

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais  
(PPGE3M)

**Obtenção de vitrocerâmicos à base de magnetita a partir  
de carepa e vidro borossilicato e caracterização de suas  
propriedades magnéticas**

Tales Gonçalves Avancini

Dissertação

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais  
(PPGE3M)

**Obtenção de vitrocerâmicos à base de magnetita a partir  
de carepa e vidro borossilicato e caracterização de suas  
propriedades magnéticas**

Tales Gonçalves Avancini  
Engenheiro de Materiais

Dissertação

Porto Alegre  
2018

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Prof. Dra. Annelise Kopp Alves

Coorientadora: Dra. Sabrina Arcaro

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Janio Venturini Jr.

Dra. Regina Felisberto

Dra. Tania Maria Hubert Ribeiro

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

## **AGRADECIMENTOS**

Essa dissertação de mestrado celebra a continuação de uma jornada, pode se dizer, e começo de um novo ciclo virtuoso de enriquecimento profissional e pessoal, no qual tenho prazer de partilhar com inúmeros amigos, colegas e familiares. Ressalvo alguns agradecimento especiais:

À orientadora querida, Dra. Annelise Kopp Alves, por participar da minha caminhada na graduação e pós-graduação dando todo apoio possível.

À coorientadora Dra. Sabina Arcaro pelo apoio incondicional, parceria, e por permitir-me participar de sua estreia nos palcos da orientação acadêmica, como farol do conhecimento.

Aos meus colegas e amigos do LACER, pelos ótimos momentos de convivência e amizade ao longo desse período no laboratório.

Aos meu pais por estarem sempre presentes, fortalecendo a jornada.

À Aline, por transformar minha vida para sempre, por toda a ajuda, paciência, e amor.

Ao Centro de Microscopia e Micronálise da UFRGS pelo apoio técnico e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de Apoio a Centros de Excelência da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (PRONEX / FAPERGS) pelo apoio financeiro.

“Eu poderia viver recluso numa casca de noz e me  
considerar rei do espaço infinito...”

Shakespeare, Hamlet, Ato 2, Cena 2.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	4
<b>2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	4
<b>3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA</b> .....	5
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	6
<b>4.1 VIDROS</b> .....	6
4.1.1 Estado Vítreo.....	6
4.1.2 Vidro à base de Silicatos.....	8
4.1.3 Óxidos na estrutura do Vidro.....	8
4.1.3.1 Óxidos Formadores de rede.....	9
4.1.3.2 Óxidos Modificadores de rede.....	9
4.1.3.3 Óxidos Intermediários.....	10
4.1.4 Vidros com Borossilicatos.....	10
<b>4.2 CAREPA</b> .....	10
<b>4.3 VITROCERÂMICA</b> .....	11
4.3.1 Nucleação.....	12
4.3.1.1 Nucleação Homogênea.....	13
4.3.1.2 Nucleação Heterogênea.....	14
4.3.1.3 Separação de Fase.....	14
4.3.2 Agentes Nucleantes para Vitrocerâmicas.....	15
4.3.3 Produção de Vitrocerâmicos.....	15
4.3.4 Sistemas Vitrocerâmicos.....	15
4.3.5 Vitrocerâmicas Magnéticas.....	16
4.3.5.1 Sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	17
<b>4.4 MAGNETITA</b> .....	17
4.4.1 Nanopartículas de Magnetita.....	18
4.4.2 Magnetismo na Magnetita.....	18
4.4.3 Anisotropia Magnética.....	19
4.4.4 Superparamagnetismo.....	19
<b>4.5 VSM</b> .....	20
<b>4.6 ESPECTROCOPIA MÖSSBAUER</b> .....	20
4.6.1 Interações Hiperfinas.....	22
4.6.1.1 Deslocamento Isomérico.....	23
4.6.1.2 Divisão Quadrupolo.....	23

4.6.1.3	Separação Magnética Hiperfina .....	24
4.6.2	Identificação da Magnetita em Vitrocerâmica via Mössbauer .....	25
4.6.2.1	Identificação dos Dubletos Paramagnéticos .....	26
4.6.2.2	Identificação de Superparamagnetismo .....	26
4.6.2.3	Identificação da Razão de inversão da Magnetita. ....	27
<b>5.</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>28</b>
<b>5.1</b>	<b>SELEÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS .....</b>	<b>28</b>
<b>5.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS - PRIMAS.....</b>	<b>28</b>
5.2.1	Fluorescência de Raio X (FRX) .....	28
5.2.2	Difração de Raio X (DRX) .....	29
<b>5.3</b>	<b>OBTENÇÃO DAS VITROCERÂMICAS .....</b>	<b>29</b>
<b>5.4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS .....</b>	<b>30</b>
5.4.1	Caracterização Térmica .....	31
5.4.2	Caracterização Estrutural.....	31
5.4.2.1	DRX das Vitrocerâmicas.....	31
5.4.2.2	Espectroscopia Raman .....	32
5.4.3	Caracterização Microestrutural.....	32
5.4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
5.4.3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	32
5.4.4	Propriedades Magnéticas.....	33
5.4.4.1	Espectroscopia Mössbauer .....	33
5.4.4.2	Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM).....	33
<b>6.</b>	<b>RESULTADO E DISCUSSÕES.....</b>	<b>34</b>
<b>6.1</b>	<b>DILATOMETRIA DE CONTATO .....</b>	<b>34</b>
<b>6.2</b>	<b>ANÁLISE DOS ESPECTROS DE DRX.....</b>	<b>35</b>
6.2.1	Parâmetro de Rede e Cristalinidade .....	36
<b>6.3</b>	<b>RAMAN.....</b>	<b>38</b>
<b>6.4</b>	<b>MEV .....</b>	<b>39</b>
<b>6.5</b>	<b>MET .....</b>	<b>40</b>
<b>6.6</b>	<b>MÖSSBAUER.....</b>	<b>41</b>
<b>6.7</b>	<b>VSM.....</b>	<b>46</b>
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>49</b>
<b>8.</b>	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>51</b>
<b>9.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>52</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 Esquema indicando o comportamento da entalpia em função da temperatura de substâncias formadoras de vidro. Os diferentes estados perpassados são: líquido, líquido superresfriado (LSR), vítreo e cristalino. $T_f$ = temperatura de fusão; $T_g$ = temperatura de transição vítrea [33]. Adaptado pelo autor (2018).....	7
Figura 4.2 Esquema indicando da taxa de relaxação no estado líquido superresfriado. Curvas a e b indicam a taxa relaxação média. A curva em vermelho indica a taxa de nucleação [33]. Adaptado pelo autor (2018).....	7
Figura 4.3 Rede vítrea amorfa. Pontos pretos representam átomos de silício e pontos cinzas, átomos de oxigênio..	8
Figura 4.4 Representação da rede vítrea com íons formadores (Si), intermediários (Al) e modificadores ( $Na^+$ , $Ca^{+2}$ ) [36].	9
Figura 4.5 Taxa de nucleação e crescimento dos cristais em função da temperatura [48]. Adaptado pelo autor (2018).....	13
Figura 4.6 Espectro Mössbauer (a) de uma magnetita pura com dois sextetos S1 e S2; e (b) espectro de magnetita contaminada com uma fase magnética (S3) e uma paramagnética (D) [96]. Adaptado pelo autor (2018).	22
Figura 4.7 Deslocamento isomérico na espectroscopia Mössbauer.	23
Figura 4.8 Desdobramento de quarupolo na espectroscopia Mössbauer	24
Figura 4.9 Espectro Mössbauer indicando a separação magnética hiperfina. Seta em vermelho indica a separação dos picos mais externos.	25
Figura 5.1 Fotografias da vitrocerâmica 20%-700°C: (a) superfície exposta ao durante o resfriamento, (b) superfície em contato com a chapa de aço.....	30



Figura 6.1 Resultado da análise por DRX de amostras (a) vidro borossilicato, carepa e vitrocerâmicas com 20, 30 e 45 % em peso de carepa; (b) análise na região entre 10 e 50° das amostras vitrocerâmicas. ....	35
Figura 6.2 Resultado da análise por DRX de amostras contendo 45 % em peso de carepa rica em ferro em diferentes condições de tratamento térmico; (b) análise na região entre 5 e 50° das amostras vitrocerâmicas. ....	36
Figura 6.3 Espectro Raman das vitrocerâmicas contendo 20 a 45% em peso de carepa, tratadas termicamente a 700 800 e 900 °C. ....	39
Figura 6.4 Imagens de MEV da amostra 20%-700°C em diferentes ampliações: (a) 10.000X e (b) 20.000X. As imagens mostram pequenos cristais de magnetita (em cinza claro) na matriz de vidro (cinza escuro). ....	40
Figura 6.5 Imagens de MEV da amostra 45%-700°C em diferentes ampliações, (a) 1000X e (b) 10.000X. As imagens revelam a formação dendrítica de magnetita (cinza claro) na matriz de vidro (cinza escuro). ....	40
Figura 6.6 Imagens obtidas por MET das vitrocerâmicas com adição de carepa: (a) 20 % em peso, 30 % em peso (b); e (c) 45 % em peso. ....	41
Figura 6.7 Espectros Mössbauer das amostras com (a) 20, (b) 30 e (c) 45 % em peso de carepa tratadas termicamente a 700 °C. ....	42
Figura 6.8 Espectro Mössbauer das amostras com 45 % em peso de carepa, tratadas termicamente a 700 °C (a); 800 °C (b) e 900 °C (c). ....	45
Figura 6.9 Resultados de VSM para as amostras tratadas termicamente a 700 °C contendo 20; 30 e 45 % em peso de carepa. ....	46
Figura 6.10 Resultados de VSM para as amostras contendo 45 % em peso de carepa tratadas em diferentes temperaturas. ....	48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 Resultado de análise por FRX da carepa.....	29
Tabela 6.1 Resultados da Tg e Ts com a variação na quantidade de carepa de ferro em amostras com tratamento térmico a 700 ° C por 30min.....	34
Tabela 6.2 Cristalinidade relativa, parâmetros de rede da magnetita e tamanho de cristalito de todas as amostras.....	38
Tabela 6.3 Os parâmetros hiperfinos da vitrocerâmica obtida são os sítios representados por sextetos, S1 (tetraédrico) e S2 (octaédrico) e dupletos paramagnéticos D1 e D2.....	43
Tabela 6.4 Os parâmetros hiperfinos da vitrocerâmica obtida são os sítios representados por sextetos, S1 (tetraédrico) e S2 (octaédrico) e dupletos paramagnéticos D1 e D2.....	45
Tabela 6.5 Parâmetros da propriedades extraídas com VSM para as diferentes composições vitrocerâmicas.....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\delta$  - Deslocamento isomérico

$\Delta$  - Desdobramento quadrupolar

$A1g$  - Alongamento simétrico dos átomos de oxigênio em relação aos átomos de ferro presentes no sítio tetraédrico

AR - Área relativa

$(AR)_A$  - Área relativa de ocupação dos átomo no sítio tetraédrico

$(AR)_B$  - Área relativa de ocupação dos átomo no sítio octaédrico

Bhf – Campo Hiper magnético

CTE - Coeficiente de expansão térmica

D1 - Fases paramagnéticas

D2 - Fases paramagnéticas

DRX - Difração de Raios X

FRX - Fluorescência de Raios X

GCE - Campo eletrônico circundante

H - Campo magnético

Hc - Campo coercitivo

ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*

LSR - Líquido Superresfriado

M - Magnetização

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET - Microscopia de Transmissão Eletrônica

MP - Matérias-primas

Mr - Magnetização remanescente

Ms - Saturação magnética

S1 - Sítio tetraédrico

S2 - Sítio octaédrico

SEI - Elétrons secundários

$T2g(1)$  - modo referente à translação dos átomos de oxigênio

$T_{2g}(2)$  - alongamento assimétrico de átomos de oxigênio

Tf - Temperatura de fusão

Tg - Temperatura de transição vítrea

Ts - Temperatura de amolecimento

VSM - Magnetômetro de Amostra Vibrante

## RESUMO

Os vitrocerâmicos à base de magnetita são materiais compósitos especiais, formados por nanocristais magnéticos embutidos em uma matriz vítrea. Neste trabalho, foram desenvolvidos vitrocerâmicos magnéticos à base de resíduos de vidro borossilicato e carepa rica em ferro (resíduo da indústria metalúrgica). Diferentes composições foram estabelecidas com crescentes adições de carepa (20, 30, 45 % em peso). As matérias-primas foram fundidas (1550 °C/4h), vazadas em molde de aço pré-aquecido a 400 °C, e resfriadas até temperatura ambiente. As amostras de vidro obtidas foram então tratadas termicamente a 700 °C/30 min. A amostra com 45 % em peso de escória foi tratada também a 800 e 900 °C/30 min, para avaliar o grau de cristalização em função da temperatura de tratamento térmico. As propriedades dos vitrocerâmicos obtidos foram investigadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer, magnetômetro de amostra vibrante (VSM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Nanocristais de magnetita nos vitrocerâmicos (de tamanho médio entre 40 a 64 nm) foram evidenciados por imagens de TEM e Mössbauer. A análise de VSM revelou que a amostra de vitrocerâmico ferrimagnético com composição 45% em peso de carepa tratado termicamente a 800 °C obteve a maior saturação magnética ( $M_s$ ), atingindo 42 emu/g. Os resultados obtidos neste trabalho indicam um grande potencial deste vitrocerâmico ferrimagnético para diversas aplicações, como no campo da engenharia biomédica, em dispositivos magnéticos, agentes de contraste para ressonância magnética, hipertermia, adsorventes nanométricos e dispositivos para absorção de micro-ondas.

**Palavras Chaves:** vitrocerâmico; magnetita; propriedades magnéticas; nanocristais; carepa; resíduos; vidro borossilicato.

## ABSTRACT

*Magnetite-based glass-ceramics are special composite materials, formed by magnetic nanocrystals embedded in a glassy matrix. In this work, magnetic glass ceramics were developed based on residues of borosilicate glass and ferrous scrap (residue of the metallurgical industry). Different compositions were established with increasing scale (20, 30, 45% by weight) additions. The raw materials were melted (1550 ° C / 4h), cast in a preheated steel mold at 400 ° C, and cooled to room temperature. The obtained glass samples were then thermally treated at 700 ° C / 30 min. The sample with 45 wt% slag was also treated at 800 and 900 ° C / 30 min to evaluate the degree of crystallization as a function of the heat treatment temperature. The properties of the glass-ceramic obtained were investigated by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, VSM, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). TEM and Mössbauer images evidenced magnetite nanocrystals in the obtained glass ceramics (average crystal size between 40 and 64 nm). VSM analysis revealed that the ferrimagnetic glass-ceramic sample with 45 wt% scale composition heat-treated at 800 °C obtained the highest magnetic saturation (Ms), reaching 42 emu/g. The results obtained in this work indicate a high potential of this ceramic-ferrimagnetic for several applications, as in the field of biomedical engineering, in magnetic devices, magnetic resonance contrast agents, hyperthermia, nanometric adsorbents and devices for absorption of microwaves.*

**Keywords:** *glass-ceramics; magnetite; magnetic properties; nanocrystals; Fe-rich scale; wastes; borosilicate glass.*

## 1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas magnéticas têm atraído muito interesse em dispositivos *spintrônicos* e aplicações biomédicas [1][2][3][4][5]. Devido às suas conhecidas vantagens, a rota vitrocerâmica tem sido uma alternativa confiável para os nano materiais magnéticos, e a vitrocerâmica à base de magnetita tem se destacado com inúmeros estudos nessa área [6][7][8][9][10][11][12][13].

Na rota vitrocerâmica é possível controlar a morfologia e o tamanho dos cristais na matriz vítrea, tornando possível adaptar suas propriedades e estrutura para uma dada aplicação em específico [14]. Além disso, com a grande flexibilidade de composição, por meio da escolha do precursor vítreo, abre-se a oportunidade para a escolha de combinações em busca de uma cristalização mais favorável e até mesmo que desenvolva novos tipos de materiais nanoestruturados [15].

Tradicionalmente, o ponto crítico na preparação de vitrocerâmicas com propriedades de engenharia avançada é o controle do processo de nucleação e cristalização [16][17]. No entanto, um mecanismo crucial surge se um vidro de borossilicato for utilizado como base e estiver associado ao íon de ferro. O mecanismo consiste na tendência de separação de fases gerada por uma competição natural entre os íons formadores da rede vítrea ( $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{B}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ) para ocupar os sítios preferenciais ou números de coordenação [18]. Além disso, através do excesso de oxigênio fornecido pelo óxido de ferro, o íon boro irá adquirir mais facilmente a coordenação tetragonal, superando a competição e ocupando a posição de formador da rede vítrea durante o resfriamento. Consequentemente, facilitando a formação de cristais de magnetita espontaneamente na matriz vitrocerâmica [8]. Dessa maneira, os tratamentos térmicos neste tipo de sistema vitrocerâmico ( $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ) visam maximizar a cristalização. É com essa combinação sinérgica que os vidros borossilicato, juntos ao óxido de ferro, podem atingir um interessante desempenho das propriedades magnéticas oriundas da magnetita que exibe a desejável estrutura de espinélio invertido, com uma poderosa natureza ferrimagnética.

Ebisawa *et al.* [19] prepararam vitrocerâmicas ferrimagnéticas por tratamento térmico de sistemas vítreos ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )- $\text{CaO-SiO}_2$  com a adição de nucleantes

enquanto avaliavam sua bioatividade. Verificou-se que vitrocerâmicas com  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{B}_2\text{O}_3$  em combinação com  $\text{P}_2\text{O}_5$  apresentam bioatividade. O teor de magnetita nucleada desses sistemas aumentou com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Além disso, Sandu e colaboradores [18] prepararam e determinaram algumas propriedades estruturais de vitrocerâmicas magnéticas com magnetita nanométricas obtidas pela cristalização de vidros boratos contendo Fe. Várias composições de vidro com diferentes proporções de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  foram investigadas, nas quais os nucleantes, modificadores e intermediários também foram sistematicamente variados. Pesquisas mostram que vitrocerâmicas ferromagnéticas contendo magnetita nano-cristalina no sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  podem ser preparadas usando diferentes métodos de fabricação: por exemplo, estiramento de fibras, têmpera por fusão, resfriamento natural e recozimento. O melhor resultado de saturação magnética neste estudo atingiu 22 emu/g e a coercitividade depende mais da composição química e do método de fabricação [10].

Na produção de vitrocerâmicas, são comumente usadas matérias-primas virgens, que podem ter um alto custo. Visando diminuir os custos de produção além de abranger um contexto ambiental, é interessante utilizar materiais recicláveis. Resíduos da indústria siderúrgica, como resíduos de carepas de ferro, podem ser interessantes principalmente quando se considera os altos teores de óxidos de ferro (principalmente hematita e magnetita). A carepa de ferro é um resíduo considerado um sub-produto em potencial, porém, carece de aplicação prática e efetiva. Além disso, para cada tonelada de aço produzido, aproximadamente 10 kg de carepa rica em Fe são gerados [20]. Assim, milhões de toneladas de aço são produzidas anualmente em muitos países ao redor do mundo [21] e estão prontas para serem usadas. Neste contexto, através da produção de vitrocerâmicas magnéticas, é possível abrir o caminho para um destino adequado para esse material residual, assim como diminuir custos de produção.

Além da abordagem econômica e ambiental, o grande interesse pelas vitrocerâmicas magnéticas é destacado por sua ampla gama de aplicações em potencial, que incluem dispositivos magnéticos [22], agentes de contraste para ressonância magnética [23], hipertermia magnética [24][25], entrega de drogas



[26], adsorvente de resíduos [27] e dispositivos para absorção de micro-ondas [28][29].

Essa dissertação de mestrado concentra-se na produção de vitrocerâmicas magnéticas usando apenas resíduos, ou seja, vidro de laboratório como fonte de vidro borossilicato e carepa de ferro oriunda da indústria metalúrgica como fonte de óxido de ferro, com a finalidade de avaliar parâmetros das propriedades magnéticas dos vitrocerâmicos obtidos.

## **2. OBJETIVOS**

Desenvolver vitrocerâmicas ferrimagnéticas e caracterizar suas propriedades magnéticas, a partir de matérias primas alternativas e recicláveis, isto é, carepa rica em ferro em conjunto com vidraria laboratorial contendo boro.

### **2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Selecionar, preparar e caracterizar as matérias primas para produção das vitrocerâmicas;
- Produzir vitrocerâmicas pelo processo de fusão aumentando progressivamente a quantidade de fonte de ferro;
- Avaliar os efeitos da quantidade de fonte de ferro e dos tratamentos térmicos aplicados nas vitrocerâmicas;
- Avaliar nas amostras vitrocerâmicas as características e propriedades como as fases presentes, cristalinidade relativa, tamanho e morfologia dos cristais, e propriedades magnéticas.
- Avaliar o desempenho das propriedades magnéticas.

### **3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA**

Para correta avaliação dos resultados obtidos neste trabalho, devem ser consideradas as seguintes limitações na pesquisa:

- As matérias-primas utilizadas são de fonte residual e podem ter variações na composição química.
- A fusão dos precursores vítreos foi realizada em forno elétrico do tipo elevador. O tratamento térmico para cristalização foi realizado em forno tipo mufla. A reprodução dos tratamentos térmicos em fornos com geometrias diferentes ou processos de aquecimento diferentes podem levar a outros resultados.
- No momento de verter o fundido sobre o molde houve oxidação de uma fina camada do vidro obtido. Esta camada oxidada foi removida, mas pode ser diferente dependendo da velocidade de vazamento ou resfriamento, que por sua vez, podem depender da temperatura, pressão e umidade atmosféricas.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 VIDROS

Um vidro comumente é conhecido com um material amorfo, oriundo de resfriamento rápido a partir de um líquido, e caracterizado por ter em sua microestrutura apenas ordem de curta distância, logo são materiais isotrópicos. Geralmente inorgânicos e preparados a partir da fusão de óxidos, mas podem ser obtidos a partir de outras técnicas, como por exemplo, sol-gel ou deposição em fase gasosa [30].

Historicamente a origem dos vidros inorgânicos à base de silicatos encontra-se na sua manifestação natural, especialmente a obsidiana um vidro oriundo do contato da lava vulcânica com a crosta terrestre. A obsidiana tem cor predominante negra com uma composição com  $\text{SiO}_2$  variando entre 70 a 75% e com pequenas quantidades de outros óxidos, principalmente  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [31]. Esse material vítreo foi amplamente utilizado por muitas sociedades na Idade da Pedra, fundamental para a produção de ferramentas de corte, porém devido às suas áreas de origem limitada, foi largamente comercializado. Entretanto, as evidências arqueológicas sugerem que o primeiro vidro produzido foi feito na costa norte da Síria, Mesopotâmia ou antigo Egito [32].

#### 4.1.1 Estado Vítreo

A definição de vidro mais bem elaborada, intuitiva, e dirigida ao grande público do campo da ciência é: “O vidro é um estado de não equilíbrio, de matéria não cristalina que parece sólida em um escala de tempo curta, mas que relaxa continuamente em direção ao estado líquido” [33]. Contudo, a definição mais avançada para especialistas, pesquisadores, que entendem o significado da transição vítrea, é: “O vidro é um estado de não equilíbrio, estado condensado de matéria não cristalina que exhibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante à de um líquido super-resfriado (LSR), e o vidro relaxa espontaneamente em direção ao estado LSR. Seu destino final, no limite do tempo infinito, é cristalizar” [33].

Na tradicional Figura 4.1 é mostrado o comportamento do material formador do vidro, mediante resfriamento, e que a redução da entalpia é acompanhada pela projeção do estado de LSR em um tempo infinito. A Figura 4.2 demonstra a taxa de relaxação no estado de LSR descrevendo os dois comportamentos possíveis para curva, isto é, vitrificação ou cristalização.

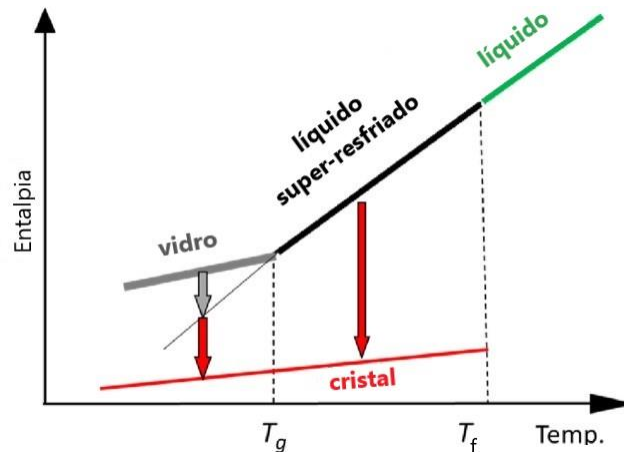


Figura 4.1 Esquema indicando o comportamento da entalpia em função da temperatura de substâncias formadoras de vidro. Os diferentes estados perpassados são: líquido, líquido superresfriado (LSR), vítreo e cristalino.  $T_f$  = temperatura de fusão;  $T_g$  = temperatura de transição vítrea [33]. Adaptado pelo autor (2018).

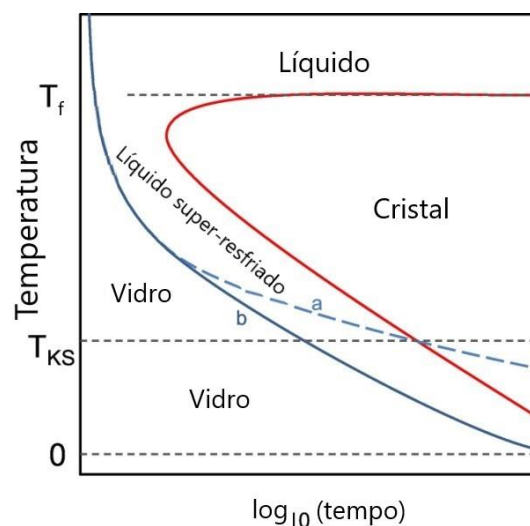


Figura 4.2 Esquema indicando da taxa de relaxação no estado líquido superresfriado. Curvas a e b indicam a taxa relaxação média. A curva em vermelho indica a taxa de nucleação [33]. Adaptado pelo autor (2018)

#### 4.1.2 Vidro à base de Silicatos

A estrutura básica dos vidros silicatos é formada pela unidade repetitiva tetraédrica,  $\text{SiO}_4^{4-}$ , e cada tetraedro está ligado a dois outros (Figura 4.3). A depender das condições cinéticas e termodinâmicas, isto é, com um rápido resfriamento forma-se uma rede trigonal amorfa com ordem de curto alcance e baixa frequência de repetição [34].

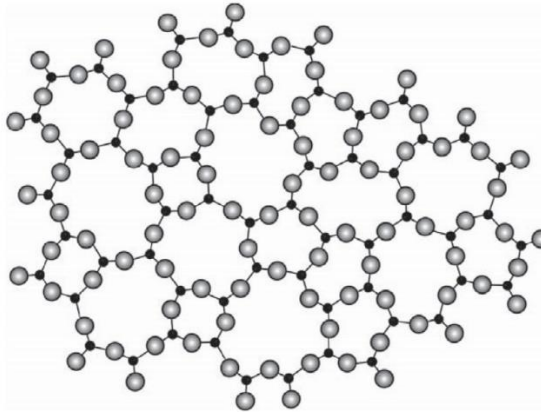


Figura 4.3 Rede vítrea amorfa. Pontos pretos representam átomos de silício e pontos cinzas, átomos de oxigênio [34].

#### 4.1.3 Óxidos na estrutura do Vidro

Os óxidos são os constituintes principais do vidro e exercem na rede amorfa duas funções básicas, como formadores da rede vítrea ou modificadores, abrindo a rede atuando como fundentes (Figura 4.4). Alguns óxidos são conhecidos como intermediários por alternarem entre formadores e modificadores a depender da composição do vidro [35].

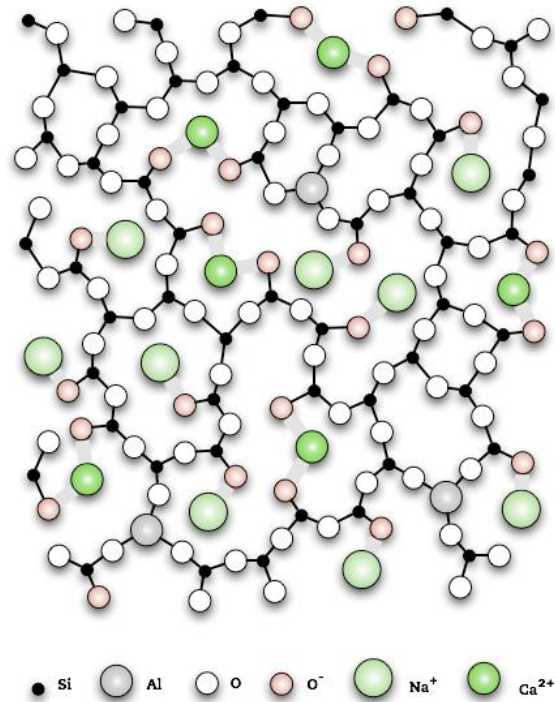


Figura 4.4 Representação da rede vítrea com formadores (Si), intermediários (Al) e modificadores (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) [36].

#### 4.1.3.1 Óxidos Formadores de rede

Os óxidos formadores de rede (SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) podem dar origem a vidros com diferentes propriedades ópticas, térmicas, químicas e mecânicas [37][38].

#### 4.1.3.2 Óxidos Modificadores de rede

Os principais óxidos modificadores de rede (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO) têm sua principal influência na abertura da rede amorfa, diminuindo a temperatura de fusão, atuando como fundentes do material base. Também influenciam diminuindo a resistência química dos vidros, ou atuando como estabilizantes melhorando a resistência química [38].

#### 4.1.3.3 Óxidos Intermediários

Intermediários são os óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) que podem exercer as duas funções, como modificador ou participando da rede vítrea como formador. Sua forma de participação influencia diretamente nas propriedades do vidro [38].

#### 4.1.4 Vidros com Borossilicatos

O vidro de borossilicato é um tipo de vidro com sílica e trióxido de boro atuando como os constituintes formadores de vidro. O boro nos vidros borossilicatos pode adquirir coordenação trigonal, mas tem forte tendência de também estabilizar na forma tetraédrica mais compacta na presença de outros óxidos modificadores alcalinos com o excesso de oxigênio gerado [39]. Uma maior compactação na rede vítrea se traduz em coeficientes de expansão térmica muito baixos ( $\sim 3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ ), tornando-os mais resistentes ao choque térmico e estresse térmico quando comparado ao vidro alcalino tradicional [37]. São comumente utilizados em vidraria laboratorial para contenção de reagentes. Os vidros de borossilicatos ganharam notoriedade ao serem comercializados sob a alcunha de Pyrex, registrado em 1915 [40].

## 4.2 CAREPA

Carepa é o nome dado ao conjunto de óxidos formados basicamente por  $\text{FeO}$  (Wustita),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hematita) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetita), durante os processos de lingotamento, forjamento, laminação a quente e a frio do aço na indústria metalúrgica [41]. As principais etapas de formação dessa camada de óxidos ocorrem geralmente durante o aquecimento dos aços nos fornos, assim como nas etapas de conformação e resfriamento. Essa camada é retirada antes do processo de laminação a frio, de maneira a garantir a qualidade superficial do produto final. A remoção dos óxidos do produto laminado a quente é feita através de processos mecânicos e/ou químicos (decapagens).



A carepa de aço gerada é inicialmente depositada em pilhas no pátio, ao ar livre, para posteriormente ocorrer a remoção de finos e briquetagem. A disposição em pátios deve ser realizada segundo as normas ambientais, pois a carepa é um resíduo classificado como classe I (resíduo perigoso) segundo a NBR 10004 (2004). A quantidade de carepa formada na fabricação do aço revela que, em usinas integradas, a produção de 1 tonelada de aço produz 10 kg de carepa [42]. Tendo em vista que milhões de toneladas de aço são produzidas anualmente em países em desenvolvimento como o Brasil [21], as oportunidades para explorar esse subproduto em todo seu potencial precisam ser desenvolvidas sob os mais diversos aspectos.

### **4.3 VITROCERÂMICA**

As primeiras tentativas de preparar materiais vitrocerâmicos foram realizadas por Reamur em 1739, mas tiveram problemas na cristalização, na transformação não controlada de parte do material vítreo em uma cerâmica cristalina. Em 1957, foi resolvido por Stookey nos laboratórios da Corning Glass Works nos EUA, através de uma técnica que se utilizou de um primeiro tratamento térmico para nucleação, seguido de cristalização. Com o sucesso obtido, tanto na área da pesquisa quanto na indústria, possibilitou-se a obtenção de materiais com propriedades jamais esperadas para um material vítreo, trazendo a luz o novo campo das vitrocerâmicas [43] [44].

As vitrocerâmicas por definição são materiais inorgânicos, não metálicos, preparados por cristalização controlada de vidros através de diferentes métodos de processamento, contendo pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e uma fase vítrea que pode ser apenas residual, pois a fração de volume cristalizada pode variar de ppm a quase 100 % [45].

Os materiais vitrocerâmicos são conhecidos por sua combinação não usual de propriedades, como um material compósito, e com diferentes produtos comercializados para mercados consumidores especializados. Suas características estão correlacionadas basicamente com as propriedades intrínsecas dos cristais (morfologia, quantidade, tamanho e distribuição) e da

fase vítrea residual, além da porosidade residual que constitui os vitrocerâmicos sinterizados [46].

O tipo de fase cristalina e as propriedades dos materiais vitrocerâmicos podem ser controlados pela composição química do vidro precursor e do tratamento térmico aplicado [44]. Além disso, o mecanismo de tratamento térmico propicia o êxito do desejado fenômeno de nucleação, com a formação de sítios (núcleos) para o crescimento dos cristais de maneira controlada na matriz vítrea. Normalmente, utilizam-se de agentes nucleantes (aditivos) para promover a formação de uma fase ou fases cristalinas específicas, além de poder influenciar na morfologia e dispersão do cristal na matriz vítrea [14]. A depender das características da constituição do material vitrocerâmico, do sistema vítreo-cristalino, as propriedades finais determinam e direcionam os materiais a aplicações distintas como: ópticas (tela de cristal líquido), biológicas (restauração dentária), elétricas (isoladores) e magnéticas (hipertermia) [47].

Rompendo com as expectativas de controle absoluto do processo de cristalização com nucleação, existe o raro fenômeno da cristalização espontânea, a exceção à regra, que não necessita de tratamento térmico para iniciar a cristalização parcial do material. Existem registros na literatura [48], [9], [49], [50], de sistemas como  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-B}_2\text{O}_3$  obtendo cristalização não controlada de magnetita durante o processo tradicional de resfriamento ao ar, porém, normalmente a posteriori se efetua o tratamento térmico visando maximizar as propriedades almejadas.

#### 4.3.1 Nucleação

A nucleação é um processo de transformação termodinâmico e cinético que leva a uma nova fase com uma estrutura que apresenta organização e periodicidade, isto é, de ordem cristalina [51].

O processo de nucleação pode ocorrer da mesma maneira como gotículas de água podem condensar a partir do vapor ou bolhas de gás que formam-se através da fervura de um líquido. Além disso, a nucleação também ocorrer sobre a superfície de outros cristais por epitaxia [35] [34]. Logo, para produção de

vidrocerâmicas com aplicações de alta tecnologia, essas características fenomenológicas da formação das fases cristalinas são observados cuidadosamente.

A cristalização controlada de vidros é um pré-requisito no desenvolvimento de vitrocerâmicas, sem a qual as propriedades especiais não podem ser produzidas. A nucleação é o fator decisivo, pois o surgimento dos cristais normalmente envolve duas etapas: formação de núcleos submicroscópicos e seu posterior crescimento. Esses estágios são chamados de nucleação e crescimento de cristais [51]. A fundamentação teórica que abriu os horizontes para o vasto campo das vitrocerâmicas foi concebida através dos estudos de Tammann (1933), que demonstrou a dependência da nucleação e da cristalização com a temperatura de resfriamento na formação dos vidros [52]. Porém, foi Stookey (1959) que aplicou a função para desenvolver as vitrocerâmicas. A taxa de nucleação e taxa de crescimento de cristais em função da redução da temperatura são mostradas na Figura 4.5 [53].

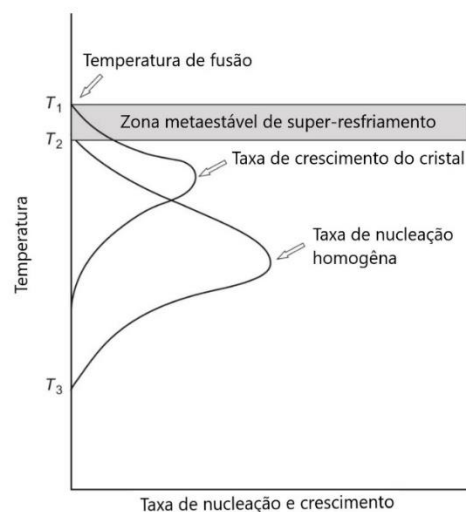


Figura 4.5 Taxa de nucleação e crescimento dos cristais em função da temperatura [48]. Adaptado pelo autor (2018).

#### 4.3.1.1 Nucleação Homogênea

A nucleação homogênea pressupõe a existência da mesma probabilidade de formação de um núcleo crítico, idealmente esférico, em qualquer dado volume

ou elemento de superfície do sistema em estudo [54]. Dessa maneira, esse tipo de nucleação não se aplica em muitos sistemas vitrocerâmicos, visto que existe uma preferência pela utilização de agentes nucleantes, semeadores e catalizadores da estrutura cristalina.

#### 4.3.1.2 Nucleação Heterogênea

Trata-se de nucleação heterogênea toda transformação para um estado de ordem cristalina que se realiza sobre sítios favoráveis (nucleantes, sementes, substratos), que funcionam como catalisadores do processo de nucleação e podem influenciar na morfologia do cristal em formação [55].

Uma das importantes formas de nucleação em materiais vitrocerâmicos semeados é o fenômeno conhecido como heteroepitaxia, um caso especial de nucleação heterogênea, em que existe uma relação cristalográfica distinta entre as orientações do substrato e o material que é depositado nele, formando uma estrutura multicristalina [48]

#### 4.3.1.3 Separação de Fase

Vários sistemas vítreos podem ser separados em duas, ou, mais fases vítreas durante o resfriamento tradicional até a temperatura ambiente, ou em posterior aquecimento a altas temperaturas. Durante o resfriamento com a redução da energia cinética, poderá ocorrer uma imiscibilidade, ou, imiscibilidade metaestável com separação de fases vítreas [44]. A separação de fases oportuniza o surgimento de sítios preferenciais, devido ao excesso de energia gerado pela interface, isto é, uma das fases servindo de substrato a outra que permanece em um maior estado de energia, possibilitando a formação de uma fase cristalina [48].

#### 4.3.2 Agentes Nucleantes para Vitrocerâmicas

Agentes nucleantes podem ser quaisquer óxidos, ou elementos estranhos ao sistema vitrocerâmico proposto. A forma particular como cada agente se correlaciona com o sistema, influencia diretamente no mecanismo de nucleação, e conseqüentemente terá sua influência na morfologia e distribuição dos cristais, bem como na cristalinidade do sistema vitrocerâmico. Os agentes nucleantes comumente utilizados são:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Cu, Ag, Au [17][56].

#### 4.3.3 Produção de Vitrocerâmicos

Materiais vitrocerâmicos podem ser fabricados com a mesma facilidade das técnicas convencionais de conformação dos vidros, assim como uma produção em massa de peças. Exige-se apenas o rigor no controle dos processos posteriores, com os tratamentos térmicos adequados ao sistema vitrocerâmico selecionado. Não há restrições na experimentação de técnicas, como a sinterização que é muito difundida, utilizando-se do pó produzido através da técnica tradicional de frita cerâmica, para posterior conformação e tratamento térmico. Algumas formas de processamento já estão mais consolidadas e podem ser elencadas: compactação [57], moldagem por injeção [57][58], laminação [59] e extrusão [57][60]. Os resultados dessa constante busca por otimização e melhores propriedades no produto final provocam rapidamente o desenvolvimento de soluções de alta engenharia, como uma fina camada de vitrocerâmica para proteção ao desgaste [61], como filtros [62], placas na indústria eletrônica [63] e dispositivos tecnológicos diversos.

#### 4.3.4 Sistemas Vitrocerâmicos

Existe uma grande variedade de sistemas vitrocerâmicos. Estes são descritos e caracterizados através dos principais óxidos de sua composição, que podem viabilizar um conjunto de propriedades específicas. A classificação dos vitrocerâmicos em grupos de acordo com a principal fase cristalina presente ou composição química: silicato alcalinos e silicatos alcalinos terrosos;

aluminossilicatos; fluorossilicatos; sílico-fosfato; silicato de ferro; fosfatos; perovskitas; ilmenita [47].

Além das classificação tradicional dos grupos, são certos sistemas específicos que ganham notoriedade no campo científico e carregam a marca e o foco do estudo, como exemplo o sistema LAS ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) consagrado comercialmente, utilizado na produção de *cooktops*, por possuir uma CET negativa [64]. Inúmeros outros sistemas já foram explorados  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (MAS) e a variação policristalina (PMAS) para aplicações de blindagem e balística [65];  $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (ZAS) propriedades ópticas [66];  $\text{Na}-\text{Ca}-\text{Si}-\text{PO}$ , sistema bioativo de baixa densidade [67];  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ , bioativo, utilizado em tratamentos de hipertermia [68]; fibra de vidro supercondutora (BISCO,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ) [69]. Logo, os mais variados sistemas vitrocerâmicos podem ser encontrados, devido à facilidade de projetar a composição com o tratamento térmico adequado, permitindo o controle ótimo da microestrutura e uma ampla gama de propriedades e funcionalidades que podem ser exploradas.

#### 4.3.5 Vitrocerâmicas Magnéticas

As vitrocerâmicas com propriedade magnéticas ou ferrimagnéticas podem ser classificadas em dois grupos principais referentes a sua coercitividade, como magnetos moles e duros, cada grupo com as suas aplicações específicas. Podem ser fabricadas da mesma maneira que os demais vitrocerâmicos, utilizando o vidro base em processos tradicionais de fusão, ou, sinterização, seguido de posterior tratamento térmico com cristalização controlada [48].

Os vitrocerâmicos magnetos duros tiveram sua maior relevância na busca de desenvolvimento de tecnologias para disco rígido e fitas magnéticas, utilizando-se das hexaferritas de bário e estrôncio [70][71]. Entretanto, são as vitrocerâmicas magnéticas a partir de ferritas do tipo magneto mole, que se destacam por notáveis aplicações, particularmente em práticas biomédicas dentro do organismo (*in vivo*) e aplicações fora do corpo (*in vitro*). As aplicações no organismo podem ser divididas em terapêuticas (hipertermia para tratamento de câncer ou entrega de medicamentos) e aplicações em diagnósticos de imagem (ressonância magnética). De outra maneira, as aplicações *in vitro* são

para diagnósticos laboratoriais, separação celular, de tecidos [72]. Existem diversas investigações para aplicações para armazenamento de informações, tecnologia de ferrofluidos e refrigeração magnetocalórica [73].

#### 4.3.5.1 Sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

O sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  é marcado por suas propriedades ferrimagnéticas oriundas dos nano cristais de magnetita. Recentemente vem ganhando espaço na comunidade científica [9] [49] [50] [8] [74] [15], pesquisado por sua facilidade no processo de cristalização da fase magnetita, que inicia-se espontaneamente no resfriamento e, com adição de tratamentos térmicos, pode atingir altos valores de cristalinidade e excelente desempenho de saturação magnética. O óxido de boro atua na separação de fases, induzindo a cristalização da magnetita, e traz uma maior resistência ao choque térmico ao participar como formador da rede vítrea [9][49][15]. Esse material vitrocerâmico pode ser explorado na medicina, sendo utilizado como agente de contraste na ressonância magnética [23], no tratamento de câncer com hipertermia [75], além de aplicações em tecnologia militar de camuflagem com a absorção de ondas magnéticas [50].

## 4.4 MAGNETITA

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um mineral que possui uma estrutura cristalina cúbica, uma ferrita com arranjo de espinélio invertido, em temperatura ambiente [76]. Embora todos os materiais do tipo espinélio tenham o arranjo  $X^{2+}Z^{3+}_2O^{2-}_4$ , um espinélio invertido tem metade das espécies Z ocupando os sítios tetraédricos, enquanto a outra metade compartilha os sítios octaédricos com as espécies X. A magnetita pode ser escrita como  $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+})_B\text{O}^{2-}_4$  [77], onde, por convenção, os sítios A são tetraédricos e os sítios B são octaédricos. Átomos de ferro nos sítios A serão circundados por 4 átomos de oxigênio, enquanto os átomos de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios B serão circundados por 6 átomos de oxigênio [78].

#### 4.4.1 Nanopartículas de Magnetita

Nanocristais de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) podem ser facilmente observados em uma matriz vítrea a depender de seu sistema e tratamento térmico. As nanopartículas de magnetita têm comportamento magnético distinto da sua forma em *bulk* [79]. No geral, a natureza da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é ferrimagnética, mas cristais nanométricos apresentam uma menor coercitividade, são magnetos moles, com menor número de domínios magnéticos [80]. Cristais ainda menores com pouquíssimos nanômetros (5-20 nm) tendem a um domínio único, tornando-se superparamagnéticos. Além disso, a magnetização requer campos aplicados de alguns Tesla a baixas temperaturas [79]. Portanto, as nanopartículas em geral terão uma maior magnetização por volume comparando-se à forma *bulk*.

Recentemente, as propriedades magnéticas dos nanocristais de magnetita têm sido muito úteis ao campo biomédico, como agentes de contraste para a ressonância magnética [81]. Além disso, os nanocristais podem através da excitação por frequências de rádio gerar calor, com a perda de energia no fenômeno de histerese magnética. Assim, oportuniza-se a aplicação biomédica para destruição de células de maneira seletiva. Por exemplo, células cancerosas podem ser tratadas a temperatura de 42 °C, evitando dessa maneira grandes danos ao restante do tecido saudável [82].

#### 4.4.2 Magnetismo na Magnetita

O magnetismo na magnetita é um fenômeno oriundo de seu ferrimagnetismo, isto é, os núcleos atômicos possuem elétrons com spin intrínseco e estão distribuídos na estrutura do cristal. Dessa maneira, podem gerar um momento magnético quando os spins alinham-se ao longo dos planos preferenciais, tendendo a um estado de menor energia [83].

No ferrimagnetismo da magnetita, existem momentos magnéticos opostos, pois existem os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente representados  $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+})_B\text{O}^{2-}_4$ . Assim, uma vez que estes momentos magnéticos tenham um momento magnético líquido positivo as respostas



magnéticas serão observadas. O momento positivo líquido é gerado pela contribuição do  $\text{Fe}^{2+}$ , uma vez que as contribuições dos  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios A e B tendem a se cancelar [84].

#### 4.4.3 Anisotropia Magnética

A anisotropia magnética é a dependência direcional das propriedades magnéticas do material com seus planos cristalinos preferenciais [85]. O momento magnético tenderá a se alinhar em um eixo preferencial, isto é, em uma direção energeticamente favorável para magnetização [86].

Um material magneticamente isotrópico não tem direção preferencial para seu momento magnético, a menos que exista um campo magnético aplicado. Diferentemente, a anisotropia magnética é um pré-requisito para a histerese em materiais ferrimagnéticos [85].

#### 4.4.4 Superparamagnetismo

O superparamagnetismo é um tipo de magnetismo que costuma aparecer em nano partículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas suficientemente pequenas a depender do material (<50 nm) que, conseqüentemente, apresentam um único domínio magnético [87]. Logo, no estado superparamagnético, um campo magnético externo é capaz de magnetizar as nano partículas, similarmente a um paramagneto; entretanto, sua suscetibilidade magnética é extremamente superior [88].

Normalmente, qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético sofre uma transição para o estado paramagnético quando está acima de sua temperatura de Curie, diferentemente, o superparamagnetismo ocorre abaixo da temperatura Curie do material [88].

Sob influência da temperatura, as nano partículas superparamagnéticas, podem alterar a direção de magnetização preferencial, e o tempo típico entre duas alternâncias de direção é chamado de tempo de relaxação de Néel [89]. Na ausência de um campo magnético externo, quando o tempo usado para medir a

magnetização das nano partículas é muito maior do que o tempo de relaxamento de Néel, sua magnetização parece estar em média zero [90].

#### **4.5 VSM**

O método de VSM é utilizado para construção de uma curva de histerese magnética de materiais geralmente ferromagnéticos e dessa maneira permite caracterizar algumas propriedades magnéticas existentes, que são: saturação magnética ( $M_s$ ), remanência magnética ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ ) [91].

Tradicionalmente, a amostra é primeiramente magnetizada em um campo magnético uniforme e então sinusoidalmente vibrada, através do uso de um material piezoelétrico [92]. Historicamente, o sistema desenvolveu-se com o uso de alto-falantes adaptados; porém, essa abordagem foi abandonada devido à interferência causada pelo ruído magnético (produzido em fase), já que o fluxo magnético através de uma bobina de captação próxima varia sinusoidalmente. A tensão induzida na bobina de captação é proporcional ao momento magnético da amostra, entretanto não depende da intensidade do campo magnético aplicado. Em uma configuração típica, a tensão induzida é medida com um amplificador de bloqueio usando o sinal piezoelétrico como uma referência de frequência. Não obstante, também é possível gravar a curva de histerese de um material varrendo o campo magnético [92].

#### **4.6 ESPECTROCOPIA MÖSSBAUER**

O efeito Mössbauer é um fenômeno físico descoberto pelo físico alemão Rudolf Mössbauer em 1957 e ganhador do Nobel em 1961, para identificar estados físicos nucleares em materiais sólidos [90]. Trata-se da absorção ressonante de raios gama, para energias referentes às transições entre estados nucleares, quando as energias de recuo ( $E_R$ ) do núcleo emissor e do núcleo absorvedor podem ser desprezadas, isto é,  $E_R$  deve ser muito menor que a largura natural de emissão e absorção nuclear [93]. Os efeitos das interações entre um núcleo e seus elétrons e os elétrons das vizinhanças são a base para espectroscopia Mössbauer e análise dessas interações hiperfinas [93].

O raio gama tradicionalmente é emitido através de uma fonte de  $^{57}\text{Co}$ , que decai a  $^{57}\text{Fe}$ , através da captura de elétron, acompanhado de um posterior decaimento do elétron excitado para o estado fundamental liberando a energia eletromagnética, raio gama [94]. Deve-se salientar que raios gama possuem linhas espectrais muito finas, dependendo da meia-vida da emissão, ou seja, são muito sensíveis a pequenas variações na energia necessária às transições nucleares [95].

Na prática, é através da variação da velocidade de uma fonte emissora que se permite a condição de ressonância com a estrutura cristalina em determinadas velocidades específicas, isto é, reduzindo o efeito Doppler relativístico. Consequentemente, a absorção torna-se livre da energia de recuo, e com esse sinal peculiar torna-se possível a identificação das estruturas, fases presentes em matérias ferromagnéticas e ferrimagnéticas, assim como a análise de todas as interações hiperfinas.

A resposta gráfica do espectro Mössbauer (Figura 4.6) nada mais é do que a leitura da absorção ou transmissão de energia associada ao fenômeno em determinadas posições de velocidade [95]. Dessa maneira, com a análise dos parâmetros extraídos da espectroscopia ganha-se precisão analítica, são eles: campo hiperbagnético ( $B_{hf}$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), e área relativa (AR) correspondente à ocupação dos átomos no espaço do sítio.

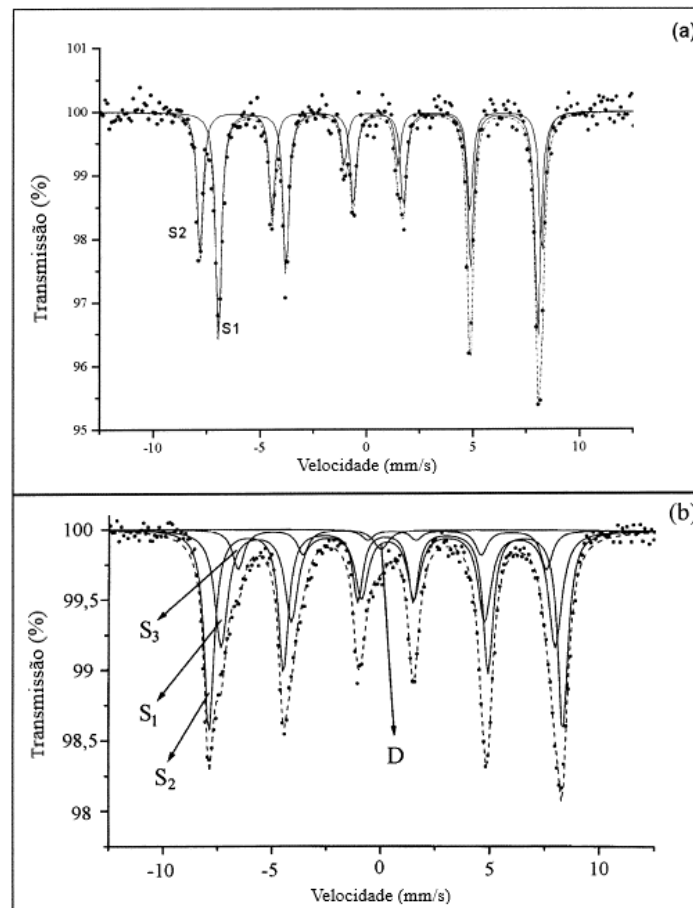


Figura 4.6 Espectro Mössbauer (a) de uma magnetita pura com dois sextetos S1 e S2; e (b) espectro de magnetita contaminada com uma fase magnética (S3) e uma paramagnética (D) [96]. Adaptada pelo autor (2018).

#### 4.6.1 Interações Hiperfinas

A espectroscopia Mössbauer realiza pequenas alterações nos níveis de energia de um núcleo atômico em resposta ao seu “ambiente”. Tipicamente, três tipos de interações nucleares hiperfinas, de estreita transição energética, podem ser observadas: o deslocamento isomérico; divisão de quadrupolo; e divisão magnética hiperfina [90].

#### 4.6.1.1 Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico ( $\delta$ ), Figura 4.7, é uma medida relativa que descreve uma mudança na energia de ressonância de um núcleo devido à transição de elétrons dentro de seu orbital s [93].

Dependendo da densidade de carga de elétrons no orbital s, todo o espectro é deslocado em uma direção positiva ou negativa. Somente elétrons em orbitais s têm probabilidade diferente de zero, isto é, de sempre estar ocupado, pois sua forma esférica envolve o núcleo atômico. No entanto, os orbitais p, d, e outros elétrons podem influenciar a densidade no orbital s através do efeito de blindagem eletrônica. A análise do deslocamento isomérico ( $\delta$ ) será útil para determinar o estado de oxidação, estados de valência, blindagem de elétrons e o poder de atração de elétrons de grupos eletronegativos [95].

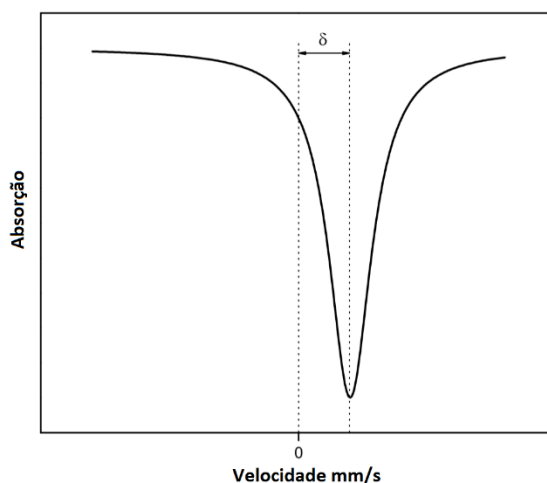


Figura 4.7 Deslocamento isomérico na espectroscopia Mössbauer.

#### 4.6.1.2 Divisão Quadrupolo

A divisão quadrupolo reflete a interação entre os níveis de energia nuclear e o gradiente de campo eletrônico circundante (GCE), isto é, um campo elétrico assimétrico, produzido por uma distribuição de carga eletrônica assimétrica ou arranjo de ligantes, divide os níveis de energia nuclear [97].

Os núcleos em estado com distribuições de carga não esféricas, têm um momento de quadrupolo nuclear, ou seja, todos aqueles com número quântico angular ( $I$ ) maior que  $1/2$ . No caso de um isótopo com um estado excitado  $I = 3/2$ , tal como  $^{57}\text{Fe}$ , o estado excitado é dividido em dois sub estados  $m_I = \pm 1/2$  e  $m_I = \pm 3/2$ . As transições para estado excitado aparecem como dois picos específicos em um espectro, referindo-se a um dubleto [93].

A divisão de quadrupolo, Figura 4.8, é medida através da separação entre os dois picos e reflete o caráter do campo elétrico no núcleo. O desdobramento quadrupolar poderá ser usado para determinar o estado de oxidação, o spin, a simetria do sítio e do arranjo dos ligantes [95].

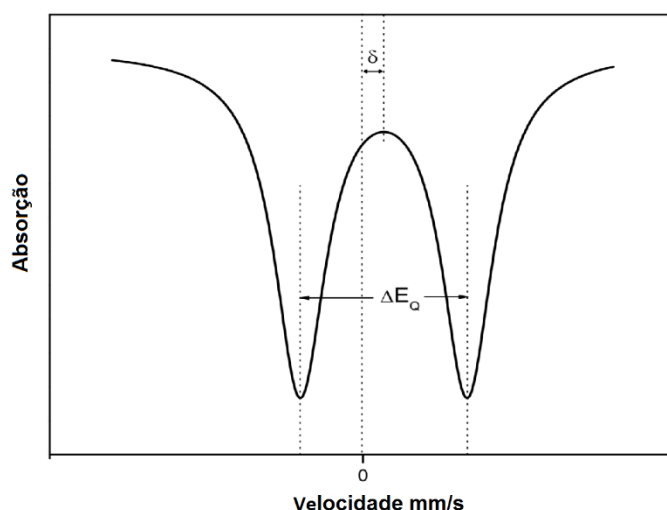


Figura 4.8 Desdobramento de quadrupolo na espectroscopia Mössbauer

#### 4.6.1.3 Separação Magnética Hiperfina

A separação magnética hiperfina é um resultado da interação do núcleo com qualquer campo magnético circundante [97]. É guiada pela regra de seleção de dipolos magnéticos, isto é, as transições entre o estado excitado e o estado fundamental ocorram onde  $m_I$  muda entre 0 ou 1. Isto dá 6 possíveis transições para uma transição de  $3/2$  para  $1/2$ . Logo, na maioria dos casos, apenas 6 picos podem ser monitorados em um espectro produzido por uma divisão hiperfina, e cada uma dessas separações hiperfinas será da ordem de  $10^{-7}$  eV [93].

A extensão da separação dos picos é proporcional a força do campo magnético no núcleo. Portanto, a magnitude relativa do campo magnético pode ser determinada a partir do espaçamento entre os picos externos (Figura 4.9). Em materiais ferromagnéticos, incluindo muitos compostos de ferro, os campos magnéticos naturais são significativamente fortes e seus efeitos tendem a dominar o espectro [93].

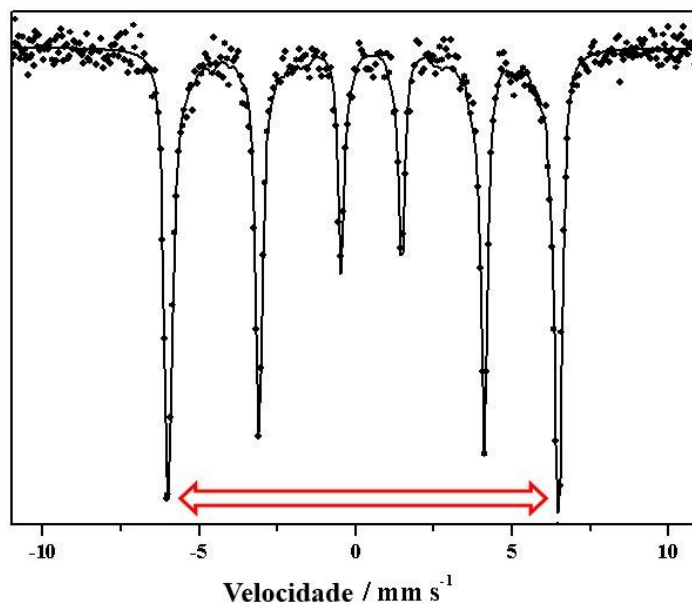


Figura 4.9 Espectro Mössbauer indicando a separação magnética hiperfina. Seta em vermelho indica a separação dos picos mais externos

#### 4.6.2 Identificação da Magnetita em Vitrocerâmica via Mössbauer

A identificação da magnetita em materiais vitrocerâmicos através do espectro Mössbauer, a temperatura ambiente, perpassa pela avaliação de 4 sítios que tradicionalmente se manifestam: dois desses sítios contendo 6 picos, sextetos, referentes à separação magnética hiperfina da magnetita, oriundos do sítio tetraédrico (S1) e octaédrico (S2), e dois outros sítios como dubletos paramagnéticos, D1 e D2, cada um destes manifesta dois picos, que são oriundos respectivamente dos átomos de  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+2}$  pertencentes e coordenados na rede vítrea [98].

Os sítios da magnetita possuem parâmetros característicos que são a principal marca para sua identificação, uma digital deixada através do campo hiperparamagnético ( $B_{hf}$ ) tetraédrico e octaédrico, Os respectivos valores para sua identificação devem ser próximos a 49 T (S1) e 46 T (S2). O sítio tetraédrico também deve ter um deslocamento isomérico próximo a 0,30 mm/s, e no sítio octaédrico próximo a 0,65 mm/s, e a divisão de quadrupolo próxima a zero [8].

#### 4.6.2.1 Identificação dos Dubletos Paramagnéticos

Os dubletos paramagnéticos devem ser identificados através do deslocamento isomérico e da divisão de quadrupolo [98]. A divisão de quadrupolo do  $Fe^{3+}$  costuma ser próxima da metade do  $Fe^{2+}$ . Além disso, pode-se definir suas posições na estrutura vítrea, coordenação, com maior precisão. É comum na literatura caracterizar sua configuração, embora não afetem o comportamento da magnetita.

Geralmente para determinar com maior precisão a coordenação do ferro disperso na rede vítrea como octaédrica ou tetraédrica, toma-se como base a divisão de quadrupolo por sua maior visibilidade [99]. No caso de  $Fe^{+3}$ , a divisão de quadrupolo tem valores próximos a 1,00 mm/s se estiver na posição tetraédrica. No caso de  $Fe^{2+}$ , valores próximos a 1,9 mm/s indicam configuração tetraédrica, acima poderá ser mista, ou, octaédrica [99].

#### 4.6.2.2 Identificação de Superparamagnetismo

Caso haja nano cristais de magnetita <20 nm no material vitrocerâmico, o fenômeno de superparamagnetismo poderá ser observado. Entretanto, pode ser mascarado por fases paramagnéticas na rede vítrea. E temperaturas suficientemente baixas, pode se distinguir com maior precisão as fases paramagnéticas das superparamagnéticas [8].



#### 4.6.2.3 Identificação da Razão de inversão da Magnetita.

A razão de inversão (*Ratio*) da estrutura espinélica na magnetita pode ser identificada através da espectroscopia Mössbauer com o uso do parâmetro (AR), que representa a ocupação dos átomos em um determinado sítio.

A razão ideal é 2, isto é, dois átomos de ferro no sítio octaédrico e um no tetraédrico  $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+})_B\text{O}^{2-}_4$ . Logo, efetuando-se a divisão,  $(\text{AR})_B / (\text{AR})_A$ , temos um número próximo a dois, e assim pode-se inferir relativamente sobre o resultado das suas capacidades magnéticas e estruturais, isto é, revelar se a ausência de átomos nos sítio tetraédrico ou octaédricos da magnetita.

## **5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### **5.1 SELEÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS**

Neste trabalho, vidros de borossilicato foram reaproveitados da vidraria descartada dentro do próprio laboratório, contendo aproximadamente 13% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [100]. O vidro coletado foi primeiramente lavado e seco (100 ± 10 °C/12 h). O vidro seco foi fragmentado de forma grosseira e depois moído a seco em um moinho de bolas (Servitech, CT-12248 / A) a 60 rpm durante 120 min, utilizando um jarro de porcelana contendo esferas de alumina. Posteriormente, para realização de ajuste granulométrico passante em malha 325 mesh, o pó de vidraria foi moído a seco em moinho de bolas planetário (Pulverisette 6) a 350 rpm por 20 min.

A carepa de ferro foi fornecida por uma siderúrgica da região metropolitana de Porto Alegre em forma de pó e cominuída a seco em moinho planetário (Pulverisette 6) em quatro etapas de 20 min em 350 rpm. Em uma etapa posterior, as composições foram elaboradas e homogeneizadas a 350 rpm durante 20 min (Pulverisette 6).

As composições estudadas foram formuladas variando a quantidade de carepa em 20, 30 e 45 % do peso do total da amostra ainda em pó.

### **5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS - PRIMAS**

O vidro borossilicato e carepa foram analisados quanto à sua estrutura para análise das fases presentes. A composição química da carepa foi avaliada visando caracterização qualitativa e quantitativa dos óxidos presentes.

#### **5.2.1 Fluorescência de Raio X (FRX)**

A análise química foi realizada em uma amostra de carepa de ferro em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, Shimadzu XRF-1800, com objetivo de colaborar na caracterização dos elementos presentes.

A Tabela 5.1 mostra o resultado da análise química da carepa utilizada neste trabalho. O ferro é o principal elemento presente, entre outros como alumínio, silício, manganês, estes com concentração maior do que 1 %p. Cromo, cobre e fósforo, também presentes na carepa, podem atuar como agentes nucleantes [74] [101].

Tabela 5.1: Resultado de análise por FRX da carepa.

Composição da carepa (% p)	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>CuO</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
	94,0	2,4	1,4	1,18	0,46	0,26	0,25	0,14

### 5.2.2 Difração de Raio X (DRX)

As investigações das matérias-primas foram realizadas por meio de difração de raios X (DRX) Utilizou-se um difratômetro XRD (Philips, X'Pert) com radiação Cu-K $\alpha$  Ni-filtrada (1,5418 Å) operando a 40 kV e 40 mA, em uma faixa com ângulos entre 5-80° (2 $\theta$ ) (passos de 0,05°, 2 s por passo). As fases cristalinas formadas foram identificadas a partir da sua posição de pico e intensidade relativa, usando dados de referência de cartões da base de dados (ICSD).

## 5.3 OBTENÇÃO DAS VITROCERÂMICAS

As três composições elaboradas, utilizando 20, 30 e 45 % em peso de carepa, foram fundidas em um forno elétrico (Jung, CPM45). Para isso, cada amostra foi colocada num cadinho de alumina (100 mL) e fundida a 1550 °C durante 2 h. O fundido foi vertido em um molde de aço pré-aquecido a 400 °C e lentamente resfriado até a temperatura ambiente, a fim de evitar tensões térmicas. Em seguida, as amostras foram tratadas termicamente a 700 °C por 30 min, e denominadas de acordo com a adição percentual em peso de carepa: 20%-700°C, 30%-700°C e 45%-700°C.

Além disso, a amostra vitrocerâmica com 45 % em peso de carepa foi tratada termicamente a 800 e 900 °C/30 min, gerando duas novas amostras vitrocerâmicas nomeadas: 45%-800°C e 45%-900°C.

O aspecto macroscópico da vitrocerâmica 20%-700°C pode ser observado na Figura 5.1. Considerando que as amostras quando obtidas estavam expostas ao ar, isto é, em atmosfera oxidante, observa-se uma fina camada marrom superficial, provavelmente de hematita, formada durante o resfriamento. No entanto, o outro lado da amostra em contato com a chapa de aço tem um aspecto mais parecido com o de uma obsidiana, devido à menor exposição ao O<sub>2</sub>. A camada oxidada superficial é esperada com esse tipo de produção e a fim de removê-la completamente, executou-se o desbaste da região para todas amostras antes de qualquer análise posterior [48].

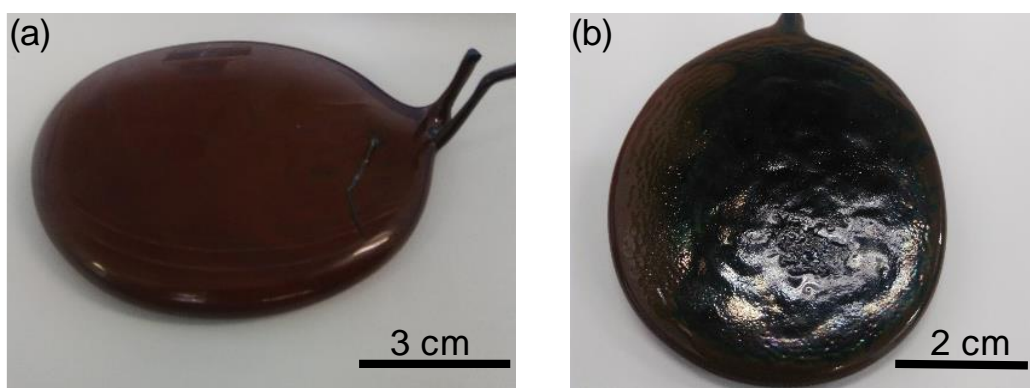


Figura 5.1 Fotografias da vitrocerâmica 20%-700°C: (a) superfície exposta ao ar durante o resfriamento, (b) superfície em contato com a chapa de aço.

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS

As vitrocerâmicas obtidas foram caracterizadas quanto a sua estrutura, propriedades térmicas, microestruturais e magnéticas.

#### 5.4.1 Caracterização Térmica

A caracterização térmica prediz sobre a possibilidade de novos tratamentos térmicos sobre as amostras vitrocerâmicas tratadas termicamente a 700 °C por 30 min, visando o aumento da cristalinidade, além de obter resultados sobre  $T_g$  e  $T_s$ . As análises foram feitas a partir das curvas de expansão térmica produzidas no dilatômetro de contato da DIL 402 C (Netzsch) a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, em atmosfera oxidante (ar). A dilatométrica foi executada no intervalo de temperatura compreendido entre 26 e 900 °C, com os corpos-de-prova respeitando diâmetro e larguras delimitados pelo equipamento,  $\varnothing = 4$  a 10 mm (diâmetro) e  $L = 8$  a 25 mm (comprimento).

#### 5.4.2 Caracterização Estrutural

As caracterizações estruturais DRX e espectroscopia Raman, visam colaborar na identificação das fases cristalinas presentes. O DRX também pode inferir sobre tamanho médio de cristal, cristalinidade, e avaliar o parâmetro de rede permitindo estabelecer considerações sobre a estrutura esperada e obtida.

##### 5.4.2.1 DRX das Vitrocerâmicas

Investigações estruturais das vitrocerâmicas obtidas foram realizadas em um difratômetro Philips, X'Pert com radiação Cu-K $\alpha$  Ni-filtrada (1,5418 Å) operando a 40 kV e 40 mA na faixa do ângulo de 5-80° 2 $\theta$  (passos de 0,05°; 2 s por passo).

As fases cristalinas formadas foram identificadas a partir da sua posição de pico e intensidade relativa, usando dados de referência de cartões da base de dados (ICSD). O tamanho médio de cristalito foi calculado através da Equação de Scherrer [102].

A cristalinidade foi estimada pelo método de comparação de halos amorfos, com o auxílio do *software* X'pert Highscore Plus (Panalytical). Os parâmetros de rede destas fases foram analisados através do método Rietveld

[104][105]. O refinamento dos padrões de raios X também foi realizado com o auxílio deste *software*.

#### 5.4.2.2 Espectroscopia Raman

A técnica de análise Raman foi executada com o espectrômetro Renishaw inVia para tentar identificar as 5 possíveis bandas de fônon características da magnetita:  $A1g$  a  $668\text{ cm}^{-1}$ ,  $T2g$  (2) a  $538\text{ cm}^{-1}$ ,  $Eg$  a  $306\text{ cm}^{-1}$ ,  $T2g$  (1) de translação a  $193\text{ cm}^{-1}$ .

#### 5.4.3 Caracterização Microestrutural

As caracterizações microestruturais foram realizadas com recursos de imagem por MEV (microscopia eletrônica de varredura) e por MET (microscopia eletrônica de transmissão), com imagens internas da matriz vítrea. O MET é recurso de maior precisão na descrição da estrutura cristalina, distribuição dos cristais, tamanho e morfologia.

##### 5.4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura e a morfologia dos cristais das vitrocerâmicas obtidas foram observadas por MEV (EVO MA10, Carl Zeiss). As imagens foram feitas utilizando elétrons secundários (SEI), em uma amostra vitrocerâmica com a superfície polida, metalizada com ouro e depositada sobre porta-amostras de alumínio.

##### 5.4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia dos cristais na matriz vítrea das vitrocerâmicas foi avaliada nas imagens geradas por MET (Jeol JEM 1200ExII e Jeol JEM 2010) com amostras depositadas em *grid* na forma de pó depois de passarem por peneira com abertura de 325 mesh.

#### 5.4.4 Propriedades Magnéticas

A caracterização e avaliação da performance magnética das vitrocerâmicas obtidas seguiu em duas partes: primeiramente identificação com auxílio da técnica Mössbauer; seguida da avaliação das propriedades magnéticas com magnetômetro de amostra vibrante (VSM).

##### 5.4.4.1 Espectroscopia Mössbauer

Os estudos hiperfinos foram realizados no modo de transmissão com uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  a temperatura ambiente e com um ajuste matemático de linha gaussiana discreta aplicada para cada sítio hiperfino. A espectroscopia Mössbauer realiza pequenas alterações nos níveis de energia atômico. Tipicamente, três tipos de interações nucleares podem ser observados: o deslocamento isomérico; divisão de quadrupolo; divisão magnética e hiperfina.

##### 5.4.4.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

Os gráficos de magnetização ( $M$ ) *versus* campo magnético induzido ( $H$ ) foram obtidos em temperatura ambiente usando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM - EZ9, MicroSense), em condições estáticas com um campo aplicado de  $\pm 20$  kOe. Os resultados foram analisados para obter a saturação magnética ( $M_s$ ), remanescente ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ ) das vitrocerâmicas obtidas.

## 6. RESULTADO E DISCUSSÕES

### 6.1 DILATOMETRIA DE CONTATO

A Tabela 6.1 revela o comportamento térmico das vitrocerâmicas com os teores de carepa crescente (20, 30 e 45 % em peso), tratados termicamente a 700 °C por 30 min, obtidos a partir de análises por dilatometria.

Pode-se observar que o ponto de transição vítrea ( $T_g$ ) do vitrocerâmico obtido com 20 e 30 % em peso de ferro é respectivamente de 580 e 600 °C. Não foi possível identificar a  $T_g$  para a amostra contendo 45% em massa de escória através da dilatometria. Os resultados estão de acordo com estudos relatados anteriormente na literatura [9][74] que valeram-se de vidro borossilicato e óxidos de ferro e indicam uma  $T_g$  em faixa de temperatura de 500 a 650 °C.

A temperatura de amolecimento ( $T_s$ ) das cerâmicas de vidro contendo 20, 30 e 45% em peso da escória foi de 775, 795 e 900 °C, respectivamente. O aumento na temperatura de amolecimento pode estar relacionado com as maiores quantidades de magnetita na matriz de vítrea [10].

Tabela 6.1: Resultados da  $T_g$  e  $T_s$  das amostras com a variação na quantidade de carepa de ferro com tratamento térmico a 700 °C por 30min.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>T_s</math> (°C)</b>
<b>20-700°C</b>	580	775
<b>30-700°C</b>	600	795
<b>45-700°C</b>	-	900

A partir dos resultados obtidos, pode-se assumir que tratamentos térmicos em temperaturas de até 800 °C podem ser usados para amostras contendo 20 e 30 % de carepa em peso e, até 900 °C para a amostra contendo 45 % em peso de carepa.



## 6.2 ANÁLISE DOS ESPECTROS DE DRX

Os espectros DRX da carepa, vidro borossilicato e vitrocerâmicos produzidos com adição de carepa de ferro estão apresentados na Figura 6.1. Observa-se que o vidro borossilicato exibe um halo na faixa de 20-30°, evidenciando sua estrutura amorfa. Os principais reflexos no difratograma da carepa estão associados às fases cristalinas da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - ICSD 01-088-0315); wüstita ( $\text{FeO}$  - ICSD 01-084-0306) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - ICSD 01-087-1166).

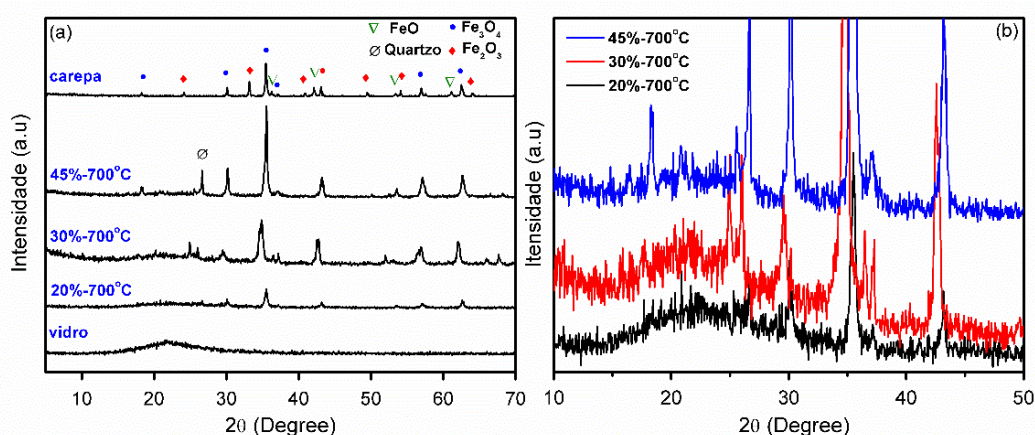


Figura 6.1 Resultado da análise por DRX de amostras (a) vidro borossilicato, carepa e vitrocerâmicas com 20, 30 e 45 % em peso de carepa; (b) análise na região entre 10 e 50° das amostras vitrocerâmicas.

A análise dos espectros de DRX das vitrocerâmicas produzidas com adição de carepa, tratadas termicamente a 700 °C, são apresentadas na Figura 6.1 a e b, onde é possível observar a predominância da fase cristalina da magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Algumas reflexões adicionais também podem ser observadas devido ao  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , assim como a formação de quartzo residual (ICSD 01-086-1560). Além disso, espera-se também uma banda localizada a 20-30°, junto a um ruído genérico em todo o espectro, que podem estar relacionados com a fase amorfa do vidro base. Portanto, comparando essas características entre as amostras, juntamente com a intensidade dos picos, é possível inferir sobre a cristalinidade relativa em cada amostra. Nesse caso a amostra 45%-700°C apresenta o menor halo amorfo com maior intensidade de picos, indicando assim uma possível

maior cristalinidade relativa em relação as demais amostras tratadas termicamente a 700 °C.

A análise por DRX das amostras contendo 45 % em peso de carepa tratadas termicamente a 700, 800 e 900 °C são mostradas na Figura 6.2 a. A Figura 6.2 b evidencia a região entre 5 e 50° para melhor comparação das cristalinidades e alterações no halo amorfo de acordo com a temperatura de tratamento térmico. Observa-se que a magnetita é predominante em todas as amostras, mas especificamente a amostra de 45%-800°C tem a menor quantidade de fase amorfa. Seu halo amorfo mal pode ser observado sem ampliação, estando mais próximo de um espectro cristalino. De outra maneira, o espectro da amostra 45%-900°C revela um aumento no halo amorfo, quando comparado com a amostra 45%-700°C, indicando um possível rearranjo da fase cristalina na matriz amorfa devido à sua proximidade com o ponto de amolecimento [106].

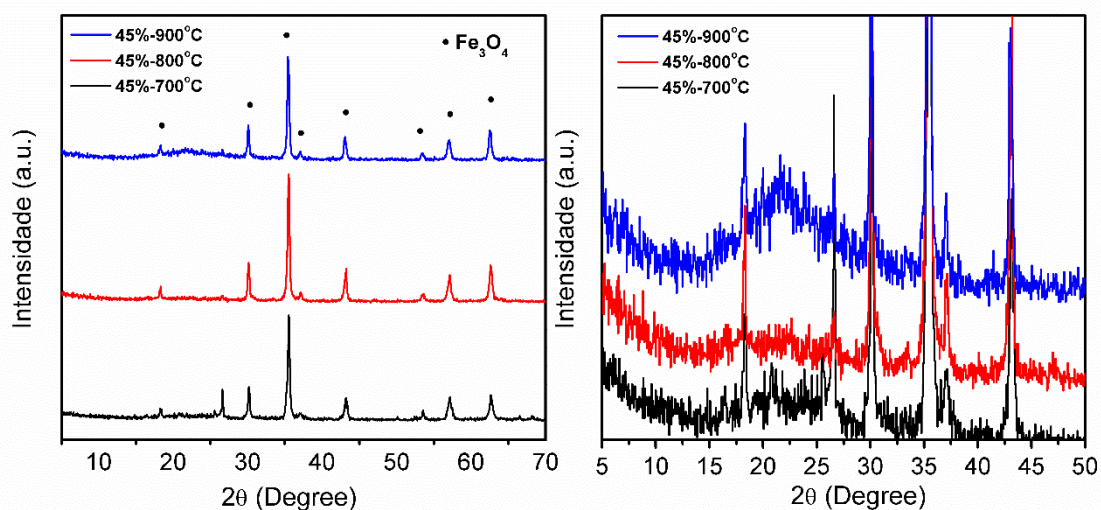


Figura 6.2 Resultado da análise por DRX de amostras contendo 45 % em peso de carepa rica em ferro em diferentes condições de tratamento térmico; (b) análise na região entre 5 e 50° das amostras vitrocerâmicas.

### 6.2.1 Parâmetro de Rede e Cristalinidade

A estrutura cristalina da magnetita segue um padrão de espinélio invertido, e sua célula unitária tem um parâmetro de rede cristalina  $a = 8,396 \text{ \AA}$

[107]. Uma análise detalhada dos dados de difração de raios X com os parâmetros de rede é mostrada na Tabela 6.2.

As vitrocerâmicas contendo 20, 30 e 45 % de carepa têm parâmetros de rede similares: 8,381; 8,382 e 8,383 Å, respectivamente. De outra maneira, com a amostra tratada termicamente a 900 °C, o parâmetro de rede aumentou para 8,394 Å, mas ainda inferior ao parâmetro de rede da magnetita (8,396 Å). Este fenômeno de aumento do parâmetro de rede, pode estar relacionado ao relaxamento da estrutura com o aumento da temperatura, devido ao amolecimento da fase amorfa.

Em geral, trabalhos com vitrocerâmicas à base de magnetita relatam pequenas diferenças nos parâmetros de rede, uma vez que a ocorrência de magnetita sub-estequiométrica ( $Fe_{3-x}O_4$ ) pode ser comum, e conseqüentemente podem apresentar parâmetros de rede ligeiramente modificados [108].

Na tentativa de calcular a cristalinidade buscou-se primeiramente o método Rietveld, porém uma dificuldade básica foi encontrada, uma vez que a vitrocerâmica gera sistemas com diferentes fatores de espalhamento atômico [103]. Especificamente, a fase cristalina (magnetita) contém Fe que possui um maior fator de espalhamento atômico ( $Z = 26$ ) em comparação com os elementos mais comuns na matriz vítrea (B, Si, Na). Por esse motivo, o método Rietveld não foi utilizado. Utilizou-se a técnica que avalia os halos amorfos contidos nos espectros de DRX das amostras para então, determinar uma cristalinidade relativa. Este método produz um valor aproximado, relativo, de cristalinidade que pode ser útil para comparar vitrocerâmicas de composições similares [74].

A amostra 45%-700°C atingiu um grau de cristalinidade de 44 %, como indicado na Tabela 6.2. Ao aumentar a temperatura de tratamento térmico para 800 °C, a cristalinidade relativa atingiu 51 %. No entanto, a cristalização diminuiu para 27 % quando tratada termicamente a 900 °C/30 min. As amostras 20%-700°C e 30%-700°C apresentaram, conforme esperado, os menores valores de cristalinidade, respectivamente, 15 e 18 %.

Além da cristalinidade, foi possível estimar através dos difratogramas DRX com auxílio da equação de Scherrer, o tamanho médio do cristalito de cada amostra, com tamanhos médios variando de 40 a 64 nm (Tabela 6.2).

Tabela 6.2: Cristalinidade relativa, parâmetros de rede da magnetita e tamanho de cristalito das amostras obtidas.

Amostras	Cristalinidade relativa (%)	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho médio dos cristais (nm)
20%-700°C	15	8,381	40
30%-700°C	18	8,382	45
45%-700°C	44	8,383	61
45%-800°C	51	8,383	50
45%-900°C	27	8,394	64

### 6.3 RAMAN

Os espectros Raman de magnetita (Figura 6.3) mostraram quatro das cinco bandas de fônons teoricamente previstas, ou seja, modo  $A1g$  a  $668\text{ cm}^{-1}$ , modo  $T2g$  (2) a  $538\text{ cm}^{-1}$ , modo  $Eg$  a  $306\text{ cm}^{-1}$ , e modo  $T2g$  (1) de translação a  $193\text{ cm}^{-1}$  [109][110]. O modo  $A1g$  é o alongamento simétrico dos átomos de oxigênio em relação aos átomos de ferro presentes no sítio tetraédrico. O modo refere-se a uma flexão simétrica desses átomos de oxigênio. Nos modos  $T2g$  existe:  $T2g$  (1), modo referente à translação dos átomos de oxigênio;  $T2g$  (2), alongamento assimétrico de átomos de oxigênio. Logo, a análise Raman efetuada nas amostras confirma que os cristais formados são compostos de magnetita, e o ruído observado nos espectros deve-se à matriz vítrea.

O sinal mais característico da magnetita é facilmente observado, referente ao modo  $A1g$  a  $668\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros Raman também revelam um aumento na intensidade deste modo vibracional com maiores quantidades de carepa adicionada, evidenciadas na comparação entre as vitrocerâmicas obtidas através do tratamento térmico a  $700\text{ °C}$ . No caso da amostra tratada termicamente a  $800\text{ °C}$ , observa-se um ligeiro aumento do modo  $A1g$ . Por outro lado, uma ligeira diminuição do mesmo modo ocorreu na amostra tratada termicamente a  $900\text{ °C}$  e uma intensidade maior para o modo  $Eg$  e  $T2g$ . Este fato pode estar relacionado com condições não estequiométricas da estrutura cristalina, presença de vacâncias, cátions intersticiais e defeitos em geral [109].

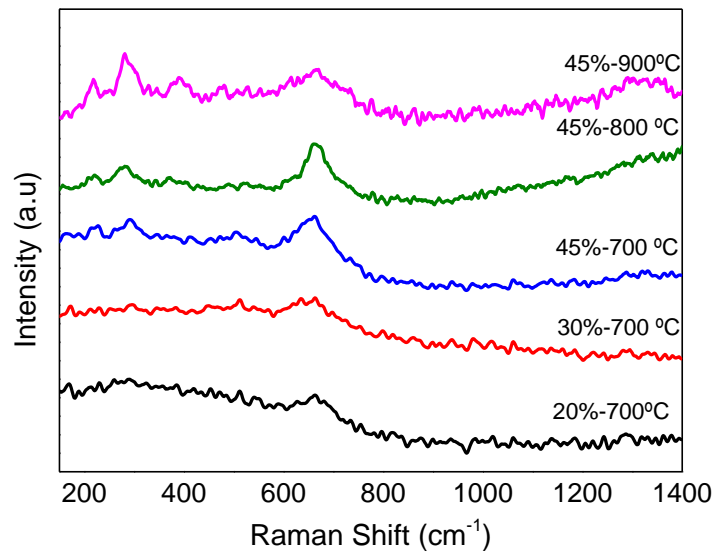


Figura 6.3 Espectro Raman das vitrocerâmicas contendo 20 a 45 % em peso de carepa, tratadas termicamente a 700 800 e 900 °C.

#### 6.4 MEV

Com o intuito de obter uma avaliação inicial da cristalização, foram obtidas imagens topográficas por MEV (Figuras 6.4 e 6.5). As imagens revelam cristais na matriz de vítrea corroborando com os resultados das análises por DRX e Raman, que revelam a magnetita como a fase cristalina predominante no vitrocerâmico.

A amostra contendo 20 % de carepa (Figura 6.4), parece ter pequenos cristais (que podem ser nanocristais) representados pela coloração cinza claro na imagem. No entanto, aumentando o teor de ferro para 45 %, o número de agregados cristalinos também aumenta, criando dendritos que são dispersos homogeneamente na superfície (Figura 6.5), corroborando com o resultado de aumento significativo da cristalinidade da amostra 45%-700°C.

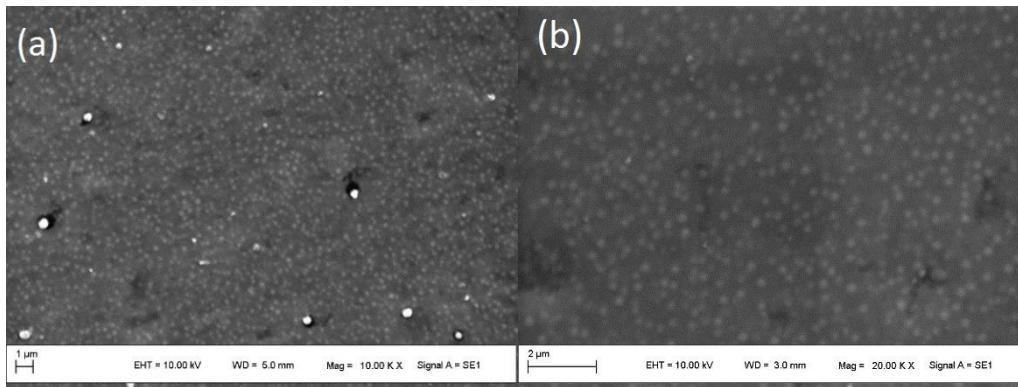


Figura 6.4 Imagens de MEV da amostra 20%-700°C em diferentes ampliações: (a) 10.000X e (b) 20.000X. As imagens mostram pequenos cristais de magnetita (em cinza claro) na matriz de vidro (cinza escuro).

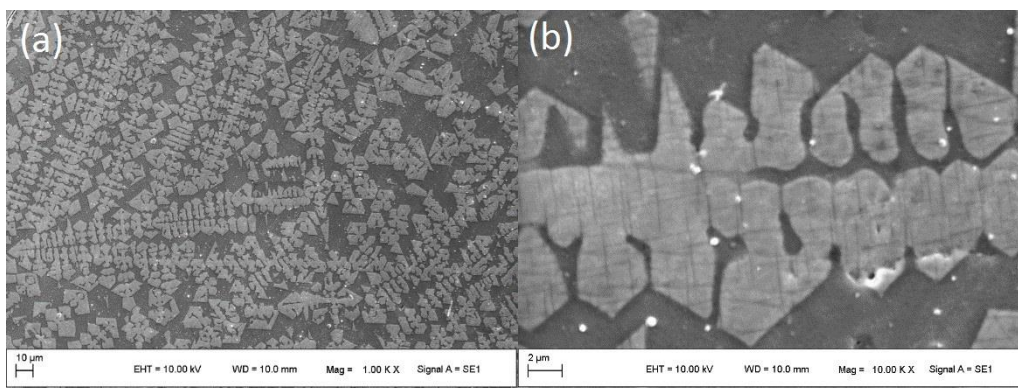


Figura 6.5 Imagens de MEV da amostra 45%-700°C em diferentes ampliações, (a) 1000X e (b) 10.000X. As imagens revelam a formação dendrítica de magnetita (cinza claro) na matriz de vidro (cinza escuro).

## 6.5 MET

As imagens por MET (Figura 6.6) revelam nanopartículas de magnetita incorporadas na matriz vítrea em todas as amostras. A partir das imagens é possível observar os tamanhos e formatos dos cristalitos de magnetita nas amostras tratadas termicamente a 700 °C. Existem aglomerados de nano cristais (<100 nm), provavelmente oriundos do fenômeno de epitaxia (Figura 6.6 a e c) e alguns cristalitos menores bem definidos com 5-20 nm (Figura 6.6 b). Microestruturas semelhantes foram relatadas para outros vitrocerâmicos contendo uma quantidade considerável de ferro [7][8][9][10][15][18][74].

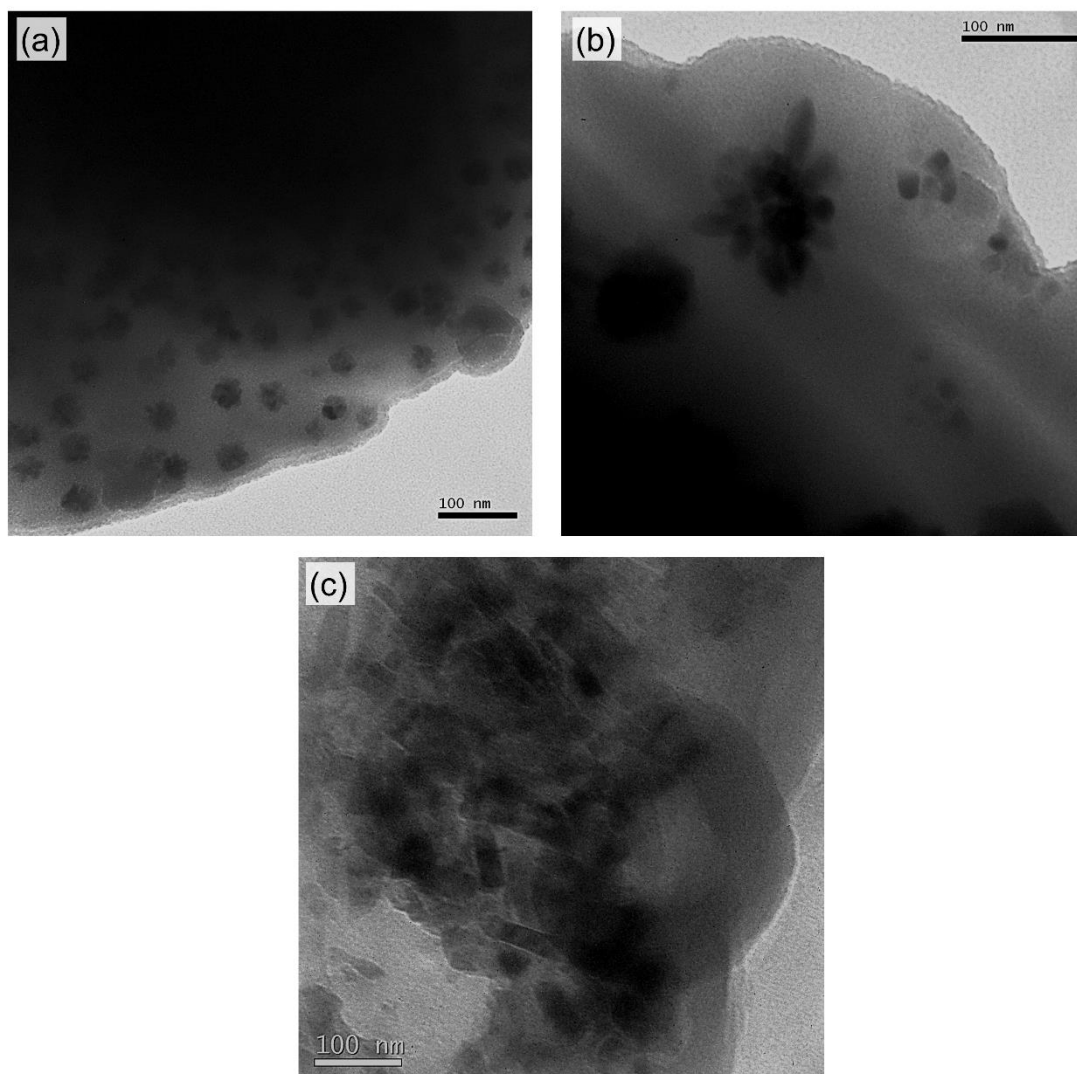


Figura 6.6 Imagens obtidas por MET das vitrocerâmicas com adição de carepa: (a) 20 % em peso, 30 % em peso (b); e (c) 45 % em peso.

## 6.6 MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada para identificar as fases magnéticas e determinar quais os possíveis óxidos que contribuem magneticamente. A técnica confirma a presença de magnetita em todas as amostras e exclui a existência, ou, relevância de outros possíveis óxidos de ferro na matriz vítrea, isto é, exclui-se maghemita e hematita.

As amostras obtidas com adição progressiva de carepa e tratadas termicamente a 700 °C revelam pela análise da Figura 6.7 dois sextetos característicos e dois dubletos paramagnéticos, como o esperado para esse



vitrocerâmico (Figura 6.7). A Tabela 6.3 mostra os parâmetros analisados em detalhes.

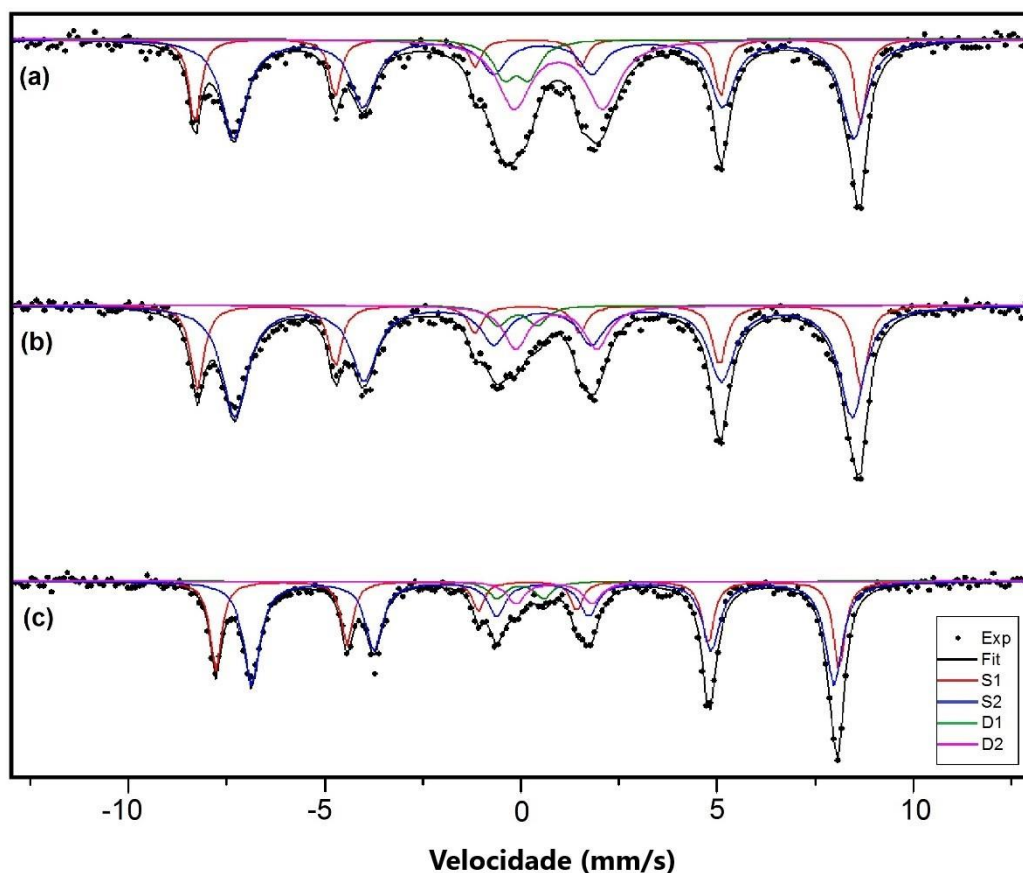


Figura 6.7 Espectros Mössbauer das amostras com (a) 20, (b) 30 e (c) 45 % em peso de carepa tratadas termicamente a 700 °C.

A amostra de 20%-700 °C exibiu valores abaixo do esperado para magnetita em ambos os sextetos, 48,6 T (S1) e 45,3 T (S2), significando que ambas os sítios estão deficientes em  $\text{Fe}^{3+}$ . No entanto, a razão de ocupação relativa dos átomos entre os sítios foi de 2,45, isto é, a insuficiência mais significativa está localizada no sítio tetraédrico.

O duplete de  $\text{D1}_{20\%}$  apresenta uma divisão de quadrupolo diferenciada,  $\Delta_{20\%} = 0,57$ , em comparação com os outras amostras com valores mais próximos de  $\Delta = 1,00$ . Este fato pode indicar  $\text{Fe}^{3+}$  disperso em uma configuração octaédrica menos comum na matriz amorfa vítrea [99]. No entanto, os picos do duplete  $\text{D1}_{20\%}$  estão sobrepondo-se quase que por completo, Figura 5.7 (a), o que poderia indicar cristais superparamagnéticos, ocasionados devido a



pequenos nanocristais isolados, fora dos aglomerados predominantes nas amostras (Figura 6.7 (b)). Logo, essas duas leituras do dubleto D1<sub>20%</sub> podem estar acontecendo ao mesmo tempo, tanto os cristais superparamagnéticas e Fe<sup>3+</sup> dispersos na matriz vítrea em uma configuração octaédrica.

Tabela 6.3: Os parâmetros hiperfinos da vitrocerâmica obtida são os sítios representados por sextetos, S1 (tetraédrico) e S2 (octaédrico) e dupletos paramagnéticos D1 e D2.

Amostra	Sítio	B <sub>hf</sub> (T)	Δ	δ	R <sub>A</sub>	Razão
20%-700°C	S1	48,6	0,00	0,28	0,20	2,45
	S2	45,3	0,02	0,64	0,49	
	D1	0	0,57	0,01	0,08	
	D2	0	2,08	1,00	0,23	
30%-700°C	S1	48,5	0,04	0,29	0,25	2,40
	S2	45,1	0,02	0,64	0,60	
	D1	0	0,92	0,04	0,04	
	D2	0	1,90	0,95	0,11	
45%-700°C	S1	49,3	0,00	0,28	0,33	1,70
	S2	46,1	0,01	0,67	0,56	
	D1	0	1,19	0,10	0,04	
	D2	0	1,94	0,96	0,07	

B<sub>hf</sub> = campo magnético hiperfino; δ = Deslocamento Isomérico e Δ = Desdobramento Quadrupolar; Área relativa (AR) dos átomos ocupados no sítio; Razão = razão do espinélio invertido.

No caso dos dupletos D2, todas as amostras apresentaram resultados mais próximos para a divisão de quadrupolo e deslocamento isométrico (Δ = 2; δ = 1), sugerindo Fe<sup>2+</sup> disperso com coordenação tetraédrica e octaédrica na matriz vítrea.

A amostra de 30%-700 °C revelou resultados semelhantes ao anterior em seu sexteto, 48,5 T (S1) e 45,1 T (S2), com uma razão de 2,40, resultando em insuficiência de Fe<sup>3+</sup> no sítio tetraédrico. Diferentemente, o seu dubleto D1<sub>30%</sub>, não apresenta uma sobreposição significativa de picos (Figura 6.7 (b)) e os parâmetros analisados (Δ<sub>30%</sub> = 0,92; δ<sub>30%</sub> = 0,04) representam Fe<sup>3+</sup> disperso na matriz vítrea em uma configuração tetraédrica.

Na amostra 45%-700 °C, o dubleto D1<sub>45%</sub> também indica Fe<sup>3+</sup> em uma configuração tetraédrica ( $\Delta_{45\%} = 1,19$ ;  $\delta_{45\%} = 0,10$ ). Estas amostras têm um campo magnético hiperfino com valores ligeiramente acima do valor padrão para magnetita em ambos os sextetos (S1<sub>45%</sub> = 49,3 T; S2<sub>45%</sub> = 46,1 T) e com uma razão de 1,7. Conseqüentemente, com uma razão abaixo de dois (condição ideal), e o S2<sub>45%</sub> com um valor octaédrico ligeiramente acima do esperado (Bhf = 46 T), há indícios de uma ausência de Fe<sup>2+</sup> na subestrutura octaédrica.

Duas outras características foram detectadas nos dados fornecidos pela espectroscopia Mössbauer aumentando a carepa de ferro nas amostras: a diminuição na área relativa (AR) dos dubletos e a melhor definição de D1. Esses fatos corroboram com a tendência esperada do aumento da cristalinidade e dos aglomerados de cristais com a adição da carepa (Tabela 6.2), devido a uma maior chance de os átomos de ferro encontrarem-se e formarem magnetita. Além disso, com menos nanocristais isolados, melhor é a definição dos dubletos (Figura 6.8).

As amostras contendo 45 % em peso de carepa e com diferentes tratamentos térmicos foram comparadas como mostrado na Figura 6.8 e Tabela 6.4. Nenhuma mudança global significativa nas áreas relativas dos dubletos foram encontradas para as amostras tratadas a 800 e 900 °C, em comparação com a amostra tratada termicamente a 700 °C. Aparentemente, os dubletos não refletem a mudança na cristalinidade indicada pela cristalinidade relativa (Tabela 6.2), provavelmente, devido a um ajuste superestimado após atingir 45 % em peso de carepa com níveis mais elevados de cristalinidade. Os sextetos também não se alteraram significativamente. Os dados em geral permaneceram muito próximos, mas as amostras tratadas a 800 e 900 °C tiveram um ligeiro aumento no grau de inversão da estrutura do espinélio, a razão aumentou para 1,81.

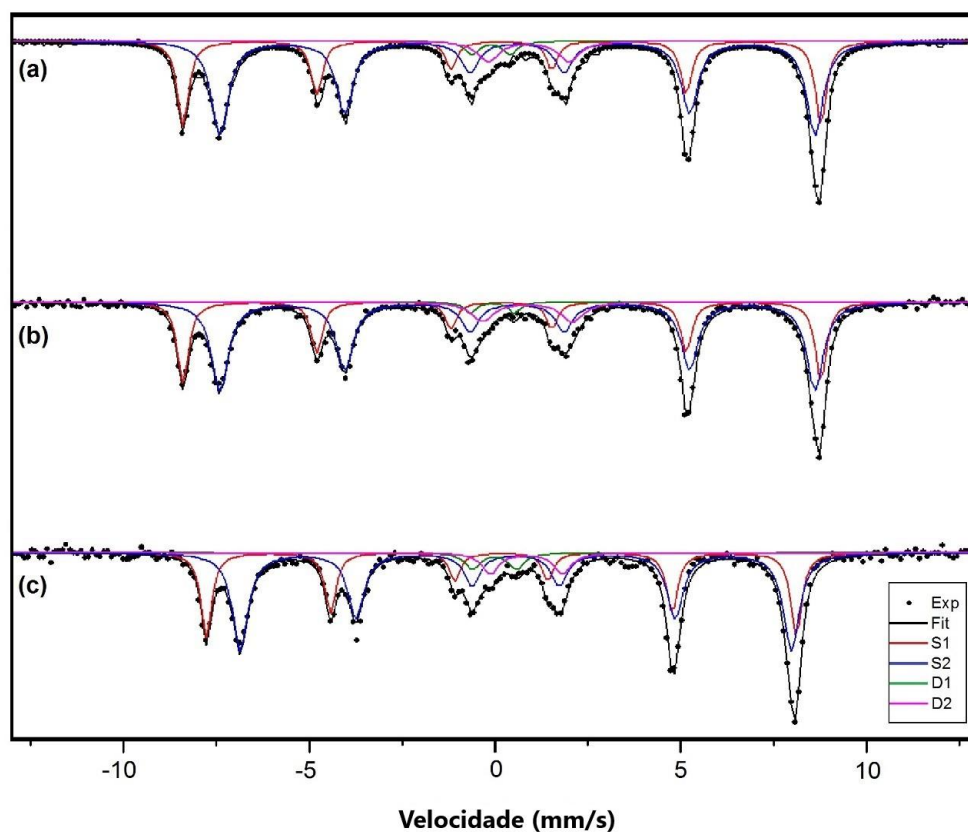


Figura 6.8 Espectro Mössbauer das amostras com 45 % em peso de carepa, tratadas termicamente a 700 °C (a); 800 °C (b) e 900 °C (c).

Tabela 6.4: Os parâmetros hiperfinos da vitrocerâmica obtida são os sítios representados por sextetos, S1 (tetraédrico) e S2 (octaédrico) e dubletos paramagnéticos D1 e D2.

Amostra	Sítio	$B_{hf}$ (T)	$\Delta$	$\delta$	$R_A$	Razão
45%-700°C	S1	49.3	0.00	0.28	0.33	1.70
	S2	46.1	0.01	0.67	0.56	
	D1	0.00	1.19	0.10	0.04	
	D2	0.00	1.94	0.96	0.07	
45%-800°C	A	49.2	0.02	0.28	0.32	1.81
	B	45.9	0.01	0.67	0.58	
	D1	0.00	1.10	0.04	0.02	
	D2	0.00	2.23	0.91	0.08	
45%-900°C	S1	49.2	0.02	0.28	0.32	1.81
	S2	45.9	0.01	0.67	0.58	
	D1	0.00	0.95	0.01	0.03	
	D2	0.00	2.00	0.94	0.07	

$B_{hf}$  = campo magnético hiperfino;  $\delta$  = Deslocamento Isomérico e  $\Delta$  = Desdobramento Quadrupolar; Área relativa (AR) dos átomos ocupados no sítio; Razão = razão do espínio invertido.

## 6.7 VSM

Para avaliar possíveis aplicações no campo tecnológico, todas as amostras foram investigadas quanto às propriedades magnéticas. A magnetita tem um comportamento ferrimagnético, isto é, induzindo um campo magnético externo o material responderá alterando seu momento magnético nos domínios do cristal, gerando uma resposta magnética [111]. A Figura 6.9 demonstra os resultados obtidos através do magnetômetro de amostra vibrante (VSM). As capacidades magnéticas de todas as amostras foram analisadas de acordo com o aumento do teor de carepa de ferro nas composições, registrando os efeitos na magnetização específica ( $M_s$ ), remanência ( $M_r$ ) e coercividade ( $H_c$ ) Tabela 6.5.

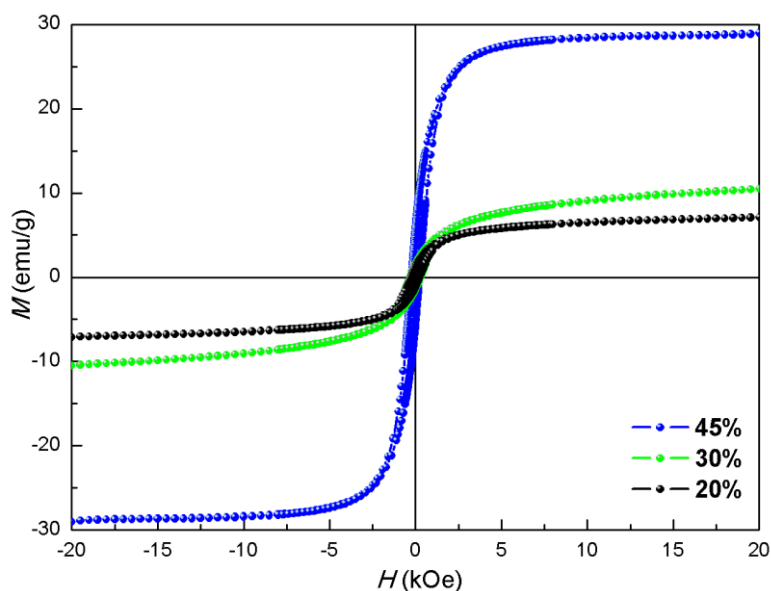


Figura 6.9 Resultados de VSM para as amostras tratadas termicamente a 700 °C contendo 20, 30 e 45 % em peso de carepa.

Tabela 6.5: Parâmetros de propriedades obtidas com VSM para as diferentes composições vitrocerâmicas.

Amostras	$M_s$ (emu/g)	$M_R$ (emu/g)	$M_R/M_s$	$H_c$ (Oe)
<b>20%-700°C</b>	7.5	1.2	0.16	227
<b>30%-700°C</b>	10.0	1.4	0.14	292
<b>45%-700°C</b>	28.5	5.5	0.19	217
<b>45%-800°C</b>	42.2	6.0	0.14	177
<b>45%-900°C</b>	25.0	4.0	0.16	199

É possível notar que todas as amostras exibem um comportamento magnético similar, característico de materiais magnéticos moles (Tabela 6.5) com pequeno campo coercitivo. Comparando as três amostras tratadas termicamente a 700 °C, a composição com 45 % em peso de carepa apresenta a maior saturação magnética 28,5 emu/g e a menor força coercitiva 217 Oe. Como esperado, as vitrocerâmicas contendo maiores quantidades de magnetita revelaram uma maior saturação magnética. Assim,  $M_s$  e  $M_R$  aumentam com a cristalinidade, mas a coercitividade se alterna pois é mais sensível a outros fatores combinados: como a distribuição atômica nas sub estruturas octaédricas e tetraédricas, tamanho dos cristais e morfologia (*clusters*), distribuição na matriz vítrea [112].

No caso de amostras contendo 45 % em peso de carepa com diferentes tratamentos térmicos a 700, 800 e 900 °C, é possível descrever um melhor paralelo para entender o efeito dessas temperaturas sobre a cristalização e as propriedades magnéticas (Tabela 6.2 e as curvas de histerese visualizadas na Figura 6.10).

A amostra de 45%-800°C alcançou a maior cristalinidade considerando todas as amostras, uma boa razão estrutural (1,81) e, como esperado, os valores mais altos de  $M_s$  e  $M_R$ , respectivamente, 42,2 emu/g e 6,0 emu/g, e também a menor  $H_c$  de 177 Oe. A resposta desta coercitividade de 177 Oe é provavelmente explicada considerando o crescimento de novos nanocristais, que contribuem para a redução do tamanho médio dos cristais (Tabela 6.2). Por outro lado, os 45%-900°C tiveram os valores mais baixos para  $M_s$  e  $M_R$ , respectivamente, 25 emu/g e 4,0 emu/g, devido a uma diminuição da cristalinidade (Tabela 6.2). Além disso, seu valor de  $H_c$  de 199 Oe é menor do que a amostra de 45%-700°C, provavelmente devido à diminuição do número de clusters de nanocristais e a maior razão de inversão do espinélio (1,81) que está mais próxima do ideal de 2,0.

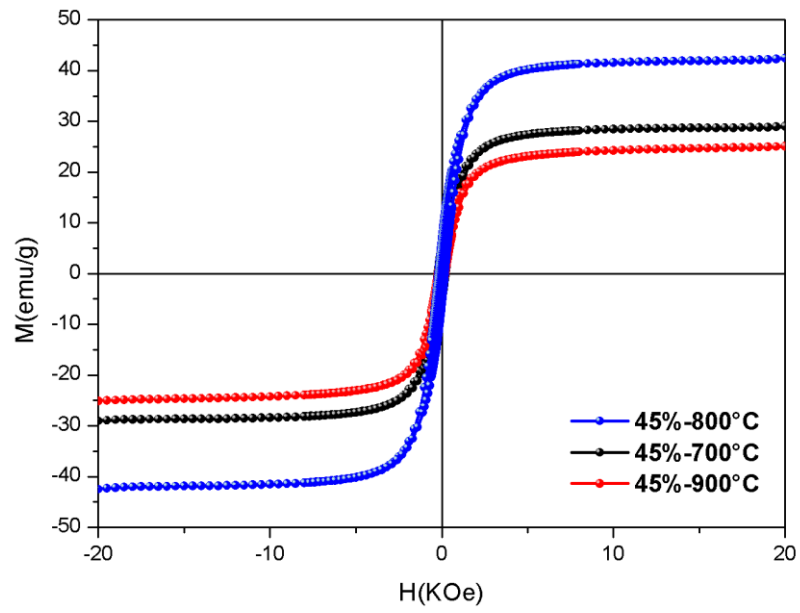


Figura 6.10 Resultados de VSM para as amostras contendo 45 % em peso de carepa tratadas em diferentes temperaturas.

## 7. CONCLUSÃO

Utilizando-se de resíduos, carepas de ferro e vidraria de borossilicato, produziu-se com sucesso vitrocerâmicas contendo nano cristais de magnetita e com excelente desempenho de suas propriedades magnéticas.

As análises DRX, Mössbauer, Raman e imagens de MET indicaram que a fase predominante nos vitrocerâmicos obtidos é a magnetita. Observou-se que o aumento da cristalinidade está correlacionado com a adição de carepa de ferro. Mais do que isso, as amostras com 45 % em peso revelam uma tendência em relação à quantidade de carepa (óxido de ferro) necessária para promover o crescimento de cristais suficientes para gerar um comportamento magnético significativo.

A influência dos diferentes tratamentos térmicos nas amostras contendo 45 % em peso de carepa foi verificada. Com tratamento a 900 °C, houve a diminuição da cristalinidade relativa com a proximidade do ponto de amolecimento, prejudicando assim o desempenho das propriedades magnéticas. Uma maior cristalinidade foi observada com tratamento térmico a 700 °C. No entanto, acima das expectativas, o tratamento térmico a 800 °C por 30 minutos possibilitou o crescimento de maior quantidade de nanocristais, sendo capaz até de reduzir o tamanho médio dos cristais para 50 nm.

A amostra 45%-800°C, foi capaz de atingir um maior grau de inversão na estrutura do espinélio, com uma razão de 1,81. Fato este que colaborou com a melhora na eficiência de suas propriedades magnéticas. Os parâmetros que podem ser elencados com destaque da amostra 45%-800°C são: a maior cristalinidade relativa (51%), saturação magnética de 42 emu/g e menor força coercitiva (177 Oe). Constatou-se que sua força coercitiva permanece próxima dos valores característicos esperados para nanocristais de magnetita. A  $M_s$  obtida corresponde a um resultado de altíssimo valor, com mais da metade do esperado para uma magnetita pura nanométrica e, acima da faixa esperada (25 a 35 emu/g) em comparação a resultados da literatura para esse sistema vitrocerâmico.

De maneira geral, os resultados obtidos alavancam possibilidades de aplicação da nanovidrocerâmica magnética obtida com sistema Si-Fe-B. Abre-se

assim caminho para o estudo de novas opções de materiais magnéticos, em substituição à magnetita pura em algumas aplicações como hipertermia, absorção de micro-ondas ou dispositivos absorventes de radiação.



## **8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho, pode-se sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Confirmar a inertização do Fe na matriz vítrea por meio de ensaios de lixiviação e solubilização.
- Verificar a biocompatibilidade da vitrocerâmica produzida para tratamentos de hipertermia, ou, em conjunto a outros sistemas biocompatíveis como a hidroxiapatita.
- Produção e caracterização de fibras, espumas, fritas e esmaltes.
- Estudos sobre a capacidade de absorção de ondas eletromagnéticas.
- Obtenção de espumas para adsorção de compostos fenólicos na água.
- Caracterização da perda de energia na histerese e análise do desempenho energético do ciclo.

## 9. BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Hirohata *et al.*, "Roadmap for Emerging Materials for Spintronic Device Applications," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 51, no. 10, pp. 1–11, Oct. 2015.
- [2] R. K. Kotnala and J. Shah, "Ferrite Materials: Nano to Spintronics Regime," *Handb. Magn. Mater.*, vol. 23, pp. 291–379, Jan. 2015.
- [3] R. Hao, R. Xing, Z. Xu, Y. Hou, S. Gao, and S. Sun, "Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 25, pp. 2729–2742, Jul. 2010.
- [4] J. Venturini, R. Y. S. Zampiva, D. H. Piva, R. H. Piva, J. B. M. da Cunha, and C. P. Bergmann, "Conductivity dynamics of metallic-to-insulator transition near room temperature in normal spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles," *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 17, pp. 4720–4726, May 2018.
- [5] J. Venturini, R. Y. S. Zampiva, S. Arcaro, and C. P. Bergmann, "Sol-gel synthesis of substoichiometric cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_{2-x}\text{O}_4$ ) spinels: Influence of additives on their stoichiometry and magnetic properties," *Ceram. Int.*, 2018.
- [6] E. Verné *et al.*, "Composite bone cements loaded with a bioactive and ferrimagnetic glass-ceramic: Leaching, bioactivity and cytocompatibility," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 53, pp. 95–103, Aug. 2015.
- [7] T. Kokubo, "Bioactive glass ceramics: properties and applications," *Biomaterials*, vol. 12, no. 2, pp. 155–163, Mar. 1991.
- [8] V. Sandu, E. Cimpoiasu, S. Greculeasa, A. Kuncser, M. S. Nicolescu, and V. Kuncser, "Magnetite-based glass-ceramics prepared by controlled crystallization of borosilicate glasses: Effect of nucleating agents on magnetic properties and relaxation," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 3, pp. 3405–3413, Feb. 2017.
- [9] J. Liu, C. Zhu, M. Zhang, Y. Zhang, and X. Yang, "Ferromagnetic glass ceramics and glass fibers based on the composition of  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  glass system," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 426, pp. 375–

379, Mar. 2017.

- [10] J. Liu, C. Zhu, M. Zhang, Y. Zhang, S. Liu, and X. Yang, "Preparation and properties of ferromagnetic glass ceramics and glass fibers based on the composition of  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 15, pp. 4707–4714, Dec. 2017.
- [11] M. Bruno *et al.*, "Composite bone cements loaded with a bioactive and ferrimagnetic glass-ceramic. Part I: Morphological, mechanical and calorimetric characterization," *J. Biomater. Appl.*, vol. 29, no. 2, pp. 254–267, Aug. 2014.
- [12] O. Bretcanu *et al.*, "In vitro biocompatibility of a ferrimagnetic glass-ceramic for hyperthermia application," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 73, pp. 778–787, Apr. 2017.
- [13] Y. Y. Wang, B. Li, Y. L. Yu, and P. S. Tang, "Evaluating the Effects of Chemical Composition on Induction Heating Ability of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  Glass Ceramics," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2016, pp. 1–7, Apr. 2016.
- [14] E. Z.-A. C. S. Bulletin and undefined 2010, "Bright future for glass-ceramics," *researchgate.net*.
- [15] V. Sandu, M. S. Nicolescu, V. Kuncser, R. Damian, and E. Sandu, "Magnetic glass-ceramics," *J. Adv. Ceram.*, vol. 1, no. 2, pp. 138–143, Jun. 2012.
- [16] P. McMillan, "Glass-ceramics," 1979.
- [17] W. Holand, V. Rheinberger, and M. Schweiger, "Control of nucleation in glass ceramics," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 361, no. 1804, pp. 575–589, Mar. 2003.
- [18] V. Sandu, M. Nicolescu, ... V. K.-... of nanoscience and, and undefined 2012, "Structure and magnetic properties of nanosized magnetite obtained by glass recrystallization," *ingentaconnect.com*.
- [19] Y. Ebisawa, F. Miyaji, T. Kokubo, K. Ohura, and T. Nakamura, "Bioactivity of ferrimagnetic glass-ceramics in the system  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ ," *Biomaterials*, vol. 18, no. 19, pp. 1277–1284, Jan. 1997.

- [20] F. M. Pereira, J. C. K. de Verney, and D. M. Lenz, "Avaliação do emprego de carepa de aço como agregado miúdo em concreto," *Rem Rev. Esc. Minas*, vol. 64, no. 4, pp. 463–469, Dec. 2011.
- [21] A. Gillespie, "Waste Policy: International Regulation, Comparative and Contextual Perspectives," 2015.
- [22] W. Höland, G. H. Beall, American Ceramic Society., and Wiley InterScience (Online service), *Glass-ceramic technology*. Wiley, 2012.
- [23] J. Estelrich, M. J. Sánchez-Martín, and M. A. Busquets, "Nanoparticles in magnetic resonance imaging: from simple to dual contrast agents.," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 10, pp. 1727–41, 2015.
- [24] A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, and T. Kobayashi, "Medical application of functionalized magnetic nanoparticles," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 100, no. 1, pp. 1–11, Jul. 2005.
- [25] N. Shankhwar and A. Srinivasan, "Evaluation of sol–gel based magnetic 45S5 bioglass and bioglass–ceramics containing iron oxide," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 62, pp. 190–196, May 2016.
- [26] Y.-Z. Liu, Y. Li, X.-B. Yu, L.-N. Liu, Z.-A. Zhu, and Y.-P. Guo, "Drug delivery property, bactericidal property and cytocompatibility of magnetic mesoporous bioactive glass," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 41, pp. 196–205, Aug. 2014.
- [27] X. Zhao, Y. Shi, T. Wang, Y. Cai, and G. Jiang, "Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples," *J. Chromatogr. A*, vol. 1188, no. 2, pp. 140–147, Apr. 2008.
- [28] M. Pardavi-Horvath, "Microwave applications of soft ferrites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 215–216, pp. 171–183, Jun. 2000.
- [29] S. M. Salman, S. N. Salama, and H. A. Abo-Mosallam, "Contribution of some divalent oxides replacing Li<sub>2</sub>O to crystallization characteristics and properties of magnetic glass–ceramics based on Li<sub>2</sub>O–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 7, pp. 8650–8656, May 2016.

- [30] S. Buchner, "Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de lítio," 2011.
- [31] M. D. Glascock, G. E. Braswell, and R. H. Cobean, "A Systematic Approach to Obsidian Source Characterization," in *Archaeological Obsidian Studies*, Boston, MA: Springer US, 1998, pp. 15–65.
- [32] D. Whitehouse, "Glass: a short history," 2012.
- [33] E. Zanotto, J. M.-J. of N.-C. Solids, and undefined 2017, "The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate," *Elsevier*.
- [34] J. D. Weeks and G. H. Gilmer, "Dynamics of Crystal Growth," Wiley-Blackwell, 2007, pp. 157–228.
- [35] W. Callister and D. Rethwisch, "Materials science and engineering," 2011.
- [36] C. A. [UNESP] Escanhoela Júnior, "Condutividade elétrica e polarização térmica de vidros soda-cal-sílica contendo diferentes cátions tetravalentes," *Aleph*, p. 92 f. : il., , Feb. 2011.
- [37] D. R. Uhlmann and R. R. Shaw, "The thermal expansion of alkali borate glasses and the boric oxide anomaly," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 1, no. 5, pp. 347–359, Aug. 1969.
- [38] J. M. Fernández Navarro, *El vidrio*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- [39] T. ABE, "Borosilicate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 11, pp. 284–299, Nov. 1952.
- [40] W. B. Jensen, "The Origin of Pyrex," *J. Chem. Educ.*, vol. 83, no. 5, p. 692, May 2006.
- [41] W. L.-U. F. de M. Gerais and undefined 2008, "Dissolução de óxidos formados a altas temperaturas nos aços elétricos variando-se a temperatura e concentração da solução ácida na decapagem. 2008. 60 f," *ppgem.eng.ufmg.br*.
- [42] O. R. K. Montedo, I. T. Alves, C. A. Faller, F. M. Bertan, D. H. Piva, and R. H. Piva, "Evaluation of electrical properties of glass-ceramics obtained

- from mill scale,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 72, pp. 90–97, Dec. 2015.
- [43] S. D. Stookey, “History of the Development of Pyroceram,” *Res. Manage.*, vol. 1, no. 3, pp. 155–163, Sep. 1958.
- [44] Z. Strnad, *Glass-ceramic materials : liquid phase separation, nucleation, and crystallization in glasses*. Elsevier, 1986.
- [45] “Updated definition of glass-ceramics,” *Elsevier*.
- [46] S. Arcaro, “Síntese e caracterização de compósitos de vitrocerâmica do sistema LZS/A12O3-a para aplicações na tecnologia LTCC,” 2013.
- [47] W. Holand and G. Beall, “Glass ceramic technology,” 2012.
- [48] V. Marghussian, *Nano-Glass Ceramics : Processing, Properties and Applications*. .
- [49] J. Liu, M. Zhang, C. Zhu, S. Liu, and Y. Zhang, “Preparation and properties of ferromagnetic glass-ceramics and glass fibers in alkali-free and high-iron glass system,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 5, pp. 4295–4301, Apr. 2017.
- [50] J. Liu, C. Zhu, M. Zhang, Y. Zhang, S. Liu, and X. Yang, “Preparation and properties of ferromagnetic glass ceramics and glass fibers based on the composition of SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 15, pp. 4707–4714, Dec. 2017.
- [51] J. William, R. M.-T. of the M. S. of AIME, and undefined 1939, “Reaction kinetics in processes of nucleation and growth,” *aimhq.org*.
- [52] W. Höland and G. H. Beall, *Glass-ceramic technology*. Wiley, 2012.
- [53] G. H. Beall and L. R. Pinckney, “Nanophase Glass-Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 1, pp. 5–16, Dec. 2004.
- [54] F. F. Abraham, *Homogeneous nucleation theory the pretransition theory of vapor condensation*. Academic Press, 1974.
- [55] M. H. Lewis, *Glasses and Glass-Ceramics*. Springer Netherlands, 1989.
- [56] M. Rezvani, B. Eftekhari-Yekta, M. Solati-Hashjin, and V. K. Marghussian,

- “Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> nucleants on the crystallization behaviour of SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–MgO(R<sub>2</sub>O) glass-ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 31, no. 1, pp. 75–80, Jan. 2005.
- [57] E. R.-J. of M. Science and undefined 1985, “Preparation of glass by sintering,” *Springer*.
- [58] L. Giassi, O. Montedo, D. Hotza, ... M. F.-G., and undefined 2005, “Injection moulding of LiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LZSA) glass ceramics,” *ingentaconnect.com*.
- [59] G. Reitz, O. Montedo, ... E. C.-C., and undefined 2008, “Revestimentos obtidos por laminação de pós de precursor vitrocerâmico do sistema LZSA,” *researchgate.net*.
- [60] F. Bertan, O. Montedo, C. Rambo, ... D. H. of materials, and undefined 2009, “Extruded ZrSiO<sub>4</sub> particulate-reinforced LZSA glass–ceramics matrix composite,” *Elsevier*.
- [61] O. Montedo, A. O.-C. Industrial, and undefined 2007, “Relação entre desgaste abrasivo superficial e brilho em porcelanato esmaltado,” *academia.edu*.
- [62] F. Cesconeto, “Efeito da adição de TiO<sub>2</sub> em matriz vitrocerâmica do sistema LZSA para tecnologia de LTCC,” 2013.
- [63] C. Gomes, “Obtenção e caracterização de laminados vitrocerâmicos do sistema Li<sub>2</sub>O–ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LZSA) por manufatura de objetos laminados (LOM),” 2008.
- [64] L. Arnault, M. Gerland, A. R.-J. of materials science, and undefined 2000, “Microstructural study of two LAS-type glass-ceramics and their parent glass,” *Springer*.
- [65] T. Benitez, S. Gómez, A. de Oliveira, ... N. T.-C., and undefined 2017, “Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications,” *Elsevier*.
- [66] T. Suzuki, K. Horibuchi, Y. O.-J. of non-crystalline solids, and undefined 2005, “Structural and optical properties of ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system

- glass–ceramics containing Ni<sup>2+</sup>-doped nanocrystals,” *Elsevier*.
- [67] A. Mabrouk *et al.*, “Mechanical properties, structure, bioactivity and cytotoxicity of bioactive Na-Ca-Si-P-O-(N) glasses,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 86, pp. 284–293, Oct. 2018.
- [68] K. Ohura *et al.*, “A heat-generating bioactive glass-ceramic for hyperthermia,” *J. Appl. Biomater.*, vol. 2, no. 3, pp. 153–159, 1991.
- [69] E. Zanotto, J. Cronin, B. D.-C. superconductors II, and undefined 1988, “Melt processing of Bi-Ca-Sr-Cu-O superconductors,” *inis.iaea.org*.
- [70] B. T. SHIRK and W. R. BUESSEM, “Magnetic Properties of Barium Ferrite Formed by Crystallization of a Glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 53, no. 4, pp. 192–196, Apr. 1970.
- [71] K. Oda, T. Yoshio, F. K.-J. of materials science letters, and undefined 1985, “Morphology and magnetic properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> particles prepared by the glass-ceramic method,” *Springer*.
- [72] P. Tartaj, M. a del P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonz lez-Carre o, and C. J. Serna, “The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 13, pp. R182–R197, Jul. 2003.
- [73] S. A. M. Abdel-Hameed and F. H. Margha, “Preparation, crystallization behavior and magnetic properties of nanoparticles magnetic glass–ceramics in the systems Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CoO MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NiO MoO<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CoO V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 4, pp. 832–838, Feb. 2012.
- [74] V. Sandu, E. Cimpoiasu, A. Kuncser, and M. S. Nicolescu, “Magnetic properties of glass-ceramics obtained by crystallization of iron-rich borosilicate glasses,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 6, no. 3, pp. 251–261, Sep. 2017.
- [75] O. Bretcanu, S. Spriano, E. Verné, M. Cöisson, P. Tiberto, and P. Allia, “The influence of crystallised Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on the magnetic properties of coprecipitation-derived ferrimagnetic glass–ceramics,” *Acta Biomater.*,



- vol. 1, no. 4, pp. 421–429, Jul. 2005.
- [76] B. J. Evans and S. S. Hafner, “ $^{57}\text{Fe}$  Hyperfine Fields in Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),” *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 3, pp. 1411–1413, Mar. 1969.
- [77] J. M. Zuo, J. C. H. Spence, and W. Petuskey, “Charge ordering in magnetite at low temperatures,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 13, pp. 8451–8464, Nov. 1990.
- [78] I. Dézsi, C. Fetzter, Á. Gombkötő, I. Szűcs, J. Gubicza, and T. Ungár, “Phase transition in nanomagnetite,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 10, p. 104312, May 2008.
- [79] L. Blaney, “Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): Properties, synthesis, and applications,” 2007.
- [80] D. Thapa, V. . Palkar, M. . Kurup, and S. . Malik, “Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route,” *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 21, pp. 2692–2694, Aug. 2004.
- [81] V. Kolesnichenko, G. Goloverda, P. Kucheryavy, and L. Spinu, “Iron oxide nanoparticles with a variable size and an iron oxidation state for imaging applications,” *Nanotechnol. Med. From Mol. to Humans*, Jul. 2016.
- [82] R. Hergt, S. Dutz, R. Müller, and M. Zeisberger, “Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 38, pp. S2919–S2934, Sep. 2006.
- [83] A. Broese van Groenou, P. . Bongers, and A. . Stuyts, “Magnetism, microstructure and crystal chemistry of spinel ferrites,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 3, no. 6, pp. 317–392, Feb. 1969.
- [84] K. Yosida, *Theory of magnetism*. Springer, 1996.
- [85] J. C. Slonczewski, “Origin of Magnetic Anisotropy in Cobalt-Substituted Magnetite,” *Phys. Rev.*, vol. 110, no. 6, pp. 1341–1348, Jun. 1958.
- [86] V. A. M. Brabers, “Chapter 3 Progress in spinel ferrite research,” *Handb. Magn. Mater.*, vol. 8, pp. 189–324, Jan. 1995.

- [87] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin, "Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 6, pp. 2836–2857, Jun. 2008.
- [88] C. P. Bean and J. D. Livingston, "Superparamagnetism," *J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 4, pp. S120–S129, Apr. 1959.
- [89] L. N.-A. géophys. and undefined 1949, "Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites," *ci.nii.ac.jp*.
- [90] "Tutorial Section on Nanomagnetism," *Front. Nanosci.*, vol. 6, pp. 1–32, Jan. 2014.
- [91] A. Hubert and R. Schäfer, *Magnetic Domains : the Analysis of Magnetic Microstructures*. .
- [92] D. O. Smith, "Development of a Vibrating-Coil Magnetometer," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 27, no. 5, pp. 261–268, May 1956.
- [93] M. P.- índice and undefined 2014, "Espectroscopia Mössbauer: da Física Nuclear à verificação de efeitos relativísticos," *edicoes.up.pt*.
- [94] E. Baggio-Saitovitch, J. M. Friedt, and J. Danon, "Mössbauer Study of Irradiated Iron Chelates and Chemical Consequences of  $^{57}\text{Co}$  Electron Capture in Complex Ligand Compounds," *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 3, pp. 1269–1274, Feb. 1972.
- [95] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A. H. Morrish, "Mössbauer Study of Several Ferrimagnetic Spinels," *Phys. Rev.*, vol. 187, no. 2, pp. 747–757, Nov. 1969.
- [96] S. Gomes, M. François, M. Abdelmoula, P. Refait, C. Pellissier, and O. Evrard, "Characterization of magnetite in silico-aluminous fly ash by SEM, TEM, XRD, magnetic susceptibility, and Mössbauer spectroscopy," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 11, pp. 1705–1711, Nov. 1999.
- [97] B. J. Evans and S. S. Hafner, " $^{57}\text{Fe}$  Hyperfine Fields in Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )," *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 3, pp. 1411–1413, Mar. 1969.

- [98] R. Burns, T. S.-A. S. series, and undefined 1990, “<sup>57</sup>Fe-bearing oxide, silicate, and aluminosilicate minerals: Crystal structure trends in Mossbauer spectra,” *Oxford Univ. Press*.
- [99] Z. Zhongshen, Y. Yisong, H. Zhimin, L. Rongchuan, X. Yuanfu, and W. Shuxin, “Mössbauer studies on iron in polybasic silicate glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 84, no. 1–3, pp. 34–44, Jul. 1986.
- [100] “Standard Specification for Glasses in Laboratory Apparatus BT - Standard Specification for Glasses in Laboratory Apparatus.” .
- [101] V. Sandu *et al.*, “Structure and Magnetic Properties of Nanosized Magnetite Obtained by Glass Recrystallization,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 6, pp. 5043–5050, Jun. 2012.
- [102] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, “Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, Apr. 1978.
- [103] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi, and IUCr, “Rietveld refinement guidelines,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, no. 1, pp. 36–50, Feb. 1999.
- [104] S. Kemethmuller, A. Roosen, F. Goetz-Neunhoeffler, and J. Neubauer, “Quantitative Analysis of Crystalline and Amorphous Phases in Glass–Ceramic Composites Like LTCC by the Rietveld Method,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 8, pp. 2632–2637, Aug. 2006.
- [105] M. Sakata, M. J. Cooper, and IUCr, “An analysis of the Rietveld refinement method,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 12, no. 6, pp. 554–563, Dec. 1979.
- [106] L. Piot, S. Le Floch, T. Cornier, S. Daniele, and D. Machon, “Amorphization in Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 21, pp. 11133–11140, May 2013.
- [107] R. M. Cornell, U. Schwertmann, and John Wiley & Sons., *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. Wiley-VCH, 2003.

- [108] M. Hofmann, S. . Campbell, W. . Kaczmarek, and S. Welzel, "Mechanochemical transformation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>—microstructural investigation," *J. Alloys Compd.*, vol. 348, no. 1–2, pp. 278–284, Jan. 2003.
- [109] I. Chamritski and G. Burns, "Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A Computer Simulation and Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 11, pp. 4965–4968, Mar. 2005.
- [110] O. N. Shebanova and P. Lazor, "Raman spectroscopic study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): a new assignment for the vibrational spectrum," *J. Solid State Chem.*, vol. 174, no. 2, pp. 424–430, Sep. 2003.
- [111] S. Foner, "Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, Jul. 1959.
- [112] R. Hergt *et al.*, "Physical limits of hyperthermia using magnetite fine particles," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 34, no. 5, pp. 3745–3754, 1998.