.4.9 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-8000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas 60

FIG.4.10 TGA e DTG da amostra de $ZnFe_2O_4$ pura..... 61

FIG.4.11 TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 62

FIG.4.12 TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-400 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 62

FIG.4.13 TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 63

FIG.4.14 TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-8000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 64

FIG.4.15 Difratograma de raios X da amostra de $ZnFe_2O_4$ pura..... 65

FIG.4.16 Difratograma de raios X da amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 – 2%p – sinterizada 66

FIG.4.17 Difratograma de raios X da amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 – 3%p – sinterizada 66

FIG.4.18 Difratograma de raios X da amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 – 4%p – sinterizada 66

FIG.4.19 Difratograma de raios X da amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 – 6%p – sinterizada. 66

FIG.4.20 Difratograma de raios X da amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 – 8%p – sinterizada. 67

FIG.4.21 MEV da amostra de $ZnFe_2O_4$ pura 68

FIG.4.22 MEV das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200: (a) 2%p, (b) 3%p, (c) 4%p, (d) 6%p e (e) 8%p sinterizadas 69

FIG.4.23 MEV das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-400: (a) 2%p, (b) 3%p, (c) 6%p e (d) 8%p sinterizadas 70

FIG.4.24 MEV das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000: (a) 2%p, (b) 3%p, (c) 4%p (d) 6%p e (e) 8%p sinterizadas 71

FIG.4.25 MEV das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-8000: (a) 2%p, (b) 3%p, (c) 4%p (d) 6%p e (e) 8%p sinterizadas 72

FIG.4.26 (a) MAV das amostras de $ZnFe_2O_4$ pura e com PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) após sinterização. (b) detalhe ampliado 77

LISTA DE TABELAS

TAB.3.1 Condições de análise dos ensaios de DRX 47

TAB.3.2 Valores teóricos da densidade e parâmetro de rede da $ZnFe_2O_4$ 49

TAB.4.1 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ pura 52

TAB.4.2 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 53

TAB.4.3 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-400 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 54

TAB.4.4 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 55

TAB.4.5 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-8000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 56

TAB.4.6 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas 57

TAB.4.7 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-400 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas 58

TAB.4.8 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas 59

TAB.4.9 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-8000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas 60

TAB.4.10 Dados TGA e DTG da amostra de $ZnFe_2O_4$ pura 62

TAB.4.11 Dados TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 62

TAB.4.12 Dados TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-400 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 63

TAB.4.13 Dados TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 63

TAB.4.14 Dados TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-8000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) 64

TAB.4.15 Dados do refinamento pelo método de Rietveld para amostras de $ZnFe_2O_4$ pura e sinterizadas 67

TAB 4.16 Espessura média de poros e paredes das amostras observadas por MEV 74

TAB 4.17 Média da densidade e porosidade aparente, densificação e retração volumétrica das amostras sinterizadas..... 75

LISTA DE ABREVIATURAS

CFC	-	Cúbica de Face Centrada (estrutura cristalina)
C/N	-	Razão combustível-nitrato
DRX	-	Difração de Raios X
DTG	-	Primeira derivada da Termogravimetria
EDS	-	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
EBSD	-	Difração de elétrons retroespalhados
G/N	-	Razão glicina-nitrato
GOF	-	Goodness of Fit
ICSD	-	Inorganic Crystal Structure Database
IVTF	-	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
MAV	-	Magnetometria por Amostra Vibrante
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAM	-	Poliacrilonitrila
PEG	-	Polietileno glicol
PID	-	Proportional-intragral-derivate
PMMA	-	Polimetil metacrilato
PS	-	Poliestireno
PVA	-	Álcool poli vinílico
PVB	-	Polivinil butiral
PVC	-	Policloreto de vinila
PVP	-	Polivinilpirrolidona
SCS	-	Síntese por Combustão em Solução
SSR	-	Relé de estado sólido
T_f	-	Temperatura de fusão
TGA	-	Termogravimetria
Vcc	-	Tensão de corrente contínua
Vca	-	Tensão de corrente alternada

LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CAPES	Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal e Nível Superior
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
IME	Instituto Militar de Engenharia
IPqM	Instituto de Pesquisa da Marinha
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro

RESUMO

A técnica *freeze casting* de processamento cerâmico foi aplicada, de forma inovadora, em nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ para a produção de corpos cerâmicos porosos. As nanopartículas foram sintetizadas pelo método de combustão em solução utilizando nitratos metálicos como precursores e glicina como agente redutor. Suspensões coloidais contendo PEG-200, 400, 4000 e 8000 nas concentrações 2%p, 3%p, 4%p, 6%p e 8%p, como ligante, e nanopartículas foram submetidas a baixas temperaturas em uma unidade de congelamento produzida para tal finalidade. As amostras foram liofilizadas em baixa pressão e sinterizadas por 1h em 1300 ºC. Foram utilizadas as técnicas IVTF, TGA/DTG, para caracterização do material puro sintetizado e das amostras contendo PEG com massa molar e concentrações de estudo. As amostras contendo PEG-4000 sinterizadas foram escolhidas para serem analisadas por DRX e MAV. Todos os corpos cerâmicos produzidos foram caracterizados quanto à porosidade aparente e densidade relativa pelo método de Arquimedes e observados por MEV. A rampa de sinterização foi eficiente na eliminação do ligante polimérico em todas as amostras e foi obtida densificação em torno de 25%. Não foram observadas por DRX transformações de fases durante a sinterização e foi verificado tamanho absoluto de cristalito nanométrico para a ferrita pura e acima de 200 nm para as amostras sinterizadas. Todas as amostras contendo PEG-8000 apresentaram fratura interna. Verificou-se a tendência de estreitamento dos poros com o aumento da massa molar e concentração de PEG e constância na porosidade aparente dos corpos cerâmicos (em torno de 60%, exceto para as amostras contendo PGE-400 com 6%p e 8%p), indicando maior área superficial nas amostras PEG-8000 do que nas amostras de PEG-200. As nanopartículas caracterizadas por MAV apresentaram comportamento superparamagnético, enquanto nas amostras sinterizadas foi observado comportamento paramagnético.

ABSTRACT

Freeze casting technique was innovatively applied to $ZnFe_2O_4$ nanoparticles for the production of porous ceramic bodies. The nanoparticles were synthesized by the solution combustion method using metal nitrates as precursors and glycine as fuel. Colloidal suspensions containing PEG-200, 400, 4000 and 8000 at concentrations 2wt%, 3wt%, 4wt, 6wt% and 8wt%, as binder, and nanoparticles were put to low temperatures in a freezing unit produced for this purpose. The samples were dried at low pressure and sintered for 1h at 1300 °C. FTIR and TGA/DTG techniques were used to characterize the pure synthesized material and the samples containing PEG. Sintered samples containing PEG-4000 were chosen to be analyzed by XRD and VSM. All the ceramic bodies produced had the apparent porosity and relative density characterized by the Archimedes' method and observed by SEM. The sintering ramp was efficient in removing the polymer binder in all samples and the obtained densification was around 25%. By XRD, it was not observed any phase transformation during sintering and the absolute size of nanosized crystallite was verified for pure ferrite and above 200 nm for the sintered samples. All samples containing PEG-8000 showed internal fracture. There was a tendency of pore narrowing with increasing molar mass and PEG concentration and constancy in the apparent porosity of the ceramic bodies (around 60%, except for samples containing PGE-400 with 6 wt% and 8 wt%), indicating greater surface area in PEG-8000 samples than in PEG-200 samples. The nanoparticles characterized by VSM showed superparamagnetic behavior, while in the sintered samples, paramagnetic behavior was observed.

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO PARA A PESQUISA

As diversas aplicações tecnológicas com a participação de nanopartículas de ferritas magnéticas são aproveitadas há mais de 60 anos, com constante investigação da cristalografia e das propriedades químicas, elétricas, fotoelétricas, térmicas e magnéticas (BRABERS, 1995). Existem diversas técnicas de produção de nanopartículas de ferrita, como sol-gel, moagem de alta energia e co-precipitação. Dentre as mais usuais, a técnica de síntese por combustão em solução é a mais simples, rápida e econômica, visto que produz pós cerâmicos nanométricos de alta pureza sem a utilização de tratamentos térmicos posteriores. Compósitos de matrizes poliméricas, cerâmicas ou metálicas com nanopartículas de ferritas são aplicados, por exemplo, na produção de materiais biomédicos, transportadores de fármacos, agentes de contrastes magnéticos, catalisadores, pigmentos, purificadores e agentes removedores de íons, impurezas e microrganismos da água (RUDGE et al., 2000; CUNNINGHAM et al., 2005; YI; LEE; YING, 2006; ARRUEBO et al., 2007; MAHDAVIAN; MIRRAHIMI, 2010).

A técnica de *freeze casting* consiste na fabricação de materiais porosos a partir de segregação de partículas em um solvente em baixa temperatura. O solvente é retirado por sublimação e, em seguida o material é sinterizado (DEVILLE, 2008; DEVILLE; MEILLE; SEUBA, 2015; MARÇAL; LOURO, 2016). Fatores como concentração de sólidos na suspensão, taxa de congelamento e incorporação de aditivos como ligantes e dispersantes, influenciam a microestrutura formada no processo (FUKASAWA et al., 2001a; FUKASAWA et al., 2001b).

É uma técnica largamente utilizada para a produção de biocerâmicas, já que a estrutura porosa formada é semelhante às estruturas ósseas, mas também como materiais absorvedores e materiais para catálise devido à grande área superficial e a presença de macro, meso e microporos (DEVILLE, 2008; FUKASAWA et al., 2001a). Outro ponto positivo é o fato de o processo de fabricação ser aplicável a qualquer cerâmica, como carbeto de silício, nitreto de silício, alumina, óxido de cobre, óxido de

ferro, hidroxiapatita, óxido de titânio, sílica, argilas, além de metais, polímeros e de a morfologia permitir a fabricação de compósitos, com introdução de uma segunda fase nos canais porosos obtidos pelo processamento. (FUKASAWA et al., 2001a; FUKASAWA et al., 2001b; FUKASAWA et al., 2002; TANG et al., 2005; SEPULVEDA; PLUNK; DUNAND, 2015; PARK et al., 2017; PLUNK; DUNAND, 2017; MARÇAL, 2014). Diversos parâmetros da técnica de *freeze casting* ainda foram pouco estudados e isso abre um largo ambiente para pesquisa, uma vez que a combinação de materiais e processamento para melhoria de propriedades é uma das vertentes da Ciência dos Materiais.

1.2. ESCOLHA DO TEMA

As muitas áreas de aplicação das nanopartículas magnéticas assim como de materiais porosos são conhecidas, entretanto a produção de corpos cerâmicos porosos com nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ conformados por *freeze casting* é inovador e descortina a possibilidade do desenvolvimento de novas aplicações.

O material produzido se mostra potencialmente adequado para remoção de contaminantes de meio aquoso.

1.3. OBJETIVOS DA PESQUISA

Este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar corpos cerâmicos magnéticos porosos, utilizando a técnica de *freeze casting,* tendo como base suspensões aquosas de nanopartículas de ferrita de zinco, variando a massa molar e a concentração do aditivo orgânico. O intuito foi verificar a alteração da morfologia dos poros formados e alcançar o controle da porosidade do material.

1.3.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Síntese de nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ pelo método de combustão em solução;
- Aplicação do processamento cerâmico *freeze casting* em suspensões aquosas contendo nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ e o aditivo polimérico polietileno glicol (PEG).
- Variação da massa molar e concentração do PEG adicionado às suspensões da seguinte forma: PEG-200, 400, 4000 e 8000 nas concentrações 2%, 3%, 4%, 6% e 8% em peso.
- Caracterização tanto das nanopartículas quanto dos corpos cerâmicos produzidos quanto aos aspectos térmicos, estruturais, morfológicos e magnéticos.

1.4. ORIGINALIDADE

A originalidade do trabalho está em não haver na literatura estudos sobre a aplicação da técnica de *freeze casting* utilizando nanopartículas de ferrita, nem um estudo em relação ao controle de porosidade obtido pela variação de aditivo polimérico. É dada assim a importância do presente estudo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. FERRITAS: ESTRUTURA E PROPRIEDADES

Materiais cerâmicos podem ser definidos como sólidos cujo a maior parte de sua composição é de não-metais inorgânicos. Vários materiais englobam essa definição, dos tradicionais aos mais modernos produtos industriais. As cerâmicas sólidas podem apresentar diversas estruturas cristalinas típicas (KINGERY et. al., 1976). Os óxidos metálicos que apresentam estrutura complexa do tipo espinélio ($MgAl_2O_4$) tem os íons de O^{2-} com raios iônicos de 0,14 nm, formando uma rede cúbica de face centrada (CFC). Os íons de raio atômico menores ocupam os sítios tetraédricos (Mg^{2+}), chamados sítios A e os sítios octaédricos [Al^{3+}], chamados sítios B (CULLITY; GRAHAM, 2009).

As ferritas são óxidos metálicos que possuem estrutura cristalina do tipo espinélio (FIG.2.1), representada pela fórmula química $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, sendo M qualquer metal divalente, como Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+} que se alojam nos sítios A ou B. São, de forma geral, ferrimagnéticas, mas a ocupação desses sítios influencia diretamente as propriedades magnéticas destes materiais (CULLITY; GRAHAM, 2009; KINGERY et. al., 1976).

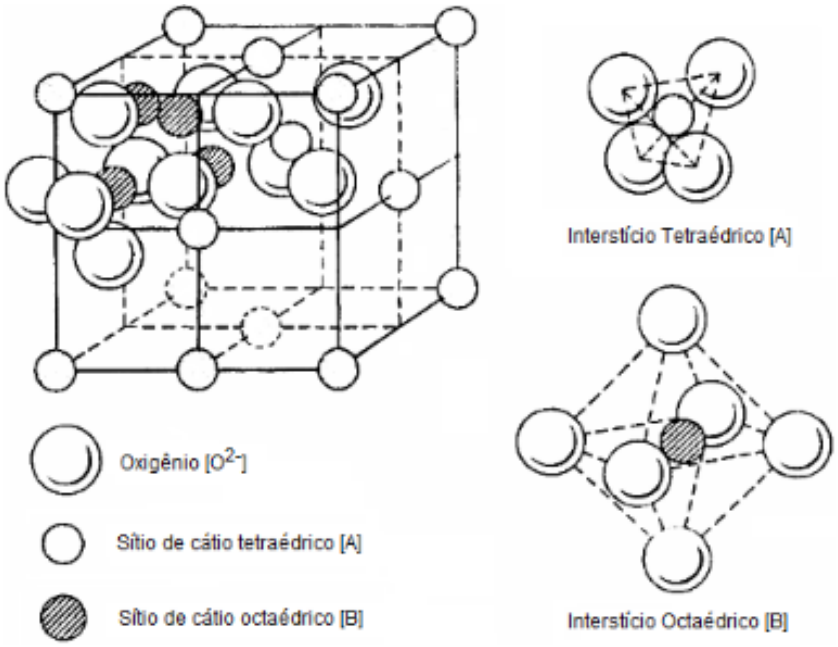


FIG.2.1 Estrutura do Espinélio (adaptado de KINGERY et. al., 1976)

Em cada célula unitária elementar do espinélio existem 32 íons de oxigênio, 32 sítios octaédricos e 64 sítios tetraédricos. Considerando uma sub célula dessa estrutura, existem 8 sítios tetraédricos e 4 octaédricos, em um total de 12 sítios disponíveis para 3 cátions ocuparem, sendo um divalente e dois trivalentes. Nem todos os sítios tetraédricos e octaédricos existentes na estrutura são ocupados pelos íons, apenas 1/8 dos sítios (A) e 1/2 dos sítios [B]. Algumas ferritas seguem a configuração do mineral espinélio e tem o íon divalente M^{2+} ocupando os sítios (A), enquanto os íons Fe^{3+} ocupam os sítios [B], sendo chamado de espinélio normal. Tais ferritas apresentam momento de spin nulo e são paramagnéticas acima da temperatura de Néel. Outras ferritas apresentam inversão na distribuição dos íons na estrutura de espinélio, tendo os sítios [B] ocupados por M^{2+} e parte dos íons Fe^{3+} e a outra parte dos íons Fe^{3+} ocupam o sítio (A). Essa ocupação normalmente é desordenada, gerando uma resultante não nula de momentos magnéticos. Essas ferritas apresentam comportamento ferrimagnético. A configuração intermediária, em que há ocupação de M^{2+} e Fe^{3+} nos sítios (A) e [B] em proporções (x) variando de 0 a 1, são comuns e denomina o espinélio como parcialmente invertido (CULLITY; GRAHAM, 2009; KINGERY et. al., 1976). As EQ.2.1, 2.2 e 2.3 representam as configurações:

$$(M^{2+})_A[Fe_2^{3+}]_BO_4^{2-} \qquad \text{EQ.2.1}$$

$$(Fe^{3+})_A[M^{2+}Fe^{3+}]_BO_4^{2-} \qquad \text{EQ.2.2}$$

$$(M^{2+}_{1-x}\ Fe^{3+}_x)_A[M^{2+}_x\ Fe^{3+}_{2-x}]_BO_4^{2-} \qquad \text{EQ.2.3}$$

As interações entre os sítios (A) e [B] (AA, AB, BB) geradas pela distribuição dos íons na estrutura resultam no magnetismo das ferritas. A interação AB é mais forte, sendo que o alinhamento dos spins nos sítios A são antiparalelo aos do sítio B. As interações AA e BB são fracas e tendem a ser negativas, ou seja, alinhamentos antiparalelos entre si (CULLITY; GRAHAM, 2009).

2.1.1. Ferrita de zinco

As ferritas em dimensões macroscópicas podem ter características bastante distintas quando comparadas a partículas em dimensões nanométricas. As propriedades das nanopartículas são determinadas principalmente pela rota de síntese, como o pH, precursores, quantidade de solutos, distribuição dos íons na estrutura cristalina, os estados de oxidação dos cátions e as temperaturas de síntese e análise (ZHANG et. al., 1998; RATH et. al., 1999; MOZAFFARI et. al., 2010; LEMINE et. al., 2011), além de tratamentos térmicos empregados.

Apesar de apresentarem, teoricamente, estrutura de espinélio normal, frequentemente inversões parciais são reportadas na literatura como por Akhtar et. al. (2009) que verificou que as nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ eram $(Zn_{0,50}Fe_{0,50})[Zn_{0,50}Fe_{1,50}]O_4$ para síntese em meio básico e $(Zn_{0,75}Fe_{0,25})[Zn_{0,25}Fe_{1,75}]O_4$ em meio ácido, ambas sintetizadas a 400ºC. Em uma síntese acima de 600ºC, a configuração encontrada foi a mesma que a verificada no material não nanométrico.

Ferritas invertidas ou parcialmente invertidas terão comportamento ferrimagnético, em que os momentos de dipolo magnéticos divididos nas sub-redes (sítios), e orientados inversamente terão momento magnético resultante não nulo, com uma sub-rede mais forte do que a outra.

A ferrita de zinco *bulk* tem estrutura de espinélio normal, o que significa que os íons de Zn^{2+}, com momento magnético nulo, estão nos sítios (A) e os íons Fe_2^{3+} estão nos sítios [B]. Nessa ferrita, a interação AB é nula e a interação BB é antiparalela, resultando em momento de spin nulo. Por ser muito fraca, pequenas quantidades de energia desalinham a orientação antiparalela dos sítios [B], havendo um comportamento paramagnético em temperaturas superiores a 9K (Temperatura de Néel) e não antiferromagnético como esperado (CULLITY; GRAHAM, 2009). A ferrita de zinco nanométrica apresenta comportamento superparamagnético, como reportado por diversos autores (WANG, M. et al., 2008; LEMINE et al., 2011; HOQUE et al., 2016; RAMESHBABU et al., 2016).

2.1.2. Superparamagnetismo

Partículas nanométricas comportam-se como um único domínio gigante ou supermomento magnético, considerando que cada átomo da partícula contribui para um momento magnético resultante enorme e individual (CULLITY; GRAHAM, 2009; KINGERY et. al., 1976), chamado por Bean e Livingston (1959) de superparamagnetismo. É o comportamento paramagnético observado para os materiais, diferente apenas no valor do momento magnético.

Na investigação do comportamento magnético de materiais superparamagnéticos, a curva de magnetização pelo campo aplicado característica desses materiais não apresenta coercividade, isto é, não há presença de histerese (BEAN; LIVINGSTON, 1959) em temperatura ambiente. A histerese aparecerá e o superparamagnetismo deixará de existir quando partículas de um determinado tamanho são resfriadas a baixo de uma temperatura particular (temperatura de bloqueio), ou quando o tamanho de partícula aumentar acima de um diâmetro em particular (aproximadamente acima de 100 nm), em temperatura constante.

2.2. SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO (SCS)

Muitos métodos são reportados na literatura para a síntese de pós cerâmicos. Variam de métodos mecânicos envolvendo predominantemente moagem para a redução no tamanho de um material granular grosso (referido como cominuição) a métodos químicos envolvendo reações químicas sob condições controladas em soluções ou processos sólido-gás (RAHAMAN, 2006; ALVES et. al., 2013).

A síntese por reação de combustão destaca-se na literatura como uma técnica alternativa para preparação de pós cristalinos com elevado grau de pureza, tamanho de partículas nanométrico e baixo custo, devido à homogeneidade atingida pela solubilidade dos reagentes em água (CASTRO et. al, 1996; MIMANI; PATIL, 2001), além de ser interessante para produção em larga escala pela fácil reprodutibilidade e simplicidade (ALVES et. al., 2013).

O processo consiste em uma reação química complexa, rápida, exotérmica e autossustentada que forma o material nanométrico (MIMANI; PATIL, 2001). Trata-se de uma reação redox, tendo como precursores nitratos metálicos, fornecedores dos cátions para a formação dos óxidos metálicos, e um redutor orgânico (combustível) como a ureia, ácido cítrico ou glicina. O resultado é um produto aglomerado e poroso, semelhante a uma espuma seca facilmente desaglomerável (CASTRO et. al, 1996). A síntese deve levar em consideração as relações estequiométricas entre a quantidade de combustível e os nitratos precursores da reação, chamada de razão Combustível-Nitrato (C/N). Maiores quantidades de combustível darão origem a maiores tamanhos de partículas devido ao tempo maior de queima (ALVES et. al., 2013). A baixa exposição às altas temperaturas de síntese, por ser rápida e extremamente exotérmica, promove a formação de pequenos tamanhos de cristalito e a técnica dispensa tratamentos térmicos posteriores (RAHAMAN, 2006).

É possível utilizar diferentes fontes de aquecimento da solução aquosa. Podem ser fornos mufla pré-aquecidos, fornos de micro-ondas ou mesmo chapas aquecedoras comumente encontradas em laboratórios experimentais, sendo que pelo método, os óxidos nanométricos são adquiridos em temperaturas a baixo de 400ºC (MIMANI; PATIL, 2001).

2.3. PROCESSAMENTO CERÂMICO: *FREEZE CASTING*

O processamento cerâmico compreende uma sequência de operações capazes de alterar o aspecto físico e a estrutura química do material cerâmico, bem como identificar as variáveis importantes de um sistema cerâmico. O entendimento e o controle dos efeitos dessas variáveis possibilitam alterar e controlar as propriedades finais do produto cerâmico produzido, minimizando defeitos microestruturais (REED, 1995).

Diversos métodos de conformação de pós cerâmicos são conhecidos e usados há bastante tempo. Incluem prensagem dos pós a seco, produção de pastas plásticas pela mistura com água e polímeros orgânicos e posterior conformação por prensagem e moldagem de suspensões ou pastas concentradas (alto volume de sólidos),

seguidos de processo de queima ou sinterização (RAHAMAN, 2006). Com o objetivo de melhorar propriedades com baixos custos, técnicas tem sido estudadas para a conformação das chamadas cerâmicas avançadas. Neste sentido, *freeze casting* ganhou atenção pela estrutura complexa e orientada adquirida após o processo de conformação controlado. Além disso, requer poucos insumos além de água e é pouco agressivo ao meio ambiente.

Pode ser aplicada a qualquer material e tem simples preparação de amostras (DEVILLE, 2017). A carga sólida, com partículas abaixo de 100 μm, é misturada a um solvente, podendo ser água, canfeno ou alguns álcoois, e a aditivos, como ligantes ou dispersante em baixas concentrações. Nessa etapa, se faz uma suspensão coloidal, em que as partículas devem ser estáveis e desaglomeradas e não podem segregar do líquido. A concentração de sólidos na suspensão varia com a porosidade que se deseja no corpo cerâmico ao final do processo e pode variar de 10% a 50% em volume. Tal variação terá influência direta na porosidade final obtida no material. A adição de um ligante, geralmente abaixo de 5% em peso da massa sólida, tem importância na promoção de resistência mecânica dos corpos verdes evitando colapso da estrutura durante a sublimação do solvente. Essa suspensão é colocada em contato com um líquido refrigerante, como nitrogênio líquido ou álcoois resfriados, congelando o solvente com crescimento dos cristais solidificados. Esses cristais movem as partículas cerâmicas e as comprimem nos espaços entre os cristais. A velocidade de congelamento deve ser controlada, pois se trata de fator importante na formação da estrutura final devido a sua influência no crescimento dos cristais congelados. A etapa seguinte, chamada de secagem ou liofilização, consiste na retirada do solvente solidificado sublimando-o da fase sólida para a fase gasosa por ambiente de pressão reduzida. A sinterização é a última etapa do processo que promove consolidação da estrutura formada no congelamento e densificação do corpo cerâmico (DEVILLE; SAIZ; TOMSIA, 2007; DEVILLE, 2008; FUKUSAWA et. al., 2001a).

A estrutura porosa dos corpos verdes, corpos conformados e não sinterizados, é uma réplica negativa da morfologia do crescimento dos cristais do solvente durante o processo de congelamento e dessa forma, muitos são os fatores que influenciam na formação da estrutura. É a etapa crítica para aquisição de estrutura desejada. Um fator de muita importância é a quantidade de pó cerâmico sólido adicionado na

suspensão (TANG et. al., 2005). Baixas concentrações de sólido tendem a gerar corpos verdes mais porosos e orientados, já que é mais fácil a frente de congelamento mover as partículas da frente dos cristais e comprimi-las. Para maiores concentrações de sólidos, o processo de crescimento dos cristais de gelo é bloqueado pelas partículas e pela baixa disponibilidade de solvente para o congelamento, resultando em poros desalinhados e menor porosidade (TANG et. al., 2005; FUKUSAWA et. al., 2001b). Frentes lentas de congelamento, devido a baixas taxas de resfriamento, não promovem crescimento dos cristais do solvente. Por outro lado, congelamentos rápidos, sem gradiente de temperatura, geram nucleação múltipla, sem orientação preferencial de crescimento. Taxas bem controladas permitem o crescimento dos cristais ao longo do gradiente de temperatura de forma orientada, com capacidade de extensão por toda a amostra (DEVILLE, 2008).

2.3.1. Aditivo polimérico

O uso de aditivos em processamento cerâmico é comum e estes podem promover diversas funcionalidades práticas ao processo. Podem ter funções como melhoria de molhabilidade das partículas em suspensão, aumento de viscosidade aparente (espessantes), diminuição da sedimentação das partículas suspensas, controle de propriedades reológicas, fornecimento de comportamento plástico para cerâmicas frágeis (plastificantes), redução de taxa de migração de líquidos, antiespumantes e a função de maior importância é a promoção de resistência mecânica dos corpos verdes, mantendo a morfologia da estrutura obtida previamente (REED, 1995).

Em se tratando de *freeze casting*, o uso de ligantes orgânicos é essencial para a resistência do corpo verde durante e a liofilização, em que, devido à baixa pressão imposta, a estrutura obtida durante o congelamento é fragilizada, podendo colapsar durante a secagem. O ligante permite que as partículas comprimidas durante o congelamento fiquem mais próximas umas das outras e ganhem resistência mecânica. (DEVILLE, 2017; PEKOR; NETLLESHIP, 2014).

Os ligantes mais convencionais utilizados no processamento cerâmico são PVA (álcool polivinílico), dispersões poliméricas, polissacarídeos ou derivados de celulose.

Muitos outros ligantes já foram usados: PVB (polivinil butiral), emulsão de polímero acrílico, carboximetilcelulose, PAM (poliacrilonitrila), PEG (polietileno glicóis), PMMA (polimetil metacrilato), PS (poliestireno), PVP (polivinilpirrolidona).

A classe de ligantes de polietileno glicóis, de fórmula molecular [HO - (CH_2 - CH_2 - O)$_n$] é comercialmente disponível em pesos moleculares que variam de 200 a 35000 g/mol. PEG's de baixo peso molecular são líquidos relativamente estáveis ao calor. À medida que o grau de polimerização aumenta, a viscosidade aumenta e, em um peso molecular de cerca de 1000 g/mol, o ligante torna-se um sólido macio com uma consistência semelhante à cera ou parafina. Os PEGs enquanto ligantes são muito puros, são solúveis em água e têm solubilidade limitada em uma ampla faixa de solventes (REED, 1995; ALEMDAR et al., 2005). São boas opções quando o solvente é água, uma vez que o grupo -OH é polar, tendo assim boa eficiência como dispersantes (RAHAMAN, 2006).

2.3.2. Secagem ou liofilização

Após o congelamento de toda a suspensão cerâmica, o material segue para a etapa de secagem, também chamada de liofilização. Nesse processo, o material é mantido em baixa temperatura ou pressão, dependendo das propriedades do solvente, para que todo o solvente em fase sólida sublime, ou seja, passe para o estado gasoso sem que atinja a fase líquida, o que acarretaria em colapso da estrutura conseguida no congelamento. A pressão reduzida altera o ponto de evaporação da água, tendo como referência o ponto triplo do solvente. A medida em que a temperatura da amostra aumenta, a água sólida começa a evaporar. O tempo de secagem varia de acordo com a quantidade de solvente e dimensões dos corpos produzidos.

2.3.3. Sinterização em estado sólido

Após o solvente ter sido totalmente retirado, o corpo verde deve passar pela etapa de sinterização e densificação. Nessa etapa, o corpo verde é exposto a temperaturas altas, mas abaixo da temperatura de fusão do pó cerâmico (entre 75% e 80% da T_f).

Apesar de não ocorrer fusão, as partículas são unidas por processos de difusão atômica no estado sólido. A força motriz desse processo é a redução da energia livre de superfície das partículas, gerando assim uma massa consolidada, com menor área superficial. Essa união das partículas reduzirá a porosidade do corpo cerâmico (RAHAMAN, 2006). A difusão atômica também promoverá o aumento da densificação do corpo pelo transporte de massa dentro dos grãos – partículas – nos poros da estrutura ou crescimento de grãos. A transferência de massa através do volume do material permite que os centros de partículas se aproximem, gerando mudanças na forma e retração da peça, ou seja, a densificação. Quando houver mais processos de densificação, haverá favorecimento da produção de corpos densos. Quando houver mais processos de crescimento de grãos haverá produção de corpos com alta porosidade. A microporosidade poderá ser alterada, mas a macroporosidade criada no congelamento do solvente é mantida (RAHAMAN, 2006; REED, 1995; DEVILLE, 2008).

Óxidos de ferros tem altas temperaturas de fusão, com grande estabilidade térmica. A temperatura de fusão da $ZnFe_2O_4$ é 1650ºC e a temperatura de sinterização escolhida foi 1300ºC, o que corresponde e 78% da T_f (HANSSON; HAYES; JAK, 2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO (SCS)

As nanopartículas de ferrita de zinco foram obtidas a partir do método de combustão em solução, utilizando como reagentes nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e nitrato de ferro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) (ambos da marca Aldrich, 98,0% de pureza) e glicina ($C_2H_5NO_2$) como combustível para a reação (marca Aldrich, 98,5% de pureza). A razão Glicina-Nitrato (G/N) escolhida foi 1,0. A quantidade de reagentes foi determinada a partir de cálculo estequiométrico, como na EQ.3.1, para obtenção de $ZnFe_2O_4$ e a solução dos reagentes foi feita em água destilada, em temperatura ambiente. A água foi utilizada como veículo de homogeneização. Para tal, considera-se duas reações simultâneas: uma mistura de nitratos e a combustão da glicina. Foi preparada solução suficiente para a obtenção de 60 g de ferrita.

$$Zn(NO_3)_2.6H_2O+2Fe(NO_3)_3.9H_2O+3C_2H5NO_2+27/4O_2 \rightarrow ZnFe_2O_4+1/2N_2+10NO_2+6CO_2+135/2H_2O \qquad \text{EQ.3.1}$$

A solução foi aquecida a 100°C, em chapa de aquecimento, ocorrendo a evaporação da água e a formação de uma massa altamente viscosa que, após ignição, deu origem ao pó nanométrico. O pó foi facilmente desaglomerado por maceração mecânica em almofariz.

O pó nanométrico foi caracterizado pelas técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF), Termogravimetria (TGA), Difração de Raios X (DRX) e Magnetometria por Amostra Vibrante (MAV).

3.2. INSTRUMENTAÇÃO DO EQUIPAMENTO DE CONGELAMENTO

Uma unidade de congelamento foi instrumentada e sua utilização é dedicada à etapa correspondente da técnica *freeze casting* de processamento cerâmico e os elementos e as etapas de construção são descritas a seguir.

3.2.1. Dedo frio e suporte para as amostras

A unidade de congelamento prevê a presença de um dedo frio, elemento que promove a transferência de calor das amostras para o elemento refrigerador.

A transferência de calor gerada na etapa de congelamento ocorre por difusão, descrita pela lei de Fourier, um processo de condução térmica unidimensional e estacionária. A EQ.3.2 representa esse processo de transferência de energia em que ΔQ/Δt é a taxa de transferência, *A* é a área da seção transversal, *d* é a espessura do material, ΔT é o gradiente de temperatura e *k* condutividade térmica do material.

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{kA\Delta T}{d} \qquad \text{EQ.3.2}$$

Metais são os melhores materiais condutores e dentre eles o Cobre puro apresenta $k_{298\,K}$ = 385 W/mK, sendo o melhor condutor depois da Ag. Outro material bom condutor em baixas temperaturas é o Al. O dedo frio deve ser, portanto, feito de um material bom condutor térmico e de custo e disponibilidade acessível como o Cu. Uma barra maciça de Cu eletrolítico de 1 pol de diâmetro e 50,0 cm de comprimento foi adquirida para a este trabalho. As dimensões foram escolhidas baseadas no projeto de fixação da barra no recipiente térmico que será descrito adiante.

Os moldes das amostras podem ser colocados diretamente sobre o dedo frio, sendo suas dimensões limitadas à estabilidade conforme a área da barra. Como otimização de espaço e tempo, uma chapa quadrada de cobre eletrolítico, com largura de 10,0 cm e 0,5 cm de espessura foi adquirida para ser posicionada sobre a área transversal da barra de cobre, como mostrado no esquema da FIG.3.1.

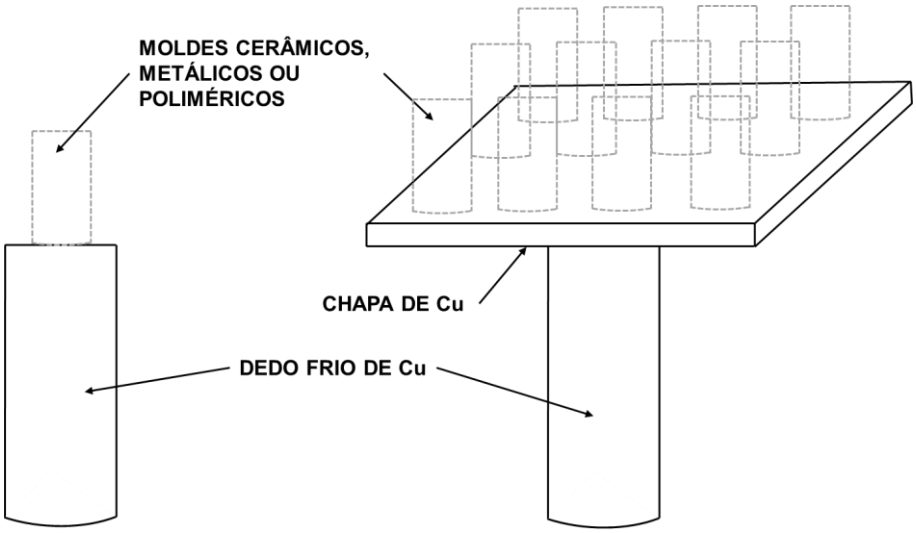


FIG.3.1 Dedo frio de cobre com e sem a chapa

Tanto a barra quanto a chapa sendo do mesmo material, a transferência de calor será homogênea e haverá baixo gradiente de temperatura ao logo das dimensões da chapa.

O molde em que a suspensão é colocada para o congelamento pode ser de material metálico, cerâmico ou polimérico. A escolha deste material poderá interferir na direção de crescimento dos cristais de gelo, por exemplo, em moldes de cobre, a nucleação e crescimento dos cristais poderá ser tanto transversal quanto radial, visto que o gradiente de temperatura será o mesmo para o substrato e para as paredes do molde. Moldes poliméricos, de teflon, polietileno, polipropileno ou policloreto de vinila (PVC), (DEVILLE, 2010; DONG et al, 2016; WASCHKIES; OBERACKER; HOFFMANN, 2011; ARAKI; HALLORAN, 2005; HONG, et al, 2011; XIE, et al, 2013) são muito utilizados e devido a condutividade térmica ser muito menor que a do dedo frio, esses moldes proporcionam transferência transversal de calor. A condutividade térmica do PVC, por exemplo é de 0,21 W/mK em 25 ºC. Além disso, é um material de baixo custo e grande disponibilidade, podendo ser encontrado em várias dimensões utilizadas em tubulações hidráulicas.

Outras possibilidades de construção incluem duplo dedo frio, um superior e outro inferior ou molde fechado, conforme a necessidade de direcionamento do congelamento.

3.2.2. Recipiente térmico

Uma caixa térmica com dupla parede de polipropileno e tampa de polietileno foi escolhida para ser o recipiente térmico. Ao longo de toda a dupla parede existe 3,0 cm de espessura de poliestireno expandido, excelente isolante térmico, com k = 0,038 W/mK em 25 ºC, assim como o polipropileno, com k = 0,25 W/mK. As dimensões externas da caixa são 45,0 cm de largura, 38,0 cm de altura e 33,0 cm de profundidade. O volume útil dado pelo fabricante é de 32,0 litros. O recipiente deve suportar o preenchimento com nitrogênio líquido que será o elemento refrigerador do processo de congelamento. A temperatura de ebulição do nitrogênio líquido é -196 ºC. Nesta configuração, determinou-se experimentalmente que 15,0 litros de nitrogênio líquido vertidos no recipiente são suficientes para todo o ciclo térmico.

Essa caixa térmica é facilmente encontrada para aquisição. Ela foi escolhida por suas dimensões, material de fácil higienização e propriedades térmicas adequadas, custo e uma característica particular na tampa. Existe um acesso ao interior da caixa sem que toda a tampa seja aberta (FIG.3.2), assim há diminuição na perda do nitrogênio líquido durante o preenchimento e possibilidade de reposição durante o experimento. Outra característica são os rebaixos, destinados orginalmente para porta copos. Em um deles foi feito um corte circular para a fixação da barra de cobre (dedo frio).

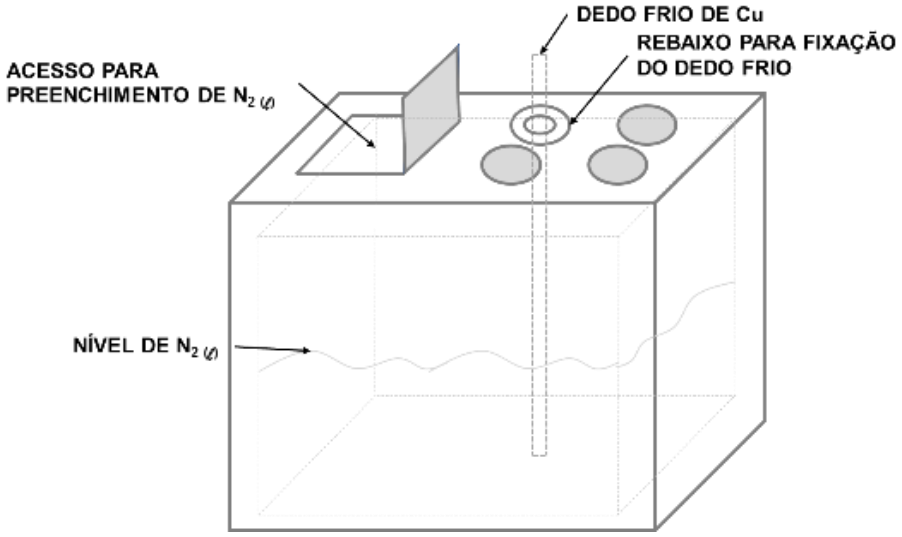


FIG.3.2 Esquema do recipiente térmico: dupla parede de polipropileno revestido de poliestireno expandido (3,0 cm)

3.2.3. Elemento de aquecimento

Para que haja o controle da taxa de resfriamento das amostras é necessário um elemento de aquecimento. Este elemento deve fornecer calor suficiente para impedir a rápida perda de energia para o nitrogênio líquido. Ele é colocado no dedo frio, próximo às amostras.

Uma resistência elétrica tipo espiral de 200W de potência nominal foi colocada a 4,0 cm da extremidade do dedo frio (FIG.3.3). O fio da resistência é de liga de Ni/Cr 80/20 comercial de 1,0 mm de espessura, bastante comum para tal aplicação (NUKIYAMA, 1966; GREEN; CLOTHIER, 1988; SEARS, et al, 2017; VELDERS; SCHOEN; SAGGIOMO, 2018; TALALAY, 2018).

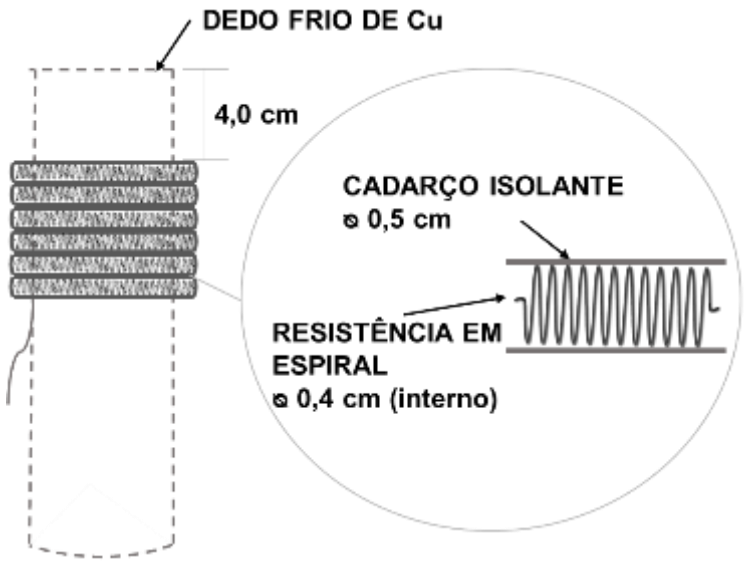


FIG.3.3 Esquema e detalhe do elemento de aquecimento: Ni/Cr 80/20, ⌀ 1,0 mm (espessura), ⌀ 0,4 mm (interno), 60,0 m (comprimento)

A resistividade elétrica do material (ρ) é 108 x 10^{-8} Ωm e, considerando a tensão da rede de 127V, o comprimento calculado (Lei de Ohm – EQ.3.3) para a potência requisitada foi 60,0 m. O arame foi enrolado em formato de bobina de diâmetro interno de 0,4 cm, tendo, aproximadamente 4600 espiras.

Para aumentar a vida útil, a resistência foi envolta em um cadarço de isolamento elétrico, evitando o contato da resistência com a umidade gerada pelo resfriamento do dedo frio. Nesta configuração, a temperatura pode atingir 350 ºC.

$$R = \rho \frac{L}{A}$$ EQ.3.3

3.2.4. Sensor de Temperatura

Um componente bastante importante para projeto de uma unidade de congelamento é o sensor de temperatura. Podem ser termopares, termostatos ou termo resistores (RODRÍGUEZ-PARRA; MORENO; NIETO, 2012; WASCHKIES; OBERACKER; HOFFMANN, 2011; HUANG, et al, 2017; XIE, et al, 2013; WEGST, et al, 2010; DEVILLE; SAIZ; TOMSIA, 2007). São dispositivos que respondem a um estímulo físico ou químico de maneira específica que pode ser medida analogicamente.

Os termopares abrangem uma faixa larga de trabalho, variando de -200 ºC a 1250ºC, e por isso são largamente utilizados em aplicações industriais, podendo ser dos tipos E, K, J, T dependendo dos metais de que são feitos, entre outros. São sensíveis a pequenas mudanças de temperatura e respondem rapidamente às mudanças ambientais. São constituídos de um par de fios metálicos diferentes unidos em uma das extremidades. A diferença de temperatura entre o par de fios metálicos gera uma diferença de tensão termoelétrica. São calibrados para que a variação da temperatura seja padronizada. São de baixo custo e alta durabilidade.

Os termo resistores, apresentam mudança de resistência elétrica no fio com a variação da temperatura. A Pt é o material mais comumente usado neste tipo de sensor de temperatura pois tem resposta linear em uma ampla faixa de temperaturas, -200 ºC até 1030 ºC, além de ter alta precisão, baixo tempo de resposta, alta estabilidade e ótima repetibilidade (LIPTAK). Além da Pt, podem ser encontrados sensores desse tipo de Níquel ou Cobre. São confeccionados em enrolamento e encapsulados em bulbo cerâmico, além de uma bainha de aço inox. A vantagens sobre os termopares é a maior linearidade (Resistência *versus* temperatura) e precisão na faixa de trabalho. Para minimizar os efeitos da resistência dos fios condutores, podem ser encontrados em montagens de 2, 3 ou 4 fios (LIPTAK; ABNT NBR 13773: 2008; ASTM E644-11:2011).

A termoresistência de Pt de 100Ω (a 25 ºC) de 3 fios foi escolhida para este trabalho. Conhecida como PT-100, sua faixa de trabalho vai de -250 ºC a 850 ºC. Os valores de resistência em função da temperatura para PT-100 são descritos na norma ABNT NBR 13773:2008 e na ASTM E1137/E1137M-08 (2014).

Apesar de apresentar maior custo do que os termopares, o PT-100 foi escolhido pela faixa de temperatura e características de sensibilidade. As características deste elemento são: bainha metálica de ⌀ 0,06 cm, 4,0 cm de comprimento, fio conector de 80,0 cm. Este foi posicionado a 2,0 cm da extremidade do dedo frio, em um orifício feito na barra como na FIG.3.4.

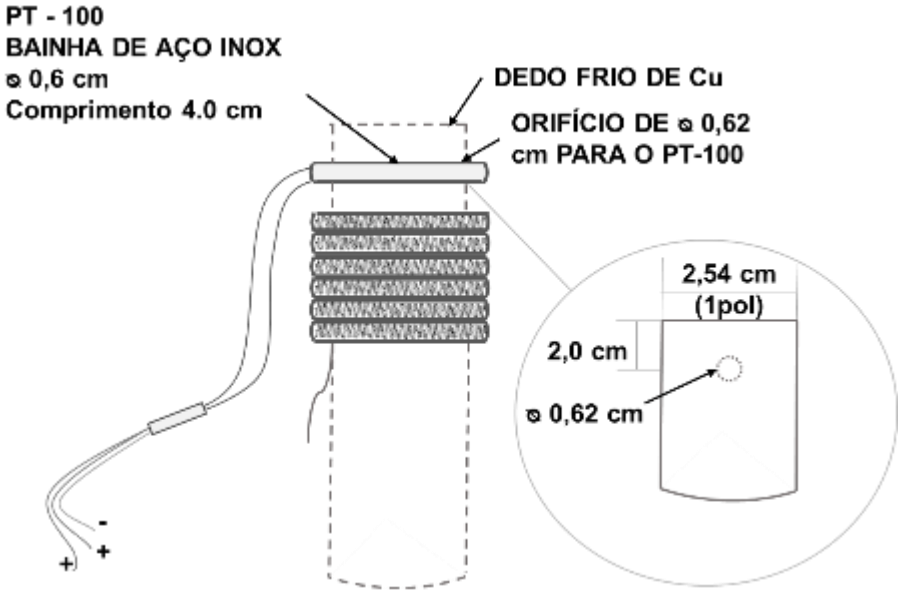


FIG.3.4 Esquema de montagem do PT-100 de 3 fios e orifício no dedo frio

3.2.5. Controladora

Todo o sistema descrito até agora só faz sentido quando há um controle automático, via programa pré-definido. A controladora permite ao pesquisador maior liberdade durante o congelamento, além de flexibilidade dos parâmetros de congelamento, como a taxa e rampa de resfriamento, tempo e temperatura.

Existem diversos tipos de controladoras que trabalham juntamente com sensores de temperatura. As mais simples indicam a temperatura medida pelo sensor e tem funções básicas, como acionar ou desligar dispositivos. As mais complexas podem

impor taxas de variação de temperatura e as mesmas ações de ligar e desligar elementos de aquecimento. Dependendo do tipo de sensor de temperatura, podem ter funções de controle PID (proportional–integral–derivative), minimizando erros dos sinais adquiridos dos sensores.

A controladora escolhida para a montagem dessa unidade tem capacidade para até 8 programas diferentes de rampas/patamares. Pode trabalhar com termopares tipo J, K, R, S, T e termo resistores tipo PT-100 e PT-1000. Entretanto, para a temperatura atingida durante o congelamento, apenas o PT-100 e PT-1000 atendem. A programação de rampas, patamares de controle PID seguiu as instruções do fabricante. A maioria das controladoras disponíveis no mercado não permite que seja colocada a taxa em que a variação da temperatura ocorrerá. Normalmente informa-se as temperaturas finais e iniciais e o tempo que o usuário quer que passe para que a temperatura final seja alcançada. Na controladora COEL®, modelo KM5P adquirida é possível indicar a taxa, sendo essa uma das principais características que motivaram a aquisição do produto, além de um preço bem menor do que as demais controladoras com funções equivalentes.

3.2.6. Montagem da unidade de congelamento

A montagem da unidade de congelamento seguiu a seguinte ordem:

- Corte circular do rebaixo da tampa da caixa térmica de 3,0 cm diâmetro;
- Furo de 0,62 cm de diâmetro na barra de cobre;
- Encaixe da barra na caixa. Um anel de vedação em PVC foi inserido para garantir o isolamento térmico no furo e dar mais estabilidade à barra;
- Fixação da controladora na caixa térmica. Uma grade de polipropileno foi parafusada à parede da caixa térmica e a controladora foi fixada com abraçadeiras na grade. Além da controladora, um disjuntor e um relé SSR foi fixado da mesma forma. O relé SSR foi inserido ao projeto para garantir o acionamento da resistência pela controladora, uma vez que a saída desta é de 12Vcc e a resistência funciona com 127Vca.
- Fixação da resistência elétrica na barra de cobre;
- Fixação do PT-100 na barra de cobre;

- Montagem elétrica, conforme FIG.3.5. Foram utilizados os terminais 9 e 10 da controladora para alimentação. Os terminais 1, 2 e 3 são destinados para o termo resistor. Os terminais 7 e 8 são a saída para o relé SSR.

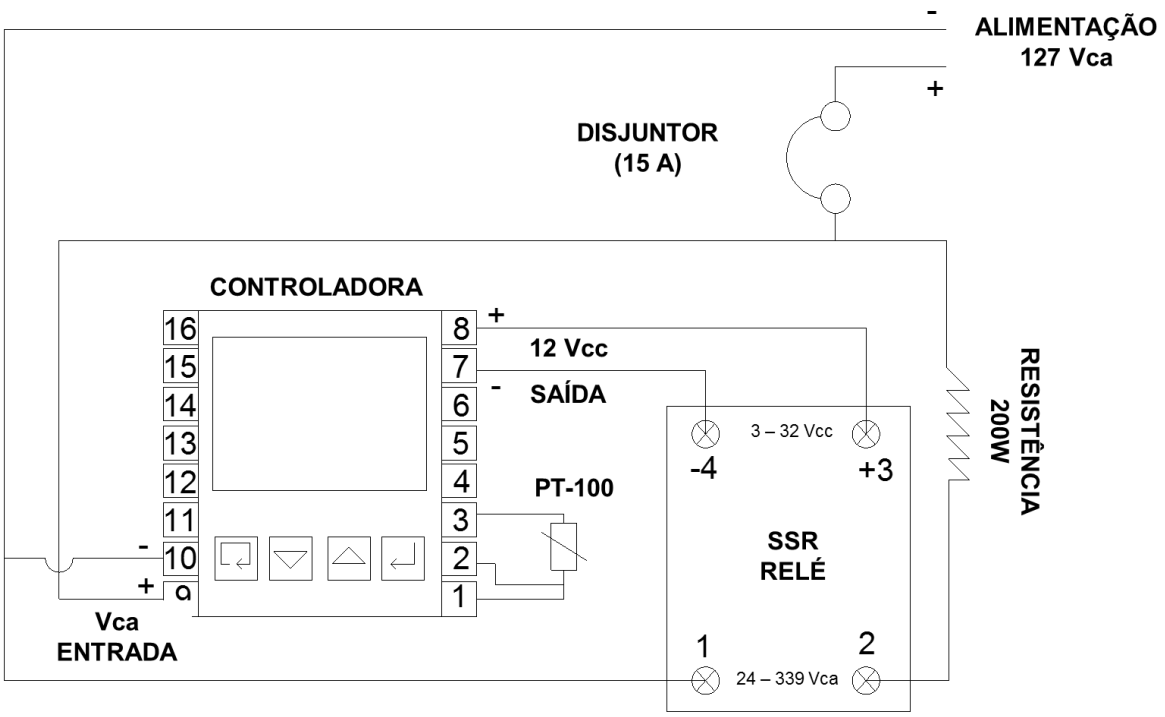


FIG.3.5 Esquema elétrico

A FIG.3.6 apresenta a montagem final da unidade (a) e (b) e dos elementos construtivos (c) e (d).

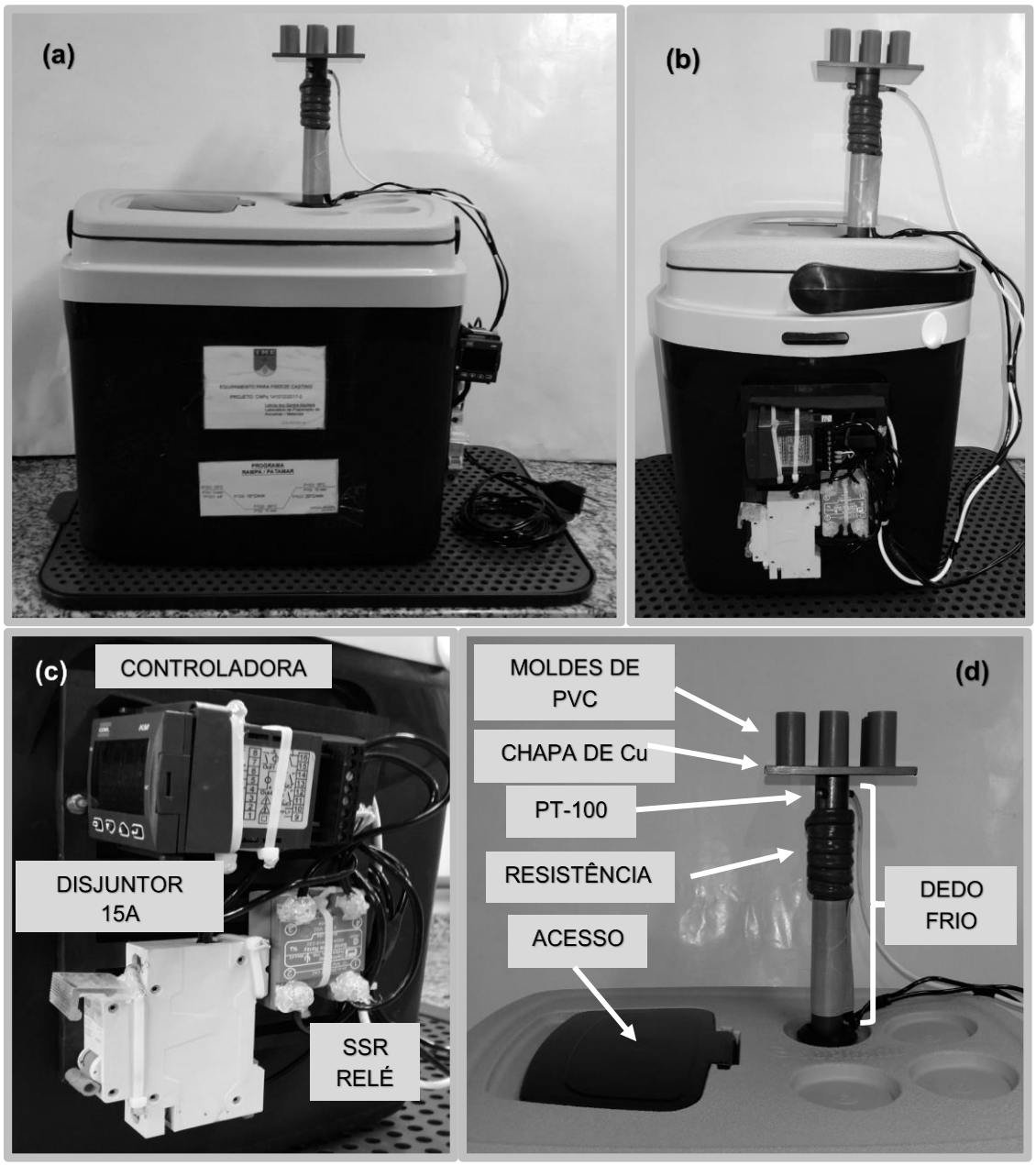


FIG.3.6 Montagem final da unidade de congelamento (a e b). Elementos construtivos (c e d)

3.3. *FREEZE CASTING*

3.3.1. Preparação da suspensão

As nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ foram dispersas em água, em temperatura ambiente e o pH foi ajustado em 10,0, diminuindo a atração entre as partículas e melhorando a estabilidade da suspensão aquosa, já que ao se distanciar o pH do ponto isoelétrico do pó cerâmico, as cargas elétricas das partículas diminuem, aumentando a dispersão das partículas e dificultando agregação (REED, 1995). Para as nanopartículas em estudo, o ponto isoelétrico apresentado na literatura é em pH 7,0. Em pH 10,0, tem-se o potencial Zeta em -25mV (SHAHRAKI; EBRAHIM e MASOUDPANAH, 2015).

O volume de sólido na suspensão foi fixado em 10,0%, e os ligantes poliméricos PEG-200, PEG-400, PEG-4000 e PEG-8000 (todos da marca Dinâmica, 98% de pureza) foram adicionados à suspensão nas concentrações de 2%, 3%, 4%, 6% e 8% em peso, em relação à massa cerâmica. A suspensão foi misturada manualmente até que todo o pó estivesse umidificado pelo líquido.

Foram produzidas 2 suspensões para cada concentração de PEG, formando dois blocos de 20 amostras cada. Cada amostra contém 1g de $ZnFe_2O_4$, 2ml (2g) de água destilada com as concentrações de estudo de PEG. As massas de PEG utilizadas foram 0,02g, 0,03g, 0,04g, 0,06g e 0,08g para as concentrações 2%, 3%, 4%, 6% e 8% da massa cerâmica, respectivamente.

3.3.2. Congelamento da suspensão

As suspensões foram vertidas em moldes de policloreto de vinila (PVC) de 20 mm de diâmetro nominal e 30 mm de comprimento. Os moldes foram posicionados sobre uma chapa quadrada de cobre de 10,0 cm de largura e 5 mm de espessura e a parte superior dos moldes ficaram expostas às condições atmosféricas. Esse conjunto foi colocado em contato com um dedo frio de cobre.

O congelamento das amostras foi feito em nitrogênio líquido, com taxa fixa de resfriamento de -10 ºC/min, entre +10 ºC e -60 ºC, regulada por um controlador e resistência elétrica, como descrito no item 3.2. As amostras permaneceram em -60 ºC por 15 minutos (FIG. 3.7) e posteriormente foram mantidas em congelador (-4 ºC) até que foram encaminhadas para o processo de liofilização.

As amostras foram congeladas seguindo ordem descrita a seguir, repetida para o Bloco 2, totalizando 8 congelamentos. Os moldes foram dispostos de forma aleatória na chapa de cobre, uma vez que a variação de temperatura entre o centro da chapa em contato com dedo frio e as extremidades da chapa é de ±0,5 ºC, medidos com termômetro digital infravermelho.

Bloco 1 → PEG-200 (2%, 3%, 4%, 6% e 8%p);

Bloco 1 → PEG-400 (2%, 3%, 4%, 6% e 8%p);

Bloco 1 → PEG-4000 (2%, 3%, 4%, 6% e 8%p);

Bloco 1 → PEG-8000 (2%, 3%, 4%, 6% e 8%p).

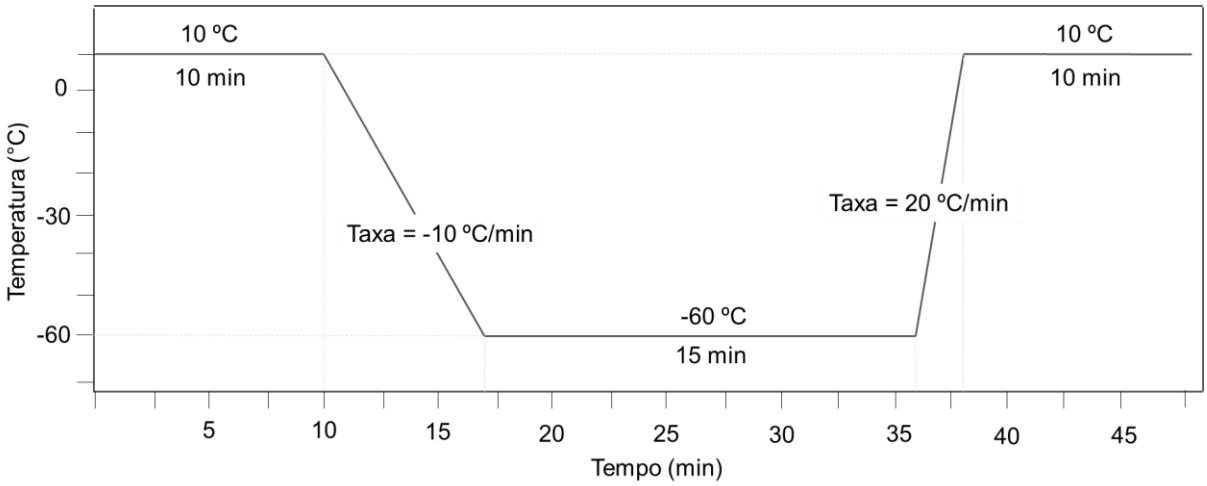


FIG.3.7 Rampa de resfriamento das amostras

3.3.3. Liofilização das amostras

A liofilização é o processo que completa a técnica de *freeze casting*, eliminando a fase água em estado sólido sem que passe pela fase líquida (ponto triplo), por redução de pressão. Foi utilizada uma bomba de vácuo a óleo, vacuômetro para aferição da pressão e um dessecador de vidro conectado por mangueira à bomba. As amostras

de cada bloco foram colocadas no dessecador e deixadas em pressão de 4 mBar por 8 horas.

3.3.4. Sinterização

A sinterização é a última etapa que compõe o processamento cerâmico. Consiste na exposição das amostras liofilizadas a taxas de aquecimento e isotermas, preservando a microestrutura formada durante o processo de congelamento e ganhando resistência mecânica.

As amostras liofilizadas foram dispostas em placas de alumina sinterizada e a rampa de sinterização utilizada considerou isotermas para a eliminação do ligante polimérico (FIG.3.8), sem que houvesse dano à estrutura do corpo verde, garantindo a densificação das paredes dos poros.

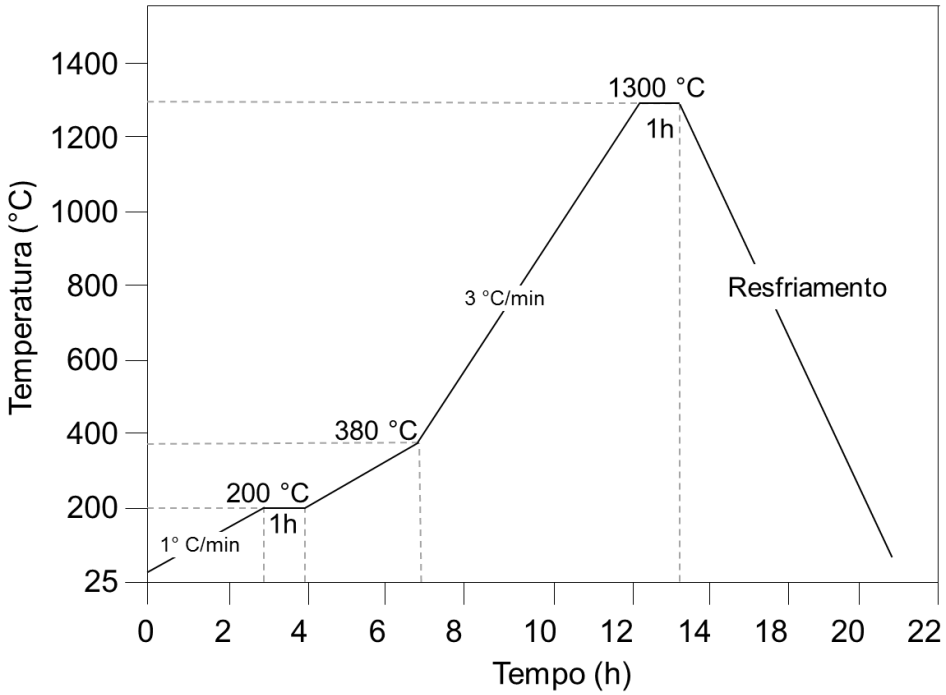


FIG.3.8 Etapas de tratamento térmico para vaporização/eliminação do ligante polimérico e sinterização das amostras.

3.4. CARACTERIZAÇÃO

3.4.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (IVTF)

A técnica consiste na incidência de radiação eletromagnética, na faixa do infravermelho (IV), de baixa energia para provocar transições eletrônicas, mas suficiente para ativar os modos vibracionais ou rotacionais nas moléculas do material, visto que tais vibrações são especificas para cada tipo de ligação molecular. Compreende a faixa do espectro de radiação eletromagnética entre o visível e o micro-ondas (λ =700nm a 1mm). A região espectral do infravermelho corresponde a 12.800 cm^{-1} a 10 cm^{-1} (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002)

Entre 700 e 1200 cm^{-1} tem-se a região de “impressão digital”, pela qual é possível diferenciar as substâncias constituintes, investigando a composição da amostra. Entre 2500 e 4000 cm^{-1} tem-se a região em que os picos do espectro se referem apenas às vibrações dos grupos funcionais (AHUJA, 2006; WANG; AI; ZHANG, 2008). É uma técnica versátil, que pode ser aplicada a materiais em qualquer estado físico (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A Transformada de Fourier é aplicada para o espectro gerado após passar por um interferômetro guiado em todas as energias do espectro IV, gerando assim um espectro idêntico aos espectros gerados por variação de frequência, o que dispensa uso de monocromadores e todas as frequências compreendidas dentro do espectro de IV podem ser adquiridas simultaneamente.

A técnica foi utilizada para observar picos no espectro entre 400 e 600 cm^{-1} que representam os modos vibracionais dos sítios tetraédricos e octaédricos, com impressão digital das vibrações Zn – O e Fe – O (RAMESHBABU et al., 2013; SHAHRAKI; EBRAHIM e MASOUDPANAH, 2015). Foram feitas análises da mistura de nanopartículas com PEG, nas concentrações e massas molares de estudo. Para essas análises, além das bandas características da ferrita, bandas das vibrações das ligações do grupo funcional éter (C – O – C), entre 1000 e 1150 cm^{-1}, alquila (R – CH_2), entre 2850-3000 cm^{-1} e hidroxila (O – H) com absorção entre 3200-3600 cm^{-1} tiveram contribuição (MANSUR; ORÉFICE; MANSUR, 2004; LARKIN, 2011; STOIA; MUNTEAN; MILITARU, 2015). Os corpos cerâmicos sinterizados também foram

caracterizados pela técnica para a validação da total eliminação do PEG durante a sinterização, sendo sua participação apenas como ligante.

Foi utilizado um equipamento Shimadzu modelo Prestige-21 do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), com varredura entre 400 e 4000 cm^{-1}, resolução de 2,0 cm^{-1} e 20 varreduras por medida. Utilizou-se o modo Transmissão e como linha de base adotou-se padrão de Brometo de Potássio (KBr).

Tanto a amostra padrão quanto as amostras analisadas continham 110 mg de KBr. A quantidade de amostra analisada foi de 0,1mg: ferrita pura, ferrita com PEG´s e amostras sinterizadas.

3.4.2. Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria é a técnica em que a massa de uma substância é medida enquanto submetida a um programa controlado de aquecimento. Verificam-se possíveis variações de massa da amostra, perda ou ganho, através de uma balança muito sensível, no intervalo de temperatura e/ou tempo observado. Quando a amostra possui fases voláteis ou degradação no intervalo de temperatura ou tempo em estudo, haverá a indicação de perda de massa. Através desse acompanhamento, verifica-se o processo de desidratação, decomposição, oxidação, combustão de substâncias e dessorção (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Também é possível verificar o aumento de massa quando há adsorção de gases na superfície da amostra (AHUJA, 2006). As curvas de TGA são analisadas juntas com a primeira derivada (DTG) que auxilia a identificação da quantidade de etapas de decomposição térmica ou outra degradação existente, além da velocidade da reação: perdas lentas geram picos mais largos, enquanto perdas de massa rápidas geram picos estreitos (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A técnica foi aplicada à ferrita pura e às misturas de $ZnFe_2O_4$ e PEG de massas molares e concentrações de estudo. Pretendeu-se verificar a temperatura de evaporação dos PEGs, dependendo da massa molar, e a completa eliminação do ligante da amostra, além da eliminação da água presente na mistura dos PEGs e água estrutural. Esses dados foram utilizados para adequação de rampa de sinterização.

Foi utilizado equipamento Shimadzu DTG-60H do Instituto de Pesquisa da Marinha (IPqM) com corrida térmica entre 25 ºC e 1000 ºC, taxa de aquecimento de 10 ºC/min, atmosfera controlada de $N_{2(g)}$ sob fluxo de 50 ml/min.

3.4.3. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de caracterização básica e amplamente utilizada para a análise da estrutura de materiais cristalinos. Baseia-se em espalhamento de raios X que ocorre em materiais cristalinos gerado pela interação da radiação eletromagnética no espectro dos raios X com a matéria. Isso é possível pelo fato de o comprimento de onda da radiação X incidida no material (0,5 a 2,5Å) ser da mesma ordem de grandeza da distância entre os planos atômicos de um cristal. O fenômeno de difração relaciona o comprimento de onda incidente, a distância entre os planos atômicos periódicos e o ângulo de desvio do feixe incidente após interagir com o material, para ângulos que satisfaçam a Lei de Bragg ($2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$). A lei postula que o ângulo de incidência deve ser igual e constante (θ) ao ângulo de reflexão dos planos paralelos de átomos no interior do cristal. Para que ocorra a difração, os feixes devem sofrer interferência construtiva (estar em fase), de maneira tal que a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes de raios X seja um múltiplo inteiro de comprimento de onda da radiação incidente, sendo λ como o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} o espaçamento entre planos atômicos de um determinado cristal e θ é o ângulo que o feixe incidente faz com o conjunto de planos do cristal (CULLITY, 1956).

A técnica foi utilizada para a determinação do tamanho médio de cristalito das nanopartículas, confirmando a presença da fase ferrita e as demais possíveis fases contaminantes nas amostras oriundas da síntese. As amostras sinterizadas também foram caracterizadas para verificar o aumento do tamanho de cristalito e possíveis mudanças de fases sofridas pelo material durante a sinterização, consolidando o processo como efetivo para coalescência e crescimento das partículas. Essa caracterização foi realizada apenas para as amostras de PEG-4000 em todas as concentrações de estudo.

Os difratogramas foram obtidos a partir do detector linear de 128 canais (XCELERATOR) X'PERT PRO da PANalytical do Centro de Pesquisas de Recursos Minerais (CPRM). A TAB. 3.1 descreve as condições de análise aplicadas para a geração dos difratogramas das amostras analisadas, exceto o difratograma da amostra 8%p que foi obtido no equipamento X´PERT MRD PRO, com detector PICxel de 255 canais do IME. Fonte de Co (λ=1,7809) e intervalo angular de 10-130º.Os demais parâmetros seguem a TAB.3.1.

O refinamento dos resultados foi obtido pelo método de Rietveld no software TOPAS-Academic versão 4.1, que utiliza parâmetros fundamentais para método de refinamento de estrutura, comparando o difratograma obtido experimentalmente com um ajuste matemático, levando em considerações fatores da estrutura do material, instrumentais e condições de difração. As fichas de indexação empregadas foram obtidas no banco de dados ICSD (*Inorganic Cristal Structure Databese*). A qualidade do ajuste do método de Rietveld de refinamento foi feita utilizando-se o parâmentro *goodness of fit* (GOF), sendo satisfatórios os valores compreendidos entre 1,0 e 4,5 (detectores de área e angulares).

TAB.3.1 Condições de análise dos ensaios de DRX

Parâmetros	**Valores**
Radiação	Cu (λ = 1,5406Ǎ)
Voltagem do tubo	40 kV
Corrente do tubo	40 mA
Fenda Soller	0,04 rad
Máscara	10mm
Monocromador	grafite
Fenda divergente	1/2°
Fenda anti-espalhamento	1°
Passo	0,05°
Tempo por passo	150s
Intervalo angular	10° - 100°

3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica com aplicações nas mais diversas áreas de conhecimento e em se tratando de caracterização de materiais

tem fundamental importância. Na microscopia eletrônica, a área ou o volume a ser analisado é irradiado por um feixe de elétrons gerados por uma fonte. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de fenômenos podem ocorrer, tais como: emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estes sinais quando captados corretamente, fornecem informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia etc.) (MANNHEIMER, 2002).

Imagens formadas a partir das interações feixe-matéria fornecem imagem de uma perspectiva topográfica da amostra, podendo ser examinadas as características da morfologia externa, como imperfeições ou uniformidades. Além disso, características condutoras podem ser observadas uma vez que a passagem do feixe de elétrons pela amostra altera as cargas elétricas do material, sendo possível identificar, por exemplo, contaminações. A microscopia eletrônica de varredura é também uma ferramenta importante para a identificação de regiões com diferentes composições químicas, dado pela capacidade de diferenciar, por contraste, elementos químicos distintos.

Outras técnicas podem estar associadas a MEV para análises semi-quantitavas de elementos químicos (Espectroscopia de raios X por dispersão de energia– EDS) ou estruturas e orientações cristalinas (Difração de elétrons retroespalhados – EBSD).

Com a técnica, a morfologia dos corpos cerâmicos sinterizados foram analisados visando obter imagens em alta resolução da estrutura porosa obtida a partir do *freeze casting*. Também foi possível observar a densificação e espessura das paredes dos poros e a coalescência das partículas de $ZnFe_2O_4$.

Foi utilizado o microscópio FEI modelo Quanta FEG 250 com fonte de emissão de campo (FEG), em alto vácuo, do Instituto Militar de Engenharia (IME). As amostras analisadas não sofreram recobrimento metálico por já serem condutoras e para que as partículas depositadas não alterassem a morfologia a ser observada. Após partidas em seção transversal e na direção de congelamento, as amostras foram sopradas com ar comprimido para eliminar partículas soltas.

3.4.5. Medidas de densidade, porosidade, densificação e redução de volume

A determinação da densidade, porosidade e densificação dos corpos cerâmicos sinterizados foi feita utilizando-se o método de Arquimedes, de acordo com a norma ABNT NBR 16661 (2017). O método consiste na fervura das amostras em água ultrapura, por uma hora, para retirar o ar e as impurezas dos poros, como pós não consolidados. As amostras são resfriadas à temperatura ambiente e pesadas, se obtendo medidas de massa úmida, massa imersa (em água ultrapura) e massa seca. Para medir a massa seca as amostras foram mantidas em estufa a, aproximadamente, 100ºC, por um período de duas horas.

A densidade teórica do corpo verde é dada pela regra das misturas (EQ.3.4, em que *n* é a quantidade de componentes, *A* é a soma da massa atômica dos componentes, *Vc* é o volume da célula unitária e *NA* é o Número de Avogadro), a partir de valores conhecidos de massa atômica do Zn, Fe, e O, como mostrado na TAB.3.2. Com todos esses dados, foi possível calcular o volume aparente (EQ.3.5, em que *mu* é a massa úmida, *mi* a massa imersa e *ρe* a massa específica do líquido), a porosidade aparente (EQ.3.6), densidade aparente (EQ.3.7, em que *ms* é a massa seca) e densificação (EQ.3.8, em que *Dt* é a densidade teórica). A redução de volume foi calculada pela diferença entre o volume das amostras antes e após a sinterização.

TAB.3.2 Valores teóricos da densidade e parâmetro de rede da $ZnFe_2O_4$

$ZnFe_2O_4$	
DENSIDADE TEÓRICA [g/cm³]	5,33
PARÂMETRO DE REDE TEÓRICO [nm]	8,44

(KINGERY et. al., 1960)

$$d = \frac{nA}{VcNA} \qquad \text{EQ.3.4}$$

$$V_A = \frac{mu - mi}{\rho e} \qquad \text{EQ.3.5}$$

$$P_A(\%) = \frac{mu - mi}{\rho e \times V_A} \times 100 \qquad \text{EQ.3.6}$$

$$D_A = \frac{ms}{V_A} \qquad \text{EQ.3.7}$$

$$D_{ensf}(\%) = \frac{D_A}{D_t} \times 100 \qquad \text{EQ.3.8}$$

3.4.6. Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)

O magnetômetro foi desenvolvido por S. Foner em 1955 e é muito utilizado nos laboratórios de magnetismo por ter baixo custo por análise, bom desempenho e funcionamento simples (SAMPAIO, GARCIA, et al., 2000). Durante a análise, a amostra vibra em frequência e amplitude constante estando fixada na extremidade de um bastão rígido de material não magnético, como quartzo, e a outra extremidade é acoplada a um vibrador mecânico e às bobinas supercondutoras de referência que promovem a vibração constante e perpendicular ao campo eletromagnético. A amostra é disposta entre bobinas eletromagnéticas e a oscilação magnética produzida pela vibração da amostra induz uma força eletromotriz (tensão alternada) nas bobinas de detecção sendo a magnitude dessa força proporcional ao momento magnético da amostra (FONER, 1959; CULLITY; GRAHAM, 2009). Esse momento magnético é medido em função do campo eletromagnético aplicado.

Essa técnica foi empregada para observar a resposta magnética das nanopartículas de $ZnFe_2O_4$, sendo o superparamagnetismo o comportamento esperado. Para as amostras sinterizadas, esperou-se observar o comportamento paramagnético, uma vez que o crescimento de grão promovido pela sinterização não permitirá que o material continue nas condições de superparamagnetismo (BEAN; LIVINGSTON, 1959). Essa caracterização foi realizada para as amostras de PEG-4000 em todas as concentrações de estudo.

Foi utilizado o equipamento Versalab-Cryogen-free 3T da Quantum Design, do CBPF, no modo magnetômetro de amostra vibrante, com o campo magnético variando de -30 kOe a 30 kOe. As medidas foram feitas com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo vibratório em temperatura ambiente (300 K).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ferritas de zinco nanométricas foram sintetizadas pelo método de combustão em solução e suspensões coloidais foram preparadas utilizando PEG-200, 400, 4000 e 8000 nas concentrações 2%, 3%, 4%, 6% e 8% em peso da massa cerâmica. As suspensões contiveram 1 g de $ZnFe_2O_4$, 2 ml de água destilada e PEG. As amostras passaram pelos processos de congelamento, liofilização e sinterização seguindo as rotas descritas anteriormente. O pó nanométrico foi caracterizado por IVTF, TGA, DRX MEV e MAV. Todos os corpos cerâmicos produzidos foram observados em MEV, IVTF e caracterizados quanto à porosidade aparente e densidade pelo método de Arquimedes. As amostras sinterizadas contendo PEG-4000 nas concentrações de estudo foram também caracterizadas por DRX e MAV. Os resultados são apresentados a seguir.

4.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF)

Os espectros de IVTF a seguir (FIG.4.1 a 4.9) são apresentados para a amostra pura de $ZnFe_2O_4$, para a mistura de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200, 400, 4000 e 8000 nas concentrações 2%p, 3%p, 4%p, 6%p, 8%p e para as amostras sinterizadas. Para fins de comparação da caracterização com o processamento cerâmico, a mistura foi feita contendo 10%v de sólido em água destilada com PEG nas concentrações de estudo, em pH ajustado para 10. Em conjunto com os espectros, as TAB.4.1 a 4.9 apresentam os grupos funcionais e modos vibracionais e seus respectivos comprimentos de onda identificados para cada amostra analisada.

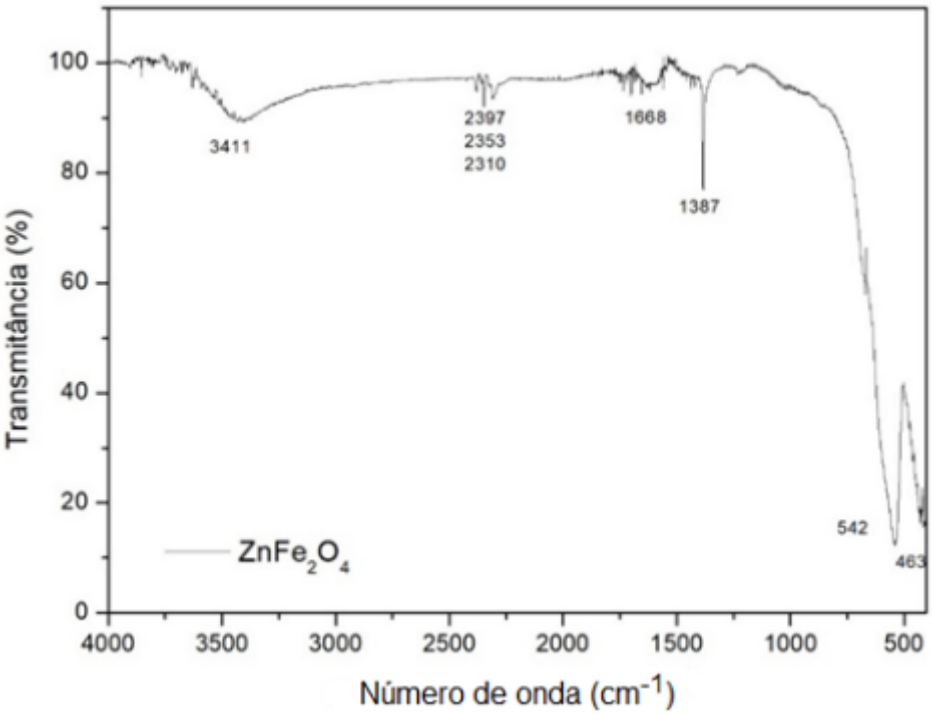


FIG.4.1 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ pura

TAB.4.1 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ pura

$ZnFe_2O_4$	
GRUPOS FUNCIONAIS E VIBRAÇÕES	**cm^{-1}**
ESTIRAMENTO O-H	3411*
ESTIRAMENTO C-O	2300-2400*
DEFORMAÇÃO O-H (água livre)	1600-1670*
ESTIRAMENTO NO^-_3	1387****
ESTIRAMENTO Fe-O (sítio octaédrico)	542**
ESTIRAMENTO Zn-O (sítio tetraédrico)	463**

*(LARKIN, 2011)
**(SHAHRAKI; EBRAHIM; MASOUDPANAH, 2015)
***(ALEMDAR, et al, 2015)
****(STOIA; MUNTEAN; MILITARU, 2015)

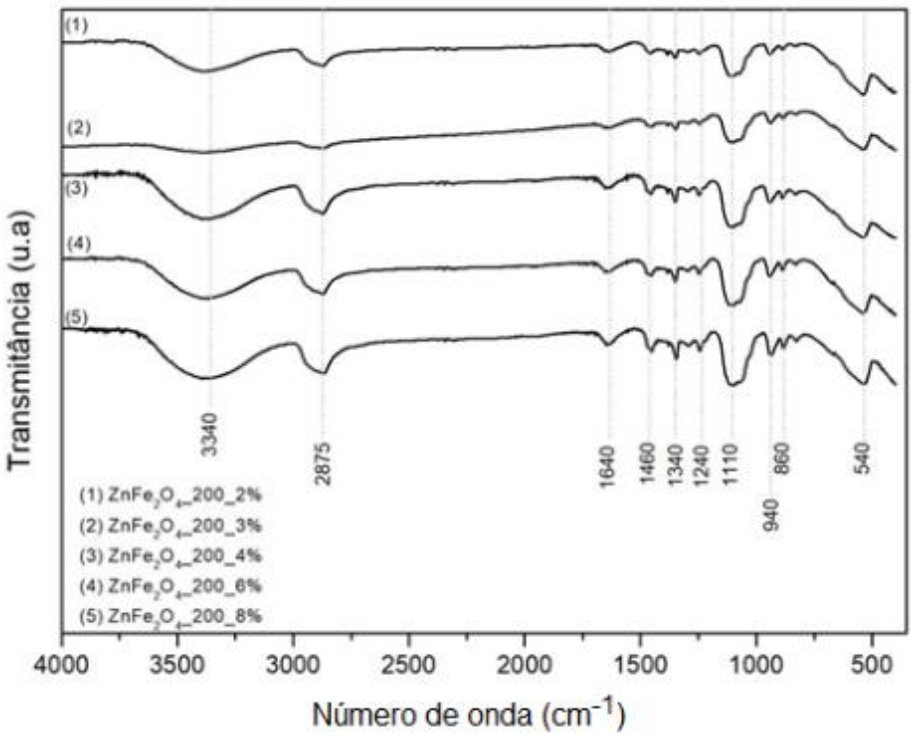


FIG.4.2 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

TAB.4.2 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

$ZnFe_2O_4$ + PEG-200 (2, 3, 4, 6 e 8 %)	
GRUPOS FUNCIONAIS E VIBRAÇÕES	**cm^{-1}**
ESTIRAMENTO O-H	3340*
ESTIRAMENTO C-H (alquila)	2875***
DEFORMAÇÃO O-H (água livre)	1640*
DEFORMAÇÃO C-H (alquila)	1460-1240***
ESTIRAMENTO C-O-C	1100-860***
ESTIRAMENTO Fe-O (sítio octaédrico)	540**

*(LARKIN, 2011)
**(SHAHRAKI; EBRAHIM; MASOUDPANAH, 2015)
***(ALEMDAR, et al, 2015)

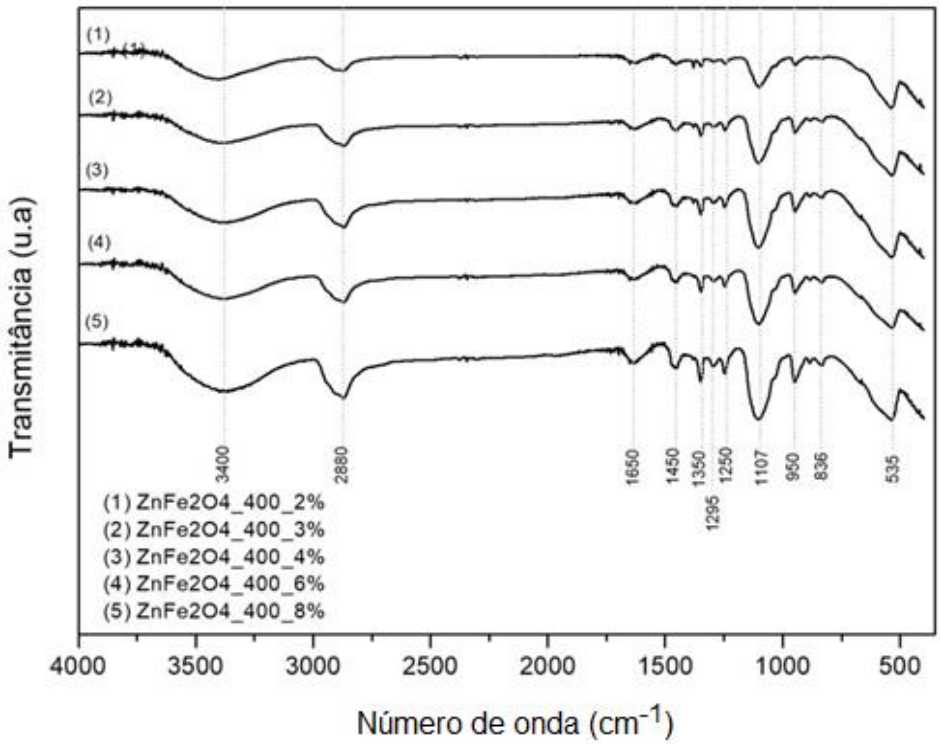


FIG.4.3 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-400 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

TAB.4.3 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-400 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

$ZnFe_2O_4$ + PEG-400 (2, 3, 4, 6 e 8 %)	
GRUPOS FUNCIONAIS E VIBRAÇÕES	**cm^{-1}**
ESTIRAMENTO O-H	3400*
ESTIRAMENTO C-H (alquila)	2880***
DEFORMAÇÃO O-H (água livre)	1650*
DEFORMAÇÃO C-H (alquila)	1450-1250***
ESTIRAMENTO C-O-C	1107-836***
ESTIRAMENTO Fe-O (sítio octaédrico)	535**

*(LARKIN, 2011)
**(SHAHRAKI; EBRAHIM; MASOUDPANAH, 2015)
***(ALEMDAR, et al, 2015)

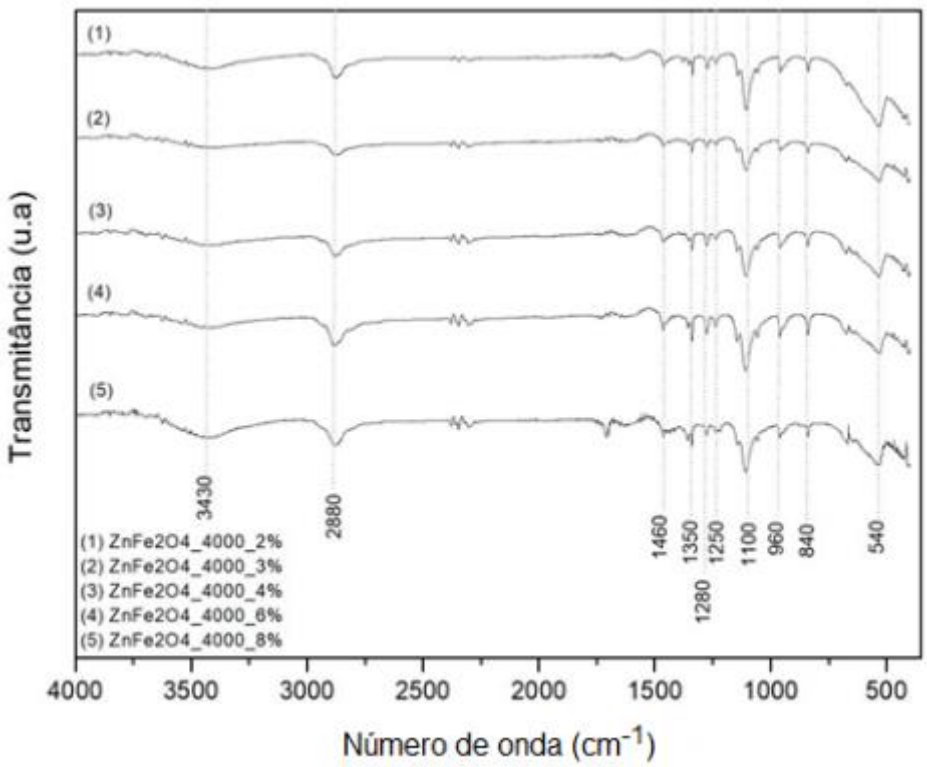


FIG.4.4 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

TAB.4.4 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

$ZnFe_2O_4$ + PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8 %)	
GRUPOS FUNCIONAIS E VIBRAÇÕES	**cm^{-1}**
ESTIRAMENTO O-H	3430*
ESTIRAMENTO C-H (alquila)	2880***
DEFORMAÇÃO O-H (água livre)	1650*
DEFORMAÇÃO C-H (alquila)	1460-1250***
ESTIRAMENTO C-O-C	1110-840***
ESTIRAMENTO Fe-O (sítio octaédrico)	540**

*(LARKIN, 2011)
**(SHAHRAKI; EBRAHIM; MASOUDPANAH, 2015)
***(ALEMDAR, et al, 2015)

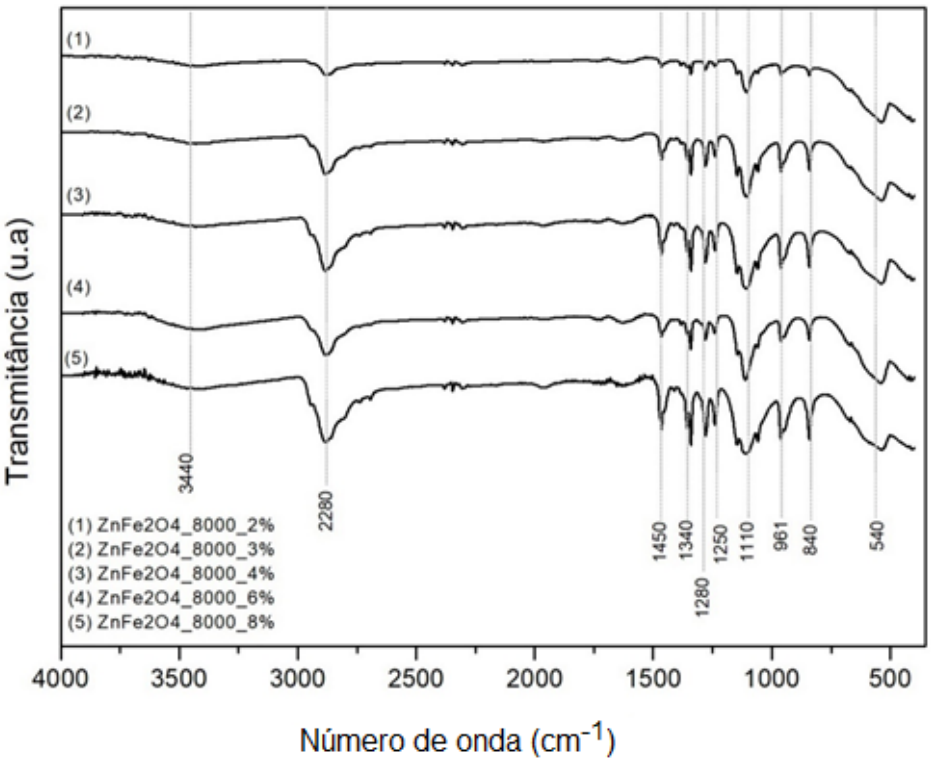


FIG.4.5 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-8000 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

TAB.4.5 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-8000 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

$ZnFe_2O_4$ + PEG-8000 (2, 3, 4, 6 e 8 %)	
GRUPOS FUNCIONAIS E VIBRAÇÕES	**cm^{-1}**
ESTIRAMENTO O-H	3440*
ESTIRAMENTO C-H (alquila)	2880***
DEFORMAÇÃO C-H (alquila)	1450-1250***
ESTIRAMENTO C-O-C	1107-836***
ESTIRAMENTO Fe-O (sítio octaédrico)	535**

*(LARKIN, 2011)
**(SHAHRAKI; EBRAHIM; MASOUDPANAH, 2015)
***(ALEMDAR, et al, 2015)

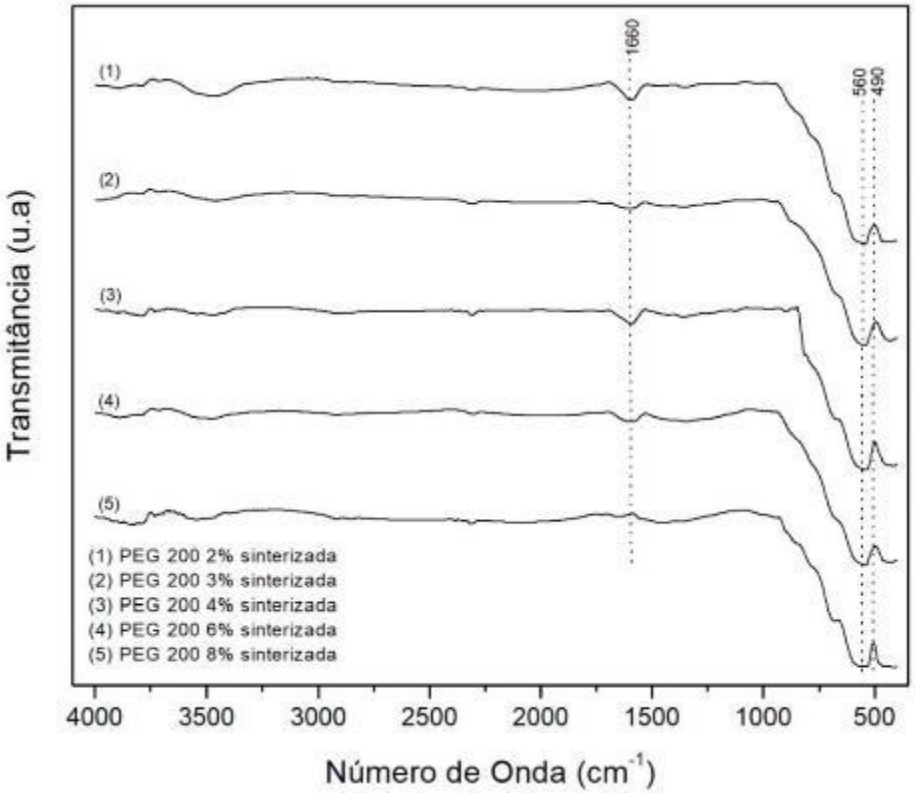


FIG.4.6 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas

TAB.4.6 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas

$ZnFe_2O_4$ + PEG-200 (2, 3, 4, 6 e 8 %) - SINTERIZADAS	
GRUPOS FUNCIONAIS E VIBRAÇÕES	**cm^{-1}**
ESTIRAMENTO O-H	3340*
DEFORMAÇÃO O-H (água livre)	1640*
ESTIRAMENTO Fe-O (sítio octaédrico)	540**
ESTIRAMENTO Zn-O (sítio tetraédrico)	490**

*(LARKIN, 2011)
**(SHAHRAKI; EBRAHIM; MASOUDPANAH, 2015)

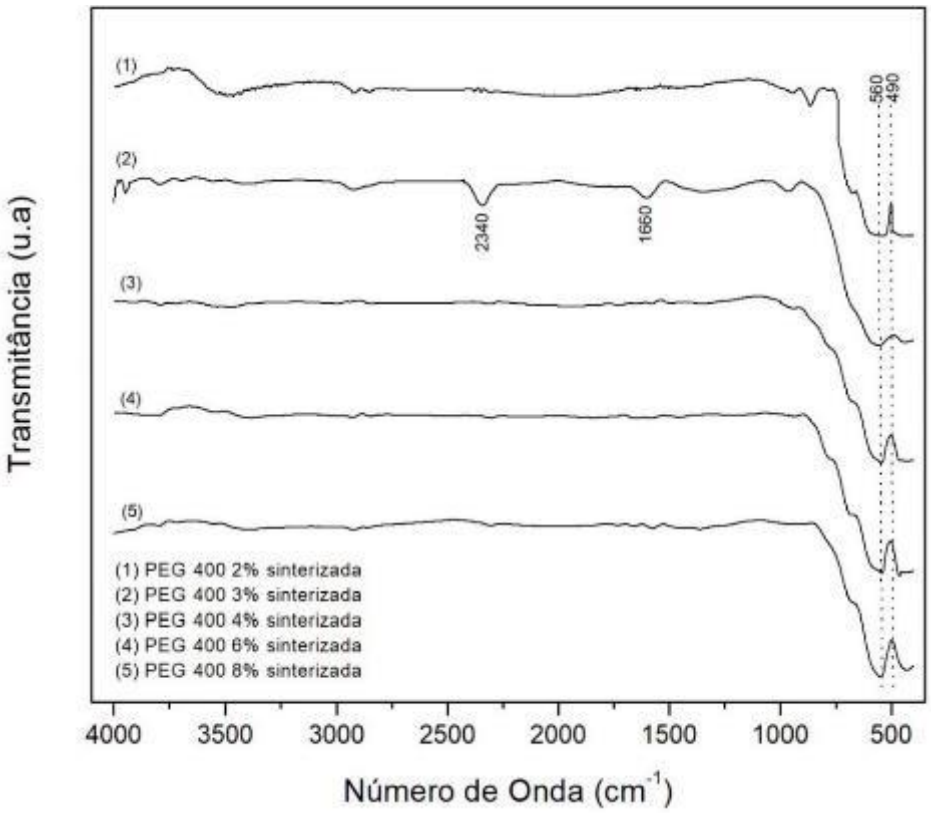


FIG.4.7 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-400 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas

TAB.4.7 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-400 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas

$ZnFe_2O_4$ + PEG-400 (2, 3, 4, 6 e 8 %) - SINTERIZADAS	
GRUPOS FUNCIONAIS E VIBRAÇÕES	**cm^{-1}**
ESTIRAMENTO O-H	3400*
ESTIRAMENTO C-O	2340*
DEFORMAÇÃO O-H (água livre)	1660*
ESTIRAMENTO Fe-O (sítio octaédrico)	560**
ESTIRAMENTO Zn-O (sítio tetraédrico)	490**

*(LARKIN, 2011)
**(SHAHRAKI; EBRAHIM; MASOUDPANAH, 2015)

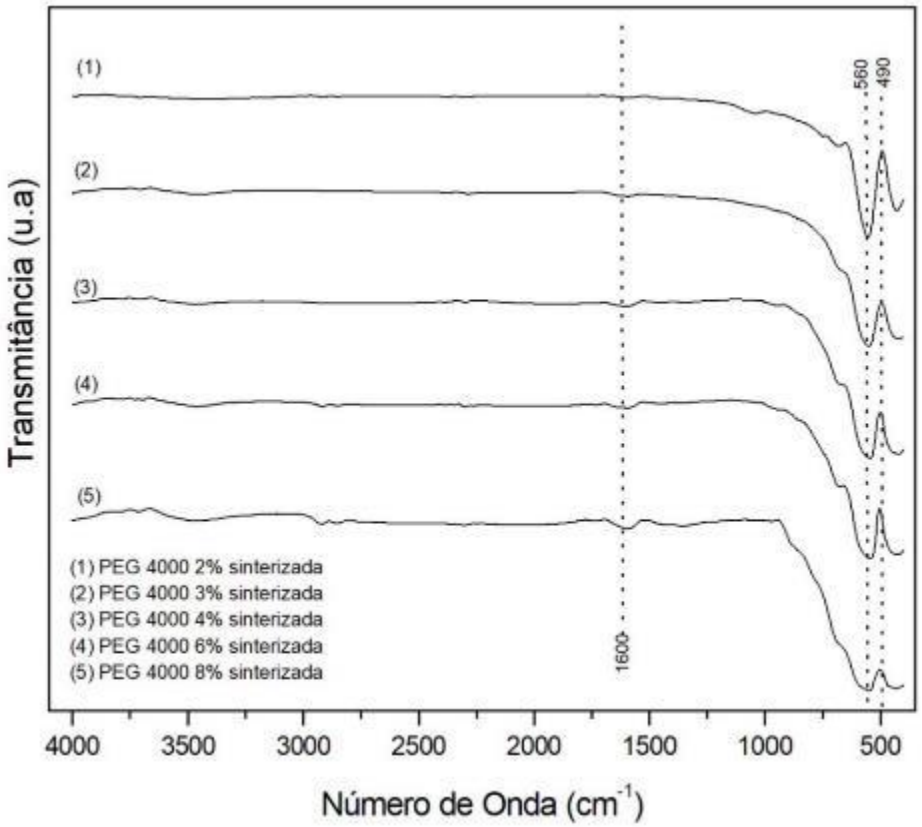


FIG.4.8 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas

TAB.4.8 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas

$ZnFe_2O_4$ + PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8 %) - SINTERIZADAS	
GRUPOS FUNCIONAIS E VIBRAÇÕES	**cm^{-1}**
DEFORMAÇÃO O-H (água livre)	1600*
ESTIRAMENTO Fe-O (sítio octaédrico)	560**
ESTIRAMENTO Zn-O (sítio tetraédrico)	490**

*(LARKIN, 2011)
**(SHAHRAKI; EBRAHIM; MASOUDPANAH, 2015)

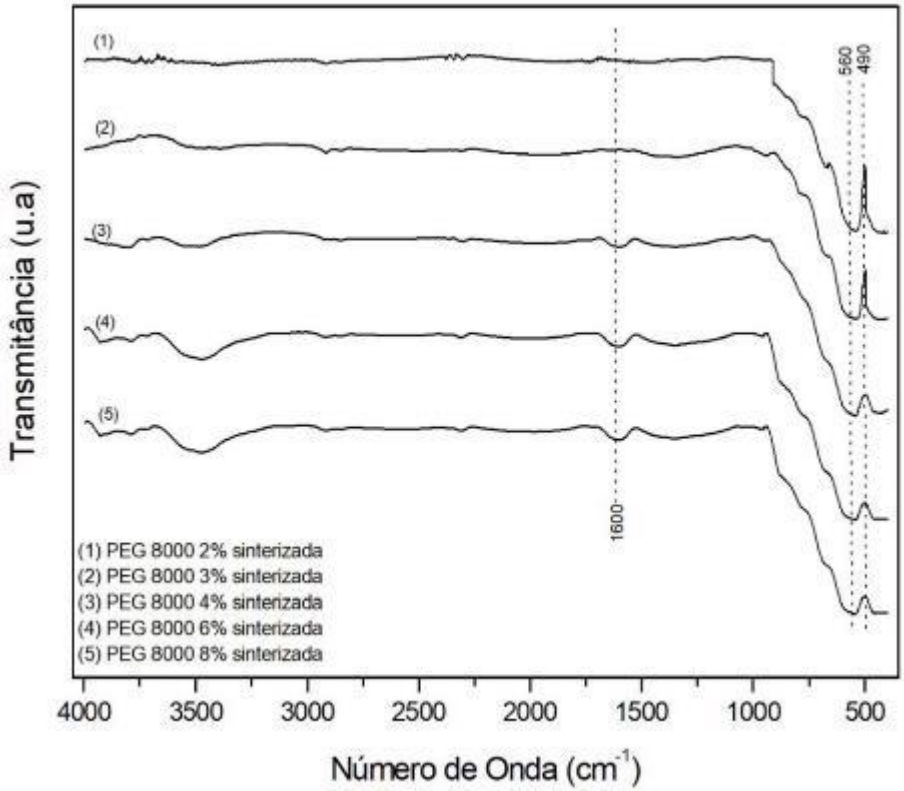


FIG.4.9 Espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-8000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas

TAB.4.9 Grupos funcionais e vibrações do espectro de IVTF para amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-8000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) sinterizadas

$ZnFe_2O_4$ + PEG-8000 (2, 3, 4, 6 e 8 %) - SINTERIZADAS	
GRUPOS FUNCIONAIS E VIBRAÇÕES	**cm^{-1}**
ESTIRAMENTO O-H	3400*
DEFORMAÇÃO O-H (água livre)	1600*
ESTIRAMENTO Fe-O (sítio octaédrico)	560**
ESTIRAMENTO Zn-O (sítio tetraédrico)	490**

*(LARKIN, 2011)
**(SHAHRAKI; EBRAHIM; MASOUDPANAH, 2015)

Todas as amostras apresentam absorção no comprimento de onda referente ao sítio octaédrico [B], característico do estiramento Fe-O. Os espectros das amostras contendo PEG não apresentaram a absorção referente ao sítio tetraédrico (A), característico de estiramento da ligação Zn-O, mas por proximidade do limite de varredura do equipamento. Observou-se a presença da absorção referente a umidade da superfície para todas as amostras, como consequência da mistura de $ZnFe_2O_4$ com os PEG´s em água destilada.

As amostras com PEG apresentam as absorções referentes às ligações característica do ligante orgânico. Essas bandas de absorção não são observadas na

amostra pura nem nas amostras sinterizadas, já que a sinterização prevê a evaporação completa do ligante polimérico, evidenciando a não interação química dos PEG com a ferrita, tendo sua função desempenhada nos corpos verdes (resistência mecânica dos corpos não sinterizados).

Observa-se a presença da banda característica do estiramento de nitrato na amostra pura, uma contaminação residual da síntese. Para as demais amostras não é possível observar tal banda, visto que a mistura com água e PEG e a sinterização eliminaram o NO^{-3}.

4.2. TERMOGRAVIMETRIA E PRIMEIRA DERIVADA (TGA e DTG)

As curvas de TGA e DTG a seguir (FIG.4.10 a 4.14) são apresentadas para a amostra pura de $ZnFe_2O_4$ e para a mistura de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200, 400, 4000 e 8000 nas concentrações 2%p, 3%p, 4%p, 6%p, 8%p. Para fins de comparação da caracterização com o processamento cerâmico, a mistura foi feita contendo 10%v de sólido em água destilada com PEG nas concentrações de estudo, em pH ajustado para 10. À amostra pura também foi adicionada água destilada na proporção de 10%v de sólido para melhor comparação dos resultados. Em conjunto com os termogramas, as TAB.4.10 a 4.14 apresentam os dados de massa inicial medida, eventos, suas temperaturas correspondentes e perda de massa para cada amostra analisada.

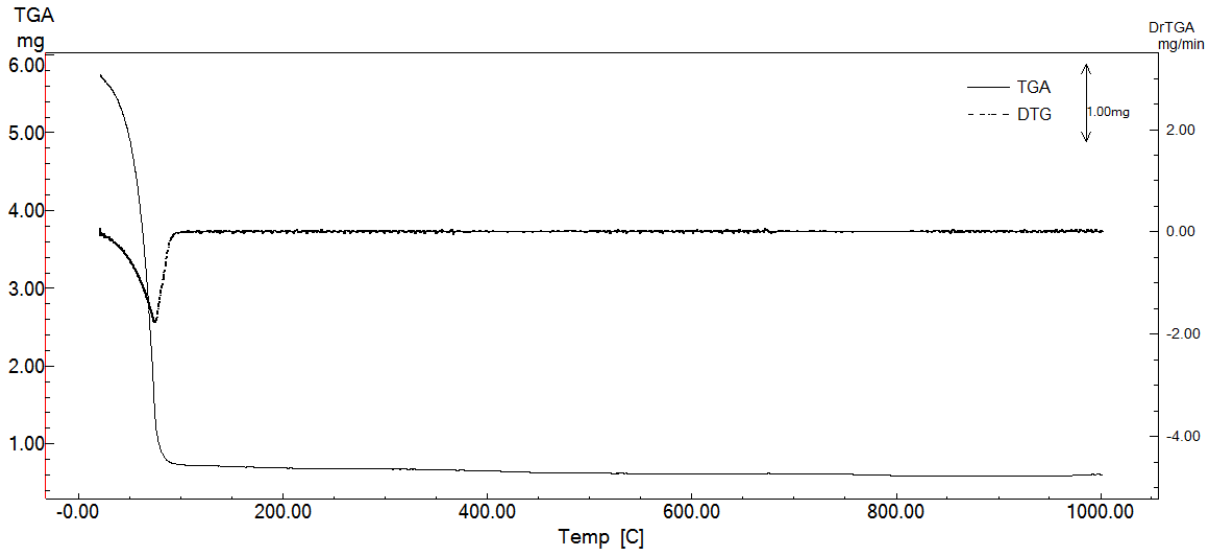


FIG.4.10 TGA e DTG da amostra de $ZnFe_2O_4$ pura

TAB.4.10 Dados TGA e DTG da amostra de $ZnFe_2O_4$ pura

	$ZnFe_2O_4$
MASSA INICIAL [mg]	5,84
MASSA PERDIDA [mg]	5,08
PERCENTUAL RESÍDUO [%]	13,11
INÍCIO DO EVENTO [ºC]	71,52
FINAL DO EVENTO [ºC]	84,69
MÁXIMA PERDA [ºC]	75,45

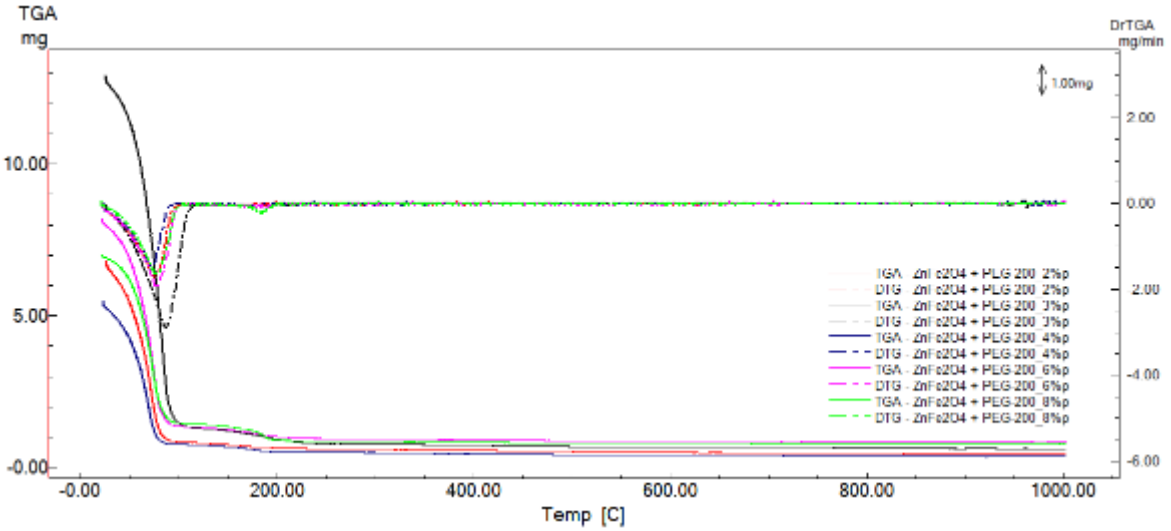


FIG.4.11 TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

TAB.4.11 Dados TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

	$ZnFe_2O_4$ + PEG-200				
	2%	3%	4%	6%	8%
MASSA INICIAL [mg]	6,93	13,10	5,58	8,23	7,02
MASSA PERDIDA [mg]	6,41	12,28	4,94	7,16	6,14
PERCENTUAL RESÍDUO [%]	7,55	6,25	11,49	12,92	12,60
INÍCIO DO EVENTO [ºC]	50,65	60,44	53,36	67,04	57,79 / 175,94
FINAL DO EVENTO [ºC]	93,40	95,28	81,10	114,12	94,17 / 189,91
MÁXIMA PERDA [ºC]	75,65	86,62	72,54	78,50	76,19 / 184,36

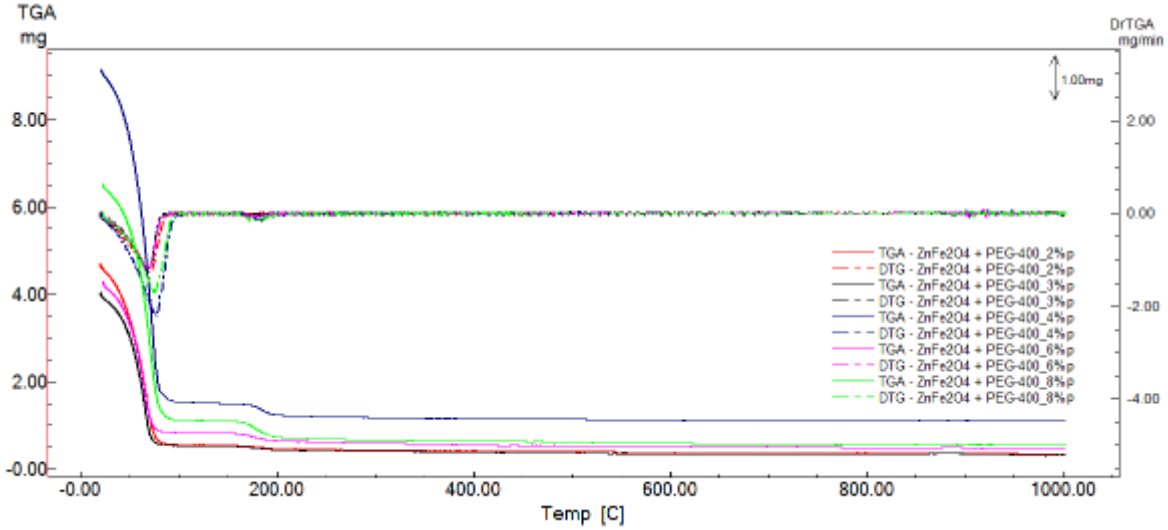


FIG.4.12 TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-400 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

TAB.4.12 Dados TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-400 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

$ZnFe_2O_4$ + PEG-400					
	2%	3%	4%	6%	8%
MASSA INICIAL [mg]	4,74	4,06	9,19	4,32	6,55
MASSA PERDIDA [mg]	4,18	3,56	7,88	3,71	5,86
PERCENTUAL RESÍDUO [%]	11,88	12,43	14,25	14,21	10,51
INÍCIO DO EVENTO [ºC]	59,97	55,49	74,39 / 183,13	62,21	55,12 / 165,51
FINAL DO EVENTO [ºC]	77,49	77,35	86,48 / 197,08	78,65	84,71 / 191,58
MÁXIMA PERDA [ºC]	68,64	68,85	77,78 / 184,70	69,26	75,90 / 172,20

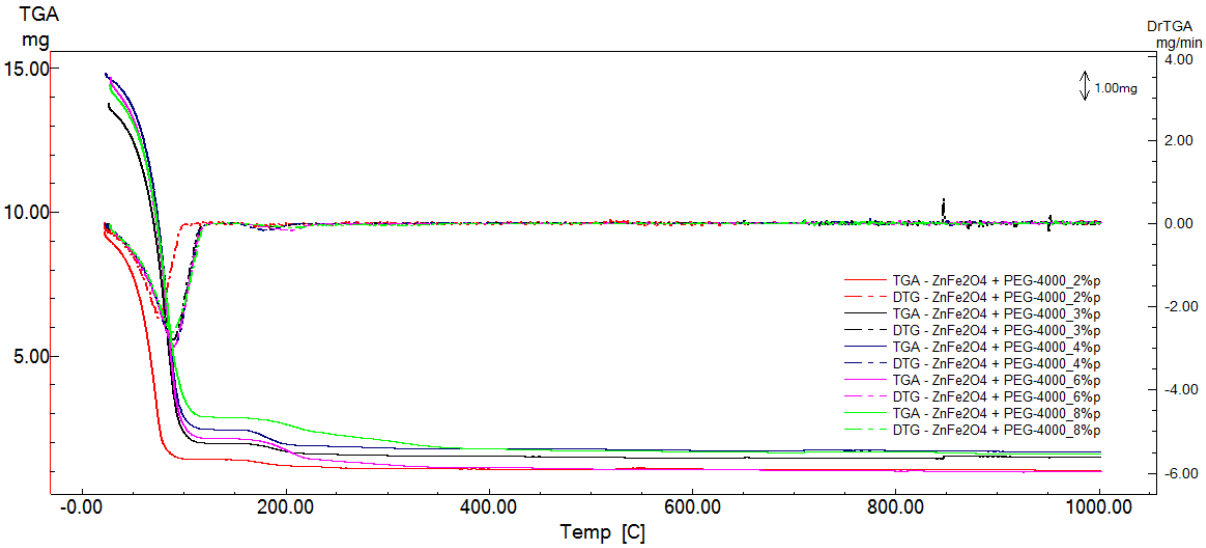


FIG.4.13 TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

TAB.4.13 Dados TGA e DTG da amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

$ZnFe_2O_4$ + PEG-4000					
	2%	3%	4%	6%	8%
MASSA INICIAL [mg]	9,33	13,88	14,87	14,75	14,50
MASSA PERDIDA [mg]	8,07	12,31	13,04	13,71	12,83
PERCENTUAL RESÍDUO [%]	13,55	11,33	12,30	7,08	11,55
INÍCIO DO EVENTO [ºC]	56,23	69,86	64,64 / 166,28	63,64 / 188,28	61,09
FINAL DO EVENTO [ºC]	84,36	97,89	107,55 / 195,86	98,96 / 218,14	106,94
MÁXIMA PERDA [ºC]	75,39	89,24	89,68 / 178,57	90,00 / 206,32	88,86

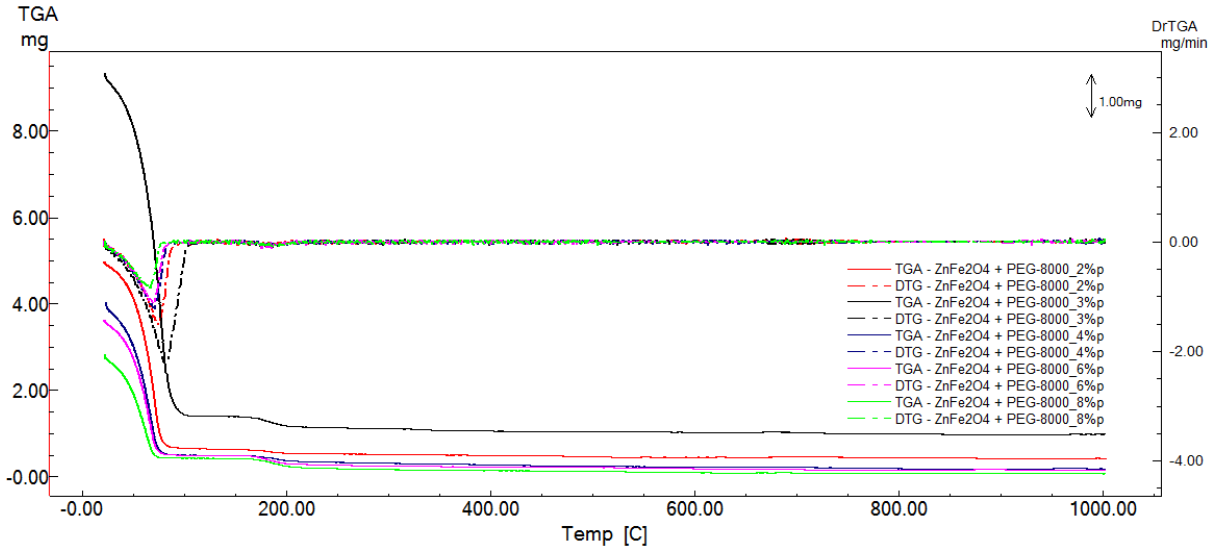


FIG.4.14 TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-8000 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

TAB.4.14 Dados TGA e DTG das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-8000 (2, 3, 4, 6 e 8%p)

	$ZnFe_2O_4$ + PEG-8000				
	2%	3%	4%	6%	8%
MASSA INICIAL [mg]	5,01	9,36	4,07	3,66	2,89
MASSA PERDIDA [mg]	4,46	8,19	3,70	3,38	2,63
PERCENTUAL RESÍDUO [%]	10,88	12,58	9,16	7,79	9,00
INÍCIO DO EVENTO [ºC]	69,49	62,16	50,81	65,84	48,04
FINAL DO EVENTO [ºC]	83,44	97,21	88,67	89,31	75,80
MÁXIMA PERDA [ºC]	74,61	79,89	71,14	70,74	66,80

Todas as amostras apresentaram evento de desidratação, com perdas de água de mistura, água adsorvida na superfície e possível água estrutural, com perda máxima em torno de 80 ºC. A perda de massa esperada para todas as amostras estaria em torno de 90%, mas pode ter havido decantação das partículas e ter sido analisado um percentual de sólido diferente de 10%. Observa-se uma perda lenta de massa, característico do pico de DTG alargado. As amostras contendo PEG-200 em 8%p, PEG-4000 em 4%p e 8%p e PEG-4000 em 4%p e 6%p apresentam um segundo evento acima de 160ºC referente a perda de massa por degradação do ligante polimérico. A partir desses resultados, estabeleceu-se uma isoterma em 200 ºC para que o ligante fosse eliminado em todas as amostras durante a sinterização. Além disso, considerando a decomposição de até 360 ºC para PEG's de maior massa molar, utilizou-se baixa taxa de aquecimento (1 ºC/min) até 380 ºC (HAN; KIM; KWON, 1997), visando eliminação lenta sem danos à estrutura do corpo cerâmico. Após esses

eventos descritos acima, não são identificados novos eventos. O material é estável termicamente até 1000 ºC.

4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas apresentados nas FIGs.4.15 a 4.20 foram ajustados pelo software TOPAS-Academic versão 4.1, utilizando o método Rietveld de refinamentos. Foram refinados os parâmetros de escala, parâmetro de rede e tamanho de cristalito. Os dados adquiridos por análises experimentais estão representados pela linha em azul, e o ajuste adquirido no refinamento expresso pela linha em vermelho. A linha em cinza representa a diferença entre os resultados. Foi utilizada ficha do banco de dados ICSD, número 91827, para a análise das fases presentes em todos os difratogramas. As amostras analisadas foram a $ZnFe_2O_4$ pura e as amostras de PEG-4000 nas concentrações de estudo após a sinterização. Todas as amostras apresentam a ferrita como única fase constituinte, com ajuste de goodness of fit (GOF) satisfatório, estando abaixo de 1,83. Não foi observada presença de fases contaminantes oriundas da síntese e nem transformação de fases durante a sinterização. Não são observadas bandas amorfas características de materiais poliméricos, confirmando a ausência do ligante polimérico após sinterização. Na TAB.4.15 são apresentados os parâmetros obtidos pelo ajuste dos difratogramas.

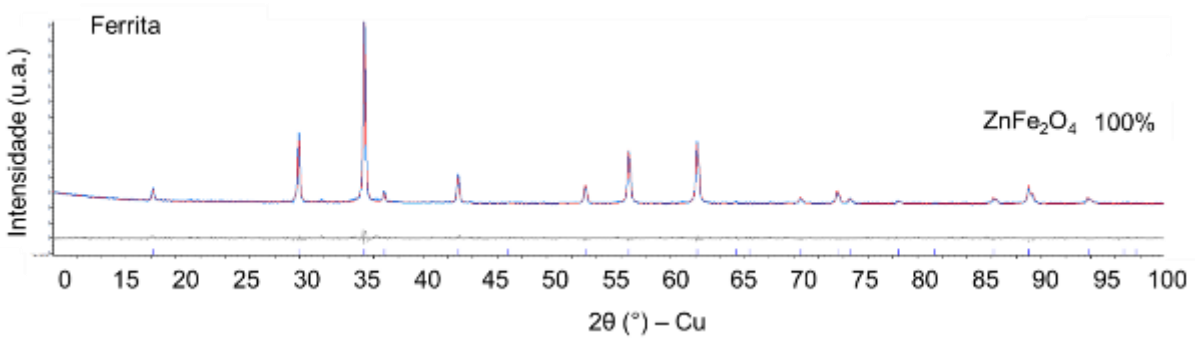


FIG.4.15 Difratograma de raios X da amostra de $ZnFe_2O_4$ pura

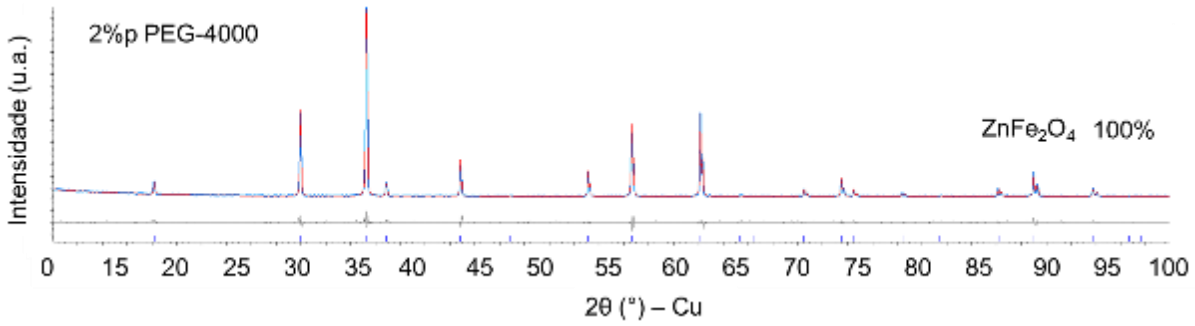


FIG.4.16 Difratograma de raios X da amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 – 2%p – sinterizada

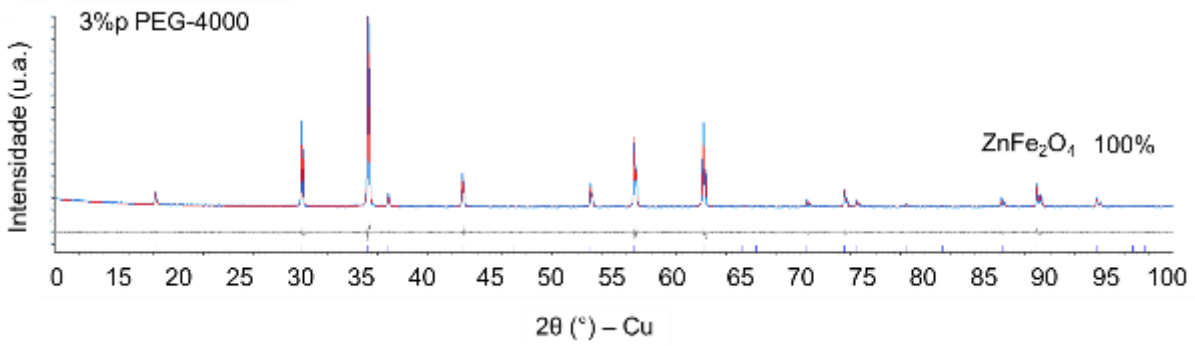


FIG.4.17 Difratograma de raios X da amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 – 3%p – sinterizada

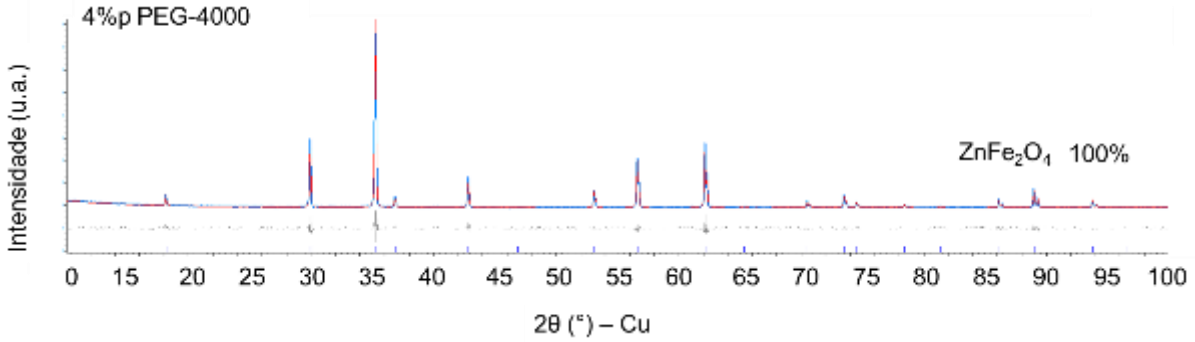


FIG.4.18 Difratograma de raios X da amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 – 4%p – sinterizada

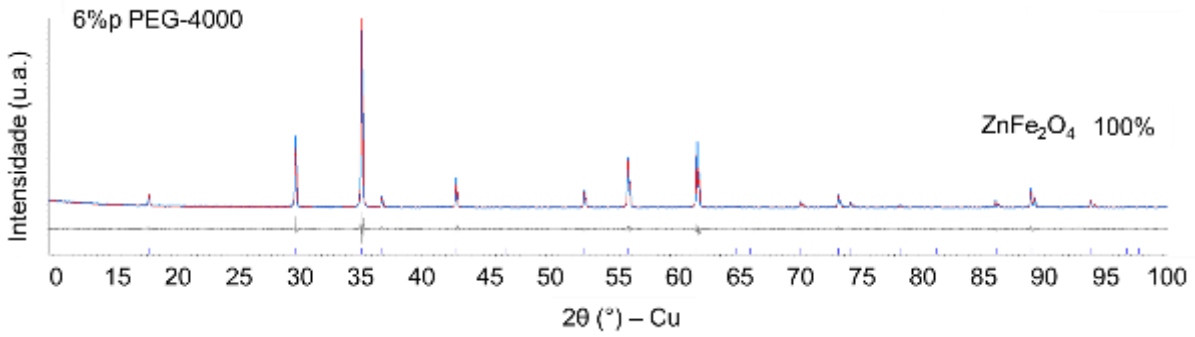


FIG.4.19 Difratograma de raios X da amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 – 6%p – sinterizada

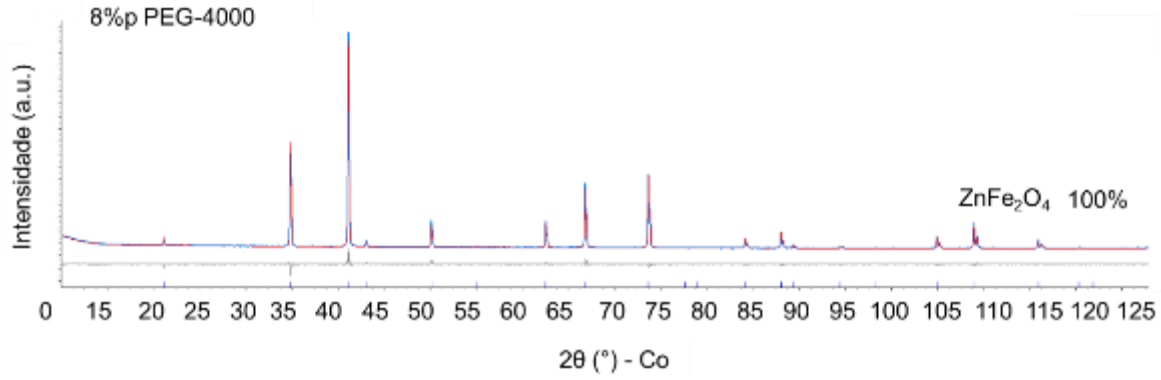


FIG.4.20 Difratograma de raios X da amostra de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 – 8%p – sinterizada

TAB.4.15 Dados do refinamento pelo método de Rietveld para amostras de $ZnFe_2O_4$ pura e sinterizadas

	FERRITA PURA	**FERRITA + PEG-4000 - SINTERIZADAS**				
		2,0%p	**3,0%p**	**4,0%p**	**6,0%p**	**8,0%p**
GOF	1,15	1,44	1,38	1,65	1,64	1,83
FASE FORMADA	$ZnFe_2O_4$	$ZnFe_2O_4$	$ZnFe_2O_4$	$ZnFe_2O_4$	$ZnFe_2O_4$	$ZnFe_2O_4$
ESTRUTURA CRISTALINA	cúbica	cúbica	cúbica	cúbica	cúbica	cúbica
DENSIDADE [g/cm³]	5,33	5,33	5,33	5,33	5,33	5,33
TAMANHO DE CRISTALITO [nm]	78,56	244,52	256,16	274,88	257,19	346,78
PARÂMETRO DE REDE [Å]	8,44	8,44	8,44	8,44	8,44	8,44

Pelo refinamento verificou-se não haver variação da densidade de Rietveld das amostras, além de estarem compatíveis com o valor apresentado como densidade teórica no item 3.4.5.

A ferrita pura apresentou tamanho de cristalito absoluto de 78,56 nm enquanto as amostras sinterizadas tiveram aumento desse valor de forma crescente. Aqui observa-se a influência da concentração do PEG na sinterização. Com a maior concentração de PEG, as partículas se aglomeram mais, facilitando o processo de difusão durante o aquecimento promovendo o crescimento das partículas e por conseguinte o tamanho de cristalito.

O parâmetro de rede permaneceu o mesmo para todas as amostras, não evidenciando nenhuma distorção na rede em relação à ferrita pura pela migração dos íons durante a sinterização. Os dados apresentam o mesmo valor em relação àquele descrito como teórico no item 3.4.5, mostrando que desde a síntese, o material não apresenta distorção em relação à rede teórica.

4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Dois blocos de 20 amostras sinterizadas, contendo cada um amostras com todos os PEG em toda as concentrações de estudo foram observadas por MEV. Para melhor identificação, o bloco 1 foi analisado com direção de congelamento na vertical, enquanto as amostras do bloco 2 foram analisadas com direção de congelamento horizontal. Além das amostras sinterizadas, a amostra de $ZnFe_2O_4$ pura também foi observada, sendo possível identificar o aglomerado poroso de multi-partículas, característico do método de síntese que produz grande quantidade de voláteis (DERAZ; ALARIFI, 2012). As FIG.4.21 a 4.25 são as micrografias em questão. As setas vermelhas representam a direção de congelamento.

As amostras do bloco 2 tiveram melhor definição de estrutura e por isso foram escolhidas, em grande maioria, para serem apresentadas a seguir. Entretanto, nem todas as amostras de ambos os blocos formaram a estrutura porosa esperada. Assim, algumas micrografias são das amostras do bloco 1 e outras do bloco 2. Micrografias complementares, inclusive das amostras que não formaram a estrutura porosa são apresentadas no ANEXO I. As amostras contendo PEG-400 em 4%p não formaram estrutura em ambos os blocos.

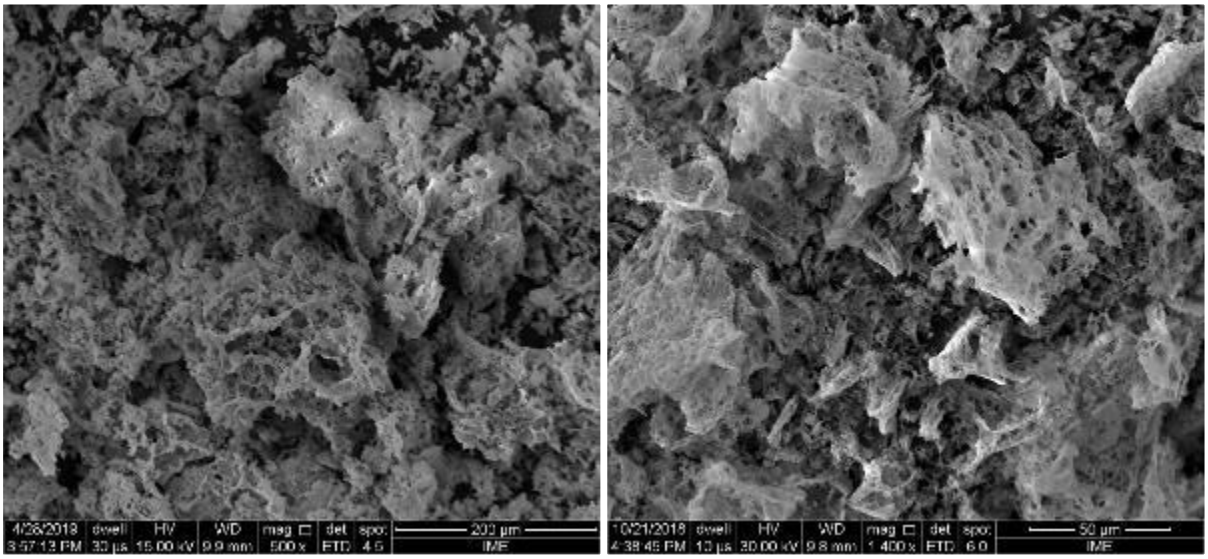


FIG 4.21 MEV da amostra de $ZnFe_2O_4$ pura

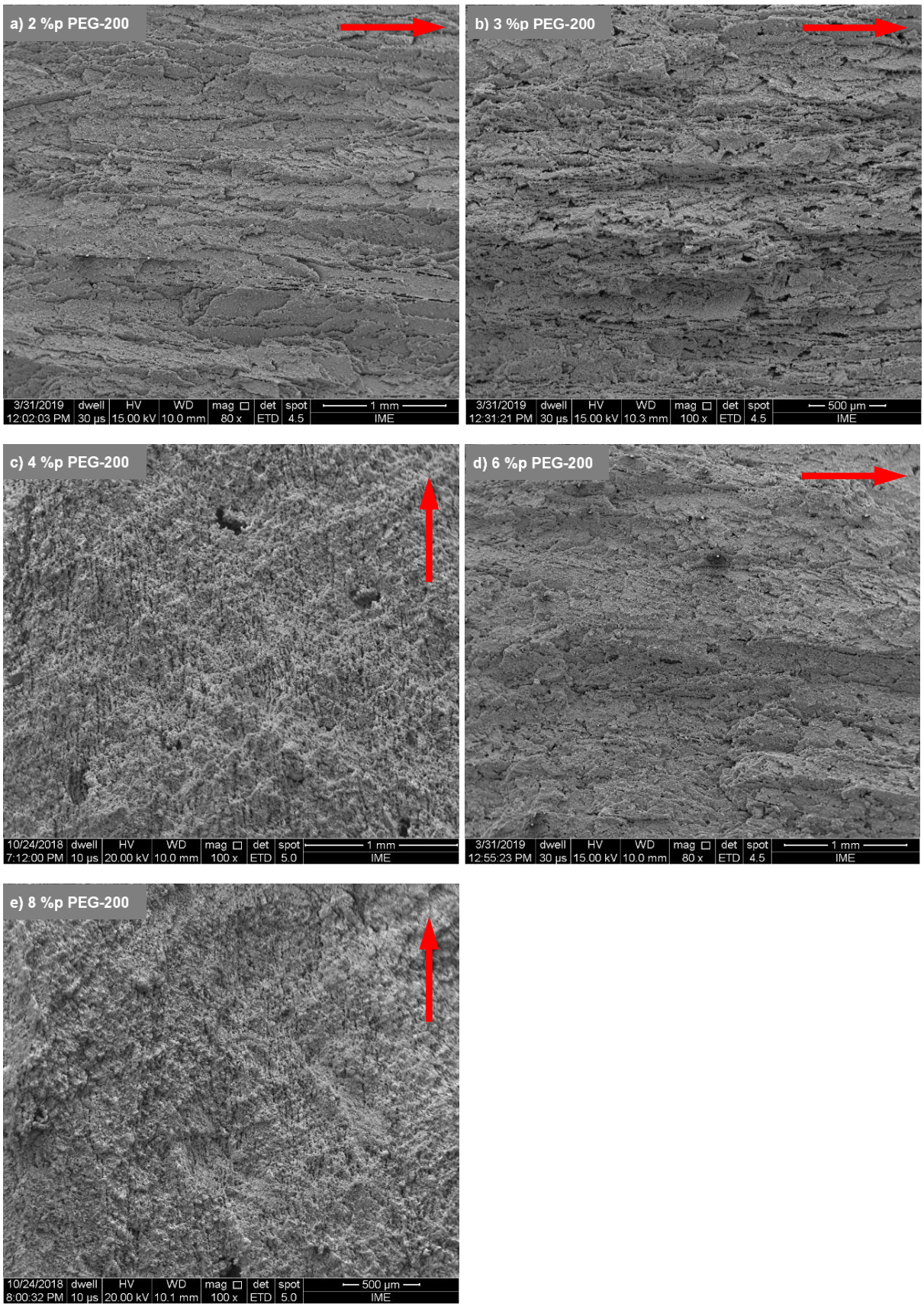


FIG 4.22 MEV das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-200: (a) 2%p, (b) 3%p, (c) 4%p, (d) 6%p e (e) 8%p sinterizadas

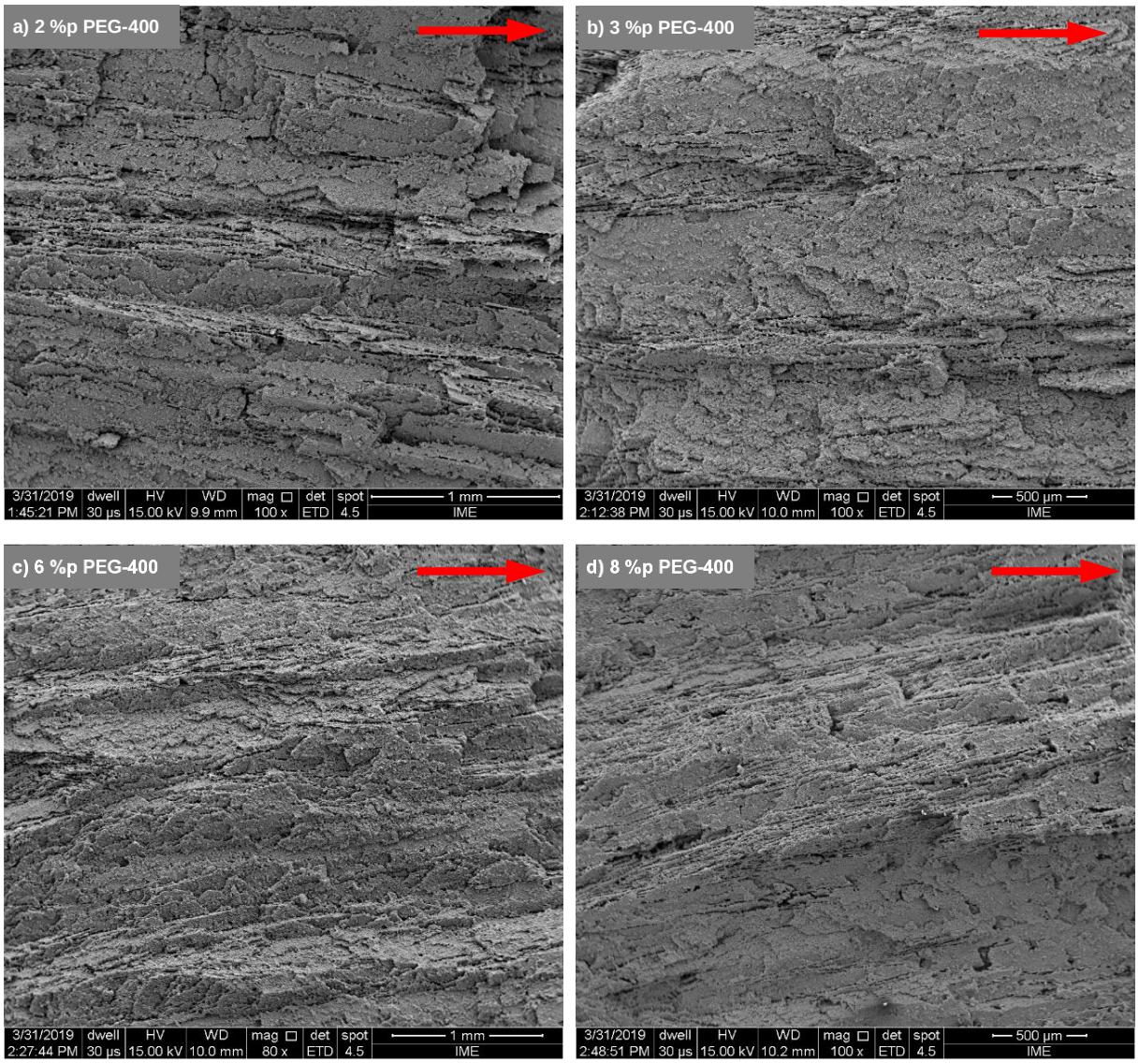


FIG 4.23 MEV das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-400: (a) 2%p, (b) 3%p, (c) 6%p e (d) 8%p sinterizadas

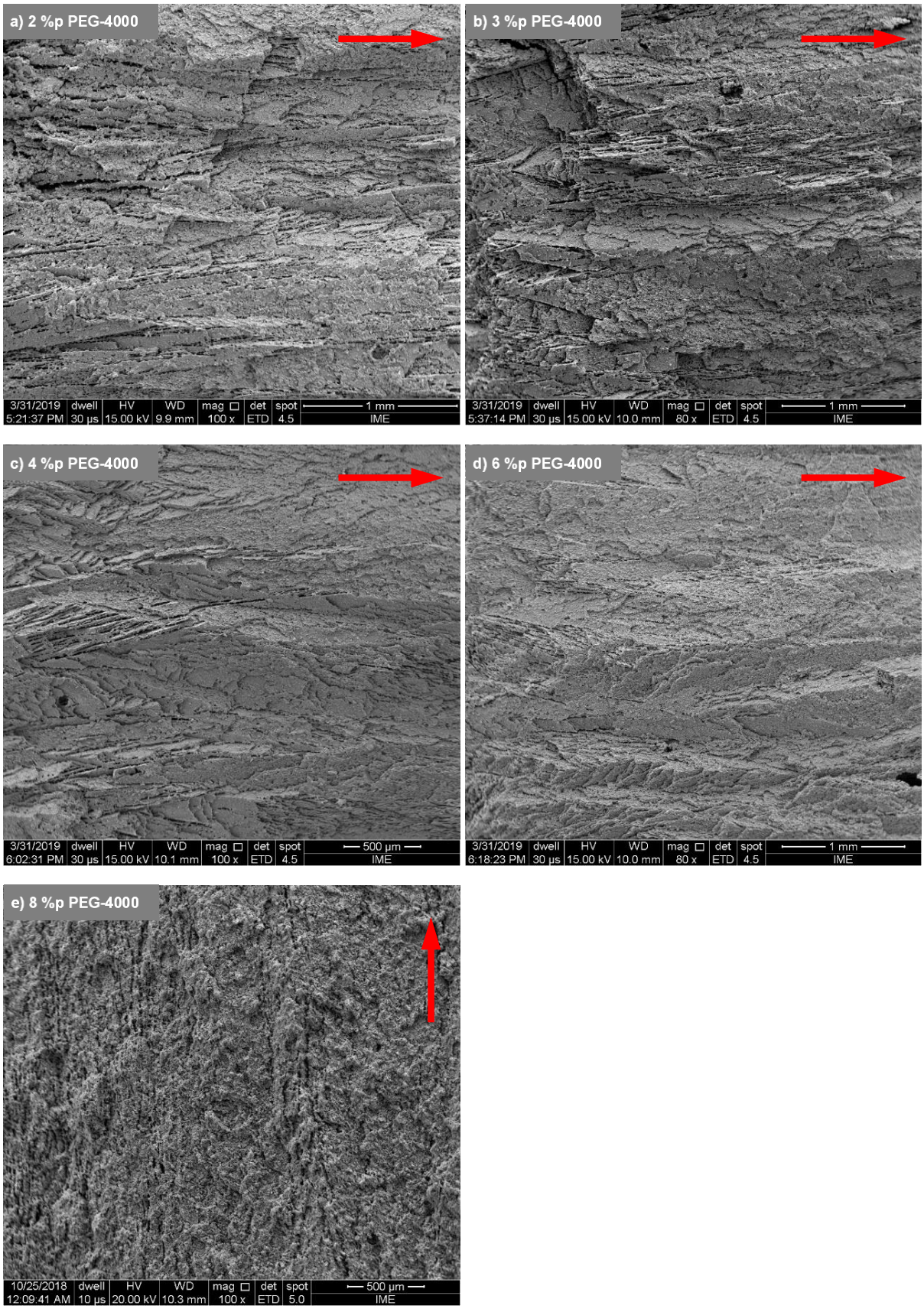


FIG 4.24 MEV das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000: (a) 2%p, (b) 3%p, (c) 4%p (d) 6%p e (e) 8%p sinterizadas

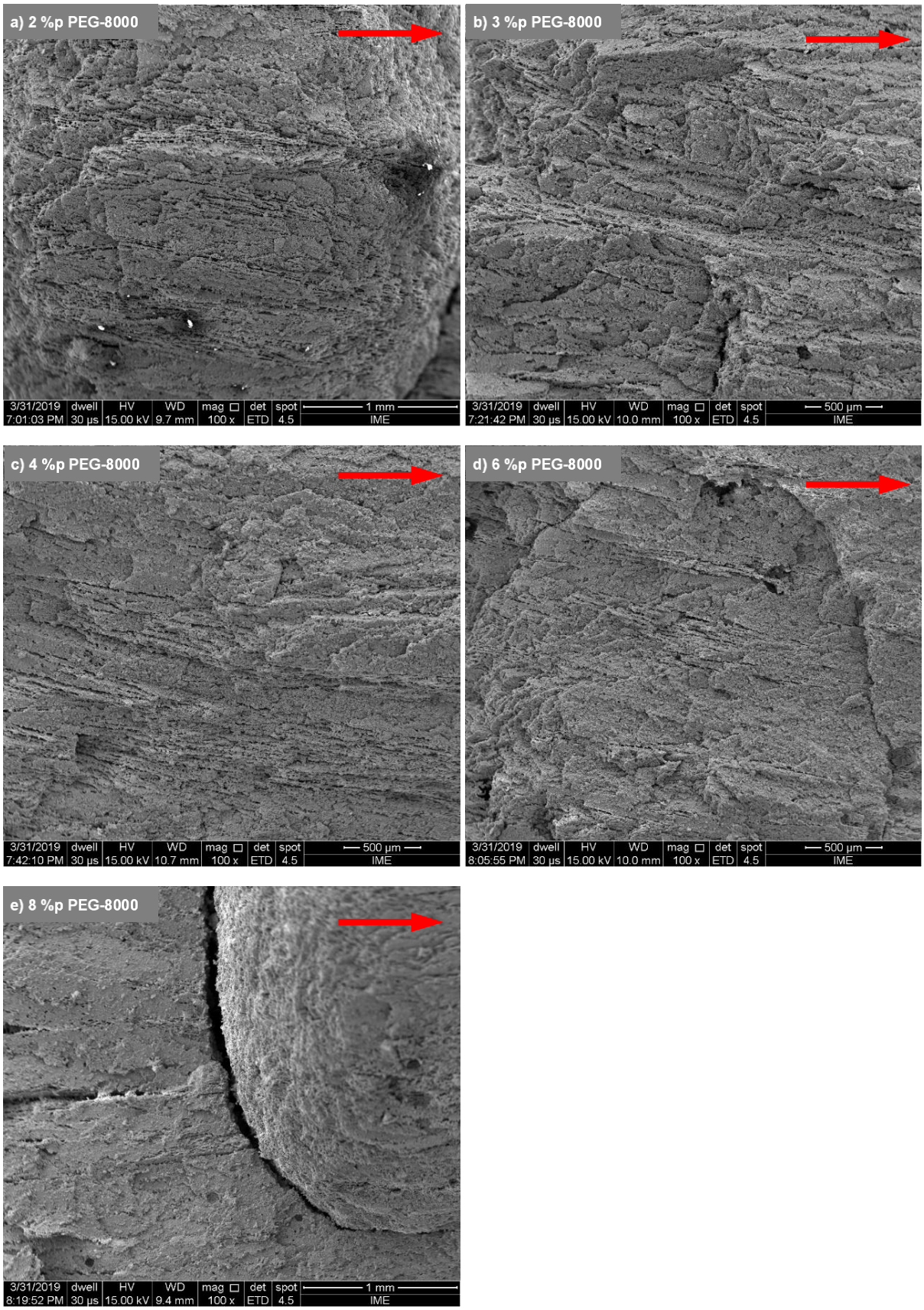


FIG.4.25 MEV das amostras de $ZnFe_2O_4$ com PEG-8000: (a) 2%p, (b) 3%p, (c) 4%p (d) 6%p e (e) 8%p sinterizadas

As amostras contendo PEG-8000 em todas as concentrações de estudo apresentaram duas regiões: uma externa e uma interna. A morfologia característica do processamento cerâmico é observada em toda a amostra, entretanto, uma fratura divide as duas regiões. Essa condição ocorre pelo uso do ligante polimérico de alta massa molar e alta concentração. Durante a sinterização, a eliminação do PEG deixará poros (DEVILLE, 2017), assim como quando o solvente é retirado na liofilização. Para obter amostras sem defeitos de microestrutura, menores concentrações e massas molares podem ser usadas, ou a rampa de sinterização pode ser mais lenta, evitando a saída rápida do aditivo polimérico.

Em conjunto com a observação da morfologia adquirida, a espessura dos poros e das paredes dos canais foram medidas e os valores são apresentados na TAB.4.16. Esses valores são resultados da média aritmética de todas as medidas feitas nos dois blocos de amostras. As imagens que constam as medidas realizadas são apresentadas no ANEXO I.

Vê-se uma tendência a estreitamento de poros e paredes com o aumento da massa molar do PEG. O aumento da massa molar dificulta o crescimento dos cristais de gelo durante a solidificação, mas promove uma maior quantidade de nucleação de cristais (PEKOR; NETTLESHIP, 2014).

Além dos canais porosos, é possível observar (VER ANEXO I) presença de poros esféricos homogêneos e poros reticulados (ZHANG; ZUO; ZENG, 2009) nas paredes densificadas. Essa porosidade é característica de amostras compostas por óxidos metálicos, como reportado por Deville (2017). O autor diz haver a possibilidade da aglomeração de partículas, como pôde ser vista na FIG.4.21, ser a responsável pelo efeito, apesar de mais estudos neste sentido serem necessários. À medida que os cristais do solvente crescem, expelem e concentram qualquer soluto presente na suspensão. É possível que esta segregação de partícula-solvente aumente localmente a concentração de ligante ou o pH, que por sua vez afetam o estado de dispersão e a formação de aglomerados.

TAB.4.16 Espessura média de poros e paredes das amostras observadas por MEV

AMOSTRA		ESPESSURA DE POROS [µm]	ESPESSURA DE PAREDES [µm]
PEG-200	2%	14,92	15,6
	3%	10,26	14,9
	4%	13,29	22,5
	6%	15,20	27,3
	8%	18,95	26,4
	MÉDIA	14,52	21,34
PEG-400	2%	15,10	16,4
	3%	9,68	14,0
	4%*	-	-
	6%	9,83	15,5
	8%	9,15	10,3
	MÉDIA	10,94	14,08
PEG-4000	2%	11,46	15,3
	3%	11,26	14,1
	4%	14,43	21,8
	6%	11,53	24,7
	8%	16,03	14,3
	MÉDIA	12,94	18,04
PEG-8000	2%	8,59	13,3
	3%	10,67	17,1
	4%	10,23	18,3
	6%	8,63	19,5
	8%	13,02	10,6
	MÉDIA	10,23	15,77

4.5. MEDIDAS DE DENSIDADE, POROSIDADE, DENSIFICAÇÃO E RETRAÇÃO VOLUMÉTRICA: MÉTODO DE ARQUIMEDES

A densidade aparente, porosidade aparente, densificação e retração volumétrica de todas as amostras sinterizadas foi investigada pelo método de Arquimedes, seguindo a norma técnica ABNT NBR 16661:2017, como descrito no item 3.4.5. Os valores desses parâmetros são apresentados na TAB.4.17. Os valores são resultados da média aritmética das medidas das amostras dos blocos 1 e 2.

TAB.4.17 Média da densidade e porosidade aparente, densificação e retração volumétrica das amostras sinterizadas

AMOSTRA		DENSIDADE APARENTE [g/cm³]	POROSIDADE APARENTE [%]	DENSIFICAÇÃO [%]	RETRAÇÃO VOLUMÉTRICA [%]
PEG-200	2%	1,30	65,7	24,32	60,45
	3%	1,33	63,5	24,88	61,35
	4%	1,59	60,4	29,76	71,05
	6%	1,42	62,8	26,68	63,22
	8%	1,45	61,6	27,11	62,08
	MÉDIA	1,42	62,79	26,55	63,63
PEG-400	2%	1,27	65,8	23,91	46,05
	3%	1,28	63,3	24,08	40,68
	4%	1,61	57,9	30,26	57,69
	6%	1,20	48,1	22,42	52,51
	8%	1,26	47,9	23,66	51,00
	MÉDIA	1,33	56,62	24,87	49,59
PEG-4000	2%	1,26	61,9	23,58	63,25
	3%	1,15	58,6	21,58	63,83
	4%	1,66	69,6	31,10	62,11
	6%	1,67	69,3	31,25	62,63
	8%	1,70	61,6	31,86	63,71
	MÉDIA	1,49	64,19	27,87	63,11
PEG-8000	2%	1,34	66,7	25,05	63,06
	3%	1,42	66,2	26,71	61,11
	4%	1,24	62,9	23,22	60,90
	6%	1,33	62,7	25,01	62,32
	8%	1,50	62,3	28,22	61,99
	MÉDIA	1,37	64,16	25,64	61,88

A porosidade aparente para todas as amostras é em torno de 60%, exceto para as amostras contendo PEG-400 em 6%p e 8%p que ficaram abaixo de 50%. Esses valores são satisfatórios, levando em consideração o alto valor de retração volumétrica e a densificação média obtida em torno de 25%. A retração volumétrica em materiais cerâmicos pode ser de fato grande, variando entre 35 e 60% (DEVILLE, 2017; KINGERY et. al., 1976). A temperatura de sinterização alta (1300ºC) e a grande área superficial pelo tamanho reduzido de partícula pode promover presença de uma pequena quantidade de um filme líquido na superfície dos grãos, acelerando a difusão pela superfície, e aumentando a densificação dos corpos, apesar de o diagrama de fases do sistema $FeO–Fe_2O_3–ZnO$ não indicar existência de fase líquida na temperatura de 1300 ºC (HANSSON; HAYES; JAK, 2005). Isso pode explicar o fato

de algumas estruturas não terem se formado perfeitamente, como as amostras de PEG-400 com 4%p. É possível que a estrutura adquirida durante o congelamento tenha colapsado na sinterização, tanto na etapa de eliminação do ligante orgânico quanto por conta da alta temperatura.

Tendo em vista que a porosidade aparente das amostras não teve variações significativas com a variação da massa molar e da concentração de PEG, mas por MEV verificou-se o estreitamento dos canais com o aumento da massa molar, as amostras contendo PEG-8000 tendem a ter maior área superficial em relação às amostras com PEG-200. Esse resultado se mostra importante no controle da porosidade desejada para determinados tipos de aplicações. Aplicações que requerem poros mais largos, com cavidades robustas se adequam à utilização de PEG´s de menor massa molar em concentrações baixas. Aplicações que necessitem maior área superficial para adsorção de substâncias se adequam à utilização de PEG´s de massa molar maior.

Uma característica relevante observada nos corpos verdes é a baixa resistência mecânica – fragilidade – nas amostras de PEG-200 e 400, enquanto as amostras contendo PEG-4000 e 8000 tiveram mais resistência a manipulação manual.

4.6. MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV)

As amostras sinterizadas de $ZnFe_2O_4$ com PEG-4000 e $ZnFe_2O_4$ pura tiveram seu comportamento magnético caracterizado por MAV. Os ciclos de histerese das amostras medidos a 300 K são apresentados na FIG.4.26 (a). Na FIG.4.26 (b) é visto o detalhe ampliado do centro das curvas, em que é possível verificar a ausência de coercividade para a amostra de $ZnFe_2O_4$ pura, caracterizando um comportamento superparamagnético e a mudança desse comportamento para as amostras sinterizadas. Verifica-se o comportamento paramagnético, característico das ferritas de zinco de espinélio normal, mas há um caráter ferromagnético, expresso pela pequena coercividade nas curvas de histerese. Não há evidências de presença de uma fase magnética verificadas por DRX que pudessem estar contribuindo para a coercividade observada. Pode-se dizer então, que as ferritas sinterizadas apresentam

espinélio parcialmente invertido, de baixo grau de inversão, com os íons de Zn^{2+} e Fe^{3+} divididos entre os sítios (A) e [B], apesar de não ter sido observado pelas análises de DRX. É conhecido que aumentos de temperatura causam excitação suficiente nos cátions para que haja uma inversão (KINGERY et. al., 1976). A presença desigual dos íons de Fe^{3+} nos sítios dará resultante de spins não nula nas sub-redes, gerando um comportamento ferrimagnético.

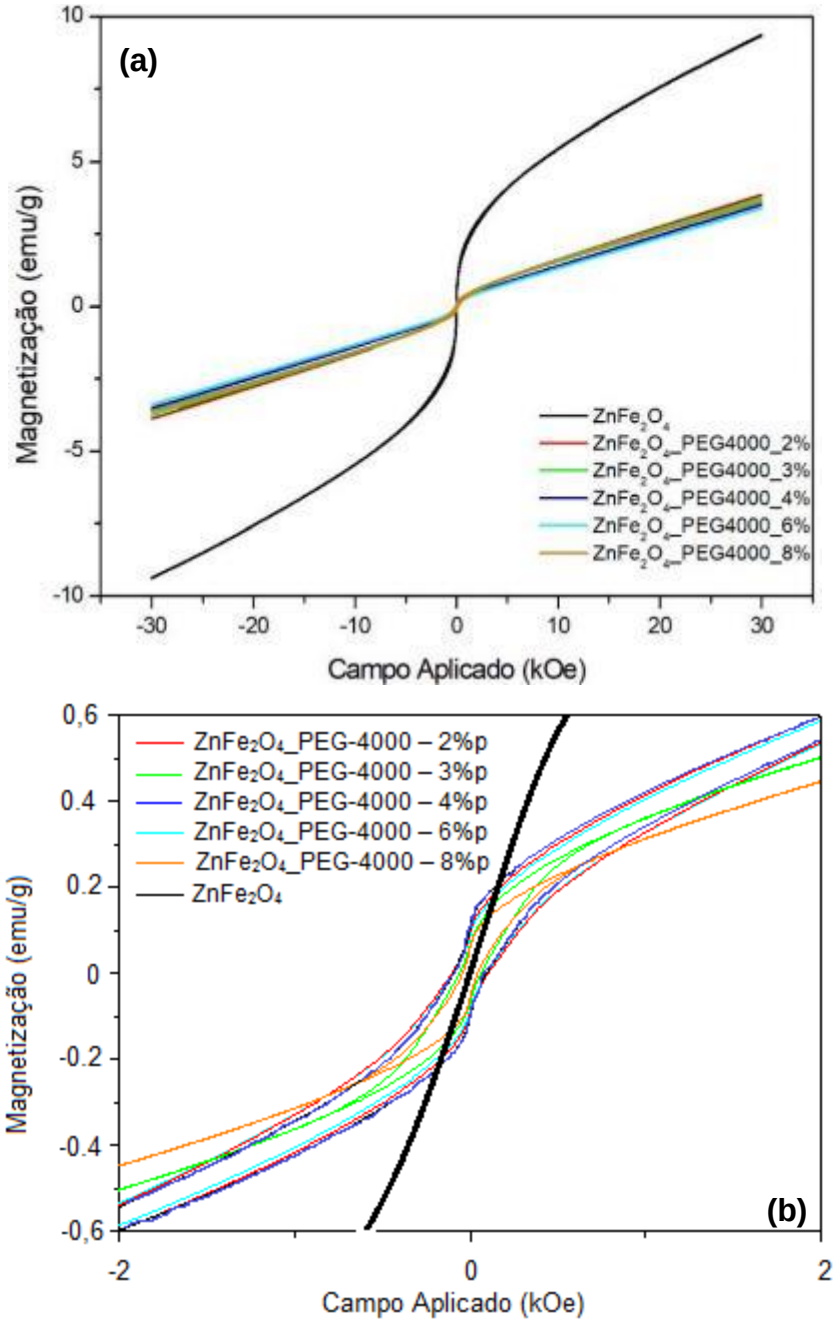


FIG 4.26 (a) MAV das amostras de $ZnFe_2O_4$ pura e com PEG-4000 (2, 3, 4, 6 e 8%p) após sinterização. (b) detalhe ampliado.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Corpos cerâmicos magnéticos com alta porosidade foram produzidos utilizando a técnica de *freeze casting* a partir de nanopartículas de ferrita de zinco e polietileno glicol como aditivo orgânico. Foram utilizados PEG's de massa molar 200, 400, 4000 e 8000, nas concentrações nas concentrações 2%p, 3%p, 4%p, 6%p e 8%p. O material produzido foi caracterizado por IVTF, TGA/DTG, DRX, MEV, método de Arquimedes e MAV.

As análises de IVTF mostraram a total eliminação do ligante polimérico durante a sinterização, evidenciando a não interação química dos PEG's com a ferrita, tendo sua função desempenhada durante o congelamento e na resistência mecânica dos corpos verdes. As análises de TGA/DTG indicaram o material como estável e até a temperatura de 100 ºC, apresentando apenas eventos de perda de água e vaporização do PEG. Por DRX observou-se o aumento do tamanho absoluto de cristalito, partindo de dimensão nanométrica para a ferrita sintetizada para valores superiores a 200 nm nas amostras de PEG-4000 sinterizadas. Não foram observadas mudanças de fase nem distorções na rede cristalina após a sinterização.

A morfologia esperada para a técnica de *freeze casting* foi satisfatoriamente observada por MEV e as medidas de espessura de canais e paredes dos poros mostrou uma tendência de estreitamento com o aumento da massa molar e concentração de PEG. A porosidade constante em torno de 60% e o estreitamento observado por MEV indicam uma maior área superficial das amostras contendo PEG-8000 do que das amostras com PEG-200.

Como controle de porosidade, aplicações que desejem cavidades porosas largas e robustas, por exemplo isolantes térmicos, acústicos e absorção de radiação eletromagnética, se adequam à utilização de menor massa molar e baixas concentrações, enquanto aplicações de grande área superficial, como adsorção de substâncias contaminantes, se adequam melhor à utilização de maior massa molar, como as amostras produzidas com PEG-4000.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, dando continuidade a este, os seguintes itens são considerados relevantes:

- Aplicar o processamento cerâmico a outras ferritas nanométricas.
- Aplicar a técnica e verificar variações de microestrutura para ferritas produzidas por outras técnicas de síntese.
- Adequar a rampa de sinterização para cada ferrita utilizada, observando o diagrama de fases e resultados de análises térmicas, impondo menores taxas de aquecimento para evitar fraturas.
- Mudar a carga de sólidos da suspensão cerâmica e verificar os impactos na microestrutura adquirida.
- Estudar a influência da concentração e massa molecular de PEG no aumento do tamanho absoluto de cristalito das amostras sinterizadas.
- Alterar a concentração e massa molar do PEG utilizado.
- Alterar o ligante polimérico.
- Verificar influência na microestrutura pela variação da posição da amostra na chapa de cobre durante o congelamento.
- Modificar instrumentação. Propõe-se utilização de moldes de outros materiais, e posicionamento de um segundo dedo frio na parte superior do molde.
- Alterar taxa de resfriamento e verificar limites mínimos e máximo para formação de estrutura porosa.
- Realizar estudos de área superficial e comparar os resultados com a porosidade encontrada pelo método de Arquimedes.
- Realizar ensaios de microtomografia para quantificação e distribuição de poros.
- Utilizar Espectroscopia Mössbauer para identificar evidência de distribuição catiônica para o caráter ferromagnético do material.
- Aprofundar estudo da influência do PEG na sinterização.
- Testar aplicações para blindagens eletromagnéticas.
- Testar aplicações para filtragem de fluídos e diversas densidades.
- Testar aplicações para remoção de íons.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHUJA, S. (Ed.). **Modern Instrumental Analysis. Vol.** 47. ed. -: Print Book & E-book., 2006.

AKHTAR, M J.; NADEEM, M.; JAVAID, S.; ATIF, M. Cation distribution in nanocrystalline $ZnFe_2O_4$ investigated using x-ray absorption fine structure spectroscopy. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, p.1-9, 2009. IOP Publishing. DOI: http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/40/405303. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/21/40/405303. Acesso em: 20 abr. 2019.

ALEMDAR, A.; GUNGOR, N.; ECE, O. I.; ATICI, O. The rheological properties and characterization of bentonite dispersions in the presence of non-ionic polymer PEG. **Journal of Materials Science**, v. 40, p.171-177, 2005. Springer Nature. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-5703-4. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-005-5703-4. Acesso em: 20 abr. 2019.

ALVES, A. K.; BERGMANN, C. P.; BERUTTI, F. A. Combustion Synthesis. **Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials,** p.11-22, 2013. Springer Science + Business Media. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-41275-2_2. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-642-41275-2_2. Acesso em: 20 abr. 2019.

ARAKI, K., HALLORAN, J. W. Porous Ceramic Bodies with Interconnected Pore Channels by a Novel Freeze Casting Technique. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 88, n. 5, p. 1108-1114, 2005. DOI: http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00176.x. Disponível em: https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2005.00176.x. Acesso em: 20 abr. 2019.

ARRUEBO, M.; -PACHECO, R. F.; IBARRA, M. R.; SANTAMARÍA, J. Magnetic nanoparticles for drug delivery. **Nano Today**, v. 2, n. 3, p.22-32, 2007. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/s1748-0132(07)70084-1. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013207700841?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16661:2017 Materiais refratários densos conformados - Determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente,**

densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção. Rio de Janeiro, 9p. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 13773: 2008 **Industrial platinum resistance thermometer - Requirements and tests**. Rio de Janeiro, 2008. 9 p.

ASTM E644-11 (2011), **Standard Test Methods for Testing Industrial Resistance Thermometers,** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, www.astm.org

ASTM E1137 / E1137M-08(2014), **Standard Specification for Industrial Platinum Resistance Thermometers**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, www.astm.org

BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 4, p. S120-S129, 1959. AIP Publishing. DOI: https://doi.org/10.1063/1.2185850. Disponível em: https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2185850. Acesso em: 20 abr. 2019.

BRABERS, V. A. M., **Progress in spinel ferrite research**. Handbook of Magnetic Materials, Vol. 8. Edited by K. H.J. Buschow. Elsevier Science, 1995.

CASTRO, S.; GAYOSO, M.; RIVAS, J.; GRENECHE, J. M.; MIRA, J.; RODRÍGUEZ, C. Structural and magnetic properties of barium hexaferrite nanostructured particles prepared by the combustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 152, n. 1-2, p.61-69, jan. 1996. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(95)00450-5. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0304885395004505?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

COELMATIC Ltda. MANUAL DE INSTRUÇÕES. rev. 0 (POR) - 02/16 - cód.: 59.001.207. 52 p. Disponível em: https://www.coel.com.br/produto/km5p-controlador-de-temperatura/. Acesso em: 18 nov. 2018.

COELAMTIC Ltda. **Controle e Medição de Temperatura**. 2018. Disponível em: <https://www.coel.com.br/produtos/categoria/controle-e-medicao-de-temperatura/>. Acesso em: 18 nov. 2018.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company. Inc. 519 p., 1956

CULLITY, B. D. e GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials,** 2nd edition. Wiley, New Jersey, 550 p., 2009.

CUNNINGHAM, C. H. et al. Positive contrast magnetic resonance imaging of cells labeled with magnetic nanoparticles. **Magnetic Resonance in Medicine,** v. 53, n. 5, p.999-1005, 2005. Wiley-Blackwell. DOI: https://doi.org/10.1002/mrm.20477. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/mrm.20477. Acesso em: 20 abr. 2019.

DERAZ, N. M., ALARIFI, A. Microstructure and Magnetic Studies of Zinc Ferrite Nanoparticles. **International Journal of Electrochemical Science.** V 6, 2012.

DEVILLE, S. Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues. **Advanced Engineering Materials,** v. 10, p.155-169, 2008. Wiley-Blackwell. DOI: https://doi.org/10.1002/adem.200700270. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adem.200700270. Acesso em: 20 abr. 2019.

DEVILLE, S. Freeze-Casting of Porous Biomaterials: Structure, Properties and Opportunities. **Materials**, v. 3, n. 3, p. 1913-1927, 2010. DOI: http://dx.doi.org/10.3390/ma3031913. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1944/3/3/1913. Acesso em: 20 abr. 2019.

DEVILLE, S. Ice-Templated Materials: Polymers, Ceramics, Metals and Their Composites. **Engineering Materials and Processes**, p.253-350, 2017. Springer International Publishing. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-50515-2_5. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-319-50515-2_5. Acesso em: 20 abr. 2019.

DEVILLE, S.; MEILLE, S.; SEUBA, J. A meta-analysis of the mechanical properties of ice-templated ceramics and metals. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, p.1-15, 2015. Informa UK Limited. DOI: http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/16/4/043501. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1088/1468-6996/16/4/043501. Acesso em: 20 abr. 2019.

DEVILLE, S.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. Ice-templated porous alumina structures. **Acta Materialia,** v. 55, n. 6, p.1965-1974, 2007. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2006.11.003. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359645406008081?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

DONG, S. ZHU, W., GAO, X., WANG, Z., WANG, L., WANG, X., GAO, C. Preparation of tubular hierarchically porous silicate cement compacts via a tert-butyl alcohol (TBA)-based freeze casting method. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p.530-541, 2016. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.023. Accepted Manuscript. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716302534?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

FONER, S. Versatile and sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. **The Review of Scientific Instruments**, v. 30, n. 7. p.548-557, jul. 1959.

FUKASAWA, T., ANDO, M., OHJI. T., KANZAKI, S. Synthesis of porous ceramics with complex pore structure by freeze-dry processing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p.230-232, 2001a. Wiley-Blackwell. DOI: http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00638.x. Disponível em: https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00638.x. Acesso em: 20 abr. 2019.

FUKASAWA, T., DENG, Z. -Y., ANDO, M. OHJI. T., GOTO, Y. Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process. **Journal of Materials Science**, v. 36, p.2523-2527, 2001b. Springer Nature. DOI: http://dx.doi.org/10.1023/a:1017946518955. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1017946518955. Acesso em: 20 abr. 2019.

FUKASAWA, T., DENG, Z. -Y., ANDO, M. OHJI. T., KANZAKI, S. Synthesis of porous silicon nitride with unidirectionally aligned channels using freeze-drying process. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 9, p.2151-2155, 2002. Wiley-Blackwell. DOI: http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00426.x. Disponível em: https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00426.x. Acesso em: 20 abr. 2019.

GREEN, S. R.; CLOTHIER, B. E. Water Use of Kiwifruit Vines and Apple Trees by the Heat-Pulse Technique. **Journal of Experimental Botany**, v. 39, p. 115-123, 1988. DOI: http://dx.doi.org/10.1093/jxb/39.1.115. Disponível em: https://academic.oup.com/jxb/article-abstract/39/1/115/549955?redirectedFrom=fulltext. Acesso em: 20 abr. 2019.

HAN, S.; KIM, C.; KWON, D. Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol. **Polymer**, v. 38, p.317-323, 1997. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861(97)88175-x. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238619788175X?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

HANSSON, R.; HAYES, P. C.; JAK, E. Phase equilibria in the Fe–Zn–O system at conditions relevant to zinc sintering and smelting. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 114, p.141-146, 2005. Informa UK Limited. DOI: http://dx.doi.org/10.1179/037195505x49778. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/037195505X49778. Acesso em: 20 abr. 2019.

HONG, C, DU, J., LIANG, J., ZHANG, X., HAN, J. Functionally graded porous ceramics with dense surface layer produced by freeze-casting. **Ceramics International**, v. 37, p. 3717-3722, 2011. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.119. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884211003464?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

HOQUE, S. M.; HOSSAIN, M D. S; CHOUDHURY, S; AKHTER, S.; HYDER, F. Synthesis and characterization of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles and its biomedical applications. **Materials Letters**, v. 162, p.60-63, 2016. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.066. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X15305760?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

HUANG, J., XU, Z., MORENO, S., MORSALI, S., ZHOU, Z., DARYADEL, S., BANIASADI, M., QIAN, D., MINARY-JOLANDAN, M. Lamellar Ceramic Semicrystalline-Polymer Composite Fabricated by Freeze Casting. **Advanced Engineering Materials**, v. 19, n. 8, p. 1-12, 2017. DOI: http://dx.doi.org/10.1002/adem.201700214. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adem.201700214. Acesso em: 20 abr. 2019.

KINGERY, W. D; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R**. Introduction to Ceramics**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.

LARKIN, P. **Infrared and Raman spectroscopy:** principles and spectral interpretation. Elsevier, 2011. 239p.

LEMINE, O. M.; BOUIUDINA, M.; SAJIEDDINE, M.; AL-SAIE, A. M.; SHAFI, M.; KHATAB, A.; AL-HILALI, M.; HENINI, M. Synthesis, structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline $ZnFe_2O_4$. **Physica B: Condensed Matter,** v. 406, p.1989-1994, 2011. Elsevier BV. DOI:

http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2011.02.072. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452611002079?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

LIPTAK, B. G. (editor-in-chief) **INSTRUMENT ENGINEERS' HANDBOOK: Process Measurement and Analysis**, Fourth Edition, v. I - Temperature Measurement - Resistance Temperature Detectors.

MAHDAVIAN, A. R.; MIRRAHIMI, M. A. Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification. **Chemical Engineering Journal,** v. 159, p.264-271, 2010. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.041. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710001671?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2002.

MANSUR, H. S.; ORÉFICE, R. L.; MANSUR, A. A. P. Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy. **Polymer**, v. 45, p.7193-7202, 2004. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.036. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104008109?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

MARÇAL, R. L. S. B. **Combinação de “freeze casting” e colagem por barbotina para produção de alumina densa/porosa**. 2014. 96 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.

MARÇAL, R. L. S. B., LOURO, L. H. L. Freeze casting: uma alternativa moderna ao processamento cerâmico. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v. XXXIII, p. 28-32, 2016.

MIMANI, T., PATIL, K.C., Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites, **Mater. Phys. Mech**., v. 4, pp. 134-137, 2001.

MOZAFFARI, M., ARANI, M. E., AMIGHIAN, J. The effect of cation distribution on magnetization of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials,** v. 322, p.3240-3244, 2010. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.05.053. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885310003707?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

NUKIYAMA, S. The maximum and minimum values of the heat Q transmitted from metal to boiling water under atmospheric pressure. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 9, p. 1419-1433, 1966. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310(66)90138-4. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0017931066901384?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

PARK, H., CHOI, M., CHOE, H., DUNAND, D. C. Microstructure and compressive behavior of ice-templated copper foams with directional, lamellar pores. **Materials Science and Engineering: A**, v. 679, p.435-445, 2017. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.10.057. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509316312849?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

PEKOR, C.; NETTLESHIP, I. The effect of the molecular weight of polyethylene glycol on the microstructure of freeze-cast alumina. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p.9171-9177, 2014. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.134. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214001618?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

PLUNK, A. A.; DUNAND, D. C. Iron foams created by directional freeze casting of iron oxide, reduction and sintering. **Materials Letters,** v. 191, p.112-115, 2017. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.104. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X16319899?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing. Missouri - U.S.A: Crc Press, 2006. 550p.

RAMESHBABU, R.; KUMAR, N.; KARTHIGEYAN, A.; NEPPOLIAN, B. Visible light photocatalytic activities of $ZnFe_2O_4$/ZnO nanoparticles for the degradation of organic pollutants.**Materials Chemistry And Physics**, v. 181, p.106-115, 2016. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.040. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058416304540?via%3Dihub. Acesso em: 20 abr. 2019.

RAMESHBABU, R., RAMESH, R., KANAGESAN, S., KARTHIGEYAN, A., PONNUSAMY, S. Synthesis and study of structural, morphological and magnetic

properties of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 27, p.1499-1502, 2013. Springer Nature. DOI: 10.1007/s10948-013-2466-z. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/259635414_Synthesis_and_Study_of_Structural_Morphological_and_Magnetic_Properties_of_ZnFe2O4_Nanoparticles. Acesso em: 05 abr. 2019.

RATH, C.; SAHU, K. K.; ANAND, S.; DATE, S. K.; MISHRA, N. C.; DAS, R. P. Preparation and characterization of nanosize Mn–Zn ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 202, p.77-84, 1999. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/s0304-8853(99)00217-6. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885399002176?via%3Dihub. Acesso em: 05 jul. 2017.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2nd ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1995. 658 p.

RODRÍGUEZ-PARRA, J.; MORENO, R.; NIETO, I. Effect of cooling rate on the microstructure and porosity of alumina produced by freeze casting. **Journal of The Serbian Chemical Society**, v. 77, n. 12, p. 1775-1785, 2012. DOI: http://dx.doi.org/10.2298/jsc121018132r. Disponível em: http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0352-51391200132R#.XUtoI_JKjIU. Acesso em: 05 ago. 2018.

RUDGE, S. R. et al. Preparation, characterization, and performance of magnetic iron–carbon composite microparticles for chemotherapy. **Biomaterials,** v. 21, n. 14, p.1411-1420, 2000. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00006-5. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961200000065?via%3Dihub. Acesso em: 05 ago. 2018.

SAMPAIO, L. C., GARCIA, F., CERNICCHIARO, G. R. C., TAKEUCHI, A. Y. Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol. 22, nº 3. 2000.

SEARS, N., DHAVALIKAR, P., WHITELY, M., COSGRIFF-HERNANDEZ, E. Fabrication of biomimetic bone grafts with multi-material 3D printing. **Biofabrication**, v. 9, n. 2, p. 1-12, 2017. DOI: http://dx.doi.org/10.1088/1758-5090/aa7077. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1758-5090/aa7077. Acesso em: 05 ago. 2018.

SEPÚLVEDA, R.; PLUNK, A. A.; DUNAND, D. C. Microstructure of Fe_2O_3 scaffolds created by freeze-casting and sintering. **Materials Letters,** v. 142, p.56-59, 2015. Elsevier BV. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.155. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X14021582?via%3Dihub. Acesso em: 05 ago. 2018.

SHAHRAKI, R. R.; EBRAHIM, S. A. S.; MASOUDPANAH, S. M. Synthesis and characterization of superparamagnetic zinc ferrite–chitosan composite nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism,** v. 28, p.2143-2147, 19 2015. Springer Nature. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s10948-015-3015-8. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10948-015-3015-8. Acesso em: 05 ago. 2018.

SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.** 5ª. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 838 p.

STOIA, M.; MUNTEAN, C.; MILITARU, B. Fine $MnFe_2O_4$ nanoparticles for potential environmental applications. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 121, p.1003-1010, 1 2015. Springer Nature. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4510-7. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10973-015-4510-7. Acesso em: 05 ago. 2018.

TALALAY, P. LIU, B., YANG, Y., FAN, X., HONG, J., GONG, D., SYSOEV, M., LI, X., LI, Y. Electric thermal drills for open-hole coring in ice. **Polar Science**, v. 17, p. 13-22, 2018. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.polar.2018.05.007. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1873965218300215?via%3Dihub. Acesso em: 05 ago. 2018.

TANG, J. et al. Preparation of oriented porous silicon carbide bodies by freeze-casting process. **Key Engineering Materials,** v. 280-283, p.1287-1290, 2005. Trans Tech Publications. DOI: http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.280-283.1287. Disponível em: https://www.scientific.net/KEM.280-283.1287. Acesso em: 05 ago. 2018.

VELDERS, A. H., SCHOEN, C., SAGGIOMO, V. Loop-mediated isothermal amplification (LAMP) shield for Arduino DNA detection. **Bmc Research Notes**, v. 11, n. 1, p. 1-5, 2018. DOI: http://dx.doi.org/10.1186/s13104-018-3197-9. Disponível em: https://bmcresnotes.biomedcentral.com/articles/10.1186/s13104-018-3197-9. Acesso em: 05 ago. 2018.

XIE, X., ZHOU, Y., BI, H., YIN, K., WAN, S., SUN, L. Large-range Control of the Microstructures and Properties of Three-dimensional Porous Graphene. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1-6, 2013. DOI: http://dx.doi.org/10.1038/srep02117. Disponível em: https://www.nature.com/articles/srep02117. Acesso em: 05 ago. 2018.

YI, D. K.; LEE, S. S.; YING, J. Y. Synthesis and applications of magnetic nanocomposite catalysts. **Chemistry of Materials,** v. 18, p.2459-2461, 2006. American Chemical Society (ACS). DOI: http://dx.doi.org/10.1021/cm052885p. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm052885p. Acesso em: 05 mar. 2019.

WANG, M.; AI, Z.; ZHANG, L. Generalized Preparation of Porous Nanocrystalline ZnFe2O4 Superstructures from Zinc Ferrioxalate Precursor and Its Superparamagnetic Property. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 34, p.13163-13170, 2008. American Chemical Society (ACS). DOI: http://dx.doi.org/10.1021/jp804009h. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp804009h. Acesso em: 05 mar. 2019.

WASCHKIES, T.; OBERACKER, R.; HOFFMANN, M.J. Investigation of structure formation during freeze-casting from very slow to very fast solidification velocities. **Acta Materialia**, v. 59, p. 5135-5145, 2011. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.046. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359645411003028?via%3Dihub. Acesso em: 05 mar. 2019.

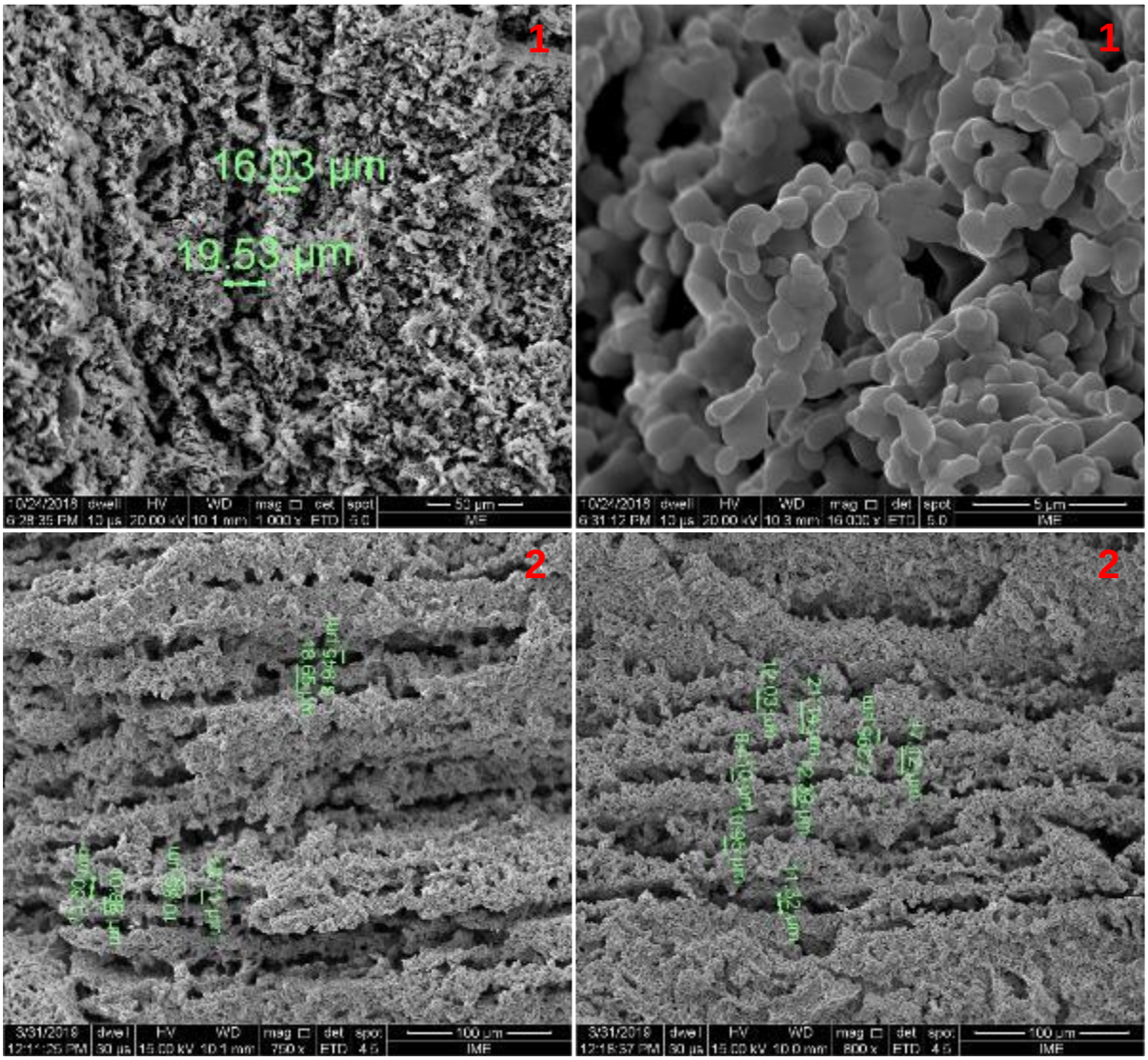
WEGST, U. G. K., SCHECTER, M., DONIUS, A. E., HUNGER, P. M. Biomaterials by freeze casting. **Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1917, p. 2099-2121, 2010. DOI: http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2010.0014. Disponível em: https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.2010.0014. Acesso em: 05 mar. 2019.

ZHANG, Z. J.; WANG, Z. L.; CHAKOUMAKOS, B. C.; YIN, J. S. Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn−Fe Ferrite Nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 8, p.1800-1804, mar. 1998. American Chemical Society (ACS). DOI: http://dx.doi.org/10.1021/ja973085l. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja973085l. Acesso em: 05 mar. 2019.

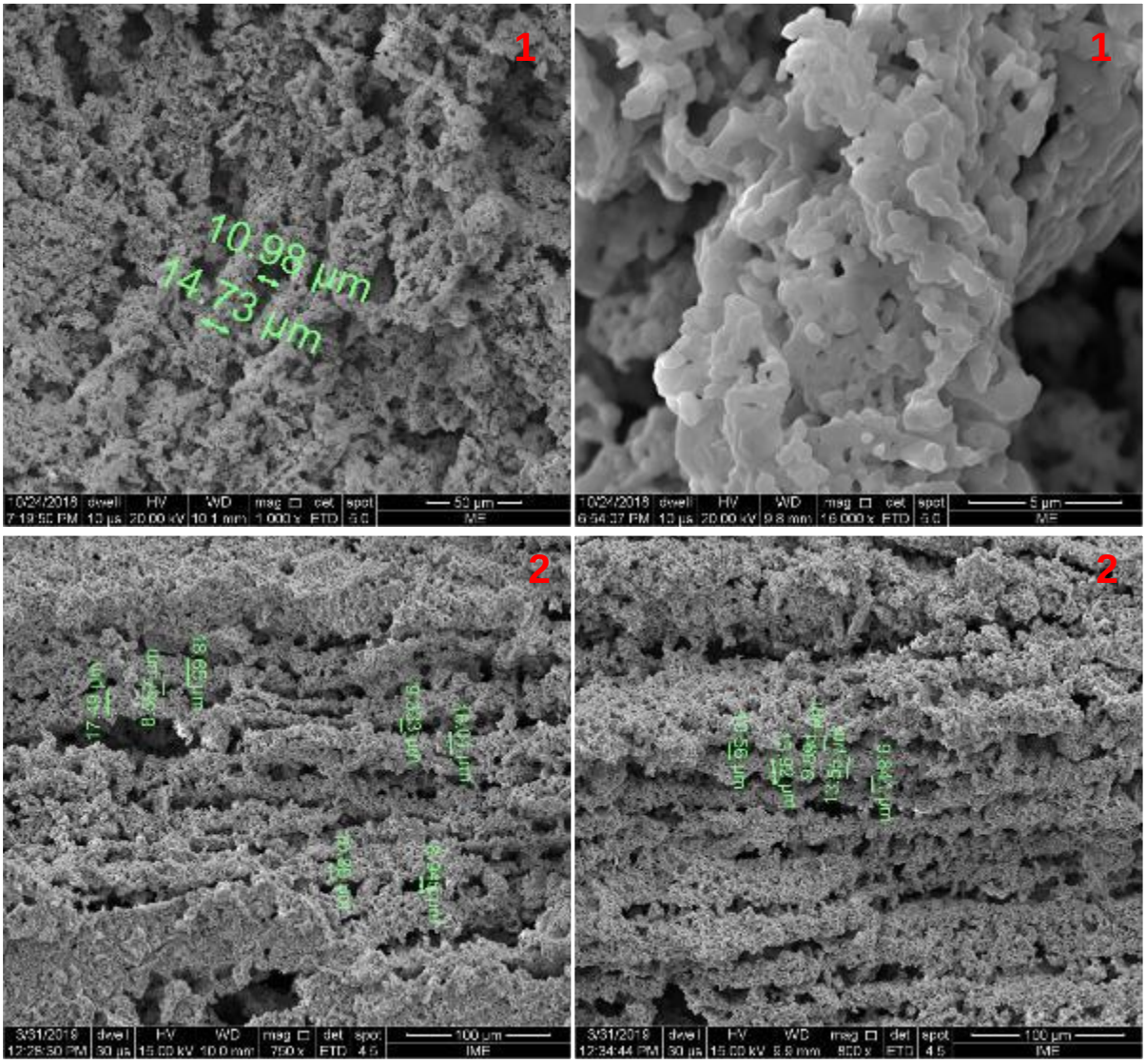
ANEXO I – MICROGRAFIAS COMPLEMENTARES

A seguir são apresentadas micrografias complementares que contém as medidas dos canais e das paredes da microestrutura das amostras e coalescência das partículas. Por ter havido diferença observadas entre o primeiro e o segundo bloco de amostras, as imagens estão identificadas com os numerais 1 para imagens de amostras do primeiro bloco e 2 para imagens de amostras do segundo bloco.

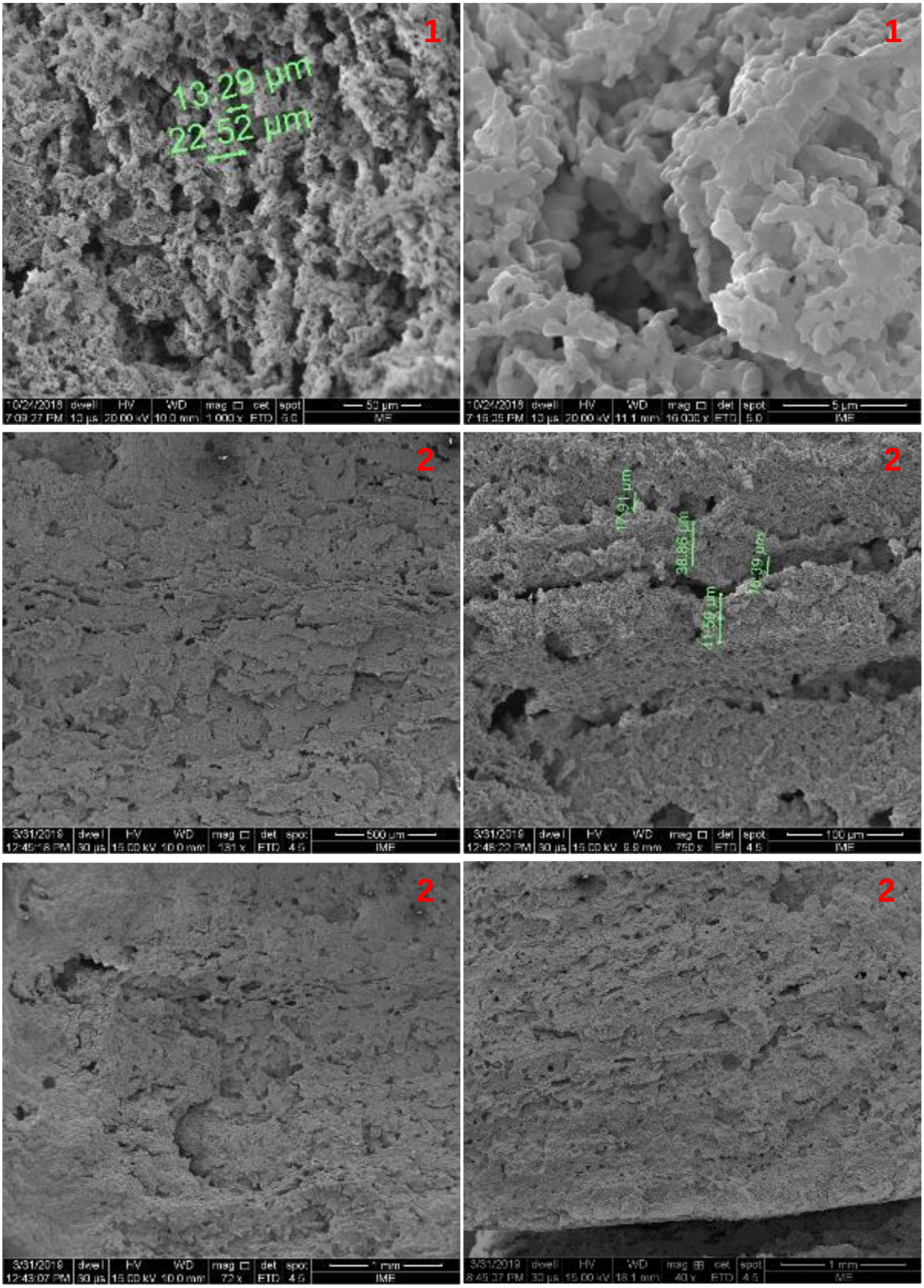
PEG-200 – 2%p



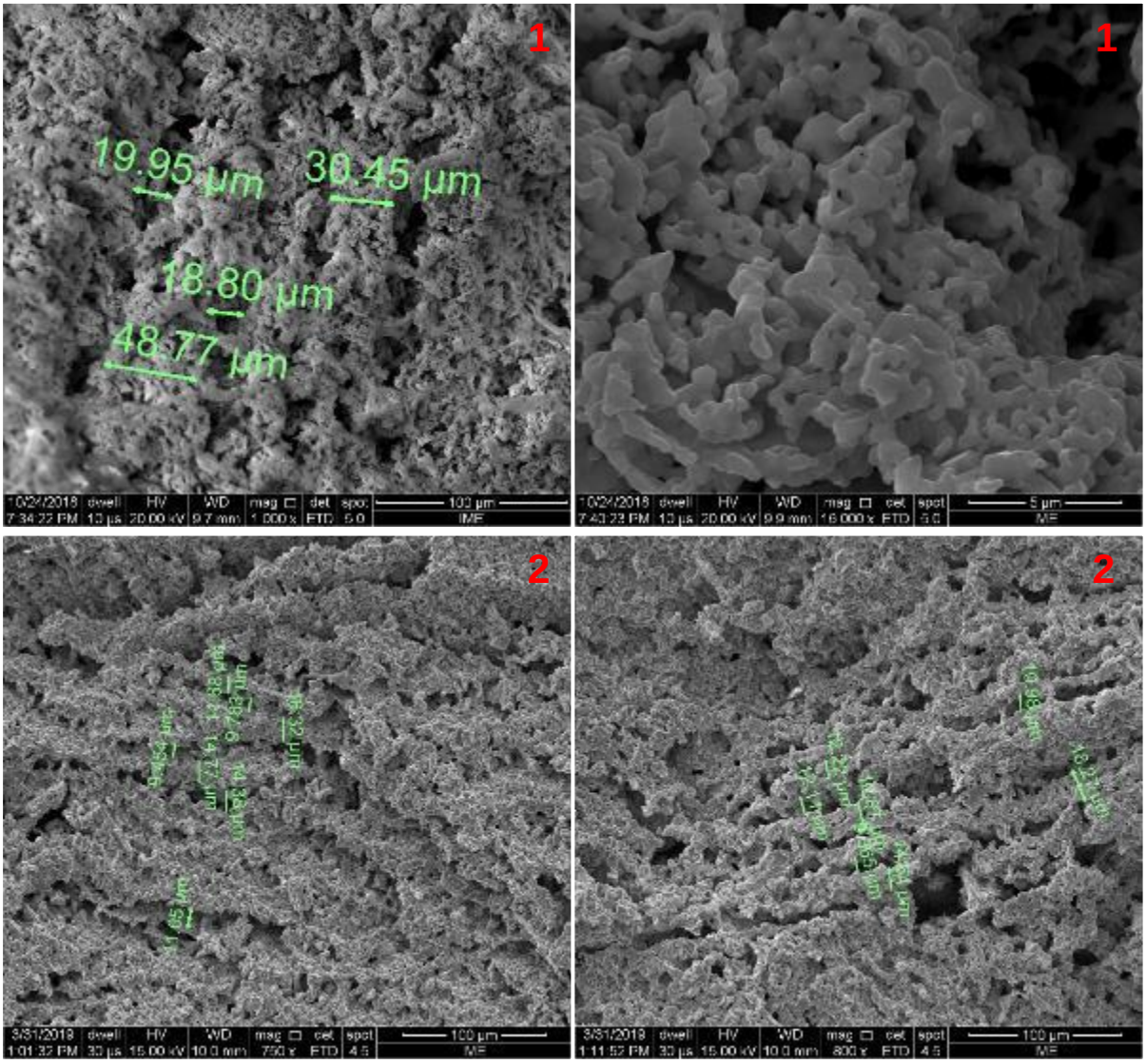
PEG-200 – 3%p



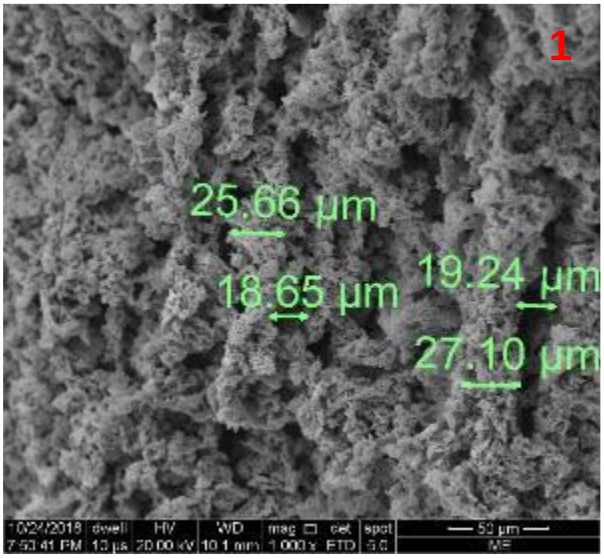
PEG-200 – 4%p

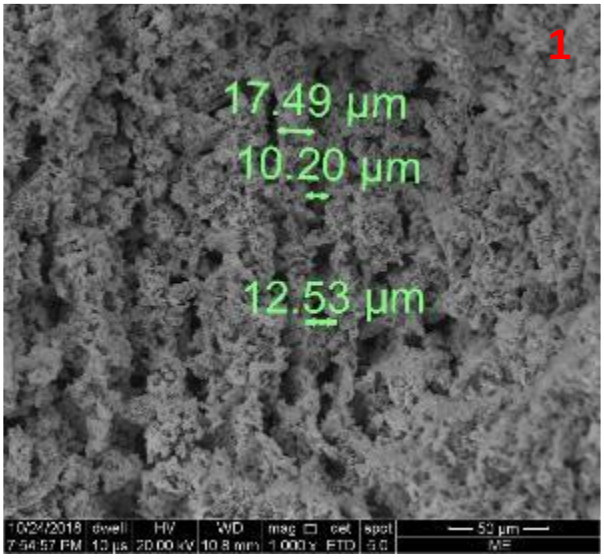


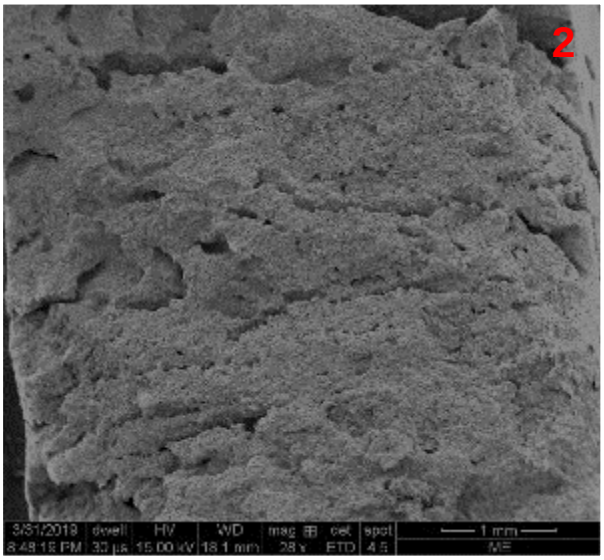
PEG-200 – 6%p



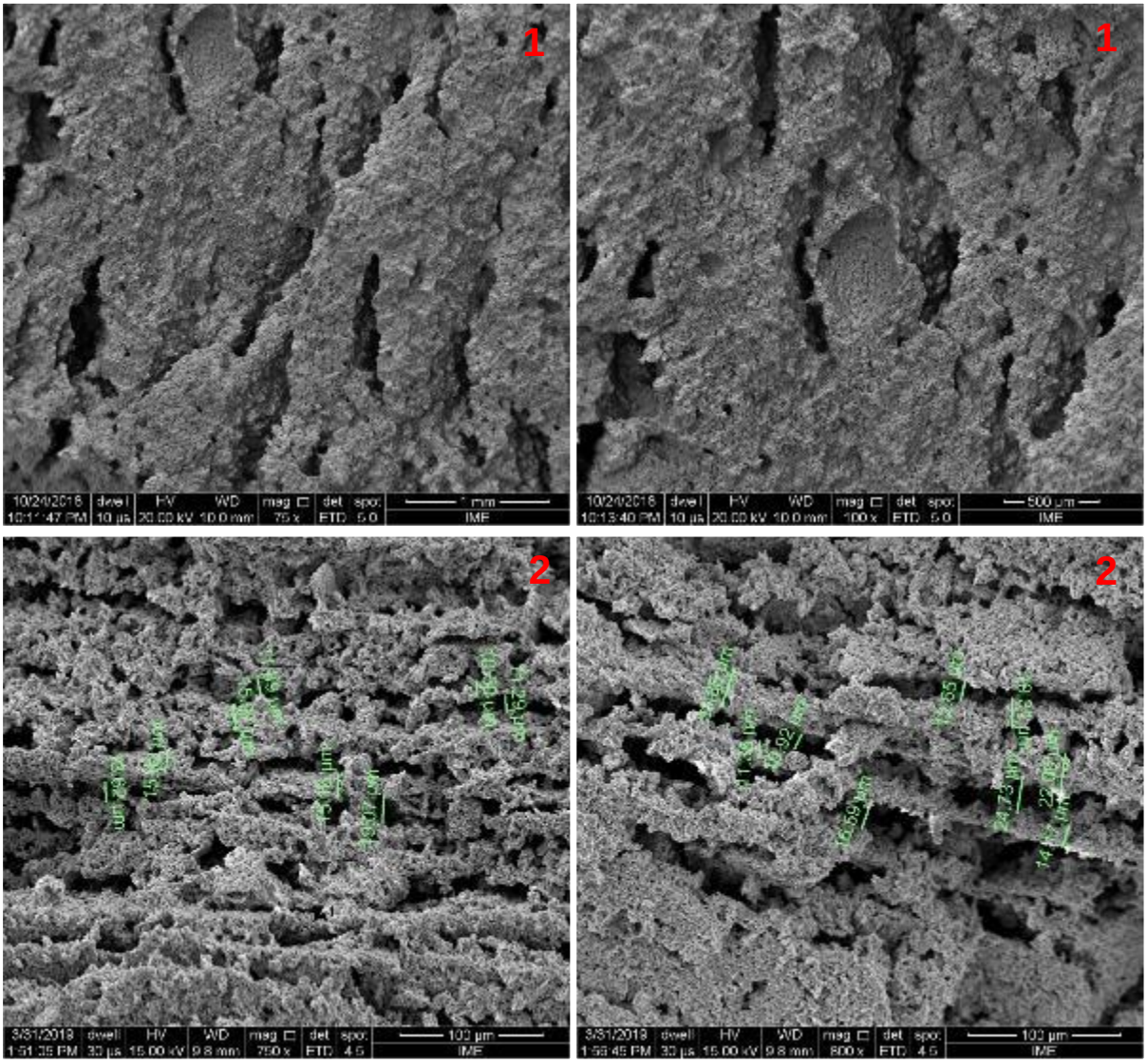
PEG-200 – 8%p



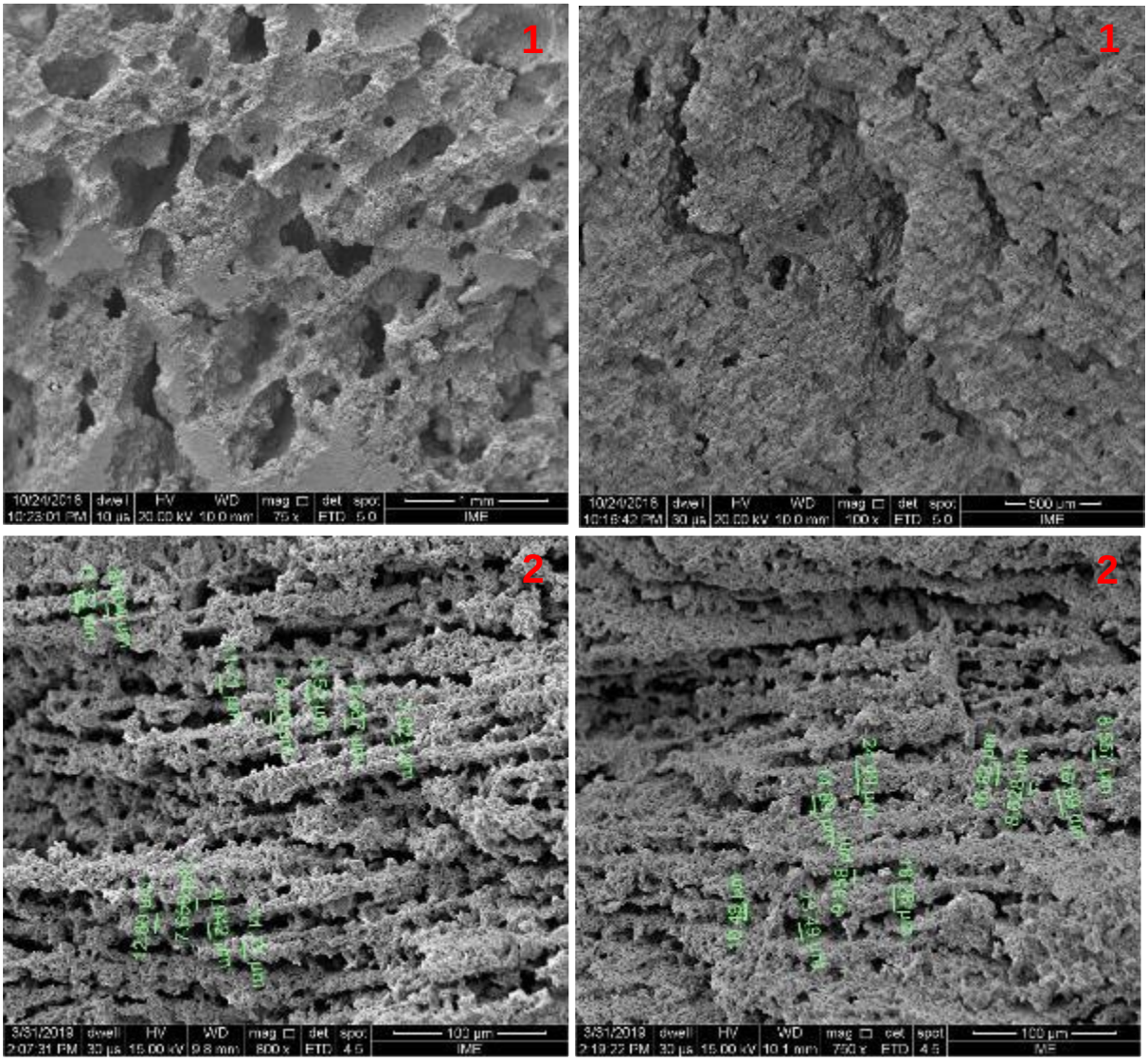




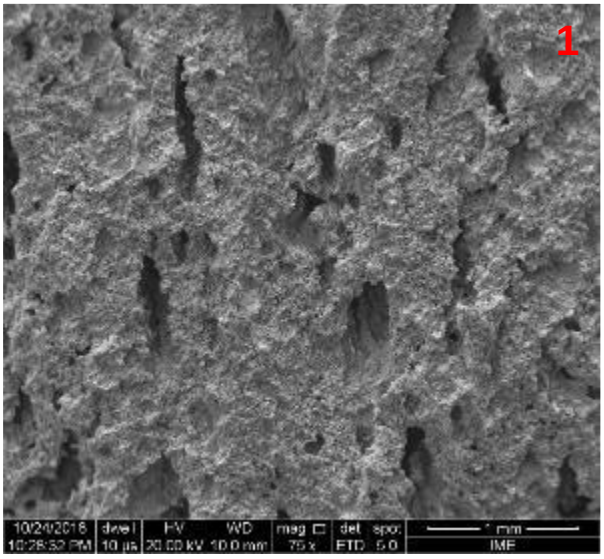
PEG-400 – 2%p

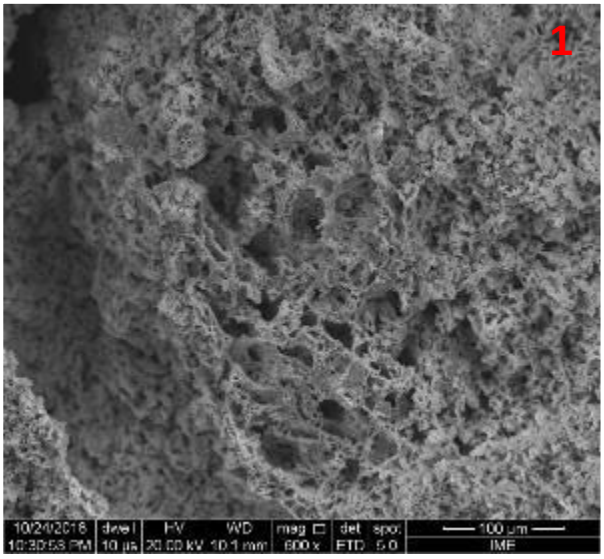


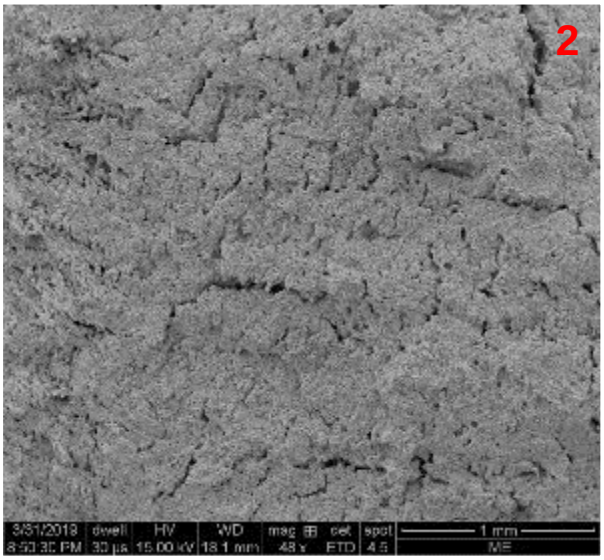
PEG-400 – 3%p



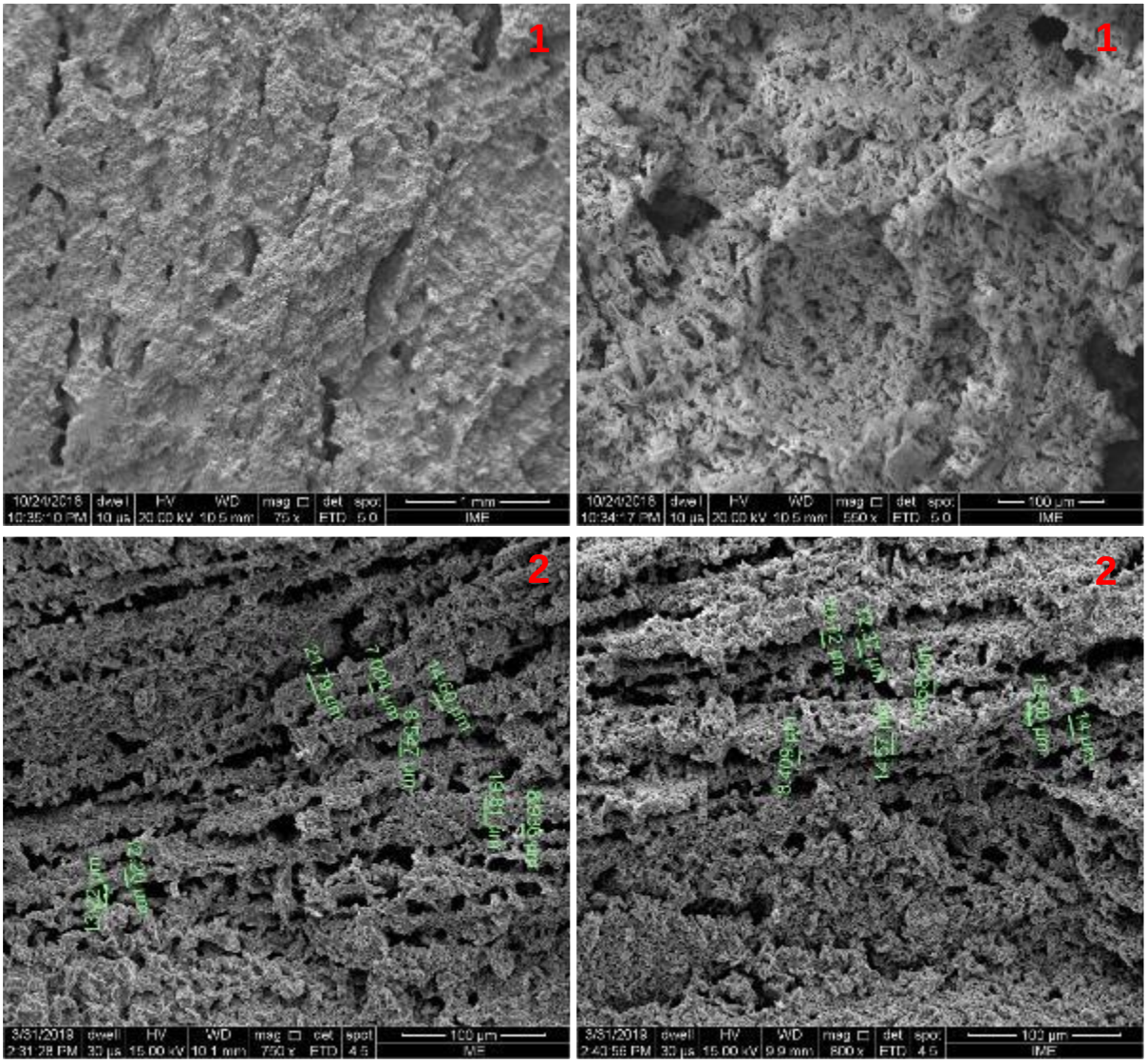
PEG-400 – 4%p


1
10/24/2018 dwel HV WD mag det spot 1 mm
10:28:32 PM 10 µs 20.00 kV 10.0 mm 75 x ETD 5.0 IMF

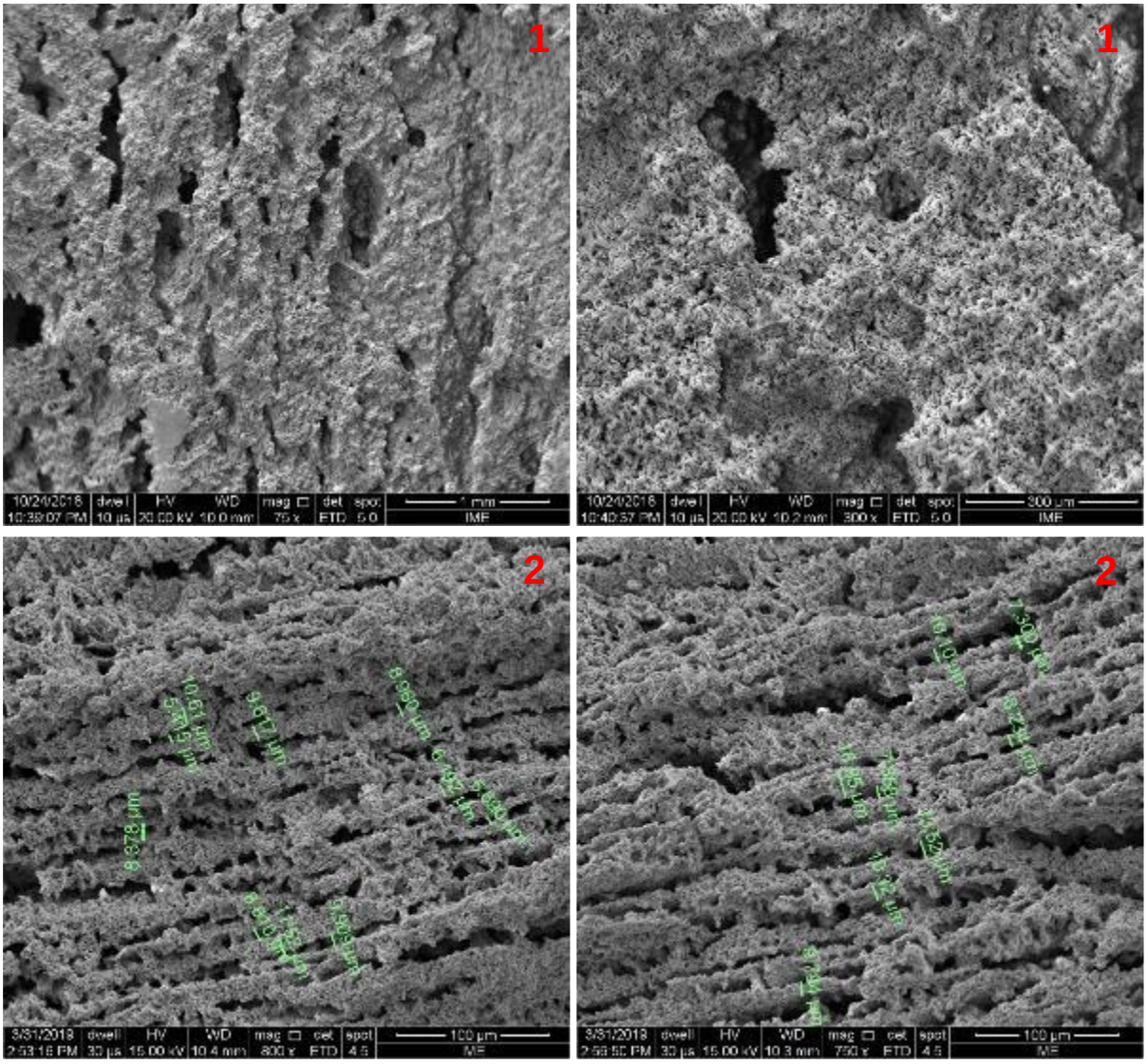

1
10/24/2018 dwel HV WD mag det spot 100 µm
10:30:58 PM 10 µs 20.00 kV 10.1 mm 600 x ETD 5.0 IMF


2
3/31/2018 dwell HV WD mag det spot 1 mm
8:50:30 PM 30 µs 15.00 kV 18.1 mm 48 x ETD 4.5 MF

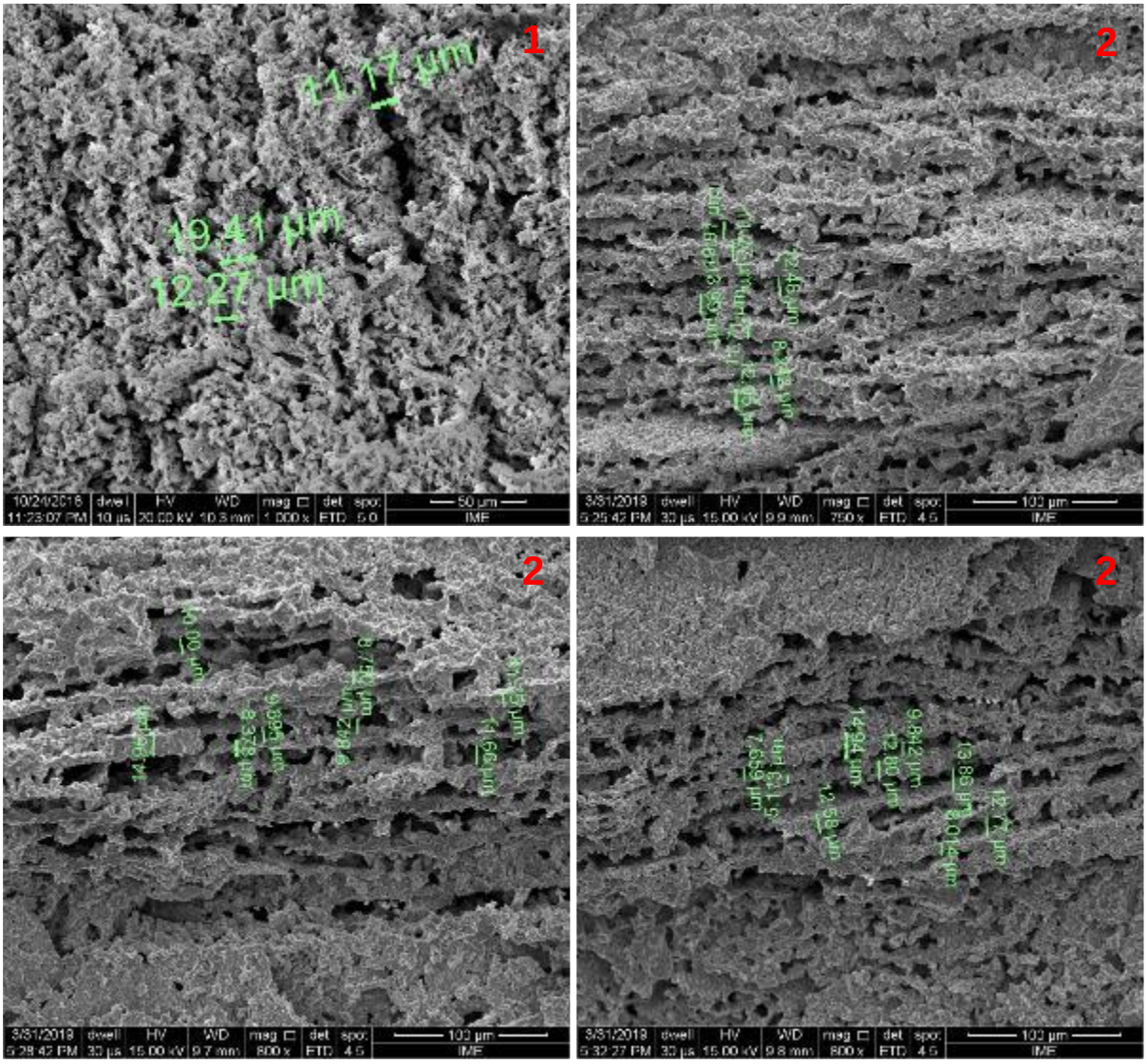
PEG-400 – 6%p



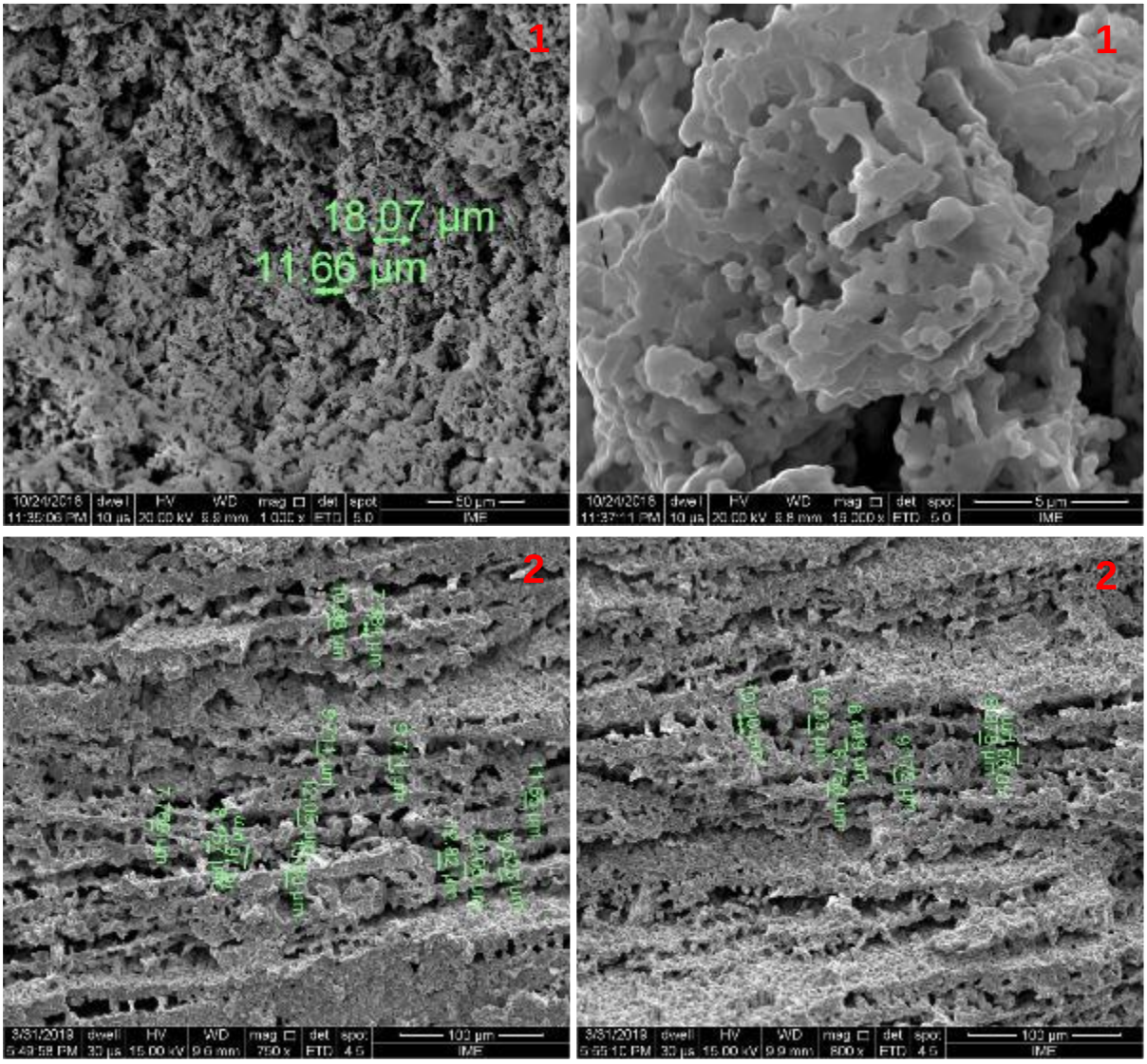
PEG-400 – 8%p



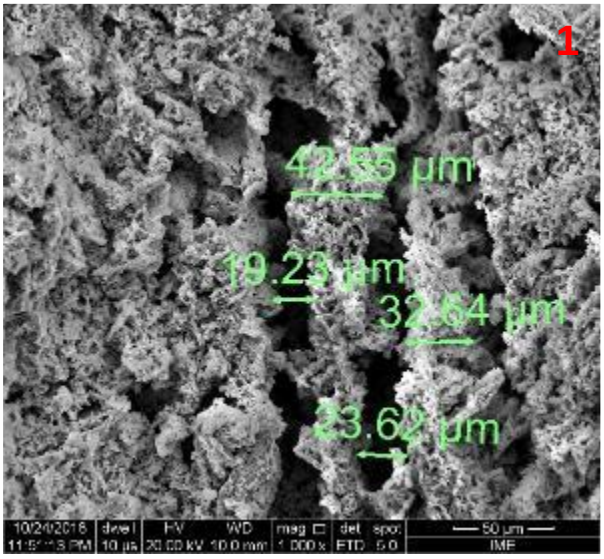
PEG-4000 – 2%p

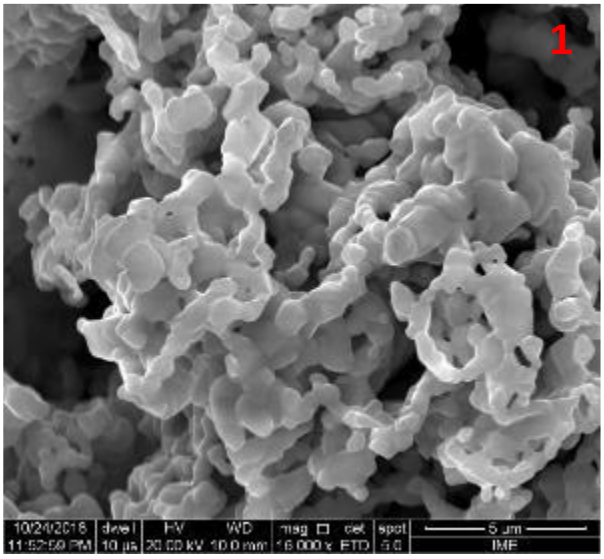


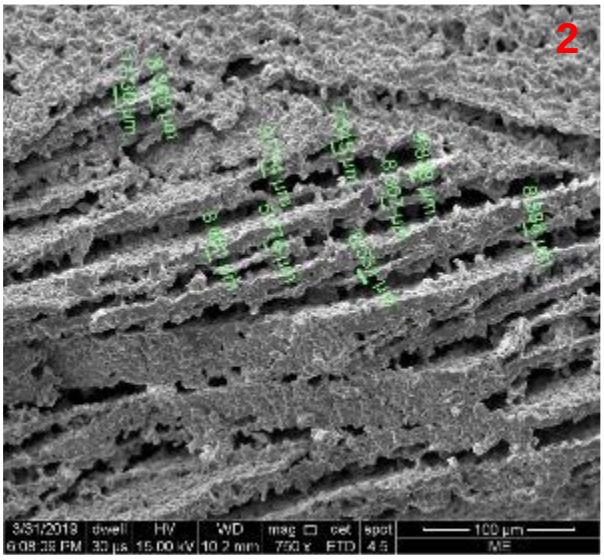
PEG-4000 – 3%p

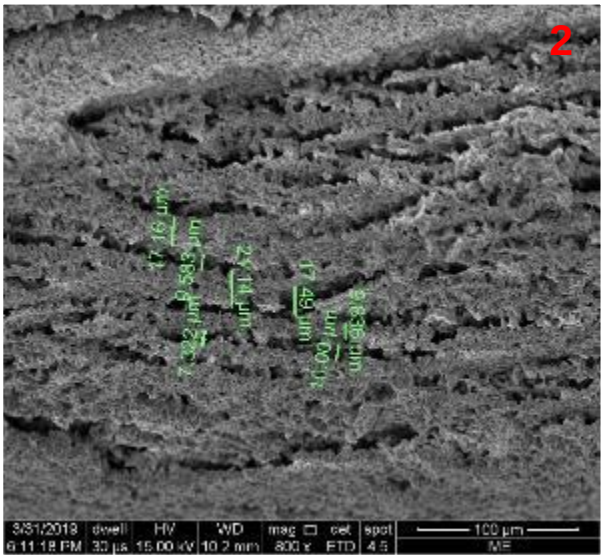


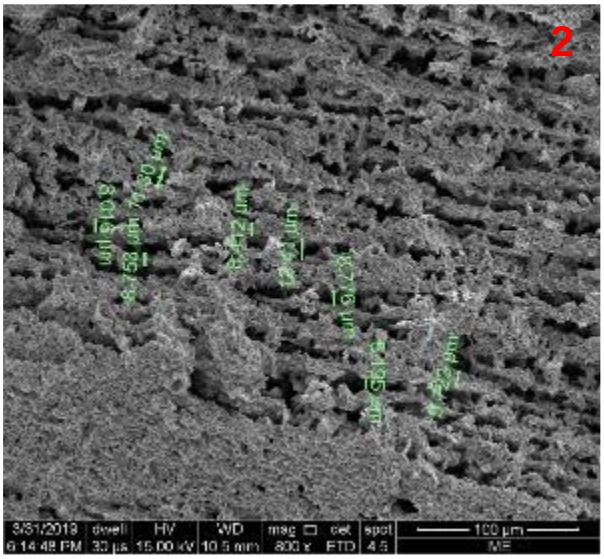
PEG-4000 – 4%p



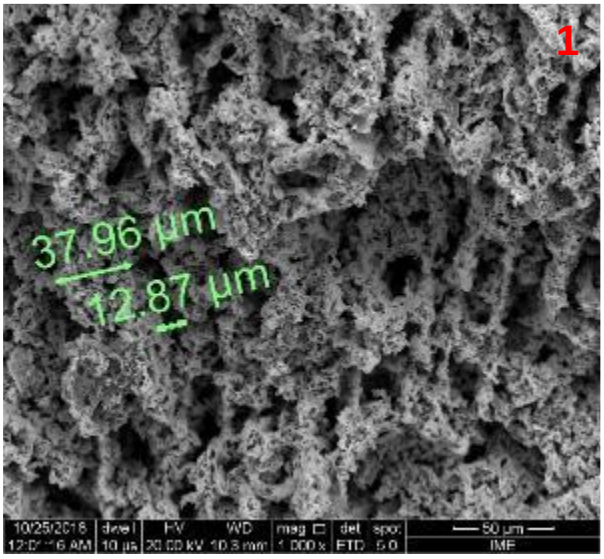


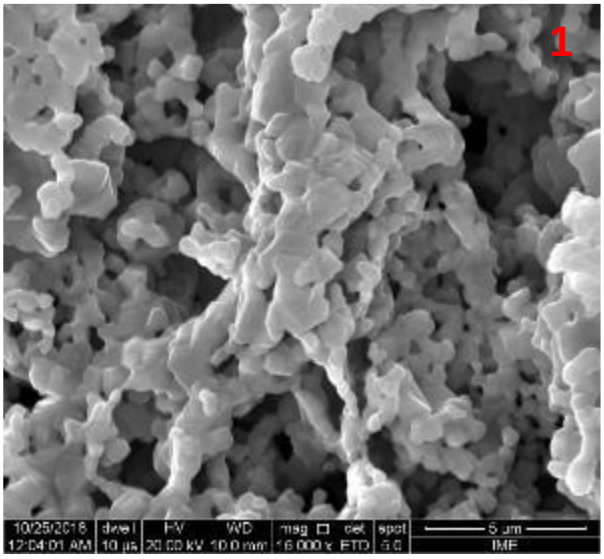


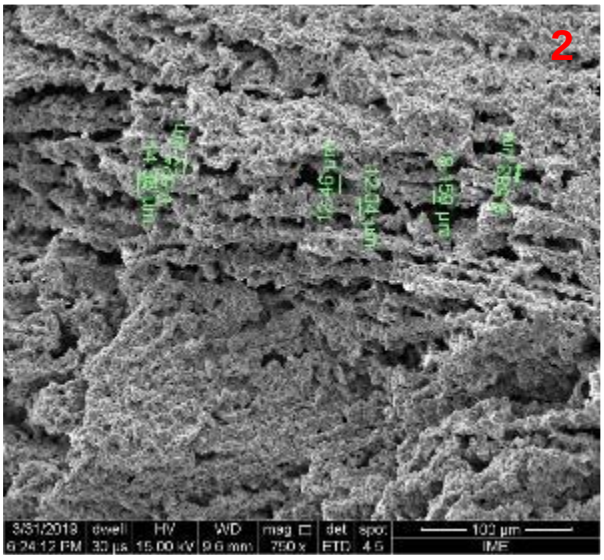




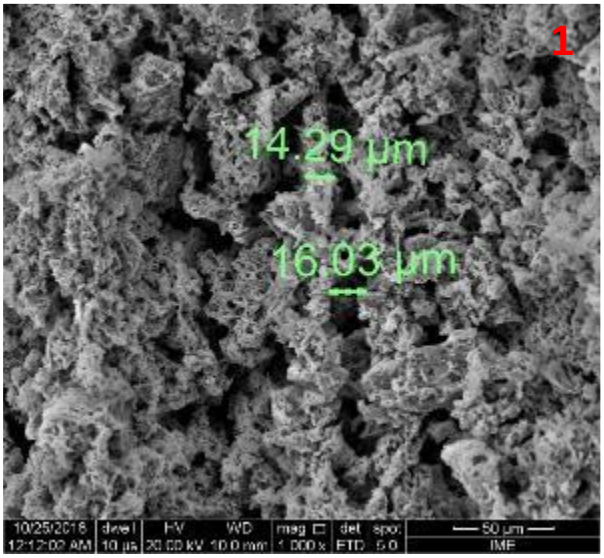
PEG-4000 – 6%p

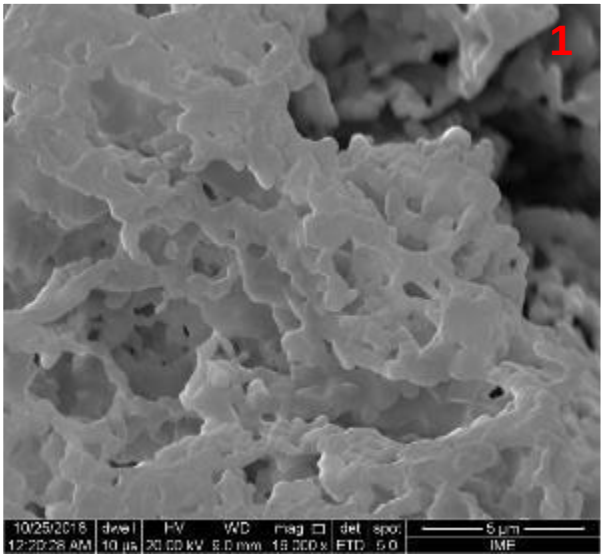


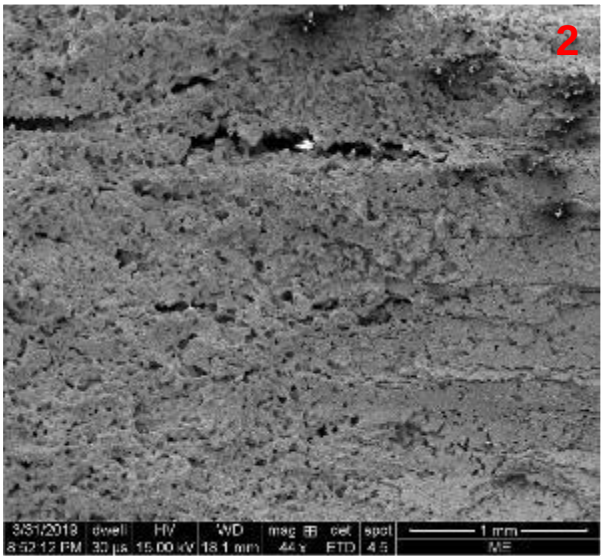




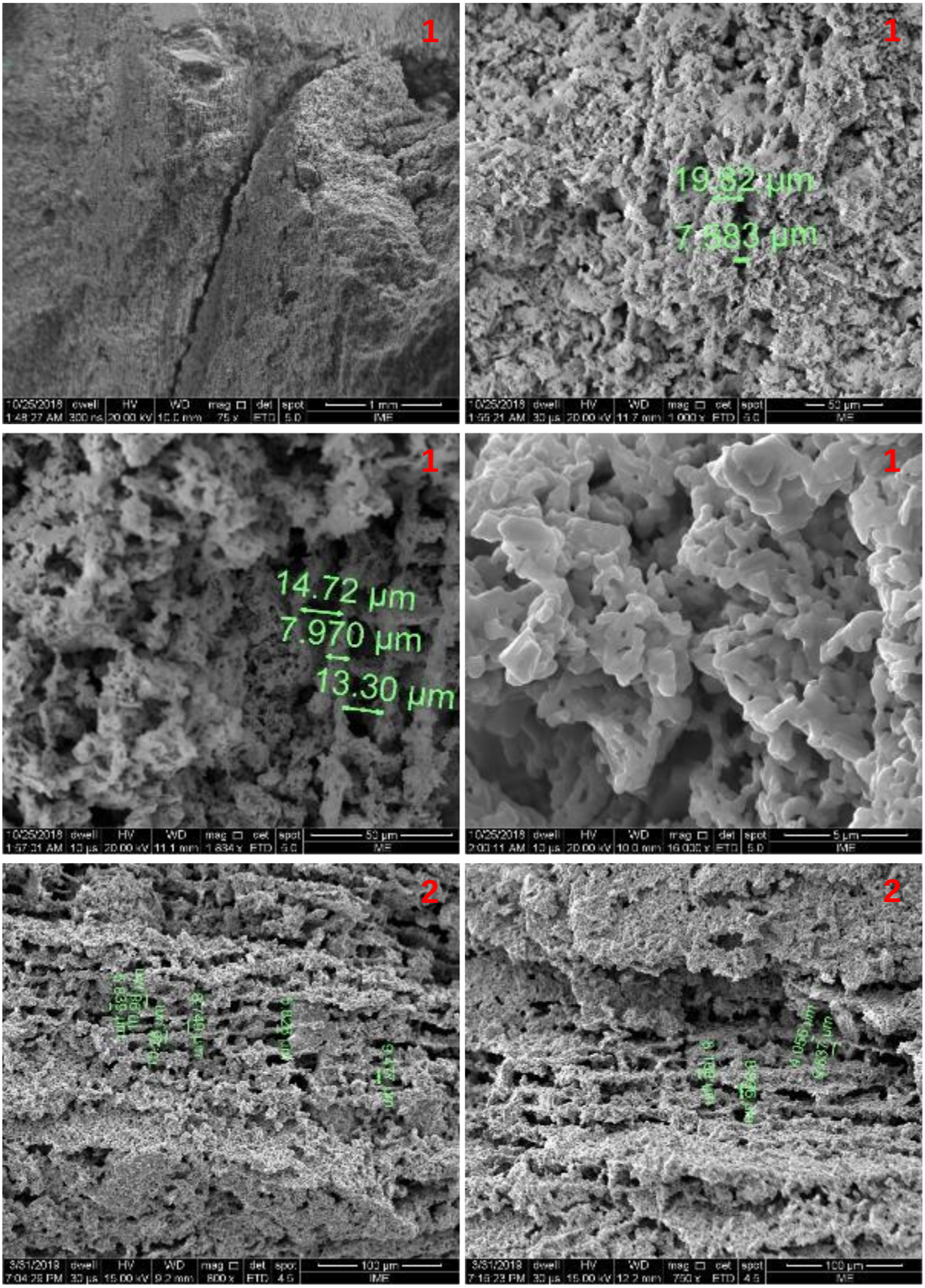
PEG-4000 – 8%p


1
14.29 µm
16.03 µm
10/25/2018 12:12:02 AM
dwel 10 µs
HV 20.00 kV
WD 10.0 mm
mag 1 000 x
det ETD
spot 5.0
50 µm
IMF

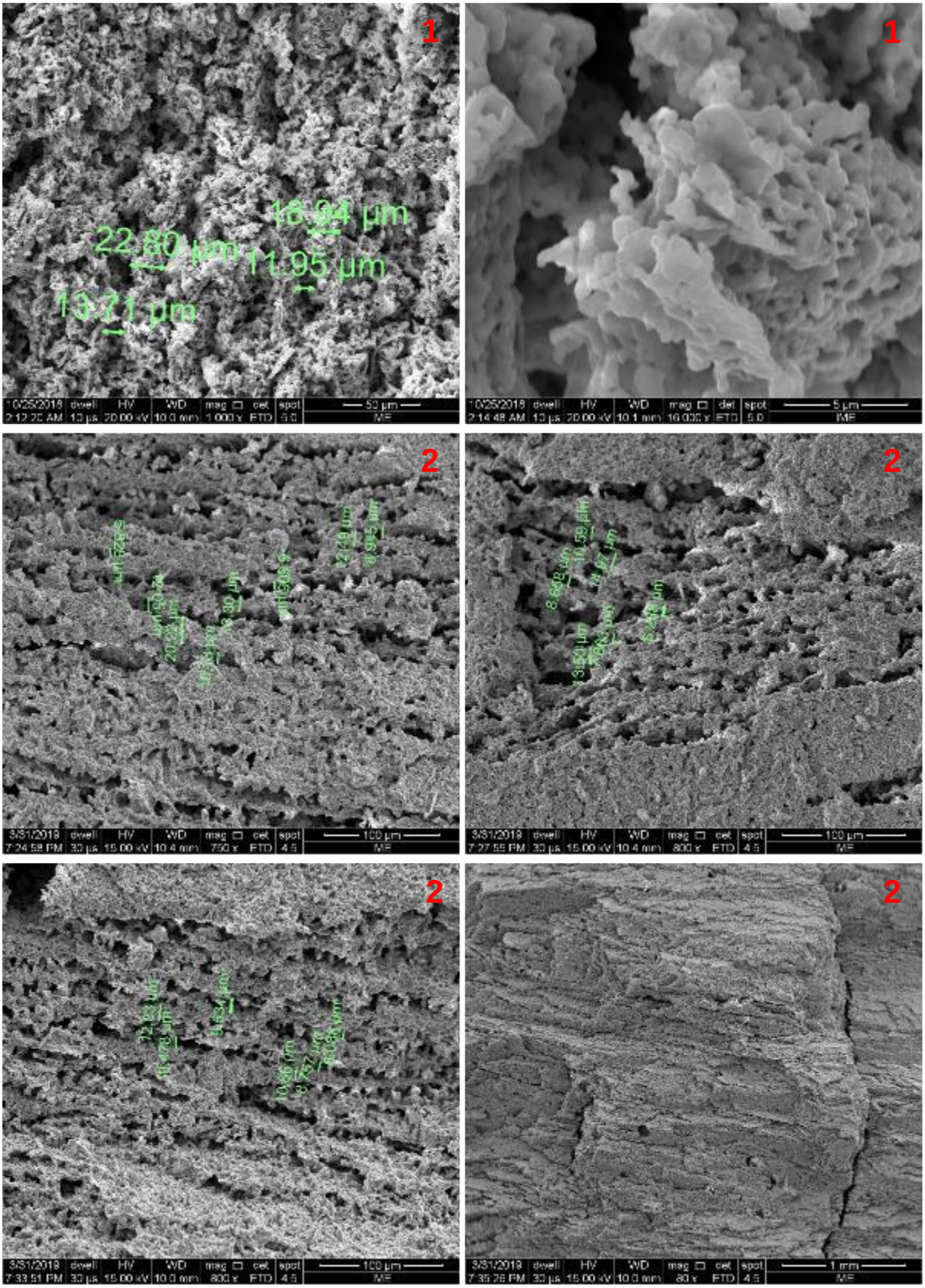

1
10/25/2018 12:20:28 AM
dwel 10 µs
HV 20.00 kV
WD 8.0 mm
mag 18 000 x
det ETD
spot 5.0
5 µm
IMF


2
3/31/2018 8:52:12 PM
dwell 30 µs
HV 15.00 kV
WD 18.1 mm
mag 44 x
det ETD
spot 4.5
1 mm
MF

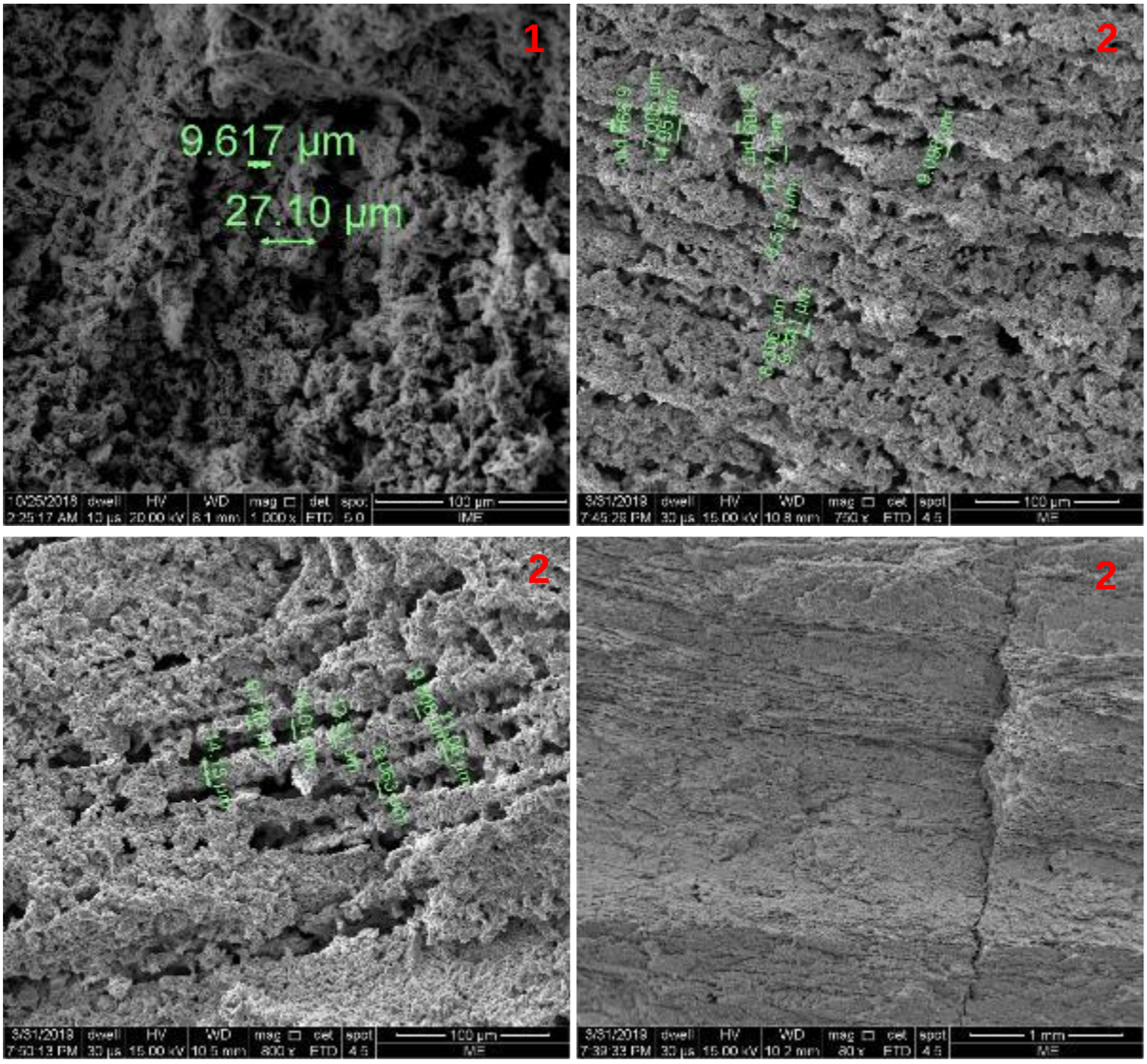
PEG-8000 – 2%p



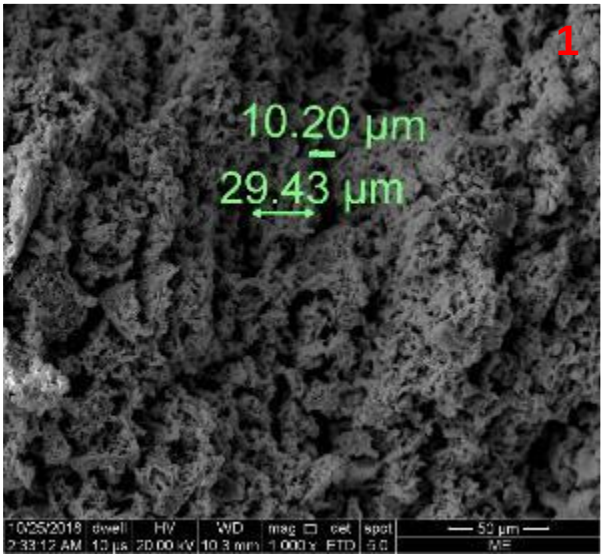
PEG-8000 – 3%p

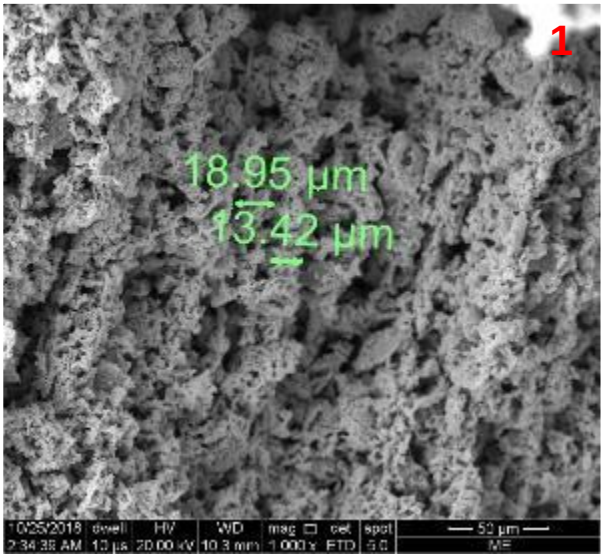


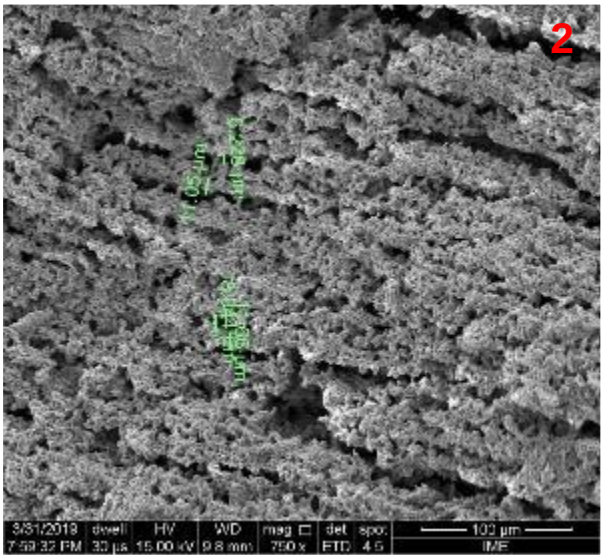
PEG-8000 – 4%p

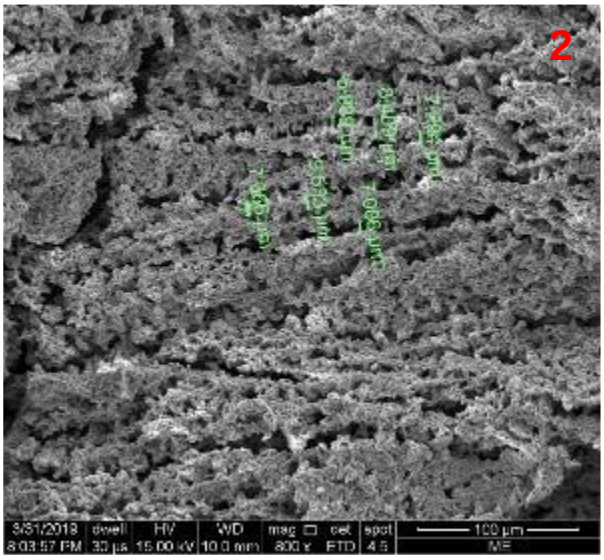


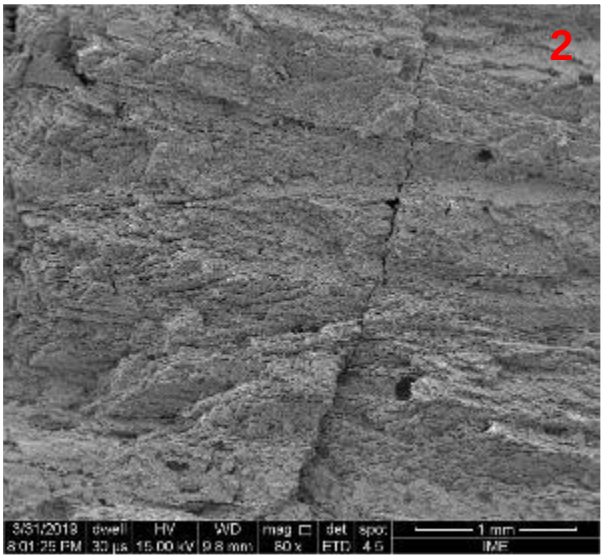
PEG-8000 – 6%p



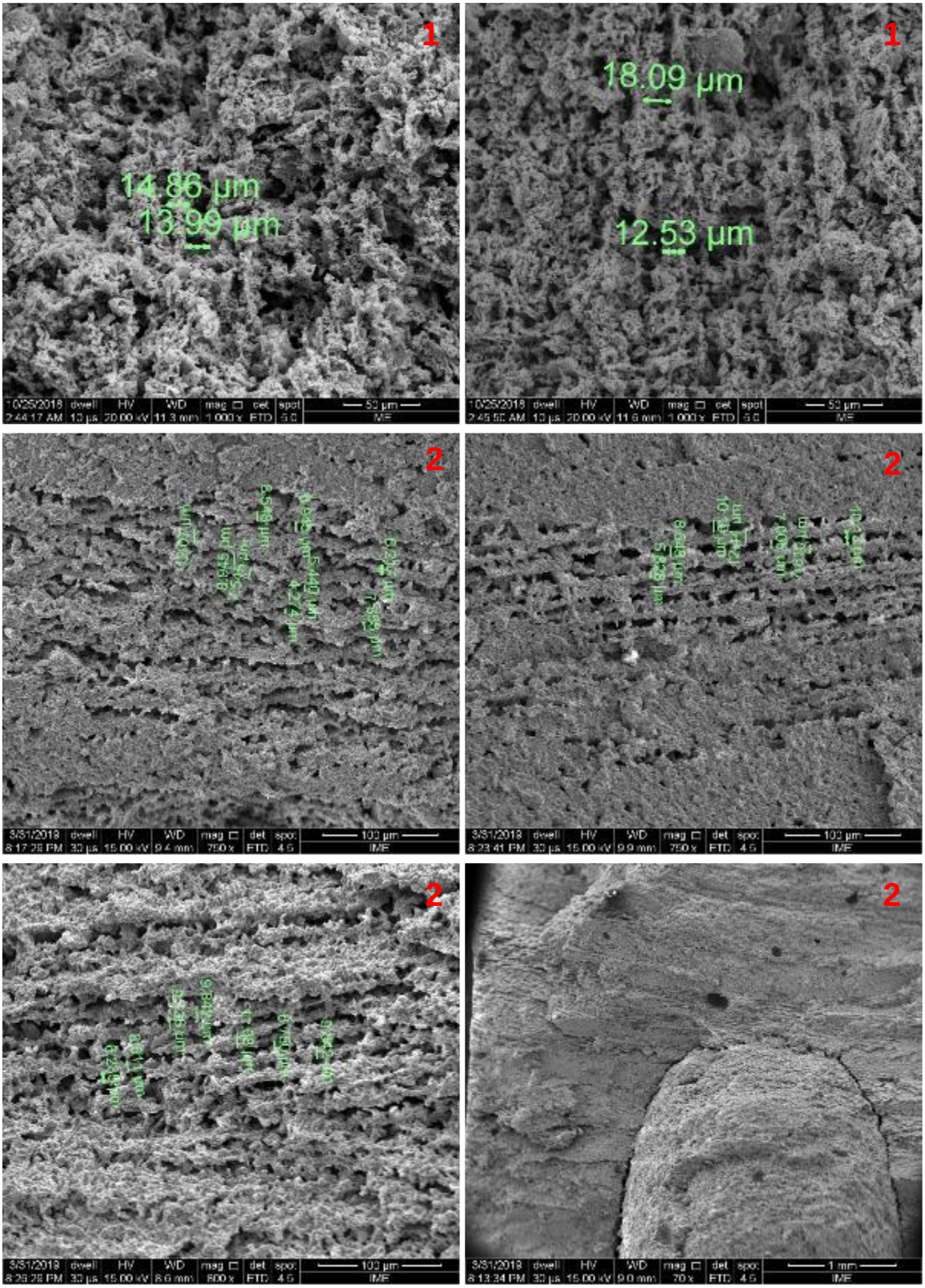








PEG-8000 – 8%p



ANEXO II - ATIVIDADES PARALELAS AO DOUTORADO

A seguir são apresentadas as atividades realizadas paralelamente às pesquisas para a elaboração desta Tese: Tais atividades englobam artigos produzidos, participação em congressos e orientações de pesquisas.

- Participação na 1ª Escola Brasileira de Luz Sincrotron e apresentação de pôster – julho/2017:

DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DE Mn-Zn

Letícia dos Santos Aguilera, José Brant de Campos, Ronaldo Sérgio de Biasi, André Ben-Hur da Silva Figueiredo

- Participação no 72º Congresso da ABM – outubro/2017

- Apresentação dos seguintes trabalhos em formato pôster e publicação de artigo completo em anais:

DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE ARRASTE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE Mn-Zn

Aguilera, Leticia dos Santos; Balthazar, Lucas Barbosa; de Campos, José Brant; de Biasi, Ronaldo Sergio de; Figueiredo, André Ben-Hur da Silva;

RESPOSTA A IMPACTO BALÍSTICO DE TECIDO DE ARAMIDA IMPREGNADO COM UM FLUIDO NÃO-NEWTONIANO

Figueiredo, André Ben-Hur da Silva; Lima, Monique Vital de; Baêta Junior, Eustáquio de Souza; Aguilera, Letícia dos Santos;

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIBACTERIANO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA Cu-Ag EM S. Aureus E P. Aeruginosa

Gomes, Gabriel Alves; Aguilera, Letícia dos Santos; Figueiredo, André Ben-Hur da Silva; Costa, Gisela Lara da;

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS POR COMBUSTÃO UTILIZANDO RECIPIENTE DE FUNDO CÔNCAVO

Figueiredo, André Ben-Hur da Silva; Carvalho, Daniele Gomes; Aguilera, Letícia dos Santos; Biasi, Ronaldo Sérgio de;

ANISOTROPIA MAGNÉTICA DE COMPÓSITOS DE FERRITA DE MANGANÊS E PARAFINA

Melo, Gabriel Burlandy Mota de; Aguilera, Letícia dos Santos; Figueiredo, André Ben-Hur da Silva; Biasi, Ronaldo Sérgio de;

<u>- Participação no 73º Congresso da ABM – outubro/2018</u>

- Apresentação dos seguintes trabalhos em formato pôster e publicação de artigo completo em anais:

UMA CERÂMICA POROSA FABRICADA A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE $CoFe_2O_4$ UTILIZANDO FREEZE CASTING

Aguilera, Letícia dos Santos; de Biasi, Ronaldo Sergio; da Silva, Marcelo Henrique Prado; Figueiredo, André Ben-Hur da Silva

TÉCNICA DE FREEZE CASTING APLICADA A NANOPARTÍCULAS DE $MnFe_2O_4$

Aguilera, Letícia dos Santos; Santos, Jheison Lopes dos; Santos, Clara Luz de Souza; Ribeiro, Suzana Barreto Noronha; Dias, Ricardo Leite; de Biasi, Ronaldo Sérgio; da Silva, Marcelo Henrique Prado; Figueiredo, André Ben-Hur da Silva

RESPOSTA AO IMPACTO BALÍSTICO DE COMPÓSITO DE ELEVADA CONCENTRAÇÃO DE ALUMINA-PEUAPM REVESTIDO COM UMA CAMADA DE PEUAPM

Figueiredo, André Ben-Hur da Silva; de Carvalho, Danúbia Bordim; Aguilera, Letícia dos Santos; de Lima, Monique Vital; de Biasi, Ronaldo Sergio

RESPOSTA AO IMPACTO BALÍSTICO DE COMPÓSITOS DE ALUMINA-ARAMIDA-PEUAPM

Figueiredo, André Ben-Hur da Silva; de Carvalho, Danúbia Bordim; Aguilera, Letícia dos Santos; Melo, Gabriel Burlandy Mota de; Biasi, Ronaldo Sergio de

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $Co_{(1-x)}ZN_{(x)}Fe_2O_4$ UTILIZANDO O MÉTODO DE COMBUSTÃO

Figueiredo, André Ben-Hur da Silva; Carvalho, Danúbia Bordim de; Aguilera, Letícia dos Santos; Biasi, Ronaldo Sergio de

- Participação no 23º Congresso CBECiMat – novembro/2018

- Apresentação dos seguintes trabalhos em formato pôster e publicação de resumo em anais:

RESPOSTA A IMPACTO BALÍSTICO DE TECIDO DE ARAMIDA COM FLUIDO NÃO-NEWTONIANO PRODUZIDO POR NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Figueiredo, André Ben-Hur da Silva; Carvalho, Danúbia Bordim de; Aguilera, Letícia dos Santos; Biasi, Ronaldo Sergio de

ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA POROSIDADE DE CORPOS CERÂMICOS DE NANOPARTÍCULAS DE $ZNFE_2O_4$ PRODUZIDAS POR FREEZE CASTING

Aguilera, Letícia dos Santos; Figueiredo, André Ben-Hur da Silva; da Silva, Marcelo Henrique Prado; Biasi, Ronaldo Sergio de; Marçal, Rubens Lincoln Santana Blazutti

- Orientações de pesquisa

Projeto de Introdução à Ciência dos Materiais (PICM) – 2017

- Alunos orientados: Laurent Yves Emile Ramos Cheret; Breno de Souza Mendes; Hugo Concolato de Oliveira Freitas; João Vitor Baptista Salgado; Ryan Rodrigues Moreira Resende da Silva.

- Pesquisa: Determinação da velocidade de arraste de nanopartículas de ferritas magnéticas mistas

Projeto de Introdução à Ciência dos Materiais (PICM) – 2018

- Alunos orientados: Ricardo S. Mendes; Milena Mayara Ruy; Leonardo G. Gonçalves; Camila M. Pontes; Alessandra da S. D. Malizia; Adriano Henrique de C. A. e Silva.

- Pesquisa: Cerâmicos porosos produzido por nanopartículas de $CoFe_2O_4$ utilizando freeze casting

Projeto de Introdução à Ciência dos Materiais (PICM) – 2019

- Alunos orientados: Beatriz Luberiaga Bezerra; Ana Carolina Accioly Monteiro; Barbara da Costa Araujo; Thainá Lucciola Hipólito de Lima; Ana Luiza Buse da Silva.

- Pesquisa: Filtros magnéticas de $MnFe_2O_4$ produzidos por freeze-casting

Projeto Jovens Talentos: Engenharia de Materiais para Ensino Médio (PIBIC EM) – 2019

- Participantes: Lucas Lima Campanha, Matheus Alves Gomes Rodrigues, Camila Bastos Ribeiro; Clara Bastos Ribeiro.

- Aluno orientado: Camila Bastos Ribeiro

- Pesquisa: Materiais cerâmicos: estrutura, síntese e processamento.

Iniciação Científica (PIBITI) – 2019

- Aluno orientado: Yan Augusto Lopes de Aguiar

- Pesquisa: Desenvolvimento de alvo multicamada destinado a ensaio balístico.

Iniciação Científica (PIBITI) – 2019

- Aluno orientado: Igor Sena Melo

- Pesquisa: Materiais absorvedores de radiação eletromagnética.

<u>- Artigos aceitos para publicação:</u>

Periódico: Journal of Materials Research and Technology - JMR&T - A1

MAGNETIC FILTER PRODUCED BY ZnFe2O4 NANOPARTICLES USING *FREEZE CASTING* (2018)

Aguilera, Leticia dos Santos; Marçal, Rubens Lincoln Santana Blazutti, de Campos, José Brant; da Silva, Marcelo Henrique Prado;

Periódico: Materials Research – A2

BALLISTIC TESTS OF ALUMINA-UHMWPE COMPOSITES SUBMITTED TO GAMMA RADIATION

Figueiredo, André Ben-Hur da Silva, Vital, Hélio de Carvalho, Weber, Ricardo Pondé, Lima Junior, Édio Pereira, Rodrigues, João Gabriel Passos, Aguilera, Letícia os Santos, Biasi, Ronaldo Sergio de

Periódico: The International Journal of Engineering and Science – THE IJES – B5

USE OF THE DRAG METHOD TO STUDY THE MAGNETIC BEHAVIOR OF MN-ZN FERRITE NANOPARTICLES (2018)

Aguilera, Leticia dos Santos; de Campos, José Brant; de Biasi, Ronaldo Sergio de; Figueiredo, André Ben-Hur da Silva.

Periódico: Revista Militar de Ciência e Tecnologia – RMCT – B3

VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DAS NANOPARTÍCULAS DE Co-Zn E Ni-Zn UTILIZANDO O MÉTODO DE ARRASTE (2017)

Hugo C. de O. Freitas, João Vitor B. Salgado, Ryan R. M. R. da Silva, Breno de S. Mendes, Laurent Y. E. R. Cheret, Célido J. M. Lopes, Leticia S. Aguilera, André B. H. S. Figueiredo;

<u>- Outros artigos produzidos (submetidos/em revisão)</u>

A NEW MICROWAVE ABSORBING MATERIAL WITH GOOD IMPACT RESISTANCE MADE OF ARAMID FABRIC IMPREGNATED WITH A SHEAR THICKENING FLUID OF POLYETHYLENE GLYCOL AND HEMATITE NANOPARTICLES

Andre Ben-Hur da Silva Figueiredo, Danúbia Bordim de Carvalho, Roberto da Costa Lima, Letícia dos Santos Aguilera, Ronaldo Sérgio de Biasi

ORIENTED POROUS $CoFe_2O_4$ CERAMICS

Letícia dos Santos Aguilera, Jheison Lopes dos Santos, Marcelo Henrique Prado da Silva, Ronaldo Sérgio de Biasi, André Ben-Hur da Silva Figueiredo

A HOMEMADE FREEZING UNIT TO FREEZE-CASTING

Letícia dos Santos Aguilera, Eustáquio de Souza Baêta Júnior, Rubens Lincoln Santana Blazutti Marçal, Luiz Paulo Mendonça Brandão, Marcelo Henrique Prado da Silva, Ronaldo Sérgio de Biasi, André Ben-Hur da Silva Figueiredo

POROSITY CONTROL OF $ZnFe_2O_4$ CERAMICS PRODUCED BY ICE-TEMPLATING

Letícia dos Santos Aguilera, Marcelo Henrique Prado da Silva, Ronaldo Sérgio de Biasi, André Ben-Hur da Silva Figueiredo