



Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina - FUP

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais (PPG-CiMa)

Dissertação de Mestrado

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
FERRITAS DO TIPO *CORE-SHELL* $Zn_{0,5}Co_{0,25}Cu_{0,25}Fe_2O_4@Y-Fe_2O_3$**

WELLINGTON PINTO DE ALMEIDA JÚNIOR

PLANALTINA, DF

2021

Universidade de Brasília
Faculdade UnB Planaltina - FUP

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
FERRITAS DO TIPO *CORE-SHELL* $Zn_{0,5}Co_{0,25}Cu_{0,25}Fe_2O_4@Y-Fe_2O_3$**

Wellington Pinto de Almeida Júnior

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Priscilla Coppola de Souza Rodrigues

Co-orientador: Dr. Guilherme Siqueira Gomide

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Priscilla Coppola de Souza Rodrigues FUP - UnB (Presidente)

Prof^ª. Dr^ª. Renata Aquino da Silva de Souza FUP - UnB (Membro Interno)

Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite IFPI (Membro Externo)

Prof^ª. Dr^ª. Otilie Eichler Vercillo FUP - UnB (Membro Suplente)

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

AA447e Almeida Júnior, Wellington Pinto de
Elaboração e Caracterização de Nanopartículas de Ferritas
do Tipo Core-Shell $Zn_{0,5}Co_{0,25}Cu_{0,25}Fe_2O_4$?- Fe_2O_3 /
Wellington Pinto de Almeida Júnior; orientador Priscilla
Coppola de Souza Rodrigues; co-orientador Guilherme
Siqueira Gomide. -- Brasília, 2021.
89 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais)
-- Universidade de Brasília, 2021.

1. Nanopartículas magnéticas. 2. Ferrofluidos. 3.
Ferritas mistas. I. Rodrigues, Priscilla Coppola de Souza,
orient. II. Gomide, Guilherme Siqueira, co-orient. III.
Título.

A todos aqueles que atribuíram-me sentido e gosto por conhecer, descobrir e pesquisar o novo e o oculto.

AGRADECIMENTOS

Para início de conversa, gostaria de salientar que apesar desse acontecimento estar representando uma conquista pessoal: a conclusão do mestrado; na verdade ela é uma conquista coletiva, visto que existem uma série de pessoas e acontecimentos, nos momentos certos, que colaboraram, das mais variadas formas, para a minha chegada até aqui. Dentro dessa perspectiva, em meus agradecimentos não estão inclusas apenas pessoas importantes nesses anos de pós-graduação, mas todas as pessoas (professores, amigos, familiares) que de alguma forma, influenciaram positivamente a minha trajetória escolar e acadêmica à essa conquista.

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Wellington Almeida e Eliana Moreira por me conceber com muito amor e carinho, provendo todo o necessário, na medida do possível, à minha criação, mesmo que isso significasse abrir mão de algo em benefício pessoal. Sou muito grato pelo incentivo, suporte e apoio que vocês me ofereceram em relação aos meus estudos e escolhas de formação acadêmica e profissional. Espero um dia poder retribuir, de alguma forma, todo o bem que já fizeram por minha pessoa e que tenham orgulho de mim, onde quer que estejam. Amo vocês!

Agradeço aos meus irmãos e irmãs: Wesley César, Liliana Moreira, Júlia Eduarda, Charles Vinícius, Maria Clara, Márcio Moreira, Valeska Moreira, Marisa Coutinho e Lorena Rodrigues por todos os momentos mágicos que já passamos juntos, seja nas brincadeiras, nas discussões, nas desavenças, nas situações difíceis e nos bons momentos, também. Sou muito grato pelo companheirismo, compreensão, lealdade, carinho e amor de vocês. Amo a cada um de vocês nas suas formas particulares, especiais e únicas de ser.

Gostaria de agradecer, também, a todos os meus irmãos e irmãs que ainda não conheci e estão por aí mundo afora. Quando nos encontrarmos, vamos passar por muitos momentos memoráveis juntos. Nem os conheço ainda, para além dos relatos dos meus pais sobre vocês, mas já tenho um carinho enorme por cada um.

Agradeço imensamente a Margarete Lisboa que é a minha irmã de alma. Eu não estaria aqui, defendendo uma dissertação de mestrado se não fosse por essa mulher maravilhosa. Sem ela, sequer teria entrado e cursado uma graduação na universidade Brasília, pois, apesar de ter sido aprovado nos processos seletivos, não possuía as condições mínimas para me manter estudando dentro da universidade, nem sequer tinha um lugar para ficar

quando decidi voltar para Brasília e cursar a graduação. Foi ela quem me ofereceu, provisoriamente, um lar, boa alimentação, apoio para seguir firme nos estudos, orientação para seguir no curso de ciências naturais e para ter o acesso aos programas de apoio social dentro da universidade de Brasília que se constituíam em intensos trâmites burocráticos. Fui um estudante oriundo de escola pública e cercado pela vulnerabilidade social, e sem essa ajuda e posteriormente, sem as políticas públicas e sociais para a manutenção e permanência dos estudantes na universidade, jamais teria chegado tão longe. Destaco aqui a importância dessas políticas para que outros como eu, não acabem se perdendo ou desistindo pelo caminho, muitos deles precisam apenas de uma oportunidade e condições mínimas para desenvolver todo o seu potencial inexplorado.

Em minha trajetória escolar e acadêmica, tive professores e colegas de todos os tipos e jeitos. Todos eles contribuíram de alguma forma, na minha própria autoconstrução do meu ser. No entanto, existem aqueles professores e colegas que te marcaram de alguma forma e ficam para sempre na memória.

Nessa perspectiva, dentro do hall de professores especiais, gostaria de começar agradecendo ao meu próprio pai, Wellington Almeida, que foi o meu primeiro professor formal, ensinando-me a ler, a escrever e a realizar as operações matemáticas básicas; em um período em que o acesso a educação infantil (creche e pré-escola) não eram direitos garantidos por lei. Hoje esse acesso é obrigatório e garantido a partir da emenda constitucional 59/ 2009, pelo menos para a pré-escola. Ainda nos constituímos como um país que necessita de muitos avanços para garantir o acesso a todos que necessitam da educação infantil, principalmente nas creches, mas isso é assunto para outro momento.

Agradeço a professora Silmara (1ª E.F), minha primeira professora da educação escolarizada, por demonstrar o quão importante é o afeto nas práticas educacionais para o desenvolvimento e aprendizagem, principalmente, infantil. Algo cuja finalidade, somente consegui compreender nos dias atuais, pela minha recente formação em curso, mas que foram essenciais na constituição do que sou hoje.

Agradeço ao professor Rogério Holanda (4ª E.F) por ser um dos meus primeiros exemplos de força e garra na defesa e na luta pela preservação dos direitos humanos, sociais e ambientais. Além disso, sou grato por demonstrar que podemos expressar nossos sentimentos e quem nós somos, sempre que necessário. Desmistificando, assim, o estereótipo de que “homem não chora” e não deve demonstrar suas próprias vulnerabilidades e particularidades.

Agradeço ao professor Charles de Almeida (7^a E.F) por acreditar no meu potencial de desenvolvimento de habilidades na área de matemática, em um momento muito conturbado da minha vida, o qual praticamente já havia desistido da minha vida escolar e dos meus estudos. Graças ao seu incentivo, anos depois, fui capaz até de conquistar uma menção honrosa na décima edição da olimpíada brasileira de matemática das escolas públicas (OBMEP) e criei uma afinidade maior pela matemática.

Agradeço a professora Joanita Araujo (3^o E.M) por ser a primeira e única professora, dentro de uma escola interiorana no oeste da Bahia, com poucos recursos, ausência de pessoal qualificado e sem muita margem para inovar nas possibilidades de práticas do ensino; a discutir e a incentivar os seus alunos à entrar na educação superior, uma realidade muito remota dentro daquele contexto. Sou muito grato pelas aulas de redação, principalmente nos seus momentos de discussão e correção dos textos para a realização de um bom texto dissertativo-argumentativo. Algo que foi essencial para a minha entrada no ensino superior, via Sisu, utilizando-se do exame nacional do ensino médio (ENEM).

Agradeço ao professor Marco Aurélio (1^o Sem. CN) pela primeira oportunidade de pesquisa acadêmica que me foi oferecida. Obrigado por acreditar no meu potencial e por todos os momentos e aprendizados resultantes desse processo. Obrigado pela parceria, boa conversa e o tratamento afetuoso e próximo que tinha comigo, me sentia bastante acolhido.

Agradeço imensamente à professora Priscilla Coppola, minha atual orientadora. Nos conhecemos a um tempo relativamente curto, mas passamos por tantos momentos memoráveis que sinto como se eu a conhecesse a longos anos. Desde os primeiros momentos, lá em 2015, na disciplina de laboratório de química 1, uma das disciplinas de calouros do curso de Ciências Naturais, já admirava a excelente profissional e a pessoa incrível e majestosa que és. Nos anos que se sucederam passamos por tantas coisas juntos, tantos momentos de aprendizado: iniciação científica, TCC e agora esse mestrado. Só tenho a agradecer pela confiança; pela dedicação e competência aplicada em nossos projetos; pela paciência e compreensão nos conselhos, correções e discussões inerentes ao processo de aprendizado; pelo apoio e empatia prestada em exatamente todos os momentos difíceis que passamos, principalmente nesse período pandêmico. Para além de uma orientadora, a considero como uma amiga para a vida, e tenho muito respeito e admiração por ti.

Agradeço ao Guilherme Gomide que somente conheci, de fato, nessa reta final de pesquisa, atuando como o meu coorientador. Você foi essencial para a conclusão desse

projeto, principalmente para a etapa de magnetização. Muito obrigado pelas colaborações, considerações, discussões e correções.

Agradeço aos professores que fizeram parte da banca referente a defesa desta dissertação pelas sugestões, correções e demais contribuições. Gratidão ao professor Rodolpho Leite e à professora Renata Aquino.

Quanto ao hall de amigos a agradecer, não poderia deixar de começar pela pessoa que esteve ao meu lado por todo o meu período no ensino superior. Larissa Batista, minha querida amiga, não sei nem por onde começar e nem quais palavras usar para lhe descrever. Passamos por tantas coisas e momentos memoráveis, divertidos, difíceis, hilários e alegres juntos. Compartilhamos nossos objetivos de formação e de vida, as nossas frustrações e anseios com os cursos que estávamos realizando e com o futuro, principalmente, nessa etapa de conclusão do mestrado que foi tão desgastante para nós. Você tornou essa trajetória mais feliz, agradável e aconchegante, por saber que sempre poderíamos contar um com o outro. Muito obrigada pela sua amizade. Foi aos poucos, mas se tornou uma das maiores em minha vida. Amiga, te amo e vou te levar sempre no coração.

Agradeço a minhas amigas construídas ao longo da graduação em ciências naturais: Cleia Carvalho e Gabrielle Emerenciano, pelo apoio e parceria, pelas conversas e incentivo para continuarmos firmes e em frente. É uma amizade que vai para além das dependências daquela faculdade, e mesmo sem nos vermos presencialmente a um longo tempo, a amizade e o carinho continuam intactos.

Agradeço as minhas amigas realizadas no curso de pedagogia que floresceu de uma forma muito inusitada: uma tríade “marcada” por membros dirigentes de uma disciplina do período remoto. Agradeço a Maria Heloísa e a Raíssa Souto pela grande parceria, pelas conversas entretidas sobre os mais variados assuntos e pelo apoio mútuo para continuarmos firmes nesse processo. Aguardo ansiosamente o dia em que nos veremos presencialmente novamente, quando voltarmos a uma realidade de ensino presencial dentro da universidade pública.

Agradeço ao grupo da “panelinha” de Educadores Sociais do Centro de Ensino Fundamental Arapoanga (CEFA). Vocês chegaram a pouco tempo, nessa retomada das aulas semi presenciais nas escolas públicas e são tão importantes pra mim. Agradeço a Ana Karoline, Janine Rosa e Natália Lopes pela parceria, apoio e carinho mútuo em todos os

momentos. Vocês têm tornado o trabalho mais fácil, divertido e leve. Muito obrigada pela amizade sincera de vocês.

Agradeço aos professores, pesquisadores, técnicos e colegas de graduação e de pós-graduação, participantes do laboratório do Grupo de Fluidos Complexos e equipe 3NANO, pelo apoio, troca de informações e conversas que ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço a Universidade de Brasília (UnB) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

RESUMO

Foram elaboradas, pelo método da coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, ferritas mistas de nanopartículas magnéticas *core-shell* com *core* composto de zinco, cobalto, cobre na proporção de 50%, 25% e 25%, respectivamente. A composição química foi avaliada por técnicas de espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDX) e por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS) sugerindo uma estequiometria $Zn_{0,55}Co_{0,26}Cu_{0,19}Fe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$ para o ferrofluido final. A estrutura e a morfologia das nanopartículas foram investigadas por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), respectivamente. Confirmou-se a estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio, e a formação de nanopartículas com diâmetros médios (D_{RX}) de 8,28 nm, e um índice de polidispersão médio (S) de 0,18. Como perspectiva de aplicação para os nanomateriais investigou-se algumas de suas propriedades magnéticas. Foram realizadas medidas magnéticas para uma alíquota da amostra de ferrofluido correspondente ao material obtido após a peptização. Dentre as medidas realizadas estão medidas a temperatura ambiente (300 K) para caracterização do estado superparamagnético, medidas de histerese a baixa temperatura para a caracterização do estado bloqueado e ainda medidas do tipo ZFC-FC para a caracterização dos limites de transição entre os estado bloqueado e os estado superparamagnético das nanoestruturas. O diâmetro das nanopartículas calculado a partir da medida de magnetização em 300 K, aplicada ao modelo de Langevin, foi de 8,87 nm e apresenta uma aproximação com os diâmetros médios calculados por outras técnicas de análise, como (TEM) 8,86 nm e (DRX) 8,28 nm. Além disso, a polidispersão obtida por magnetização 0,37 é consideravelmente superior à polidispersão obtida por (TEM) de 0,18. Assim, os dados obtidos e apresentados evidenciam a elaboração de nanopartículas magnéticas de interesse pelo método de síntese escolhido. Verificou-se, também, que em baixa temperatura (5K), a amostra W1 apresenta maior magnetização de saturação (M_s) de 455 kA/m, enquanto em temperatura ambiente a magnetização de saturação (M_s) cai para 250 kA/m e estes resultados, em comparação com a literatura, apontam para uma amostra com altas taxas de redução da magnetização com o aumento da temperatura, sugerindo um acoplamento de troca mais fraco na amostra devido ao seu menor teor de cobalto.

Palavras chave: Nanopartículas magnéticas; Ferritas mistas core-shell; Ferrofluidos Magnéticos; Caracterizações química, estrutural e magnética.

ABSTRACT

Mixed ferrites of magnetic core-shell nanoparticles with composed core of zinc, cobalt and copper in the proportion of 50%, 25% and 25%, respectively, were developed using the hydrothermal coprecipitation method in alkaline medium. The chemical composition was evaluated by X-Ray Energy Dispersion (EDX) and by Flame Atomic Absorption (FAAS) spectrometry, suggesting a $Zn_{0.55}Co_{0.26}Cu_{0.19}Fe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$ stoichiometry in the final ferrofluid. The structure and morphology of nanoparticles were investigated by X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM), respectively. The cubic crystal structure of the spinel type was confirmed, with the nanoparticles having a mean diameter (DRX) of 8.28 nm and a polydispersion index (S) of 0.18. As an application perspective for nanomaterials, some of their magnetic properties were investigated. Magnetic measurements were performed for an aliquot of the ferrofluid sample corresponding to the material obtained after peptization. Among the measurements performed are measurements at room temperature (300 K) for the characterization of the superparamagnetic state, low-temperature hysteresis measurements for the characterization of the blocked state of the nanostructures and also ZFC-FC type measurements for the characterization of the transition limits between the blocked state and the states superparamagnetic. The diameter of the nanoparticles calculated from the magnetization measurement at 300 K, applied to the Langevin model, was 8.87 nm and presents an approximation with the average diameters calculated by other analysis techniques, such as TEM 8.86 nm and XRD 8.28 nm. The polydispersion obtained by magnetization (0.37) is considerably superior to the polydispersion obtained by TEM (0.18). The results obtained and presented, show the elaboration of magnetic nanoparticles of interest by the chosen method synthesis. It was also verified that at low temperature (5K), the W1 sample presents a higher saturation magnetization (MS) of 455 kA/m, while at 300K the saturation magnetization (MS) drops to 250 kA/m and these results, in comparison with the literature, they point to a sample with high rates of magnetization reduction with increasing temperature, suggesting a weaker exchange coupling in the sample due to its lower cobalt content.

Keywords: Magnetic nanoparticles; Core-shell mixed ferrites; Magnetic ferrofluids; Chemical, structural and magnetic characterizations.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	19
CAPÍTULO 1 - Elaboração de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas do tipo <i>core-shell</i> $Zn_{0,5}Co_{0,25}Cu_{0,25}Fe_2O_4@Y-Fe_2O_3$	26
1.1 Metodologia: Elaboração de fluidos magnéticos	26
1.1.1 Obtenção das nanopartículas.....	27
1.1.2 Tratamento químico de superfície.....	29
1.1.3 Peptização.....	31
1.1.4 Carga de superfície em EDL–MF.....	32
1.2 Estabilidade coloidal.....	33
1.2.1. Forças interpartículas.....	34
1.2.2. Potencial de interação de par.....	37
CAPÍTULO 2 - Caracterização estrutural, morfológica e química das nanopartículas de ferritas do tipo <i>core-shell</i> $Zn_{0,5}Co_{0,25}Cu_{0,25}Fe_2O_4@Y-Fe_2O_3$	39
2.1 Caracterização estrutural das nanopartículas.....	39
2.1.1 Estrutura cristalina espinélio.....	39
2.1.2. Estudo por difração de raios X.....	41
2.2 Caracterização morfológica das nanopartículas por microscopia eletrônica.....	46
2.3 Análise química dos nanomateriais.....	50
2.3.1. Modelo núcleo-casca de composição química.....	50
2.3.2 Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS).....	53
2.3.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).....	55

CAPÍTULO 3 - Caracterização magnética de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas do tipo <i>core-shell</i> $Zn_{0,5}Co_{0,25}Cu_{0,25}Fe_2O_4@Y-Fe_2O_3$	60
3. Caracterização magnética de nanopartículas.....	60
3.1. Magnetismo em ferritas	61
3.1.1 Efeitos da composição e distribuição catiônica na magnetização espontânea e anisotropia magnética em ferritas	65
3.2. Superparamagnetismo	68
3.3 Técnicas e resultados das análises magnéticas	69
3.3.1. Magnetização 300K. Modelo de Langevin aplicado ao superparamagnetismo.....	70
3.3.2. Histerese a baixa temperatura (Caracterização do estado bloqueado)	73
3.3.3. ZFC-FC (Caracterização da transição entre os estados bloqueado e SPM)	74
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	79
REFERÊNCIAS	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama geral de elaboração de um fluido magnético do tipo EDL-MF.....	27
Figura 1.2. Representação esquemática do sistema experimental para síntese de nanopartículas magnéticas pela via de coprecipitação hidrotérmica.....	28
Figura 1.3. Evolução da acidificação (Etapa 2a): Após uma hora do início do processo.....	30
Figura 1.4. Evolução da acidificação (Etapa 2a): Após oito horas do início do processo.....	30
Figura 1.5. Potencial DLVO para ferrofluidos de dupla camada elétrica, em função da distância normalizada interpartículas κD	37
Figura 2.1. Representação esquemática dos sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura espinélio. Sendo a o parâmetro de malha que consiste no comprimento da aresta na rede cúbica.....	39
Figura 2.2. Difractogramas das nanopartículas de ferritas mistas de cobalto, cobre e zinco. Espectros obtidos após cada etapa de síntese: W1A (após a coprecipitação), W1B (após a acidificação) e W1 (ferrofluido).....	43
Figura 2.3. Micrografia das nanopartículas após a etapa de peptização.....	47
Figura 2.4. Micrografia das nanopartículas após a etapa de peptização. Com a ampliação é possível observar que as nanopartículas apresentam formas aproximadamente esféricas.....	47
Figura 2.5. Histograma de distribuição em tamanho de nanopartículas a partir dos dados de TEM. Em linha vermelha está o ajuste de curva do tipo log-normal.....	49
Figura 2.6. Estrutura de composição química de nanopartículas após o tratamento superficial com nitrato férrico, constituindo o modelo <i>core-shell</i>	51
Figura 3.1. Esquematização dos orbitais “p” do oxigênio e orbitais “d” dos cátions metálicos, envolvidos em interação de supertroca em ferritas.....	62
Figura 3.2. Spins envolvidos nas interações de superexchange, onde a) e b) mostram os casos em que os elétrons do oxigênio estão em seus orbitais “p” de origem, logo, não há nenhum impedimento para os direcionamentos dos spins de M_1 e M_2	64
Figura 3.3. Curva de magnetização em função do campo magnético (H) aplicado a 300 K..	72

Figura 3.4. Ciclo de histerese magnética à 5K, obtido para amostra W1. O gráfico ilustra o comportamento magnético da amostra investigada em baixa temperatura (5 K)	73
Figura 3.5. Curvas da análise de magnetização em função da temperatura utilizando o conjunto de protocolos de medidas tipo ZFC-FC para a caracterização dos limites de transição entre os estados bloqueados e os estados superparamagnéticos.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Valores das distâncias interplanares, parâmetros de redes e diâmetros das nanopartículas calculados a partir da análise de raios X, das amostras após as etapas de síntese	44
Tabela 2.2. Comparativos entre diâmetros cristalinos de uma mesma alíquota pelas técnicas: TEM e DRX.....	49
Tabela 2.3. Volumes molares da maghemita e das ferritas puras de cobalto, cobre e zinco....	53
Tabela 2.4. Concentrações dos metais obtidas por AAS para a amostra W1. A partir das concentrações em ppm pode-se calcular a concentração em mol/L, bem como os percentuais dos metais e a fração molar (χ_M) para o ferrofluido final.....	54
Tabela 2.5. Frações volumétricas do núcleo, superfície e das nanopartículas completas, e suas relações em volume percentual. Além disso, exprime-se a espessura da camada superficial rica em ferro (e) das nanopartículas.....	55
Tabela 2.6. Percentual de metais avaliados por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDX) e estequiometria experimental das nanopartículas inferidas, para a alíquota correspondente a etapa de coprecipitação.....	56
Tabela 2.7. Percentual de metais avaliados por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDX) e estequiometria experimental das nanopartículas inferidas, para a alíquota correspondente a etapa de acidificação.....	56
Tabela 2.8. Percentual de metais avaliados por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDX) e estequiometria experimental das nanopartículas inferidas, para a alíquota correspondente à etapa de peptização.....	57
Tabela 3.1. Magnetização de saturação, configuração cristalográfica das ferritas puras, distribuição de íons e magnetons de Bohr por malha e por molécula das ferritas bulk de Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}	65
Tabela 3.2. Dados coletados para a amostra W1 a partir da análise das técnicas e curvas obtidas nas diferentes análises de magnetometria utilizadas nesse trabalho.....	77

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ácido Desoxirribonucleico	DNA
Área	A
Campo Coercitivo	H _C
Campo Magnético	H
Comprimento de Onda	λ
Constante de Boltzmann	k _B
Constante de Planck	h
Derjaguim, Landau, Verwey e Overbeek	DLVO
Distribuição em Tamanhos	D
Difração de Raios X	DRX
Distância Interplanar	d _{hkl}
Diâmetro Mediano da Distribuição por Magnetização	D_0^{mag}
Diâmetro de Raio X	d _{RX}
Energia de Anisotropia	E_A
Espectrometria de Absorção Atômica	AAS
Electric Double Layered Magnetic Fluids	EDL-MF
Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia	EDX/EDS
Espessura da Camada Superficial	e
Ferrofluido	FF
Fluido Magnético	FM
Field Cooled	(FC)
Fração Molar	X _M
Fração Volumétrica	Φ
Fração Volumétrica de Partícula	Φ_p
Fração Volumétrica do Núcleo	Φ_c

Fração Volumétrica da Casca	Φ_s
Gramas	g
Índice de Polidispersão	S
Índice de Polidispersão por Magnetização	σ_0^{mag}
Litros	L
Magnetização Remanente	M_r
Magnetização de saturação	MS
Metro	m
Microscopia Eletrônica de Varredura	MEV
Microscopia Eletrônica de Transmissão	TEM
Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução	HRTEM
Mililitros	mL
Momento Magnético	μ
Nanômetro	nm
Nanopartículas magnéticas	NPs
Parâmetro de Rede	$\langle a \rangle$
Permeabilidade magnética do vácuo	μ_0
Potencial Hidrognênico	pH
Temperatura	T
Temperatura de bloqueio	T_B
Temperatura de Curie	T_C
Temperatura máxima	T_{MAX}
Temperatura de irreversibilidade	T_{irr}
Varição de Densidade	$\Delta\rho$
Velocidade da Luz no Vácuo	c
Volume	V

Volume Molar

V_M

Zero Field Cooled

(ZFC)

INTRODUÇÃO

Netto & Braz (2006) em sua discussão acerca da importância do trabalho na construção da sociedade e na constituição do ser social, classificava o trabalho como uma atividade humana caracterizada pela captação e transformação de recursos naturais para atender as demandas do homem. Esse trabalho seria algo totalmente divergente da necessidade de sobrevivência biologicamente estabelecida, pois, o trabalho rompe com o padrão natural das atividades instintivas e de sobrevivência em diversos aspectos.

Dentre os aspectos que caracterizam o trabalho e o distinguem das atividades de sobrevivência biologicamente estabelecidas, está a exigência de instrumentos que se interpõem entre os que executam o trabalho e a matéria natural, de modo que não há uma atuação imediata e direta do homem sobre a matéria. Além disso, para o trabalho é preciso aprendizado de habilidades e conhecimentos aperfeiçoados pela prática, o que por consequência, admite a necessidade de uma linguagem articulada para que o sujeito do trabalho se expresse e comunique suas representações sobre o mundo que o cerca e coletivizar, com os seus semelhantes, os conhecimentos do trabalho que transformam a natureza e, ao mesmo tempo, os sujeitos que a operam pelo trabalho (NETTO & BRAZ, 2006).

Toda essa discussão acerca de como o trabalho nos torna seres sociais ante aos seres meramente biológicos, não é por acaso. O envolvimento do homem com a manipulação dos materiais naturais é remota e está fortemente vinculada ao desenvolvimento da humanidade. É tamanha essa importância que geralmente nos referimos a diferentes períodos da humanidade baseados em que tipo de materiais naturais a humanidade manipulava pelo trabalho: “Idade da Pedra”, para o período que as “tecnologias” e materiais inovadores eram os instrumentos feitos ou esculpidos em pedra; ou ainda a “Idade do Bronze” que tinha como tecnologia os materiais elaborados à base dessa liga metálica.

Quando Netto & Braz (2006) mencionam, caracterizando o trabalho, como a exigência de instrumentos que se interpõe entre os que executam o trabalho e a matéria natural; e a necessidade do aprendizado de habilidades e conhecimentos aperfeiçoados pela prática e compartilhados coletivamente, estão destacando a importância da aprendizagem, coletiva pela humanidade, de novas técnicas de manipulação de materiais para a produção de novos

materiais de qualidade superiores aos naturais, e com novas funcionalidades. Em consonância com essas ideias, Callister (2012) em sua perspectiva histórica a respeito da manipulação de materiais pela humanidade, destaca a importância da coletivização histórica dos conhecimentos acerca da manipulação de materiais, que permitiu a mais ou menos 100 anos, a compreensão científica das relações entre propriedades (físicas, químicas, elétricas ou magnéticas) dos materiais e seus elementos constitutivos estruturais. Nesse cenário de cientificação desses saberes é que surgem as áreas do conhecimento: ciência e a engenharia de materiais, que têm por objetivos, respectivamente, estudar e investigar os materiais em suas relações entre estrutura e suas propriedades; e projetar e processar, baseada nas correlações entre estrutura e propriedades, a estrutura de um material de forma a desenvolver novos produtos ou otimizar suas técnicas de síntese e seu desempenho a uma determinada funcionalidade.

O desenvolvimento de muitas tecnologias que tornam a vida mais confortável estão ligadas aos avanços na compreensão dos materiais adequados a uma determinada aplicação. Como exemplificação, Callister (2012) cita que os automóveis não seriam possíveis sem a disponibilidade de aço a baixo custo ou não teria o desenvolvimento de vários objetos e utensílios plásticos sem o desenvolvimento dos polímeros.

Dentro da divisão em classes dos materiais existem os nanomateriais. Essa classe é estudada pela nanotecnologia: ramo das ciências que busca o entendimento e controle da matéria em nanoescala, para a construção de estruturas e novos materiais a partir de átomos e moléculas. Sendo que o objetivo é elaborar estruturas estáveis e melhores do que se estivessem em sua forma macroscópica, isso porque materiais se comportam de maneira diferente em nanoescala, podendo até mesmo, segundo Callister (2012), possuir mudanças drásticas em relação às características físicas e químicas que apresentam em suas formas macroscópicas. Os nanomateriais são materiais na escala atômica e molecular entre 1 e 500 nanômetros (10^{-9} m). Para fins de entendimento do que seria trabalhar com materiais nessa dimensão de tamanho, basta rememorar que o DNA humano tem cerca de 2,5 nanômetros de diâmetro (CALLISTER, 2012).

Os nanomateriais são conhecidos por possuírem funcionalidades em diversas áreas da indústria e tecnologia, como a medicina, biomedicina, eletrônica, agricultura, energias renováveis, entre outras. De maneira que pode-se adentrar na discussão acerca de uma classe de nanomateriais: as nanopartículas magnéticas, que podem ser compostas de óxidos de ferro

(Fe^{2+} e Fe^{3+}) como é o caso da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ou óxidos de ferro (Fe^{3+}) junto à metais divalentes (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} e Mn^{+2}).

As nanopartículas magnéticas quando dispersas e estáveis em um soluto à base de água ou não, constituem os chamados ferrofluidos (FF) ou fluidos magnéticos (FM). Segundo Gomes (2014), esses fluidos se tornam interessantes à medida em que unem as propriedades físicas das partículas típicas de sólidos às características dos fluidos, como o escoamento e a incompressibilidade. Campos (2005) salienta que gerar um líquido fortemente magnético não é algo como fundir um ímã, visto que os mesmos perdem muito de suas propriedades magnéticas acima da temperatura de Curie (T_c), cujo valor é bem inferior aos dos pontos de fusão desses materiais. E por associarem o magnetismo, característico de sólidos, à uma matriz líquida, os fluidos magnéticos constituem uma classe de materiais com inúmeras aplicações apreciáveis em diversos setores tecnológicos (PILATI, 2017).

Em sua constituição, os ferrofluidos são compostos de óxidos de metais sintetizados ou reduzidos à escala nanométrica (10^{-9}m) dispostos em um meio líquido carreador. Esses óxidos metálicos podem ter uma composição variada de metais (Fe, Co, Cu, Mn, Zn) e o seu meio de dispersão pode ser tanto polar (aquoso) quanto apolar (óleos e graxas) (CAMPOS, 2005).

Os fluidos magnéticos e as nanopartículas magnéticas são estudados por diversas motivações. Uma finalidade possível é a investigação das relações de estrutura e de composição dos fluidos magnéticos com algumas de suas propriedades térmicas, ópticas e magnéticas, por exemplo. Outra vertente voltada a engenharia de materiais, consiste na projeção e processamento de uma estrutura específica de nanopartículas e/ou fluidos magnéticos, de forma a desenvolver novos produtos aplicados a uma determinada funcionalidade na indústria química, biomédica ou tecnológica.

Imersa na área de estudo das relações entre estrutura e composição dos nanomateriais e as suas propriedades, está o campo de pesquisa da síntese e caracterização de fluidos magnéticos, que tem por finalidade estudar e otimizar as técnicas de síntese dos FM; assim como elaborar e caracterizar fluidos magnéticos com diferentes composições químicas. Já imerso na área da tecnologia aplicada e engenharia de materiais, tem-se a busca e a projeção das nanopartículas e dos fluidos magnéticos para aplicações tecnológica, ambiental ou biomédica.

Quanto às aplicações tecnológicas dos ferrofluidos, estas são variadas e estão relacionadas às características de fluidez e controle mediante magnetização externa, como os mecanismos para refrigeração de sistemas, por exemplo. Xuan & Lian (2011) evidenciam esse tipo de aplicação, pois apresentam a utilização dos fluidos magnéticos em dispositivos de refrigeração termomagnética de dispositivos eletrônicos. Já Blums et al. (1997) evidenciam a eficácia do uso de fluidos magnéticos na refrigeração de alto-falantes de alto desempenho. Pode-se também mencionar usos exclusivos apenas das nanopartículas magnéticas em aplicações para a elaboração de filmes finos que são usados em dispositivos de armazenamento de dados de ultra densidade (ZHANG et al., 2010) e na elaboração de materiais compósitos absorvedores de radiação eletromagnética (DHAWAN et al., 2009).

Na área de aplicações ambientais das nanopartículas, a eficácia das técnicas de remoção de poluentes ambientais, está relacionada a redução à nanoescala que promove um aumento da razão superfície/volume aliada à capacidade de modificação da superfície das nanopartículas para promover uma maior eficiência desses sistemas como adsorventes de algumas substâncias. Nessa perspectiva, destacam-se as estratégias utilizadas em aplicações de separação química magneticamente assistida, visando a remoção de metais pesados e poluentes em águas residuais, como o tolueno (C_7H_8) (RODOVALHO et al., 2016). Outro exemplo de aplicação ambiental é a degradação catalítica de compostos orgânicos residuais em água, explorando-se a natureza magnetoelétrica de nanopartículas de core-shell de ferrita de cobalto-bismuto (CFO-BFO). Segundo estudo, a combinação de CFO magnetostritivo com BFO multiferróico dá origem a um motor magnetoelétrico que purifica a água sob campos magnéticos por meio de processos de oxidação avançados, sem envolvimento de quaisquer moléculas de sacrifício ou co catalisadores. Esse estudo denota uma eficiência de 97% na remoção para corantes sintéticos e mais de 85% de eficiência de remoção para produtos farmacêuticos usados rotineiramente (MUSHTAQ, 2019).

Já para as aplicações biomédicas, as nanopartículas magnéticas possuem aplicações multifuncionais, podendo atuar tanto no diagnóstico, não invasivo, de enfermidades quanto em técnicas terapêuticas, que podem ser combinadas em uma estratégia “teragnóstica”, ou seja, utilizam-se de nanopartículas magnéticas como biomarcadores capazes de identificar as características de um tipo de tumor, para a promoção de uma terapêutica mais específica para células tumorais, aumentando assim, a eficácia do tratamento e diminuição dos seus efeitos

em células saudáveis. Aplicações promissoras de nanopartículas magnéticas são destacadas em estudos sobre as suas aplicações em agentes de contraste em imagem por ressonância magnética (WEISSLEDER, 1995), *drug & gene delivery* (SIMEONOVA, 2019) e Hipertermia magnética (LIN, 2014).

O estudo de ferritas mistas contendo zinco é de grande interesse científico e tecnológico, pois o zinco tende a diminuir a anisotropia magnética de ferritas altamente anisotrópicas, como a de cobalto. Além disso, nanopartículas de ferritas de zinco ou mistas contendo zinco em sua composição possuem propriedades magnéticas possíveis de aplicações em processos de fotocatalise (KUMAR, 2020; CARDOSO, 2011).

Em trabalhos de pesquisa anteriores a essa dissertação do grupo 3NANO, estudou-se como a adição de zinco em ferritas de cobalto e manganês pode influenciar as propriedades magnéticas e estruturais. Observou-se que a união de diferentes metais divalentes com propriedades magnéticas distintas em uma única espécie de nanopartícula magnética, torna o material interessante para uma investigação de fenômenos magnéticos visando futuras aplicações. Dentre esses trabalhos, está o de França (2018) que sintetizou nanopartículas de ferrita mista com estequiometria nominal: $Zn_{0,24}Co_{0,52}Cu_{0,24}Fe_{2,01}O_4@ \gamma-Fe_2O_3$ por coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino. Obtendo resultados que apontavam para a elaboração de nanopartículas aproximadamente esféricas, de estrutura cristalina do tipo espinélio, com um tamanho médio final de $D_{RX} = 9,2$ nm e uma polidispersão (0,26) característica de materiais sintetizados por vias de coprecipitação hidrotérmica. Posteriormente, Pereira (2019) realizou, para a mesma amostra de fluido magnético, caracterizações do ponto de vista magnético obtendo resultados que mostram que essas nanopartículas apresentam anisotropia elevada comparável com o valor da ferrita de cobalto.

Nesta perspectiva, este trabalho teve como objetivo geral a síntese de fluido magnético composto por nanopartículas do tipo *core-shell* (núcleo-casca) de ferritas mistas de cobalto, cobre e zinco. A amostra estudada tem composição química nominal $Zn_xCo_yCu_zFe_wO_4@ \gamma-Fe_2O_3$ e foi sintetizada pelo método da coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino. Esse método possibilita várias vantagens, seja a possibilidade de manipular a composição química dos materiais ou controlar os seus tamanhos e formas, a partir da variação dos parâmetros de síntese, como temperatura, pH, velocidade de adição das soluções dos metais na reação, entre outros (GOMES, 2014).

Como objetivos específicos do trabalho, tem-se a investigação das propriedades estruturais, morfológicas, químicas e magnéticas das nanopartículas magnéticas e do ferrofluido oriundo da dispersão dessas nanopartículas por meio das técnicas de:

- Difração de raios X (DRX) para analisar aspectos referentes à estrutura cristalina e tamanho médio das nanopartículas a cada etapa de síntese;
- Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para verificar-se a forma aproximada, o tamanho médio e a polidispersão das nanopartículas do ferrofluido final;
- Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) para verificar a concentração dos metais que compõe as nanopartículas sintetizadas do ferrofluido final, bem como apresentar algumas inferências a respeito do núcleo e da casca das nanopartículas;
- Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) para verificar o percentual dos metais que compõe as nanopartículas em cada etapa de síntese, para inferir aspectos relativos a sua estequiometria, bem como apresentar, também, algumas inferências a respeito da composição e contribuição do núcleo e da casca das nanopartículas, por informações de fração molar e fração volumétrica do material;
- Magnetometria em um magnetômetro do tipo squid, com medidas de magnetização à temperatura ambiente (300K), histerese em baixa temperatura (5K) e o conjunto das técnicas ZFC-FC. Essa caracterização magnética básica permite caracterizar os estados bloqueados, superparamagnéticos e a transição entre estes estados para a amostra; bem como permite extrair informações acerca do tamanho médio das nanopartículas, polidispersão, magnetização de saturação à diferentes temperaturas (300K) e a (5K), energia de anisotropia e a sua constante K associada.

Visando uma organização da dissertação, esta possui três capítulos, sendo que em todos os capítulos há uma discussão teórica, partindo-se para os aspectos procedimentais e por fim uma discussão acerca dos resultados das caracterizações obtidas. Logo, essa dissertação está dividida da seguinte forma:

Capítulo 1 – Elaboração de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas do tipo *core-shell* $Zn_{0,5}Co_{0,25}Cu_{0,25}Fe_2O_4@Y-Fe_2O_3$. Este capítulo propõe explicitar o protocolo de síntese de nanopartículas magnéticas mistas pelo método da coprecipitação hidrotérmica e

as vias de elaboração do fluido magnético de dupla camada elétrica. Além disso, é feita uma revisão dos aspectos inerentes à estabilidade coloidal e às forças intermoleculares presentes no balanceamento coloidal.

Capítulo 2 - Caracterização estrutural, morfológica e química das nanopartículas de ferritas do tipo *core-shell* $Zn_{0,5}Co_{0,25}Cu_{0,25}Fe_2O_4@Y-Fe_2O_3$. Capítulo dedicado aos aspectos práticos das técnicas de caracterização estrutural, química e morfológica das amostras, bem como são discutidos os resultados das análises.

Capítulo 3 – Caracterização magnética de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas do tipo *core-shell* $Zn_{0,5}Co_{0,25}Cu_{0,25}Fe_2O_4@Y-Fe_2O_3$. Neste terceiro capítulo é apresentada uma discussão teórica acerca da caracterização das propriedades magnéticas básicas da amostra líquida sintetizada, a técnica de caracterização utilizada e por fim, são apresentadas as propriedades magnéticas da amostra com base nas equações de Langevin.

Por fim, são apresentadas as conclusões da dissertação e as perspectivas futuras acerca do material sintetizado.

CAPÍTULO 1

Elaboração de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas do tipo *core-shell*



1.1 Metodologia: Elaboração de fluidos magnéticos

A síntese química de fluidos magnéticos tem sua origem datada no início dos anos 1980 proposta por Massart (1981) como um método de síntese de fluidos magnéticos baseado em uma metodologia do tipo “*bottom-up*”. Nesse tipo de síntese, primeiramente se preparam as nanopartículas magnéticas por intermédio de reações químicas de policondensação para, somente após um tratamento químico que promove estabilidade química às nanopartículas, dispersá-las em meio aquoso.

As nanopartículas sintetizadas por esta via, possuem superfícies ricas em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons (H^+) com o seu meio de dispersão. Como resultado, essas nanopartículas possuem uma densidade de carga que pode ser negativa ou positiva, segundo o pH do meio de dispersão ou de síntese (COPPOLA, 2016). Por esse motivo denominam-se os fluidos magnéticos dotados desse tipo de nanopartículas como *Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF)* ou Fluidos Magnéticos de Dupla Camada Elétrica.

Essas cargas superficiais das nanopartículas, introduzem forças de caráter repulsivo entre suas semelhantes, evitando agregações e a formação de precipitados que floculam e coagulam o colóide. Portanto, essa característica se mostra essencial em aspectos de manutenção da estabilidade cinética coloidal. Mais adiante, na seção sobre estabilidade coloidal das nanopartículas, será debatido com maior ênfase o balanceamento entre as forças intermoleculares atrativas e repulsivas para promoção da estabilidade coloidal.

O fluido magnético elaborado e estudado neste trabalho foi obtido utilizando-se a metodologia “*bottom-up*” e dentro dessa estratégia, optou-se pela coprecipitação hidrotérmica, por se tratar de um método em meio aquoso versátil e de baixa complexidade, que propicia o controle de diversos parâmetros e por se tratar do método mais usual para a elaboração de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica. Sendo uma metodologia de síntese consolidada pelo Grupo 3NANO da Universidade de Brasília. Esse método possibilita

a elaboração de diferentes composições estequiométricas e tamanhos de nanopartículas o que, conseqüentemente, atribui diferentes características e propriedades aos fluidos magnéticos finais. As variações na composição das nanopartículas podem ser obtidas com o uso de diferentes metais divalentes (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}), em diferentes proporções entre eles, junto a sais de ferro trivalente (Fe^{3+}).

O processo de elaboração de um fluido magnético de dupla camada elétrica (EDL-MF) segue três etapas esquematizadas na figura 1.1:

Etapa 1 - Obtenção das nanopartículas magnéticas.

Etapa 2 - Subdividida em acidificação (Etapa 2a) e tratamento superficial (Etapa 2b).

Etapa 3 - Peptização das nanopartículas em uma solução coloidal estável.

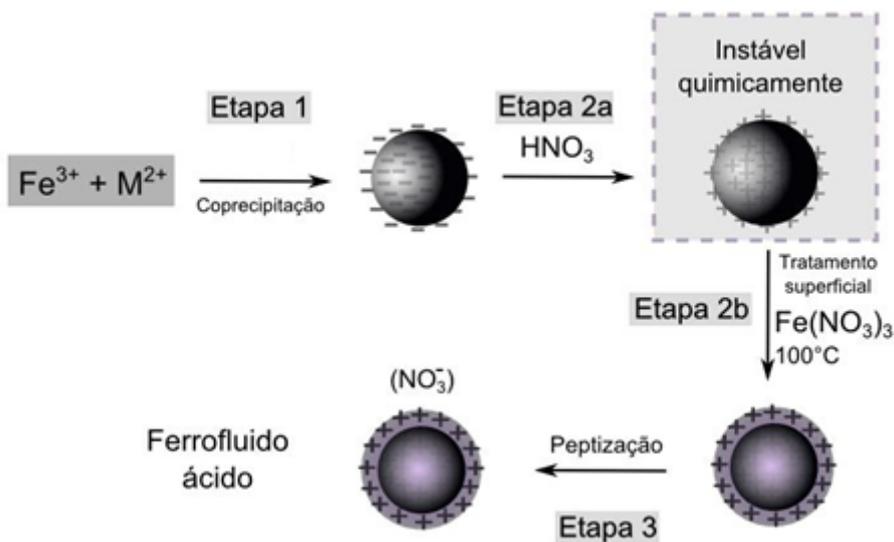


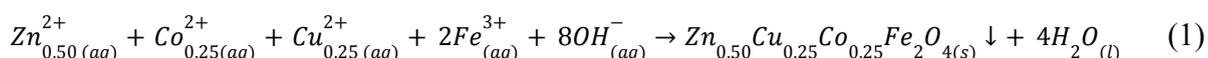
Figura 1.1. Diagrama geral de elaboração de um fluido magnético do tipo EDL-MF. **Fonte:** (COPPOLA, 2016).

1.1.1. Obtenção das nanopartículas

A síntese química do núcleo de nanopartículas do tipo *core-shell* de ferritas mistas de cobalto, cobre e zinco com estequiometria alvo $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, é efetuada através da condensação química de uma mistura de cátions divalentes, M^{2+} (Co, Cu e Zn), e de cátions trivalentes Fe^{3+} , na proporção de 1:2 entre M^{2+} e Fe^{3+} , em meio alcalino. Trata-se de uma coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino (etapa 1).

O método de síntese de caráter químico, envolve reações de policondensação entre soluções dos metais divalentes com uma solução de Ferro III: Cloreto de Cobalto (CoCl_2), Cloreto de Cobre (CuCl_2), Cloreto de Zinco (ZnCl_2) e Cloreto Férrico (FeCl_3). Todos foram oriundos do mesmo tipo de sal (Cloretos) para evitar o excesso de co- e contra-íons distintos no sistema. Sendo que a síntese ocorre em meio básico, com a utilização de Hidróxido de Sódio (NaOH).

A reação global de síntese pode ser expressa como:



Na etapa de formação do coprecipitado seguiu-se o seguinte protocolo:

1) Em um béquer, em uma chapa de aquecimento e com um agitador mecânico, foram aquecidos dois litros de água deionizada Tipo I (Milipore MilliQ. Qualidade do Gradiente) à uma temperatura um pouco abaixo de sua temperatura de ebulição, cerca de 70°C . Posteriormente, foi acrescentado NaOH (base forte) na concentração de 2 mol/L;

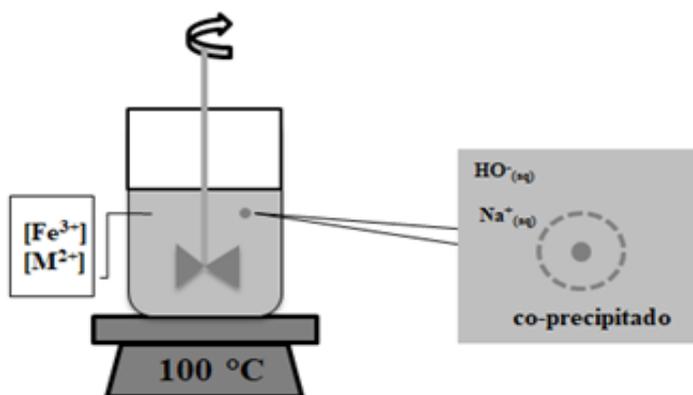


Figura 1.2. Representação esquemática do sistema experimental para síntese de nanopartículas magnéticas pela via de coprecipitação hidrotérmica. **Fonte:** (FRANÇA, 2018).

2) Em outro béquer, com aquecimento e agitação magnética, foi feita a mistura das soluções salinas dos metais previamente dosadas por FAAS nas seguintes quantidades: 333,3 mL de cloreto férrico (FeCl_3); 41,675 mL de cloreto de cobalto (CoCl_2); 41,675 mL de cloreto de cobre (CuCl_2); 83,35 mL de cloreto de zinco (ZnCl_2) nas concentrações de 0,5 mol/L. Posteriormente, transferiu-se a solução de mistura dos metais para o sistema alcalino, isso, somente após o início do processo de ebulição da solução alcalina. Nesse momento, a

velocidade de adição das soluções dos metais interfere no tamanho das nanopartículas, no entanto, este trabalho não buscou observar as relações entre condições de síntese e tamanho de partícula, portanto, a adição da solução dos metais foi feita de maneira constante e rápida, com auxílio de uma proveta e um funil;

3) Manter o sistema sob aquecimento e agitação durante 30 minutos;

4) Após os 30 minutos, removeu-se a chapa de aquecimento e o agitador mecânico, e um ímã foi usado para agilizar a decantação do precipitado e facilitar o processo posterior de lavagem das nanopartículas;

5) Realizou-se quatro lavagens do precipitado com água destilada, sempre retirando o líquido sobrenadante com o auxílio de uma bomba de vácuo.

1.1.2. Tratamento químico de superfície

Ao final da etapa 1, as nanopartículas magnéticas são obtidas na forma de um precipitado escuro. Como consequência do processo de síntese em meio fortemente básico, as nanopartículas magnéticas são carregadas negativamente devido a sua característica superficial rica em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons (H^+) com o seu meio (COPPOLA, 2016).

A submissão das nanopartículas magnéticas à sucessivas lavagens com água, promovem uma diminuição da força iônica presente no seio da dispersão. Mas em seguida, esse precipitado deve ser submetido a um processo de acidificação com a adição da solução de ácido nítrico (HNO_3), na concentração 2 mol/L, ao sistema (etapa 2a) para promover a inversão de carga superficial das nanopartículas, bem como a dissolução de possíveis subprodutos secundários que possam ter sido formados na etapa 1 (PILATI, 2017).

A etapa de acidificação objetiva uniformizar o produto formado (composição química, tamanho e formato), uma vez que é comum o surgimento de nanopartículas heterogêneas. O período de duração desse tratamento é de cerca de 12 horas, e o que define a necessidade de mais ou menos tempo é o início da dissolução do precipitado. Logo, o processo deve ser sempre acompanhado para a observação e avaliação dessa evolução.

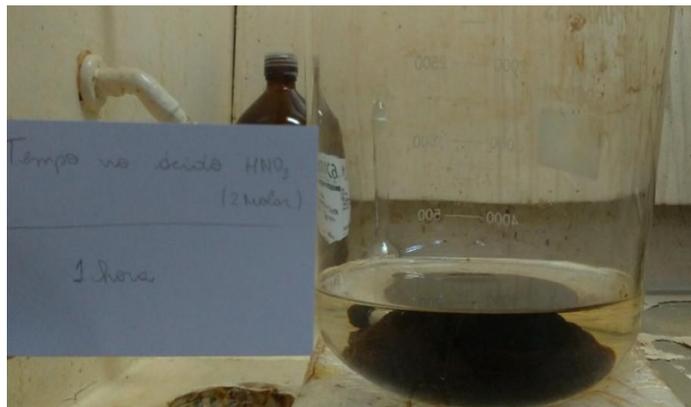


Figura 1.3. Evolução da acidificação (Etapa 2a): Após uma hora do início do processo.



Figura 1.4. Evolução da acidificação (Etapa 2a): Após oito horas do início do processo.

Comparando-se as figuras 1.3 e 1.4, nota-se uma diferença de tonalidade do sobrenadante e uma diferença no volume do precipitado escuro que diminuiu com o passar do tempo de acidificação.

Ocorre que na condição de pH ácido, as nanopartículas são termodinamicamente instáveis e são degradadas espontaneamente (COPPOLA, 2016). Para evitar esse processo, realizou-se um tratamento químico de superfície com a adição de 200 mL de solução de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 0,5 mol/L, ao precipitado. O sistema foi colocado em aquecimento e com agitação magnética. A partir do ponto de ebulição, e sob agitação, a solução foi mantida em ebulição durante 20 minutos. Passado esse tempo, o sistema foi deixado em repouso sobre um ímã e o sobrenadante extraído por sucção mecânica.

O tratamento químico com nitrato férrico promove um enriquecimento em ferro na camada superficial das nanopartículas e auxilia na estabilidade em meio ácido. Sendo que após esta etapa, as nanopartículas apresentam uma nova estrutura de partícula denominada

core-shell (núcleo-casca), com o núcleo mantendo sua composição química de síntese, envolto por uma casca superficial composta por maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (PILATI, 2017).

1.1.3. Peptização

A última etapa de síntese de um fluido magnético de dupla camada elétrica EDL-MF, consiste em remover a força iônica do sistema por intermédio de sucessivas lavagens do precipitado obtido após o tratamento de superfície, com uma mistura de acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) e água (H_2O), sempre retirando-se o sobrenadante, com o auxílio de um ímã e de um sistema de sucção para remoção apenas do sobrenadante, a fim de evitar a perda de material magnético. Posteriormente, dispersa-se as nanopartículas lavadas em uma solução ácida de pH 2, aproximadamente (COPPOLA, 2016).

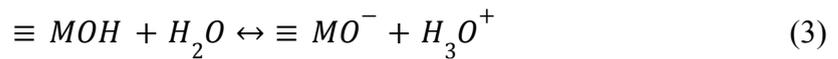
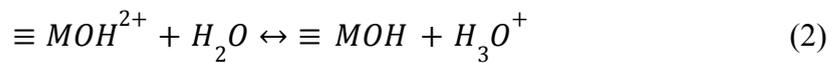
A justificativa para as sucessivas lavagens do precipitado é destacada por Coppola (2010) que salienta as condições físico químicas das nanopartículas em solução após o término do tratamento superficial com nitrato férrico: a força iônica da solução com o precipitado é demasiadamente alta, o que acaba inviabilizando a peptização para obtenção de fluidos magnéticos estáveis. Para entender a estabilidade coloidal de ferrofluidos magnéticos, discute-se no tópico a seguir, as forças interpartículas relacionadas.

Então, seguindo-se o protocolo de síntese de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica apresentado, sintetizou-se uma amostra de fluido magnético denominada W1, obedecendo as proporções de 2-1 entre ferro e metal divalente e a divisão percentual de cada metal divalente 25% para cobre e cobalto e 50% para zinco. Além disso, deve-se salientar que após a finalização de cada etapa de síntese foram retiradas alíquotas do material para submetê-las às análises estruturais, morfológicas, químicas e magnéticas. Desse modo, foram denominadas 3 alíquotas retiradas após algumas etapas de síntese:

- Nanopartículas obtidas após a coprecipitação (etapa 1) - alíquota W1A;
- Nanopartículas obtidas após a acidificação (etapa 2a) - alíquota W1B;
- Ferrofluido final obtido após a peptização (etapa 3) - alíquota W1.

1.1.4. Carga de superfície em EDL-MF

As nanopartículas magnéticas elaboradas pela rota de síntese química utilizada neste trabalho, são caracterizadas por sua carga superficial que varia de acordo com o pH da solução ou dispersão em que estão dispostas. A densidade superficial de carga das nanopartículas é dependente do pH: em pH baixo (ácido) as partículas são positivamente carregadas, em pH alto (básico) têm carga negativa e em pH neutro tendem a coagular (ISRAELACHVILI, 2011). Essa carga de superfície é consequência das propriedades ácido-básicas dos grupos superficiais dos nanocristais que se comportam como um ácido diprótico de Brønsted que conduz a partir dos equilíbrios ácido-básicos:



Os três tipos de sítios superficiais apresentados acima são descritos como: $\equiv MOH^{2+}$ em meio fortemente ácido o que promove uma densidade superficial de carga positiva), $\equiv MO^-$ em meio fortemente básico o que promove uma densidade superficial de carga negativa e $\equiv MOH$ em meio neutro (ISRAELACHVILI, 2011).

Em nanocolóides magnéticos, pH com valores inferiores a 3,5 e superiores a 10,5 impõem uma superfície de nanopartículas eletricamente saturada, de modo que a interação eletrostática inter partículas é suficiente para estabilizar o colóide. No entanto, é destacado que para valores extremos de pH a força iônica torna-se elevada e não permite a obtenção de soluções coloidais estáveis devido à alta repulsão de Coulomb (SOUSA, 2003).

Ferrofluidos magnéticos do tipo EDL-MF possuem uma estabilidade coloidal alcançada por meio de um balanço entre interações atrativas e repulsivas interpartículas. Nesta classe específica de nanomateriais, a estratégia utilizada para promover a repulsão entre partículas pode ser feita por meio de uma barreira física ou estérica (atingida através de moléculas ligadas à superfície) ou por meio de uma barreira eletrostática (atingida por uma densidade superficial de cargas) (PILATI, 2017).

A seguir são detalhados aspectos da estabilidade coloidal de um EDL-MF, visto que além da carga superficial, uma série de outras forças físico-químicas atuam e influenciam a

estabilidade coloidal: repulsões eletrostáticas oriunda das cargas superficiais das nanopartículas, moduladas pelos íons H^+ em meio a dispersão; interações dipolo magnéticas e as interações atrativas de Van der Waals. E essa estabilidade coloidal pode ser explicada pela teoria DLVO (Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek) que avalia um balanço entre duas dessas principais forças: Van der Waals e repulsão eletrostática. Essa teoria ainda pode ser expandida e englobar as forças dipolares magnéticas nesse balanceamento, constituindo a teoria X-DLVO.

1.2. Estabilidade coloidal

Nanopartículas magnéticas de uma dispersão coloidal estão submetidas a um gradiente de campo gravitacional, promovendo uma tendência à sedimentação com o tempo. Pilati (2017) ainda destaca outro tipo de força semelhante ao gradiente gravitacional, mas que atua sobre materiais magnéticos, um gradiente de campo magnético que também pode promover o processo de sedimentação. Neste contexto, a obtenção de um colóide estável a longo prazo é possível através da dispersão de partículas pequenas e/ou de baixa densidade (para o caso gravitacional) e pequenas e/ou pouco magnéticas (para o caso da sedimentação magnética).

Para o contrabalanceamento desses gradientes, atua um tipo de força que está no alicerce da estabilidade coloidal a longo prazo, o movimento Browniano (decorrente do processo caótico de colisão das moléculas do solvente com as partículas) e que está associado a uma energia térmica $k_B T$, nas seguintes relações dispostas por Rosensweig (1985):

$$\frac{\text{Energia Térmica}}{\text{Energia Magnética}} = \frac{k_B T}{\mu_0 \mu H} \geq 1 \quad (4)$$

$$\frac{\text{Energia Térmica}}{\text{Energia Gravitacional}} = \frac{k_B T}{\Delta_\rho V g L} \geq 1 \quad (5)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, μ o momento magnético da nanopartícula de volume V, dado por $\mu = M_S V$, com M_S sendo a magnetização de saturação, H é o campo magnético aplicado, Δ_ρ a diferença de

densidade entre as NPs e o solvente, g é a aceleração gravitacional e L a elevação no campo gravitacional.

Pilati (2017) considera calcular o diâmetro crítico de nanopartículas para a sedimentação, no entanto, os valores atrelados à situação de uma única partícula isolada é um cenário ilusório, visto que em um fluido magnético real há uma grande concentração de nanopartículas que colidem e interagem entre si. Assim, a estabilidade coloidal a longo prazo para um sistema de “ n ” partículas deve ser planejada considerando, também, as interações interpartículas, que podem apresentar um caráter atrativo ou repulsivo. As interações repulsivas entre as partículas são introduzidas para contrabalancear as interações de Van der Waals e dipolares magnéticas, ambas de caráter atrativo. A repulsão entre as partículas pode ser obtida seja por meio de uma densidade superficial de cargas e/ou ainda através de uma barreira física (estérica) induzida pela funcionalização das nanopartículas com surfactantes ou polímeros, por exemplo.

1.2.1 Forças interpartículas

Em ferrofluidos magnéticos a garantia da sua estabilidade coloidal é resultante de um cuidadoso equilíbrio entre interações interpartículas (atrativas) de Van der Waals e dipolar magnética, que devem ser contra balanceadas por forças de caráter repulsivo, do tipo eletrostática, introduzidas ao sistema coloidal.

Um primeiro tipo de força atrativa interpartícula a se considerar em um colóide magnético é a interação dipolar magnética, oriunda do caráter magnético da fase dispersa. A fase dispersa de um fluido magnético, ou seja, as nanopartículas magnéticas, apresentam momentos magnéticos não nulos. E dessa forma, a interação dipolar magnética entre uma partícula e suas vizinhas dependerá da orientação relativa dos momentos magnéticos (PILATI, 2017).

As interações dipolares magnéticas são caracterizadas como interações de longo alcance entre os dipolos das nanopartículas μ_1 e μ_2 . Esses dipolos magnéticos podem possuir orientações e posições que favorecem uma interação atrativa ou repulsiva. Essas interações, em média, favorecem sempre o caráter atrativo entre nanopartículas, algo que pode induzir a formação de agregados (SILVA, 2013).

Rosensweig (1985) analisando o conjunto de partículas de momentos magnéticos μ_1 e μ_2 , separadas por uma distância de centro a centro igual a r , normaliza o potencial de interação dipolar magnética pela energia térmica na seguinte equação:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = - \frac{\mu_0}{k_B T 4\pi r^3} (\mu_1 \cdot \mu_2 - \frac{3}{r^2} (\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r)) \quad (6)$$

A partir da expressão acima para a interação dipolar magnética e considerando uma situação ideal em que duas partículas idênticas de diâmetro D , com volume $V = \pi D^3 / 6$ e momentos magnéticos $\mu_1 = \mu_2 = M_s V$, pode-se definir um parâmetro que caracteriza a intensidade do acoplamento dipolar magnético X , pela seguinte equação:

$$X = \frac{1}{144 k_B T} \frac{\mu_0 \pi M_s^2 D^6}{r^3} \quad (7)$$

As interações dipolares magnéticas são consideradas desprezíveis quando a intensidade do acoplamento dipolar magnético é muito menor que 1 ($X < 1$). Essa intensidade é menor que 1 quando os momentos magnéticos ($M_s V$) são muito pequenos, quando as partículas se encontram separadas por uma grande distância r no da nanocolóides muito diluídos e quando a energia térmica é suficientemente grande para desprezar o caráter atrativo dessa força.

Um segundo tipo de força atrativa em sistemas coloidais magnéticos, não magnéticos e soluções, são as forças de Van der Waals. Rosensweig (1985) destaca que para partículas esféricas de diâmetro D , separadas por uma distância entre seus centros r , podemos estimar o potencial atrativo de Van der Waals a partir da expressão de Hamaker:

$$\frac{U_{vdW}}{k_B T} = - \frac{A}{6 k_B T} \left[\frac{2}{(\alpha^2 - 4)} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \frac{(\alpha^2 - 4)}{\alpha^2} \right] \quad (8)$$

onde A é constante de Hamaker que depende do meio e $\alpha = 2r/D$.

Para a obtenção de um fluido magnético com elevada estabilidade coloidal, é necessário contrabalançar os potenciais de van der Waals e dipolares magnéticos pela inserção no sistema, de forças de caráter repulsivo. Em fluidos magnéticos aquosos, ou seja, com nanopartículas dispersas em água que é um composto polar, a estabilidade coloidal pode ser alcançada introduzindo-se uma densidade de cargas na superfície das nanopartículas, oriundas da concentração do íon H^+ em solução, ou seja, do pH da solução. A densidade superficial de carga é determinada, então, pelo pH da dispersão e a força iônica determina o comprimento de Debye, inerente à blindagem do potencial de superfície (SILVA, 2013).

A introdução de uma densidade de carga superficial às nanopartículas magnéticas induz o surgimento da dupla camada elétrica cujo comprimento denominado como comprimento de Debye (k^{-1}), determina a intensidade da repulsão eletrostática entre as duplas camadas. Para a obtenção do potencial de repulsão eletrostática, deve-se resolver a equação de Poisson-Boltzmann expressa na sua forma linearizada o potencial de repulsão eletrostática da seguinte forma:

$$\frac{U_{Elec}}{k_B T} = \frac{\sigma^2 \pi D^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T k^2 r} \exp[k(D - r)] \quad (9)$$

onde r é a distância centro a centro entre as partículas, σ é a densidade de carga superficial das partículas, ϵ é a permissividade dielétrica do solvente e k^{-1} é o comprimento de Debye (ISRAELACHVILI, 2011).

O comprimento de Debye pode ser expresso pela seguinte equação:

$$k^{-1} = \left(\frac{e^2 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{-1/2} \quad (10)$$

onde i é o número de íons (pontuais) de cargas z_i , por unidade de volume.

1.2.2 Potencial de interação de par

Israelachvili (2011) destaca a teoria DLVO, que é comumente empregada na caracterização e compreensão da estabilidade de nanocolóides carregados convencionais, como um potencial de par resultante de interações atrativas de Van der Waals (U_A) com interações repulsivas eletrostáticas (U_{Elec}).

Essa teoria possui tal nomenclatura devido aos seus criadores: Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (DLVO), e pode ser descrita pela seguinte fórmula, onde U_T é a representação de potencial de par:

$$U_T = U_A + U_{Elec} \quad (11)$$

A figura 1.5 relaciona o potencial de par pela teoria DLVO em fluidos de dupla camada elétrica, considerando o balanço entre as interações atrativas de Van der Waals e a repulsão eletrostática que induz concentrações de carga superficial ao colóide.

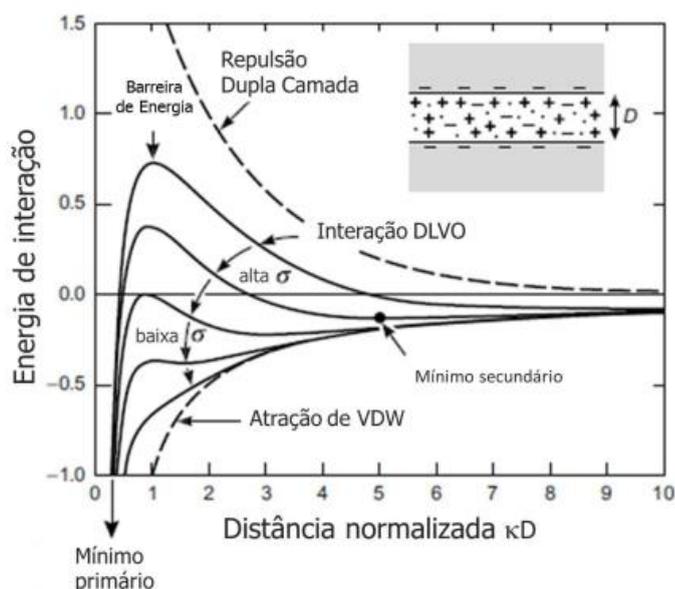


Figura 1.5. Potencial DLVO para ferrofluidos de dupla camada elétrica, em função da distância normalizada interpartículas κD . Evidencia-se a variação da concentração de carga

superficial (σ) e sua relação com os mínimos primários e secundários das barreiras de energia.

Fonte: (GOMES, 2014), adaptada de (ISRAELACHVILI, 2011).

Mediante análise minuciosa do gráfico disposto na figura 1.5, é possível verificar a presença de um mínimo primário para distâncias interpartículas muito curtas, que quando superado está associado à coagulação irreversível do ferrofluido. Já o mínimo primário que se constitui na maior barreira de energia (pico de maior intensidade) ocorre para situações em que as nanopartículas encontram-se altamente carregadas em pH alto ou baixo, portanto, as interações repulsivas predominam. Com uma diminuição da concentração de cargas superficiais pela imposição de um pH mediano, por exemplo, a barreira energética tende a diminuir, levando à agregação das nanopartículas e coagulação irreversível do ferrofluido.

CAPÍTULO 2

Caracterização estrutural, morfológica e química das nanopartículas de ferritas do tipo *core-shell* $Zn_{0,5}Co_{0,25}Cu_{0,25}Fe_2O_4@Y-Fe_2O_3$

2.1 Caracterização estrutural das nanopartículas

2.1.1 Estrutura cristalina espinélio

As nanopartículas magnéticas são compostas por óxidos de fórmula geral (MFe_2O_4) de ferro trivalente (Fe^{3+}) combinados com cátions metálicos divalentes (M^{2+}), que podem se cristalizar em diferentes estruturas cristalinas (espinélio, hexagonal, ortorrômbica, etc).

O fluido magnético deste trabalho é constituído por nanopartículas à base de ferritas que assemelham-se estruturalmente ao mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). Essa estrutura cristalográfica é caracterizada por 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos. Esses sítios são parcialmente preenchidos: um oitavo dos sítios tetraédricos e metade dos sítios octaédricos são preenchidos por cátions metálicos, como representado na figura 2.1 (GOLDMAN, 2010; CULLITY & GRAHAM, 2009).

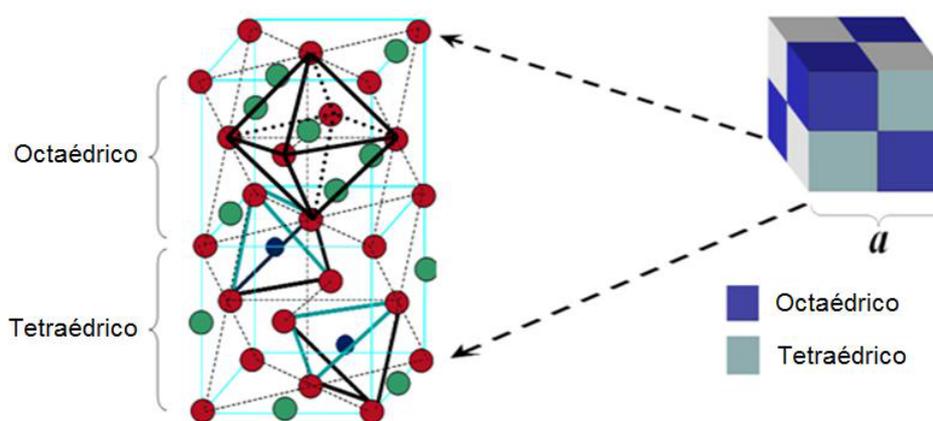


Figura 2.1. Representação esquemática dos sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura espinélio. Sendo a o parâmetro de malha que consiste no comprimento da aresta na rede cúbica. **Fonte:** (SILVA, 2015).

A estrutura espinélio pode ser classificada de três formas: normal, inversa e mista. Essa classificação leva em consideração a distribuição de ocupação catiónica nos sítios A e B que pode ser representada pela seguinte fórmula cristalográfica (CULLITY & GRAHAM, 2009):

$$\left[M_{(1-\delta)}^{2+} Fe_{\delta}^{3+} \right]_A \left[Fe_{(2-\delta)}^{3+} M_{\delta}^{2+} \right]_B O_4^{2-} \quad (12)$$

onde δ é o fator de ocupação, dado pela fração de cátions (M^{2+}) nos sítios B (octaédricos). Quando os cátions (M^{2+}) residem apenas nos sítios A enquanto os cátions (Fe^{3+}) residem apenas nos sítios B, o espinélio é chamado de normal ($\delta = 0$) e têm-se que $[M^{2+}]_A [Fe^{3+}]_B O_4^{2-}$.

No entanto, quando os cátions (Fe^{3+}) são igualmente distribuídos nos sítios A e B ($\delta = 1$), o espinélio é inverso, e sua representação cristalográfica é $[Fe^{3+}]_A [Fe^{3+} M^{2+}]_B O_4^{2-}$. Há ainda o caso em que os cátions (Fe^{3+}) e (M^{2+}) preenchem parcialmente os sítios A e B, levando a um fator de ocupação entre 0 e 1, caso de um espinélio misto que possui a seguinte representação:

$$\left[M_{(1-\delta)}^{2+} Fe_{\delta}^{3+} \right]_A \left[Fe_{(2-\delta)}^{3+} M_{\delta}^{2+} \right]_B O_4^{2-}.$$

Shriver et al. (2008) discute as possíveis trocas de posições dos íons metálicos divalentes M^{2+} e Fe^{3+} nos sítios A e B sob a luz da teoria do campo cristalino. A estabilidade do sólido inorgânico é resultado dos processos de interação entre seus centros de cargas positivas (íons metálicos M^{2+} e Fe^{3+}) e negativas (ligantes O^{2-}). O par de elétrons do ligante, considerado como um ponto de carga, repele os elétrons dos orbitais d em grupos com energias diferentes que dependem da simetria do sítio intersticial. Dessa forma, a interação entre eles ocorre com magnitudes distintas. Quanto ao ordenamento dos íons nos sítios, o ferro trivalente, de configuração d^5 , não tem preferência entre os sítios A e B. No entanto, se M^{2+} tem uma configuração d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 a estrutura inversa é preferida e se a configuração é d^{10} , a estrutura normal é privilegiada. Dessa forma, as ferritas de cobalto (d^7) cristalizam em uma estrutura inversa, contrariamente a ferrita de zinco (d^{10}) que apresenta uma estrutura normal. As estruturas normais e inversas representam casos extremos e nas ferritas mistas,

como as sintetizadas nesse trabalho, a distribuição catiônica é intermediária, elas são conhecidas então como estruturas espinélio do tipo mista.

2.1.2. Estudo por difração de raios X

As nanopartículas, assim como todos os sólidos cristalinos, consistem em um arranjo de átomos que se repete periodicamente formando uma rede cristalina, portanto, passíveis de análise por difração de raios X. A difração de raios X (XRD) é uma técnica que utiliza-se de feixes de raios X, cujo comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos, que incidem sobre os átomos da malha cristalina, sofrendo reflexões regulares (ângulos 2θ) (ATKINS & JONES, 2007).

Trata-se de uma técnica muito útil na determinação da estrutura cristalina e do diâmetro médio das nanopartículas formadas, pois, o perfil de difração obtido é característico de cada fase cristalina. A periodicidade da rede cristalina do material analisado induz a existência de um feixe difratado (interferência construtiva) dentro de certas direções do espaço característicos do edifício cristalino (COPPOLA, 2016).

A relação entre o ângulo de difração θ , o comprimento de onda λ do feixe de raios X incidente e a distância interplanar (d_{hkl}) de uma família de planos reticulares é dada pela equação de Bragg:

$$2d_{hkl} \text{Sen}\theta = \lambda n \quad (13)$$

onde n é um número inteiro que representa a ordem da difração e θ é o ângulo de incidência do feixe. Calculando-se as distâncias interplanares (d_{hkl}) e avaliando-se a intensidade relativa dos picos de difração, é possível comparar seus valores padrões das tabelas ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) para cada material. Ainda por meio deste método, consegue-se indexar os picos característicos associados às famílias de planos (h, k, l) da estrutura cristalina.

Outra medida interessante de análise cristalográfica, é o denominado parâmetro de malha $\langle a \rangle$ ou parâmetro de rede da estrutura cristalina. Esse parâmetro pode ser calculado a partir da fórmula que relaciona os índices de Miller, que representam a orientação das famílias de planos cristalinos, à distância interplanar:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}} \quad (14)$$

Ao comparar a análise de raios X entre sólidos cristalinos macroscópicos e em escala nano: em um difratograma de raios X de um sólido cristalino bulk, os picos de difração são infinitamente finos, mas, quando se analisa um material em escala nanométrica, a redução na extensão da rede cristalina induz um alargamento nestes picos. Assim, a relação entre o tamanho cristalino e a largura à meia altura do pico é dada pela fórmula de Scherrer:

$$D_{RX} = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (15)$$

Por meio desta fórmula, pode-se estimar o diâmetro médio cristalino das nanopartículas (D_{RX}). Considerando κ como um fator de correção ($0,7 \leq \kappa \leq 1,7$) que depende da forma da partícula, dos índices (h, k, l) dos planos refletores, da definição particular usada para a largura do feixe assim como daquela relativa à dimensão da partícula. No caso das nanopartículas estudadas, como elas são aproximadamente esféricas, o valor de κ é 0,9 e β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade.

Neste trabalho a técnica de XRD foi utilizada para analisar os nanomateriais obtidos após cada etapa da síntese, nomeados como: W1A (após a etapa de coprecipitação), W1B (após a acidificação) e W1 (após a peptização). Essas alíquotas coletadas ao longo das etapas de síntese, sofrem um processo de evaporação do solvente de forma que se obtém para a análise, apenas um pó fino que foi macerado com o auxílio de um almofariz e de um pistilo, e transferido para o porta amostra na forma de um pó homogêneo e finamente disperso. As medidas foram executadas em um difratômetro D8 Focus (Bruker) instalado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, usando radiação $K\alpha$ do cobre, com $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, na faixa 2θ de $10^\circ - 90^\circ$.

Na figura 2.2 são apresentados os difratogramas referentes às análises das amostras após cada etapa de síntese. Para todos eles, a indexação dos picos de difração, utilizando os índices de Miller, indicam a formação de estrutura cristalina do tipo espinélio. Os picos de difração indexados são característicos da estrutura cúbica espinélio.

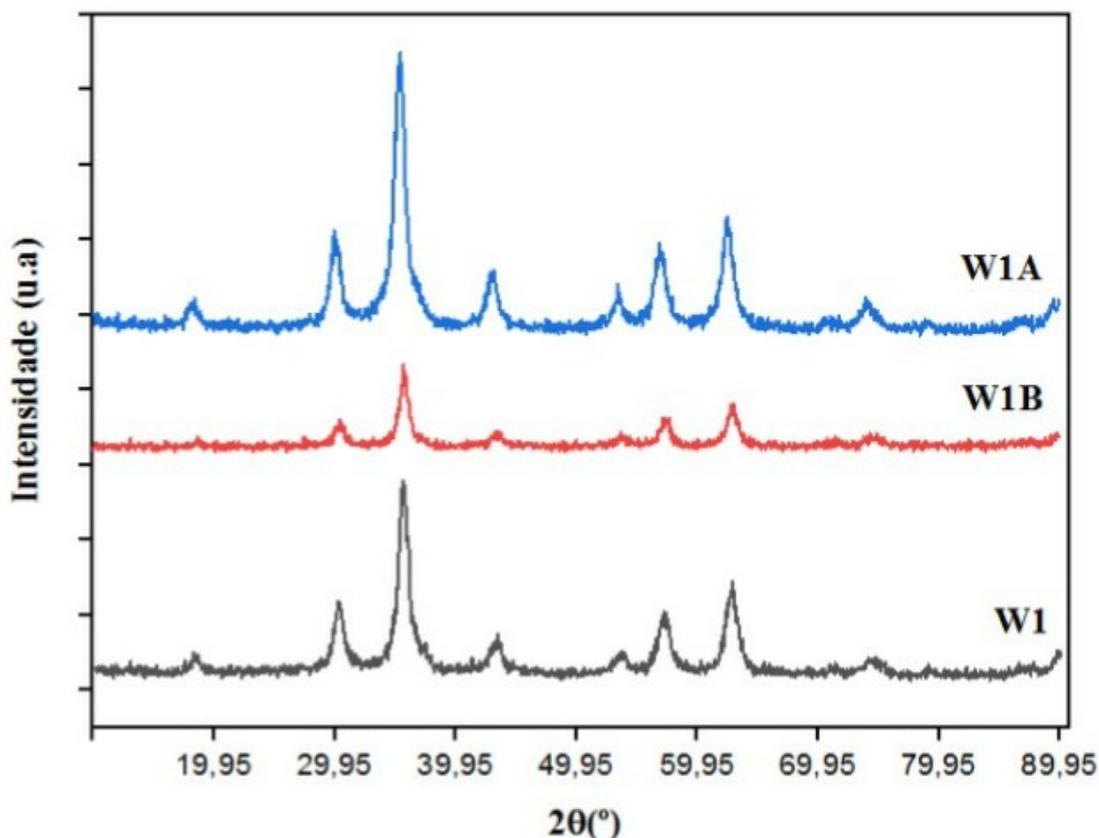


Figura 2.2. Difratogramas das nanopartículas de ferritas mistas de cobalto, cobre e zinco. Espectros obtidos após cada etapa da síntese: W1A (após a coprecipitação), W1B (após a acidificação) e W1 (ferrofluido).

Na figura 2.2, observam-se difratogramas resultantes da análise de raios X de alíquotas retiradas após cada uma das três etapas de síntese de um EDL-MF. O primeiro deles refere-se a alíquota W1A obtida após a etapa de coprecipitação, com uma nanopartícula que possui diâmetro médio de 7,52 nm. O segundo difratograma se refere a alíquota W1B obtida após a etapa de acidificação, apresentando uma nanopartícula com um diâmetro médio de 7,86 nm. Por fim, o terceiro difratograma se refere a alíquota W1 referente ao ferrofluido, com nanopartículas possuindo diâmetro médio de 8,28 nm.

Observando os picos de difração exibidos nos difratogramas de cada uma das alíquotas analisadas e avaliando-se a intensidade relativa dos picos de difração, é possível comparar seus valores com os padrões das tabelas ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) para material em questão, e constata-se que são correspondentes a estrutura cristalina

do tipo espinélio e que apresentam única fase devido a correlação entre os picos dos difratogramas apresentados, característicos do mineral espinélio. Além disso, após cada uma das etapas, não houve a ocorrência do surgimento de novos picos de difração, ou seja, não há a formação de outras fases cristalográficas.

Uma outra importante observação, é relativa ao pequeno aumento do diâmetro médio das nanopartículas D_{RX} , calculado pela fórmula de Scherrer, entre as etapas de síntese que se sucedem. Se considerada uma margem de erro de 10% na caracterização dos tamanhos médios por DRX, nessa perspectiva, não se pode afirmar que houve crescimento cristalino significativo. No entanto é sabido que a etapa de acidificação com ácido nítrico que dissolve subprodutos não homogêneos e indesejáveis, à medida que, também, pode dissolver as próprias nanopartículas que são instáveis em meio ácido com o passar do tempo, pode acabar minimizando o diâmetro médio de nanopartículas. Da mesma forma, sabe-se também, que o tratamento superficial com nitrato férrico promove a incorporação de íons de Fe na estrutura cristalina pré-existente, o que pode aumentar significativamente o diâmetro médio das nanopartículas.

A tabela 2.1 apresenta os valores calculados das distâncias interplanares (d_{hkl}), parâmetro $\langle a \rangle$ e diâmetro das nanopartículas (D_{RX}), como resultado da análise da técnica de difração de raios X.

	Pico [hkl]	d_{hkl} (Å)	D_{hkl} (Å) Médio	$\langle a \rangle$ (Å)	$\langle a \rangle$ (Å) Médio	D_{RX} (nm)	D_{RX} (nm) Médio
W1A (Coprecipitação)	[220]	2,95	2,13	8,35	8,34	7,53	7,52
	[311]	2,52		8,34		8,37	
	[400]	2,08		8,31		5,28	
	[511]	1,61		8,35		7,97	
	[440]	1,48		8,36		8,45	
	[220]	2,96		8,38		7,99	

W1B (Acidificação)	[311]	2,52	2,13	8,34	8,37	7,04	7,86
	[400]	2,09		8,37		8,02	
	[511]	1,61		8,39		7,96	
	[440]	1,48		8,39		8,29	
W1 (Peptização)	[220]	2,93	2,12	8,29	8,32	7,44	8,28
	[311]	2,50		8,30		9,01	
	[400]	2,08		8,32		6,62	
	[511]	1,60		8,33		9,04	
	[440]	1,47		8,34		9,27	

Tabela 2.1. Valores das distâncias interplanares, parâmetros de redes e diâmetros das nanopartículas calculados a partir da análise de raios X, das amostras após as três etapas de síntese.

É possível observar, comparando os parâmetros de malha das três etapas (após a coprecipitação, acidificação e tratamento superficial), que o tratamento de superfície com nitrato férrico promove uma leve redução no parâmetro de malha da amostra: 2,13 na etapa de acidificação para 2,12 na etapa de tratamento superficial com nitrato férrico), isso já foi observado por França (2018) para nanopartículas mistas de cobre, zinco e cobalto com estequiometria experimental $Zn_{0,24}Co_{0,52}Cu_{0,24}Fe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$. Este resultado pode estar relacionado à estrutura núcleo/casca das nanopartículas e à existência da camada superficial de maghemita, que provoca uma pequena diminuição do parâmetro de malha. França (2018) vai além e diz que os íons Fe^{3+} difundem para os sítios tetraédricos da rede cristalina ocupando os sítios vazios e/ou sendo trocados pelos metais divalentes M^{2+} . E assim, essa nova ocupação diminuiria a distância interplanar por encurtamento dos centros de cargas e

como consequência diminuiria o parâmetro de rede associado ao pico. De fato, observando os valores de d_{hkl} das três etapas de síntese, apresentados na tabela 2.1 reitera-se esta afirmação.

2.2 Caracterização morfológica das nanopartículas por microscopia eletrônica

Complementar a caracterização por difração de raios X, é possível fazer a caracterização morfológica das nanopartículas a partir de medidas de microscopia eletrônica de transmissão que fornece informações da forma, diâmetro mediano e da distribuição em tamanho das nanopartículas.

O funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão consiste em um feixe de elétrons produzido e acelerado por um canhão de elétrons que é conduzido até a amostra com o auxílio de um conjunto de lentes magnéticas controladas em aspectos de foco e contraste. O feixe de elétrons atinge e interage com a amostra que acaba transmitindo e retro espalhando parte desse feixe. O material resultante dessa técnica de análise consiste em micrografias, ou seja, imagem microscópica de alta resolução do plano da amostra, formadas a partir da interferência entre os feixes de elétrons transmitidos e difratados com os centros espalhadores gerando informações sobre estrutura cristalina, densidade e composição (EGERTON, 1986).

Por esse modelo de funcionamento, a análise por TEM requer uma amostra do material a ser analisado, suficientemente fina e de espessura inferior a 500 nm, para que o feixe eletrônico seja capaz de atravessá-la e fornecer informações não somente sobre a morfologia e distribuição de tamanhos, mas também sobre a cristalinidade e composição química da amostra.

A amostra de ferrofluido sintetizada nessa pesquisa, foi investigada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy* – TEM). O preparo da amostra para perpassar sob essa análise consiste na diluição de uma gota do fluido magnético em água pura em um *ependorf*. Após esse processo, uma gota é depositada sobre uma tela de cobre recoberta por carbono e logo após a água é evaporada sob vácuo. A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic – UFG, Goiânia) em um microscópio do tipo JEOL JEM-2100.

As figuras 2.3 e 2.4 apresentam as micrografias resultantes dessa análise e indicaram a síntese de uma ferrofluido com nanopartículas aproximadamente esféricas e com um certo grau de polidispersão em tamanho, variando entre 5 nm e 15 nm.

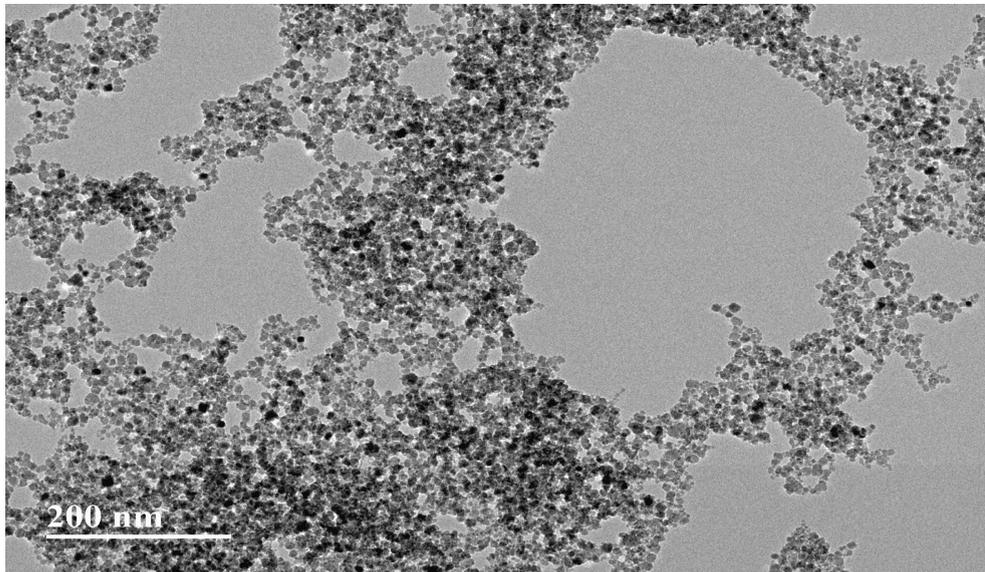


Figura 2.3. Micrografia das nanopartículas após a etapa de peptização.

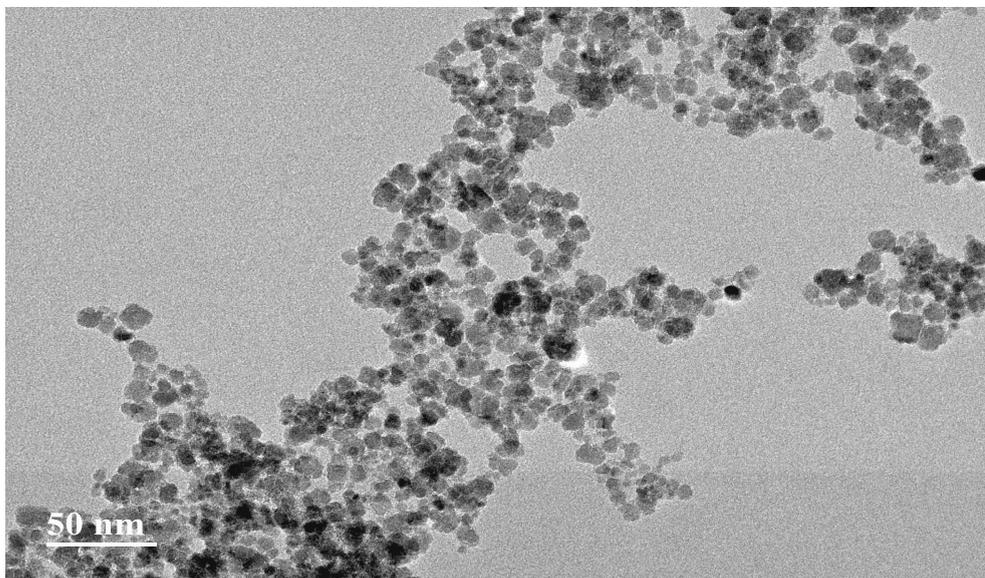


Figura 2.4. Micrografia das nanopartículas após a etapa de peptização. Com a ampliação é possível observar que as nanopartículas apresentam formas aproximadamente esféricas.

A distribuição em tamanho das nanopartículas e o tamanho médio estimado são determinados medindo o perímetro de aproximadamente 500 nanopartículas tomados em

diferentes micrografias resultantes da análise. A partir dessas medidas de perímetros, se determina o diâmetro das nanopartículas utilizando a seguinte relação:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}} \quad (16)$$

onde A é a área medida em nanômetros quadrados. Posteriormente, é construída uma distribuição de diâmetros das nanopartículas em um histograma (Figura 2.5), a fim de determinar aspectos de polidispersão e tamanho médio.

A função que melhor ajusta o histograma é uma distribuição do tipo log-normal, dada pela expressão:

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}DS} \exp \left[-\frac{1}{2S^2} \left(\ln \frac{D}{D_0} \right)^2 \right] \quad (17)$$

onde D_0 é o diâmetro mediano da distribuição ($\ln D_0 = \langle \ln D \rangle$) e S corresponde à polidispersão associada à distribuição. O ajuste fornece valores para os parâmetros da distribuição de diâmetro médio ($D_0 = 8,86$ nm) e índice de polidispersão ($S = 0,18$).

Ainda é possível relacionar o diâmetro característico D_0 e o índice de polidispersão "S" da distribuição log-normal de com o diâmetro de raios X pela relação:

$$D_{RX}^{Calc} = D_0 \exp (2,5 \cdot S^2) \quad (18)$$

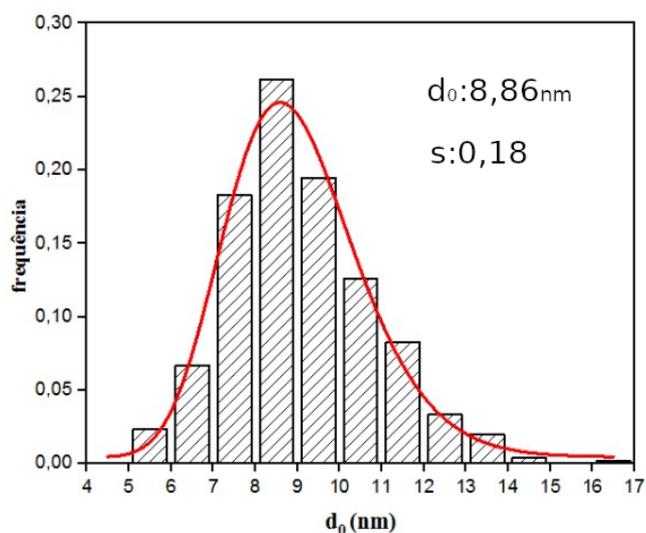


Figura 2.5. Histograma de distribuição em tamanho de nanopartículas a partir dos dados de TEM. Em linha vermelha está o ajuste de curva do tipo log-normal.

Na tabela 2.2 é apresentado um comparativo entre os diâmetros calculados por diferentes técnicas (TEM e DRX) para a mesma alíquota de amostra de ferrofluido, obtido após a etapa de peptização. O diâmetro mediano da distribuição D_0 obtido pela análise de TEM possui tamanho próximo ao correspondente a família [311] da alíquota W1 (Peptização) obtida pela análise de DRX. Quanto à polidispersão referente ao índice “S”, observa-se um certo grau de variação nos tamanhos dos diâmetros cristalinos, abaixo dos índices de polidispersão característicos das sínteses realizadas por coprecipitação hidrotérmica. Mas deve-se considerar que a caracterização do índice de polidispersão por essa técnica sofre interferências relativas a perícia de quem realiza a análise e da qualidade das micrografias.

Alíquota	D_0 (nm)	S	D_{RX}^{Calc} (nm)	D_{RX} (nm)
W1 (Peptização)	8,86	0,18	9,60	8,28

Tabela 2.2. Comparativos entre diâmetros cristalinos de uma mesma alíquota pelas técnicas: TEM e DRX.

2.3 Análise química dos nanomateriais

Fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF) sintetizados pelo protocolo utilizado neste trabalho de pesquisa, possuem nanopartículas magnéticas que variam sua composição química a cada etapa (coprecipitação, acidificação, tratamento com nitrato férrico) com perdas e ganhos de metais (Fe^{3+} e M^{2+}) que alteram sua estequiometria original de elaboração. Sendo assim, é necessária a caracterização química dessas nanopartículas ao final de cada etapa de síntese. Para isso, a composição química das nanopartículas foi investigada por duas técnicas: Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) em alíquotas obtidas após cada etapa de síntese na forma de pó e medidas de Espectrometria de Absorção Atômica em chama (FAAS), para determinar a concentração de nanopartículas do fluido magnético obtido.

2.3.1. Modelo *core-shell* (núcleo-casca) de composição química

A etapas de acidificação e tratamento superficial levam a uma modificação na composição das nanopartículas, isso pode ser averiguado ao se determinar a fração molar (χ_M) dos metais envolvidos, efeito que ocorre apenas na superfície das nanopartículas.

A determinação da fração molar é uma forma de se determinar a concentração de um componente (soluto ou solvente) em uma solução. Essa medida é aplicada às nanopartículas investigadas e indica a relação de concentração entre os metais que a formam, e pode ser expressa pela seguinte fórmula:

$$\chi_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]} \quad (19)$$

onde $[M^{2+}]$ representa a soma das concentrações de todos os metais divalentes que compõem a nanopartícula. Tourinho et al. (1998) afirma que após a etapa de coprecipitação, nanopartículas estequiométricas homogêneas possuem uma fração molar (χ_M) próxima ao valor de 0,33, visto que existe uma relação estequiométrica em mols, de 2 para 1 entre o ferro e a soma dos metais divalentes na composição da nanopartícula na etapa de coprecipitação.

A equação 19 exprime que para cada malha elementar existe um terço de metais divalentes. Posteriormente à etapa de coprecipitação na síntese de um EDL-MF, com o tratamento superficial, essa fração molar tende a ser alterada, devido ao enriquecimento do teor de Fe na superfície da nanopartícula.

Na etapa de acidificação, devido à condição ácida do sistema, ocorre a parcial dissolução das nanopartículas heterogêneas e instáveis que possam ter sido formadas, com a liberação de íons Fe, Zn, Cu e Co de forma não homogênea e fora da razão estequiométrica esperada a partir da fórmula da nanopartícula. Portanto, poderá haver uma variação nos valores de fração molar para mais ou menos a depender das quantidades dos metais perdidas para o seio da dispersão.

Na etapa de tratamento superficial com nitrato férrico, a fração molar que exprime essa relação entre metais na nanopartícula tende a diminuir bastante, visto que o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico propicia a incorporação de ferro na superfície da nanopartícula que passa a apresentar, após essa etapa, uma estrutura núcleo-casca, consistindo em um núcleo de ferrita de fórmula núcleo de ferrita de fórmula geral $M_xFe_wO_4$ envolto por uma fina casca de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), como esquematizado na figura 2.6.

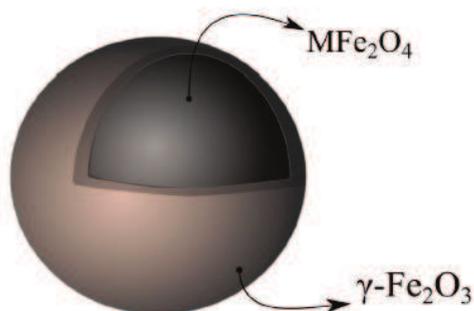


Figura 2.6. Estrutura de composição química de nanopartículas após o tratamento superficial com nitrato férrico, constituindo o modelo *core-shell*. **Fonte:** (COPPOLA, 2016).

Uma outra medida de concentração relacionada, agora relacionada ao fluido magnético, diz respeito à concentração de nanopartículas por unidade de volume. Essa concentração de nanopartículas é expressa função da fração volumétrica (Φ), dada por:

$$\Phi = \frac{\Sigma Vnps}{Vfm} \quad (20)$$

onde $\Sigma Vnps$ significa o somatório de todos os volumes ocupados pelas nanopartículas e Vfm o volume total do fluido magnético. O resultado da razão disposta na equação 20, é um número que determina a quantidade de soluto na solução.

Considerando o modelo *core-shell* de partícula, as nanopartículas magnéticas são formadas por um núcleo de composição relativa à ferrita utilizada na síntese, recoberto por uma camada superficial rica em ferro. Para Campos (2005), nessas condições, pode-se exprimir a fração volumétrica do colóide magnético (ϕ_p) como uma soma das frações volumétricas, relativas ao núcleo e à camada superficial:

$$\phi_p = \Phi_{core} + \Phi_{shell} \quad (21)$$

França (2018) exemplifica a relação entre (ϕ_p) e o colóide magnético: por exemplo, um ferrofluido com fração volumétrica (ϕ_p) = 0,5%, possui 0,5% do seu volume total correspondente ao volume das nanopartículas. A expressão do Φ_{core} e do Φ_{shell} estão relacionadas à composição de cada fase que compõe a partícula, e podem ser expressos em função da concentração molar dos íons metálicos ($[M^{2+}]$ e $[Fe^{3+}]$) e do volume molar (V_m) do material de cada fase, cujos valores são tabelados. Para as nanopartículas mistas de cobre, zinco e cobalto sintetizadas neste trabalho, as expressões de fração volumétrica são:

$$\Phi_{core} = [Co^{2+}] \times V_m^{CoFe_2O_4} + [Cu^{2+}] \times V_m^{CuFe_2O_4} + [Zn^{2+}] \times V_m^{ZnFe_2O_4} \quad (22)$$

$$\Phi_{shell} = \frac{[Fe^{3+}] - 2 \times ([Co^{2+}] + [Cu^{2+}] + [Zn^{2+}])}{2} \times V_m^{\gamma-Fe_2O_3} \quad (23)$$

Com relação aos volumes molares do núcleo deve-se considerar os volumes molares das ferritas puras de cobalto, cobre e zinco. E para a camada superficial, considera-se o volume molar da maghemita, de fórmula $\gamma-Fe_2O_3$, conforme a tabela 2.3.

Material	Vm (cm ³ / mol)
----------	----------------------------

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	31,47
CoFe_2O_4	43,53
CuFe_2O_4	44,22
ZnFe_2O_4	44,73

Tabela 2.3. Volumes molares da maghemita e das ferritas puras de cobalto, cobre e zinco.

Fonte: (FRANÇA, 2018).

Pode-se ainda, considerando o modelo core-shell de partícula, estimar a espessura média da camada de ferro (e) através da seguinte equação.

$$e = \frac{D_{rx}}{2} \times \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\frac{\Phi_{core}}{\Phi_{particula}}} - 1 \right) \times \frac{N_{core}}{N_{shell}} + 1 \right]^{-\frac{1}{3}} \right\} \quad (24)$$

Onde, segundo Coppola (2016), o D_{rx} é o diâmetro médio cristalino das nanopartículas calculado através da técnica de difratometria de raios x, N_{core} é o número de átomos por malha no núcleo (para nanopartícula de fórmula $\text{MFe}_2\text{O}_4 = 24$) e N_{shell} é o número de átomos por malha na superfície (para a maghemita que compõe a casca $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 21$).

2.3.2 Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS)

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica em Chama - FAAS (do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) tem como principal finalidade determinar a concentração de diferentes metais no material analisado, nesse caso, uma alíquota de ferrofluido magnético obtida após a etapa de peptização da síntese de um EDL-MF. Trata-se de uma técnica analítica aplicada para a determinação das concentrações dos metais de interesse presentes nas amostras estudadas.

Foi utilizado um espectrômetro de chama, modelo S Série AA (*Thermo Scientific®*) instalado no laboratório de Fluidos Complexos, do Instituto de Física, da Universidade de Brasília. As linhas de radiação incidente foram escolhidas para cada metal analisado a fim de

evitar possíveis interferências entre os sinais provenientes dos diferentes metais presentes na amostra.

Obtidos e convertidos os valores de concentração fornecidos pelo equipamento de ppm (ou mg/L) para a unidade mol/L, foram feitos os cálculos da fração molar e das frações volumétricas, considerando o modelo core-shell de partícula.

Amostra	Metal	Concentração (ppm)	Concentração (mol/L)	Percentual do Metal (%)	χ_M
W1 (Peptização)	Fe	3,62	1,90	76,6	0,23
	Co	0,31	0,15	6,0	
	Cu	0,25	0,11	4,4	
	Zn	0,71	0,32	13,0	

Tabela 2.4. Concentrações dos metais obtidas por AAS para a amostra W1. A partir das concentrações em ppm pode-se calcular a concentração em mol/L, bem como os percentuais dos metais e a fração molar (χ_M) para o ferrofluido final.

Com base no valor de fração molar obtido pode-se inferir a eficácia do tratamento superficial com nitrato férrico que leva a um enriquecimento em ferro da camada superficial. Isso é algo que está associado à incorporação de íons Fe^{3+} na superfície das nanopartículas, promovendo um decréscimo na fração molar (χ_M). Tourinho et al. (1998) discorrendo sobre a síntese de um EDL-MF, afirma que uma etapa de coprecipitação bem sucedida, por consequência gera ferritas estequiométricas homogêneas, então, as nanopartículas sintetizadas possuem uma fração molar (χ_M) próxima ao valor de 0,33. No entanto, com a incorporação de ferro pelas nanopartículas durante o tratamento superficial, e a formação de novo modelo de partículas denominado core-shell, esse valor tende a cair, visto que, para a fração molar, a concentração de ferro é inversamente proporcional. Essa visualização da variação da fração molar entre as etapas se tornará mais evidente com a análise seguinte (EDX), que foi feita para três diferentes etapas da síntese da amostra.

Amostra	Φ_C	Φ_S	Φ_P	Φ_C/Φ_P	Φ_S/Φ_P	e (nm)
W1	0,026	0,011	0,037	0,703	0,297	0,55

Tabela 2.5. Frações volumétricas do núcleo, superfície e das nanopartículas, e suas relações em volume percentual. Além disso, exprime-se a espessura da camada superficial rica em ferro (e) das nanopartículas.

Com base nos dados obtidos, infere-se que a relação entre fração volumétrica de partículas (Φ_p) e o colóide magnético, designa que 3,7% do volume total do ferrofluido magnético corresponde ao volume de nanopartículas. As relações Φ_C/Φ_P e Φ_S/Φ_P designam as porcentagens em volume do núcleo e da casca em relação ao volume total da partícula, respectivamente. Observa-se que o núcleo ainda consiste no volume majoritário das nanopartículas, correspondendo a 70% do seu volume total. Considerando o modelo core-shell de partícula, o diâmetro estimado da camada superficial (e) é de cerca de 0,55 nm.

Por fim ainda foi avaliada a composição do ferrofluido final e este apresentou estequiometria $Zn_{0,55}Co_{0,26}Cu_{0,19}Fe_2O_4@ \gamma-Fe_2O_3$. A estequiometria se aproxima dos valores nominais pretendidos, mas apresenta uma perda significativa em cobre, que pode ter ocorrido devido à termodinâmica do processo de síntese.

2.3.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

A espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), é uma técnica analítica de caracterização de materiais que ocorre por intermédio da detecção de determinados fótons de raios X característicos de determinados elementos químicos, gerados pelo resultado da colisão de elétrons de alta energia em uma amostra sólida.

Nesta pesquisa, foi investigada a composição química das nanopartículas por intermédio de um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (XRF/EDX) da marca Shimadzu e do modelo EDX 720 HS, localizado e operado na Central Analítica do Instituto de Química da UnB. Investigou-se a composição química das nanopartículas, em amostras na forma de pó, obtidas após as etapas da síntese:

- W1A – Alíquota coletada posteriormente à etapa da coprecipitação.
- W1B – Alíquota coletada após a etapa de acidificação.
- W1 – Alíquota coletada após a etapa da peptização do fluido magnético.

Após cada análise, foi possível identificar e quantificar as frações dos metais em cada etapa de síntese, tabelas (2.6, 2.7 e 2.8), bem como foram calculadas as frações molares de cada etapa.

Amostra	Metais	Porcentagem (%)	χ_M
W1A (Coprecipitação)	Fe	71,00	0,29
	Zn	15,33	
	Co	6,05	
	Cu	7,62	

Tabela 2.6. Percentual de metais avaliados por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDX) e fração molar (χ_M) calculado para nanopartículas da alíquota correspondente a etapa de coprecipitação.

Amostra	Metais	Porcentagem (%)	χ_M
W1B (Acidificação)	Fe	67,84	0,32
	Zn	15,63	
	Co	7,10	
	Cu	9,43	

Tabela 2.7. Percentual de metais avaliados por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDX) e fração molar (χ_M) calculado para nanopartículas da alíquota correspondente a etapa de acidificação.

Amostra	Metais	Porcentagem (%)	χ_M
W1 (Peptização)	Fe	83,06	0,17
	Zn	10,71	
	Co	2,37	
	Cu	3,86	

Tabela 2.8. Percentual de metais avaliados por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDX) e fração molar (χ_M) calculado para nanopartículas da alíquota correspondente à etapa de peptização.

Para o cálculo dos coeficientes estequiométricos das nanopartículas podemos utilizar a seguinte fórmula:

$$X, Y, W, Z = \frac{3 \cdot (EDX\%)}{100\%} \quad (25)$$

onde a soma dos índices estequiométricos $X + Y + W + Z = 3$ e corresponde somente ao núcleo das nanopartículas com fórmula química $Zn_xCo_yCu_zFe_wO_4$. Segundo França (2018), a soma dos índices igual a 3, representa o total de átomos metálicos na nanopartícula, respeitando a proporção 1:2 entre os íons de metais divalentes M^{2+} e os íons de ferro Fe^{3+} . Além disso, o termo (EDX %) representa as quantidades percentuais de cada elemento fornecido pelo equipamento e normalizadas. Para as nanopartículas desse trabalho, foram calculadas as seguintes estequiometrias: $Zn_{0,46}Co_{0,18}Cu_{0,23}Fe_{2,13}O_4$ para nanopartículas da alíquota W1A (coprecipitação); $Zn_{0,47}Co_{0,22}Cu_{0,28}Fe_{2,03}O_4$ para nanopartículas da alíquota W1B (acidificação); e $Zn_{0,63}Co_{0,14}Cu_{0,23}Fe_2O_4@ \gamma-Fe_2O_3$ para nanopartículas da alíquota W1 (peptização). As estequiometrias apresentaram desvios consideráveis da estequiometria nominal objetivada, principalmente a do ferrofluido final, algo que pode ter relação com os protocolos da técnica de análise em questão. O que a caracteriza como uma técnica mais imprecisa é o seu caráter de varredura que apresenta uma aproximação média das concentrações reais aplicada a um modelo, o que resulta em estequiometrias variáveis. Além

disso, existe o problema da contaminação dos porta amostras plásticos com resíduos de outros materiais anteriormente analisados. Em comparação com a absorção atômica que faz uma análise analítica atômica (conta o número de átomos) de cada elemento específico, o EDX apresenta uma menor precisão e confiabilidade nos resultados.

Uma outra forma de verificação da proporção entre metais na nanopartícula, se faz utilizando-se do cálculo da fração molar, e isso é possível nas três etapas de síntese. Evidenciamos uma etapa de coprecipitação bem sucedida, gerando nanopartículas de ferritas estequiometricamente homogêneas, possuindo uma fração molar (χ_M) próxima ao valor de 0,33 tanto na etapa de coprecipitação, quanto na acidificação. Entretanto, devido ao tratamento com nitrato férrico, existe um enriquecimento em ferro na superfície das nanopartículas que passam a apresentar composição química heterogênea. Neste sentido, o modelo core-shell de nanopartículas, leva em conta as modificações de composição química obtidas nessa etapa de síntese.

Os resultados mostram que após a coprecipitação, a amostra apresentou um desvio estequiométrico, com teor de Zn e Co, principalmente, inferiores ao nominal (que se pretende obter) a medida que existe um favorecimento da incorporação de Fe. Para Pilati (2017) isso pode estar relacionado a uma competição destes cátions pelos sítios tetraédricos da estrutura espinélio, visto que ambos apresentam afinidade pela ocupação deste sítio.

Pilati (2017) em seu estudo com variadas amostras de nanopartículas de ferritas mistas de $Zn_xMn_{(1-x)}$ sob diferentes variações de composições nominais, concluiu que os desvios estequiométricos são amplificados à medida que “x” nominal para os metais divalentes aumenta para próximo de 1. Isso ficou exemplificado quando o “x” nominal pretendido era igual a 1.0 para nanopartículas do tipo $ZnFe_2O_4$, e obteve-se como resultado uma estequiometria $Zn_{0,65}Fe_{2,3}O_4$. Do mesmo modo, França (2018) obteve nanopartículas à base de ferritas mistas de Zinco, Cobalto e Cobre com um leve desvio experimental em relação a estequiometria nominal.

Os desvios estequiométricos observados após etapa de acidificação foram as perdas de Ferro para valores próximos ao seu nominal, o que promoveu um crescimento apenas percentual na relação entre os demais metais. A etapa de acidificação promove a inversão de carga superficial das nanopartículas e promove a dissolução de possíveis subprodutos instáveis em meio ácido secundários que possam ter sido formados na etapa de

coprecipitação. França (2018) destaca uma diminuição do valor de (χ_M) na etapa de acidificação e sugere que pode estar associada à liberação de íons metálicos Fe^{3+} e M^{2+} (Cu, Co e Zn) para o seio da solução, uma vez que as nanopartículas magnéticas são termodinamicamente instáveis em ambiente ácido a longo prazo, sendo destruídos no processo. E essa liberação não ocorre respeitando as proporções estequiométricas da ferrita, o que inicia o processo de inhomogeneidade de composição química.

Verificou-se que essa liberação inhomogênea na etapa de acidificação ocorre quando a concentração de Ferro cai, a medida que a dos demais metais cresce percentualmente, isso significa não uma incorporação de metais divalentes, mas uma manutenção relativa de sua composição. Pode-se inferir o crescimento percentual de apenas 0,1 para o zinco entre as etapas de coprecipitação e acidificação, o que indica que este é o segundo metal com maior liberação/perda de concentração para o seio da dispersão. Já o crescimento percentual do cobre e cobalto que crescem 0,5 e 0,4, respectivamente, indica que o cobre é o metal liberado em menor quantidade para o seio da dispersão durante a etapa de acidificação.

Em relação a etapa de tratamento com nitrato férrico, verifica-se, por este método de análise, o enriquecimento em ferro das nanopartículas quando se observa entre as amostras, uma diminuição drástica do valor de fração molar que é inversamente proporcional ao teor de ferro nas nanopartículas. Em comparação entre as três amostras, a última delas (W1) que passou pelo tratamento, apresenta um valor de fração molar próximo a metade do valor de coprecipitação, e isso ocorre devido a formação da camada superficial de maghemita nas nanopartículas.

CAPÍTULO 3

Caracterização magnética de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas do tipo *core-shell* $Zn_{0,5}Co_{0,25}Cu_{0,25}Fe_2O_4@Y-Fe_2O_3$

3. Caracterização magnética de nanopartículas

Nanopartículas magnéticas possuem dimensões reduzidas a escala de um bilionésimo do metro, e desse modo, esses materiais apresentam características peculiares, como maior tolerância à temperatura, alta reatividade química, alta condutividade elétrica e o fenômeno de superparamagnetismo. Para Cardoso (2011), essas características explicam o interesse nos estudos, aprimoração e buscas por aplicações tecnológicas, biomédicas, catalíticas e ambientais para essa classe de nanomateriais. As aplicações biomédicas em hipertermia magnética no trato de tumores, por exemplo, depende de propriedades superparamagnéticas para maior eficácia do procedimento terapêutico. Coppola (2016) em seu estudo sobre hipertermia magnética, afirma que para esse tipo de aplicação, as nanopartículas devem ter alta magnetização de saturação (M_s), pois nanopartículas com essa característica promovem grande dissipação de energia térmica nas células tumorais ao mesmo tempo que confere um maior controle do campo magnético externo sobre o movimento das nanopartículas no sangue.

As propriedades magnéticas das nanopartículas dependem principalmente de suas características internas de configuração eletrônica e temperatura. Sendo que a distribuição catiônica fora do equilíbrio irá determinar uma anisotropia magnética para o material que por consequência, acaba por afetar outras propriedades magnéticas, como por exemplo, a magnetização espontânea (M_s).

As nanopartículas magnéticas são tratadas como monodomínios magnéticos tendo a sua magnetização espontânea fortemente influenciada pelo seu tamanho e regida pelo movimento coerente dos spins no seu interior, configurando um superspin com momento magnético global (μ). A aplicação de um campo magnético sobre a nanopartícula, mudará a posição de seu momento magnético μ , de uma direção de fácil magnetização (imposta pela anisotropia), para outra de menor energia (PILATI, 2017).

As nanopartículas magnéticas sintetizadas pela via de síntese de um EDL-MF, possuem um modelo core-shell de partícula, logo, são compostas magneticamente por um núcleo com ordenamento ferrimagnético que dita a anisotropia magneto-cristalina, recobertas por uma camada de spins desordenados. Esses spins da superfície contribuem para o comportamento magnético, pelo menos por duas maneiras: (i) potencializando a anisotropia superficial, já que possuem anisotropia própria e comportamento independente, necessitando geralmente de campos magnéticos intensos para saturar magneticamente; (ii) se acoplando ao núcleo ferrimagnético através da interação de troca (exchange) (PILATI, 2017).

Para entender a dinâmica magnética de nanopartículas magnéticas, destaca-se neste tópico aspectos inerentes ao magnetismo em ferritas e em nanopartículas de ferritas, bem como as técnicas utilizadas para uma análise básica de magnetização para a amostra W1 correspondente a nanopartículas dispostas no ferrofluido final.

3.1. Magnetismo em ferritas

As propriedades magnéticas de sólidos cristalinos iônicos estão relacionadas à sua estrutura eletrônica, logo, são oriundas dos spins eletrônicos e das interações de troca entre spins vizinhos, que promovem alinhamento coletivo de maneira paralela ou antiparalelas. No entanto, os elétrons tendem a ocupar as camadas eletrônicas de forma que elas fiquem completas, desta forma, em um orbital completo os elétrons se encontram emparelhados de dois em dois, com spins opostos e, portanto os momentos magnéticos resultantes nulos. Assim, para que haja interação magnética entre átomos vizinhos em uma estrutura, é necessário que esses átomos tenham elétrons desemparelhados.

Materiais que possuem propriedades magnéticas mesmo na ausência de campo, possuindo um ordenamento magnético provocado por efeitos cooperativos, podem ser classificados basicamente como ferromagnéticos e antiferromagnéticos. Em relação aos momentos magnéticos desses materiais, considera-se positiva a interação entre momentos originados por spins de mesma direção interagindo e gerando entre eles um alinhamento paralelo (ordenamento ferromagnético - FM). Os materiais ferromagnéticos apresentam ordenamento paralelo dos spins. Quando aquecido a uma temperatura maior ou igual a

Temperatura de Curie a agitação térmica desorganiza o ordenamento dentro dos domínios tornando o material paramagnético (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Além disso, considera-se negativa, em relação aos momentos magnéticos desses materiais, a interação entre momentos magnéticos originados por spins de direções opostas gerando um alinhamento antiparalelo (ordenamento antiferromagnético - AFM). Em um material antiferromagnético os momentos magnéticos intrínsecos de elétrons de valência vizinhos tendem a apontar em sentidos opostos (CULLITY e GRAHAM, 2009). Assim como em materiais ferromagnéticos, os materiais antiferromagnéticos também manifestam magnetismo ordenado porém, abaixo da temperatura crítica denominada temperatura de Néel (T_N) (GOMES, 2014).

Sendo assim, podemos inferir que a magnetização de um material é determinada por seus elétrons desemparelhados e é dada pela resultante da cooperação de todas as contribuições individuais.

Nas ferritas do tipo espinélio, os cátions metálicos possuem ânions de oxigênio como vizinhos. Assim, as interações de troca eletrônica dentro destes sólidos ocorrem por intermédio dos elétrons do orbital p do oxigênio, sendo denominadas de interações de supertroca. Nessas supertrocas, as funções de onda dos orbitais p do oxigênio se sobrepõem às funções de onda dos orbitais 3d dos cátions, e segundo O'Handley (1999) os dois elétrons da última camada do oxigênio que estão desemparelhados acabam polarizando os cátions adjacentes de Fe^{3+} que se acoplam antiparalelamente.

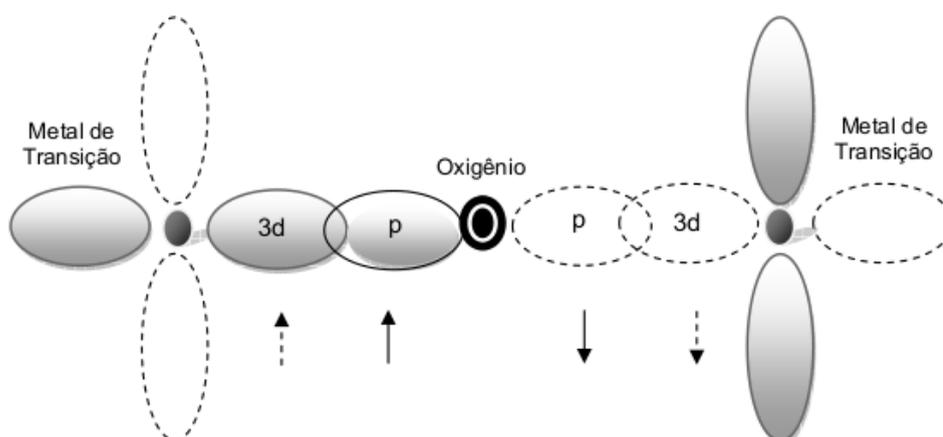


Figura 3.1. Esquematização dos orbitais “p” do oxigênio e orbitais “d” dos cátions metálicos, envolvidos em interação de supertroca em ferritas. **Fonte:** (CARDOSO, 2011).

Nessas ferritas espinélio, os cátions que residem nos sítios tetraédricos e octaédricos, ocupam os nós de duas subredes de spins com ordenamento ferro- ou antiferromagnético. As interações de supertroca entre estas sub redes favorecem um alinhamento antiparalelo dos spins, levando à ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à diferença entre o número de sítios tetraédricos e octaédricos, e aos diferentes parâmetros de ocupação, há uma compensação incompleta dos spins, levando a um momento magnético resultante com ordenamento ferrimagnético (CARDOSO, 2011).

Em ferritas, os íons dos sítios A e os íons dos sítios B pertencem a sub-redes com acoplamento ferromagnético ou antiferromagnético. As interações de supertroca entre as duas sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins, conduzindo a uma ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à diferença entre o número de cátions nos sítios A e B da estrutura cristalina, o comportamento global de uma ferrita é ferrimagnético (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Cullity e Graham (2009) descreve o fenômeno de supertroca (ou superexchange) em ferritas como uma ligação $M_1 - O - M_2$, onde M_1 e M_2 são cátions metálicos magnéticos. E apesar das ligações entre os átomos nas ferritas serem de caráter iônico, é possível que um dos elétrons do oxigênio ocupe o orbital 3d de um dos cátions metálicos, sobrando um elétron desemparelhado que interage com o spin do outro.

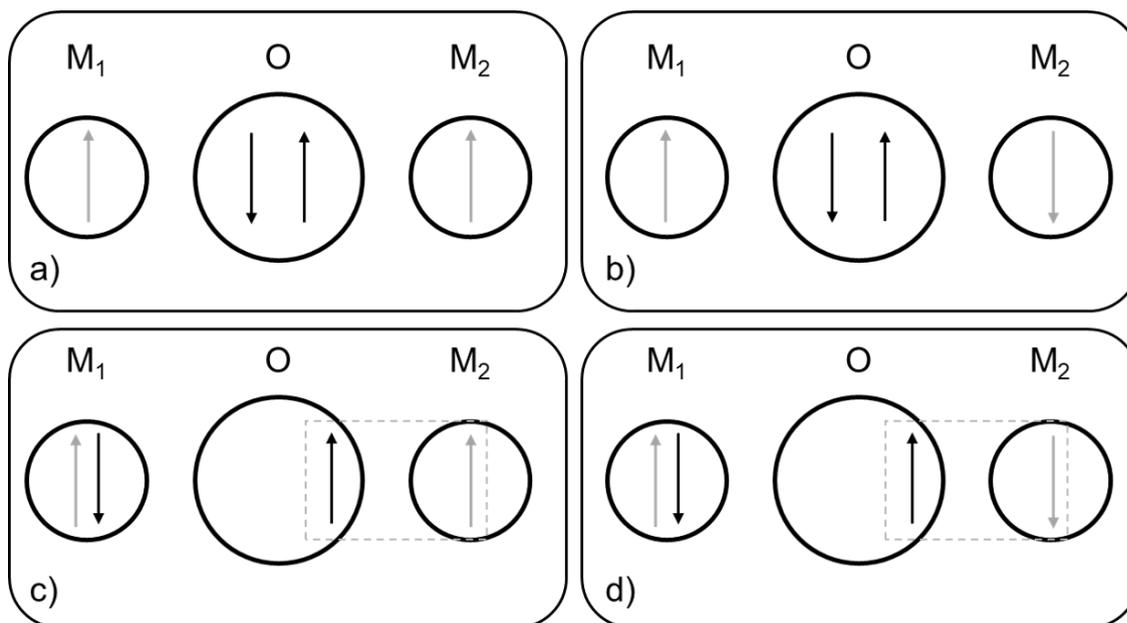


Figura 3.2. Spins envolvidos nas interações de superexchange, onde a) e b) mostram os casos em que os elétrons do oxigênio estão em seus orbitais “p” de origem, logo, não há nenhum impedimento para os direcionamentos dos spins de M_1 e M_2 . E em c) e d) temos o caso onde um dos elétrons migra para o orbital d de um dos cátions. Esse elétron desemparelhado no orbital “p” do oxigênio interage com o spin de M_2 e para que a migração desse elétron para o orbital “d” de M_2 seja possível, é necessário que M_1 e M_2 sejam antiparalelos. O retângulo pontilhado representa o acoplamento entre o elétron do metal divalente e o elétron desemparelhado do oxigênio. **Fonte:** (GOMIDE, 2018).

Dentro deste contexto, pode-se dizer que a magnetização de saturação $M_S(0)$ a uma temperatura $T = 0$ K pode ser teoricamente estimada através da diferença entre os momentos magnéticos associados às sub redes, somando-se as contribuições de todos os sítios A e B, através da equação abaixo (GOMES, 2007):

$$M_S(0) = \frac{N_A \rho}{M_M} [\sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A}] \mu_B \quad (26)$$

onde N_A é o número de Avogadro, ρ e M_M são respectivamente a densidade e a massa molar da ferrita e $n_{B,i}$ é o número de magnetons de Bohr (μ_B) associado ao sítio i por malha elementar.

A partir da equação 26, considerando-se a direção do momento magnético, e o número de magnetons de Bohr por átomo que se relaciona com a distribuição eletrônica de cada metal divalente é possível calcular a magnetização de saturação das ferritas Bulk de Zn, Cu e Co (CULLITY e GRAHAM, 2009). Esses valores são tabelados, conforme disposto na tabela 3.1 abaixo.

Ferrita	Configuração	Sítio A	Sítio B	μ_B/malha	$\mu_B/\text{molécula}$	$m_s (\text{kA/m})$
CoFe_2O_4	Inversa	Fe^{3+} $\vec{5}$	Co^{2+} e Fe^{3+} 3^{\leftarrow} 5^{\leftarrow}	24	3	377
CuFe_2O_4	Inversa	Fe^{3+} $\vec{5}$	Cu^{2+} e Fe^{3+} 1^{\leftarrow} 5^{\leftarrow}	8	1	126
ZnFe_2O_4	Normal	Zn^{2+} 0	Fe^{3+} e Fe^{3+} 5^{\leftarrow} $\vec{5}$	0	0	0

Tabela 3.1. Magnetização de saturação, configuração cristalográfica das ferritas puras, distribuição de íons e magnetons de Bohr por malha e por molécula das ferritas bulk de Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . **Fonte:** (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Na tabela 3.1 é possível destacar a magnetização nula da ferrita bulk de zinco. Apesar disso, estudos como o de Gomes (2012) mostram que para a escala nanométrica, dependendo do teor de zinco, este material passa a apresentar propriedades magnéticas em decorrência de fenômenos de migração de cátions Zn^{2+} para o sítio B e a migração de cátions Fe^{3+} para o sítio A.

3.1.1. Efeitos da Composição e Distribuição Catiônica na Magnetização Espontânea e Anisotropia Magnética em Ferritas

A presença de diferentes metais com distribuição catiônica distintas em ferritas pode conferir novas propriedades ao material misto, diferente de suas versões puras. Isso porque a intensidade da magnetização está fortemente relacionada com a distribuição catiônica na estrutura cristalina. No tópico 2.1.1, referente a estrutura cristalina de nanopartículas magnéticas do tipo espinélio, salientamos a dependência da distribuição dos cátions metálicos nos sítios para a sua classificação como: normal, inversa ou mista. Para Silva (2016), a depender da configuração eletrônica dos metais utilizados na síntese de nanopartículas magnéticas, uma dessas estruturas cristalinas é priorizada e isso está relacionado com a distribuição eletrônica da camada mais externa dos metais que compõem as ferritas, devido à energia de estabilização do campo cristalino.

O metal zinco (Zn), por exemplo, tem preferência em ocupar o sítio A devido a sua distribuição eletrônica “ d^{10} ”. Por esse motivo, as ferritas de zinco puras, na sua forma bulk, são do tipo normal, com o metal divalente encontrando-se no sítio A e os cátions de ferro trivalente se encontrando no sítio B. No entanto, para os metais Cobre (Cu) e Cobalto (Co) que apresentam uma maior afinidade com o sítio B por suas distribuições d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 , quando formam ferritas puras, possuem estrutura cristalina do tipo inversa, ocupando sítios cristalino B enquanto o ferro trivalente ocupa os sítios A e B (CULLITY e GRAHAM, 2009).

A ferrita de cobalto pura ($CoFe_2O_4$) é um óxido com uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso que apresenta uma magnetização de saturação máxima para a temperatura de 0 K e diminui gradualmente com o aumento da temperatura. Na temperatura de Curie (T_c), 793 K para essa ferrita, a magnetização de saturação cai a zero e acima dessa temperatura o material passa a apresentar um comportamento paramagnético (CULLITY e GRAHAM, 2009).

A ferrita de Cobalto diminui sua magnetização de saturação com a diminuição do tamanho das partículas devido à desordem dos spins situados na superfície (ZHANG et al., 2010). Além disso, é um material que possui uma alta e positiva constante de anisotropia magnetocristalina, por isso, adição de Cobalto em outras ferritas tem a finalidade de compensar a anisotropia pequena e/ou negativa das mesmas quando puras (MATHEW e JUANG, 2007).

Já para as ferritas de Zinco ($ZnFe_2O_4$) as quais apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio normal em sua versão bulk, apresentam em dimensões nanométricas, uma estrutura parcialmente invertida. Essas ferritas são antiferromagnética na forma macroscópica, entretanto, partículas de dimensões nanométricas apresentam uma magnetização diferente de zero que aumenta com a diminuição do tamanho de partícula e é atribuída a um aumento progressivo do grau de inversão (MATHEW e JUANG, 2007).

A junção dos metais das ferritas puras acima citadas, podem conferir certas propriedades magnéticas do material. Cardoso (2011), por exemplo, correlaciona a junção do zinco em ferritas mistas com cobalto como algo que permite diminuir a anisotropia magnética do material final, por comparação com ferritas de cobalto puras altamente anisotrópicas.

A anisotropia magnética de uma material é a tendência que esse material magnético apresenta de se magnetizar em certas direções. Existem diversas contribuições para a promoção da anisotropia magnética, uma delas é a anisotropia magnetocristalina decorrente do acoplamento spin-órbita. Esse tipo de anisotropia confere ao material sob influência de campo externo, a uma reorientação do spin de um elétron, assim como ocorre a reorientação de sua órbita eletrônica. No entanto, essa órbita fortemente acoplada à rede cristalina, requer, para a reorientação do spin, uma certa energia necessária para reorientar o sistema de spins para longe de uma direção de fácil magnetização, a chamada de energia de anisotropia é justamente a energia necessária para vencer o acoplamento spin-órbita (CULLITY e GRAHAM, 2009).

O acoplamento spin-órbita é relativamente fraco, de forma que, campos magnéticos da ordem de centésimos de tesla são capazes de reorientar spins eletrônicos (CARDOSO, 2011). Os materiais com alta anisotropia magnética como as ferritas de Cobalto são chamados de materiais duros e necessitam de mais energia para alterar a direção de magnetização do que materiais moles, de baixa anisotropia como as ferritas de zinco.

Para cristais de simetria uniaxial, a energia de anisotropia pode ser escrita como uma expansão em série de potências de $\sin^2\theta$:

$$E_u = K_0 + K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta \dots \quad (27)$$

onde K_0 , K_1 e K_2 são constantes de anisotropia uniaxial, sendo as duas últimas positivas e θ o ângulo entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização (CULLITY e GRAHAM, 2009).

3.2. Superparamagnetismo

Nanopartículas magnéticas, devido a seu tamanho em escalas de um bilionésimo do metro, podem ser consideradas como monodomínios magnéticos uma vez que possuem dimensões inferiores às paredes de Bloch. Nessas condições, Cardoso (2011) destaca que a configuração energeticamente mais favorável é um arranjo no qual todos os momentos magnéticos da amostra estão paralelos em monodomínios. Sendo que para o estado de magnetização que partículas magnéticas extremamente pequenas podem apresentar, denominado de superparamagnetismo: Nanopartículas com monodomínios magnetizados uniformemente, com todos os spins paralelos.

Pereira (2019) destaca que no equilíbrio, a barreira de anisotropia $E_A = KV$ bloqueia o momento magnético na direção de fácil magnetização. No entanto, devido ao tamanho pequeno das nanopartículas, essa barreira anisotrópica se torna pequena e passa a ser comparada a energia térmica ($k_B T$). Desta forma, mesmo na ausência de campo magnético externo, há possibilidade de mudança da direção do momentos magnéticos de um eixo de fácil magnetização para outro por relaxamento do sistema de spins em um período de tempo τ_N por flutuações térmicas (BEAN, 1959). Esse tempo característico é denominado de tempo de relaxação e foi proposto por Néel (1948) como o tempo médio para ocorrer inversão do momento magnético entre dois estados de equilíbrio distintos e é expresso como:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (28)$$

onde τ_0 é um tempo característico que é da ordem de 10^{-9} s, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin.

A caracterização do superparamagnetismo está associado ao tempo característico da técnica experimental utilizada para medidas de magnetização, geralmente este tempo é de 100s, correspondentes ao tempo necessário para medir a remanência de um material. Quando o tempo de medida t_m é bem maior que o tempo de relaxação de Néel t , a média da magnetização é zero. No entanto, se tempo de medida t_m é bem menor que o tempo de relaxação de Néel t , a magnetização é bloqueada em uma das direções de fácil magnetização PEREIRA (2019).

Nessa perspectiva, a transição entre estado bloqueado e superparamagnético ocorre para $t = t_m$ e a temperatura na qual isso acontece, é chamada de temperatura de bloqueio. Um conjunto de técnicas utilizadas para a caracterização dos dois estados (bloqueio e superparamagnético) para a amostra sintetizada neste trabalho será discutida adiante no tópico 3.3.3.

3.3. Técnicas e resultados de análises magnéticas

As técnicas para medir e analisar os parâmetros de magnetização das nanopartículas magnéticas sintetizadas neste trabalho foram realizadas por intermédio de um Magnetômetro do tipo SQUID da marca Cryogenic e modelo: S700X-R, que se encontra instalado no Instituto de Física da Universidade de Brasília dentro do laboratório de fluidos complexos da UnB.

Esse equipamento permite, a partir da aplicação de campos magnéticos entre -7 e 7 T e temperaturas entre 1,8 K e 350 K, realizar algumas medidas magnéticas. O magnetômetro analisa as amostras depositadas em uma câmara posicionada no meio de uma bobina supercondutora imersa em He líquido gerando campos magnéticos uniformes, magnetizando a amostra. O momento magnético da amostra é detectado por sensores SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

As medidas foram realizadas para uma alíquota da amostra de ferrofluido W1 correspondente ao ferrofluido final, obtido após a peptização. Foram realizadas medidas a temperatura ambiente (300 K), medidas de histerese a baixa temperatura para a caracterização do estado bloqueado das nanoestruturas e ainda medidas do tipo ZFC-FC para a

caracterização dos limites de transição entre os estado bloqueado e os estado superparamagnético.

3.3.1. Magnetização a 300K. O modelo de Langevin aplicado ao superparamagnetismo

O Modelo de Langevin descreve o comportamento de materiais paramagnéticos, ou seja, aqueles que quando não estão sob a presença de campo magnético, tem seus momentos apontados em direções aleatórias, tornando a magnetização total nula. No entanto, na presença de campo magnético H surge uma direção de orientação privilegiada, o que gera uma competição entre a energia térmica e magnética (CULLITY e GRAHAM, 2009).

O mesmo ocorre para nanopartículas magnéticas que quando na ausência de um campo magnético não existe uma direção para a orientação dos momentos magnéticos e conseqüentemente origina-se uma magnetização na amostra decorrente da competição entre a sua energia magnética e térmica (COPPOLA, 2016). Com a aplicação e ampliação do campo magnético, além da temperatura constante, a energia magnética vai superando a térmica, fazendo com que os momentos magnéticos das nanopartículas se alinhem paralelamente na direção do campo externo aplicado. Quando há um alinhamento total do sistema, ocorre um estado de saturação no qual a magnetização não aumenta, mesmo elevando o valor do campo externo. Tal estado de saturação é denominado de magnetização de saturação M_S .

Em colóides magnéticos diluídos e em temperatura ambiente, a magnetização pode ser descrita pelo modelo de Langevin. Trata-se de um processo estatístico da distribuição dos momentos magnéticos das nanopartículas dispersas. A orientação dos momentos magnéticos, quando na presença de um campo magnético, decorre de um balanço entre a energia térmica e a energia magnética:

$$E = - \mu_0 \vec{\mu} \vec{H} \quad (29)$$

No equilíbrio este sistema apresenta magnetização descrita por uma distribuição de Boltzmann, conforme a seguinte equação (SILVA, 2009):

$$\frac{\langle M \rangle}{m_s} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(\frac{-\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} = L_1(\xi) \quad (30)$$

onde $d\Omega$ é o ângulo sólido e $L_1(\xi)$ é o parâmetro de Langevin e é a primeira função de Langevin, dada por:

$$L_1(\xi) = \coth(\xi) - \frac{1}{\xi} \quad (31)$$

$$\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \quad (32)$$

No entanto, essa função é referenciada ao comportamento de uma dispersão ideal dotada de nanopartículas de tamanhos iguais. Todavia, os ferrofluidos elaborados pela via química de coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino apresentam uma polidispersão, mesmo que pequena. Desse modo, introduzindo uma função de distribuição de tamanho $P(d)$ do tipo log-normal, a magnetização de ferrofluidos de fração volumétrica Φ é dada pela soma ponderada das contribuições de cada partícula de tamanho d , expresso na seguinte equação (SILVA, 2009):

$$\frac{\langle M \rangle}{m_s \Phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d, \sigma)] P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd} \quad (33)$$

A figura 3.3 ilustra o comportamento magnético da amostra em função do campo magnético aplicado a 300 K. A linha vermelhas mostram o melhor ajuste utilizando o formalismo de Langevin ponderado por uma distribuição de tamanhos. Por esse ajuste, podemos encontrar os parâmetros de diâmetro mediano da distribuição, índice de polidispersão e magnetização de saturação, D_0 , σ_0 e M_s , respectivamente.

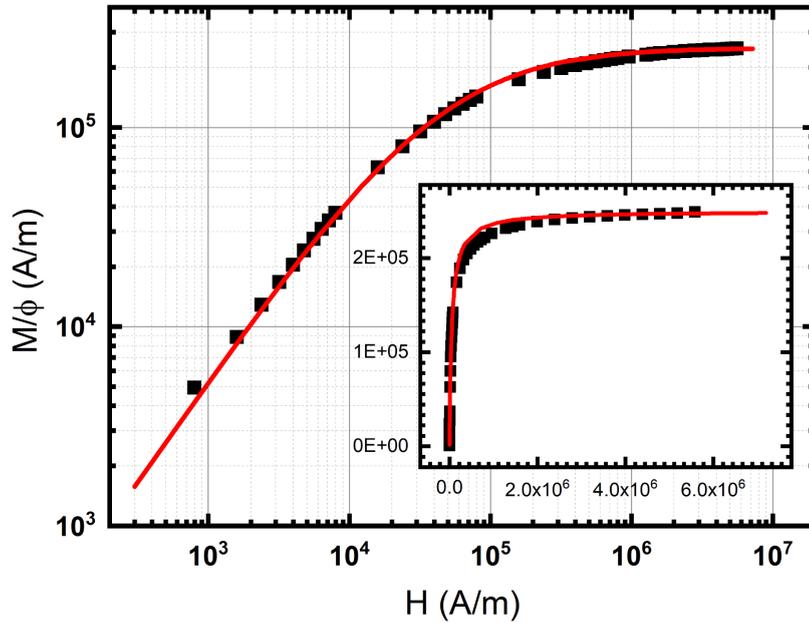


Figura 3.3. Curva de magnetização em função do campo magnético (H) aplicado a 300 K.

A tabela abaixo dispõe dos dados de parâmetros das nanopartículas calculados a partir das medidas de magnetização. O diâmetro calculado a partir da medida de magnetização aplicada ao modelo de Langevin a 300 K foi de 8,87 nm e apresenta uma aproximação com os diâmetros médios calculados por outras técnicas de análise, como TEM (8,86 nm) e DRX (9,07 nm). Esse diâmetro (D_{RX}^{Calc}) foi calculado pela fórmula (ALVES, 2008):

$$D_{RX}^{Calc} = D_0^{mag} \exp(2.5(\sigma_0^{mag})^2) \quad (34)$$

Onde o diâmetro mediano da distribuição D_0^{mag} e o índice de polidispersão σ_0^{mag} fornecidos pela técnica de análise magnética, são respectivamente, (6,3 nm) e (0,37). A polidispersão obtida por magnetização (0,37) é consideravelmente superior à polidispersão obtida por TEM (0,18), mas esta última é fortemente afetada pela metodologia aplicada na análise, o que depende da perícia do observador e qualidade das micrografias.

O valor obtido para a magnetização de saturação à temperatura ambiente $M_S(T = 300 K)$ das nanopartículas analisadas (250 kA/m) e em comparação com a

magnetização de saturação M_s para nanopartículas puras de ferrita do tipo núcleo/superfície de Cobalto (214 kA/m), Zinco (291 kA/m) e cobre (213 kA/m) (GOMES, 2008 & GOMES, 2014), o valor obtido para a ferrita mista deste trabalho, se apresenta como um intermediário entre as ferritas puras. Uma constatação semelhante para nanopartículas de estequiometria $Zn_{0,24}Co_{0,52}Cu_{0,24}Fe_{2,01}O_4@ \gamma\text{-Fe}_2O_3$ obtidas por coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, foi relatada por Pereira (2019) com uma M_s de (283 kA/m) à temperatura ambiente para as nanopartículas em questão.

3.3.2. Histerese a baixa Temperatura (Caracterização do estado bloqueado)

A técnica utilizada para análise do ciclo de histerese consiste em medir a magnetização em função do campo aplicado a uma temperatura constante, nesse caso analisamos um ciclo de histerese para a temperatura de 5 K. As medidas de histereses magnéticas podem ser analisadas no contexto do modelo de Stoner-Wohlfarth, considerando nanopartículas com simetria uniaxial (STONER & WOHLFART, 1948).

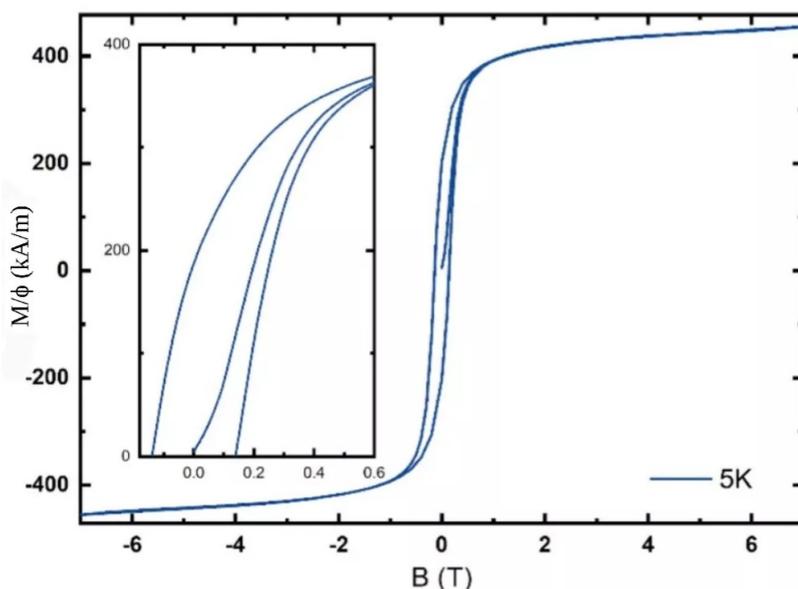


Figura 3.4. Ciclo de histerese magnética à 5K, obtido para amostra W1. O gráfico ilustra o comportamento magnético da amostra investigada em baixa temperatura (5 K).

Por meio das medidas de histereses magnéticas podemos retirar as seguintes informações das nanopartículas analisadas: magnetização remanente M_r de 203 kA/m, magnetização de saturação m_s de 455 kA/m, e o campo coercivo H_c de 139 kA/m. A magnetização de saturação encontrada (m_s de 455 kA/m) quando comparado com os valores encontrados por Pereira (2019) para nanopartículas de ferritas mistas de estequiometria $Zn_{0,24}Co_{0,52}Cu_{0,24}Fe_{2,01}O_4@ \gamma\text{-Fe}_2O_3$ a 5K (m_s de 410 kA/m), percebemos que se trata de um valor próximo, no entanto, um pouco superior.

A tabela 3.2 dispõe desses valores medidos por essa e as demais técnicas de análise magnética para a amostra W1. Pela análise técnica de histerese a 5 K, e se utilizando da razão entre M_r/m_s e da teoria de Stoner-Wohlfarth, podemos coletar informação acerca do tipo de anisotropia, pois a teoria Stoner-Wohlfarth prevê um valor igual a 0,5 para nanopartículas do tipo uniaxial. O valor calculado dessa razão para a amostra W1 (0,446) é muito próximo de 0,5, corroborando para a confirmação deste tipo de simetria nas nanopartículas estudadas. Uma constatação semelhante para nanopartículas de estequiometria $Zn_{0,24}Co_{0,52}Cu_{0,24}Fe_{2,01}O_4@ \gamma\text{-Fe}_2O_3$ obtidas por coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, foi relatada por Pereira (2019) com uma relação M_r/M_s de (0,47) para alíquota retirada do ferrofluido final do trabalho em questão.

3.3.3. Técnicas ZFC-FC (caracterização da transição entre os estados bloqueado e superparamagnético)

A denominação ZFC-FC se refere a um conjunto de duas técnicas de magnetometria para analisar o comportamento superparamagnético e a transição para o estado bloqueado das nanopartículas magnéticas.

A técnica denominada de Zero Field Cooled (ZFC) consiste em congelar a amostra, na ausência de campo magnético aplicado, a temperaturas menores que a temperatura de bloqueio do material considerando alguns quesitos como a garantia de que as partículas estejam em estado superparamagnético para que o sistema seja bloqueado com os momentos magnéticos apontando em direções aleatórias, garantindo assim uma magnetização nula em baixas temperaturas. Em seguida, com o congelamento seguindo tal premissa, a medida

começa com a aplicação de um campo magnético de intensidade baixa enquanto a temperatura aumenta até atingir o patamar em que as partículas encontram-se desbloqueadas novamente (PEREIRA, 2019).

A técnica denominada Field Cooled (FC) consiste em realizar o congelamento na presença do campo magnético. Então, a medida é iniciada através do aquecimento gradual, até que se obtenha o desbloqueio total da amostra. A curva referente a técnica FC começa logo após o fim da curva ZFC e reflete o momento magnético como um somatório de todos os momentos polarizados pelo campo, ao contrário da curva ZFC que começa com os momentos orientados aleatoriamente. Dessa forma, para que a curva FC reflita o comportamento do conjunto de todos os momentos da amostra polarizados pelo campo, é necessário que a temperatura de início da análise por FC seja maior do que a temperatura de bloqueio de todas as partículas presentes na amostra (GOMIDE, 2018).

A associação das técnicas ZFC e FC é geralmente utilizada para determinação da temperatura de bloqueio que, conforme discutido no tópico 3.2 fornecem informações acerca da transição entre os estados bloqueados e superparamagnéticos. como a temperatura de bloqueio T_B e propriedades referente a transição para estados superparamagnéticos. Por meio dessa técnica ainda é possível encontrar um valor para temperatura de irreversibilidade T_{irr} , temperatura a qual as curvas ZFC e FC coincidem e pode-se assegurar que de fato todas as partículas estão desbloqueadas.

A figura 3.5 apresenta as curvas ZFC-FC pela a aplicação de um campo de 100 Oe em um intervalo de temperatura entre 5K e 270K, para a amostra W1 correspondente ao ferrofluido final sintetizado neste trabalho. Além das curvas próprias das técnicas, existe uma referente a obtenção de um pico na curva de magnetização ZFC que permite uma análise quantitativa da temperatura de bloqueio, realizada por meio da integração da curva representando $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$, em que a temperatura que corresponde a 50% da curva apresenta o ponto em que metade das partículas passam para o estado superparamagnético (MUSCAS, 2014).

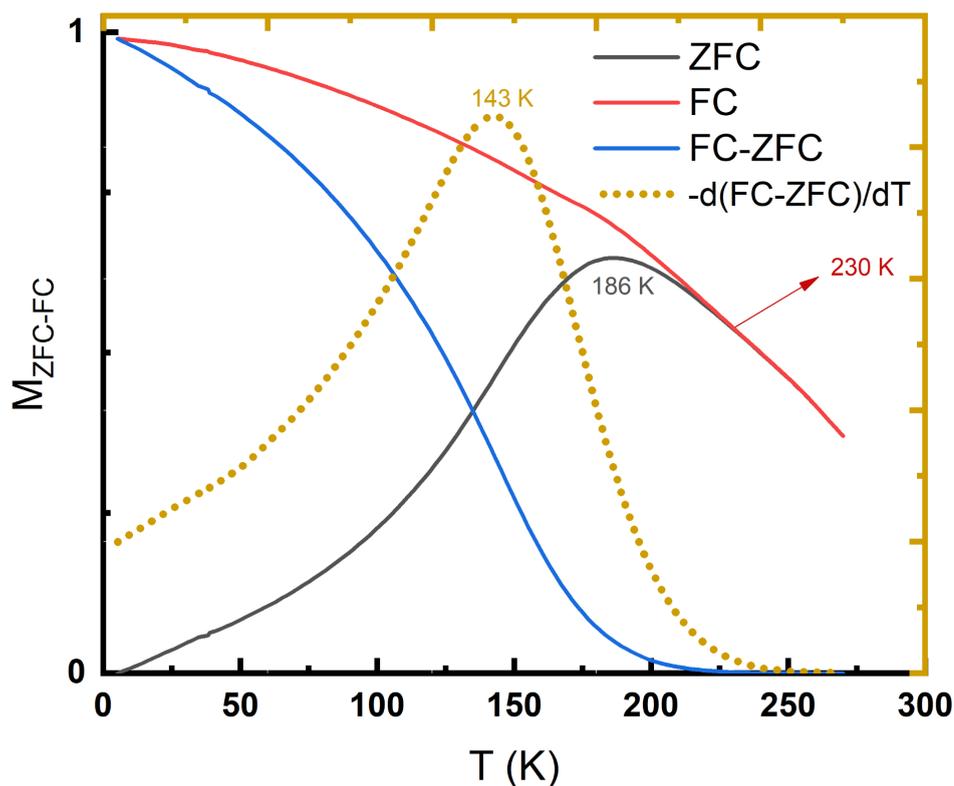


Figura 3.5. Curvas da análise de magnetização em função da temperatura utilizando o conjunto de protocolos de medidas tipo ZFC-FC para a caracterização dos limites de transição entre os estados bloqueados e os estados superparamagnéticos.

Por fim, a tabela 3.2 reúne os valores de magnetização de saturação referentes a magnetização em 300K (M_S 300 K); magnetização remanente (M_R 5K), magnetização de saturação (M_S 5 K), campo coercitivo (H_C 5K) e a relação M_R/M_S relativos a análise de histerese em baixa temperatura.

E além disso, contém os valores relativos a esse último conjunto de análises: a temperatura máxima T_{MAX} , caracterizada como o pico da curva ZFC; a temperatura de irreversibilidade T_{irr} que é caracterizada como a temperatura a partir da qual a curva ZFC e FCC se distanciam em 1% e se asseguram todas as nanopartículas em estado desbloqueado; e a temperatura de bloqueio T_B que representa a transição de estados.

M_s (300 K)	M_s (5 K)	M_R (5K)	H_C (5K)	M_r/m_s	T_{MAX} (ZFC)	$\langle T_B \rangle$	T_{IRR}	D_0^{MAG}	σ^{MAG}
250 kA/m	455 kA/m	203 kA/m	139 mT	0,446	186 K	143 K	230 K	6.3 nm	0.37

Tabela 3.2. Dados coletados para a amostra W1 a partir da análise das técnicas e curvas obtidas nas diferentes análises de magnetometria utilizadas nesse trabalho. M_s é a magnetização de saturação obtida à temperatura T. M_R é magnetização remanente e H_C o campo coercitivo. T_{MAX} é o pico da curva ZFC. $\langle T_B \rangle$ é o pico da derivada da diferença entre as curvas ZFC e FC. T_{IRR} é a temperatura de irreversibilidade, acima da qual as curvas ZFC e FC coincidem. D_0^{MAG} e σ^{MAG} representam os parâmetros da distribuição de tamanhos obtidos por meio do ajuste da curva de magnetização utilizando o modelo de Langevin ponderado por uma distribuição log-normal, sendo o primeiro o diâmetro mediano da distribuição e o segundo o índice de polidispersão.

A partir do valor da temperatura de bloqueio T_B , é possível obter a energia de anisotropia E_A e a sua constante associada K por meio das seguintes equações:

$$T_B = \frac{E_a}{25k_B} \quad (35)$$

$$T_B = \frac{KV}{25k_B T} \quad (36)$$

O conjunto de técnicas de análise magnética ZFC-FC permitiu analisar o comportamento superparamagnético e a transição para o estado bloqueado das nanopartículas magnéticas. A partir do valor da temperatura de bloqueio T_B fornecida pelas técnicas, foi possível calcular a energia de anisotropia E_A de $4,93 \times 10^{-20} J$ e a sua constante associada K de $1,29 \times 10^5 J/m^3$. A constante anisotrópica das nanopartículas de ferrita deste trabalho possuem uma anisotropia menor que a caracterizada magneticamente por Pereira (2019) de $1,4 \times 10^5 J/m^3$, isso pode estar relacionada ao menor percentual de Cobalto na amostra,

reduzido em 25% da fração de metais divalentes em relação às nanopartículas de ferritas do trabalho de Pereira (2019).

Ainda comparando a amostra sintetizada neste trabalho com a de Pereira (2019) verifica-se que há uma diferença significativa nas características magnéticas das amostras em questão. Em baixa temperatura (5K), a amostra W1 apresenta maior magnetização de saturação 455 kA/m em comparação com a amostra caracterizada anteriormente pelo grupo 3NANO 410 kA/m. Enquanto na temperatura ambiente verificamos o oposto, com a amostra W1 possuindo menor magnetização de saturação 250 kA/m do que a mostra sintetizada por Pereira (2019) 283 kA/m. Esse resultado indica, então, uma maior redução da magnetização com o aumento da temperatura para a amostra W1, apontando para um acoplamento de troca mais fraco na amostra. Com um olhar sob a estequiometria das nanopartículas sintetizadas, isso faz sentido devido ao menor teor de cobalto na nossa amostra. Da mesma forma, o menor teor de cobalto minimiza a constante de anisotropia da amostra W1, visto que advém do cobalto, a maior contribuição para a anisotropia magnética.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O presente trabalho teve como objetivo a elaboração e as caracterizações estrutural, morfológica, química e magnética de ferritas mistas de nanopartículas magnéticas cuja estequiometria alvo é $Zn_{0,5}Co_{0,25}Cu_{0,25}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$. De modo que foram sintetizadas nanopartículas magnéticas de cobalto, cobre e zinco através do método da coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, utilizando hidróxido de sódio como base, e foram realizada a acidificação com ácido nítrico (2 mol/L) e tratamento superficial com nitrato férrico (0,5 mol/L) para preparar as nanopartículas para a dispersão em meio ácido e, assim, obter o fluido magnético de dupla camada elétrica.

Após cada etapa de síntese (coprecipitação, acidificação, tratamento superficial e peptização) foram retiradas alíquotas e feitas as caracterizações estrutural e química dos produtos formados.

Por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e suas micrografias resultantes, pode-se destacar que as nanopartículas que compõem o fluido magnético final, apresentam forma aproximadamente esférica, uma polidispersão entre nanopartículas com tamanhos variando entre cerca de 5 nm e 15 nm, e um tamanho médio de 8,86 nm.

Esse tamanho médio se aproxima muito dos inferidos por difratometria de raios X (DRX) de cerca de 8,28 nm para o ferrofluido final. Essa técnica ainda permite inferir sobre a estrutura cristalina dos nanomateriais sintetizados como do tipo espinélio, isso por meio de seus difratogramas que apresentam picos de maior intensidade em planos cristalográficos da família [311] associados à estrutura do tipo espinélio. Além disso, por meio dessa técnica, observou-se uma pequena variação no tamanho das nanopartículas em diferentes etapas: 7,52 nm para nanopartículas formadas na etapa de coprecipitação e 8,28 nm para nanopartículas do ferrofluido final. Esse crescimento está dentro da margem de erro de 10% na análise de tamanhos médios cristalinos pela técnica de DRX. Em geral, o crescimento cristalino é associado à eficácia do tratamento com nitrato férrico o qual as nanopartículas foram submetidas, pois ele promove a formação de uma camada superficial de maghemita de estrutura *core-shell* com a incorporação de íons Fe^{+3} .

Por intermédio da técnica de espectroscopia por dispersão de raios X (EDX), foi possível calcular os índices estequiométricos e obteve-se como resultado que as nanopartículas possuem composição química $Zn_{0,46}Co_{0,18}Cu_{0,23}Fe_{2,13}O_4$ após a etapa de coprecipitação hidrotérmica, relacionada a uma fração molar (χ_M) igual a 0,29. Posteriormente, obteve-se nanopartículas com composição $Zn_{0,47}Co_{0,22}Cu_{0,28}Fe_{2,03}O_4$ após a etapa de acidificação com ácido nítrico (2 mol/L) e χ_M igual a 0,32. Nesse caso, somente após a etapa de acidificação a fração molar e a composição química das nanopartículas se aproximaram dos valores objetivados. A etapa de acidificação além de possibilitar a mudança de carga superficial das nanoestruturas, possibilita a diluição de outras fases cristalográficas secundárias que podem ser obtidas na coprecipitação, deixando de existir após a acidificação. Por fim, obteve-se nanopartículas com composição $Zn_{0,63}Co_{0,14}Cu_{0,23}Fe_2O_4@ \gamma-Fe_2O_3$ após etapa de peptização pela técnica de EDX e uma fração molar associada χ_M de 0,17. As estequiometrias apresentaram desvios consideráveis da estequiometria nominal objetivada, principalmente a do ferrofluido final, algo que pode ter relação com os protocolos da técnica em questão.

Desse modo, a composição do ferrofluido final foi avaliada novamente por outra técnica mais precisa e apresentou estequiometria $Zn_{0,55}Co_{0,26}Cu_{0,19}Fe_2O_4@ \gamma-Fe_2O_3$ (FAAS), e uma fração molar associada χ_M de 0,23. De maneira geral, a queda no valor de fração molar do ferrofluido final se deve a incorporação de ferro pelas nanopartículas durante o tratamento superficial, e a formação de novo modelo de partículas denominado core-shell, visto que, para a fração molar, a concentração de ferro é uma grandeza inversamente proporcional. Considerando o modelo core-shell de partícula, o diâmetro estimado da camada superficial (e) é de cerca de 0,55 nm.

Para caracterização magnética utilizou-se da técnica de magnetização a 300 K. O diâmetro calculado a partir dessa medida de magnetização aplicada ao modelo de Langevin, foi de 8,87 nm e apresenta uma aproximação com os diâmetros medianos e médio calculados por outras técnicas de análise, como TEM (8,86 nm) e DRX (8,28 nm). Além disso, a polidispersão obtida por magnetização (0,37) é consideravelmente superior à polidispersão obtida por TEM (0,18), mas esta última é fortemente afetada pela metodologia aplicada na análise, o que depende da perícia do observador e qualidade das micrografias.

Ainda se utilizando da técnica de magnetização a 300 K verificou-se, para a amostra estudada neste trabalho, uma magnetização de saturação M_S igual a (250 kA/m). Esse resultado em comparação com a magnetização de saturação M_S para nanopartículas puras de ferrita do tipo núcleo/superfície de Cobalto (214 kA/m), Zinco (291 kA/m) e cobre (213 kA/m) (GOMES, 2008 & GOMES, 2014) se apresenta como um intermediário entre as ferritas puras. Uma constatação semelhante para nanopartículas de estequiometria $Zn_{0,24}Co_{0,52}Cu_{0,24}Fe_{2,01}O_4@γ-Fe_2O_3$ obtidas por coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, foi relatada por Pereira (2019) com uma M_S de (283 kA/m) para as nanopartículas em questão.

Pela análise magnética pela técnica de histerese a 5 K, e se utilizando da razão entre M_r/m_s e da teoria de Stoner-Wohlfarth, confirmou-se o tipo de anisotropia uniaxial para as nanopartículas sintetizadas, pois a teoria Stoner-Wohlfarth prevê um valor próximo a 0,5 para caracterização nanopartículas do tipo uniaxial e valor calculado dessa razão para a amostra W1 foi de 0,446. Uma constatação semelhante para nanopartículas de estequiometria $Zn_{0,24}Co_{0,52}Cu_{0,24}Fe_{2,01}O_4@γ-Fe_2O_3$ obtidas por coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, foi relatada por Pereira (2019) com uma relação M_S/M_r de (0,47 kA/m) para alíquota retirada do ferrofluido final do trabalho em questão.

Por fim, o conjunto de técnicas de análise magnética ZFC-FC permitiu analisar o comportamento superparamagnético e a transição para o estado bloqueado das nanopartículas magnéticas. A partir do valor da temperatura de bloqueio T_B fornecida pelas técnicas, foi possível calcular a energia de anisotropia E_A de $4,93 \times 10^{-20} J$ e a sua constante associada K de $1,29 \times 10^5 J/m^3$. A constante anisotrópica das nanopartículas de ferrita deste trabalho possuem uma anisotropia menor que a caracterizada magneticamente por Pereira (2019) de $1,4 \times 10^5 J/m^3$, isso pode estar relacionada ao menor percentual de Cobalto na amostra desta pesquisa, reduzido em 25% da fração de metais divalentes em relação às nanopartículas de ferritas do trabalho da literatura em questão.

Ainda comparando a amostra sintetizada neste trabalho com a caracterizada magneticamente por Pereira (2019), verifica-se que há uma diferença significativa nas características magnéticas das amostras em questão. Em baixa temperatura (5K), a amostra

W1 apresenta maior magnetização de saturação 455 kA/m em comparação com a amostra caracterizada anteriormente pelo grupo 3NANO 410 kA/m. Enquanto na temperatura ambiente verificamos o oposto, com a amostra W1 possuindo menor magnetização de saturação 250 kA/m do que a mostra sintetizada por Pereira (2019) 283 kA/m. Esse resultado indica, então, uma maior redução da magnetização com o aumento da temperatura para a amostra W1, apontando para um acoplamento de troca mais fraco na amostra. Com um olhar sob a estequiometria das nanopartículas sintetizadas, isso faz sentido devido ao menor teor de cobalto na nossa amostra. Da mesma forma, o menor teor de cobalto minimiza a constante de anisotropia da amostra W1, visto que advém do cobalto, a maior contribuição para a anisotropia magnética.

Como pretensões futuras pode-se realizar um estudo para analisar a dependência térmica da magnetização de saturação da amostra sintetizada neste trabalho para trazer mais informações sobre a questão da maior redução da magnetização com o aumento da temperatura para a amostra W1. E realizar a associação do percentual de cobalto na amostra e o acoplamento de troca fraco. Sendo também interessante sintetizar e caracterizar nanopartículas de ferritas mistas de zinco, cobalto e cobre, variando o percentual dos metais na amostra, principalmente o cobalto, para verificar em qual porcentagem ainda existe uma forte contribuição do material na anisotropia magnética da ferrita mista.

REFERÊNCIAS

ALVES, C. R. **Efeitos de Tamanho Finito e Interface em Nanopartículas e Nanocolóides Magnéticos**. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, 2008.

ATKINS, P; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2007.

BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. **Superparamagnetism**. *Journal of Applied Physics*. v. 30, n. 4, p. S120–S129. 1959.

BLUMS, E.; CEBERS, A.; MAIOROV, M. M. **Magnetic Fluids**. Walter de Gruyter & Co, 1997.

BROWN T. L., LeMAY Jr. H. E. e BRUSTEN B. **Química a Ciência Central**. Prentice Hall. 2005.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Oitava Edição. Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAMPOS. A. F. C. **Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos: uma abordagem eletroquímica**. 2005. 211 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

CARDOSO, L. H. G. **Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco**. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia. 109p. Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia - Rio de Janeiro. 2011.

COPPOLA, P. S. R. **Elaboração e caracterização de nanocoloides magnéticos em elevadas frações volumétricas**. 2010. xiv, 90 f., il. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

COPPOLA, P. S. R. **Elaboração de nanopartículas de ferritas do tipo $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@gFe_2O_3$, visando à elaboração de novos fluidos magnéticos para aplicações em hipertermia.** 2016. xvi, 136 f., il. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

CULLITY, B. D., GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials.** Second Ed. ed. John Wiley & Sons, 2009.

DHAWAN, S. K.; SINGH, K.; BAKHSHI, A. K.; OHLAN, A. **Conducting polymer embedded with nanoferrite and titanium dioxide nanoparticles for microwave absorption.** Synthetic Metals, v. 159, n. 21–22, p. 2259–2262, 2009.

EGERTON, R. F. **Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope.** New York: Plenum Press, 1986.

FRANÇA, C. A. S. de. **Elaboração e caracterização de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell $Co_{0,50}Cu_{0,25}Zn_{0,25}Fe_2O_4@g-Fe_2O_3$.** 2018. 67 f., il. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais)–Universidade de Brasília, Planaltina, 2018.

GOLDMAN, A. **Modern ferrite technology.** Springer, 2010.

GOMES, J. A. **Estudo das propriedades estruturais locais de fluidos magnéticos: da nanopartícula à dispersão.** 2007. Universidade de Brasília & Università Pierre et Marie Curie.

GOMES, J. D. A. et al. **Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: Chemical and magnetic analysis.** Journal of Physical Chemistry C, v. 112, n. 16, p. 6220–6227, 2008.

GOMES, J. A. et al. **Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core Shell Zinc Ferrite Nanoparticles.** Journal of Physical Chemistry. C, v. 116, p. 24281–24291, 2012.

GOMES, R. C. **Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell: propriedades magnéticas e termodifusivas.** 2014. 253 f., il. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

GOMIDE, G. S. **Uma contribuição ao nanomagnetismo: dependência térmica da coercividade e da anisotropia magnética em sistemas polidispersos de partículas ferrimagnéticas.** 2018. 94 f., il. Tese (Doutorado em Física)—Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

HAMMOND, C. **The basics of Crystallography and diffraction**, Oxford University Press: New York, 1997.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces.** 3. ed. Academic Press - Elsevier, 2011.

KUMAR, M; S. RAGHU; N.R. MOHAN; C.A. HARIHAR; H.G, BASAVARAJ. **Structural, Thermal and Morphology Studies of Cu-CoZnFe₂O₄ Nano Ferrites by Combustion Method.** Nano Progress. 2020.

LIN, M.; HUANG, J.; SHA, M. **Recent Advances in Nanosized Mn–Zn Ferrite Magnetic Fluid Hyperthermia for Cancer Treatment.** *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* v. 14, n. 1, p. 792–802, 2014.

MASSART, R. **Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media.** in *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 17, no. 2, pp. 1247-1248, March 1981, doi: 10.1109/TMAG.1981.1061188.

MATHEW D. S. e JUANG R-S. **An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions.** *Chem. Eng. J.* v. 129 p. 51–65, Review, 2007.

MUSCAS, G. **Tuning the magnetic anisotropy in nanostructured magnetic oxides Magnetic properties of ferrite and manganite nanostructures.** Tese (Doutorado) — Università degli studi di Cagliari, 2014.

MUSHTAQ, F, CHEN, X, TORLAKCIK, H, STEUER, C, HOOP, M, SIRINGIL, E. C, et al. **Magnetoelectrically Driven Catalytic Degradation of Organics.** *Adv. Mater.* 31, 1901378. 2019.

NÉEL, L. **Propriétés magnétiques des ferrites; Férrimagnétisme et antiferromagnétisme.** *Annales de Physique*, p. 137–198, 1948.

NETTO, J. P. & BRAZ, M. **Trabalho, sociedade e valor.** In: NETTO, José Paulo & BRAZ, Marcelo. *Economia Política: uma introdução crítica.* 4. ed- São Paulo: Cortez, 2006.

O'HANDLEY R. C. **Modern Magnetic Materials: Principles and Applications.** Wiley, 1999. 768p. il. ISBN: 978-0-471-15566-9. 1999.

PEREIRA, B. C. C. **Magnetização e anisotropia magnética de nanopartículas à base de ferrita mista de cobalto, zinco e cobre.** 2019. ix, 54 f., il. Dissertação (Mestrado em Física)—Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

PILATI, V. P. J. **Estudo Experimental Sobre a Eficiência de Nanopartículas de Ferritas de Zn-Mn para Magneto Hipertermia: de Características Intrínsecas ao Comportamento Coletivo.** 2017. 215 f. Tese (Doutorado - Doutorado em Física) - Universidade de Brasília, 2017.

RODOVALHO, F. L.; CAPISTRANO, G.; GOMES, J. A.; et al. **Elaboration of magneto-thermally recyclable nanosorbents for remote removal of toluene in contaminated water using magnetic hyperthermia.** *Chemical Engineering Journal*, v. 302, p. 725–732, 2016.

ROSENSWEIG, R. E. **Ferrohydrodynamics.** Dover Publications Inc, 1985.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica.** 4. ed. ed. Bookman, Oxford University Press: London, 2008.

SILVA, F. G. **Propriedades de Exchange Bias e Congelamento de Spins de Superfície em Nanopartículas Magnéticas**. Dissertação. Instituto de Física, Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília. 2009.

SILVA, F. G. da. **Propriedades magnéticas, desordem de superfície e polarização por intercâmbio de nanopartículas magnéticas**. 2013. xxiii, 149 f., il. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada)—Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SILVA, F. H. M. da. **Estudo Estrutural, Distribuição Catiônica e Estado de Oxidação em Nanopartículas Magnéticas de Ferrita do Tipo Core-Shell**. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2016.

SILVA, T. Q. M. O. da. **Nanoestruturas multicomponentes de CoFe₂O₄/Ag visando aplicações biológicas**. 2015. 49 f., il. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

SIMEONOVA, S. & ZAHARIEV, N. & PILICHEVA, B. **Magnetic Nanoparticles for Targeted Drug Delivery**. 3. 38-43. 2019.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

SOUSA, M. H.; **Proprietes magnetiques et magneto-optiques de fluides magnetiques a base de nanoparticules de ferrites de nickel, de curve et de zinc**. Tese – Paris: L'universite Pierre et Marie Curie, 2003.

STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. P. A. **Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys**. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1948.

TOURINHO, F. A. et all. **Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL- MF) Based on Spinel Ferrite Nanostructures [(M⁺² (1-x)Fe⁺³ (x))]A [(Fe⁺³ (2-x) M⁺² (x))]BO₂**. Brazilian Journal Of Physics. Brasília, p. 1-16. 28 out. 1998.

XUAN, Y.; LIAN, W. **Electronic cooling using an automatic energy transport device based on thermomagnetic effect.** *Applied Thermal Engineering.* v. 31, n. 8–9, p. 1487–1494, 2011.

WEISSLEDER, R, BOGDANOV, A, NEUWELT, E. A & PAPISOV, M. **Long-Circulating Iron Oxides for MR Imaging.** *Adv. Drug Delivery Rev.* 16, 321–334. 1995.

ZHANG, H. W.; LIU, Y.; SUN, S. H. **Synthesis and assembly of magnetic nanoparticles for information and energy storage applications.** *Frontiers of Physics in China*, v. 5, n. 4, p. 347–356, 2010.