



Universidade de Brasília/UNB
Faculdade UNB Planaltina/FUP
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Fabia Faccin Vera Lousada

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS
UTILIZANDO MÉTODOS SOLVOTÉRMICOS
E VISANDO ELABORAÇÃO DE FLUIDOS
MAGNÉTICOS AQUOSOS**

BRASÍLIA
2017

Universidade de Brasília
FUP – Faculdade UnB Planaltina
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Fabia Faccin Vera Lousada

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS UTILIZANDO MÉTODOS SOLVOTÉRMICOS E VISANDO ELABORAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS AQUOSOS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade de Brasília, Faculdade UnB Planaltina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais (Área de Concentração: Materiais Nanoestruturados Avançados).

Orientadora: Prof. Dra. Renata Aquino da Silva de Souza

BRASÍLIA
2017

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

Ff137s FACCIN VERA LOUSADA, FABIA
SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS UTILIZANDO MÉTODOS
SOLVOTÉRMICOS E VISANDO ELABORAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS
AQUOSOS / FABIA FACCIN VERA LOUSADA; orientador RENATA
AQUINO DA SILVA DE SOUZA. -- Brasília, 2017.
59 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais)
-- Universidade de Brasília, 2017.

1. QUÍMICA. 2. CIÊNCIAS DE MATERIAIS. 3. NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS. 4. SÍNTESE EM MEIO AQUOSO. I. AQUINO DA SILVA DE
SOUZA, RENATA, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e pelo privilégio de me permitir estar inserida no meio acadêmico.

Aos meus pais pela dedicação, cuidado, orientação e apoio às minhas conquistas todos os dias da minha vida.

Ao meu esposo Renan pela dedicação, amor, respeito e cumplicidade dedicadas à nossa relação, à minha filha pela paciência em minhas crises e ao apoio nos momentos em que estive ausente.

Muito obrigada à minha orientadora Renata Aquino pela acolhida, pelas discussões, pela paciência e dedicação no decorrer desta caminhada e por toda uma vida dedicada ao meio acadêmico.

Aos professores Alex Fabiano, Franciscarlos Gomes pela ajuda e conselhos ao longo da jornada.

Aos colegas de laboratório, Vanessa por todo ensinamento e paciência, Guilherme pelos ensinamentos e dedicação, à Cynara, Taís, Helena, Paulo pela ajuda e privilégio da companhia.

À Priscilla Coppola pela dedicação espontânea e paciência e à Sumara Teixeira pelas descobertas em conjunto, pelo apoio e amizade.

Ao grupo 3 NANO por ter me acolhido tão prontamente no desenvolvimento do meu trabalho.

Ao programa de graduação da FUP pela oportunidade de desenvolvimento desta pesquisa.

À Capes pelo apoio financeiro.

“Ele é o dono de tudo. Devo a Ele a oportunidade de chegar onde cheguei. Muitas pessoas tem essa capacidade, mas não tem a oportunidade. Ele deu pra mim, não sei porquê. Só sei que não posso desperdiçá-la.”

Airton Senna

RESUMO

Nanopartículas Magnéticas à base de Manganita de Zinco e de Ferrita de Níquel foram sintetizadas utilizando o método da coprecipitação hidrotérmica em reator de metalurgia com finalidade de otimizar o processo de obtenção de fluídos magnéticos. Na coprecipitação hidrotérmica foram utilizadas diferentes temperaturas 150°C, 200°C e 250° C com o objetivo avaliar o comportamento do crescimento cristalino das nanopartículas. As Manganitas de Zinco foram produzidas utilizando o γ -MnO₂ como precursor e apresentam características que podem ser melhoradas com alterações térmicas por exemplo, em sua produção, obtivemos nanopartículas que não se apresentavam em fase única, porém com uma boa cristalização. As Ferritas de Níquel foram produzidas variando o seio de dispersão em meio poliol e aquoso para verificação do comportamento das nanopartículas, apresentando diferença significativa no tamanho das partículas obtidas. Em meio aquoso obtivemos nanopartículas muito grandes para serem dispersas em fluidos magnéticos, porém em meio poliol verificamos a obtenção de partículas com tamanho de 6 nm, com boa cristalização, abrindo caminho para obtenção de partículas com tamanho entre 15-20 nm, tamanho ideal para formação de fluido magnético para aplicações de hipertermia por exemplo. A caracterização das amostras foi realizada por difração de raios X (DRX) para constatação estrutural e Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX) para verificação de sua composição.

Palavras-chave: Manganitas de Zinco, Ferritas de Níquel, processo hidrotérmico, meio poliol e aquoso.

ABSTRACT

Magnetic Nanoparticles based on Zinc Manganite and Nickel Ferrite were synthesized using the hydrothermal coprecipitation method in a metallurgical reactor in order to optimize the process of obtaining magnetic fluids. In the hydrothermal coprecipitation different temperatures were used 150°C, 200°C and 250° C aiming to evaluate the behavior of the crystalline growth of the nanoparticles. Zinc Manganites were produced using γ -MnO₂ as a precursor and have characteristics that can be improved through thermal changes, for example in their production, we obtained nanoparticles that did not appear in a single phase, but had a good crystallization. The nickel ferrites were produced by varying the dispersion sinus in polyol and aqueous medium to verify the behavior of the nanoparticles, showing a significant difference in the particle size obtained. In aqueous medium we obtained nanoparticles too large to be dispersed in magnetic fluids, but in the polyol medium we verified the obtainment of 6nm particles with good crystallization, opening the way to obtain particles with size between 15-20nm, witch is the ideal size to obtain the Magnetic fluid for hyperthermia applications for example. The characterization of the samples was performed by X-ray diffraction (XRD) for structural verification and X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDX) to verify its composition.

Keywords: Zinc Manganites, Nickel Ferrites, hydrothermal process, polyol and aqueous medium.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS A BASE DE MANGANITAS DE ZINCO E FERRITAS DE NÍQUEL	15
2.1 MANGANITA DE ZINCO.....	15
2.2 FERRITA DE NÍQUEL.....	17
2.3 FERROFLUIDOS COM DUPLA CAMADA ELÉTRICA - EDL-MF	19
3. CARACTERÍSTICAS DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	20
3.1 ESTRUTURA	20
3.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	24
4. SÍNTESE EM REATOR DE METALURGIA E O MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO	27
4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS.....	30
4.1.1 Síntese de Manganitas de Zinco.....	30
4.1.2 Síntese de Ferritas de Níquel	31
5. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	32
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	32
5.2 ESPECTROMETRIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X	36
6. MATERIAIS E MÉTODOS	37
6.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE MANGANITA DE ZINCO.....	37
6.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE NÍQUEL.....	39
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
8. CONCLUSÃO	51
9. REFERÊNCIAS	53

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação clássica do espinélio ($MgAl_2O_4$), de forma convencional e com a demonstração dos poliedros.....	21
Figura 2: Desdobramento dos cinco orbitais ligantes no sistema octaédrico.....	23
Figura 3: Exemplo de ocupação dos níveis t_{2g} e e_g para um metal monovalente	23
Figura 4: Conformação geométrica dos cristais conforme sua distribuição eletrônica no orbital d.....	24
Figura 5: Reator Hidrotermal Parr utilizado na síntese das nanopartículas. 1. Manômetro, 2. Controlador, 3. Copo do reator, 4. Manta de aquecimento.	29
Figura 6: Esquema de difração em um cristal.	34
Figura 7: Largura de meia altura do pico de maior intensidade.....	35
Figura 8: Esquema de excitação/ relaxação dos elétrons e emissão de fótons em forma de Raios-X	37
Figura 9: Sistema de refluxo com agitação/aquecimento utilizada para síntese de nanoestrutura de MnO_2	38
Figura 10: Difratogramas das nanopartículas do precursor das manganitas de zinco e das manganitas de zinco.....	43
Figura 11: Difratograma das Ferritas de Níquel sintetizada em meio aquoso a $150^\circ C$ (a), $200^\circ C$ (b) e $250^\circ C$ (c).....	46
Figura 12: Difratogramas para a Ferrita de Níquel sintetizada em meio poliol a $150^\circ C$ (a), $200^\circ C$ (b) e $250^\circ C$ (c).....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagente utilizados na síntese de manganitas de zinco.....	37
Tabela 2: Massas dos reagentes utilizados nas duas etapas de síntese das manganitas.....	38
Tabela 3: Reagentes utilizados na síntese de ferritas de níquel.....	40
Tabela 4: Massas dos reagentes utilizados na síntese das ferritas de níquel.....	40
Tabela 5: Resultados de d_{RX} para a Manganita de Zinco.....	44
Tabela 6: Resultado de EDX para a Manganita de Zinco.....	45
Tabela 7: Resultado da estequiometria das Manganitas de Zinco.....	45
Tabela 8: Resultados de d_{RX} para as Ferritas de Níquel em meio aquoso.....	47
Tabela 9: Resultado de EDX para as ferritas de Níquel em meio aquoso.....	47
Tabela 10: Resultado da estequiometria das ferritas de Níquel em meio aquoso.....	47
Tabela 11: Resultados de d_{RX} para as Ferritas de Níquel em meio poliol.....	50
Tabela 12: Resultado de EDX para as ferritas de Níquel em meio poliol.....	50
Tabela 13: Resultado da estequiometria das ferritas de Níquel em meio poliol.....	50

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a	Parâmetro de rede
CFC	Cúbico de Face Centrada
d_{HKL}	Distância interplanar no cristal
d_{RX}	Difração de raios x
EDX	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios x
GPa	GigaPascal
ICDD	Internacional Center for Diffraction Data
pH	Potencial de Hidrogênio
ReRAM	Memória Resistiva de Acesso Aleatório
RNM	Ressonância Magnética Nuclear
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado

1. INTRODUÇÃO

A ciência e engenharia de materiais nanoestruturados tem ganhado grande atenção nos últimos anos com interesse em suas propriedades físicas, óticas, elétricas, químicas e magnéticas, associadas a sua grande estabilidade físico-química que os diferem de sua contraparte em massa, ampliando sua aplicação em tecnologia de novos materiais. (MAAZ et al., 2009).

Destaca-se entre estes materiais nanoestruturados as nanopartículas magnéticas devido as suas diversas propriedades e aplicações. Nanopartículas magnéticas estão amplamente difundidas em nosso cotidiano, são umas das responsáveis pela navegação geomagnética utilizada por animais migratórios que possuem essas partículas dispersas no corpo. Os próprios seres humanos possuem nanopartículas magnéticas como a ferritina que é uma proteína com propriedades magnéticas, além do cérebro humano que possui cerca de 10^8 nanopartículas magnéticas por grama de tecido. (DAHMAN, 2017).

No que diz respeito às suas aplicações tecnológicas, estas podem ser utilizadas nas indústrias automobilística, aeronáutica, na eletrônica e agricultura, no encapsulamento de materiais pesticidas ou fertilizantes com aplicações específicas e menor degradação do meio ambiente. Nas aplicações biomédicas, estas podem ser utilizadas no carreamento de drogas e anticorpos, análise de imagens por ressonância magnética nuclear (RNM), tratamento por hipertermia, entre outros. (PANKHURST, 2003; PANKHURST, 2009 e TRAN, 2010).

Neste cenário promissor é que se inserem as nanopartículas magnéticas a base de manganitas de zinco e ferritas de níquel. As manganitas são conhecidas por apresentar propriedades tecnológicas e elétricas sendo fortes candidatas a aplicações em altas temperaturas e para atividade catalíticas. Estas apresentam

estrutura cristalina do tipo espinélio com grande diversidade de propriedades influenciadas por sua estrutura que pode apresentar flutuação dos íons manganês, encontrando-se em estados de valência variados (Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+}), bem como condução elétrica evidenciada pela ocupação desses íons em sua estrutura cristalina, sendo a rota de síntese um dos principais influenciadores de suas propriedades magnéticas.

As ferritas de níquel apresentam alta resistividade elétrica, estabilidade química, dureza mecânica e bom custo benefício, apresentando aplicações em diversos dispositivos eletrônicos (AKTHER HOSSAIN et al., 2007), além de se evidenciarem como candidatos mais apropriados a transporte de anticorpos. (HASMUNAY, et. al., 2000).

Em trabalhos anteriores de síntese de nanopartículas à base de ferrita de níquel no grupo 3 NANO, utilizou-se o método convencional de síntese de Rene Massar e Francisco Augusto Tourinho (TOURINHO, 1988 e TOURINHO, 1990), ou seja, as nanopartículas foram elaboradas por coprecipitação hidrotérmica a 100 °C em pressão ambiente e tendo a água como meio precursor. Diferentemente do método tradicional de síntese, no qual se utilizava base com concentração de 2M, só obtiveram nanopartículas a base de ferrita de níquel em meio fortemente alcalino com concentração de 10 M, com tamanho médio entre 4 e 6 nm.

Um desafio neste caso, seria obter nanopartículas com tamanhos mais variados. Neste contexto, este trabalho busca entre outros objetivos a síntese de nanopartículas á base de ferritas de níquel ($NiFe_2O_4$) com intuito de otimizar o processo de elaboração de fluidos magnéticos, possibilitando o controle do tamanho das nanopartículas e a redução da polidispersão.

Para isso, procuramos avaliar e estabelecer rotas de síntese de nanopartículas de NiFe_2O_4 pelo método de coprecipitação em reator de hidrometalurgia em meio aquoso e poliol, variando a temperatura de síntese com objetivo de obter fluidos magnéticos com tamanho de nanopartículas variados.

No caso das manganitas (ZnMn_2O_4), optamos pela síntese por métodos solvotérmicos iniciando pela obtenção de nanocristais precursores e usando reator de hidrometalurgia para a síntese hidrotérmica em temperaturas de 250°C , objetivando a síntese de nanopartículas hidratadas com a possibilidade de garantir a obtenção de fluídos magnéticos.

Esta dissertação está dividida em 5 partes. Primeiramente, apresentamos as principais características dos materiais que vamos estudar, as nanopartículas magnéticas à base de manganita de zinco e ferrita de níquel e uma breve introdução sobre os ferrofluidos ou nanocolóides magnéticos juntamente com as suas características estruturais e suas propriedades magnéticas. Em seguida, apresentamos o método de síntese das nanopartículas magnéticas utilizando um reator de metalúrgia a partir do método da coprecipitação hidrotérmica. Para conhecer a estrutura cristalina e a composição química destes materiais faremos uma breve introdução das técnicas de difração de raios X e da Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X (EDX). Na seção de materiais e métodos apresentamos a síntese das nanopartículas magnéticas de manganita de zinco e de ferrita de níquel. Finalmente, apresentamos e discutimos os resultados das sínteses obtidas, a difração de raios X e EDX.

2. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS A BASE DE MANGANITAS DE ZINCO E FERRITAS DE NÍQUEL

As propriedades de materiais compostos por nanopartículas magnéticas dependem de suas propriedades intrínsecas e das interações que ocorrem entre as partículas. (KODAMA, 1999). Sua estabilidade em vários níveis, na maioria das partículas, acontece quando o seu tamanho está definido entre 10-20 nm, com isso cada partícula apresenta características únicas indispensáveis para respostas positivas à aplicações tecnológicas de nanoestruturas.

2.1 MANGANITA DE ZINCO

As manganitas de zinco ($ZnMn_2O_4$) destacam-se na família dos óxidos por apresentarem propriedades elétricas e magnéticas versáteis em que se consegue sintonia por parâmetros externos, especialmente os campos elétrico e magnético (PENG e WU, 2009). Apresentam fórmula geral AB_2O_4 e estrutura do tipo espinélio com simetria cristalina cúbica de face centrada (CFC) ou tetragonal de corpo centrado (TCC).

Ásbrink e colaboradores (ÁSBRINK, et al., 1998) relatam que as manganitas com íons do tipo Cu^{2+} e Mn^{3+} transitam da fase cúbica para a tetragonal quando influenciadas por pressões acima de 12 GPa e 15 GPa, sem retorno a fase anterior quando despressurizada. Acontecendo algo semelhante com a influência da temperatura quando submetidas a síntese em baixas temperaturas (473 K). (DE VIDALES, et al. 1994).

São consideradas um dos candidatos mais promissores à próxima geração de dispositivos de memória resistiva de acesso aleatório (ReRAM). (PENG e WU,

2009). Alto interesse na substituição do Cobalto como alternativa anódica para baterias de Lítio foi apresentado. Apesar de não apresentarem espaços intersticiais livres em sua estrutura cristalográfica para hospedar o Lítio e nem formar ligas com esse elemento, conseguem reagir reversivelmente com este elemento através de um processo de reação de conversão, tornando-se uma alternativa mais barata e ambientalmente correta, tendendo a se tornar mais popular e promissora do que as baterias com Cobalto. (XIAO et al., 2009).

As manganitas de zinco possuem ainda, alta resistência a fotocorrosão em eletrólitos alcalinos e possuem ótimas bandas para conversão da energia solar, e ainda demonstram-se promissoras na reciclagem do H_2S que está presente em quantidades significativas em produtos petrolíferos, através de processo fotoeletroquímico. (BESSEKHOUD e TRARI, 2002).

G. Fierro e colaboradores (FIERRO, et. al., 2005) produziram espinélios de manganitas de ferro e zinco em concentrações variáveis com finalidade de controle eficiente e barato de poluentes ambientais, considerando sua habilidade catalítica de oxidação a temperatura ambiente de CO em CO_2 e a temperaturas mais elevadas a combustão de vários compostos orgânicos. O trabalho foca no comportamento catalítico das nanopartículas para redução do NO pelo propano ou propeno demonstrando que os catalisadores calcinados a 973K apresentam boa atividade de redução de NO por propano e propeno.

Manganitas de zinco demonstram ser catalisadores eficientes de Nitrobenzeno para Nitrosobenzeno com sua atividade catalítica relacionada a presença de Mn^{3+} nos sítios octaédricos da estrutura espinélio. Tais partículas são de grande interesse pois sugerem a possibilidade de substituição dos sítios

tetraédricos e octaédricos disponíveis em sua rede cristalina. (FIERRO, et. al., 2005).

A literatura reporta ainda o efeito da substituição de metais de transição na composição das manganitas, alterando suas respostas magnéticas. Jadhav e Puri (JADHAV e PURI, 2010) estudaram o efeito da substituição do Cobre pelo Níquel em estruturas cerâmicas do tipo $Ni_{(1-x)}Cu_xMn_2O_4$. A substituição leva a uma diminuição de tamanho das partículas com o aumento do teor de cobre. A adição do cobre promove o crescimento dos grãos e perda da resistividade elétrica.

Estudos sobre manganitas de zinco ampliam a visão para síntese de nanomateriais com possibilidades de aplicações químicas e físicas em diversas áreas das ciências com possibilidade do controle de parâmetros dos campos magnéticos e elétricos e aplicações específicas.

2.2 FERRITA DE NÍQUEL

Nanopartículas de óxidos magnéticos geralmente formadas por magnetita (Fe_3O_4), maguemita (Fe_2O_3), ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$), ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$) entre outros óxidos (YANG, 2006) tem atraído grande interesse científico e tecnológico pela possibilidade de aplicações específicas através de sua manipulação química em tamanho, comportamento magnético, composição e formato em nível atômico. (YUAN, et al., 2010).

Ferritas nanocristalinas que possuem fórmula geral MFe_2O_4 , sendo o M um íon metálico divalente como Ni, Co, Cu são uma das classes mais promissoras para aplicações tecnológicas. Pode-se dizer que suas propriedades magnéticas estão intimamente ligadas a localização dos íons Ni^{2+} em sua estrutura, além do

superparamagnetismo intrínseco a este tipo de material. Tem se mostrado apta para diversas aplicações como: sensor de gás, fluídos magnéticos, catalisadores, sistema de armazenamento magnético, materiais foto magnéticos, imagem de ressonância magnética, entrega de fármacos em sítios específicos e dispositivos de micro-ondas. (SIVAKUMAR, et. al., 2011).

Apresenta grande interesse para aplicações *in vivo* (FONTANIVE, et. al., 2014), apresentando não retenção de magnetização remanescente com a remoção de campo magnético, características fundamentais como a não toxicidade, biocompatibilidade, injetibilidade e acumulação de alto nível no tecido ou órgão alvo (ITO, et. al., 2005). O transporte de anticorpos já foi realizado (HALBREICH, et. al., 1997) com partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, porém com certa dificuldade já que o ferro das partículas de manguemita se confunde com o da hemoglobina, sendo que uma opção possível seria uma partícula com teor reduzido de ferro, por exemplo NiFe_2O_4 que é mais fácil de titular, podendo produzir um ferro colóide como substituto adequado para as maguemitas em aplicações biológicas. (HASMUNAY, et. al., 2000).

Entre as várias aplicações, na área ambiental, Wang e colaboradores (WANG, et. al., 1996) utilizaram um esquema para retirada de metais pesados de resíduos de minas, onde a ferrita se liga a diversos metais inclusive mercúrio (MORGAN, et. al., 2001) possibilitando tratamento de águas contaminadas. Komarneni e colaboradores (KOMARNENI, et. al., 1997) estudaram a possibilidade de utilizar NiFe_2O_4 na decomposição de CO_2 , assim como Gedavanishvili e colaboradores (GEDEVANISHVILI, et al., 2011) desenvolveram uma patente para incorporar ferritas na preparação do papel para indústria de cigarro com intuito de reduzir a emissão de CO provocada pelos mesmos.

2.3 FERROFLUIDOS COM DUPLA CAMADA ELÉTRICA - EDL-MF

Tendo como ponto de partida as nanopartículas magnéticas, e levando em consideração que tais partículas precisam estar hidratadas para gerar os ferrofluidos magnéticos, podemos considera-los como suspensões coloidais estáveis de partículas magnéticas de grande interesse para aplicações físicas, biológicas ou de engenharia. (HASMONAY, et. al., 2000). São constituídos de nanopartículas ultrafinas dispersas em um líquido carreador. Pode-se dizer que sua preparação envolve três etapas: produção das nanopartículas, funcionalização da superfície e dispersão em meio coloidal.

Para a obtenção de um ferrofluido deve-se preparar partículas quimicamente estáveis e com tamanho de cerca de alguns nanômetros garantindo a formação de um sol coloidal. A produção das partículas se dá pelo método de coprecipitação, onde as partículas são construídas átomo a átomo. Soluções aquosas a base de Ferro e Níquel são misturadas em meio alcalino e aquecidos, já que a síntese não ocorre a temperatura ambiente. (TOURINHO, 1990). A síntese por coprecipitação será melhor elucidada na seção 4 deste estudo.

Terminada a fase de produção das partículas obtemos um precipitado com alta força iônica que deve ser lavado em meio ácido para remoção do excesso de co-íons e contra-íons presentes no seio da dispersão e retirando o excesso de possíveis impurezas, produtos secundários, resultantes do processo de síntese. O precipitado agora é tratado com nitrato férrico a 100°C, promovendo assim uma proteção na superfície da partícula. Obtemos dessa forma partículas do tipo core-shell, onde a superfície da partícula é enriquecida por Ferro, garantindo assim sua estabilidade.

A última etapa de síntese do ferrofluido se dá com a lavagem das partículas com acetona para retirada do excesso de nitrato férrico e diminuição da força iônica de forma a garantir a peptização das partículas. O precipitado é lavado várias vezes com acetona e água e decanta sobre uma placa magnética até atingir força iônica suficientemente baixa para garantir a dispersão das partículas no meio, dessa forma a estabilidade coloidal será controlada através das repulsões eletrostáticas.

3. CARACTERÍSTICAS DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

3.1 ESTRUTURA

Os fluidos magnéticos discutidos neste trabalho, apresentam nanopartículas de manganita de zinco e de ferrita de níquel, que são materiais cerâmicos magnéticos com estrutura espinélio, figura 1. Esses materiais despertam grande interesse pela possibilidade de síntese por diversos métodos, obtendo nanopartículas com estrutura cristalográfica definida, apresentando um empacotamento cúbico compacto com 32 átomos de oxigênio, formado por 64 interstícios de simetria tetraédrica e 32 interstícios de simetria octaédrica parcialmente preenchidos. (SHRIVER, ATKINS, LANGFORD, 1995).

A nomenclatura desses materiais deve-se ao mineral espinélio ($MgAl_2O_4$) que apresenta a composição geral AB_2O_4 (HOSSEINI, 2008), apresentando empacotamento cúbico de face centrada (CFC) ou ainda tetragonal de corpo centrado para as mangamitas.

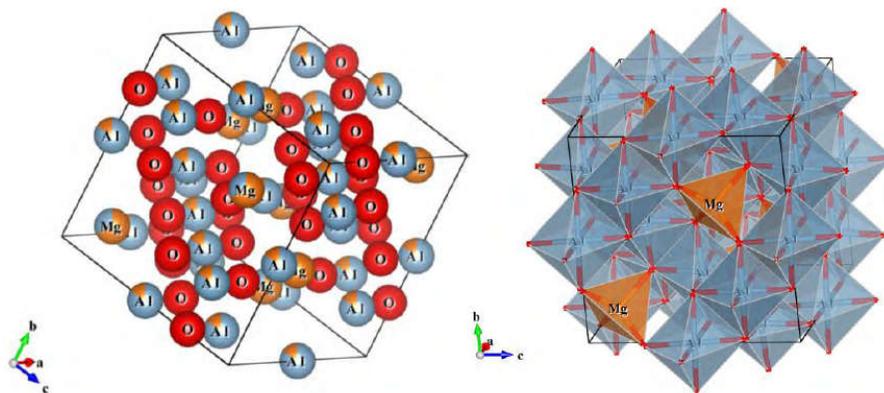


Figura 1: Representação clássica do espinélio ($MgAl_2O_4$), de forma convencional e com a demonstração dos poliedros. (DOWNS; HALL-WALLACE, 2003).

No grupo de espinélios mais comuns os cátions A e B são divalentes e trivalentes respectivamente, e a distribuição da ocupação pelos cátions metálicos nos interstícios octaédricos e tetraédricos vão determinar se este espinélio é inverso ou direto.

A representação cristalográfica representa melhor a composição de um espinélio e a disposição dos seus componentes nos interstícios da rede, em sua fórmula geral $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$ os parêntesis representam os sítios tetraédricos e os colchetes os octaédricos e x é chamado de parâmetro de inversão.

Nos espinélios do tipo direto ou normal os cátions A^{2+} ocupam apenas os sítios tetraédricos e B^{3+} , apenas os octaédricos. Já o inverso apresenta a ocupação oposta, com A^{2+} ocupando interstícios octaédricos e B^{3+} os tetraédricos, quando a distribuição varia entre esses extremos, geram espinélios mistos.

No empacotamento cúbico compacto dos 64 interstícios de simetria tetraédrica, 8 são ocupados por cátions e dos 32 interstícios de simetria octaédrica, 16 são ocupados pelo restante dos cátions. Em geral a ocupação de cada sítio

depende da energia de estabilização do campo cristalino e pode sofrer influências da pressão e da temperatura.

Nas ferritas ocorre interação de troca negativa e forte entre os cátions A e B e a diferença no momento magnético entre estes sítios gera a magnetização líquida do sistema, já que o Fe, trivalente, não apresenta preferência por qualquer um dos sítios A ou B, a magnetização do sistema depende do seu grau de inversão. A ferrita de níquel apresenta o modelo inverso já que o níquel tem preferência pelos sítios tetraédricos.

As manganitas apresentam estrutura do tipo espinélio de simetria cúbica, com íons Zn^{2+} ocupando os sítios tetraédricos e os íons Mn^{3+} os sítios octaédricos da estrutura. As influências externas de temperatura e pressão favorecem a simetria tetragonal devido às configurações eletrônicas do último orbital d – efeitos Jahn-Teller. As diferentes configurações estruturais podem influenciar não só sua estrutura cristalina mas suas propriedades.

Segundo a teoria do campo cristalino os elétrons dos cátions tendem a ocupar arranjos os mais afastados possíveis dos ânions do oxigênio dentro do octaedro, no efeito Jahn-Teller tal repulsão desdobra dentro do octaedro os orbitais d do átomo metálico em níveis t_{2g} e e_g , figura 2, de forma a remover a degenerescência do estado eletrônico inicial e estabilizar o sistema numa conformação de simetria inferior mas de energia mais baixa.

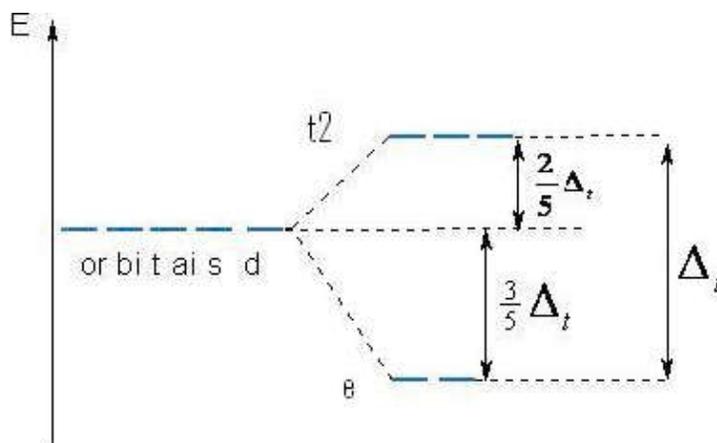


Figura 2: Desdobramento dos cinco orbitais ligantes no sistema octaédrico. (“desdobramento-ligantes.jpg (443×244)”, [s.d.]).

Assim para cada tipo de metal, conforme o número de elétrons a ocupar o orbital d as estruturas formadas serão dos tipos octaédrica, O_h ou tetraédrica, D_{4h} alongada ou achatada, como mostram as figuras 3 e 4. A mudança na estrutura da partícula influencia nas respostas elétricas e magnéticas dos materiais e estão descritas para um sistema ideal que pode sofrer interferências externas, havendo para os casos reais a necessidade de um estudo mais aprofundado afim de complementar as respostas descritas por estes materiais.

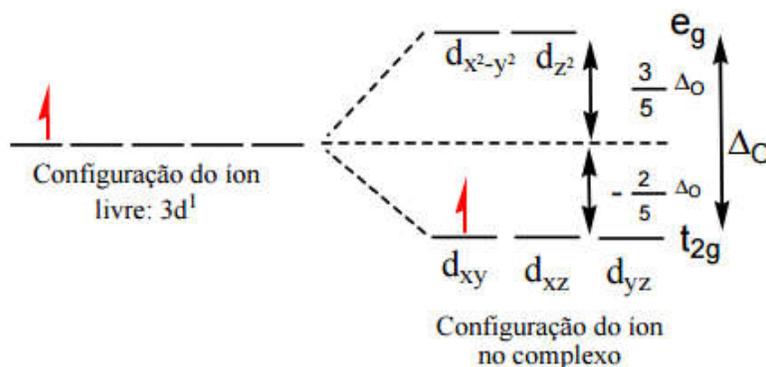


Figura 3: Exemplo de ocupação dos níveis t_{2g} e e_g para um metal monovalente. (“DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA TEORIA DO CAMPO CRISTALINO – TCC”, [s.d.]).

Configuração	Geometria
d^1	D_{4h} achatado
d^2	Distorção fraca
d^3	O_h
d^4	D_{4h} alongado (intenso)
d^5	O_h
d^6	D_{4h} achatado
d^7	Distorção fraca
d^8	O_h
d^9	D_{4h} alongado (intenso)
d^{10}	O_h

Figura 4: Conformação geométrica dos cristais conforme sua distribuição eletrônica no orbital d. (“MegaQuímica #2 Efeito de Jahn-Teller - YouTube”, [s.d.]).

3.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Considerando que as nanopartículas discutidas neste trabalho são ferritas e manganitas que apresentam estrutura do tipo espinélio, abordaremos as propriedades magnéticas fundamentais aplicadas a fase sólida dessas nanopartículas.

Os spins são as unidades fundamentais de magnetização desses óxidos metálicos. Geralmente o alinhamento paralelo ou antiparalelo é induzido pelas interações de troca dos sítios adjacentes destes átomos. Mas no caso dos óxidos temos que considerar um átomo de oxigênio entre os cátions, não permitindo o contato com o cátion vizinho. Dessa forma observamos as interações de super-troca, onde as interações de troca se dão entre os elétrons desses átomos com o oxigênio. (CAMPOS, 2005).

Os sítios A e B ocupam nós de sub-redes de spin diferentes dentro da estrutura espinélio, apresentando ordenamento ferro e antiferromagnético, com interações de super-troca favorecendo um alinhamento antiparalelo e conduzindo a uma ordem antiferromagnética. Porém, para as ferritas do tipo espinélio podemos

considerar que ocorre um comportamento global ferrimagnético, devido ao número diferente de sítios A e B e sua distribuição catiônicas. (CAMPOS, 2005).

Apesar desses óxidos metálicos apresentarem magnetização ferri ou ferromagnéticas na natureza, muitas vezes apresentam magnetização nula. Esse fenômeno deve-se a formação dos domínios magnéticos, que são regiões (domínios) onde os átomos apresentam momentos magnéticos individuais apontados na mesma direção, com vetor de magnetização com direção diferente das demais vizinhas. A formação dos domínios possibilita a minimização do gasto energético para sistemas não tão pequenos.

Entre duas regiões de domínios forma-se uma parede de domínio de tamanho finito, que é uma região transitória que surge da competição entre a energia de anisotropia e a energia de troca entre spins adjacentes, conhecida como parede de Bloch. Na presença de um campo magnético externo, essas paredes vão se deslocando e deixando de existir até que o material apresente magnetização máxima.

Porém quando reduzimos as partículas a escala nanométricas não há mais vantagem energética na formação de domínios magnéticos, levando a formação de monodomínios. Existe portanto um diâmetro crítico a partir do qual o material se torna um monodomínio. Este valor pode ser calculado através da relação abaixo:

$$D_{crit} = \frac{2\sqrt{A}}{m_s}$$

onde, A é a constante de energia de troca e m_s é igual a magnetização de saturação do material.

As partículas desenvolvidas neste trabalho são nanopartículas ultrafinas com dimensões inferiores ao diâmetro crítico de formação das paredes de Bloch, sendo consideradas monodomínios magnéticos.

Considerando o tamanho diminuto das nanopartículas, podemos dizer que elas possuem uma barreira de energia de anisotropia diminuída, podendo assim ser comparada a energia térmica, sem restrição no momento para evolução de uma fácil magnetização, existindo uma probabilidade não nula de passagem dos spins de uma condição de fácil magnetização a outra.

O tempo de relaxação introduzido por Neel leva em consideração o tempo médio para que ocorra a inversão de momento magnético de um estado de equilíbrio até outro, determinados pela equação:

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

onde, τ_0 é o tempo de relaxação do spin, da ordem de 10^{-9} s.

Quando verificamos um tempo de relaxação superior a τ_N , observamos flutuações no momento magnético com comportamento paramagnético das partículas, sendo um comportamento super magnético, definindo assim o superparamagnetismo.

Porém como o tempo de relaxação leva em consideração o tamanho e a temperatura da partícula, podemos afirmar que uma partícula será superparamagnética se em dada temperatura seu tempo de relaxação for menor que o tempo necessário para se realizar a medida.

Podemos considerar ainda que para as manganias, a forma como se distribuem os cátions em sítios tetraédricos ou octaédricos está intimamente ligada a

possibilidade ou não desses cátions possuírem dois ou três estados de oxidação diversas dentro da mesma amostra. (LISBOA-FILHO, 2005). Estudos mostram que uma influência da flutuação de valência dos íons que compõe as manganitas de estrutura geral AMn_2O_4 ocorre de maneira que o movimento de A^{2+} para sítios octaédricos é compensado por Mn^{3+} se deslocando para sítios tetraédricos. (DIEZ, 2010). Como o Mn tetraédrico tem estado de valência 2+, já que Mn^{3+} não tem afinidade pela formação de quatro ligações coordenadas tetraédricas, a formação de Mn^{2+} será compensada pela formação de igual quantidade de Mn^{4+} nos sítios octaédricos, mantendo-se assim o equilíbrio de cargas. Assim a transferência de elétrons observada nesses materiais seria a responsável pela sua condutividade. (DIEZ, 2010 e MAZINI, 2013).

Acredita-se que as condições de síntese desses materiais, sendo temperatura ou ambiente atmosférico contribuem para os efeitos analisados, bem como as propriedades físicas observadas. (DIEZ, 2010 e LISBOA-FILHO, 2005).

4. SÍNTESE EM REATOR DE METALURGIA E O MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO

Conhecidas as características das nanopartículas de ferrita de níquel e manganita de zinco e sabendo que a metodologia de produção afeta diretamente sobre as características esperadas, a escolha do método de síntese considerou a utilização de um reator de hidrometalurgia. O reator utilizado neste trabalho foi um reator de bancada Parr, modelo 4843 mostrado na Figura 8, apresentando como componentes principais um manômetro para acompanhamento da pressão interna, agitador, manta de aquecimento e o copo do reator, fabricado em material resistente

e inerte para permitir que a reação ocorra sem influência externa. Seu comando acontece por meio de controlador externo que aciona a velocidade de agitação e temperatura, podendo ainda ser operado remotamente por um computador.

A síntese hidrotermal se inicia com o reator em temperatura ambiente e dependendo da temperatura selecionada observamos um tempo de rampa crescente para o alcance de maiores temperaturas. O tempo de síntese em reator leva em consideração o ponto a partir do qual se verificou que o sistema atingiu a temperatura esperada, podendo esse tempo de rampa variar entre 30 minutos até cerca de 2h.

Dessa forma o método hidrotermal se baseia na formação de cristais de substâncias através do controle de temperatura e pressão no meio de síntese, com utilização de uma autoclave. Com o aumento da temperatura a água apresenta papel fundamental na síntese, contribuindo como acelerador cinético das reações. Uma maior mobilidade de reação é garantida com a maior solubilidade das espécies iônicas, levando a uma síntese mais acelerada de precipitados mais uniformes. (SCHETTINO, 2009).

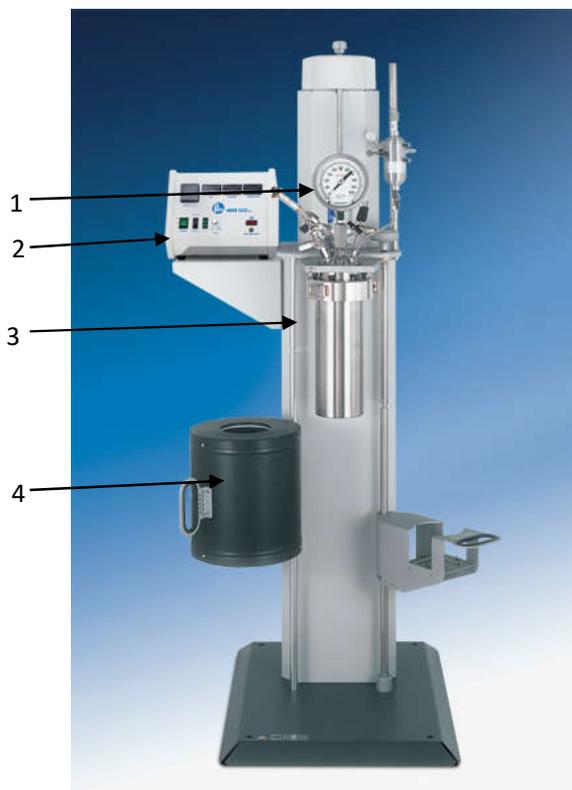


Figura 5: Reator Hidrotermal Parr utilizado na síntese das nanopartículas. 1. Manômetro, 2. Controlador, 3. Copo do reator, 4. Manta de aquecimento. ("Stirred Reactors - Parr Instrument Company", [s.d.]).

Considerando os vários métodos para obtenção de cristais de nanopartículas com variação em suas propriedades magnéticas e elétricas, tais como moagem mecânica, sol-gel, microemulsão, micelas reversas na tentativa de garantir a síntese de espécies estequiométricas e quimicamente puras. De todas essas a coprecipitação tem demonstrado melhor resultado, apresentando maior simplicidade, maior facilidade de controle do tamanho dos cristais obtidos, menor tempo de reação, entre outros (GUL, et. al., 2008), oferecendo melhores resultados inclusive nos tamanhos de partículas obtidas e em sua polidispersão. (BERKOVSKY, 1978 e AQUINO, 1998).

Através do método de coprecipitação, íons metálicos são solubilizados em água ou poliol em meio básico para obtenção de cristais estáveis. Os principais influenciadores na qualidade das partículas obtidas são o efeito do pH, tipo e concentração dos reagentes, temperatura, velocidade de agitação, entre outros.

Durante o processo de coprecipitação ocorrem os fenômenos de nucleação e crescimento da partícula. Na etapa de nucleação, onde acontece a formação dos centros iniciais das partículas é que se pode controlar o tamanho e a polidispersão dos produtos esperados, seguidos do crescimento cristalino. O balanço em que ocorrem estas duas etapas é decisiva no tamanho dos materiais formados e influencia diretamente nas propriedades apresentadas por elas. Quando a nucleação é dominante sobre o crescimento cristalino, teremos a formação de partículas menores, caso contrário predomina a formação de partículas maiores.

Os meios de controle da nucleação podem ser obtidos por fatores decisivos no domínio do tamanho das nanopartículas. O pH mais baixo favorece a nucleação e formação de partículas menores. (AQUINO, 2002). A temperatura mais elevada favorece a cinética das partículas e consequente formação de novos núcleos. (ARAUJO, 2015).

4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS

4.1.1 Síntese de Manganitas de Zinco

Objetivando a elaboração das nanopartículas hidratadas, com a finalidade de elaboração de fluídos magnéticos, idealizou-se esta síntese em duas etapas, iniciando pela a síntese do precursor $\alpha\text{-MnO}_2$ e posterior síntese das nanopartículas de ZnMn_2O_4 . Nesse caso, adotou-se um método baseado no experimento proposto

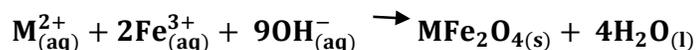
por Xiao e colaboradores (XIAO, et. al., 1998) para obtenção de nanoestruturas de dióxido de manganês que propõe uma reação de solução aquosa de KMnO_4 e MnSO_4 na presença de ácido nítrico usando técnica de refluxo e agitação em temperatura de 60°C , durante 12 horas. A reação se dá conforme a equação abaixo:



Após esta etapa, é obtido de um precipitado hidratado, composto de nanopartículas de $\alpha\text{-MnO}_2$, esta solução é então misturada estequiometricamente com uma solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, sob agitação constante em meio básico e aquecimento em reator. A mistura é então mantida à temperatura de 250°C por 30 minutos.

4.1.2 Síntese de Ferritas de Níquel

Para obtenção das nanopartículas misturou-se estequiometricamente soluções de Ni^{2+} e Fe^{3+} em meio básico sob a presença ou não de glicerol com agitação vigorosa e posterior aquecimento sob agitação em sistema fechado, conforme proposto por R. Aquino e colaboradores (AQUINO, et. al., 2002) para obtenção de óxidos metálicos. A equação que demonstra a reação global da síntese é a seguinte:



A equação acima apresenta-se de forma simplificada e não detalha as demais etapas complexas que ocorrem durante a síntese, porém é durante esse processo que podemos controlar o tamanho final das partículas, bem como sua

composição e morfologia. Para um resultado final esperado deve-se fazer o controle de fatores como pH, temperatura e tempo de síntese para garantir que suas propriedades, principalmente magnéticas sejam mantidas.

O controle do pH evita que as partículas sofram hidrólise no aquecimento da mistura e influencia diretamente no tamanho das partículas obtidas, já que o pH mais elevado beneficia o crescimento cristalino, e com bases mais fracas a nucleação é favorecida obtendo-se partículas menores.

A velocidade de adição pode também influenciar no tamanho final das partículas, quando a adição ocorre de forma rápida temos a formação de vários pequenos núcleos com obtenção de partículas menores, a adição lenta por sua vez leva a formação de núcleos e em uma segunda adição o crescimento desses núcleos, levando a formação de partículas maiores.

O meio reacional também influencia no resultado final da síntese. Em meio aquoso a solubilidade dos íons aumenta, a mobilidade das partículas é maior. A utilização do glicerol por sua vez influencia na competição da complexação dos íons metálicos, aumenta a viscosidade, diminuindo a difusão, levando a formação de partículas menores.

5. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Após a síntese das nanopartículas, podemos caracterizá-las, do ponto de vista estrutural, a partir da difratometria de raios X. O difratograma nos permite avaliar as fases cristalinas presentes na amostra, avaliar a real formação de cada um dos óxidos objetivados neste trabalho, e uma vez estruturalmente caracterizados

é possível ainda obter a estimativa de seu tamanho médio. Cada material ao se formar em uma nanoestrutura cristalina apresenta características próprias advindas de sua composição atômica e da configuração eletrônica desses átomos. Desse modo cada material e também cada estrutura cristalina apresenta picos e ângulos de difração específicos e catalogados em banco de dados como o do *Internacional Center for Diffraction Data* (ICDD) que é uma organização científica responsável pela coleta e manutenção de informações de difrações por pó de materiais cristalinos.

Em 1912, Max Von Laue trouxe à luz a possibilidade de utilização dos raios X, desenvolvida por Röntgen, para realização de difração de raios X, desenvolvendo as primeiras experiências neste campo. Em seguida Bragg desenvolveu uma relação fundamental para estudo das estruturas cristalinas através da difração de raios X, relação que leva seu nome e que permite facilitar a interpretação do trabalho desenvolvido por Laue. (KITTEL, 1975).

Os materiais cristalinos funcionam como uma rede de difração com os planos atômicos igualmente afastadas, em espaços da ordem de alguns comprimentos de onda da radiação incidente. Assim temos uma rede de difração que produzirá um padrão de difração quando iluminadas com uma radiação monocromática de comprimento de onda da ordem do espaçamento interplanar característico de 0,01 a 10 nm, como é o caso dos raios X.

Desse modo, considerando um conjunto de planos cristalinos com distância interplanar d e ângulo de incidência θ , ocorrerá o fenômeno de difração se dois planos subsequentes apresentarem uma distância de mesmo comprimento de onda ou de um número inteiro múltiplo desse valor, conforme Figura 9. Do contrário

haverá uma superposição destrutiva, e não haverá a formação do padrão de difração.

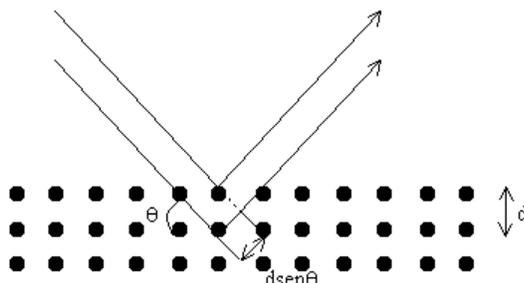


Figura 6: Esquema de difração em um cristal. ("Difração de raios X", [s.d.]).

A ocorrência da difração pode ser entendida pela equação de Bragg, onde são relacionados os valores da distância d , o ângulo de difração θ e o comprimento de onda λ da radiação.

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda, \quad (1)$$

Onde n é um número inteiro chamado de ordem de reflexão. Partindo desta equação conseguimos comparar a formação dos picos de difração com valores pré-estabelecidos permitindo a identificação da amostra sintetizada.

A distância observada entre dois planos de átomos vizinhos e paralelos entre si gera uma função dos índices de Miller (hkl), permitindo a definição das famílias de planos cristalinos na rede de difração estudada. Para as ferritas estudadas do tipo espinélio, pode-se estabelecer uma relação entre a distância interplanar e o índices de Miller através da equação:

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

Ainda, no caso de amostras em pó policristalinas, o formalismo de Scherrer pode ser aplicado para calcular o diâmetro médio cristalino das nanopartículas.

$$D_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Onde, K é uma constante relacionada a forma e para nanopartículas esféricas equivale a 0,9, λ é o comprimento de onda incidente, que no caso do tubo de Cu é igual a 0,15405 nm e β é a largura na meia altura do pico de maior intensidade, ver Figura 10, esta largura pode ser calculada com auxílio de softwares como o Origin, de ajuste matemático utilizando um modelo de pico Lorentziano para ajustar o padrão experimental.

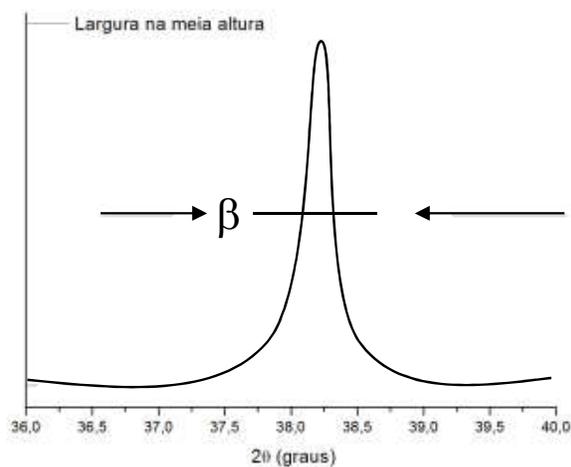


Figura 7: Largura de meia altura do pico de maior intensidade. ("Scherrer | NANOMATERIAIS", [s.d.]).

Há uma expectativa de que os valores encontrados para DRX sejam diferentes de outras técnicas utilizadas, levando-se em consideração que existem erros instrumentais ou ainda, quando comparados com técnicas de imagens por exemplo, as imagens que apresentam partículas muito maiores ou aglomerados de

partículas sejam dispensados, o que não ocorre na determinação do tamanho a partir da difração de raios X.

5.2 ESPECTROMETRIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X

Para identificar a razão de massa entre os elementos Fe/ Ni presentes nas amostras sintetizadas utilizou-se a espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX) que é uma técnica de medida química muito versátil que permite análise da composição química de diversos materiais. Além de identificar os elementos presente na amostra, define a concentração de cada elemento. Não é uma técnica de grande precisão, onde podem ocorrer interferentes.

Quando bombardeamos um material com um feixe de alta energia provocamos a ejeção de um elétron de uma camada menos energética e este tenderá a ser expulso do seu local de origem criando uma lacuna que será preenchida por um elétron mais energético, com liberação de energia. A energia é emitida em forma de um fóton de raios X característico para cada material, Figura 11.

Considerando que cada átomo possui estrutura singular e com emissões de fótons característicos, os raios X emitidos podem ser medidos por um espectro de energia dispersiva com possibilidade de determinação dos elementos químicos presentes na amostra.

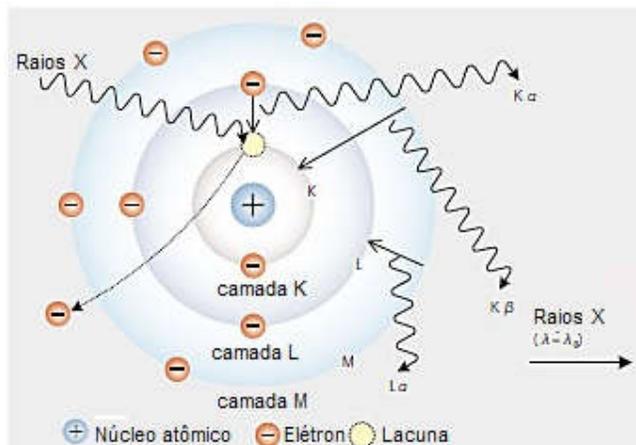


Figura 8: Esquema de excitação/ relaxação dos elétrons e emissão de fótons em forma de Raios-X. (“Espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva EDX-7000/8000 : SHIMADZU”, 2015).

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE MANGANITA DE ZINCO

Neste trabalho as manganitas de zinco foram sintetizadas pelo método hidrotérmico realizado em duas etapas, na primeira etapa, para obtenção de nanoestruturas de Dióxido de Manganês utilizou-se um sistema de refluxo.

Para segunda etapa e síntese das nanopartículas de manganita de zinco utilizou-se reator hidrotermal de bancada.

Os reagentes descritos na Tabela 1 com indicação de fórmula, marca e pureza são os que foram utilizados durante os procedimentos de preparo das manganitas de zinco.

Tabela 1: Reagente utilizados na síntese de manganitas de zinco.

Reagentes	Formula	Marca	Pureza (%)
Permanganato de Potássio	KMnO_4	Sigma-Aldrich	97
Sulfato de Manganês	MnSO_4	Sigma-Aldrich	99
Nitrato de Zinco	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich	98
Hidróxido de Sódio	NaOH	Dinâmica	97
Ácido Nítrico	HNO_3	Vetec	65

Para o preparo das nanopartículas de óxido de manganês e manganitas de zinco realizamos os cálculos estequiométricos para a massa dos reagentes, apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Massas dos reagentes utilizados nas duas etapas de síntese das manganitas

Amostras	Reagentes de partida (g)			
	KMnO ₄	MnSO ₄	Zn(NO ₃) ₂	NaOH
α-MnO ₂	18,4	27,5	----	----
ZnMn ₂ O ₄	----	----	75,74	31,99

1ª Etapa – Síntese de α-MnO₂

Foram preparadas soluções aquosas de KMnO₄ e MnSO₄ em temperatura ambiente sob agitação constante e ajustou-se o pH das soluções para aproximadamente 1 com HNO₃ concentrado.

Montou-se um aparato de refluxo como o da Figura 12, adicionou-se a solução de MnSO₄ no balão de fundo chato sob agitação, enquanto a solução de KMnO₄ foi aspergida em gotículas com auxílio de spray.

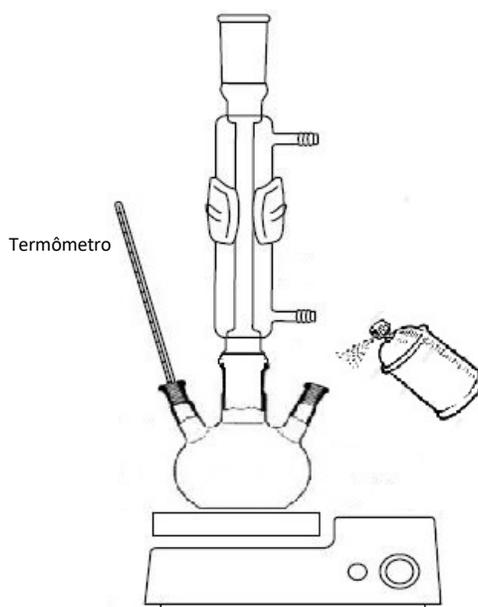


Figura 9: Sistema de refluxo com agitação/aquecimento utilizada para síntese de nanoestrutura de MnO₂.

O sistema manteve-se em agitação e foi aquecido com auxílio de placa magnética de aquecimento. Adaptou-se um termômetro ao sistema para controle da temperatura em 60° C. A solução foi mantida em reação por 12hs e foi resfriado a temperatura ambiente. O precipitado obtido foi nomeado de VRMn1.

2ª Etapa – Síntese de $ZnMn_2O_4$

Preparou-se soluções aquosas de $Zn(NO_3)_2$ e NaOH. Acrescentou-se à solução de $Zn(NO_3)_2$ as nanopartículas de MnO_2 , obtidas na primeira etapa, sob agitação e aqueceu-se a 80-90°C.

Nesta temperatura, adicionou-se a solução de NaOH gota a gota, mantendo-se a temperatura e agitação constantes por 30 minutos, a solução resfriou-se a temperatura ambiente, foi colocado sobre um imã e o sobrenadante foi retirado. O produto foi nomeado de VRMn2.

Acrescentou-se água até o nível de 500ml e a solução foi levada ao reator com agitação constante de 300RPM à 250°C por 30 minutos. O produto foi retirado para resfriamento a temperatura ambiente e o precipitado recebeu o nome de VRMn3.

6.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE NÍQUEL

Para a obtenção de ferritas de níquel optamos pelo método de coprecipitação hidrotérmica com reator de hidrometalurgia, sendo as soluções preparadas em béquer na capela e posteriormente levados a síntese no reator. Optamos ainda pela utilização de dois tipos de meio reacional, sendo água e misto polioli/ água. Na tabela 3 os reagentes utilizados nestas sínteses

Tabela 3: Reagentes utilizados na síntese de ferritas de níquel

Elemento	Fórmula	Marca	Pureza (%)
Nitrato de Níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich	99,999
Nitrato Férrico	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98-101
Hidróxido de Sódio	NaOH	Dinâmica	97
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Vetec	99,5

As massas dos reagentes utilizados na preparação das amostras foram calculadas estequiometricamente e estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Massas dos reagentes utilizados na síntese das ferritas de níquel

Amostra	Reagentes de partida (g)		
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	NaOH
NiFe_2O_4	202	87,3	80

1. Síntese com água no Reator:

1ª Síntese – Temperatura de 250°C

Misturou-se as soluções estoque dos sais: 20 mL da solução de nitrato de níquel e 40 mL nitrato de ferro a frio com agitação e, em seguida adicionou-se 210ml de NaOH 2M rapidamente e sob agitação, adicionou-se 210 mL de água tipo 02;

Levou-se ao copo do reator a mistura de reagentes que foi aquecida à temperatura de 250°C, com agitação de 300 RPM, por 30 minutos.

O produto foi retirado para resfriamento à temperatura ambiente em béquer de 1L para decantação, o corpo de fundo foi lavado duas vezes com água para retirada do excesso de resíduos.

Uma alíquota da amostra foi então retirada para análise, sendo levada a estufa em placa de petri para secar. O material foi então raspado e macerado com cadinho e pistilo até atingir a textura de pó muito fino e acondicionado em porta amostra para caracterização posterior.

Nomeou-se o produto final como NiA1.

2ª Síntese – Temperatura de 200°C

Foram seguidos os mesmos procedimentos descritos na elaboração da amostra NiA, adotando-se porém a temperatura de 200°C.

Nomeou-se o produto final como NiA2.

3ª Síntese – Temperatura de 150°C

Os mesmos procedimentos descritos na elaboração da amostra NiA1 foram usados, adotando-se porém a temperatura de 150°C.

Nomeou-se assim o produto final como NiA3.

2. Síntese com glicerol no reator:

1ª Síntese – Temperatura de 250°C

Misturou-se as soluções estoque dos sais: 20mL da solução estoque de nitrato de níquel e 40mL nitrato de ferro a frio com agitação e, em seguida, adicionou-se 210ml de NaOH 2M rapidamente e sob agitação e adicionou-se 210 ml de Glicerol;

A mistura de reagentes foi aquecido até a temperatura de 250°C, com agitação de 300 RPM, por 30 minutos.

Desligou-se o reator e aguardou-se a temperatura e a pressão abaixarem até ser possível abrir o reator.

O produto foi retirado para resfriamento à temperatura ambiente em béquer de 1L para decantação, o corpo de fundo foi lavado duas vezes para retirada do excesso de resíduos.

Uma alíquota da amostra foi então retirada para análise, sendo levada a estufa em placa de petri para secar. O material foi então raspado e macerado com cadinho e pistilo até atingir a textura de pó muito fino e acondicionado em porta amostra para caracterização posterior.

Nomeou-se o produto final como NiG1.

2ª Síntese – Temperatura de 200°C

Adotou-se o mesmo procedimento usado para elaborar a amostra NiG1, adotando-se porém a temperatura de 200°C.

Nomeou-se o produto final como NiG2.

3ª Síntese – Temperatura de 150°C

O mesmo procedimento usado para elaborar o produto NiG1 foi novamente usado, adotando-se porém a temperatura de 150°C.

Nomeou-se o produto final como NiG3.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos para cada rota de síntese das nanopartículas são apresentados separadamente em três partes. Na primeira os resultados referentes a síntese das nanopartículas de manganita de zinco, incluindo a fase intermediária do óxido de manganês. Na segunda as nanopartículas de Ferrita de Níquel preparadas em meio aquoso à temperatura de 150°C, 200°C e 250°C e na terceira as Ferritas de Níquel preparadas em meio poliol à temperatura de 150°C, 200°C e 250°C. A velocidade de rampa varia com o aumento da temperatura final de síntese,

começando em 30 minutos e chegando até aproximadamente 2 horas e a velocidade de rotação é constante em 300 RPM para todas as amostras.

Usando como referência os trabalhos desenvolvidos por Chaperman (Chaperman, 2016) e Araújo (Araújo, 2015) que prioriza meio polirol e aquoso respectivamente, pressão elevada e temperaturas variadas, em meio base forte, com força iônica elevada, e com formação de partículas da ordem de 3nm de diâmetro. Realizamos síntese em reator de metalurgia, com pressão elevada, meio aquoso e polirol, com temperaturas entre 150°C a 250°C, em Hidróxido de Sódio 2M, afim de viabilizar a formação de partículas maiores.

1^a – Nanopartículas de Manganita de Zinco e Óxido de Manganês

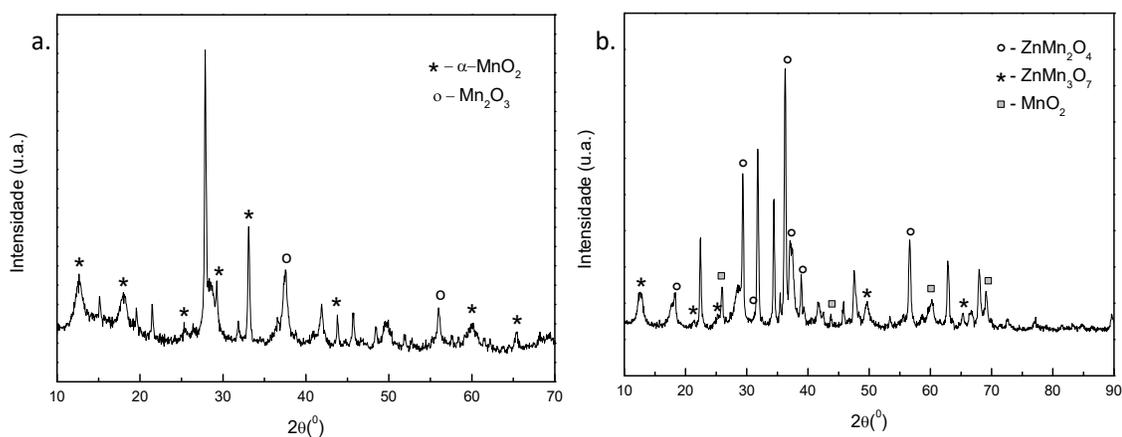


Figura 10: Difratogramas das nanopartículas do precursor das manganitas de zinco e das manganitas de zinco.

O difratograma do dióxido de manganês nos mostra um partícula que não aparece em fase única, com auxílio do programa EVA (Bruker) foi possível identificar no mínimo a formação de mais uma fase, o óxido de manganês III, possivelmente

com aumento da temperatura conseguimos realizar a síntese de uma partícula livre de impurezas.

Já com o difratograma da manganita de zinco houve a possibilidade de identificação de mais duas fases distintas, sendo o próprio dióxido de manganês (MnO_2) e a calcofanita (ZnMn_3O_7), observadas com auxílio do programa EVA (Bruker). A utilização de um precursor puro e a mudança de parâmetros como a temperatura e o tempo reacional talvez possam nos permitir a síntese de uma partícula de manganita de zinco em fase única. A caracterização estrutural das nanopartículas foi feita utilizando a técnica de difração de raios X, que nos permitiu identificar a sua estrutura cristalina e determinar o tamanho médio destes materiais.. O difratômetro de raios X utilizado para este fim, encontra-se instalado nas dependências do instituto de Química da UnB. Os difratogramas das ferritas de níquel estão apresentados na figura 11. Após a indexação dos picos, os valores dos parâmetros de malha foram encontrados em bom acordo com o valor tabelado pelo ICDD (International Center for Diffraction Data), arquivo (00-010-0325) para a ferrita de níquel $\langle a \rangle = 0,8339 \text{ nm}$, conforme tabela 5. Ainda, a partir da largura a meia altura do pico de maior intensidade, e utilizando o formalismo de Scherrer foi possível determinar o tamanho médio cristalino das nanopartículas conforme mostrado na tabela a seguir.

Tabela 5: Resultados de d_{RX} para a Manganita de Zinco

Amostra	d_{RX}	d_{HKL} (nm)	a (nm)
$\alpha\text{-MnO}_2$	52,62	0,270	0,8966
ZnMn_2O_4	29,20	0,247	0,8206

Os resultados de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) se encontram na tabela 6. Segundo a fórmula do material, ZnMn_2O_4 é esperada uma fração molar de

cerca de 0,33, já que o metal divalente apresenta a terça parte do número total de átomos na manganita. O valor obtido na amostra demonstra que pode ter havido interferências na síntese das partículas com formação de outros cristais.

Tabela 6: Resultado de EDX para a Manganita de Zinco

Amostra	%Mn	%Zn	Xm
VrMn3	52,89	42,7	0,45

Dessa forma foram obtidas as Manganitas de Zinco, mas não em fase única, havendo parâmetros que podem ser alterados para alcançar este objetivo, sendo ainda sim, interessante a síntese em meio aquoso que possibilita o processo de carregamento para dispersão e formação de fluído magnético.

O resultado de EDX nos permite ainda determinar a estequiometria das nanopartículas elaboradas. Conforme tabela 7, verificamos que há uma grande diferença nas porcentagens de cada elemento presente na amostra, isto mostra a possibilidade de ocorrência de problemas relacionados a elaboração das nanopartículas, como a dificuldade de utilizarmos matérias primas puras, ou ainda perdas ocorridas durante o manuseio das soluções e até mesmo na transposição de material de uma vidraria à outra. Porém no caso das manganitas a presença de mais de uma fase formada, conforme estudo de difratograma, o resultado obtido para o cálculo realizado fica comprometido, já que há de se considerar a formação de outros cristais na amostra. Além de levar em conta os problemas já citados para a qualidade dos resultados de EDX.

Tabela 7: Resultado da estequiometria das Manganitas de Zinco

Amostra	Estequiometria da Manganita (teórico)	Estequiometria da Manganita Elaborada (Experimental)
VRMn3	ZnMn ₂ O ₄	Zn _{1,28} Mn _{1,72} O ₄

2ª – Nanopartículas de Ferrita de Níquel em meio aquoso

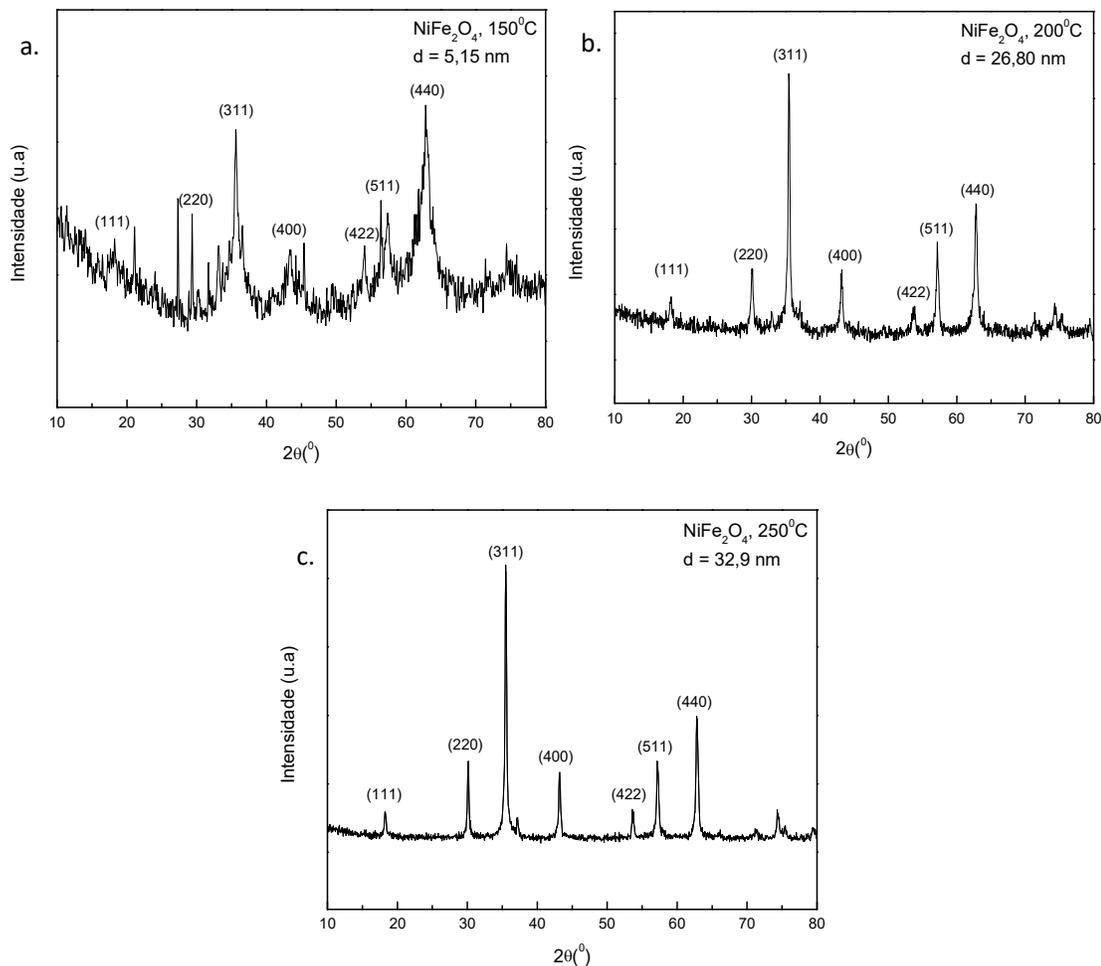


Figura 11: Difratograma das Ferritas de Níquel sintetizada em meio aquoso a 150°C(a), 200°C(b) e 250°C (c).

Os difratogramas indexados segundo os índices de Miller apresentam uma melhora na cristalização das partículas com o aumento da temperatura, mostrando concordância com o padrão para as ferritas segundo análise com os catálogos da ICDD. Observa-se que do ponto de vista cristalino não há formação de nenhuma outra fase.

Os diâmetros calculados a partir do formalismo de Scherrer mostram tamanhos de partículas variando de 5,15 nm para a amostra sintetizada a 150°C, 26,8 nm para a amostra preparada a 200°C e 32,9 nm para a amostra sintetizada a 250°C. Considerando o tempo de rampa das reações as partículas sintetizadas em temperaturas mais elevadas tiveram um tempo maior de reação, já que o reator não nos permite controlar seu tempo de aquecimento, assim as partículas maiores passaram por um tempo de reação também maior.

Tabela 8: Resultados de d_{RX} para as Ferritas de Níquel em meio aquoso

Amostra	Temperatura de reação (°C)	d_{RX}	d_{HKL} (nm)	a (nm)
NiA3	150	5,15	0,251	0,8347
NiA2	200	26,80	0,252	0,8386
NiA1	250	32,90	0,252	0,8377

A fração molar esperada para as Ferritas de Níquel é de 0,33 devido a manipulação inicial das quantidades estequiométricas de Ferro e Níquel na preparação das amostras. O resultado da tabela 9 se mostra consistente levando em consideração que os desvios podem ser ocasionados por impurezas presentes ou com a dificuldade do EDX ser uma técnica quantitativa de nível analítico. Assim, a análise de Absorção Atômica é indicada para comparação de resultados, já que pode-se ter obtido uma ferrita não exatamente estequiométrica.

Tabela 9: Resultado de EDX para as ferritas de Níquel em meio aquoso

Amostra	%Fe	%Ni	Xm
NiA3	---	---	---
NiA2	67,25	32,48	0,33
NiA1	65,92	33,79	0,34

Tabela 10: Resultado da estequiometria das ferritas de Níquel em meio aquoso

Amostra	Estequiometria das Ferritas (teórico)	Estequiometria das Ferritas Elaboradas (Experimental)
NiA2	NiFe ₂ O ₄	---
NiA2	NiFe ₂ O ₄	Ni _{0,97} Fe _{2,03} O ₄
NiA1	NiFe ₂ O ₄	Ni _{1,01} Fe _{1,99} O ₄

A síntese a 150°C apresenta muito amorfo a 200°C e a 250°C há formação de ferritas muito grandes que devem apresentar dificuldades para serem colocadas em dispersão.

3ª – Nanopartículas de Ferrita de Níquel em meio poliol

Houve neste trabalho a tentativa de síntese em meios mistos, metade água e metade glicerol, visando a síntese de partículas de ferrita de níquel maiores do que as conseguidas no método utilizado por Sousa (Sousa, et. al., 2004).

Os difratogramas mostram os picos indexados com alguns interferentes para as amostras realizadas a temperaturas mais baixas. Conforme a temperatura aumenta visualizamos a formação de um cristal mais nítido. O diâmetro calculado para essas amostras foram de 1,42 nm para a amostra sintetizada a 200°C e de 6,21 nm para a amostra sintetizada a 250°C.

As partículas sintetizadas a 150°C e 200°C formaram partículas muito pequenas provavelmente em fase única espinélio. A 250°C sintetizamos partículas de ferrita de Níquel com aproximadamente 6nm, o dobro do tamanho daquelas sintetizadas em rota tradicional (SOUSA, et. al., 2004), se mostra bem cristalizada, com picos bem claros e sem a presença de uma segunda fase.

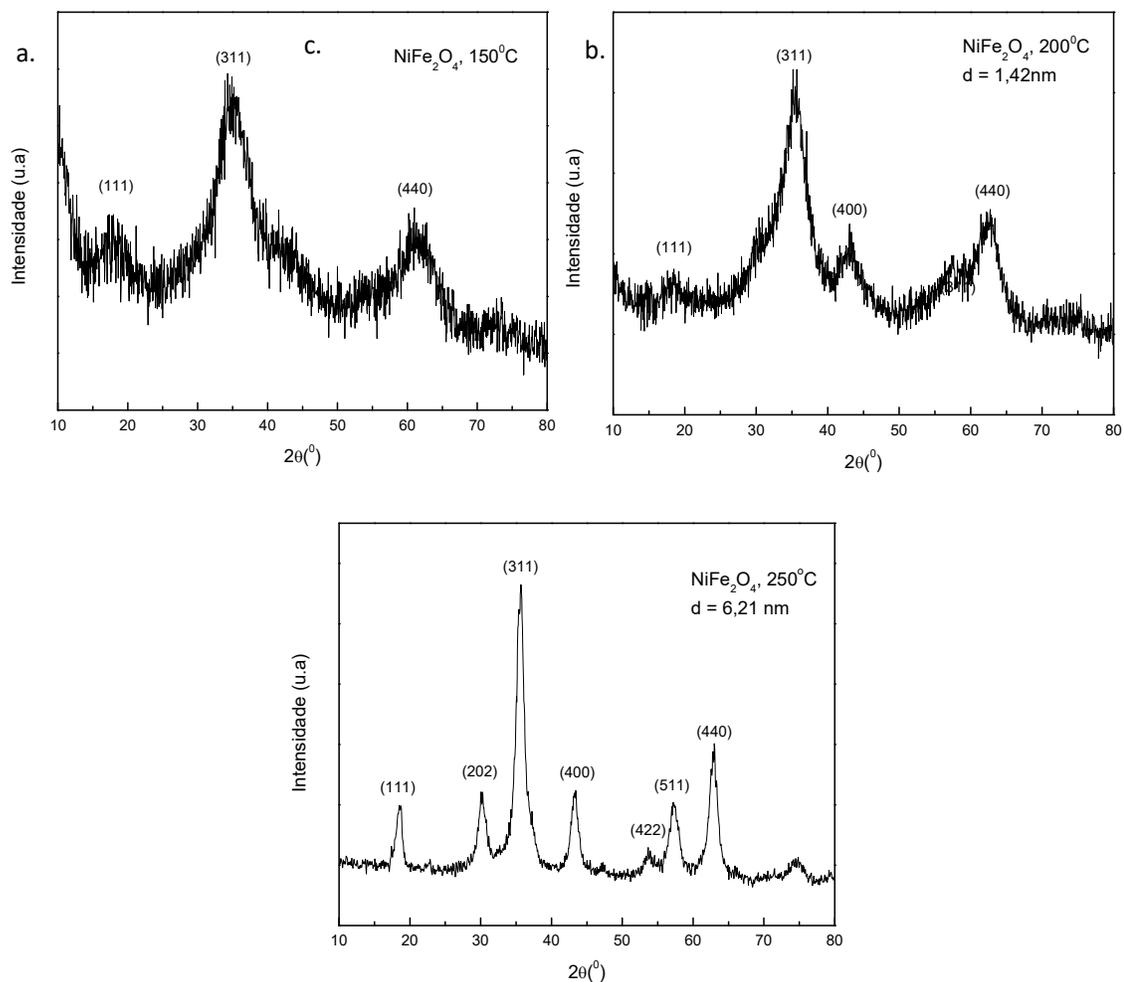


Figura 12: Difratogramas para a Ferrita de Níquel sintetizada em meio poliol a 150°C (a), 200°C (b) e 250°C (c).

É interessante notar que as partículas produzidas a 250°C tiveram um aumento no tamanho apenas com adição de glicerol, sem a necessidade de executar adição gota a gota ou adição muito lenta conforme estabelecido em trabalhos posteriores (TOURINHO, 1988 E TOURINHO, 1990), e muito provavelmente apresentará partículas menos polidispersas do que na síntese tradicional. Neste caso sugerimos a microscopia das partículas que não foi possível para este trabalho.

Tabela 11: Resultados de d_{RX} para as Ferritas de Níquel em meio poliol

Amostra	Temperatura de reação (°C)	d_{RX}	d_{HKL} (nm)	a (nm)
NiG3	150	---	---	---
NiG2	200	1,42	0,254	0,8450
NiG1	250	6,21	0,252	0,8358

O EDX, tabela 12, mostra resultados convincentes da fração molar, conforme o esperado, levando em consideração os problemas já citados acima para as Ferritas de Níquel em meio aquoso.

Tabela 12: Resultado de EDX para as ferritas de Níquel em meio poliol

Amostra	%Fe	%Ni	Xm
NiG3	61,17	37,99	0,38
NiG2	68,86	30,88	0,31
NiG1	57,35	30,29	0,35

Abaixo uma tabela com as possíveis estequiometrias das ferritas, caso os resultados apontados pelo EDX estejam corretos.

Tabela 13: Resultado da estequiometria das ferritas de Níquel em meio poliol

Amostra	Estequiometria das Ferritas (teórico)	Estequiometria das Ferritas Elaboradas (Experimental)
NiG3	$NiFe_2O_4$	$Ni_{1,14}Fe_{1,86}O_4$
NiG2	$NiFe_2O_4$	$Ni_{0,93}Fe_{2,07}O_4$
NiG1	$NiFe_2O_4$	$Ni_{0,91}Fe_{2,09}O_4$

8. CONCLUSÃO

Inicialmente foi verificado que a síntese de manganita de zinco foi possível, devido a uma estratégia de síntese em duas etapas com a utilização do óxido de manganês como precursor, contudo após a segunda etapa, referente ao tratamento hidrotermal em solução de nitrato de zinco, as amostras obtidas não apresentavam uma fase única do tipo manganita. Mesmo assim, esse resultado abre caminho para variação de parâmetros como tempo de reação, temperatura e meio reacional que podem ser ajustados para uma síntese de melhor resultado.

Por outro lado, o estudo sistemático da síntese de ferrita de níquel utilizando o reator de hidrometalurgia, e incluindo o método poli-ol, levou a resultados interessantes. Quando se olha para o efeito da temperatura, individualmente em cada meio, verifica-se, como esperado, que o aumento da temperatura favorece a formação da nanoestrutura da ferrita de níquel, com um aumento do tamanho das partículas com a temperatura. Este resultado corrobora os resultados da literatura para a síntese da ferrita de níquel (SOUSA, et. al., 2001; GAUDISSION, 2015), que sugerem que a formação do cristal espinélio da ferrita de níquel é termodinamicamente menos favorável que outras ferritas.

Ainda, o fato de o tempo total de reação (rampa + reação) não ser igual em todas as preparações, também pode influenciar o tamanho final obtido, indicando que tempos maiores favorecem o crescimento cristalino por permitirem o processo conhecido como amadurecimento de Ostwald. (RICHARDS, et. al., 2010).

Nesse contexto, os resultados comparativos para temperaturas semelhantes e meios diferentes (aquoso e poli-ol/água) evidenciam a importância da presença da água no processo de nucleação e crescimento cristalino, uma vez que na maior

temperatura obtivemos partículas maiores quando o meio utilizado não continha poliol. Contudo, as partículas obtidas no meio poliol/água estão na dimensão mais apropriada para elaboração de coloides magnéticos, bem como são candidatas interessantes ao estudo de propriedades magnéticas como Exchange bias e efeitos de superfície. Por outro lado, esses resultados abrem caminho para novos estudos buscando, por exemplo, obter partículas de tamanho entre 15-22 nm, considerado um tamanho ideal para resposta de alta eficácia em aplicações em hipertermia magnética.

9. REFERÊNCIAS

2010-2011 Course edition — MAP-fis. Disponível em: <http://www.map.edu.pt/fis/Course10_11/CourseMaterial10_11/MagNano/1n>. Acesso em: 13 maio. 2017.

AMORIM, F. A. C. et al. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. *Química Nova*, v. 31, n. 7, p. 1784–1790, 2008.

ANDRADE, JEFFERSON MAUL. Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica. Dissertação de mestrado, 2012.

AQUINO, R. et al. Size control of MnFe_2O_4 nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 252, n. 1–3 SPEC. ISS., p. 23–25, 2002.

AQUINO, RENATA. Investigação do Efeito de Concentração Hidroxiônica, Utilizando a Técnica de Difração de Raios X, no Controle do Diâmetro de Nanoestruturas à Base de MnFe_2O_4 , na Elaboração de Fluidos Magnéticos. Instituto de Química 1998, Universidade de Brasília.

ARAÚJO, E. J. N. DE. Síntese em reator de hidrometalurgia de nanopartícula de ferrita de cobalto. Dissertação de mestrado, 2015.

ÅSBRINK, S. et al. High-pressure phase of the cubic spinel NiMn_2O_4 . *Physical Review B*, v. 57, n. 9, p. 4972–4974, 1 mar. 1998.

AUZANS, E. et al. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. *Journal of Materials Science*, v. 34, n. 6, p. 1253–1260, 1999.

BERKOVSKY, B.; B. Thermomechanics of magnetic fluids: Theory and applications; Proceedings of the International Advanced Course and Workshop, Udine, Italy, October 3-7, 1977. Workshop sponsored by the Centre International des Sciences Mecaniques and UNESCO Washington, D.C., Hemisphere Publishing Corp., 1978. 327 p (For individual items see A79-36252 to A79-36260), 1978.

BERKOWITZ, A. E. et al. Spin Pinning at Ferrite-Organic Interfaces. *Physical Review Letters*, v. 34, n. 10, p. 594–597, 10 mar. 1975.

BERKOWITZ, A. E.; SCHUELE, W. J.; FLANDERS, P. J. Influence of Crystallite Size on the Magnetic Properties of Acicular $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particles. *Journal of Applied Physics*, v. 39, n. 2, p. 1261–1263, 19 fev. 1968.

BERKOWITZ, E. et al. C. E. *IEEE Trans. Magn.* 16,184 (1980).

BERRY C.C.; CURTIS A.S.G. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J Phys D Appl Phys.* 2003;36:R198–R206.

BESSEKHOUD, Y. Photocatalytic hydrogen production from suspension of spinel powders AMn_2O_4 (A=Cu and Zn). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 27, n. 4, p. 357–362, abr. 2002.

BURTON, A. W. et al. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, n. 1–2, p. 75–90, jan. 2009.

CAMPOS, A. F. C. et al. Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach. *European Physical Journal E*, v. 6, n. 1, p. 29–35, 2001.

CARDOSO, L. Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco. 2011. Tese de Doutorado. IME, Rio de Janeiro.

CHAPERMAN, L. S. Elaboração de nanopartículas de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ monodispersas em reator de hidrometalurgia seguida de dispersão em meio coloidal. 2016. Dissertação de Mestrado. UNB, Brasília-DF.

CHINNASAMY, C. . et al. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 263, n. 1, p. 80–83, jul. 2003.

Cigarette wrapper with nanoparticle spinel ferrite catalyst and methods of making same. 25 out. 2004.

DAHMAN, Y. *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers*. 1st. ed. Elsevier. January 2017.

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA TEORIA DO CAMPO CRISTALINO – TCC. Disponível em: <http://www.ufjf.br/quimicaead/files/2013/09/QI_Aula6.pdf>. Acesso em: 3 jan. 2017.

Desdobramento-ligantes.jpg (443×244). Disponível em: <<http://www.infoescola.com/wp-content/uploads/2012/07/desdobramento-ligantes.jpg>>. Acesso em: 16 maio. 2017.

DÍEZ, A. et al. Structure and physical properties of nickel manganite NiMn_2O_4 obtained from nickel permanganate precursor. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, n. 12, p. 2617–2624, 2010.

Difração de raios X. Disponível em: <https://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html>. Acesso em: 6 jan. 2017.

DORMANN, J. L.; FIORANI, D.; TRONC, E. Magnetic relaxation in fine-particle systems. In: *Advances in Chemical Physics*. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 1997. p. 282–494.

DORMANN, J. L.; FIORANI, D. Magnetic properties of fine particles : proceedings of the International Workshop on Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and their Relevance to Materials Science, Rome, Italy, November 4-8, 1991. J.L. North-Holland, 1992.

DOWNS, R. T.; HALL-WALLACE, M. The American Mineralogist crystal structure database. *American Mineralogist*, v. 88, n. 1, p. 247–250, 2003.

DUNNILL, P.; LILLY, M. D. Purification of enzymes using magnetic bio-affinity materials. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 16, n. 7, p. 987–990, 1 jul. 1974.

Espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva EDX-7000/8000 : SHIMADZU. Disponível em: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios_x/eds/edx7000_8000-1.shtml>. Acesso em: 6 jan. 2017.

FIERRO, G. et al. Fe–Zn manganite spinels and their carbonate precursors: preparation, characterization and catalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 57, n. 3, p. 153–165, maio 2005.

FONTANIVE, V. C. P. et al. Aspectos físicos e biológicos de nanopartículas de ferritas magnéticas. *Revista de Ciências Farmaceuticas Basica e Aplicada*, v. 35, n. 4, p. 549–558, 2014.

FREESTONE, I. et al. The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, v. 40, n. 4, p. 270–277, dez. 2007.

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..

GUL, I. H.; AHMED, W.; MAQSOOD, A. Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrite synthesis by co-precipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, n. 3–4, p. 270–275, 2008.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, jun. 2005.

HALBREICH A. et al. *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, edited by W. Schutt, J. Teller, U. Häfeli, and M. Zborowski, (Plenum, New York, 1997)

HAMMOND, C. (CHRISTOPHER). *The basics of crystallography and diffraction*. [s.l.] International Union of Crystallography, 1997.

HASMONAY, E.; DEPEYROT, J.; RAIKHER, Y. L. Magnetic and optical properties of ionic ferrofluids based on nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 88, n. 2000, p. 6628–6635, 2000.

HINDELEH, A.; JOHNSON, D. An empirical estimation of Scherrer parameters for the evaluation of true crystallite size in fibrous polymers. *Polymer*, v. 21, n. 8, p. 929–935, ago. 1980.

HOSSAIN, A. K. M. A. et al. Structural, electrical transport, and magnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 312, n. 1, p. 210–219, maio 2007.

HOSSEINI, S. M. Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl_2O_4 oxide. *physica status solidi (b)*, v. 245, n. 12, p. 2800–2807, 1 dez. 2008.

ICDD - The International Centre for Diffraction Data. Disponível em: <<http://www.icdd.com/translation/port/about.html>>. Acesso em: 7 jun. 2017.

ITO, A. et al. Medical application of functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of bioscience and bioengineering*, v. 100, n. 1, p. 1–11, 2005.

JADHAV, R. N.; PURI, V. Influence of copper substitution on structural, electrical and dielectric properties of $\text{Ni}(1-x)\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 507, n. 1, p. 151–156, 2010.

JEAN-PAUL FORTIN, † et al. Size-Sorted Anionic Iron Oxide Nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia. 2007..

JOSÉ FRANCISCO KRUG; ARAÚJO JOAQUIM NÓBREGA; PEDRO VITORIANO DE OLIVEIRA. Espectrometria de Absorção Atômica. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>>. Acesso em: 25 abr. 2017.

KAKIHANA, M. et al. Polymerized Complex Route to the Synthesis of Pure SrTiO_3 at Reduced Temperatures: Implication for Formation of Sr-Ti Heterometallic Citric Acid Complex. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 12, n. 2, p. 95–109, 1998.

KIM, Y. IL; KIM, D.; LEE, C. S. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Physica B: Condensed Matter*, v. 337, n. 1–4, p. 42–51, set. 2003.

KITTEL, C.; AGUILAR PERIS, J.; RUBIA PACHECO, J. DE LA. *Introducción a la física del estado sólido*. [s.l.] Reverté, 1995.

KODAMA, R. . Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 200, n. 1, p. 359–372, 1999.

KOMARNENI, S. et al. Nanophase ferrites for CO_2 greenhouse gas decomposition. *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, n. 12, p. 2339–2340, 1 jan. 1997.

LISBOA-FILHO, P. N. et al. Oxygen stoichiometry effects in spinel-type NiMn_2O_4 samples. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 66, n. 7, p. 1206–1212, 2005.

LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 46, n. 8, p. 1222–1244, 2007.

MAAZ, K. et al. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, n. 12, p. 1838–1842, 2009.

MAJETICH, S. A.; JIN, Y. Magnetization Directions of Individual Nanoparticles. *Science*, v. 284, n. 5413, 1999.

MARTÍN DE VIDALES, J. L. et al. Low temperature synthesis of tetragonal nickel manganite spinels: Thermal behaviour and reactivity. *Materials Research Bulletin*, v. 29, n. 11, p. 1163–1173, nov. 1994.

MAZINI, M. C.; NANOSCÓPICAS, F.; MAGNÉTICAS, D. E. M. FACULDADE DE CIÊNCIAS - CAMPUS DE BAURU. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais 2013. 2013.

MegaQuímica #2 Efeito de Jahn-Teller - YouTube. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=sUSnyDTxH8k>>. Acesso em: 1 maio. 2017.

MORAIS, P. C. et al. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 225, n. 1–2, p. 37–40, jan. 2001.

MORGAN, B.; LOEWENTHAL, R.; LAHAV, O. Fundamental study of a one-step ambient temperature ferrite process for treatment of acid mine drainage waters: rapid communication. *Water SA*, v. 27, n. 2, p. 277–282, 15 abr. 2004.

MORR, A. H.; HANEDA, K. Magnetic structure of small NiFe_2O_4 particles. *Journal of Applied Physics*, v. 52, n. 3, p. 2496–2498, 14 mar. 1981.

PANKHURST et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of physics D: Appl. Phys*, 36, v. 12, 2003.

PEÑA, O. et al. Spin reversal and magnetization jumps in $\text{ErMe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ perovskites (Me=Ni, Co). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 312, n. 1, p. 78–90, maio 2007.

PENG, H.; WU, T. Nonvolatile resistive switching in spinel ZnMn_2O_4 and ilmenite ZnMnO_3 . *Applied Physics Letters*, v. 95, n. 15, p. 152106, 12 out. 2009.

RICHARDS, V. Nucleation Control in Size and Dispersity in Metallic Nanoparticles: The Prominent Role of Particle Aggregation. All Theses and Dissertations (ETDs), 1 jan. 2010.

ROCO, M. C. International strategy for Nanotechnology Research. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 3, n. 5/6, p. 353–360, 2001.

SAVIĆ, S. M. et al. Electrical and transport properties of nickel manganite obtained by Hall effect measurements. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 20, n. 3, p. 242–247, 3 mar. 2009.

Scherrer | NANOMATERIAIS. Disponível em: <<https://nanomateriais.wordpress.com/tag/scherrer/>>. Acesso em: 3 jan. 2017.

SCHETTINO, M.A. Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro 2009. Tese (Física) Universidade Federal do Espírito Santo.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; LANGFORD, C.H.; *Inorganic Chemistry*, 2^a ed. Oxford University Press: London, 1995

SILVA D. O. Nanopartículas de cobalto preparada em líquidos iônicos: síntese, caracterização e aplicação em processo Fischer-Tropsch. 2008. Dissertação de mestrado. UFRS. Porto Alegre.

SILVA, R. B. Propriedades magnéticas de ortoferritas de lantânio dopadas com estrôncio. 2010. Dissertação de mestrado. UFRN. Rio Grande do Norte.

SIMON, F.; KOTLER, P. A construção de biomarcas globais levando a biotecnologia ao mercado. [s.l.] Bookman, 2004.

SIVAKUMAR, P. et al. Preparation and properties of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles via sol-gel auto-combustion method. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 12, p. 2204–2207, 2011.

SOUSA, M. H. et al. New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, p. 1168–1175, 2001.

SOUSA, M. H. et al. Synthesis and room temperature magnetic and magneto-optical characterization of size-controlled nickel nanoferrite based ferrofluids. In: *Surface and Colloid Science*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. p. 109–112.

Stirred Reactors - Parr Instrument Company. Disponível em: <<http://www.parrinst.com/products/stirred-reactors/>>. Acesso em: 6 ago. 2016.

SUZUKI, Y. Epitaxial Spinel Ferrite Thin Films. *Annu. Rev. Mater.*, n. 4, p. 31, 65–89, 2001.

TAEGHWAN H. National Creative Research Initiative Center for Oxide Nanocrystalline Materials and School of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744.

TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *Journal of Materials Science*, v. 25, n. 7, p. 3249–3254, jul. 1990.

TOURINHO, F.A., Ferrofluidos a base de ferrite de cobalt et de ferrite de manganese: elaboration, comportement physicochimique et magnetique, 1988, L'Universit  Pierre et Marie Curie: Paris.

Treccani, il portale del sapere. Disponível em: <<http://www.treccani.it/>>. Acesso em: 6 mar. 2017.

TSAPATSI, M. Molecular sieves in the nanotechnology era. *AIChE Journal*, v. 48, n. 4, p. 654–660, 1 abr. 2002.

WANG, W.; XU, Z.; FINCH, J. Fundamental Study of an Ambient Temperature Ferrite Process in the Treatment of Acid Mine Drainage. 1996.

WANG, Y.; XIA, Y. Bottom-Up and Top-Down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals. 2004.

WASKOWSKA, A. et al. CuMn_2O_4 : properties and the high-pressure induced Jahn-Teller phase transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, n. 11, p. 2549–2562, 19 mar. 2001.

XIAO, L. et al. Low temperature synthesis of flower-like ZnMn_2O_4 superstructures with enhanced electrochemical lithium storage. *Journal of Power Sources*, v. 194, n. 2, p. 1089–1093, dez. 2009.

XIAO, T. D. et al. Synthesis of high active-site density nanofibrous MnO_2 -base materials with enhanced permeabilities. *Nanostructured Materials*, v. 10, n. 6, p. 1051–1061, 1998.

YANG, J. et al. Preparation of poly ϵ -caprolactone nanoparticles containing magnetite for magnetic drug carrier. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 324, n. 2, p. 185–190, 6 nov. 2006.

YANG, Y. et al. Nanocrystalline ZnMn_2O_4 as a novel lithium-storage material. *Electrochemistry Communications*, v. 10, n. 8, p. 1117–1120, ago. 2008.

YUAN, H. L. et al. Low-Temperature Preparation of Superparamagnetic CoFe_2O_4 Microspheres with High Saturation Magnetization. *Nanoscale Research Letters*, v. 5, n. 11, p. 1817–1821, 11 nov. 2010.

ZHANG, H. T.; CHEN, X. H. Size-dependent x-ray photoelectron spectroscopy and complex magnetic properties of CoMn_2O_4 spinel nanocrystals. *Nanotechnology*, v. 17, n. 5, p. 1384–1390, 2006.

ZHANG, P. et al. Synthesis and optical property of one-dimensional spinel ZnMn_2O_4 nanorods. *Nanoscale research letters*, v. 6, n. 1, p. 323, 2011.