

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB**  
**INSTITUTO DE FÍSICA – IF**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**TRATAMENTO HIDROTÉRMAL DE NANOPARTÍCULAS DE  
FERRITA DE COBALTO: PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS,  
ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS**

**CLÉVER REIS STEIN**

**Brasília – DF, 30 de Agosto de 2016.**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB**  
**INSTITUTO DE FÍSICA – IF**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**TRATAMENTO HIDROTERMAL DE NANOPARTÍCULAS DE  
FERRITA DE COBALTO: PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS,  
ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS**

**CLÉVER REIS STEIN**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. PAULO CÉSAR DE MORAIS**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Física Experimental.

**Brasília – DF, 30 de Agosto de 2016.**

**“Tratamento hidrotermal de nanopartículas de ferrita de cobalto:  
Propriedades morfológicas, estruturais e magnética”**

**Por**

**Cléver Reis Stein**

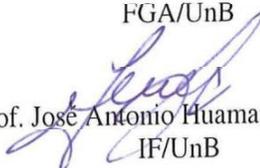
Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física.

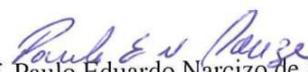
Aprovada por:

  
Prof. Paulo César de Moraes  
IF/UnB

  
Prof.ª Dieime Custódia da Silva  
UNIR

  
Prof. Marcelo Henrique Sousa  
FGA/UnB

  
Prof. José Antonio Huamaní Coaquira  
IF/UnB

  
Prof. Paulo Eduardo Narcizo de Sousa  
IF/UnB

Prof. Dr. Fernando de Oliveira Albuquerque  
Coordenador de Pós-Graduação  
Instituto de Física

Aos meus amáveis pais Laurentino e Maria dos Reis pelo amor, carinho, criação e palavras de conforto. Ao meu filho Arthur e a minha filha Eduarda pela compreensão do afastamento temporário. À minha esposa Zillanda pelo companheirismo.

# Agradecimento

Em primeiro lugar a Deus, criador do céu e da terra Pai celestial.

Ao Professor orientador Dr. Paulo César de Moraes pela proposta do tema, orientação, pelas discussões no decorrer desse trabalho, pelo empenho em desenvolver o modelo de crescimento das nanopartículas e pelo profissionalismo apresentado durante todo esse tempo de trabalho.

Ao Professor co-orientador Kalil Skeff Neto pela colaboração no início desse trabalho, pela ajuda na proposta do projeto de qualificação, pelos ensinamentos científicos, éticos e moral na vida científica e pelo companheirismo que tivemos.

A Professora Emília Celma de Oliveira Lima, que colaborou na proposta de rota de sínteses das amostras, disponibilizou o laboratório e auxiliou nas sínteses das amostras e colaborou nas medidas de Raios X e de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A aluna de iniciação científica da Professora Emília Celma de Oliveira Lima, Taynara Rodrigues Covas, pelo auxílio na síntese das amostras, pela colaboração nas medidas de Raios X e de Microscopia Eletrônica de Transmissão e pela ajuda nas dúvidas sobre os procedimentos químicos.

Ao Professor Dr. Paulo E. N de Souza pela ajuda nas medidas de magnetização, pelas discussões sobre magnetismo, pelos ensinamentos e pela amizade construída.

Ao meu colega de turma André pela colaboração na análise dos dados de Raios X por meio do método de Rietveld.

Aos Professores que ministraram as disciplinas ao longo do curso e se dispuseram a colaborar em todos os momentos.

Aos Professores que se dispuseram a participar da banca julgadora desse trabalho.

À Sandra Patrícia de Castro secretária de Pós-Graduação pelo auxílio e pela amizade.

Ao estagiário da secretária de Pós-Graduação Thales N. Bomfim pelo auxílio e pela amizade.

Ao meu amigo Rodolpho Carvalho Leite pelas colaborações nas disciplinas cursadas, pelas discursões sobre o tema, pelas ajudas durante esse tempo de estudo e pelas conversas motivadoras de um amigo.

Aos colegas de curso e de grupo pelo apoio nos estudos e discussões sobre os temas.

Ao meu amigo Alexandre (Turista) por me receber em sua casa durante os períodos de estudo e trabalhos na UnB e pela hospitalidade carinhosa de sempre.

À minha amada família pelo amor, carinho, compreensão, palavras de carinho e principalmente pela base em todos os momentos que eu precisei.

À minha esposa Zillanda pelo amor, compreensão, e companheirismo em todos os momentos.

Ao meu filho que está chegando, por ter sido fonte de inspiração mesmo ainda no ventre de sua mãe.

Ao meu filho Arthur Teixeira Stein pelo amor, carinho e momentos descontraídos que serviram de motivação para seguir em frente.

À minha filha Maria Eduarda Stein pelo amor, carinho e compreensão no afastamento temporário em virtude dos estudos.

À minha mãe Maria dos Reis, por sempre me amparar em todos os momentos que eu precisei por me dar amor e carinho e ser uma mãe maravilhosa.

Ao meu pai Laurentino Calisto Silva Stein, por me ajudar sempre que precisei, e por ser um amigo que sempre pude contar.

As minhas irmãs Simone Aparecida Reis Stein e Juliete Reis Stein pelo carinho e motivação durante toda essa caminhada.

Aos colegas de profissão do IFRO, pela compreensão e auxílio nesse período que precisei me ausentar para estudo. Sempre disposto a trocar aulas para suprir minha ausência.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

A Fundação Rondônia de Amparo ao Desenvolvimento das Ações Científicas e Tecnológicas e à Pesquisa do Estado de Rondônia – FAPERO pelo apoio financeiro a esse projeto.

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano. Mas o que seria o oceano se não infinitas gotas?”

Isaac Newton.

## Resumo

Na atual conjuntura científica que o mundo se encontra, uma das áreas mais promissoras é a nanociências, a qual versa estudar sistemas em escalas nanométrica e, dentre estes, as nanopartículas magnéticas vem apresentando um grande potencial para serem utilizadas em novas aplicações tecnológicas, este fato acontece em virtudes de suas características particulares. No entanto, qualquer que seja a aplicabilidade dessas partículas, as suas propriedades devem ser bem conhecidas, pois essas informações estão diretamente relacionadas ao sucesso da aplicação. Por este motivo, este trabalho teve como objetivo estudar a influência do tratamento hidrotermal pós-sínteses nas propriedades físicas e magnéticas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). As amostras estudadas foram sintetizadas pelo método de coprecipitação química em meio aquoso e após esse processo, foi realizado um tratamento térmico nas temperaturas de 100, 120, 150 e 200 °C. O intervalo de tempo foi de duas horas para todas as temperaturas, dessa forma, obtemos quatro amostras tratadas em diferentes temperaturas no mesmo período de tempo. A influencia desse tratamento nas propriedades das amostras foi estudada por meio das técnicas de Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão e de magnetização. Para análise dos dados experimentais de Raios X foi aplicado o método de Rietveld para avaliar as características cristalinas das amostras, o modelo de crescimento em função da temperatura do tratamento térmico, o qual avaliou a dinâmica do crescimento físico das nanopartículas magnéticas em função da temperatura do tratamento hidrotermal e modelos magnéticos fenomenológicos para sistemas nanoestruturados os quais serviram para quantificar as propriedades magnéticas de cada amostra e identificar as variações em virtude do tratamento térmico. Este conjunto de informações obtidos nesta pesquisa irá contribuir para uma compreensão mais ampla da ciência básica que envolve este sistema e subsidiar possíveis aplicações tecnológicas destes materiais.

**Palavras-chaves:** Ferrita de cobalto; tratamento hidrotermal; crescimento; propriedades magnéticas.

## Abstract

In the current scientific context that the world is one of the most promising areas is the nanosciences, which versa studying systems at nanometric scales and, among these, the magnetic nanoparticles has shown great potential for use in new technological applications, this fact it happens in virtue of its particular characteristics. However, whatever the applicability of these particles, their properties should be well known, because this information is directly related to the success of the application. Therefore, this study aimed to study the influence of hydrothermal post-synthesis treatment in the physical and magnetic properties of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). The samples studied were chemically synthesized by coprecipitation method in an aqueous medium and after this process, the heat treatment was conducted at temperature of 100, 120, 150 and 200 ° C, the time was two hours for all temperatures, this way, we obtain four sample treated at different temperatures at the same time. The influence of this treatment on the properties of the samples was studied by the techniques of X-rays, Transmission Electron Microscopy and magnetization. For analysis of experimental data was applied to the Rietveld method to assess the crystalline characteristics of the samples, the growth model as a function of heat treatment temperature, which evaluated the dynamics of the physical growth of magnetic nanoparticles according to the hydrothermal treatment temperature and phenomenological models for magnetic nanostructured systems which served to quantify magnetic properties of each sample and identifying variations due to heat treatment. This set of information obtained in this research will contribute to a broader understanding of the basic science that surrounds this system and support possible technological applications of these materials.

**Keywords:** Cobalt Ferrite; Hydrothermal treatment; growth; magnetic properties.

# Sumário

Resumo.....	ix
Abstract .....	x
Lista de figuras .....	xiii
Lista de tabelas .....	xviii
Lista de símbolos .....	xix
Capítulo 1 – Introdução.....	1
Capítulo 2 – Introdução ao magnetismo .....	5
2.1 Unidades magnéticas.....	6
2.2 Formas de ordenamentos magnéticos .....	8
2.2.1 Diamagnetismo .....	9
2.2.2 Paramagnetismo.....	10
2.2.3 Ferromagnetismo .....	11
2.2.4 Antiferromagnetismo .....	12
2.2.5 Ferrimagnetismo .....	12
2.3 Domínios magnéticos.....	14
2.3.1 Monodomínio magnético .....	15
2.3.2 Multidomínio magnético .....	16
2.4 Superparamagnetismo .....	17
2.5 Anisotropia magnética .....	22
2.5.1 Anisotropia magnetocristalina .....	23
2.5.2 Anisotropia de forma.....	23
2.5.3 Anisotropia de magnetostricção .....	24
2.5.4 Anisotropia de superfície.....	25
2.5.5 Anisotropia uniaxial efetiva .....	26
2.6 Considerações finais do capítulo .....	27
Capítulo 3 – Fluidos magnéticos .....	29
3.1 Histórico dos fluidos magnéticos.....	29
3.2 Nomenclaturas dos fluidos magnéticos.....	30
3.2.1 Fluido magnético iônico .....	31

3.2.2 Fluido magnético surfactado .....	33
3.2.3 Fluido magnético híbrido ou iônico-surfactado.....	34
3.3 Estabilidade dos fluidos magnéticos .....	35
3.3.1 Interação dipolar magnética.....	37
3.3.2 Interação de Van der Waals.....	38
3.3.3 Repulsão eletrostática.....	39
3.3.4 Repulsão estérica .....	39
3.4 Movimento Browniano e força gravitacional.....	40
3.5 Sínteses dos fluidos magnéticos .....	40
3.6 Propriedades das Ferritas.....	42
3.7 Aplicações tecnológicas das nanopartículas magnéticas .....	46
Capítulo 4 – Síntese e caracterização das amostras .....	50
4.1 Sínteses das amostras .....	50
4.2 Caracterização estrutural .....	52
4.2.1 Método de Rietveld.....	52
4.2.2 Cálculo do diâmetro do cristalito.....	58
4.3 Caracterização morfológica.....	61
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET .....	61
4.3.1 Resultados Experimentais – MET .....	63
4.4 Modelo de crescimento do diâmetro .....	71
Capítulo 5 – Análise dos resultados experimentais de magnetização.....	77
5.1 Medidas magnéticas.....	77
5.2 Análise das curvas de magnetização inicial .....	77
5.3 Modelo com duas fases magnéticas .....	83
Conclusões.....	96
Perspectivas .....	98
Apêndice A – Método de Rietveld .....	99
Apêndice B – Distribuição Log – Normal .....	103
Referências .....	105

## Lista de figuras

Figura – 2.1: Representação esquemática na ausência de campo magnético e na temperatura ambiente dos dipolos magnéticos dos materiais magnéticos, e as respectivas curvas M versus H para os materiais magnéticos que apresentam distintos ordenamentos (COEY, 2009).

Figura – 2.2: Representação esquemática de uma parede de domínio magnético (A) e do alinhamento dos momentos magnéticos atômicos perfazendo uma rotação de  $180^\circ$  (B) (COEY, 2009).

Figura – 2.3: Representação pictórica de um monodomínio magnético resultante da soma de todos os momentos magnético dos átomos dos quais são formados as nanopartícula magnética.

Figura – 2.4: Representação esquemática de uma nanopartícula com monodomínio parte (a) e outra com multidomínio magnético parte (b).

Figura – 2.5: Representação da Magnetização (M) versus campo magnético aplicado (H), retratando o comportamento de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos para campo magnético de saturação.

Figura – 2.6: Dependência com a temperatura do tempo de relaxação  $\tau$  e do diâmetro crítico  $D_c$ , de uma partícula esférica de Cobalto com diâmetro  $76\text{\AA}$  (figura retirada da referência: CULLITY, 1972).

Figura – 2.7: Representação da área  $dA$ , do ângulo  $\theta$  e  $d\theta$  entre  $\mu$  e H (figura retirada da referência: CULLITY, 1972).

Figura – 2.8: Perfil da energia de anisotropia efetiva. Representando os dois ponto de equilíbrio e a barreira de energia.

Figura – 3.1: Diagrama de um fluido magnético iônico: a estabilidade coloidal é alcançada por meio da repulsão eletrostática que acontece entre as nano partículas, em virtude de possuírem densidades de carga de mesmo sinal nas superfícies.

Figura – 3.2: Diagrama de um fluido magnético surfactado: a estabilidade coloidal é obtida devido à camada molecular surfactante presente nas superfícies das nano partículas.

Figura – 3.3: Diagrama de um fluido híbrido: não ocorre a aglomeração das partículas devido às duas camadas moleculares, que proporcionam a repulsão estérica e eletrostática.

Figura – 3.4: Diagrama característico de duas nano partículas em suspensão num fluido magnético.

Figura – 3.5: Diagrama de interação dipolar magnética entre momentos de dipolos magnéticos de duas nanopartículas magnéticas.

Figura – 3.6: Reprodução esquemática dos sítios tetraédricos (parte a) e octaédrico (parte a) e de uma célula unitária cubica de face centrada FCC, do tipo espinélio (CULLITY, 1972).

Figura – 3.7: Diagrama da distribuição dos momentos magnéticos nos sítios tetraedro e octaedro para a ferrita de cobalto com estrutura espinélio inversa.

Figura – 4.1: Difratoograma de Raios X da amostra AMT25. Os círculos cheios na cor preta representam os pontos experimentais, a linha sólida de cor vermelha corresponde ao refinamento obtido por meio do método de Rietveld, a linha sólida em cor verde representa o cálculo da diferença entre os pontos experimentais e o refinamento. A barra na cor preta representa as fases cristalinas e as barras em coloração vermelha representa uma fase de Fe metálico. Rp, Rwp e Rexp representam a qualidade do ajuste.

Figura – 4.2: Difratoograma de Raios X da amostra AM100. Os círculos cheios na cor preta representam os pontos experimentais, a linha sólida de cor vermelha corresponde ao refinamento obtido por meio do método de Rietveld, a linha sólida em cor verde representa o cálculo da diferença entre os pontos experimentais e o refinamento. A barra na cor preta representa as fases cristalinas e as barras em coloração vermelha representa uma fase de Fe metálico. Rp, Rwp e Rexp representam a qualidade do ajuste.

Figura – 4.3: Difratoograma de Raios X da amostra AM120. Os círculos cheios na cor preta representam os pontos experimentais, a linha sólida de cor vermelha corresponde ao refinamento obtido por meio do método de Rietveld, a linha sólida em cor verde representa o cálculo da diferença entre os pontos experimentais e o refinamento. A barra na cor preta

representa as fases cristalinas e as barras em coloração vermelha representa uma fase de Fe metálico. Rp, Rwp e Rexp representam a qualidade do ajuste.

Figura – 4.4: Difratoograma de Raios X da amostra AM150. Os círculos cheios na cor preta representam os pontos experimentais, a linha sólida de cor vermelha corresponde ao refinamento obtido por meio do método de Rietveld, a linha sólida em cor verde representa o cálculo da diferença entre os pontos experimentais e o refinamento. A barra na cor preta representa as fases cristalinas e as barras em coloração vermelha representa uma fase de Fe metálico. Rp, Rwp e Rexp representam a qualidade do ajuste.

Figura – 4.5: Difratoograma de Raios X da amostra AM200. Os círculos cheios na cor preta representam os pontos experimentais, a linha sólida de cor vermelha corresponde ao refinamento obtido por meio do método de Rietveld, a linha sólida em cor verde representa o cálculo da diferença entre os pontos experimentais e o refinamento. A barra na cor preta representa as fases cristalinas e as barras em coloração vermelha representa uma fase de Fe metálico. Rp, Rwp e Rexp representam a qualidade do ajuste.

Figura – 4.6: Difratoogramas de Raios X das cinco amostras de ferrita de cobalto estudadas nessa pesquisa.

Figura – 4.7: Micrografia eletrônica da amostra AMT25. Imagem obtida no Laboratório de Biologia da Universidade de Brasília – UnB.

Figura – 4.8: Histograma da contagem das nanopartículas da amostra AMT25. A linha sólida representa o melhor ajuste utilizando a função log – normal modificada.

Figura – 4.9: Micrografia eletrônica de alta resolução da amostra AM100. Imagem obtida no LabMic – UFG.

Figura – 4.10: Histograma da contagem das nanopartículas da amostra AM100. A linha sólida representa o melhor ajuste utilizando a função log – normal modificada.

Figura – 4.11: Micrografia eletrônica da amostra AM120. Imagem obtida no Laboratório de Biologia da Universidade de Brasília – UnB.

Figura – 4.12: Histograma da contagem das nanopartículas da amostra AM120. A linha sólida representa o melhor ajuste utilizando a função log – normal modificada.

Figura – 4.13: Micrografia eletrônica de alta resolução da amostra AM150. Imagem obtida no LabMic – UFG.

Figura – 4.14: Histograma da contagem das nanopartículas da amostra AM150. A linha sólida representa o melhor ajuste utilizando a função log – normal modificada.

Figura – 4.15: Micrografia eletrônica de alta resolução da amostra AM200. Imagem obtida no LabMic – UFG.

Figura – 4.16: Histograma da contagem das nanopartículas da amostra AM200. A linha sólida representa o melhor ajuste utilizando a função log – normal modificada.

Figura – 5.1: Curvas virgens de magnetização em função do campo magnético aplicado, medidas na temperatura de 300 K (símbolos). As linhas sólidas representam os melhores ajustes convencionais, considerando uma integral da função de Langevin ponderada por uma distribuição em momentos magnéticos do tipo log normal.

Figura – 5.2: Momentos magnéticos médios e poli dispersão em função do diâmetro médio das nanopartículas obtidos pela análise dos dados de magnetização ( $\mu_0$ ) e de MET ( $\mu_M$ ), com suas respectivas dispersão  $\sigma_0$  e  $\sigma_M$ .

Figura – 5.3: Comparação entre as distribuições log normal de diâmetro ajustada a partir das microscopias e da curva de magnetização a 300 K utilizando o modelo superparamagnético clássico,  $P(D) - MET$  e  $P(D) - MAG$  respectivamente, para a amostra AMT25.

Figura – 5.4: Comparação entre as distribuições log normal de diâmetro ajustada a partir das microscopias e da curva de magnetização a 300 K utilizando o modelo superparamagnético clássico,  $P(D) - MET$  e  $P(D) - MAG$  respectivamente, para a amostra AM200.

Figura – 5.5: Ciclo de histerese da amostra AMT25 medido a 300K. Os símbolos correspondem aos dados experimentais, à linha pontilhada, tracejada e sólida representam respectivamente a fase superparamagnética a fase ferromagnética e a magnetização total do sistema, obtidas por meio do melhor ajuste do modelo teórico ao resultado experimental.

Figura – 5.6: Ciclo de histerese da amostra AM200 medido a 300 K. Os símbolos correspondem aos dados experimentais, à linha pontilhada, tracejada e sólida representam

respectivamente a fase superparamagnética a fase ferromagnética e a magnetização total do sistema, obtidas por meio do melhor ajuste do modelo teórico ao resultado experimental.

Figura – 5.7: Ciclo de histerese da amostra AM100 medido a 300 K. Os símbolos correspondem aos dados experimentais, à linha pontilhada, tracejada e sólida representam respectivamente a fase superparamagnética a fase ferromagnética e a magnetização total do sistema, obtidas por meio do melhor ajuste do modelo teórico ao resultado experimental.

Figura – 5.8: Ciclo de histerese da amostra AMT25 medido a 5 K. Os símbolos correspondem aos dados experimentais, à linha pontilhada, tracejada e sólida representam respectivamente a fase superparamagnética a fase ferromagnética e a magnetização total do sistema, obtidas por meio do melhor ajuste do modelo teórico ao resultado experimental.

Figura – 5.9: Ciclo de histerese da amostra AM100 medido a 5 K. Os símbolos correspondem aos dados experimentais, à linha pontilhada, tracejada e sólida representam respectivamente a fase superparamagnética a fase ferromagnética e a magnetização total do sistema, obtidas por meio do melhor ajuste do modelo teórico ao resultado experimental.

Figura – 5.10: Ciclo de histerese da amostra AM200 medido a 5 K. Os símbolos correspondem aos dados experimentais, à linha pontilhada, tracejada e sólida representam respectivamente a fase superparamagnética a fase ferromagnética e a magnetização total do sistema, obtidas por meio do melhor ajuste do modelo teórico ao resultado experimental.

Figura – 5.11: Campo coercitivo ( $H_c$ ) em função do diâmetro médio ( $D$ ) das amostras obtidos da Microscopia Eletrônica de Transmissão. São apresentados os valores para as medidas realizadas a temperatura de 5, 100 e 300 K. A região em destaque representa o intervalo de diâmetro onde as partículas possuem o maior valor de  $H_c$ .

## Lista de tabelas

Tabela – 2.1: Grandezas magnéticas com suas respectivas unidades nos sistemas SI e cgs, com o fator de conversão entre as duas representações.

Tabela – 4.1: Informações da síntese e do tratamento hidrotermal das amostras estudadas nessa pesquisa.

Tabela – 4.2: Resultados obtidos aplicando o Método de Rietveld para as cinco amostras estudadas: Dimensões da célula unitária, parâmetros de posição dos átomos, densidade e volume. Os valores entre parênteses.

Tabela – 4.3: Resultados dos índices de refinamento do Método de Rietveld para as cinco amostras estudadas.

Tabela – 4.4: Posição das reflexões ( $2\theta$ ) e a intensidade correspondente para os dados de Raios X, para as cinco amostras estudadas. Os dados indexados para ferrita de cobalto do cartão (JCPDS card No. 22-1086) são apresentados na última linha.

Tabela – 4.5 – Resultado da análise dos dados de Raios X ( $D_{RX}$ ) e de Microscopia eletrônica de transmissão ( $D_M$  e  $\sigma_T$ ).

Tabela – 4.6: Resultados dos valores ajustados dos parâmetros da equação 4.10 aos dados experimentais.

Tabela – 5.1: Fração centesimal de partículas presente nas fases superparamagnéticas MSP e ferromagnéticas MFM, para as medidas de magnetização realizadas nas temperaturas de 5, 100 e 300 K.

Tabela – 5.2: Diâmetro médio das partículas superparamagnéticas ( $D_{SP}$ ) obtido do ajuste do modelo aos dados experimentais de magnetização medidos a 5, 100 e 300 K. As duas últimas colunas apresentam os valores dos diâmetros obtidos dos dados de Raios X ( $D_{RX}$ ) e de Microscopia Eletrônica de Transmissão ( $D_M$ ), respectivamente.

## Lista de símbolos

$B$  – Indução magnética

$H$  – Campo magnético

$M$  – Magnetização

$M_s$  – Magnetização de saturação

$M^{\text{SP}}$  – Magnetização superparamagnéticas

$M^{\text{FM}}$  – Magnetização ferromagnética

$H_A$  – Campo de anisotropia

$L$  – Função de Langevin

$\mu_0$  – Permeabilidade magnética no vácuo

$\mu_B$  – Magnéton de Bohr

$\mu$  – Momento magnético

$\chi$  – Susceptibilidade magnética

$\rho$  – Densidade

$\mu_p$  – Permeabilidade magnética

$T$  – Tesla;

$G$  – Gauss;

$Oe$  – Oersted

$\mu_{\text{at}}$  – Momento magnético atômico

$N_{\text{at}}$  – Número de átomos magnético

$k_B$  – Constante de Boltzmann

$\varepsilon$  – Constante dielétrica

$\xi$  – Densidade superficial

$T$  – Temperatura

$T_B$  – Temperatura de bloqueio

$T_0$  – Temperatura ambiente  
 $\tau$  – Tempo de relaxação magnética  
 $\tau_0$  – Fator pré-exponencial  
 $t_m$  – Tempo de medida  
 $K_A$  – Constante de anisotropia magnética  
 $V$  – Volume  
 $V_c$  – Volume crítico  
 $D_c$  – Diâmetro crítico  
 $D_M$  – Diâmetro médio  
 $D_{311}$  – Tamanhos médio dos cristalitos  
 $\sigma$  – Polidispersão  
 $\text{Å}$  – Angstrom  
 $\lambda$  – Comprimento de onda  
 $R_p, R_{wp}$  e  $R_{exp}$  – Índices de refinamento  
 $j_p^{in}$  e  $j_p^{out}$ , – Taxa de deslocamento  
 $C_s^f, C_a^s, C_a^p$  – Concentração  
 $\gamma$  – Energia livre na superfície  
 $\Omega$  – Volume atômico  
 $B, \beta^*$  – Taxa de conversão  
 $D$  – Difusão da espécie

# Capítulo 1 – Introdução

Atualmente um dos campos mais fascinantes, promissor e desafiante da ciência moderna, sem sombras de dúvidas é a nanociência, a qual versa em estudar sistemas formados por entes em escala nanométrica e, dentro dessa classe de materiais uma que vem ganhando grande destaque no cenário científico são os fluidos magnéticos, também conhecidos como ferrofluidos ou coloides magnéticos, os quais são produzidos a partir da suspensão de nanopartículas magnéticas em um líquido carreador.

A característica fundamental dos fluidos magnéticos é que esses materiais apresentam a fluidez dos líquidos conjugado com as características magnéticas dos sólidos. Assim, as influências mútuas entre as partículas magnéticas e o fluido carreador apresentam-se como um sistema homogêneo. Com isso, sob a influência de um gradiente de campo magnético o fluido se desloca homoganeamente como um todo e não exclusivamente as nanopartículas magnéticas (LACAVA, 2006). E, esta particularidade proporciona o desenvolvimento de inúmeras tecnologias baseadas no funcionamento e dinâmica dos coloides magnéticos. No entanto, ao mesmo tempo em que se deslumbra um horizonte de possibilidades de novas tecnologias e processos, a nanociência apresenta um grande desafio no que tange o conhecimento da ciência básica, pois, comportamentos em nanoescala em geral não são fiéis aos apresentados em escala macroscópica, as modificações mais significativas advêm de novos fenômenos observados nessa escala, que são intrínsecos aos materiais e/ou se tornam dominante nessa configuração, os quais podem ser destacados; confinamento em razão do tamanho; preponderância de fenômenos de interface, uma vez que em escala nanométrica a razão superfície/volume torna-se

considerável; fenômenos quânticos. No momento em que se tornar possível o controle das características de tamanho e propriedades dos materiais nanométricos, o mundo deslumbrará um vasto salto tecnológico em consequência do controle de dispositivos e processos que abarquem esses entes, somado ao conhecimento em termos da ciência básica que envolve esse tema. No entanto, a nanociência se encontra em um estágio satisfatório em termos de dispositivos e/ou aplicações utilizando nanomateriais com diferentes dimensionamentos. Quando se reduz uma dimensão do material para escala nanométrica, se origina os filmes finos (KODAMBAKA, 2013), reduzindo duas dimensões o resultado atingido são os fios nanométricos unidimensionais, a exemplos dos nanofios metálicos (SCHMIDT, 2010) e nanotubos de carbono (TUCEK, 2014), que são formados a partir do enrolamento de um plano atômico de grafita chamado grafeno. A terceira possibilidade consiste na redução das três dimensões, desse processo resultam as nanopartículas e os pontos quânticos, este último consiste na tecnologia mais moderna no que se refere a marcadores biológicos, dentro da classe de nanopartículas, as magnéticas apresentam potencial promissor em virtude de suas particularidades extrínseco-intrínsecas e do comportamento magnético, refletindo em aplicações industriais e biológicas, dentre as funcionalidades importantes das nanopartículas magnéticas podem ser citadas: carreadores de fármacos para área particular do corpo dos seres vivos, terapia por magnetohipertemia (magnetotermocitólise) (BRANQUINHO, 2013), melhoria da qualidade de imagens por ressonância magnética nuclear, separação e seleção de moléculas específicas, separação celular, dispositivo de estocagem, spin-trônica (LUDERS, 2006) tintas e cosméticos magnéticos, selos magnéticos (BERKOVSKI, 1996), galvanoplastia, catalisadores, separação magnética, mapeamento de domínios, alto-falantes, resfriamento de transformadores, painéis solares (BORBÁTH, 2006), entre outras possíveis aplicações em estudo.

Dentro da classe de nanopartículas magnéticas que possibilitam as aplicações supracitadas, as ferritas de cobalto apresentam características peculiares que potencializa a sua utilização em inúmeras tecnologias desta natureza, tal potencial decorre de suas características particulares, tais como: alta estabilidade química e física, alta coercividade (em torno de 5400 Oe) (LEE, 1998), magnetização de saturação moderada (em torno de 80 emu/g) (IBRAHIM, 2010), dureza mecânica, ordenamento ferrimagnético e temperatura de Curie de 1404 K. Porém; para qualquer que seja a aplicação destinada desses materiais, as suas propriedades químicas e físicas devem ser muito bem descritas, uma vez que esses sólidos possuem uma complexidade inerente, resultante dos seguintes predicados: dimensão nanométrica, distribuição de tamanho e forma, orientação aleatória do eixo de fácil magnetização, posição incerta das nanopartículas magnéticas, efeito de interação e influência das constantes de anisotropia magnética. Diante disso, este trabalho teve como objetivo central o estudo da influência do tratamento hidrotermal nas propriedades químicas, físicas e magnéticas de diferentes amostras formadas por nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), buscando alicerçar os conhecimentos sobre esses materiais para que tais resultados possam auxiliar nas aplicações tecnológicas envolvendo amostras de natureza igual as investigadas nesta tese.

Este trabalho está organizado com a seguinte disposição: No capítulo 2 é apresentada uma fundamentação teórica das propriedades magnéticas gerais e uma descrição da teoria que descreve o comportamento magnético das nanopartículas magnéticas; O capítulo 3 traz os fundamentos dos fluidos magnéticos, abarcando desde as diversas rotas de sínteses até as aplicações tecnológicas vigentes que se baseiam nas características desses materiais; No capítulo 4 são apresentadas as amostras estudadas neste trabalho e realizada uma caracterização física, por meio da análise dos dados de Microscopia Eletrônica de Transmissão, Raios X, também é apresentado o refinamento de

Rietveld e apresentado o modelo de crescimento do diâmetro físico das nanopartículas em função da temperatura do tratamento hidrotermal pós-síntese; O capítulo 5 traz as medidas magnéticas realizadas no range de temperatura de 5 a 300 K e, uma análise desses resultados por meio de modelos magnéticos disponíveis na literatura que descrevem as propriedades de sistemas nano-estruturados; Por fim, são apresentadas as conclusões desta pesquisa bem como as perspectivas.

## Capítulo 2 – Introdução ao magnetismo

O magnetismo é uma propriedade fundamental da matéria, ou seja, todas as substâncias estejam elas na fase líquida, sólida ou gasosa apresentam características magnéticas, em todas as temperaturas (SINNECKER, 2000). Esse fenômeno advém do fato que todas as substâncias são formadas a partir dos elementos químicos apresentado na tabela periódica e, cada elemento químico é exclusivo e são formados por neutros, prótons e elétrons, dos quais os elétrons e os prótons possuem cargas elétricas negativas e positivas, respectivamente (CULLITY, 1972). O magnetismo é de natureza elétrica, e está relacionado com o movimento das cargas. Portanto, a estrutura eletrônica na qual os átomos se confinam está intimamente relacionadas com as propriedades magnéticas dos materiais, e essas decorrem de dois movimentos eletrônicos associados ao elétron e que podem elucidar a origem dos momentos magnéticos: o movimento orbital do elétron em torno do núcleo (momento magnético orbital), e o movimento spin ao redor do seu próprio eixo (momento magnético de spin). Os elétrons pode apresentar spin “up”, para cima e spin “down”, para baixo, essas duas configurações se cancelam, em decorrência disso, apenas os elétrons desemparelhados é que contribuem para o magnetismo resultante. Deste modo, é presumível que a conciliação destas duas fontes atômicas de magnetismo, seja a origem do campo magnético apresentado externamente pelos materiais denominados magnéticos. Desta forma, os fenômenos magnéticos dos materiais são devidos aos elétrons dos átomos, que produzem um campo magnético em virtude do seu movimento. O núcleo igualmente apresenta certo magnetismo, porém, é imperceptível confrontado aos dos elétrons (JILES, 1991).

A propriedade básica do magnetismo é o dipolo magnético, sendo o dipolo magnético eletrônico considerado a unidade fundamental do magnetismo (FARIA, 2005). O dipolo magnético é constituído de dois polos, denominados norte e sul por convenção e, são constituídos aos pares, por isto, não existe nenhuma maneira de dividir o dipolo magnético em polos separados (COEY, 2009). Existe um tipo de interação de origem quântica (interação de troca) que tendem a alinhar os momentos magnéticos de dois átomos vizinhos de forma paralela ou antiparalela. Portanto, cada átomo do material contribui particularmente para o momento magnético total exibido (JAKUBOVICS, 1994).

## 2.1 Unidades magnéticas

Ao aplicar um campo magnético em um material, os momentos atômicos individuais no material contribuem para a resposta magnética da indução magnética  $B$  da intensidade magnética é a soma do campo externo  $H$  com a magnetização do material  $M$ , e são relacionados pelas seguintes expressões nos sistemas cgs (centímetro grama segundo) e SI (sistema internacional), respectivamente (CULLITY, 1972):

$$B = H + 4\pi M \quad (2.1)$$

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.2)$$

$\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo, uma constante universal com o valor:  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} H/m$ . A magnetização é definida como a densidade volumétrica de momento de dipolo magnético resultante da amostra, sendo descrita como:

$$M = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \mu_i = \frac{n\mu_B}{V} \quad (2.3)$$

Onde  $\mu$  é o momento magnético total, que corresponde ao número total de átomos  $n$  que possuem elétrons desemparelhados multiplicados pelo magnéton de Bohr  $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} Am^2$  e  $V$  é o volume (CULLITY, 1972).

Uma propriedade que todos os materiais apresentam é a susceptibilidade magnética, seu valor é dado pelo quociente entre a magnetização e o campo magnético aplicado  $H$ :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.4)$$

Ela indica quanto um material responde a um campo magnético ao qual é submetido. A susceptibilidade é adimensional, no entanto, ela pode ser expressa em termos da unidade  $emu.cm^{-3}Oe^{-1}$ , se a magnetização for dada em  $emu/cm^3$  e o campo magnético em  $Oe$ . Existem ainda outras formas de definir a susceptibilidade magnética, também chamada susceptibilidade volumétrica. Dividindo a susceptibilidade pela densidade do material,  $\rho$ , obtém-se a susceptibilidade de massa ou específica ( $\chi/\rho$ ). O produto da susceptibilidade de massa pelo peso atômico ou molecular  $A$  do material resulta na susceptibilidade atômica ou molar ( $\chi_A = A\chi/\rho$ ) (FARIA, 2005).

A permeabilidade magnética é outra grandeza física que serve para caracterizar os materiais magnéticos, sendo definida como:

$$\mu_p = \frac{B}{H} \quad (2.5)$$

Sendo  $B$  a indução magnética, e  $H$  o campo magnético aplicado. Na prática, a susceptibilidade e a permeabilidade, são modos diferentes de se determinar um mesmo fenômeno, em relação a um campo magnético (CULLITY, 1972). A primeira diz quão susceptível e a segunda quão permeável é o material (FARIA, 2005). Normalmente, a susceptibilidade é utilizada para definir os materiais diamagnéticos e paramagnéticos, enquanto que a permeabilidade é, geralmente, usada para determinar os materiais ferromagnéticos. Essas duas propriedades magnéticas estão relacionadas por:

$$\chi = \mu_p - 1 \quad (2.6)$$

As principais grandezas magnéticas estão relacionadas na tabela 2.1, assim como o fator de conversão entre os sistemas cgs e SI (CULLITY, 1972).

Tabela – 2.1: Grandezas magnéticas com suas respectivas unidades nos sistemas SI e cgs, com o fator de conversão entre as duas representações.

<b>Termos magnéticos</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Unidades SI</b>	<b>Unidades cgs</b>	<b>Fator de conversão</b>
<b>Indução magnética</b>	B	T	G	$1\text{T}=10^4\text{G}$
<b>Campo magnético</b>	H	$\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$	Oe	$1\text{A}\cdot\text{m}^{-1}=4\pi 10^{-3}\text{Oe}^{-1}$
<b>Magnetização</b>	M	$\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$	$\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$	$1\text{A}\cdot\text{m}^{-1}=10^{-3}\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$
<b>Magnetização mássica</b>	$\sigma$	$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}\text{kg}^{-1}$	$\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$	$1\text{A}\cdot\text{m}^{-2}\text{kg}^{-1}=1\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$
<b>Momento magnético</b>	$\mu$	$\text{A}\cdot\text{m}^2$	emu	$1\text{A}\cdot\text{m}^2=\text{emu}10^3$
<b>Susceptibilidade volumétrica</b>	$\chi$	-	-	$4\pi(\text{SI})=1(\text{cgs})$
<b>Susceptibilidade mássica</b>	$\kappa$	$\text{m}^3\text{kg}^{-1}$	$\text{emu}\cdot\text{Oe}^{-1}\text{g}^{-1}$	$1\text{m}^3\text{kg}^{-1}=10^3\cdot\text{Oe}^{-1}\text{g}^{-1}$ $/4\pi\text{emu}$
<b>Permeabilidade do vácuo</b>	$\mu_0$	$\text{Hm}^{-1}$	-	$4\pi 10^{-7}\text{Hm}^{-1}=1(\text{cgs})$

Na tabela 2.1 as unidades apresentadas são as seguintes: A = ampère; cm = centímetro; m = metro; g = grama; kg = kilograma; emu = unidade eletromagnética; H = Henry; T = Tesla; G = Gauss; Oe = Oersted.

## 2.2 Formas de ordenamentos magnéticos

Os sólidos, como um todo, apresentam diversas configurações de ordenamento magnético; essas diferenças ocorrem em virtude das interações entre os momentos

magnéticos, resultando em diferentes formas de ordenamentos magnéticos, as quais são denominadas: diamagnético, paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético e antiferromagnético.

### **2.2.1 Diamagnetismo**

Os materiais diamagnéticos não apresentam um momento magnético resultante, ou seja, na ausência de um campo magnético externo essas substâncias não exibem uma magnetização espontânea, porém, quando submetido a esse campo, sempre respondem com uma tendência de se afastarem da região em que este é mais forte e, por este motivo, diz-se que possuem magnetismo negativo (FARIA, 2005).

O diamagnetismo é decorrente do movimento orbital dos elétrons que formam um anel eletrônico de corrente e geram um campo magnético, com tudo, não se produz um campo magnético externo ao material, pois para cada órbita têm-se números iguais de elétrons circulando em direções opostas e, deste modo, o emparelhamento orbital de dois elétrons girando em sentidos opostos explica o momento magnético nulo dos átomos na ausência de um campo magnético aplicado. Na presença de um campo externo o emparelhamento fica desbalanceado e, de acordo com a lei de Lenz, haverá uma alteração na velocidade dos elétrons no sentido de impedir qualquer variação no campo magnético produzido pelo átomo (COEY, 2009). Em outras palavras, é como se nos anéis eletrônicos correspondentes à órbita dos elétrons fosse gerada uma corrente em sentido oposto, que criaria um campo magnético contrário ao gerado pelo átomo (CULLITY, 1972). Portanto, se o campo magnético de um elétron, estiver ou não, na direção do campo aplicado, o elétron opõe-se a este campo, diminuindo ou aumentando sua velocidade, com isto a soma vetorial dos momentos magnéticos no material não é mais nula. Como o anel eletrônico de

corrente, não possui resistência elétrica, este efeito permanece enquanto o átomo estiver sujeito ao campo aplicado e, o momento magnético permanente do átomo é diminuído enquanto este permanecer sob a ação do campo magnético externo. O efeito coletivo de todos os átomos do material é uma reação contrária ao campo magnético e, conseqüentemente, o resultado observado macroscopicamente, destas substâncias e de se afastarem da região do campo aplicado (JILES, 1991). Esses materiais apresentam valores reduzidos e negativos de susceptibilidade magnética  $\chi \cong -10^{-6} < \chi < -10^{-5}$  (FARIA, 2005).

### **2.2.2 Paramagnetismo**

Nos materiais que são constituídos de átomos que possuem um número ímpar de elétrons, haverá um momento magnético resultante devido ao elétron não emparelhado e esta configuração dá origem ao paramagnetismo (COEY, 2009). No entanto, é possível encontrar átomos de número atômico elevado e ímpar de elétrons que apresentam diamagnetismo ao invés de paramagnetismo. Em baixa temperatura o paramagnetismo também pode ser acobertado pelo surgimento de uma magnetização espontânea (FARIA, 2005). Deste modo, pode-se dizer que um material exibe paramagnetismo quando seus átomos possuem elétrons desemparelhados e, na presença de um campo magnético externo, produz seu próprio campo magnético resultante do alinhamento dos dipolos atômicos. A energia térmica tende a se contrapor a qualquer tipo de ordenamento e tende a manter os momentos magnéticos dispostos aleatoriamente (CULLITY, 1972). As substâncias paramagnéticas exibem uma susceptibilidade magnética de magnitude comparável à das diamagnéticas, mas positiva e dependente da temperatura. O fenômeno paramagnético diferencia-se do diamagnético pelo fato de que neste último o momento

atômico é induzido pelo campo magnético externo. No paramagnetismo os momentos atômicos existem mesmo na ausência de um campo magnético externo. Quando um campo é aplicado os momentos se orientam em sua direção e produzem um campo externo (JILES, 1991). Esses materiais apresentam valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética,  $\chi \cong 10^{-6} < \chi < 10^{-5}$  (FARIA, 2005).

### **2.2.3 Ferromagnetismo**

Nos materiais diamagnéticos e paramagnéticos o alinhamento dos momentos magnéticos se dá na presença de um campo magnético externo. Diz-se que uma magnetização foi induzida pelo campo aplicado, nesses dois casos esta configuração persiste enquanto perdurar o campo magnético. O fenômeno da magnetização espontânea ocorre em certos materiais mesmo na ausência de um campo externo, a mera existência de ímãs permanentes à base de ferro na natureza é a mais persuasiva e direta evidência de magnetismo espontâneo (CULLITY, 1972). Desse fenômeno origina-se o nome ferromagnetismo para os materiais que apresentam esse comportamento. Como essas substâncias apresentam magnetismo permanente, é evidente que os momentos de dipolos magnéticos estão espontaneamente alinhados, esse processo se dá em virtude da associação de um campo magnético interno no material denominado campo molecular, ele envolve uma interação eletrônica chamada interação de troca, essa por sua vez faz com que haja um alinhamento espontâneo dos dipolos magnéticos. No caso dos ferromagnetos, a energia de troca é minimizada quando os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente (JILES, 1991).

Nos materiais ferromagnéticos, os átomos possuem momentos magnéticos resultantes permanentes que interagem entre si acarretando um alinhamento paralelo. Essa

configuração se desfaz na temperatura de Curie e, acima dela, o material se comporta como uma substância paramagnética, posto que, os momentos magnéticos só são levados ao alinhamento com um campo magnético externo aplicado (COEY, 2009). Esses materiais apresentam valores altos e positivos de susceptibilidade magnética,  $\chi \cong 10^{-2} < \chi < 10^6$  (CULLITY, 1972; FARIA, 2005).

## **2.2.4 Antiferromagnetismo**

Nos materiais antiferromagnéticos a interação de troca entre átomos vizinhos força os momentos magnéticos a assumirem orientações antiparalelas, essa ordenação só é desfeita na temperatura de Néel, conseqüentemente, as substâncias com este comportamento exibem uma magnetização externa muito pequena ou às vezes nula, todavia, na presença de um campo magnético externo o alinhamento acontece na direção e no sentido do campo aplicado, a susceptibilidade magnética possui valores reduzido e positivo,  $\chi \cong 0 < \chi < 10^{-2}$  (CULLITY, 1972; FARIA, 2005).

## **2.2.5 Ferrimagnetismo**

Os materiais ferrimagnéticos são constituídos de dois tipos diferentes de íons magnéticos. A interação de troca entre átomos vizinhos faz com que os momentos magnéticos assumam uma configuração antiparalela, mas, como os dois íons que formam o material possuem momentos magnéticos bem distintos, essas substâncias apresentam uma magnetização resultante, obviamente inferior à do ferromagnetismo, um exemplo deste tipo de material são as chamadas ferritas (CULLITY, 1972). Outra diferença entre os

materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos é a condutividade elétrica, que no segundo é muito pequena.

Em suma, os átomos dos materiais ferrimagnéticos apresentam momento de dipolo permanente que interagem entre si, ocasionando alinhamento antiparalelo e na presença de um campo magnético orientam-se na direção e sentido do mesmo (JILES, 1991). Possuem valores altos e positivos de susceptibilidade magnética,  $\chi \cong 10^{-2} < \chi < 10^6$ . Exemplos desses materiais são as ferritas:  $M^{+2}OFe_2O_3$ , onde  $M^{+2}$  é um metal di valente que pode ser: Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Mg.

A figura a seguir é uma representação esquemática dos dipolos magnéticos dos materiais apresentado:

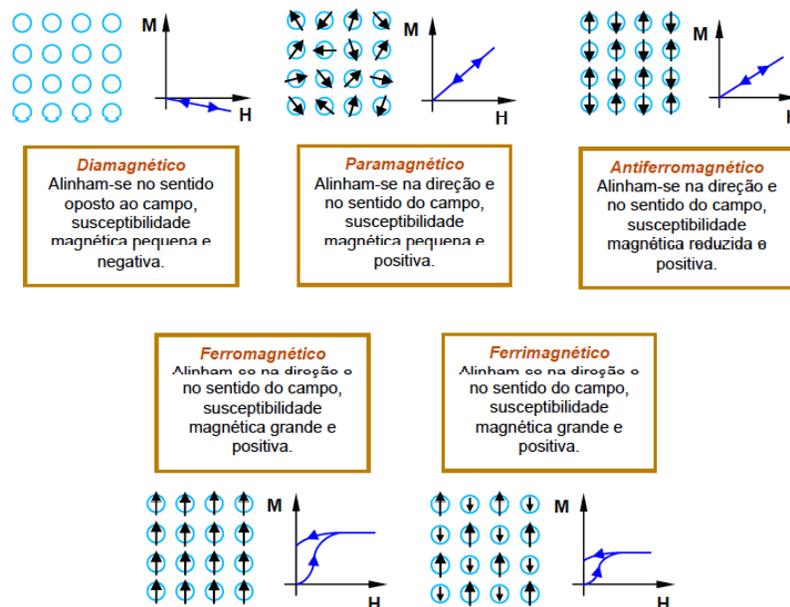


Figura – 2.1: Representação esquemática na ausência de campo magnético e na temperatura ambiente dos dipolos magnéticos dos materiais magnéticos, e as respectivas curvas M versus H para os materiais magnéticos que apresentam distintos ordenamentos (CAMILO, 2006).

## 2.3 Domínios magnéticos

As regiões de um material onde os momentos magnéticos atômicos se alinham de forma espontânea e paralelos aos seus vizinhos são denominadas domínios magnéticos, nessas extensões predomina um só alinhamento magnético e, estão espontaneamente magnetizadas em uma direção (JILES, 1991). Os domínios no material estão dispostos aleatoriamente uns em relação aos outros, de maneira a minimizar a energia global do sistema. Uma disposição em que todos os domínios magnéticos encontram-se alinhados em uma só direção produzirá um campo magnético externo. Nesse aspecto, materiais ferromagnéticos (ferrimagnéticos, antiferromagnético) podem existir, tanto no estado magnetizado quanto no desmagnetizado, dependendo do arranjo dos momentos magnéticos e da presença e/ou ausência dos domínios magnéticos (CULLITY, 1972).

A interface que delimita domínios com sentidos e direções distintas é chamada de parede de domínio, que consistem em regiões de transição da direção dos momentos de dois domínios que se encontram adjacente (ROSENWEIG, 1997). A figura a seguir ilustra essa propriedade:

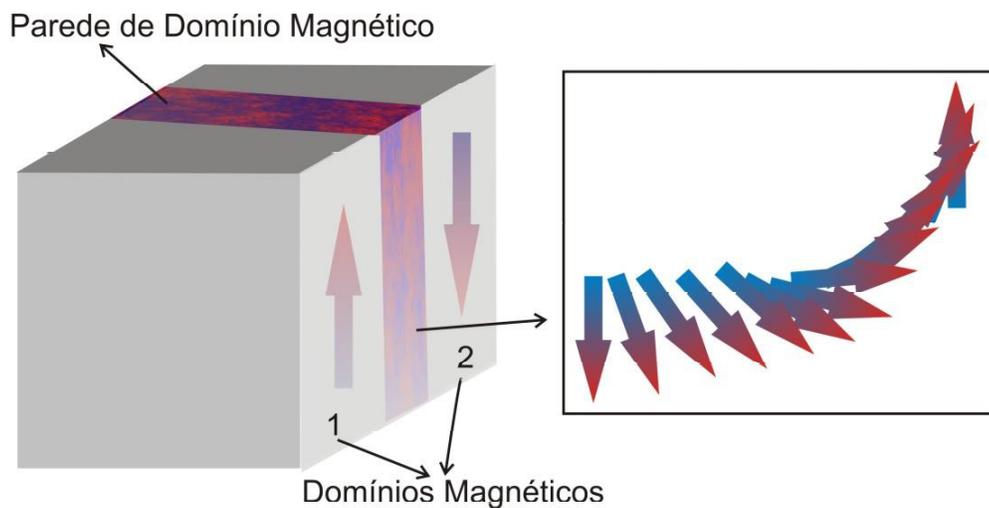


Figura – 2.2: Representação esquemática de uma parede de domínio magnético (A) e do alinhamento dos momentos magnéticos atômicos perfazendo uma rotação de  $180^\circ$  (B) (COEY, 2009).

### 2.3.1 Monodomínio magnético

Em geral, partículas magnéticas em escala nanométricas apresentam volume que pode ser insuficiente para suportar uma parede de domínio, que é de aproximadamente 100 átomos (ROSENWEIG, 1997). Esse fenômeno ocorre quando as dimensões dos grãos magnéticos diminuem a um diâmetro crítico  $D_c$ , nesse ponto a quantidade de energia para produzir paredes de domínio torna-se maior do que a redução da energia magnetostática, o que não compensaria a redução de energia proveniente desse processo. Como implicação, é formado apenas um domínio magnético, assim, todos os momentos magnéticos das partículas encontram-se na mesma direção, ocasionando a magnetização espontânea no seu interior, permanecendo espontaneamente magnetizado em uma só direção, tendo assim um monodomínio magnético (McCURRIE, 1994). Neste caso, surge um momento magnético gigante, ou “supermomento”, com isso o momento magnético resultante (que consiste na soma de todos os momentos atômicos) pode ser representado por um vetor, conforme ilustrado na figura a seguir (KNOBEL, 2000a):

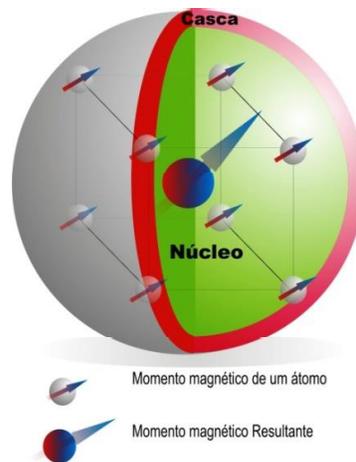


Figura – 2.3: Representação pictórica de um monodomínio magnético resultante da soma de todos os momentos magnético dos átomos que dos quais são formados as nanopartícula magnética (KNOBEL, 2000a).

Em um sistema de monodomínio magnético, a reversão da magnetização pode ocorrer devido à rotação coerente dos spins (KNOBEL, 2000b).

### 2.3.2 Multidomínio magnético

Quando uma partícula magnética apresenta um volume suficientemente grande para suportar paredes de domínios magnéticos, diz-se que esse grão possui multidomínio magnético, esse fenômeno ocorre acima do diâmetro crítico  $D_c$ . Neste ponto, o balanço energético proveniente da nucleação das paredes de domínio é favorável à redução da energia integral do sistema, tornando esse processo vantajoso para esse propósito (CULLITY, 1972). Portanto, no interior desses corpos cada domínio pode ser representado por um vetor resultante, conforme ilustrado a seguir:

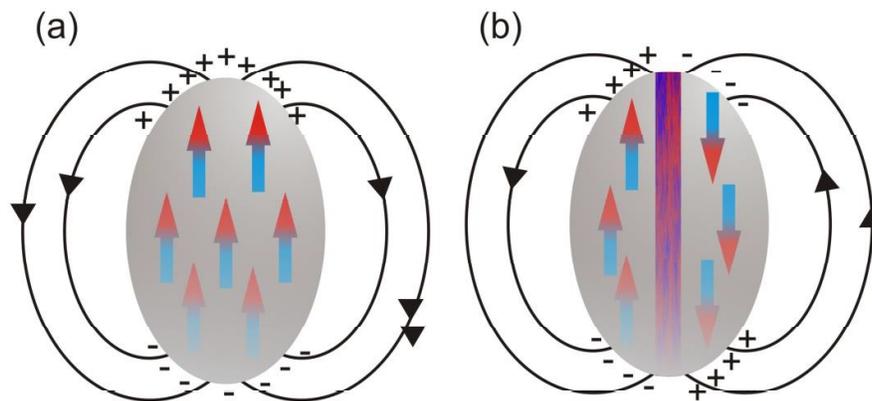


Figura – 2.4: Representação esquemática de uma nanopartícula com monodomínio parte (a) e outra com multidomínio magnético parte (b) (COEY, 2009).

A reversão da magnetização em um sistema multidomínio acontece por dois mecanismos: primeiramente ocorre a movimentação das paredes de domínio, nesse

processo os domínios que possuem orientação favorável crescerão á custa dos demais. E, em seguida pela rotação dos momentos magnéticos (JILES, 1991).

## 2.4 Superparamagnetismo

Considerando um sistema constituído por partículas magnéticas de dimensões nano métricas, suas propriedades magnéticas podem ser descrita no que hoje se conhece como teoria superparamagnética, nome introduzido por Bean e Livingston (BEAN, 1959) em virtude da semelhança com o comportamento paramagnético, diferenciando desse, pelo fato de apresentar um momento magnético total de cerca de  $10^3 \mu_B$ , que se encontra entre o paramagnético  $10 \mu_B$  e o ferromagnético  $10^4 \mu_B$ . conforme ilustrado na figura a seguir:

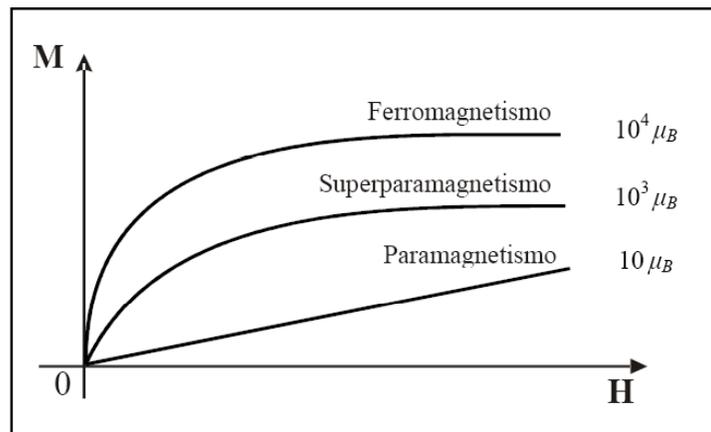


Figura - 2.5: Representação da Magnetização (M) versus campo magnético aplicado (H), retratando o comportamento de materiais ferromagnéticos, superparamagnéticos e paramagnéticos para um campo magnético fixo (COEY, 2009).

A primeira proposição dessa teoria é considerar que os momentos magnéticos atômicos no interior de uma partícula se movam coerentemente, conseqüentemente, considera-se que o momento magnético total possa ser representado por um único vetor clássico de magnitude  $\mu = \mu_{at} N_{at}$ , onde  $\mu_{at}$  é o momento magnético atômico e  $N_{at}$  é o

número de átomos magnéticos que constituem a partícula, por conseguinte, essa é instituída por um monodomínio magnético (vide figura 2.3) e com anisotropia uniaxial (KNOBEL, 2008).

Essencialmente cada partícula apresenta um tempo de relaxação característico, que é basicamente o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio até o outro. O tempo de relaxação  $\tau$  é determinado por uma frequência de tentativas de saltos da ordem de  $10^{10}$  Hz e pelo fator de Boltzmann,  $\exp[-E/k_B T]$ , sendo E a barreira efetiva de energia que separa os dois estados de equilíbrio,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Na configuração onde  $k_B T \gg E$ , que corresponde a altas temperaturas ou pequenos volumes,  $\tau$  tende a ser muito menor que o tempo típico de uma medida, com isso a partícula se encontra no estado superparamagnético, por outro lado, se  $k_B T \ll E$ ,  $\tau$  pode ser maior do que o tempo de observação, conseqüentemente, o momento da partícula permanece no mesmo mínimo local de energia, em decorrência desse fenômeno, a partícula é definida como bloqueada (KNOBEL, 2008).

Em termo quantitativo, a anisotropia magnética  $E_A$  terá dois mínimos, na direção do eixo de fácil magnetização, descrita por (CULLITY, 1972):

$$E_A = +K_A V \sin^2(\theta) \quad (2.7)$$

Sendo  $K_A$  a constante de anisotropia magnética, V o volume da partícula e  $\theta$  o ângulo entre o momento magnético e o eixo fácil. Deste modo, o momento magnético tem duas posições análogas em termos energéticos, porém, para passar de uma para outra precisa superar a barreira de potencial de altura  $K_A V$ .

As passagens de um mínimo ao outro, em altas temperaturas, são termicamente ativas com frequência de saltos que pode ser escrita como (CULLITY, 1972):

$$v = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{K_A V}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

Em decorrência da qual se pode definir o tempo de relaxação do momento magnético da partícula (CULLITY, 1972):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(+\frac{K_A V}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

O fator pré-exponencial  $\tau_0$ , geralmente é determinado a partir do experimento ou por meio de modelos teóricos (ALLIA, 1999; CULLITY, 1972). Os valores utilizados são da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-10}$  s (CULLITY, 1972):

Em suma, uma partícula é dita superparamagnética em determinada temperatura se o seu tempo de relaxação ( $\tau$ ) for menor que o tempo necessário para realizar a medida ( $t_m$ ). No entanto, se  $\tau$  for maior que  $t_m$ , ela será dita bloqueada. Conseqüentemente, a definição se a partícula é superparamagnética ou bloqueada depende do tempo de realização das medidas.

Outros aspectos importantes na teoria do Superparamagnetismo é o volume crítico ( $V_c$ ) e a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), que define o limiar para uma partícula ser considerada superparamagnética.

Considerando uma dada temperatura constante  $T_0$  (temperatura ambiente) e fazendo  $\tau = t_m = 100$  s (tempo típico de uma medida de magnetização dc) na equação 2.9, tem-se:

$$V_c \approx \frac{25k_B T}{K_A} \quad (2.10)$$

Assim, o volume crítico para o superparamagnetismo é diretamente proporcional à temperatura, isto é, quanto mais elevada for à temperatura, maior o volume crítico das partículas para que elas sejam superparamagnéticas. Nesse contexto, o diâmetro crítico é dado por;  $D_c = (6V_c/\pi)^{1/3}$ .

Para um dado tempo de medida é possível definir a temperatura ( $T_B$ ) que caracteriza o regime superparamagnético. Para as mesmas condições estipulada acima, porém, considerando um determinado volume fixo  $V_0$ , teremos:

$$T_B \approx \frac{K_A V_0}{25k_B} \quad (2.11)$$

Desta forma, a temperatura de bloqueio é diretamente proporcional ao volume das partículas, ou seja, partículas maiores serão superparamagnéticas em temperaturas mais elevadas (KNOBEL, 2008).

Uma análise desse comportamento pode ser realizada na figura a seguir:

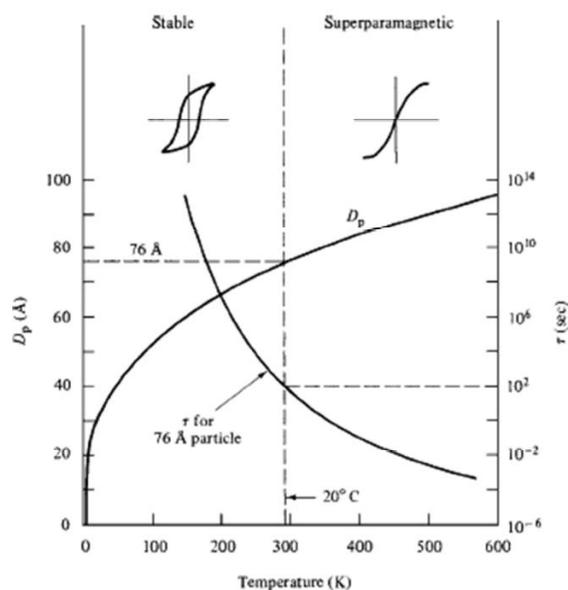


Figura – 2.6: Dependência com a temperatura do tempo de relaxação  $\tau$  e do diâmetro crítico  $D_c$ , de uma partícula esférica de Cobalto com diâmetro 76Å (figura retirada da referência: CULLITY, 1972).

A interpretação do gráfico pode ser realizada fazendo as seguintes considerações: fixando o diâmetro da partícula em 76Å, examine o comportamento de  $\tau$  com a temperatura, descrito pela equação do volume crítico, averigua-se o ponto onde  $\tau = 100s$ , que corresponde a uma temperatura de 20° C, que será então a temperatura de bloqueio dessa partícula. Por conseguinte, fixando a temperatura em 20° C, pode-se realizar a observação do diâmetro crítico por intermédio da mesma função. O resultado é que para essa temperatura  $D_c = 76\text{Å}$ . Isto demonstra que existe claramente uma transição de um estado estável, bloqueado, para um regime superparamagnético, onde o momento magnético gira quase que aleatoriamente em várias direções espaciais.

A descrição matemática do comportamento magnético de sistemas superparamagnético pode seguir o tratamento estatístico semelhante ao utilizado no paramagnetismo. Sendo um conjunto de partículas superparamagnéticas a uma dada temperatura  $T$  (tendo atingido o equilíbrio térmico) e, sob a ação de um campo magnético externo  $H$ , nessas condições, tem-se uma distribuição de Boltzmann dos momentos  $\mu$ , e cada um tem certa energia potencial  $E_p$  dada por (CULLITY, 1972):

$$E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta \quad (2.12)$$

O número de momentos entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  é proporcional ao elemento  $dA$  (apresentado na figura seguinte) multiplicado pelo fator de Boltzmann:

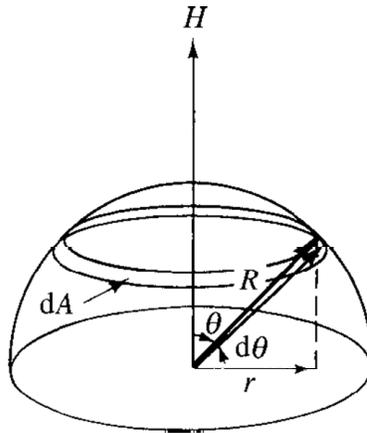


Figura - 2.7: Representação da área  $dA$ , do ângulo  $\theta$  e  $d\theta$  entre  $\mu$  e  $H$  (figura retirada da referência: CULLITY, 1972).

$$dn = k dA \exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) = 2\pi k \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta = n \quad (2.13)$$

Sendo  $k$  um fator de proporcionalidade e  $n = \int_0^\pi dn$ . Utilizando a notação  $x = \mu H / k_B T$  na expressão anterior e multiplicando o número de momentos magnéticos  $dn$  pela contribuição  $\mu \cos \theta$  de cada um, e integrando sobre o número total de momentos, obtém-se a magnetização total  $M$ :

$$M = \int_0^\pi \mu \cos \theta dn = 2\pi k \int_0^\pi \exp(x \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (2.14)$$

$$M = \frac{n\mu \int_0^\pi \exp(x \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(x \cos \theta) \sin \theta d\theta} = n\mu \left( \coth x - \frac{1}{x} \right) \quad (2.15)$$

Onde  $n\mu$  representa o alinhamento de todos os momentos com o campo magnético aplicado, que corresponde a magnetização de saturação  $M_s$ , com isso (KNOBEL, 2008):

$$\frac{M}{M_s} = \coth x - \frac{1}{x} = L(x) \quad (2.16)$$

Sendo  $L$  a função de Langevin, essa descreve a dinâmica da resposta da magnetização em função do campo magnético aplicado. Um sistema superparamagnético clássico apresenta as seguintes proposições:

1. – As curvas de magnetização medidas a diferentes temperaturas se sobrepõem quando representadas em um gráfico de  $M/M_s$  versus  $H/T$ .
2. – O sistema não apresenta um ciclo de histerese, portanto, a remanência e a coercividade são nulas.

Essa conjectura se aplica no estudo do comportamento magnético de amostras constituídas por partículas magnéticas em escala nanométrica, com as ressalvas e limitações da teoria.

## 2.5 Anisotropia magnética

Anisotropia significa ter propriedades distintas em diferentes direções. A anisotropia magnética é essencialmente a preferência que um material apresenta de se magnetizar num determinado eixo cristalográfico (conhecido como eixo fácil de magnetização). Existem vários tipos de anisotropia magnética, e se tratando de nanopartículas magnéticas, elas desempenham um papel crucial no estudo do comportamento magnético desses sistemas nanométricos.

## 2.5.1 Anisotropia magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina é proveniente da interação do momento angular orbital com os campos elétricos dos íons do cristal. A nuvem eletrônica do íon tende a se alinhar com os eixos de simetria do cristal, porém, os spins dos elétrons não são afetados pelos campos elétricos cristalinos, todavia, como os spins dos íons magnéticos estão acoplados às nuvens orbitais dos elétrons através do acoplamento spin-órbita, a simetria da rede cristalina acaba afetando o íon magnético. As orientações das órbitas estão fortemente ligadas aos eixos cristalinos, em virtude disso, quando um campo externo tenta reorientar o spin de um elétron, a órbita do elétron também tende a ser reorientada, mas como a órbita está fortemente acoplada à rede cristalina isso dificulta a reorientação do spin. A energia necessária para reorientar o sistema de spin para fora de uma direção fácil é justamente a energia necessária para vencer o acoplamento spin-órbita, e está é denominada energia de anisotropia magneto cristalina, sendo essa a única de origem intrínseca ao material (CULLITY, 1972). Considerando uma anisotropia magnetocristalina uniaxial, a energia de anisotropia é descrita pela seguinte equação:

$$E_K = K_1 V \sin^2 \theta + \mathcal{O}(\sin^4 \theta) \approx K_1 V \sin^2 \theta \quad (2.17)$$

Sendo  $K_1$  a constante de anisotropia de primeira ordem,  $V$  o volume,  $\theta$  o ângulo entre o momento magnético e o eixo fácil e  $\mathcal{O}$  são termos de ordem superiores, que podem ser desprezados.

## 2.5.2 Anisotropia de forma

Se uma partícula é uma esfera perfeita, um mesmo campo magnético aplicado em qualquer direção produzirá o mesmo efeito de magnetização. Contudo, se essa não for

esférica, será mais fácil magnetizá-la ao longo de seu eixo maior, ou seja, a energia necessária para vencer a relutância geométrica da amostra será menor nesse eixo. Esse fenômeno é decorrente da existência do campo desmagnetizante, que é menos intenso ao longo do eixo maior, com isso fica claro que, a própria forma do grão magnético pode ser uma fonte de anisotropia.

A energia vinculada ao campo desmagnetizante é definida como energia de anisotropia de forma, desde que ela dependa da direção da magnetização com relação aos eixos da partícula. Esta energia será mínima e máxima quando o momento magnético estiver orientado ao longo do eixo maior e menor respectivamente. Esta configuração de energia se deve ao fato do campo desmagnetizante ser menos intenso ao longo do eixo maior (CULLITY, 1972).

A densidade de energia de anisotropia de forma de um elipsoide é descrita em função dos fatores de desmagnetização  $N_i$ :

$$E_f = \frac{1}{2}N_c VM_s^2 + \frac{1}{2}(N_a - N_c)VM_s^2 \quad (2.18)$$

Onde  $N_c$  é o fator desmagnetizante na direção do eixo de simetria,  $N_a$  o fator desmagnetizante na direção perpendicular ao eixo de simetria,  $V$  o volume da partícula e  $M_s$  a magnetização de saturação (COEY, 2009).

### **2.5.3 Anisotropia de magnetostricção**

O fenômeno de magnetostricção consiste em uma mudança espontânea nas dimensões de um cristal quando submetido a um campo magnético ou uma tensão externa. Dentro da rede cristalina, a energia de interação entre os momentos magnéticos atômicos depende da separação entre eles e de suas orientações. Um campo externo aplicado a este

sistema altera a direção dos momentos de tal forma que a energia de interação aumenta, em consequência disso, as distâncias entre as ligações se ajustam para reduzir a energia total. Esse balanço energético pode produzir um alongamento ou uma contração do material na direção da magnetização, resultando numa magnetostricção positiva ou negativa respectivamente. O processo inverso também pode ocorrer, onde uma tensão é aplicada no material, conseqüentemente, ele diminuirá elasticamente ao longo da direção da tensão e expandirá na direção perpendicular. Essas tensões alteram as distâncias entre os momentos atômicos, gerando uma mudança na sua magnetização. Esse efeito é denominado de piezomagnetismo (COEY, 2009).

Esse fenômeno é interpretado como uma anisotropia de tensão, conhecida também como anisotropia magnetoelástica. A densidade de energia anisotrópica  $E_{\sigma}$  é descrita como uma anisotropia do tipo uniaxial:

$$E_{\sigma} = K_{\sigma} V \sin^2 \theta \quad (2.19)$$

Com  $K_{\sigma} = (3/2)\lambda_s\sigma$ , sendo  $\lambda_s$  a constante de magnetostricção de saturação e  $\sigma$  a tensão sofrida (CULLITY, 1972).

## 2.5.4 Anisotropia de superfície

Existem resultados na literatura (RESPAUD, 1998; LUIS, 2002) que indicam que a anisotropia de nanopartículas magnéticas aumenta quando seu tamanho é reduzido. Esse efeito ocorre em virtude do aumento da fração de átomos que se localizam na superfície dos grãos magnéticos. Os átomos situados na superfície enxergam um entorno magnético diferente dos átomos que estão no interior das nanopartículas. É justamente essa quebra de simetria que ocasiona a anisotropia de superfície.

A contribuição da anisotropia de superfície para a anisotropia total do sistema pode ser incluída por meio de uma contribuição à constante efetiva de anisotropia:

$$K_{EF} = K + \frac{6}{D} K_s \quad (2.20)$$

Sendo D o diâmetro da partícula e  $K_s$  a constante de anisotropia de superfície (BATLLE, 2002).

### **2.5.5 Anisotropia uniaxial efetiva**

Em sistemas de nanopartículas magnéticas, a anisotropia magnética é particularmente importante, pois os processos de reversão da magnetização dependem diretamente desta propriedade. Em tais conjuntos de partículas é plausível considerar uma densidade de anisotropia efetiva uniaxial, representada por uma constante de anisotropia efetiva  $K$ , na qual está contida a contribuição de todas as anisotropias presente no sistema. Em virtude disso, a energia de anisotropia total pode ser representada por:

$$E = KV \sin^2 \theta \quad (2.21)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização e  $V$  é o volume da partícula.

A partir dessa equação observa-se que existem duas posições de equilíbrio:  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ , elas são separadas por uma barreira de energia de altura igual a  $KV$ . Para que ocorra a passagem de uma posição para outra, a energia térmica deve ser maior que essa barreira  $k_B T > KV$ . Para o caso em que  $k_B T < KV$  a partícula permanece em algum dos estados de equilíbrio (KNOBEL, 2008). A figura a seguir ilustra esse fato:

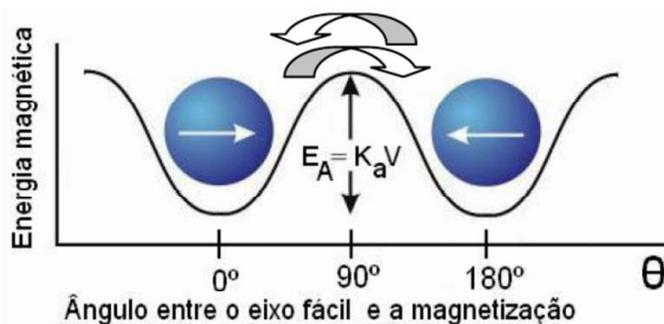


Figura – 2.8: Perfil da energia de anisotropia efetiva. Representando os dois ponto de equilíbrio e a barreira de energia (CAMILO, 2006).

Um procedimento para aferir se uma anisotropia uniaxial é uma boa aproximação é por meio do valor da magnetização de remanência para temperaturas tendendo a zero, de acordo com o modelo de Stoner-Wohlfarth (STONER, 1991).

Outra grandeza relacionada à anisotropia magnética do sistema é o campo de anisotropia  $H_A$ , que representa a magnitude do campo magnético necessário para movimentar o momento magnético da direção do eixo fácil de magnetização para outra orientação, esse parâmetro é descrito por:

$$H_A = \frac{2K}{M_s} \quad (2.22)$$

As propriedades magnéticas de sistemas constituídos de nanopartículas magnéticas são diretamente dependentes das variáveis relacionadas à anisotropia global da amostra, em decorrência disso, estratégias para determinar com precisão a constante de anisotropia efetiva do sistema ainda se mantém como objetivo de pesquisa.

## 2.6 Considerações finais do capítulo

O presente capítulo teve como objetivo central a fundamentação de forma detalhada das propriedades magnéticas relevantes na pesquisa e nas aplicações tecnológicas

envolvendo materiais magnéticos, tal embasamento servirá de alicerce para o estudo das amostras investigadas nesse trabalho.

Em suma, foi abordado o fenômeno do surgimento do magnetismo em alguns materiais; exposto as unidades magnéticas e suas conversões nos sistemas cgs e SI; foram apresentadas e definidas as susceptibilidades e a permeabilidade magnética; foram expostos os tipos de ordenamento magnético existentes na natureza, definiu-se os tipos de domínio magnéticos (mono e multi domínios); foi demonstrado o regime superparamagnético clássico, considerando partículas idênticas com mono-domínio, não interagentes e possuidoras de uma barreira de anisotropia  $KV$  muito menor do que a energia térmica  $k_B T$  do sistema, e por fim, exibiu os tipos de anisotropias presente em um conjunto de nanopartículas magnéticas e o respectivo campo de anisotropia, tais propriedades constituem o embasamento para a explicação dos fenômenos físicos presentes em sistemas magnéticos dessa natureza.

## Capítulo 3 – Fluidos magnéticos

Neste capítulo será descrito a evolução histórica dos fluidos magnéticos com suas respectivas nomenclaturas, bem como suas principais propriedades, tais como, estabilidade coloidal, interações intrínsecas e extrínsecas, influência térmica e gravitacional, tipos de rotas de síntese e, finalizando com uma descrição completa das propriedades das ferritas com ênfase na  $\text{CoFe}_2\text{O}_3$ , com suas aplicações tecnológicas com vertentes industriais e biotecnológicas.

### 3.1 Histórico dos fluidos magnéticos

Os registros das primeiras tentativas de se produzir fluidos magnéticos por dispersão de partículas magnéticas em um meio carreador datam de 1779 (TOURINHO et al. 1998). A suspensão obtida permanecia estável por um curto intervalo de tempo, cerca de algumas horas. Em 1965 foi produzido o primeiro fluido magnético ultra-estável, sendo a patente depositada por Papell (PAPELL, 1965). Este trabalho foi desenvolvido para a NASA, com a finalidade de controlar o fluxo de combustíveis na ausência de gravidade (BERGER, 1999). Ainda, no final da década de 60, Rosensweig apresentou a fabricação de fluidos magnéticos à base de diversos solventes como querosene, água, fluorocarbono e ésteres. Estes eram produzidos pela suspensão de partículas de magnetita com tamanhos de 6 a 10 nm, usando o processo de moagem, sendo similares aos usados atualmente (MORAIS; LIMA, 2006a). Para impedir aglomerações e precipitações as partículas eram revestidas com ácido oléico, que serve de dispersante (CHUNG; ESLER, 1978).

A síntese química de fluidos magnéticos a partir de nanopartículas ferrimagnéticas começou no início da década de 70, resultando num processo mais eficiente qualitativamente e quantitativamente. Khalafalla e Reimers, em 1973, sugeriram um procedimento químico de produção de fluidos magnéticos surfactados à base de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), sendo essa recoberta com ácido oleico (LEITE, 2009). Massart propôs, no fim da década de 70, um método inovador de preparação de fluidos magnéticos iônicos por síntese química. Esse consistia na síntese química de nanopartículas dispersas em um solvente polar, ou seja, um meio aquoso, sem a necessidade de surfactante (MASSART, 1982). No entanto, devido à oxidação, ocorreu um problema de estabilidade química. Com isso, a magnetita sintética evoluía para maghemita ( $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). No ano de 1987, Cabuil (CABUIL, 1987), forçou a oxidação da magnetita em maghemita, resultando na produção de fluidos magnéticos iônicos mais estáveis. Tourinho e colaboradores utilizaram a técnica de elaboração de fluidos magnéticos, resultando na síntese química de novos fluidos magnéticos iônicos à base de ferritas do tipo espinélio (TOURINHO et al., 1998), sendo esses fluidos fabricados na Universidade de Brasília (UnB).

Atualmente com o advento da nanociência o número de laboratórios que pesquisam fluidos magnéticos tem crescido de forma significativa e coletiva, agrupando diversas áreas do conhecimento seguindo a tendência de pesquisa multidisciplinar que abrange desde o entendimento da ciência básica até às diversas aplicações tecnológicas envolvendo esses sistemas nano estruturados.

### **3.2 Nomenclaturas dos fluidos magnéticos**

Os fluidos magnéticos, também denominados ferrofluidos ou colóides magnéticos, consistem em suspensões coloidais ultra-estáveis compostas de nanopartículas magnéticas

suspensas num líquido carreador e com superfícies revestidas e/ou modificadas, para evitar a agregação das mesmas (MORAIS, 2002). Em fluidos magnéticos estáveis não se deve observar aglomeração de partículas e ou separação de fases sob a atuação dos agentes externos, como temperatura, gravidade, campo magnético, etc. (MORAIS, 2005a). Os fluidos magnéticos são constituídos por uma fase dispersa, sólida, homogeneamente difundida em uma fase dispersante, líquida, de natureza polar (água), ou apolar (hexano, benzeno, óleos minerais e vegetais), (OLIVEIRA, 2006). As nanopartículas magnéticas presentes nas suspensões coloidais possuem uma concentração que varia de  $10^{15}$  a  $10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup> (MORAIS, 2003).

Os fluidos magnéticos são classificados conforme o mecanismo de estabilidade coloidal e, esta é alcançada pelo balanceamento das forças de interações e repulsões. O processo de fabricação apresenta particularidades para cada tipo de ferrofluido conforme será descrito adiante.

### **3.2.1 Fluido magnético iônico**

Os fluidos magnéticos iônicos apresentam uma densidade de cargas elétrica na superfície das partículas magnéticas, sendo essa estabelecida a partir de reações ácido-base ligadas à superfícies das nanopartículas que compõem o fluido. Usualmente, o meio utilizado como carreador é a água, em que o pH da solução pode variar entre 2 a 12, estabelecendo a densidade e o sinal da carga que se encontra na superfície da nanopartícula (FANYAO; MORAIS, 2000). A repulsão eletrostática que ocorre entre as partículas é que proporciona a estabilidade coloidal nos fluidos magnéticos iônicos e isso se dá em decorrência da existência da densidade de carga elétrica formada na superfície das partículas magnéticas e da possibilidade de modulação da mesma. No caso dos fluidos

magnéticos iônicos a densidade de carga superficial junto com a força iônica do líquido precisa ser cuidadosamente controlada para que a repulsão eletrostática contrabalance a atração dipolar magnética que contribui para o processo de precipitação do fluido.

Em meio aquoso esse tipo de fluido com baixo pH apresentam densidade de carga positiva; isso acontece em virtude da transferência de prótons do meio para a superfície da nanopartícula. Já nos que apresentam pH alto, surge uma densidade de carga negativa na superfícies das nanopartículas, fazendo com que ocorra uma transferência de prótons da superfície da nanopartícula para o meio aquoso, deixando átomos de oxigênio carregados negativamente na superfície da nanopartícula (MORAIS, 2006b), conforme apresentado na figura 3.1.

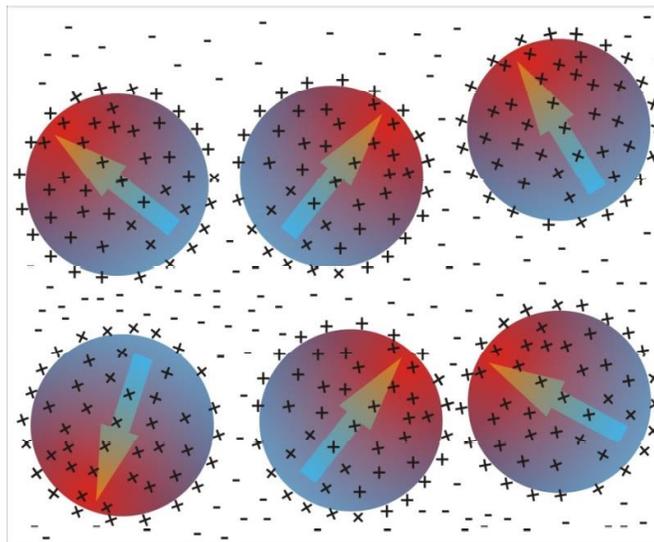


Figura 3.1 – Diagrama de um fluido magnético iônico: a estabilidade coloidal é alcançada por meio da repulsão eletrostática que acontece entre as nano partículas, em virtude de possuírem densidades de carga de mesmo sinal nas superfícies.

### **3.2.2 Fluido magnético surfactado**

De acordo com a história, os primeiros fluidos magnéticos a serem produzidos foram os surfactados. A expressão surfactado é trazida do inglês surfactant, procedente das palavras Surface Active Agente – Agente Ativo de Superfície (MORAIS, 2001).

Nessa categoria de material a superfície das nanopartículas magnéticas é envolvida por uma camada molecular surfactante, que possui espessura da ordem de 1 a 3 nm, que assegura uma repulsão entre elas. Essa estrutura cria uma barreira mecânica que previne a aglomeração garantindo a estabilidade do fluido. Os materiais surfactantes consistem em moléculas que apresentam duas regiões bem definidas, sendo uma solúvel em óleo, hidrofóbica que é a parte apolar, e outra que é solúvel em água, hidrofílica sendo a parte polar (MORAIS, 2003). A compatibilidade ocorre com a parte apolar quando os líquidos dispersantes são hidrocarbonetos. A parte polar consiste habitualmente de grupos funcionais que interagem intensamente com a água, merecendo destaque os grupos hidroxílicos, carboxílicos e aminos. Geralmente a parte polar é direcionada para a superfície da nanopartícula permanecendo a parte apolar direcionada para o solvente (LEITE, 2009). A figura 3.2 representa o diagrama de um fluido surfactado.

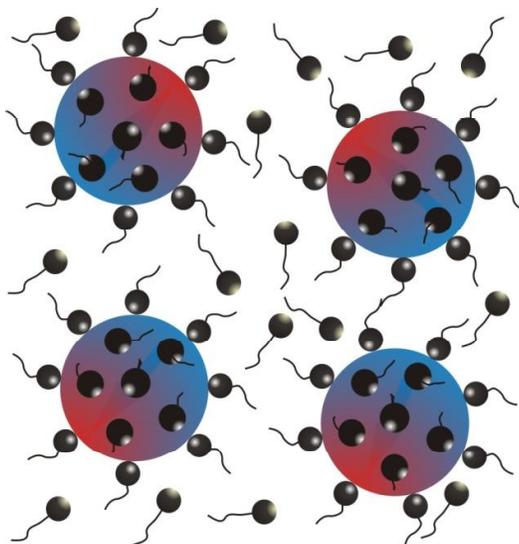


Figura 3.2 – Diagrama de um fluido magnético surfactado: a estabilidade coloidal é obtida devido à camada molecular surfactante presente nas superfícies das nano partículas.

Os fluidos magnéticos surfactados oferecem muitas vantagens, na maioria das vezes são mais estáveis, podem ser filtrados, secos, e redissolvidos e mesmo assim conservar as características de dispersão. Bem como a camada surfactante exerce influência na solubilidade, tamanho e estrutura (RODRIGUEZ, 2003). Por utilizarem solventes que possuem ponto de ebulição alto, os fluidos surfactados se tornam os mais empregados em aplicações industriais, pois permitem a fabricação de fluidos estáveis em função da temperatura, uma vez que essa é uma das condições fundamentais para serem utilizados em tais tecnologias (MORAIS, 2003).

### **3.2.3 Fluido magnético híbrido ou iônico-surfactado**

Os fluidos magnéticos híbridos apresentam uma cobertura molecular, com grupos funcionais ionizáveis e voltados para o solvente, tipicamente aquoso. Em determinada faixa de pH esses grupos são ionizados, promovendo a repulsão eletrostática entre as

partículas (STEIN, 2011). Adicionalmente, os fluidos magnéticos híbridos apresentam a repulsão estérica entre partículas. Com a realização desse artifício o fluido apresentará dois mecanismos de repulsão diferentes; o eletrostático e o estérico, o primeiro se dá em virtude da densidade superficial de cargas e o segundo devidos às moléculas adsorvidas nas superfícies (OLIVEIRA, 2009), conforme representado na figura 3.3.

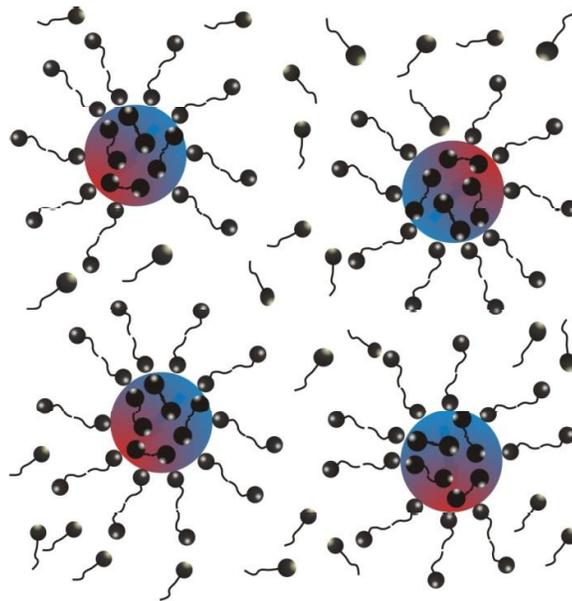


Figura 3.3 – Diagrama de um fluido híbrido: não ocorre a aglomeração das partículas devido às duas camadas moleculares, que proporcionam a repulsão estérica e eletrostática.

Por apresentarem maior estabilidade coloidal, os fluidos magnéticos híbridos têm ocupando um lugar de destaque na área de pesquisa de nanotecnologia.

### **3.3 Estabilidade dos fluidos magnéticos**

Com o propósito de fabricar um fluido magnético homogêneo e estável é preciso estabilizar as diversas interações que operam entre as partículas e as influências mútuas das mesmas com as moléculas do meio carreador, assim como as influências externas. A

estabilidade coloidal é uma das particularidades primordial de um fluido magnético, relacionada à permanência das nanopartículas em suspensão como se fossem objetos isolados e, assim prevenir a aglomeração e conseqüentemente a sua precipitação. Neste contexto, esta propriedade consiste no efeito de equilíbrio entre as interações das partículas com o meio carreador e as interações partícula-partícula (MORAIS, 2000).

Para que um fluido magnético seja considerado estável é necessário que as partículas que o constitui se mantenham em suspensão durante um longo tempo, sendo esse um dos preceitos fundamentais para possibilitar alguma possível aplicabilidade tecnológica desses sistemas. Assim, conseguir produzir um fluido magnético que apresenta uma ultra-estabilidade consiste no grande desafio para aplicações tecnológicas bem sucedidas, que podem ter vertentes biológicas ou industriais (MORAIS, 2003).

As interações atrativas em um fluido magnético podem ser classificadas em intrínsecas (interações dipolar magnética e de Van de Waals) e extrínsecas (campos gravitacional e magnético).

As interações repulsivas estérica e eletrostática juntamente com o movimento térmico das nanopartículas (movimento Browniano), compensam as interações atrativas (OLIVEIRA, 2006). No fluido magnético surfactado, a repulsão estérica é a principal responsável pela estabilidade coloidal. Nos fluidos magnéticos iônicos, a estabilidade é alcançada por meio da repulsão eletrostática (MORAIS, 2000).

O tamanho das nanopartículas magnéticas interfere na estabilidade coloidal da amostra e nas propriedades magnéticas do fluido. Sendo essencial que as partículas sejam pequenas o suficiente para ficarem suspensa no líquido e ao mesmo tempo sejam quimicamente estáveis. A representação básica de duas partículas nesse tipo de sistema está apresentada na figura 3.4:

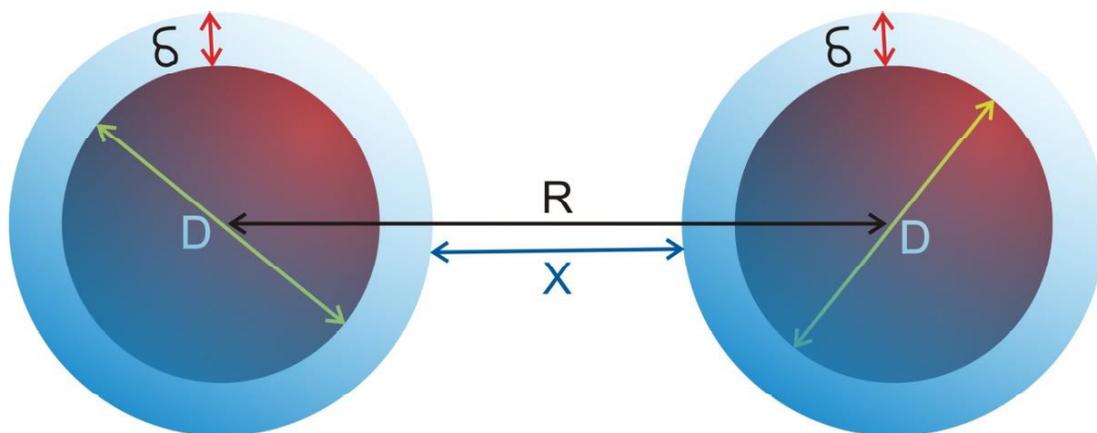


Figura 3.4 – Diagrama característico de duas nanopartículas em suspensão num fluido magnético.

Na figura 3.4,  $\delta$  representa a espessura da camada protetora, iônica ou molecular,  $D$  é o diâmetro da nanopartícula,  $X$  é a menor distância entre as superfícies interagentes e  $R$  é a distância centro a centro entre duas partículas interagentes (ROSENWEIG, 1999).

As principais interações presentes nos fluidos magnéticos são apresentadas em seguida.

### 3.3.1 Interação dipolar magnética

A interação dipolar magnética ( $E_D$ ) entre duas nanopartículas ocorre devido à magnetização espontânea, sendo essa energia relacionada com a posição e com a orientação dos momentos de dipolos magnéticos  $\vec{\mu}_1$  e  $\vec{\mu}_2$  separados pela distância  $R$ , de centro a centro, conforme representado na figura 3.5.

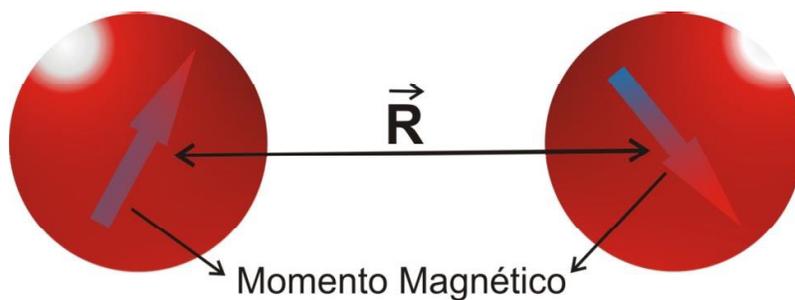


Figura 3.5 – Diagrama de interação dipolar magnética entre momentos de dipolos magnéticos de duas nanopartículas magnéticas.

Esse tipo de interação é representado pela expressão:

$$E_D = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[ \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{R^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{R})}{R^5} \right] \quad (3.1)$$

Onde  $\mu_0 = 4\pi 10^{-17}$  Wb/A.m é a permeabilidade magnética do vácuo e  $\vec{\mu}_j$  ( $j = 1, 2$ ) o momento magnético associado a cada partícula, cujo módulo é dado por  $\mu_j = \mu_0 \pi M_s^j D_j^3 / 6$  Wb.m, sendo  $M_s^j$  a magnetização de saturação e  $D_j$  o diâmetro da nanopartícula (ROSENSWEIG, 1985). Em decorrência dessa formulação o valor de maior energia de interação entre duas partículas ocorre quando seus momentos estão alinhados. Considerando-se partículas idênticas, têm-se os seguintes valores:  $\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 = \mu^2$  e  $(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{R}) \cdot (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{R}) = R^2 \mu^2$ . Com isso, a energia de interação dipolar máxima é dada por:

$$E_{\max} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left( -\frac{2\mu^2}{R^3} \right) \quad (3.2)$$

### 3.3.2 Interação de Van der Waals

A interação de Van de Waals decorre da flutuação da interação dipolo–dipolo elétrico. A energia produzida pela interação atrativa de Van der Waals entre partícula esférica iguais é descrita por:

$$EVDW = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left( \frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \right] \quad (3.3)$$

Onde  $A$  é a constante de Hamaker, que está relacionada às propriedades da partícula e do solvente na qual a mesma está suspensa, com intensidade tipicamente da ordem de  $10^{-19}$  N.m para o Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em hidrocarbonetos. Na equação 3.3,  $S = 2X/D + 2$ , sendo  $D$  o diâmetro da nanopartícula e  $X$  a menor distância entre as superfícies das nanopartículas intera-gentes (ROSENSWEIG, 1985).

### 3.3.3 Repulsão eletrostática

A repulsão eletrostática possui uma energia associada a duas partículas esféricas idênticas com densidade superficial de carga  $\rho$ , em um solvente iônico com constante dielétrica  $\epsilon$  a força iônica  $F_k$  dada por:

$$F_k = \sum_i n_i Z_i^2 \quad (3.4)$$

Sendo  $n_i$  a concentração de íons de carga  $Z$  dispersos no solvente (BOCKRIS; KHAN, 1993). A energia eletrostática é descrita por:

$$E_{EL} = \frac{\pi \rho^2 D^4}{4 \epsilon R} \exp\left(-\frac{R}{\lambda_{BK}}\right) \quad (3.5)$$

Sendo  $\lambda_{BK} = 2 \times 10^3 N_A e^2 F_k / \epsilon k_B T$ , onde  $e$  é a carga elementar,  $N_A$  o número de Avogadro,  $T$  a temperatura absoluta,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $R$  a distância centro a centro entre as partículas interagentes.

### 3.3.4 Repulsão estérica

Tratando-se dos fluidos magnéticos surfactados a energia por unidade de área ( $E_{ES}$ ) devido à interação estérica entre duas partículas esféricas idênticas é descrita por:

$$E_{ES} = 2 \pi D 2 \xi \left[ 2 - \frac{S}{t} \ln\left(\frac{2+t}{S}\right) - \frac{S-2}{t} \right] (k_B T) \quad (3.6)$$

Sendo  $\xi$  a densidade superficial de moléculas adsorvidas na superfície da nanopartícula, denominada coeficiente de grafting, com valores típicos entre  $10^{15}$  e  $10^{18}$  ligante/m<sup>2</sup> e  $t = 2\delta/D$ , sendo  $\delta$  a espessura da camada molecular na superfície da nanopartícula,  $D$  o diâmetro da partícula e  $S = 2X/D + 2$  (ROSENSWEIG, 1985).

### 3.4 Movimento Browniano e força gravitacional

A ação do campo gravitacional sobre as partículas que compõem o fluido magnético contribui para a precipitação do mesmo. Para que esse fato não ocorra é indispensável que o tamanho das nanopartículas seja pequeno o suficiente para que o movimento Browniano promova sua dispersão no meio carreador. Considerando que as partículas da amostra sejam perfeitamente esféricas e com diâmetro  $D$ , para que as mesmas fiquem dispersas em um meio líquido com viscosidade  $\eta$ , o diâmetro médio delas deve ser dado por:

$$D \leq \sqrt[7]{\frac{\eta^2 k_B T}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g^2}} \quad (2.7)$$

Onde  $\eta$  é a viscosidade do fluido  $g$  a aceleração gravitacional,  $\rho_s$  a densidade da partícula e  $\Delta\rho$  a diferença das densidades da partícula e do fluido ( $\Delta\rho = \rho_s - \rho_l$ ) (SHILIOMIS, 1974).

### 3.5 Sínteses dos fluidos magnéticos

A produção dos fluidos magnéticos tem como ponto de partida a síntese das nanopartículas, que correspondem à parte sólida do sistema, essas devem ficar em suspensão estável no meio líquido, resultando assim no produto almejado. Nas últimas décadas muitos métodos de produção de nanopartículas magnéticas foram desenvolvidos e aperfeiçoados, dentre os quais merecem destaque:

- Redução de tamanho por meio de moagem: Este método foi desenvolvido por Pappel (PAPELL, 1965). O processo consiste na moagem de partículas magnéticas da ordem de alguns micros. Essas micropartículas são colocadas para serem moídas

junto com o surfactante e o solvente durante um longo período, de aproximadamente 1000h. Esse processo é mantido até que as partículas atinjam o diâmetro médio da ordem de dezenas de nanômetros. Posteriormente ao processo de moagem as partículas são submetidas ao processo de centrifugação. Dessa forma, obtêm-se partículas com diâmetro da ordem de 10 nm (ROSENSWEIG, 1997).

- Sol-gel: Nesse processo habitualmente utiliza-se soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos. O sol é composto de suspensão de partículas coloidais com dimensões ente  $10^0$  e  $10^3$  nm. O resultado pode ser uma estrutura rígida de partículas coloidais ou uma cadeia polimérica que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios (HENCH, 1990).
- Microemulsão: Esse método consiste em uma dispersão estável termodinamicamente de dois líquidos imiscíveis constituídos de micro gotas de um ou de ambos os líquidos estabilizados por um filme de surfactante interfacial. Quando a água é dispersa em óleo, a micro emulsão é classificada como fase reversa, o processo inverso é denominado fase normal (MOUMEN, 1996).
- Co-precipitação: Em 1982 Masart (MASSART, 1982) desenvolveu a co-precipitação de nanopartículas magnéticas para produção de fluidos em meios iônicos; método amplamente utilizado até os dias atuais em virtude de apresentar inúmeras vantagens: homogeneidade química, baixas reações, partículas com estreita distribuição de tamanho, temperaturas de sintetização baixas, pequeno custo de reagentes e equipamento para realizar a síntese, economia de tempo e fácil produção em larga escala.

Este método de síntese consiste na precipitação de um sal de  $\text{Fe}^{3+}$  e um sal de metal com valência  $2+$ , que pode ser  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , etc em meio

alcalino aquoso, utilizando diferentes bases, como por exemplo, NaOH. A reação é realizada combinando esses elementos de forma estequiométrica e aquecendo a solução até atingir a temperatura de cerca de 100 °C, ao mesmo tempo em que é agitada. Em virtude do excesso de OH<sup>-</sup> as superfícies das partículas ficam carregadas negativamente. Com a finalidade de diminuir a dispersão em diâmetro das partículas, a solução é centrifugada, lavada, e tratada com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Com isso os grãos menores e os resíduos do processo anterior são excluídos e as superfícies dos grãos ficam protonadas.

Neste momento da síntese decide se o fluido será iônico (disperso em meio ácido ou básico) ou surfactado (disperso em um surfactante, escolhido em consonância com a aplicação tecnológica que será destinada), em seguida são ajustados o pH e a salinidade desejados (MASSART, 1995). Para dispersar as partículas em pH > 7 o procedimento consiste em adicionar base à solução até que a carga da superfície seja invertida. Para peptizá-las em meio ácido deve ser realizado um tratamento da superfície para que não ocorra dissolução; esse é um método empírico denominado passivação, onde as ferritas de metais de transição são óxidos básicos (MELO, 2004).

Existem outros métodos de sínteses divulgados na literatura, além de haver pesquisas centradas no desenvolvimento de novos processos de produção de nano partículas magnéticas.

### **3.6 Propriedades das Ferritas**

Dentre as substâncias ferrimagnéticas, uma classe que merece destaque são certos óxidos duplo de ferro com outro metal, chamadas de ferritas (COEY, 2009). Elas são classificadas cristalograficamente em quatro subgrupos: espinélio, perovskita, granadas e

magnetoplumbita. As ferritas magnéticas dividem-se em Hexagonal e Cúbica (CULLITY, 1972):

Hexagonal: Neste grupo destaca-se a ferrita de bário  $\text{BaOFe}_2\text{O}_3$ , sendo classificada como magneticamente duras (hard).

Cúbica: Apresentam estrutura molecular geral;  $\text{MOFe}_2\text{O}_3$ , onde M é um metal de valência 2+. Neste subgrupo todas as ferritas são classificadas como magneticamente moles (soft), exceto a de cobalto  $\text{CoOFe}_2\text{O}_3$  (hard) (CULLITY, 1972).

O grupo das ferritas do tipo espinélio desperta um enorme interesse do ponto de vista tecnológico em decorrência das suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, esta última depende dos íons magnéticos dos quais são formados as nanopartículas, e por sua vez esses podem ser manipulados, possibilitando com isso um leque de aplicações, em decorrência das alterações estruturais inseridas nas rotas de sínteses (JILES, 1991).

As ferritas cúbicas apresentam estruturas espinélio, em que a fórmula ideal é  $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$ , nessa estrutura cada célula unitária contém 8 moléculas do tipo  $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$ , sendo representada como  $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ , e um total por célula unitária de  $8 \times 7 = 56$  íons. A estrutura espinélio é cúbica de face centrada CFC formada por íons de oxigênio (vide figura 3.6 partes c e d) e com cátions divalentes ocupando os espaços entre eles (COEY, 2009). Esses espaços são classificados como sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), no primeiro o cátion fica posicionado no centro do tetraedro com os vértices comportando os íons de oxigênio (vide figura 3.6 parte a), no segundo, o cátion fica no ponto central e os oxigênios ficam localizado nos vértices do octaedro (vide figura 3.6 parte b).

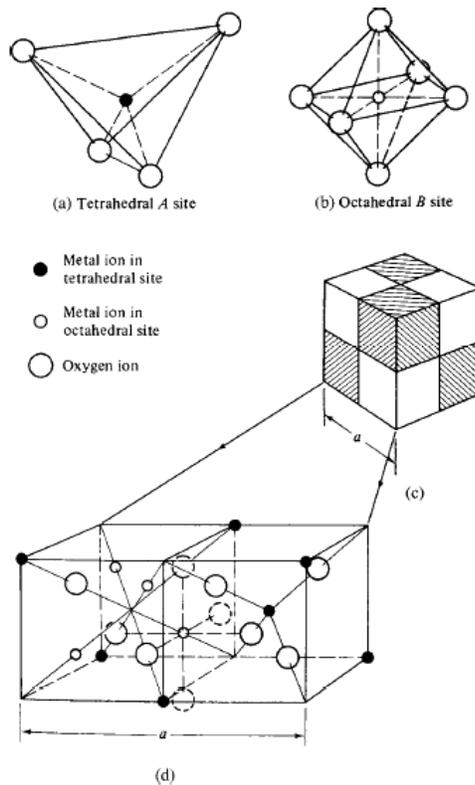


Figura 3.6 – Reprodução esquemática dos sítios tetraédricos (parte a) e octaédrico (parte a) e de uma célula unitária cubica de face centrada FCC, do tipo espinélio (CULLITY, 1972).

Materiais dessa natureza podem apresentar algum grau de inversão em decorrência da alta eletronegatividade do oxigênio, que possui ligações iônicas com cátions divalentes e trivalentes. Considerando esse parâmetro a fórmula geral das ferritas é escrita como;  $\{(X_{1-\delta}^{2+}Y_{\delta}^{3+})[X_{\delta}^{2+}Y_{2-\delta}^{3+}]O_4^{2-}\}$ , onde o valor de  $\delta$  indica o grau de inversão, para  $\delta = 0$ , tem-se a estrutura espinélio totalmente normal ou direta e quando  $\delta = 1$ , totalmente inversa (CULLITY, 1972).

A estrutura espinélio normal possui 8 cátions divalentes  $X^{2+}$  ocupando os 8 sítios tetraédrico (A) e os 16 cátions trivalentes  $Y^{3+}$  ocupam os 16 sítios octaédricos [B], resultando em uma célula unitária de fórmula  $\{(X_8^{2+})[Y_{16}^{3+}]O_{32}\}$ . Para a estrutura espinélio inversa oito dos 16 cátions trivalentes  $Y^{3+}$  ocupam 8 sítios tetraédricos (A) e os 8 cátions divalentes  $X^{2+}$  e os 8 trivalentes  $Y^{3+}$ , situam-se nos sítios octaédricos [B], gerando a célula unitária de fórmula  $\{(Y_8^{3+})[X_8^{2+}Y_8^{3+}]O_{32}\}$ . Outra possibilidade de estrutura é, quando as

ferritas possuem dois ou mais íons divalentes diferentes, nesses casos elas são classificadas como estrutura espinélio mista (CULLITY, 1972).

As ferritas exibem comportamento ferrimagnético, logo, a somatória dos momentos magnéticos é diferente de zero e, conseqüentemente possuem magnetização espontânea. As estruturas cristalinas das ferritas são formadas por grandes ânions  $O^{2-}$  rodeados por pequenos cátions  $M^{2+}$ . Para cada elétron desemparelhado é computado para o resultado final um magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ). Este fato advém da interação de supertroca entre os orbitais 3d dos íons metálicos e os orbitais 2p dos íons de oxigênio (COEY, 2009). A forma do orbital p do íon oxigênio indica que a interação seja mais intensa quando o ângulo de ligação metal-oxigênio for próximo de  $180^\circ$ . Por sua vez, na interação de supertroca entre os sítios A e B (A–O–B) é forte e induz o alinhamento dos spins, entretanto, as interações entre os sítios A–O–A e B–O–B são fracas e, não proporcionam o alinhamento dos spins (JILES, 1991).

Dentre as ferritas, uma que merece destaque em particular é a ferrita de cobalto, em virtude das suas propriedades físicas e químicas. Ela apresenta comportamento ferrimagnético e a temperatura ambiente exibe estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio parcialmente inversa de fórmula  $(Co_\delta^{2+}Fe_{1-\delta}^{3+})[Co_{1-\delta}^{2+}Fe_{1+\delta}^{3+}]$ , o valor de  $\delta$  e da razão de ocupação nos sítios Fe(A)/Fe(B) são dependentes da rota de síntese adotada na produção das nanopartículas. A literatura reporta que os íons de cobalto têm sido encontrados em um percentual de até 24 % no sítio octaédrico ( $\delta = 0,24$ ) (TIROSH, 2006). O ferrimagnetismo apresentado por essa ferrita é proveniente do antiferromagnetismo da interação de supertroca  $J_{AB}$ , sendo essa maior do que a interação  $J_{BB}$ . Esse fenômeno é decorrente do alinhamento dos momentos magnéticos dos íons do sítio [B] estarem alinhados paralelamente na direção de uma magnetização resultante e antiparalelas aos momentos do

sítio (A) (COEY, 2009). Esta configuração apresentada pela ferrita de cobalto está esboçada no diagrama a seguir:

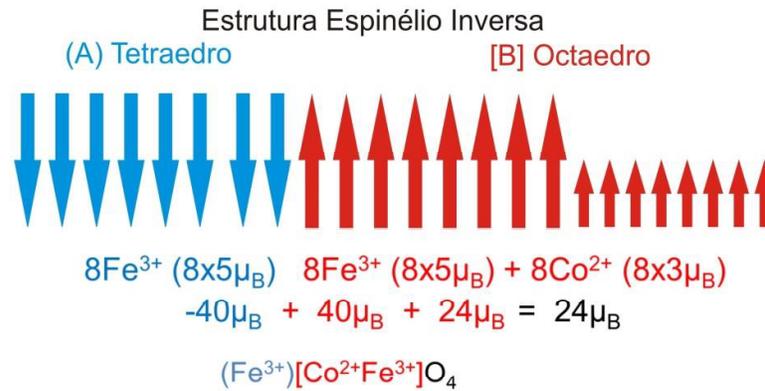


Figura 3.7 – Diagrama da distribuição dos momentos magnéticos nos sítios tetraedro e octaedro para a ferrita de cobalto com estrutura espinélio inversa (CAMILO, 2006).

### 3.7 Aplicações tecnológicas das nanopartículas magnéticas

Nos dias atuais a pesquisa envolvendo materiais constituídos de nanopartículas magnéticas vem recebendo grandes destaques no panorama científico, em decorrência das amplas possibilidades de aplicações tecnológicas e, por possuírem uma rica e intrigante física atrelada aos seus fenômenos, dos quais não se têm conhecimento completo. Atualmente com o desenvolvimento de equipamento de alta resolução, tem possibilitado um estudo mais abrangente de amostras em escala nanométrica, permitindo com isso inúmeros empregos de produtos dessa natureza em diversas tecnologias. Materiais compostos por nanopartículas magnéticas são utilizados ora como fluidos magnéticos ora como partículas magnéticas. As principais aplicações divulgadas na literatura envolvendo tais entes dividem-se em duas vertentes principais uma biológica e outra industrial.

As aplicações biológicas e biomédicas vêm ganhando grande destaque na visão científica mundial (SANTOS 2004). Para serem utilizados em aplicações dessas naturezas

os fluidos magnéticos precisam ser biocompatíveis, ou seja, apresentar salinidade e pH semelhantes ao do organismo no qual vai ser introduzido (GRAVINA, 2005a) para não ser tóxico ao mesmo (LACAVA, 2006), além de apresentar uma boa estabilidade (MORAIS, 2005b). Com a finalidade de produzir substâncias compatíveis com as células, tecidos e órgãos do corpo humano, são utilizadas moléculas biocompatíveis na cobertura das nanopartículas, tais como: ácido cítrico, ácido poliaspártico, ácido dimercaptosuccínico, polissacarídeos (OLIVEIRA, 2006), ácidos graxos, nucleotídeos, oligonucleotídeos, enzimas, vitaminas, anticorpos, ácidos nucleicos (DNA, RNA) (MOSINIEWICZ, 2007). Com esse procedimento o sistema passa a ser reconhecido pelo organismo como compatível ao meio e, não sofre a rejeição como um corpo estranho.

A utilização de sistemas nanoparticulados como carreadores de drogas tem sido considerada como uma estratégia importante para aperfeiçoar a liberação controlada de fármacos. Para essa aplicação são usados polímeros de ocorrência natural ou sintética, assim como as nano emulsões (MACAROFF, 2006).

A utilização de fluidos magnéticos pode ocorrer via administração no organismo (in vivo) ou em cultura de células (in vitro). As aplicações in vivo são classificadas em diagnósticas e terapêuticas; essa última engloba a hipertemia e a liberação de drogas. As aplicações in vitro abarcam basicamente as diagnósticas; nas aplicações diagnósticas o fluido biocompatível pode ser utilizado como agente de contraste para imagem por Ressonância Magnética Nuclear (BERKOVSKI; BASHOVOY, 1996).

Existem outros empregos de fluidos magnéticos biocompatíveis, tais como: separação e purificação de células (TARTAJ, 2003), marcação magnética e a terapia baseada na magnetotermocitólise (LACAVA, 1999). Essa técnica consiste em aquecer apenas a célula tumoral. A magnetohipertemia é feita com a aplicação de um campo magnético externo alternado de baixa amplitude, no local do tecido alvo, sendo esse

previamente marcado com fluido biocompatível. Os magnetolipossomas são nanopartículas magnéticas revestidas por lipossoma, que consistem em estruturas coloidais magnetizáveis agindo como fluidos magnéticos biocompatíveis, sendo utilizados, por exemplo, como meio carreadores de droga e marcadores magnéticos em imagem por ressonância magnética nuclear, que são utilizados no diagnóstico e terapia do câncer (MORAIS, 2005a).

No âmbito das aplicações industriais as nanopartículas magnéticas vêm sendo aproveitadas em vários dispositivos, como por exemplo:

- Alto-falantes, onde o fluido magnético tem três funções; primeiro extraindo o calor das bobinas com melhor eficiência; segundo garantindo a disposição concêntrica da peça polar com a bobina; terceiro servindo de amortecedor para a oscilação mecânica do dispositivo (LEITE, 2009).
- Selo magnético, o funcionamento é fundamentado no acúmulo de um pouco de fluido magnético ao redor dos pólos de um ímã permanente, transformando-o em um retentor magnético. Nessa aplicação existem três qualidades de selos; primeiro o selo magnético de exclusão, esse é utilizado para evitar a entrada de um contaminante no sistema, segundo o selo hermético, utilizado para precaver a fuga de gases nocivos e terceiro o selo de retentores magnéticos, usado na vedação de um conjunto eixo/mancal onde os ambientes se encontram com diferentes pressões (BERKOVSKI; BASHTOVOY, 1996).
- Transformadores de alta tensão, para essa aplicação a finalidade é aumentar a capacidade de resfriamento e isolamento dos mesmos, tornando esse processo menos oneroso do ponto de vista da perda de energia, com vistas no aperfeiçoamento da performance dos dispositivos.

- Mapeamento de domínios, nessa aplicação o fluido é atraído para a área onde o gradiente de campo é máximo, delimitando o contorno dos domínios magnéticos na superfície do corpo em estudo.
- Separação magnética, no qual o dispositivo é formado por um imã, pelo fluido magnético, por uma câmara de separação e pelo material a ser separado.
- Encontram-se no âmbito das aplicações industriais outros equipamentos que utilizam nanopartículas magnéticas no seu funcionamento e alguns sendo desenvolvidos, visto que, essa é uma área com inúmeras perspectivas tecnológicas.

## Capítulo 4 – Síntese e caracterização das amostras

### 4.1 Sínteses das amostras

Nessa pesquisa foram estudadas amostra à base de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), as rotas de síntese foram elaborada pela professora Dra. Emília Celma de Oliveira Lima da Universidade Federal de Goiás – UFG, Instituto de Química – IQ. A orientanda Taynara Rodrigues Covas, foi quem produziu as amostras e fez a suspensão em meio ácido. O método empregado foi o de co-precipitação química e as nanopartículas foram suspensas em ácido cítrico.

O método de co-precipitação química vem sendo aplicado em larga escala no meio científico no que diz respeito à produção de nanopartículas magnética, esse fato é decorrente das peculiaridades deste método que apresenta inúmeras vantagens e, principalmente por proporcionar uma distribuição estreita em diâmetro, mesmo em sínteses realizadas em baixas temperaturas, além de ser amplamente conhecido na literatura (MASSART, 1982). Em um primeiro passo, as nanopartículas de ferrita de cobalto estudadas nesse trabalho, foram sintetizadas pelo método de co-precipitação química em meio alcalino, utilizando volume estequiométrico de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  de 2:1, esses íons foram diluídos em 20 ml de solução de HCl de concentração 0,01 M, essa solução foi mantida sob agitação a 200 rpm por 15 minutos a temperatura ambiente (25 °C), em seguida foi acrescentado 50 ml da solução de NaOH de concentração 4,8 mol/L, permanecendo por mais 30 minutos nas mesmas condições. No segundo passo, o precipitado resultante foi lavado três vezes com água destilada e, em seguida divididas em cinco alíquotas. Uma das alíquotas foi reservada e alocada para secagem, dando origem à amostra AMT25. As

outras quatro alíquotas foram submetidas ao tratamento hidrotermal a temperaturas de 100, 120, 150, 200 °C em um intervalo de tempo de 2 horas, resultando em quatro amostras distintas registradas como AM100, AM120, AM150, AM200, respectivamente. No Terceiro passo, as amostras foram reservadas e deixadas em repouso até atingirem a temperatura ambiente, em seguida o sobrenadante foi removido e realizado a secagem. Todas as amostras foram secas a 40 °C. A tabela 4.1 apresenta informações sistemáticas sobre o procedimento de síntese e os dados fundamentais obtidos a partir da mesma:

Tabela 4.1 – Informações da síntese e do tratamento hidrotermal das amostras estudadas nessa pesquisa.

<b>Amostras</b>	<b>Tratamento Hidrotermal TH</b>	<b>Tempo do TH</b>	<b>Temperatura do TH</b>	<b>Concentração (part./cm<sup>3</sup>)</b>
<b>AMT25</b>	Não	-	-	5,08x10 <sup>13</sup>
<b>AM100</b>	Sim	2 horas	100 °C	1,04x10 <sup>11</sup>
<b>AM120</b>	Sim	2 horas	120 °C	3,66x10 <sup>11</sup>
<b>AM150</b>	Sim	2 horas	150 °C	1,12x10 <sup>12</sup>
<b>AM200</b>	Sim	2 horas	200 °C	2,07x10 <sup>11</sup>

As cinco amostras apresentadas na tabela acima foram produzidas com a mesma composição química, portanto, todas possuem a mesma estequiometria do ponto de vista teórico. Todas foram submetidas ao tratamento hidrotermal – TH, exceto a AMT25. O tempo de tratamento aplicado foi o mesmo para as quatro, variando apenas a temperatura de uma para outra. Esse protocolo foi adotado com a finalidade de investigar a influência desse parâmetro nas propriedades físicas das nanopartículas de ferritas de cobalto. O valor da concentração de partículas por centímetro cúbico foi alcançada por meio da medida de absorção atômica. Observa – se que, a AMT25 apresentou a maior concentração de partículas por centímetro cúbico, esse é um indício que o tratamento térmico proporcionou um crescimento no diâmetro médio das nanopartículas das amostras que foram submetidas ao processo térmico, esse fenômeno é um indicativo que as partículas menores foram

dissolvidas e por um processo de dissolução precipitação as partículas maiores cresceram, condensando moléculas do meio, conseqüentemente, a quantidade depende da solubilidade e da temperatura da alíquota.

## **4.2 Caracterização estrutural**

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por meio da técnica de difração de raios X, os quais são ondas eletromagnéticas com comprimento da ordem de alguns angstroms, esse tamanho é da mesma ordem de grandeza das distâncias entre os planos cristalinos (CULLITY, 1978). No estudo de materiais magnéticos, essa técnica fornece informações sobre a estrutura cristalina e o diâmetro médio do cristalito.

As medidas de Raios X foram realizadas na Universidade Federal de Goiás – UFG, Instituto de Química, com a colaboração da professora Dra. Emília Celma de Oliveira Lima. O equipamento utilizado foi um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6000, que utiliza radiação Cu – K $\alpha$ , com o comprimento de onda de  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , de 40 kV e 30 mA, o modo de medida foi o de varredura contínua com uma taxa de 2 graus por minuto, no intervalo de 10 a 80° (2 $\theta$ ). Os dados experimentais foram analisados pelo método de Rietveld descrito a seguir.

### **4.2.1 Método de Rietveld**

Os dados de Raios X podem fornecer informações sobre as fases cristalinas (LE BAIL, 2004), refinamento de cela unitária, determinação de tamanho de cristalito e microdeformação de rede (LANGFORD, 2000), análise quantitativa de fase dentre outros. Para tanto, existe no mínimo um método para cada uma das análises supracitadas. No ano

de 1969, Rietveld (RIETVELD, 1969) criou um método de refinamento de estrutura cristalina que fornecia todas as informações citadas acima, deste modo, foi possível realizar de forma simultânea o refinamento dos parâmetros em questão. Hoje em dia esse procedimento é conhecido como Método de Rietveld – MR, sendo amplamente divulgado e utilizado na comunidade científica em diferentes áreas do conhecimento colaborando em diversas pesquisas. Uma descrição mais detalhada do Método de Rietveld é apresentada no Apêndice A.

Uma análise preliminar do padrão de difração das amostras de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) indica que os picos de difração são correspondentes à estrutura cubica de grupo espacial espinel  $\text{Fd}3\text{m}$ . O refinamento dos dados experimentais aplicando o Método de Rietveld ratifica a presença das fases cristalinas mencionadas assim como a presença de Fe metálico em torno de 9% em massa. Nas figuras 4.1 a 4.5 são apresentados os difratogramas de Raios X com os respectivos resultados alcançados com a utilização do Método de Rietveld para as cinco amostras estudadas nesse trabalho.

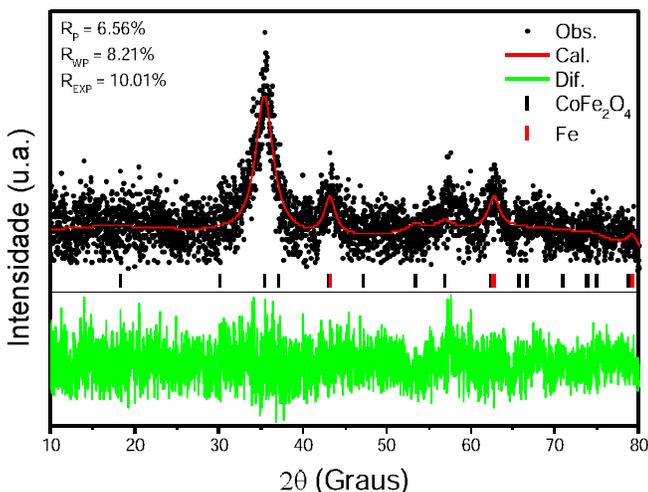


Figura 4.1 – Difratograma de Raios X da amostra AMT25. Os círculos cheios na cor preta representam os pontos experimentais, a linha sólida de cor vermelha corresponde ao refinamento obtido por meio do método de Rietveld, a linha sólida em cor verde representa o cálculo da diferença entre os pontos experimentais e o refinamento. A barra na cor preta representa as fases cristalinas e as barras em coloração vermelha representa uma fase de Fe metálico.  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$  representam a qualidade do ajuste.

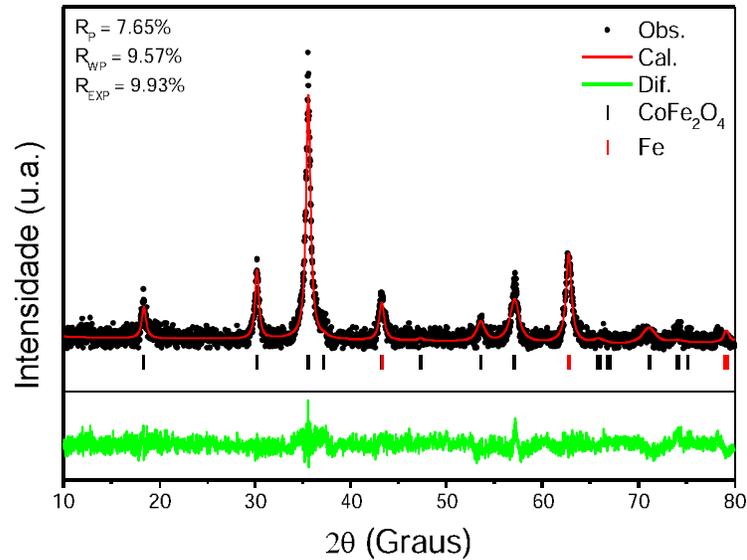


Figura 4.2 – Difratoograma de Raios X da amostra AM100. Os círculos cheios na cor preta representam os pontos experimentais, a linha sólida de cor vermelha corresponde ao refinamento obtido por meio do método de Rietveld, a linha sólida em cor verde representa o cálculo da diferença entre os pontos experimentais e o refinamento. A barra na cor preta representa as fases cristalinas e as barras em coloração vermelha representa uma fase de Fe metálico.  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$  representam a qualidade do ajuste.

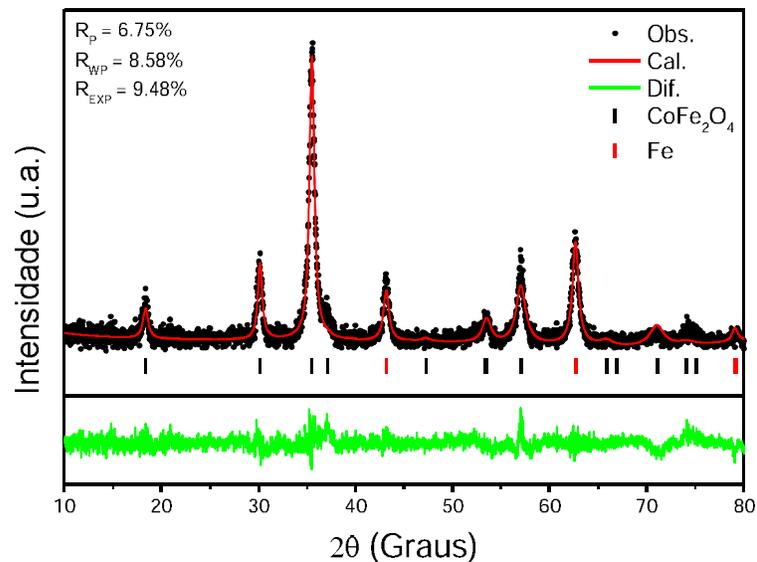


Figura 4.3 – Difratoograma de Raios X da amostra AM120. Os círculos cheios na cor preta representam os pontos experimentais, a linha sólida de cor vermelha corresponde ao refinamento obtido por meio do método de Rietveld, a linha sólida em cor verde representa o cálculo da diferença entre os pontos experimentais e o refinamento. A barra na cor preta representa as fases cristalinas e as barras em coloração vermelha representa uma fase de Fe metálico.  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$  representam a qualidade do ajuste.

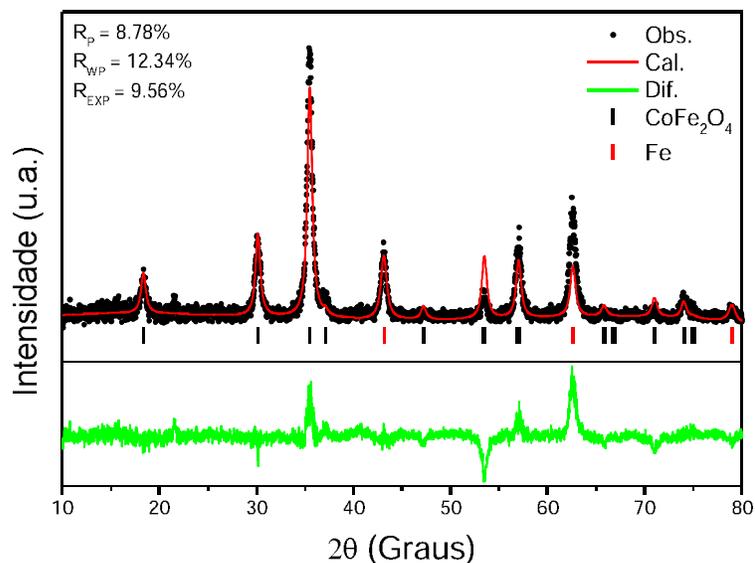


Figura 4.4 – Difratoograma de Raios X da amostra AM150. Os círculos cheios na cor preta representam os pontos experimentais, a linha sólida de cor vermelha corresponde ao refinamento obtido por meio do método de Rietveld, a linha sólida em cor verde representa o cálculo da diferença entre os pontos experimentais e o refinamento. A barra na cor preta representa as fases cristalinas e as barras em coloração vermelha representa uma fase de Fe metálico.  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$  representam a qualidade do ajuste.

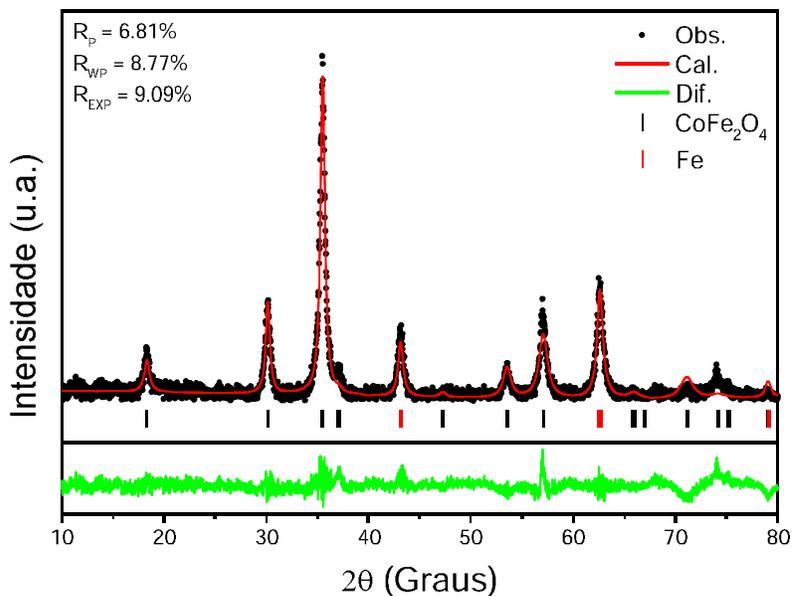


Figura 4.5 – Difratoograma de Raios X da amostra AM200. Os círculos cheios na cor preta representam os pontos experimentais, a linha sólida de cor vermelha corresponde ao refinamento obtido por meio do método de Rietveld, a linha sólida em cor verde representa o cálculo da diferença entre os pontos experimentais e o refinamento. A barra na cor preta representa as fases cristalinas e as barras em coloração vermelha representa uma fase de Fe metálico.  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$  representam a qualidade do ajuste.

A célula unitária primitiva utilizada como referência para o refinamento rietveld possui densidade de  $5,997 \text{ g/cm}^3$ , volume de  $590,611 \text{ \AA}^3$ , parâmetros de rede  $a=b=c=8,3901 \text{ \AA}$ , com oito átomos de cobalto no sítio 8b, com posições espaciais  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , dezesseis átomos de ferro no sítio 16c e coordenadas  $(1/8, 1/8, 1/8)$ ; trinta e dois oxigênios no sítio 8f com posição  $(x, 0, 0)$  (BUJAKIEWICZ-KORONSKA, 2012), essa estrutura espinélio cúbica é apresentada na figura seguinte:

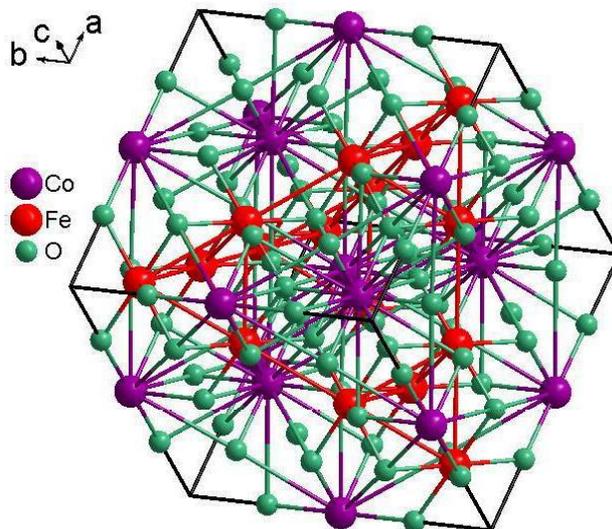


Figura – 4.6: Representação esquemática de uma célula unitária primitiva do tipo espinel cúbico de fórmula química  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Os resultados dos índices de refinamentos (vide apêndice A) são apresentados na tabela 4.2. Os índices para as cinco amostras estão em um patamar excelente, dessa forma os refinamentos podem ser considerados confiáveis, simulando de forma satisfatória os difratogramas experimentais.

Tabela – 4.2: Resultados dos índices de refinamento do Método de Rietveld para as cinco amostras estudadas.

Amostras	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$R_p/R_{exp}$
AMT25	6,56	8,21	10,01	0,65
AM100	7,65	9,57	9,93	0,77
AM120	6,75	8,58	9,48	0,71
AM150	8,78	12,34	9,56	0,92
AM200	6,81	8,77	9,09	0,75

Podemos notar que para as cinco amostras analisadas a fase extra de ferro metálico representado nos gráfico pelas barras em vermelho, apresenta picos pouco acentuados e com uma proporção pequena, dessa forma podemos desprezá-lo na análise dos dados experimentais e, este fato é realçado em virtude de estarmos interessado em caracterizar a fase principal em função do tratamento hidrotermal. Os resultados obtidos pelos ajustes dos dados experimentais de Raios X aplicando o Método de Rietveld estão dispostos na tabela seguinte.

Tabela 4.3 – Resultados obtidos aplicando o Método de Rietveld para as cinco amostras estudadas: Dimensões da célula unitária, parâmetros de posição dos átomos, densidade e volume. Os valores entre parênteses correspondem aos erros previstos no último algarismo.

Amostras	Parâmetros $a = b = c$ (Å)	Parâmetros de Posição (Å)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Volume (Å <sup>3</sup> )
AMT25	8,4125(5)	O: x=0,6769(5)	5,947	595,346(5)
AM100	8,3974(7)	O: x= 0,7815(5)	5,979	592,151(5)
AM120	8,4014(6)	O: x=0,7737(4)	5,970	593,004(5)
AM150	8,4040(4)	O: x=0,7425(2)	5,965	593,553(1)
AM200	8,4060 (5)	O: x= 0,7675(9)	5,961	593,969(7)

Analisando os valores da tabela observa-se que as amostras que receberam o tratamento hidrotermal pós-síntese apresentaram um crescimento linear dos parâmetros de rede e como consequência o volume da célula unitária apresentou o mesmo comportamento,

prontamente, a densidade apresenta um comportamento inverso. Esse fenômeno está atrelado ao aumento da energia térmica fornecida ao sistema. Nessa tabela também está exposto à posição ajustada do Oxigênio para cada amostra.

## 4.2.2 Cálculo do diâmetro do cristalito

A estrutura cristalina é determinada por meio da comparação do difratograma experimental com os resultados teóricos disponíveis nas literaturas (HUANG, 2005). O diâmetro médio dos caroços é obtido pela determinação da largura à meia altura (full-width at half maximum – FWHM) dos picos de reflexão mais intensa, esses valores foram obtidos do Refinamento Rietveld e utilizado na relação de Scherrer (CULLITY, 1978):

$$D_{RX} = 0,9 \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.1)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X, 0,9 é um fator de correção,  $\theta$  é o ângulo de difração, definido como ângulo de Bragg ( $\lambda_n = 2d \cdot \sin \theta$ ) do pico mais intenso e B é o valor corrigido de largura de linha a meia altura em relação à amostra padrão:

$$B = \sqrt{B_{amostra}^2 - B_{padrão}^2} \quad (4.2)$$

No cálculo do diâmetro médio das nanopartículas, considera-se que a cristalinidade das amostras é conservada, ou seja, que o espaçamento interplanar entre os conjuntos de planos (h, k, l) é constante (CULLITY, 1978), os resultados desse cálculo estão expostos na tabela 4.4.

Tabela – 4.4: Resultado da análise dos dados de Raios X ( $D_{RX}$ ), para as cinco amostras.

Amostras	AMT25	AM100	AM120	AM150	AM200
$D_{RX}$	5,1±0,8	12,2±0,5	12,9±0,6	13,4±0,5	14,4±0,2

Na figura 4.7 são apresentados os difratogramas de raios X das nanopartículas de ferrita de cobalto examinadas nessa tese. Todas as amostras apresentaram reflexão do pico mais intenso correspondente ao espaçamento interplanar (índice de difração) (311) e dos secundários [(220), (400), (511), (440)]. Este resultado comprova o estabelecimento da estrutura do tipo espinélio cúbico ( $Fd-3m$  (227)) nas cinco ferritas, além disto, os resultados são bem indexados a estrutura spinel cúbico para ferrita de cobalto descrita pelo cartão (JCPDS card No. 22-1086. A tabela 4.5 apresenta os valores correspondentes às posições interplanares e intensidades relativas para os picos supramencionados e inclui dados da referência indexada e a figura 4.7 apresenta os resultados de difração de Raios X para as cinco amostras estudadas.

Tabela – 4.5: Posição das reflexões ( $2\theta$ ) e a intensidade correspondente para os dados de Raios X, para as cinco amostras estudadas. Os dados indexados para ferrita de cobalto do cartão (JCPDS card No. 22-1086) são apresentados na última linha.

<i>hkl</i> →	<b>2 2 0</b>		<b>3 1 1</b>		<b>4 0 0</b>		<b>5 1 1</b>		<b>4 4 0</b>	
Amostras ↓	$2\theta$	$I_{hkl}$								
<b>AMT25</b>	30.5	64.4	35.3	100	43.3	67.1	57.3	68.5	62.8	65.6
<b>AM100</b>	30.2	38.8	35.5	100	43.1	29.2	57.1	36.1	62.7	40.1
<b>AM120</b>	30.1	41.2	35.6	100	43.2	35.9	57	41.1	62.6	46.6
<b>AM150</b>	30.2	40.2	35.4	100	43.1	37.8	57	42.8	62.5	50.9
<b>AM200</b>	30.1	37.3	35.4	100	43.1	30.4	56.8	37	62.6	42.2
<b>JCPDS card</b>	30.08	30	35.43	100	43.05	20	56.97	30	62.58	40

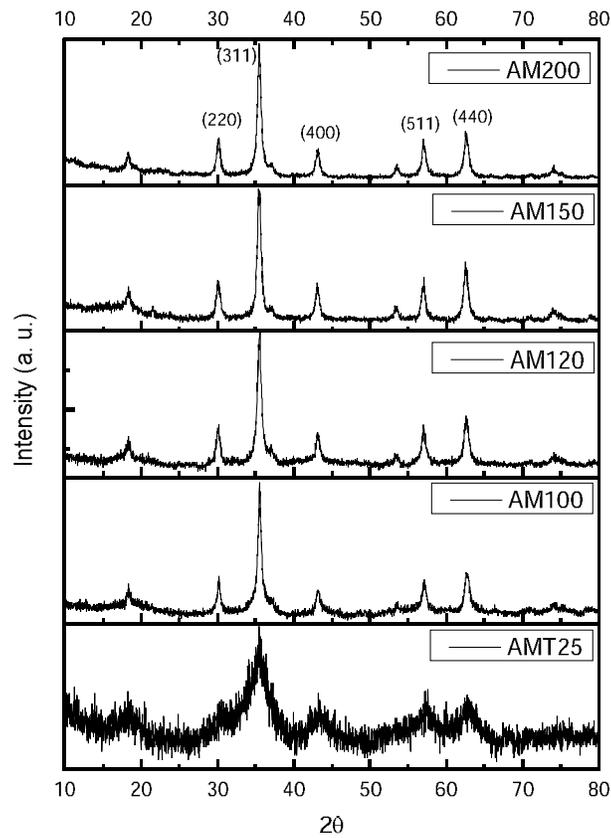


Figura – 4.7: Difratoogramas de Raios – X das cinco amostras de ferrita de cobalto estudadas nessa pesquisa.

Para a amostra AMT25, preparada a temperatura de  $25^\circ\text{C}$  (sem tratamento hidrotermal), as reflexões são largas e com baixa intensidade, indicando uma baixa cristalinidade e um diâmetro pequeno (HUANG, 2005), sendo essa a única amostra que não recebeu o tratamento hidrotermal.

## 4.3 Caracterização morfológica

O estudo da morfologia das nanopartículas foi efetivado mediante a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET, esta análise também forneceu o diâmetro médio e a polidispersão em torno desse valor.

### 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

O surgimento do conceito de utilizar elétrons na microscopia surgiu com a hipótese apresentada pelo físico francês Maurice De Broglie, que baseia no comportamento dual onda-partícula. Segundo De Broglie o comprimento de onda  $\lambda$  relaciona-se ao momento  $p$ , da seguinte forma:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_c}} \quad (4.3)$$

Onde  $h$  é a constante de Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $m_e$  é a massa do elétron e  $E_c$  a energia cinética da partícula (EISBERG R. and RESNICK R., 1979). Quando um elétron é submetido a um potencial acelerador de 80 kV por exemplo, aplicando a fórmula da energia cinética relativística, o comprimento de onda associado a ele será de aproximadamente  $\lambda = 0,34$  nm. Em 1939 Ernst Ruska e Hinrich Rohrer idealizaram o primeiro microscópio eletrônico de transmissão (patenteado pela Siemens), sendo esse o aparelho pioneiro para essa técnica amplamente utilizada no meio científico. Em geral esses equipamentos apresentam as seguintes configurações: no topo da coluna do microscópio eletrônico de transmissão está localizado um cátodo responsável pela geração do feixe de elétrons, sendo posteriormente colimado e acelerado por uma diferença de potencial. Em seguida, o feixe atravessa uma sequência de lentes magnéticas que têm a função de direcionar e focalizar o feixe para incidir na amostra que se encontra na parte

inferior do microscópio eletrônico. Desde o tubo do cátodo onde o feixe de elétrons é produzido, englobando todo o caminho percorrido por ele até atingir à amostra, é mantido sob alto vácuo. Essa configuração é adotada com o propósito de aumentar a qualidade dos resultados do experimento (DAMIANI, F. and TATSCH, P.J., 2000).

No instante em que o feixe de elétrons incide sobre o alvo, acontecem inúmeras interações e fenômenos, sendo os seguintes os mais importantes para a microscopia eletrônica de transmissão: os elétrons que colidem elasticamente, aqueles que após o espalhamento têm energia cinética idêntica aos elétrons incidentes; os elétrons inelasticamente espalhados e os transmitidos que conseguem atravessar a amostra, gerando o contraste pelo efeito do espalhamento e dispersão dos elétrons que interagem com os átomos. A imagem é formada pela dispersão que é proporcional ao tamanho da partícula que se encontra na amostra, fazendo com que os elétrons que deveriam chegar ao anteparo não chegam (BÁO S.N. and CARVALHO S.M., 2008), gerando assim uma micrografia.

Para cada amostra é obtido um número satisfatório de fotos com a finalidade de alcançar uma análise de qualidade e que esteja o mais próximo da realidade do sistema. Estudos realizados mostraram que o melhor ajuste para o histograma de diâmetro das nanopartículas é obtido por meio de uma distribuição log-normal modificada, descrita pela seguinte equação (LACAVA, 2000):

$$P(D) = \frac{\exp(2\sigma^2)}{D_M \sigma \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[\frac{-\ln^2\left(\frac{D}{D_M}\right)}{2\sigma^2}\right] \quad (4.4)$$

Esta função é caracterizada por um diâmetro modal  $D_M$  e uma dispersão  $\sigma$ . Para cada amostra o ideal é que sejam analisadas de 500 a 1000 nanopartículas, e com base nesses dados realiza-se o ajuste do histograma (BERKOVSKI, 1996). No cálculo do diâmetro modal e da dispersão considera-se o diâmetro geométrico como sendo de partículas esféricas.

### **4.3.1 Resultados Experimentais – MET**

Parte das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi realizada na Universidade Federal de Goiânia – UFG, no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução – LabMic que dispõem de um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM 2100, com a colaboração da professora Dra. Emília Celma de Oliveira Lima, as demais medidas dessa técnica foram efetivadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia – IB na Universidade de Brasília – UnB, para as medidas foi utilizando um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL 1011. As figuras 4.7 a 4.16 apresentam as micrografias e os respectivos histogramas das cinco amostras investigadas.

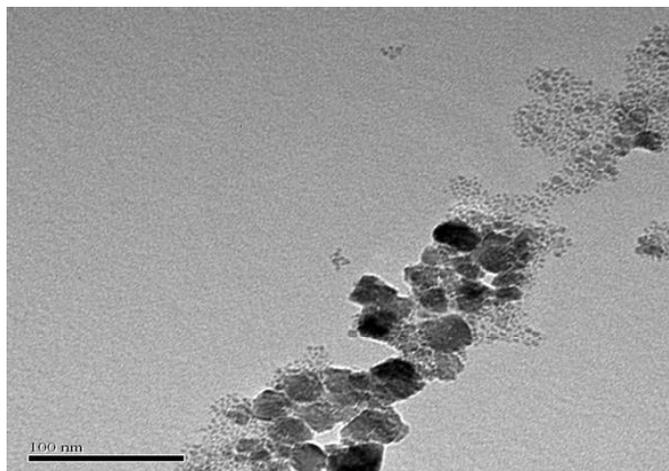


Figura – 4.7: Micrografia eletrônica da amostra AMT25. Imagem obtida no Laboratório de Biologia da Universidade de Brasília – UnB.

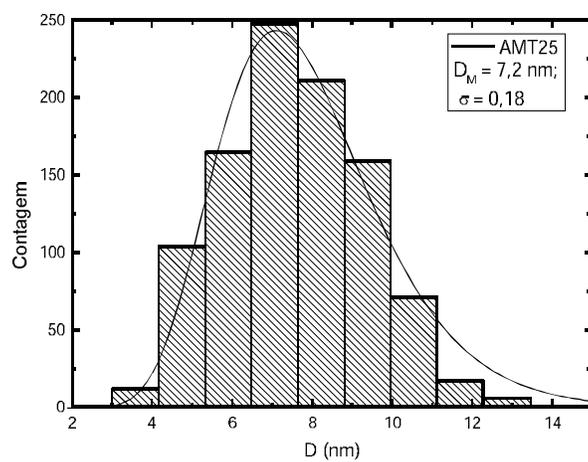


Figura – 4.8: Histograma da contagem das nanopartículas da amostra AMT25. A linha sólida representa o melhor ajuste utilizando a função log-normal modificada.

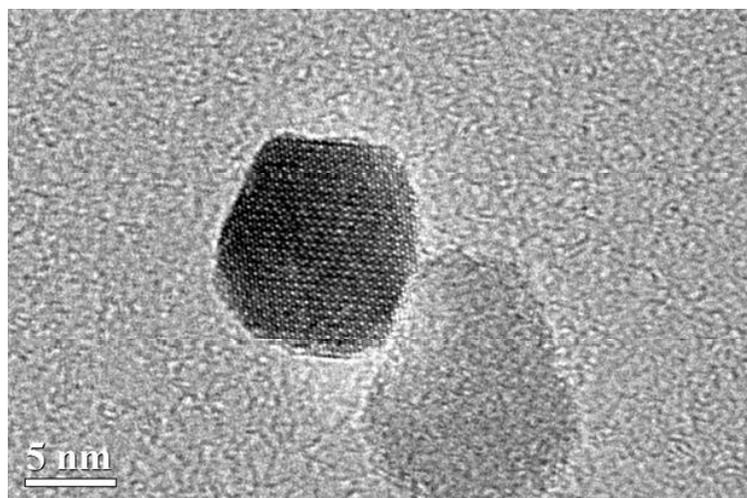


Figura – 4.9: Micrografia eletrônica de alta resolução da amostra AM100. Imagem obtida no LabMic – UFG.

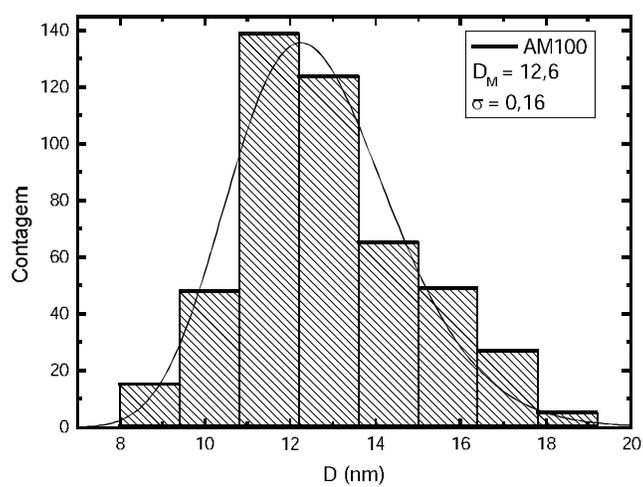


Figura – 4.10: Histograma da contagem das nanopartículas da amostra AM100. A linha sólida representa o melhor ajuste utilizando a função log – normal modificada.

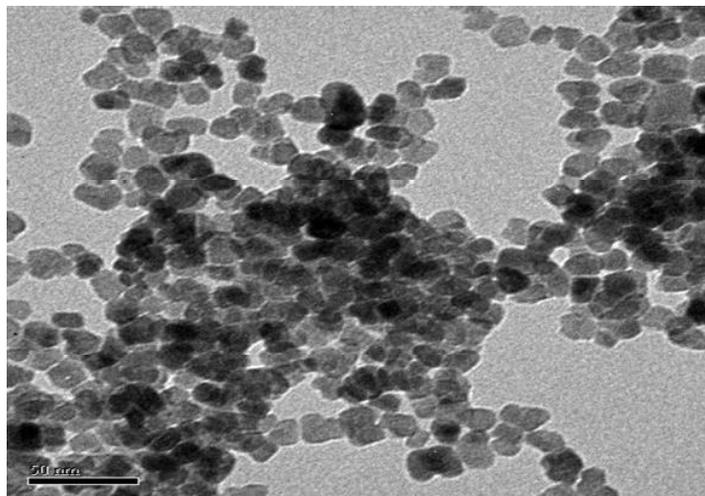


Figura – 4.11: Micrografia eletrônica da amostra AM120. Imagem obtida no Laboratório de Biologia da Universidade de Brasília – UnB.

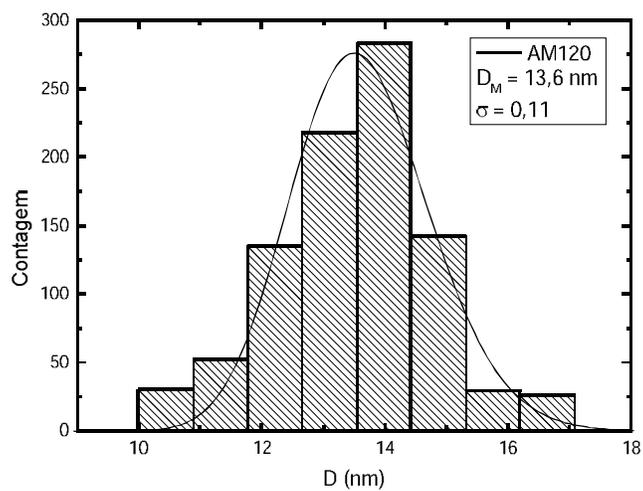


Figura – 4.12: Histograma da contagem das nanopartículas da amostra AM120. A linha sólida representa o melhor ajuste utilizando a função log – normal modificada.

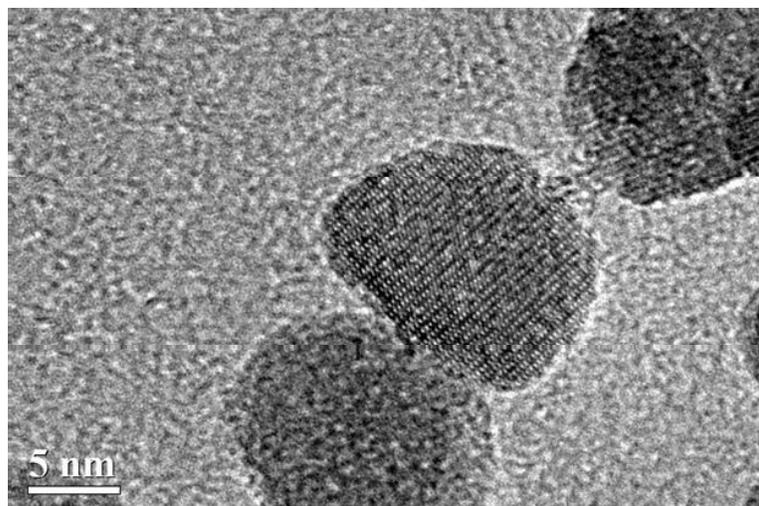


Figura – 4.13: Micrografia eletrônica de alta resolução da amostra AM150. Imagem obtida no LabMic – UFG.

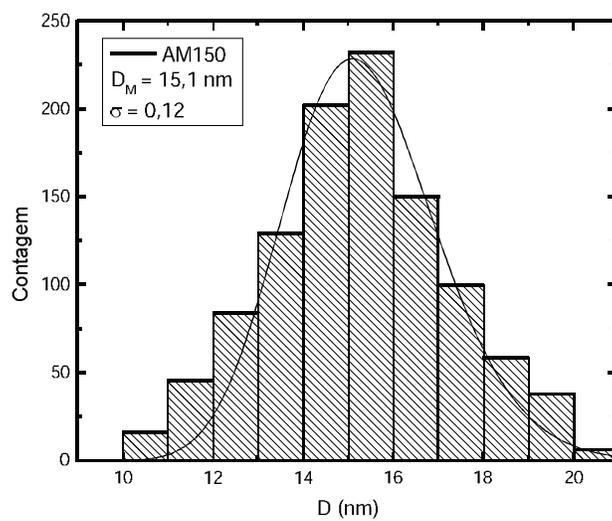


Figura – 4.14: Histograma da contagem das nanopartículas da amostra AM150. A linha sólida representa o melhor ajuste utilizando a função log – normal modificada.

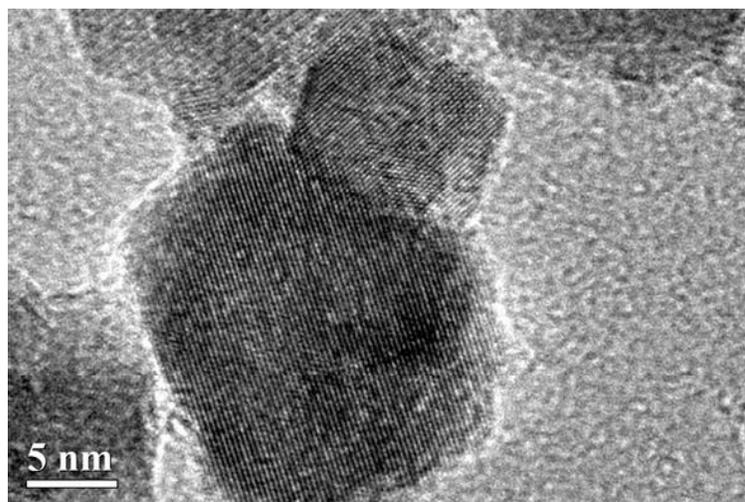


Figura – 4.15: Micrografia eletrônica de alta resolução da amostra AM200. Imagem obtida no LabMic – UFG.

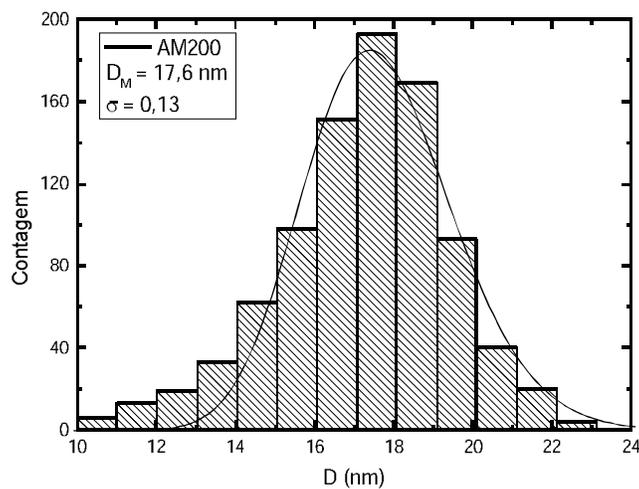


Figura – 4.16: Histograma da contagem das nanopartículas da amostra AM200. A linha sólida representa o melhor ajuste utilizando a função log – normal modificada.

Por meio de uma análise qualitativa das micrografias, foi possível identificar que o tratamento hidrotermal contribuiu para a homogeneidade na geometria das nanopartículas e que são constituídos por fase amorfa (área mais clara) e cristalina (área mais escura).

Na tabela a 4.5 são apresentados os valores dos tamanhos médio dos cristalitos obtidos da análise dos dados de Raios X ( $D_{RX}$ ) e o diâmetro médio com as respectivas poli dispersões fornecidos pela Microscopia Eletrônica de Transmissão ( $D_M$ ).

Tabela – 4.5: Resultado da análise dos dados de Raios X ( $D_{RX}$ ) e de Microscopia eletrônica de transmissão ( $D_M$  e  $\sigma_T$ ).

Amostras	$D_M$ (nm)	$\sigma_T$	$D_{RX}$ (nm)	$D_{RX}/D_M$
AMT25	7,2±0,3	0,18±0,04	5,1±0,8	0,71
AM100	12,6±0,2	0,16±0,04	12,2±0,5	0,97
AM120	13,6±0,2	0,11±0,02	12,9±0,6	0,95
AM150	15,1±0,2	0,12±0,03	13,4±0,5	0,89
AM200	17,6±0,1	0,13±0,02	14,4±0,2	0,82

A partir da análise dos dados apresentado na tabela acima, verifica – se que os diâmetros obtidos das reflexões do pico 311 ( $D_{RX}$ ), são sistematicamente menores em relação aos obtidos pela análise das microscopias ( $D_M$ ). Esse comportamento é esperado, tendo em vista a presença da camada amorfa na superfície das nanopartículas (BLANCO-GUTIERREZ, 2012).

Com base na quantificação da razão  $D_{RX}/D_M$ , apresentado na última coluna da tabela 4.5, verifica – se que, a maior diferença foi constatada para a AMT25 ( $D_{RX}/D_M = 0,71$ ), para as demais amostras (submetidas ao tratamento hidrotermal), essa relação ficou situada na faixa de 0,82 – 0,97, constatando que, a maior razão foi apresentada pela amostra tratada a 100 °C, esse valores indica que o tratamento hidrotermal pós-sínteses promoveu o crescimento médio das partículas e, melhorou simultaneamente a razão  $D_{RX}/D_M$  das amostras, sendo esse último dependente da temperatura na qual é realizado o

tratamento. Para as amostras tratadas nesse trabalho, a situação que apresentou a melhor evolução nesse parâmetro (cristalinidade/tamanho) foi observada para o equilíbrio térmico em torno de 100 °C.

O aumento do diâmetro médio e da cristalinidade foi observado pela técnica de Microscopia e comprovado pelos resultados de Raios X, que apresentam alteração na intensidade e estreitamento dos picos, que se tornaram mais definidos à medida que a temperatura do tratamento térmico foi sendo elevada.

Os estudos desses dados indicam que a variação da temperatura aplicada na rota de sínteses contribuiu para o aumento do tamanho médio do cristalito e conseqüentemente do diâmetro físico médio das nanopartículas, além de ter contribuído para uma paridade morfológica e de forma das nanopartículas de ferritas de cobalto. As alterações desses parâmetros em função da temperatura do tratamento hidrotermal podem ser constatadas na figura 4.17, que apresenta de forma visível a dinâmica desse fenômeno.

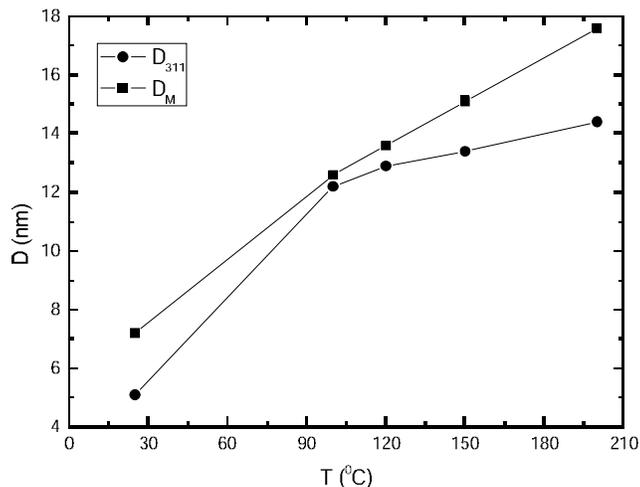


Figura 4.17 – Representação da variação do diâmetro em função da temperatura do tratamento hidrotérmal realizado após a síntese das amostras. Diâmetros Obtidos a parti da análise dos dados de Raios – X ( $D_{311}$ ) e de Microscopia Eletrônica de Transmissão ( $D_M$ ).

Essa dinâmica é discutida de forma ampla na seção seguinte.

#### 4.4 Modelo de crescimento do diâmetro

Para avaliar o crescimento das nanopartículas em função da temperatura utilizada no tratamento hidrotérmal, aplicamos o modelo de adição/remoção de espécies sob efeito térmico. Neste modelo as nanopartículas são consideradas esféricas, com diâmetro característico  $D$ , suspensas em meio aquoso, com o sistema em equilíbrio térmico a uma temperatura  $T$ . Sem que ocorra alteração da composição das espécies de diâmetro  $a$  podem difundir para dentro ou para fora das nanopartículas. As taxas de difusão das espécies (diâmetros  $a$ ) são descrita por  $j_p^{in}$  (movimentação para dentro) e  $j_p^{out}$  (movimentação para fora). Em decorrência do balanço entre  $j_p^{in}$  e  $j_p^{out}$ , as nanopartículas podem aumentar ou diminuir seu diâmetro ( $D$ ). A figura 4.18a representa um diagrama onde as nanopartículas

em suspensão estão circundadas por espécies em diferentes estados de energia. A figura 4.18b exibe o gráfico da energia das espécies em determinado local e a barreira da energia de difusão em função da distância ( $r$ ) em relação às nanopartículas.

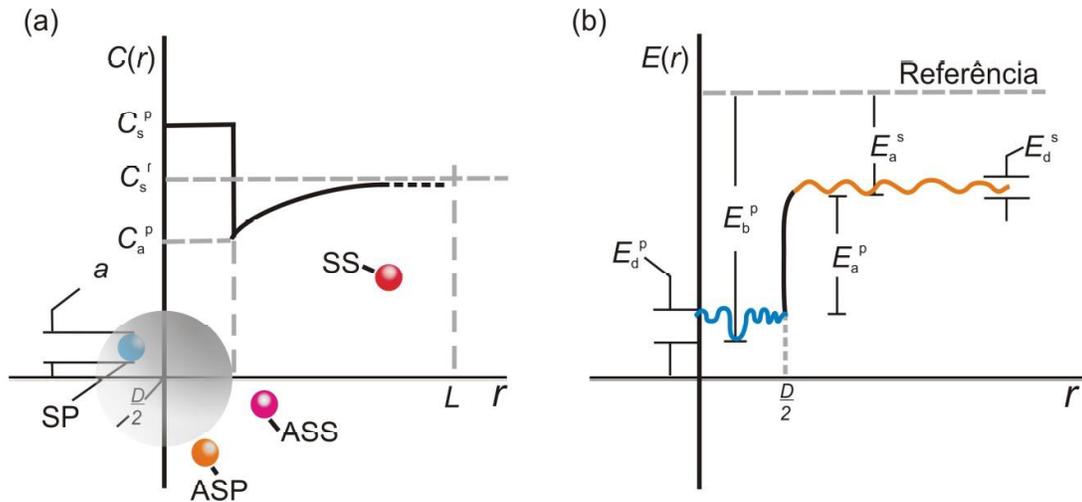


Figura – 4.18: Esquema de representação da concentração das espécies em função da distância ( $r$ ), parte (a); perfil energético das espécies em função da distância ( $r$ ), parte (b).

A presente abordagem apresenta as principais definições introduzidas por Wynblatt e Gjostein (WYNBLATT, 1976). Nesse trabalho é apresentado o modelo de crescimento para nanopartículas metálicas suportadas em uma matriz bidimensional. As espécies são identificadas como não-interagente e interagente com as nanopartículas. A primeira está localizada distante da nanopartícula ( $r = L \gg D \gg a$ ), com concentração representada por  $C_s^f$ . Na figura 4.18a as espécies em suspensão e que interagem são representadas pelas siglas ASS e ASP com concentrações  $C_a^s$  e  $C_a^p$ , respectivamente. A energia relacionada a cada espécie em função da distância ( $r$ ) está representada na figura 4.18b.  $E_b^p$ ,  $E_a^p$  e  $E_a^s$  representam a diferença de energia entre ASS e ASP e a diferença de energia das espécies em suspensão SS e ASS.  $E_d^s$  e  $E_d^p$  simulam respectivamente a barreira de energia de difusão para SS se tornar ASS e para ASS se tornar ASP. Para as energias as frequências vibracionais são dada por  $\nu_s$  e  $\nu_p$ , respectivamente. O termo de concentração  $C_s^{eq}$  representa

a concentração de partículas ASS em equilíbrio. Do mesmo modo,  $C_p^{eq}$  descreve a concentração de partículas ASP em equilíbrios.

As grandezas associadas ao sistema, nesse processo, são descritas com as seguintes nomenclaturas: energia livre na superfície ( $\gamma$ ); volume atômico ( $\Omega$ ); volume da nanopartícula ( $V = \pi D^3/6$ ); área da superfície da nanopartícula ( $A = \pi R^2$ ); coeficiente de difusão da espécie ( $\mathcal{D}$ ),

A taxa líquida que aquo-complexos ASS passa a adicionar a nanopartícula é dada por:

$$J_p = J_p^{in} - J_p^{out} = X(C_a^s - \beta C_a^p) \quad (4.5)$$

Na equação acima as constantes são expressas da seguinte forma:  $X = 2\pi a D^2 \beta^*$ ,  $\beta = (v_p/v_s) \exp(-E_d^p/kT)$  e  $\beta^* = v_s \exp(-E_d^s/kT)$ .  $\beta$  e  $\beta^*$  descrevem as taxas de conversão de ASS para ASP e SS para ASS, respectivamente. Por outro lado, a taxa líquida ( $j_s$ ) segundo a qual a SS se difunde em direção à nanopartícula é calculada utilizando a lei de Fick:

$$J_s = Y(C_s^f - C_a^s) \quad (4.6)$$

Nessa equação,  $Y = 4\pi DLD/(2L - D)$ . Quando o sistema está no estado estacionário tem-se a seguinte condição:  $dC_a^s/dt \approx 0$ . Com isso:  $J_p = J_s$ . Esta condição possibilita realizar o seguinte cálculo:

$$J_p = [XY/(X + Y)](C_s^f - C_a^p \beta) \quad (4.7)$$

Utilizando a equação de Gibbs-Thompson:  $kT \ln(C/C_o) = 4\gamma\Omega/D$ , podemos expressar  $C_s^f$  e  $C_a^p$  em termos de:  $J_p = [XY/(X + Y)]C_s^{eq} [\exp(A/T^*D^*) - \exp(A/TD)]$ . Tomando a taxa de variação do volume da nanopartícula:  $dV/dt = (\pi/2)D^2(dD/dt) = J_p\Omega$ , encontra-se a taxa de variação do diâmetro da nanopartícula:

$$\frac{dD}{dt} = \Omega \frac{XY}{X+Y} \frac{2C_s^{eq}}{\pi D^2} [\exp(A/T^*D^*) - \exp(A/TD)] \quad (4.8)$$

Na equação anterior,  $D^*$  é um diâmetro crítico, abaixo do qual as NP reduzem seu tamanho ( $\frac{dD}{dt} < 0$ ) e acima dele as NP aumentam seu tamanho ( $\frac{dD}{dt} > 0$ ). Da mesma forma  $T^*$  é uma temperatura crítica, abaixo da qual o crescimento não ocorre ( $\frac{dR}{dt} = 0$ ). Note que as taxas  $\beta$  e  $\beta^*$  e a taxa de espécies em difusão ( $j_p$ ) são processo termicamente ativados.

A equação 4.8 pode ser aproximada para descrever dois processos de crescimento distintos: O primeiro dominado por difusão ( $X \gg Y$ ) e o segundo ( $X \ll Y$ ) dominado pelas taxas de interface ( $\beta$  e  $\beta^*$ ). Dentro do processo de difusão a equação 4.8 pode ser reescrita:  $dD/dt = 2\Omega Y C_s^{eq} / \pi D^2 [\exp(A/x^*) - \exp(A/x)]$ , com  $x^* = T^* D^*$  e  $x = TD$ . O segundo termo entre parênteses no lado direito da equação anterior pode ser expandido em série de Taylor, em torno do ponto  $x = x^*$ . Considerando apenas os termos de primeira ordem a equação passa a ser:

$$\frac{dD}{dt} \cong [\gamma \Omega^2 \mathcal{D} C_s^{eq} / k (T^* D^*)^2] [\exp\left(\frac{A}{T^* D^*}\right)] [L(TD - T^* D^*) / D^2 (2L/D - 1)] \quad (4.9)$$

Na equação 4.9 podemos considerar  $\tilde{D} = (T^*/T) D^*$ . Reorganizando os termos em diâmetro (D) e tempo (t) e calculando a integral chega-se à equação de dependência do diâmetro médio das nanopartículas em função da temperatura T e do tempo t:

$$D(T, t) \cong D_o + \frac{4\gamma \Omega^2 C_s^{eq} \tilde{D}}{k (T^* D^*)^2} \left[ \exp\left(\frac{4\gamma \Omega}{k T^* D^*}\right) \right] T t \quad (4.10)$$

Essa equação considera-se:  $L \gg D \gg \tilde{D}$ .  $D_o$  é um parâmetro a ser avaliado a partir dos dados experimentais. Tomando um tempo  $t_0$  na equação 4.10 observa-se que D apresenta um comportamento linear com T, com  $C_s^{eq}$  e  $\tilde{D}$  independentes da temperatura.

Na figura 4.19, os pontos representam os diâmetros médios (D) obtidos da MET em função da temperatura (T) do tratamento hidrotermal. Nessa figura também é apresentado o ajuste utilizando o modelo apresentado.

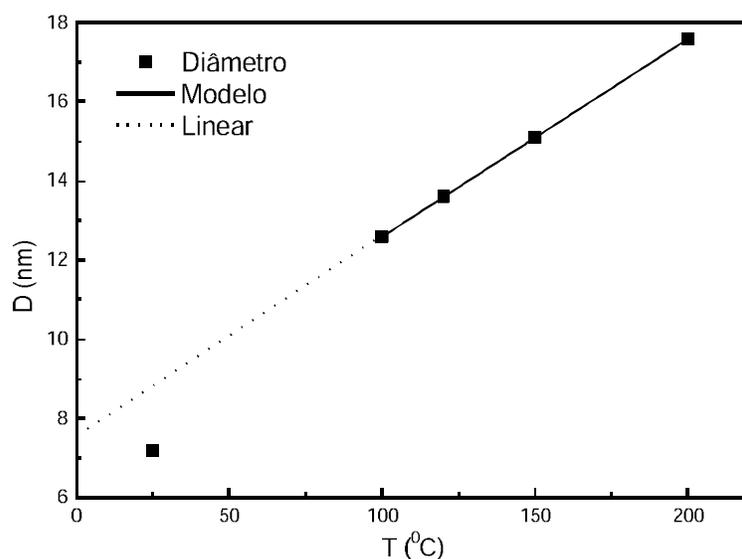


Figura – 4.19: Diâmetro médio (símbolo) obtido da Microscopia Eletrônica de Transmissão em função da temperatura de tratamento hidrotermal. A linha sólida representa o melhor ajuste utilizando a equação de crescimento de nanopartículas. A linha tracejada representa a equação de uma reta associada aos dados.

O modelo apresenta um excelente ajuste para os dados experimentais com os valores dos parâmetros apresentado na tabela

Tabela – 4.6: Resultados dos valores ajustados dos parâmetros da equação 4.10 aos dados experimentais.

Parâmetros	Símbolos	Valores ajustados
Ponto de corte	$D_0$	$7,5 \pm 0,2 \text{ nm}$
Energia livre na superfície	$\gamma$	$2,6 \pm 0,2 \text{ Jm}^{-2}$
Volume atômico	$\Omega$	$14,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
Temperatura crítica	$T^*$	$92 \pm 8 \text{ }^\circ\text{C}$
Diâmetro crítico	$D^*$	$5,1 \pm 0,6 \text{ nm}$
Coefficiente de difusão da espécie	$\mathcal{D}$	$8,3 \pm 0,5$
Tempo de tratamento hidrotermal	t	7200 s
Concentração das espécies	$C_s^{eq}$	$(6,3 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

Os valores obtidos do ajuste do modelo aos dados experimentais descrevem bem o comportamento da evolução do diâmetro em função do aumento da temperatura do tratamento hidrotermal e está de acordo com as faixas de valores descrito na literatura ( $\gamma = 0,01 - 3,1 \text{ Jm}^{-2}$ ;  $\Omega = 1 - 16 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ;  $D^* = 2 - 10 \text{ nm}$ ;  $\mathcal{D} = 3 - 12$ ;  $C_s^{eq} = 10^{-2} - 10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) (ADIBI, 2005; HOUK, 2009; PARKER, 2007).

Pesquisas envolvendo nanopartículas em geral têm como ponto inicial a caracterização da população de partículas que os compõem. Esse procedimento inclui a determinação da estrutura, do tamanho, da morfologia, da fração volumétrica e da composição química. Essas são informações importantes no estudo desses materiais, em virtude da influência que elas exercem sobre a estabilidade coloidal, propriedades magneto-ópticas e magnéticas, além de estarem intimamente relacionadas ao sucesso de suas possíveis aplicações tecnológicas. Em decorrência disso, esse capítulo teve como objetivo central o levantamento sistemático e rigoroso dessas informações, com a finalidade de constituir a base para a pesquisa das propriedades magnéticas das amostras sintetizadas.

## **Capítulo 5 – Análise dos resultados experimentais de magnetização**

### **5.1 Medidas magnéticas**

As medidas magnéticas das amostras analisadas nesse trabalho foram realizadas no laboratório multiusuário de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, o equipamento utilizado foi um SQUID (superconducting quantum interference device) modelo MPMS XL7 da Quantum Design. Esse aparelho mede com uma resolução da ordem de  $10^{-8}$  emu, num intervalo de temperatura de 2 a 300 K, para campo de até 7T.

### **5.2 Análise das curvas de magnetização inicial**

A curva de magnetização  $M(H)$  de um sistema de partículas superparamagnéticas, e\ou com interações não significativas e energia de anisotropia suficientemente pequena para ser desprezada, pode ser descrita pela função de Langevin (BEAN, 1959). Em um sistema real formado por nanopartículas magnéticas é inevitável à distribuição em diâmetros, portanto, toda amostra apresenta um diâmetro médio e uma largura de dispersão. Esta particularidade influencia no comportamento magnético do material como um todo, e deve ser considerada na análise dos dados experimentais. Com o propósito de obter uma interpretação mais realista do fenômeno estudado, esta correção pode ser realizada considerando uma função distribuição log-normal dos momentos magnéticos (FERRARI, 1997):

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma\mu_0} \exp \left[ -\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2} \right] \quad (5.1)$$

Onde  $N$  é o número de partícula por centímetro cúbico,  $\mu_0$  é o momento magnético médio e  $\sigma$  é a polidispersão em torno desse valor.

Com essa consideração, a magnetização macroscópica ainda será descrita pela função de Langevin, porém, os momentos magnéticos serão ponderados pela função de distribuição apresentada na equação (5.1), com essa implementação, a resposta da magnetização do sistema a um campo externo aplicado será descrito da seguinte forma (FERRARI, 1997):

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu L \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right) f(\mu) d\mu \quad (5.2)$$

Nesta equação,  $L$  é a função de Langevin,  $H$  é o campo externo aplicado,  $\mu$  é o momento magnético,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura na qual é realizada a medida.

Por meio desse modelo é possível extrair o valor do momento magnético médio da amostra e a sua polidispersão. Em geral esse método de análise é aplicado na curva virgem da magnetização medida em temperatura acima da temperatura de bloqueio do sistema, este procedimento é adotado com o desígnio de minimizar a contribuição das interações entre partículas; eliminar possível parcela de nanopartículas superparamagnéticas bloqueadas e eliminar a contribuição da anisotropia efetiva do sistema para a resposta magnética efetiva do conjunto de partículas.

As análises dos dados experimentais para as amostras estudadas neste trabalho, tendo como base o modelo apresentado são ilustradas na figura 5.1:

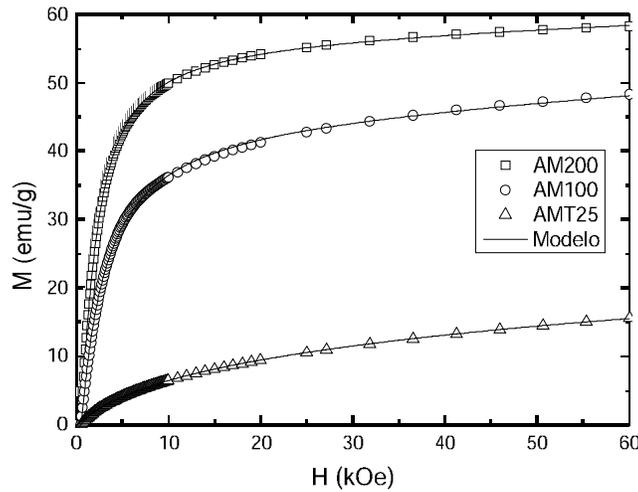


Figura – 5.1: Curvas virgens de magnetização em função do campo magnético aplicado, medidas na temperatura de 300 K (símbolos). As linhas sólidas representam os melhores ajustes convencionais, considerando uma integral da função de Langevin ponderada por uma distribuição em momentos magnéticos do tipo log normal.

Este método permite o cálculo do valor médio e a polidispersão dos momentos magnéticos, além de fornecer a função distribuição  $f(\mu)$ , para o caso de um conjunto de nanopartículas magnéticas, é interessante a comparação entre esses valores e os diâmetros médios obtidos da Microscopia Eletrônica de Transmissão  $P(D)$ , no entanto, a transformação desses valores e das funções  $f(\mu)$  para  $P(D)$  não é linear (veja apêndice B).

Considerando que as partículas das amostras são aproximadamente esféricas e que a magnetização de saturação é correspondente a do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  volumétrico, é possível calcular o valor do momento magnético teórico esperado por meio da seguinte equação (BRANDI, 2004):

$$\mu_M = \left(\frac{\pi}{6}\right)D_M^3 M_S \quad (5.3)$$

Onde  $D_M$  é o diâmetro médio obtido da MET e  $M_S$  é a magnetização de saturação volumétrica do cobalto ( $1422 \text{ emu/cm}^3$ ) (CULLITY, 1972).

A figura 5.2 apresenta os parâmetros de ajustes  $\mu_M$ ,  $\mu_0$ ,  $\sigma_M$  e  $\sigma_0$ , em função do diâmetro médio das amostras investigadas nessa pesquisa.

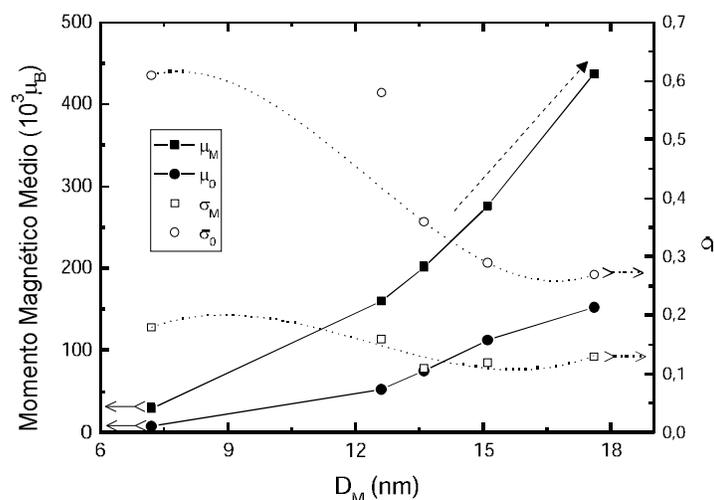


Figura - 5.2: Momentos magnéticos médios e poli dispersão em função do diâmetro médio das nanopartículas obtidos pela análise dos dados de magnetização ( $\mu_0$ ) e de MET ( $\mu_M$ ), com suas respectivas dispersão  $\sigma_0$  e  $\sigma_M$ .

Analisando o comportamento dos momentos magnéticos obtidos pelos resultados da microscopia e da magnetização, observa-se que todos os momentos magnéticos ajustados pelo modelo superparamagnético clássico são menores do que os fornecidos pela análise das micrografias. Esse fato é reforçado pela análise do comportamento das distribuições lognormais obtidas dos ajustes dos dados de Microscopia e Magnetização. Constatasse que a distribuição alcançada a partir das micrografias apresenta um diâmetro médio maior e uma largura menor do que as distribuições alcançadas por meio do modelo magnético aplicado, embora essas diferenças sejam menores para a AMT25, esse comportamento é observado em todas as cinco amostras. Esse comportamento é ilustrado nas figuras 5.3 e 5.4, onde são apresentadas as distribuições para as amostras AMT25 e AM200, respectivamente.

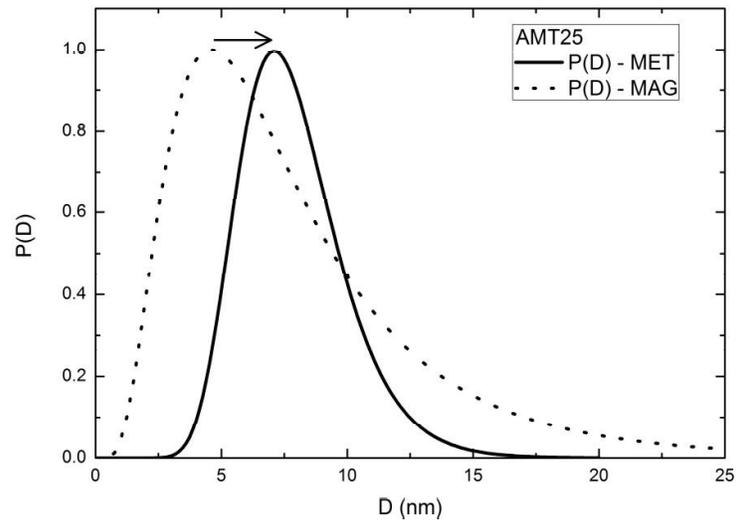


Figura – 5.3: Comparação entre as distribuições log normal de diâmetro ajustada a partir das microscopias e da curva de magnetização a 300 K utilizando o modelo superparamagnético clássico,  $P(D) - MET$  e  $P(D) - MAG$  respectivamente, para a amostra AMT25.

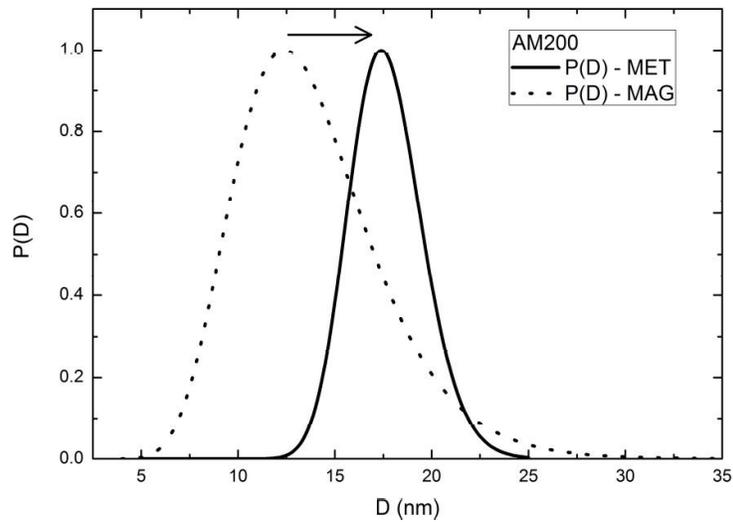


Figura – 5.4: Comparação entre as distribuições log normal de diâmetro ajustada a partir das microscopias e da curva de magnetização a 300 K utilizando o modelo superparamagnético clássico,  $P(D) - MET$  e  $P(D) - MAG$  respectivamente, para a amostra AM200.

Esse comportamento identificado por meio do estudo dos dados de magnetização pode ser devido a reações químicas no processo de sínteses que favorecem a formação de precipitados não magnéticos; outra contribuição que colabora para esse fenômeno anômalo é que em amostras magnéticas reais existem sempre imperfeições que favorecem a nucleação de domínios de magnetização oposta; bem como a quebra de simetria observada na superfície das nanopartículas magnéticas que conduz a uma complexa distribuição de direções de spins (FERRARI, 1997), todos esses parâmetros tendem a afetar a magnetização do sistema, conseqüentemente os resultados experimentais nem sempre concordam com o valor teórico estimado.

A discrepância de valores pode ainda, ser resultante da simplificação das condições físicas proposta pelo modelo utilizado (FERRARI, 1997). Em decorrência das circunstâncias de realização das medidas magnéticas, para essa análise, é sugerido desprezar contribuições tais como: anisotropia, partículas superparamagnéticas bloqueadas e as interações dipolares, de troca e RKKY. Porém, mesmo em regimes de alta temperatura onde a energia térmica tende a predominar sobre a magnética, essas interações ainda podem ser relevantes e contribuir na resposta magnética do material ao campo externo aplicado.

Contudo, esse tratamento ilustrou de forma quantitativa que o tratamento hidrotermal com diferentes temperaturas, teve influência nas propriedades magnéticas das ferritas de cobalto, mostrando que não somente o momento magnético médio ( $\mu_0$ ) aumentou com o volume das nanopartículas, como era previsto pelo teórico ( $\mu_M$ ), mas igualmente a magnetização dos sistemas, este fenômeno é um indicativo do aumento do volume e da cristalinidade em função das diferentes temperaturas do tratamento hidrotermal pós-síntese.

### 5.3 Modelo com duas fases magnéticas

Sistemas magnéticos em geral apresentam mudanças significativas no comportamento magnético em função da variação da temperatura absoluta a qual é submetida à amostra, a exemplo de sistemas nanomagnéticos em que o ciclo de histerese é medido em diferentes temperaturas e, para cada medida são apresentados valores distintos de campo coercivo, remanência e magnetização de saturação. Para compreender melhor tais dependências é preciso utilizar modelos fenomenológicos que levem em considerações a coexistência das contribuições de ferromagnética e paramagnética. O surgimento de histerese em função da redução da temperatura das nanopartículas pode acontecer pela contribuição de vários fatores, tais como: o bloqueio de partículas superparamagnéticas; partículas não homogêneas no que diz respeito ao tamanho, forma e a distância entre elas; ancoramento da magnetização em virtude da anisotropia cristalina; precipitados magnéticos presentes na amostra e, por fim; interação partícula-partícula que resulta na formação de aglomerados de partículas que se comportam como partículas de volume maiores.

Para descrever essa dinâmica é razoável que a magnetização total ( $M_T$ ) do sistema seja expressa em função de duas componentes (STEARNS, 1994):

$$M_T = M^{SP} + M^{FM} \quad (5.4)$$

Onde o primeiro termo  $M^{SP}$  descreve a contribuição proveniente de partículas superparamagnéticas e o segundo  $M^{FM}$  a contribuição ferromagnética do sistema (STEARNS, 1994). O termo  $M^{FM}$  é introduzido com a finalidade de corrigir o desvio do comportamento superparamagnético das nanopartículas magnéticas (KUZMINSKI, 1999). Com o aumento da temperatura os processos de flutuação térmica de momento magnético tornam-se cada vez mais eficiente, resultando em uma diminuição ou até mesmo

desaparecimento da coercividade e da remanência e, conseqüentemente da fase  $M^{FM}$ . Empiricamente contribuição é bem descrita pela seguinte equação (KUZMINSKI, 1999):

$$M^{FM} = \frac{2M_s^{FM}}{\pi} \tan^{-1} \left\{ \left[ \frac{(H+H_c)}{H_c} \right] \tan \left( \frac{\pi}{2} S \right) \right\} \quad (5.5)$$

Nessa equação,  $H_c$  é o campo coercivo,  $M_s^{FM}$  é a magnetização de saturação da fase ferromagnética,  $S$  é a relação de quadratura do ciclo de histerese dado por  $S = \frac{M_r}{M_s^{FM}}$ , sendo  $M_r$  a magnetização remanente. Esses termos estão diretamente relacionados à dinâmica do ciclo de histerese e não fornecem nenhuma informação a respeito do tamanho das nanopartículas magnéticas (STEARNS, 1994). A magnetização de saturação da fase ferromagnética está relacionada com a magnetização remanente da amostra da seguinte forma (KUZMINSKI, 1999):

$$M_s^{FM} = \frac{M_r}{0.866} \quad (5.6)$$

A dependência apresentada na equação 5.6 fornece uma estimativa da saturação da fase ferromagnética, apesar disso, esse valor sofrer pequenas oscilações em torno desse cálculo, na realização do ajuste do modelo fenomenológico aos dados experimentais (KUZMINSKI, 1999).

O termo  $M^{SP}$  descreve a contribuição das partículas superparamagnéticas que não interagem entre si. Em conseqüência disso, a magnetização em função do campo magnético externo aplicado é bem descrita pela função de Langevin. Todavia, partículas de amostras reais apresentam uma distribuição de tamanho e, para que essa descrição se torne mais realista é preciso considerar esse fato na hora de analisar tais sistemas, para tanto, é possível fazer essa correção considerando uma distribuição adequada dos diâmetros médios das nanopartículas magnéticas presente no material (FERRARI, 1997), por conseguinte, a magnetização ainda será descrita pela função de Langevin, porém, ela será ponderada por uma distribuição log normal em diâmetros  $f(D)$  (MORAIS, 2001b), com

isto, o termo da fase superparamagnética passa a ser descrito da seguinte forma (ROUT, 2010):

$$M^{SP} = M_s^{SP} \int_0^\infty L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(D) dD \quad (5.7)$$

Nessa equação,  $M_s^{SP}$  é a magnetização de saturação da fase superparamagnética,  $L$  a função de Langevin,  $\mu$  o momento magnético,  $H$  o campo magnético externo aplicado,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta na qual é realizada a medida e  $D$  é o diâmetro das nanopartículas presente na amostra (ROUT, 2010).

A magnetização total do sistema passa a ser descrita em termos das fases ferromagnética e superparamagnética com a seguinte disposição:

$$M_T = M_s^{SP} \int_0^\infty L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(D) dD + \frac{2M_s^{FM}}{\pi} \tan^{-1} \left\{ \left[ \frac{(H \pm H_c)}{H_c} \right] \tan\left(\frac{\pi S}{2}\right) \right\} \quad (5.8)$$

A interpretação dos resultados experimentais utilizando este modelo fornece uma estimativa da porcentagem de partículas superparamagnéticas bloqueadas presente na amostra e/ou a população de partículas que não se comportam de modo superparamagnético em distintos estados térmicos. Essa informação é obtida por meio do exame da componente ferromagnética em função da temperatura em que são realizadas as medidas magnéticas. A componente superparamagnética fornece o valor do diâmetro médio com sua respectiva polidispersão para cada estado térmico em que são realizadas as medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, além de fornecer uma estimativa da fração de nanopartículas que apresentam o comportamento superparamagnético.

As figuras a seguir apresentam os resultados desse estudo, para o comportamento das fases magnéticas para as temperaturas de 5, 100 e 300 K.

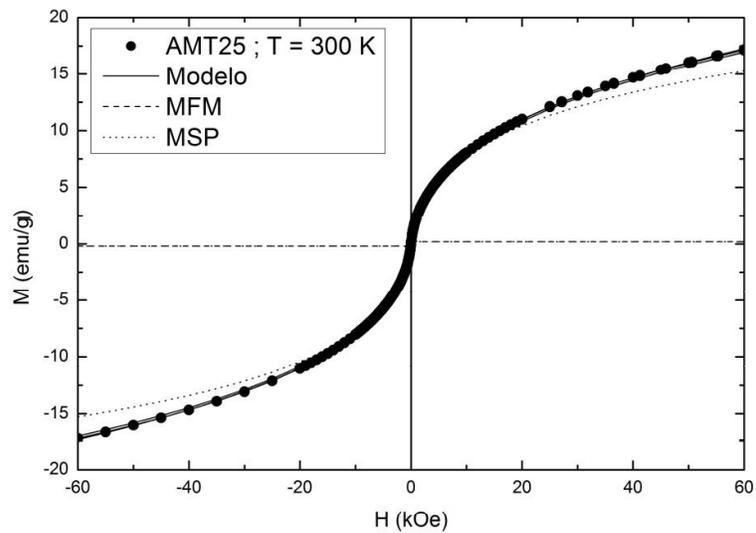


Figura – 5.5: Ciclo de histerese da amostra AMT25 medido a 300K. Os simbolos correspondem aos dados experimentais, à linha pontilhada, tracejada e sólida representam respectivamente a fase superparamagnética a fase ferromagnética e a magnetização total do sistema, obtidas por meio do melhor ajuste do modelo teórico ao resultado experimental.

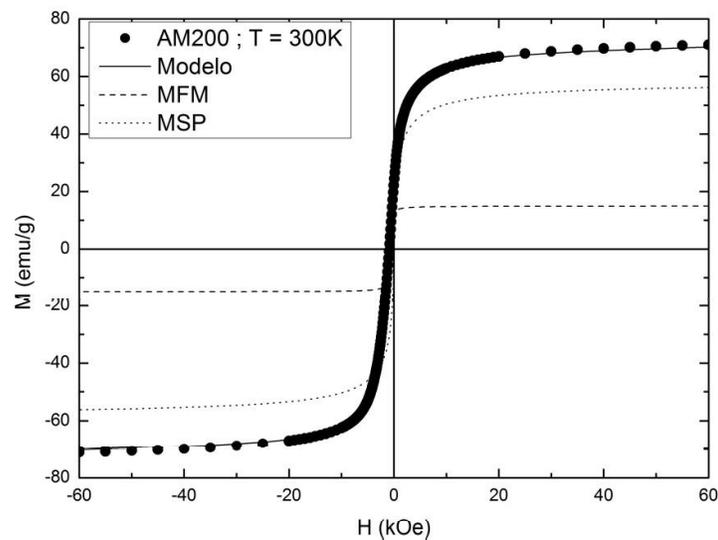


Figura – 5.6: Ciclo de histerese da amostra AM200 medido a 300 K. Os simbolos correspondem aos dados experimentais, à linha pontilhada, tracejada e sólida representam respectivamente a fase superparamagnética a fase ferromagnética e a magnetização total do sistema, obtidas por meio do melhor ajuste do modelo teórico ao resultado experimental.

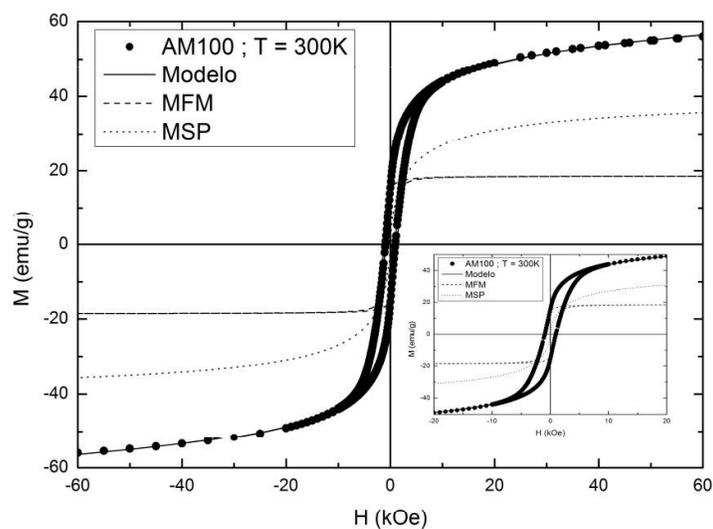


Figura – 5.7: Ciclo de histerese da amostra AM100 medido a 300 K. Os simbolos correspondem aos dados experimentais, à linha pontilhada, tracejada e sólida representam respectivamente a fase superparamagnética a fase ferromagnética e a magnetização total do sistema, obtidas por meio do melhor ajuste do modelo teórico ao resultado experimental.

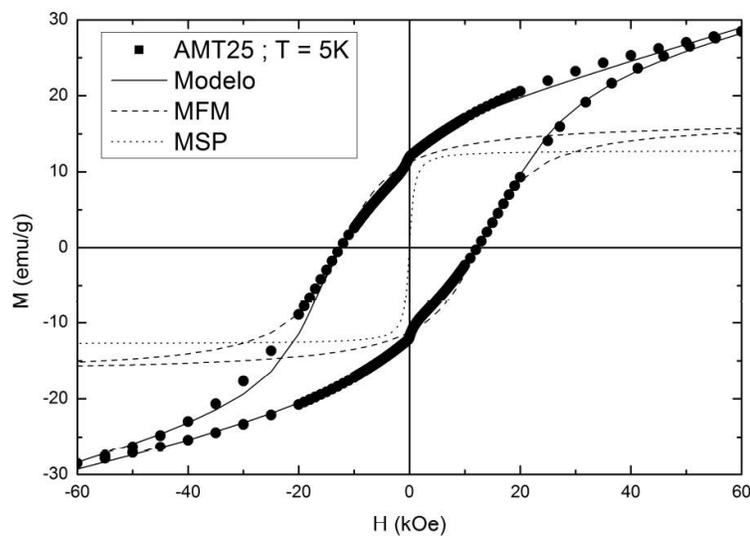


Figura – 5.8: Ciclo de histerese da amostra AMT25 medido a 5 K. Os simbolos correspondem aos dados experimentais, à linha pontilhada, tracejada e sólida representam respectivamente a fase superparamagnética a fase ferromagnética e a magnetização total do sistema, obtidas por meio do melhor ajuste do modelo teórico ao resultado experimental.

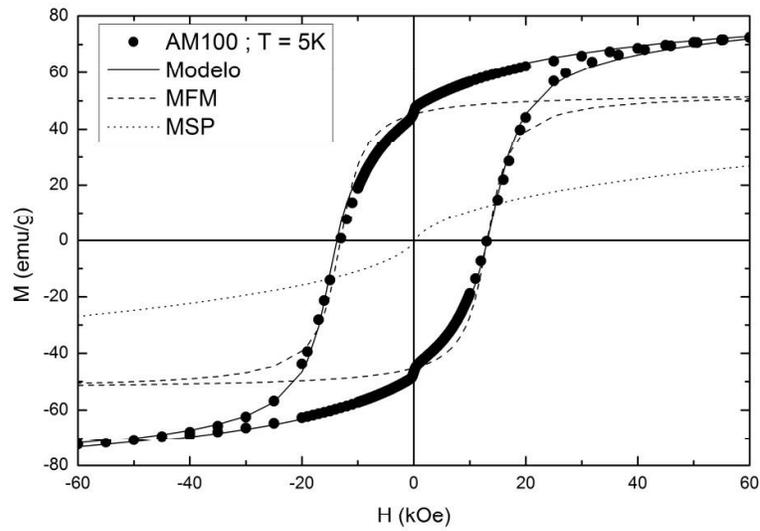


Figura – 5.9: Ciclo de histerese da amostra AM100 medido a 5 K. Os símbolos correspondem aos dados experimentais, à linha pontilhada, tracejada e sólida representam respectivamente a fase superparamagnética a fase ferromagnética e a magnetização total do sistema, obtidas por meio do melhor ajuste do modelo teórico ao resultado experimental.

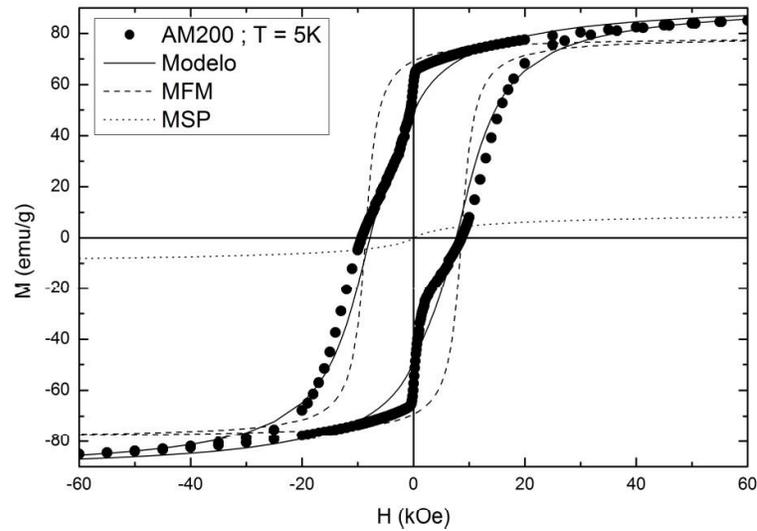


Figura – 5.10: Ciclo de histerese da amostra AM200 medido a 5 K. Os símbolos correspondem aos dados experimentais, à linha pontilhada, tracejada e sólida representam respectivamente a fase superparamagnética a fase ferromagnética e a magnetização total do sistema, obtidas por meio do melhor ajuste do modelo teórico ao resultado experimental.

Na figura 5.5 é apresentado o resultado da magnetização em função do campo magnético aplicado, medido na temperatura de 300K para a amostra AMT25. A linha sólida representa o melhor ajuste do modelo aos dados experimentais. Nesse gráfico também estão expostas as contribuições das fases superparamagnética ( $M^{SP}$ ) e ferromagnética ( $M^{FM}$ ), linha pontilhada e tracejada respectivamente, observa-se que essa última apresenta uma contribuição insignificante, isso se deve ao fato que, a 300 K a amostra apresenta campo coercivo e magnetização remanentes inexpressáveis, esse comportamento decorre da predominância de nanopartículas magnéticas no estado superparamagnético em resposta ao campo magnético externo. Nas mesmas condições, o mesmo comportamento também foi exibido pelas amostras AM120, AM150 e AM200, como pode ser observado na figura 5.6, onde é apresentado o resultado para última supracitada. No entanto, para a AM100 (vide figura 5.7) os valores da remanência e da coercividade apresentaram valores significativos à temperatura ambiente, esse evento pode ser constatado observando no gráfico inserido na figura 5.7, que apresenta um zoom da região central do ciclo de histerese, com esse procedimento fica visível os valores da remanência e da coercividade desta amostra a 300 K. Esse fenômeno indica que a energia térmica a 300 K não é suficiente para vencer a barreira de energia magnética, isto é, a relaxação de Néel é insuficiente para vencer o ordenamento magnético apresentado por parte das nanopartículas presentes nessa amostra (MORAIS, 1997).

Para as medidas dos ciclos de histereses realizada à temperatura de 100 K, todas as amostras apresentaram valores significativos de campo coercitivo ( $H_c$ ) e magnetização remanente ( $M_r$ ), exceto a AMT25, que para esta temperatura apresentou  $H_c = 458,1$  Oe e  $M_r = 1,8$  emu/g. Esses valores mostram que essa amostra possui uma fração de partículas que apresentam comportamento superparamagnético nessa temperatura e, que possui temperatura de bloqueio média menor que 100 K.

Para os ciclos de histereses medidos a 5 K, as cinco amostras apresentaram valores expressivos de coercividade e remanência. Essa foi a condição de temperatura do experimento onde a energia térmica teve o menor valor, com isso, foi possível avaliar com melhor precisão a contribuição da energia magnética dos sistemas formados por nanopartículas de ferritas de cobalto estudados nessa pesquisa. Esses resultados estão ilustrados nas figuras 5.8, 5.9 e 5.10, para as amostras AMT25, AM100 e AM200, respectivamente. Nesses gráficos encontram-se as contribuições das fases ferromagnéticas e superparamagnética para a magnetização total do sistema. Para as amostras AMT25, AM120, AM150 e AM200, o surgimento da parcela ferromagnética, se deve em grande parte às partículas superparamagnéticas bloqueadas, posto que, essa fase não foi expressiva para a medida efetivada a 300K (não apresentou valores relevantes nessa temperatura para a referida fase). Porém, é preciso ressaltar que, ao passo que a energia térmica é reduzida o sistema passa a exibir uma orientação dos momentos magnéticos; proporcionando um ganho na energia magnética e, em decorrência disso, a interação partícula-partícula torna-se cada vez mais expressiva, por conseguinte, contribui mais efetivamente para o ancoramento do momento magnético, cooperando para a irreversibilidade da magnetização da amostra, esse fenômeno também pode estar presente na fase ferromagnética.

Os valores do campo coercivo em função do diâmetro médio das amostras obtidos por meio do ajuste desse modelo aos dados experimentais para as cinco amostras nas três temperaturas de medidas das curvas de histereses, estão apresentados na figura que se segue:

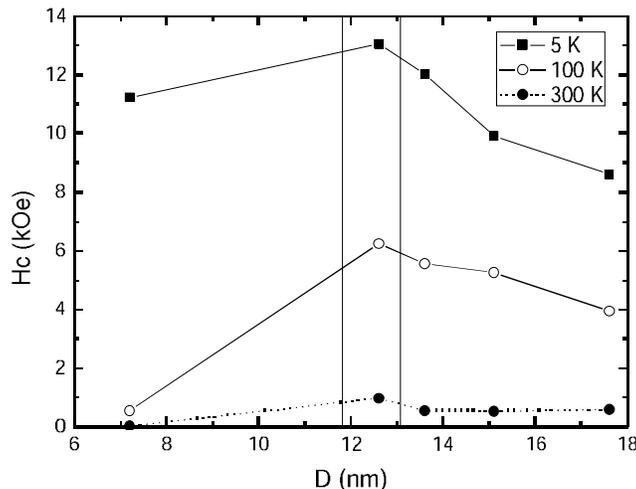


Figura – 5.11: Campo coercitivo ( $H_c$ ) em função do diâmetro médio ( $D$ ) das amostras obtidos da Microscopia Eletrônica de Transmissão. São apresentados os valores para as medidas realizadas a temperatura de 5, 100 e 300 K. A região em destaque representa o intervalo de diâmetro onde as partículas possuem o maior valor de  $H_c$ .

A região da figura em destaque, que compreende os diâmetros de 11,8 a 13,3 nm corresponde à faixa de diâmetros que para essa rota de síntese as nanopartículas de cobalto apresentaram o maior campo coercitivo nos três estágios térmicos de medida, este efeito, pode está relacionado à posição de diâmetros onde a maior parte da população de nanopartículas das amostras estudadas nessa pesquisa possui o maior monodomínio magnético (CULLITY, 1972). Esta hipótese pode explicar o surgimento do campo coercivo para a amostra AM100 a temperatura ambiente, ou seja, essa amostra é constituída em sua maior parte (pois apresenta uma dispersão em diâmetro) por nanopartículas que possuem o maior monodomínio magnético, isto é, o domínio da maior parte das nanopartículas magnéticas encontra-se na região de transição entre o estado de monodomínio para o de multidomínio magnético. Esta proposição é reforçada analisando os valores da coercividade em função do diâmetro médio das amostras, apresentado na

figura 5.11. Nesse gráfico pode se observar que o valor do campo coercitivo é reduzido com o aumento do diâmetro, esse comportamento é típico de sistemas que apresentam multidomínio magnético (KITTEL, 1949). O surgimento de domínios magnéticos contribui para a redução da energia magnetostática do sistema e conseqüentemente provocando uma redução da coercividade (CULLITY, 1972).

O reforço dessa hipótese é obtido por meio da análise dos resultados considerando a equação que relaciona o volume médio das partículas ( $V_0$ ) a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) do sistema (KNOBEL, 2008):

$$T_B = \frac{KV_0}{25k_B} \quad (5.9)$$

Essa equação diz que a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) é diretamente proporcional ao volume médio das partículas ( $V_0$ ). A amostra AM100 apresenta um diâmetro médio menor do que as amostras AM120, AM150 e AM200, isto posto, essas três últimas amostras teoricamente deveriam apresentar uma temperatura de bloqueio maior do que a primeira, o que implicaria em apresentar histerese significativa a 300 K, visto que teriam partículas bloqueadas que contribuiriam para uma resposta magnética efetiva, uma vez que o momento magnético estaria bloqueado em uma direção, entretanto, esse comportamento só é observado para AM100, o que, reforça a ideia de que essa possui o maior monodomínio magnético entre as amostras estudadas e, em consequência disto, apresenta o maior valor de campo coercitivo a temperatura ambiente. No entanto, esse tópico deve ser estudado com mais detalhes, sendo necessária a produção de amostras com diâmetros menores e maiores do que o da AM100. Com uma análise sistemática será possível determinar o volume magnético para o qual acontece essa transição de domínio para as ferritas de cobalto produzidas por essa rota de síntese. Sendo esta uma das propostas futuras desse trabalho.

As amostras AM120, AM150 e AM200 apresentaram percentuais semelhantes para a fase ferromagnética  $M^{FM}$ , para as medidas realizadas a 100 K, esse comportamento indica que elas possuem valores de temperatura de bloqueio  $T_B$  semelhantes (dentro da poli dispersão em diâmetros). Pode se observar nos gráficos apresentados que a AMT25 apresentou os maiores percentuais da fase superparamagnéticas nas três temperaturas investigadas, lembrando que essa amostra foi a única que não recebeu o tratamento hidrotermal pós-síntese. Prontamente, apresentou a maior população de partículas com comportamento superparamagnético nas três temperaturas. A tabela 5.1 apresenta a fração centesimal de partículas presente em cada fase magnética para as referidas temperaturas de medida.

Tabela – 5.1: Fração centesimal de partículas presente nas fases superparamagnéticas MSP e ferromagnéticas MFM, para as medidas de magnetização realizadas nas temperaturas de 5, 100 e 300 K.

AMOSTRAS	FASES	5 K	100 K	300 K
AMT25	$M^{FM}/M_s$	0,58	0,07	0,02
	$M^{SP}/M_s$	0,42	0,93	0,98
AM100	$M^{FM}/M_s$	0,64	0,59	0,33
	$M^{SP}/M_s$	0,36	0,41	0,67
AM120	$M^{FM}/M_s$	0,82	0,71	0,19
	$M^{SP}/M_s$	0,18	0,29	0,81
AM150	$M^{FM}/M_s$	0,81	0,64	0,17
	$M^{SP}/M_s$	0,19	0,36	0,83
AM200	$M^{FM}/M_s$	0,91	0,70	0,15
	$M^{SP}/M_s$	0,09	0,30	0,85

As fases magnéticas que apresentam fração centesimal da ordem de até 0,2 corresponde a fase com pouca contribuição para a resposta magnética do sistema, esse é o caso da fase  $M^{FM}$  para a AMT25 nas temperaturas de 300 e 100 K e, da fase  $M^{SP}$  para as AM120, AM150 e AM200 a 300 K, como pode ser aferido na tabela anterior. Para a AM100 a transição de comportamento das partículas da fase superparamagnética para a

ferromagnética acontece de maneira gradual, pode ser observado que para  $T = 300$  K ela apresenta 33% de partículas respondendo de forma ferromagnética, que para o modelo consiste na contribuição das partículas que apresentam magnetização espontânea. Para as amostras AM120, AM150 e AM200, essa transição ocorre de maneira abrupta de 300 para 100 K, uma fração significativa das nanopartículas passam a apresentar magnetização remanescente e campo coercivo, ou seja, essa parcela passa do regime superparamagnético para o regime bloqueado em decorrência da redução da energia térmica do sistema.

Na tabela 5.2 são apresentados os valores dos diâmetros ajustado a partir da contribuição da fase superparamagnéticas nas temperaturas de 5, 100 e 300 K, também são apresentados nas duas últimas colunas os valores dos diâmetros da análise dos dados de Raios – X ( $D_{RX}$ ) e Microscopia Eletrônica de Transmissão ( $D_M$ ), para as cinco amostras investigadas:

Amostras ↓	Diâmetros →	$D_{SP}$ (nm) 5 K	$D_{SP}$ (nm) 100 K	$D_{SP}$ (nm) 300 K	$D_{RX}$ (nm)	$D_M$ (nm)
	AMT25	4,8	6,6	6,8	5,1	7,2
	AM100	9,7	10,2	10,8	12,2	12,6
	AM120	10,4	11,2	13,1	12,9	13,6
	AM150	11,2	11,9	14,7	13,4	15,1
	AM200	13,6	12,8	16,7	14,4	17,6

Tabela – 5.2: Diâmetro médio das partículas superparamagnéticas ( $D_{SP}$ ) obtido do ajuste do modelo aos dados experimentais de magnetização medidos a 5, 100 e 300 K. As duas últimas colunas apresentam os valores dos diâmetros obtidos dos dados de Raios – X ( $D_{RX}$ ) e de Microscopia Eletrônica de Transmissão ( $D_M$ ), respectivamente.

Em comparação com os diâmetros obtidos das técnicas de Raios X e de Microscopia Eletrônica de Transmissão, todas as amostras apresentaram diâmetros superparamagnéticos menores exceto a AMT25, que para as temperaturas de 100 e 300 K, o valor ajustado está próximo do valor fornecido pela análise das micrografias e acima do

valor obtido pela equação de Scherrer, esse fato, indica que um percentual predominante das partículas dessa amostra responde de forma superparamagnética ao campo magnético aplicado, essa suposição é reforçada com a análise da fase ferromagnética, a qual não apresentou influência significativa nas temperaturas supracitadas e, conseqüentemente reforça a tese de que o tratamento hidrotermal pós-síntese teve influência nas propriedades magnéticas e cristalinas das amostras, posto que, essa foi à única que não passou pelo processo térmico após a síntese. As quatro amostras tratadas termicamente, apresentaram uma redução significativa do diâmetro superparamagnético em função da redução da temperatura em que eram realizadas as medidas do ciclo de histerese. Para o equilíbrio térmico a 300 K, os valores dos diâmetros  $D_{SP}$  foram menores do que os  $D_{RX}$  e  $D_M$  e, essa diferença aumentou para as temperaturas de 100 e 5 K, esse fenômeno está relacionado ao bloqueio das partículas superparamagnéticas nessas temperaturas, ou seja, para essas medidas, são as partículas menores dentro da distribuição de diâmetros que estão contribuindo para a resposta da fase superparamagnética  $M^{SP}$ , logo, o diâmetro ajustado está na região do histograma correspondente aos menores valores de  $D_M$ .

## Conclusões

Com o propósito de estudar a influência da temperatura sobre o tratamento hidrotermal na morfologia, cristalinidade e propriedades magnéticas de amostras de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Raios X e magnetização. Foram realizadas análises dos resultados experimentais utilizando metodologias apresentadas na literatura e desenvolvida neste trabalho. Chegamos às seguintes conclusões:

Por meio do estudo dos dados de microscopia eletrônica de transmissão constatou-se que o tratamento hidrotermal pós-síntese promoveu o aumento do diâmetro físico médio das nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto e melhorou a cristalinidade, a morfologia e a uniformidade granulométrica das partículas. Os diâmetros médios das nanopartículas foram de 12,6, 13,6, 15,1 e 17,6 nm para as amostras tratadas nas temperaturas de 100, 120, 150 e 200 °C, respectivamente. Observou-se uma relação linear entre o diâmetro médio e a temperatura de tratamento hidrotermal.

Os difratogramas de Raios X das amostras foram analisados pelo método de Rietveld. O refinamento quantificou o crescimento dos parâmetros de rede, do volume da célula unitária e o do diâmetro médio do cristalito em função do aumento da temperatura do tratamento hidrotermal pós-síntese. Esse resultado reforça a análise e as conclusões obtidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A dinâmica do crescimento do diâmetro físico em função do aumento da temperatura do tratamento hidrotermal pós-síntese foi descrita por um modelo de crescimento do diâmetro em função da temperatura, onde o aumento do volume das partículas maiores ocorre em decorrência da dissolução das partículas menores.

A análise dos dados de magnetização inicial medidos a 300 K foi realizada por meio do modelo de Langevin ponderado por uma distribuição do tipo log normal de momentos magnéticos. Os dados do ajuste demonstraram que a magnetização de saturação e o momento magnético médio das amostras apresentaram um aumento em função da elevação da temperatura de tratamento hidrotermal pós-síntese.

Os ciclos de histereses medidos nas temperaturas de 5, 100 e 300 K foram analisados por um modelo fenomenológico, que considera a magnetização total do sistema apresenta uma contribuição de fases superparamagnética e ferromagnética. Por meio dessa análise foi possível identificar que a amostra que não passou pelo tratamento hidrotermal pós-síntese apresentou temperatura de bloqueio média abaixo de 100 K enquanto que, as amostras tratadas termicamente apresentaram temperatura de bloqueio média acima de 100 K.

Em suma, o tratamento hidrotermal pós-síntese modificou a morfologia, a cristalinidade e as propriedades magnéticas das nanopartículas de ferrita de cobalto de uma maneira controlada e previsível para a faixa de temperatura utilizada (100 a 200 °C).

## Perspectivas

Investigar a influência do tratamento hidrotermal pós-síntese em temperaturas acima de 200 °C.

Aplicar o modelo de crescimento em função da temperatura de tratamento hidrotermal para amostras com outras composições químicas.

Buscar um modelo que descreva o crescimento do diâmetro cristalino das amostras em função da temperatura de tratamento hidrotermal pós-síntese.

Estudar uma gama maior de amostras com diâmetros entre 8 e 18 nm, para constatar a transição entre mono e multi domínio magnético para as ferrias de cobalto sintetizadas pela rota de sínteses apresentada.

Realizar medidas das curvas de histereses em um número maior de temperatura, com o intuito de obter uma melhor descrição da dinâmica do comportamento do campo coercitivo e da magnetização remanente em função da temperatura e, com isso, conseguir um melhor ajuste dos dados experimentais para obtenção dos valores mais prováveis das constantes de anisotropia magnética efetiva e da temperatura média de bloqueio.

Aplicar os modelos teóricos apresentado nesta tese em outros sistemas constituídos de nanopartículas magnéticas de diferentes naturezas, com o intuito de testar a abrangência desse processo de análise de dados.

## Apêndice A – Método de Rietveld

O refinamento de estruturas cristalinas utilizando o método de Rietveld versa na análise dos resultados experimentais da técnica de Raios X, utilizando um modelo fenomenológico fundamentado no método dos mínimos quadrados. Os parâmetros da estrutura cristalina e os relacionados às características física do composto são refinados de modo a obter um difratograma calculado baseados nesses parâmetros e que se aproxime ao máximo do observado. O padrão observado é representado pela intensidade  $y_i$ . O difratograma simulado é representado pelos  $n$  pontos calculados  $y_{ci}$ , nas mesmas posições dos pontos experimentais. A intensidade calculada é descrita por:

$$y_i = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{p_{h\phi}} |F_{(hkl)\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (A1)$$

Nessa equação,  $\phi_{rsi}$  é a correção da rugosidade superficial no ponto  $i$ ,  $S$  é o fator de escala,  $J_h$  é a multiplicidade da reflexão  $h$ ,  $L_{p_h}$  é o fator de Lorentz e de polarização,  $F_h$  é o fator de estrutura,  $G_{hi}$  é o valor da função de perfil,  $a_{hi}$  é o valor da função assimétrica,  $P_h$  é a função que corrige a orientação preferencial e  $y_{bi}$  é a intensidade da radiação de fundo.

O modelo emprega o algoritmo de Newton-Raphson que incide em minimizar a quantidade:

$$S_y = \sum \omega_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (A2)$$

Nessa equação,  $y_i$  representa a grandeza observada,  $y_{ci}$  retrata a grandeza calculada e  $\omega_i = 1/y_i$ . A teoria dos mínimos quadrado postula que as equações sejam lineares e que os pontos sejam linearmente independentes, no entanto, na equação 1, as funções e os parâmetros não são lineares, dessa forma, é preciso linearizar, esse processo é feito por meio da série de Taylor e eliminando os termos de ordem superior a primeira. O desenvolvimento na série de Taylor é realizado em torno de um modelo de parâmetros para

P. Após a função minimização ser linearizada, obtém se o mínimo de S executando a derivada em relação a cada parâmetro e igualando a zero:

$$\frac{\partial S}{\partial p_j} = 0 \quad (A3)$$

Para cada parâmetro refinado uma equação será criada resultando em um sistema de m equações e m parâmetros. O sistema é resolvido e, novos valores para os parâmetros do conjunto P serão gerado servindo de conjunto inicial para um novo ciclo de refinamento, dessa forma, a cada ciclo os parâmetros são refinados até que a convergência dos parâmetros seja alcançada.

O fator de estrutura é representado por uma função de onda do raio X refletido pelo plano (hkl) de uma cela unitária do cristal. O módulo dessa função expressa a razão da amplitude da radiação espalhada pelo plano (hkl) de uma cela unitária, pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições, sendo expressa:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \exp[2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad (A4)$$

Com fator de espalhamento dado por:

$$f_j = f_{j0} \exp[-B_j (\sin \theta / \lambda)^2] \quad (A5)$$

Onde  $B_j$  é o deslocamento do átomo j,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X.

A função de perfil representada pela Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada (pV-TCHZ), que consiste na função pseudo-Voigt com os parâmetros da largura em Gauss e Lorentz. Essa configuração permite relacionar os alargamentos com as características físicas de cada fase que é refinada, descrita da seguinte forma:

$$pV - TCHZ = \eta l + (1 - \eta)G \quad (A6)$$

Com

$$L = \sqrt{\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_h} \left[ \frac{1 + C_1 (\Delta 2\theta_{in})^2}{H_h^2} \right]^{-1}} \quad (A7)$$

Nessa equação,  $H_h$  é a largura a meia altura do pico  $h = (h\ k\ l)$ ,  $C_1$  é a constante de normalização,  $\Delta 2\theta_{ih}$  é a distância em graus ( $2\theta$ ) da posição do pico Bragg até o ponto onde a intensidade está sendo calculada.

Na equação A6, a função Gaussiana é dada por:

$$G = \sqrt{\frac{C_0}{\pi H_h^2}} \exp \left[ \frac{-C_0 (\Delta 2\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right] \quad (A8)$$

Sendo  $C_0$  a constante de normalização.

A qualidade do refinamento Rietveld é averiguada por meio da apreciação dos índices de refinamento:

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_j \omega_j (y_{cj} - y_j)^2}{\sum_j \omega_j y_{cj}^2} \right] \quad (A9)$$

Observe que o denominador dessa equação consiste na função minimização. Este índice que indica se o refinamento está convergindo. Se o seu valor estiver diminuindo, isto indica que o refinamento está sendo bem sucedido e, ao final do refinamento seu valor deve estar fixo, indicando que o mínimo foi alcançado. O índice  $R_{exp}$  consiste no valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ , dessa forma pode-se definir o "goodness of fit", como:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (A10)$$

O valor dessa razão deve estar próximo de 1,0 no fim do refinamento, indicando a qualidade dos valores simulados. O  $R_{exp}$  é descrito por:

$$R_{exp} = 100 \left[ \frac{(N-P)}{\sum \omega_j y_{cj}^2} \right]^{1/2} \quad (A11)$$

Nessa equação,  $N$  é o número de pontos sendo refinado efetivamente e  $P$  é o número de parâmetros refinados. Ainda que esses índices forneçam informações para avaliar a qualidade do refinamento, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina, mas somente ao perfil do difratograma simulado.

O método de Rietveld tem como principal foco o refinamento dos parâmetros estruturais de certa estrutura cristalina a qual o composto pertence, fornecendo informações estruturais que fornece uma descrição adequada da amostra estudada.

## Apêndice B – Distribuição Log – Normal

Uma das características marcantes de sistemas granulares é a distribuição de tamanho das nanopartículas, portanto, essa característica deve ser considerada na análise dos dados experimentais, geralmente, essa propriedade é contemplada por meio da utilização de uma distribuição do tipo log – normal frequentemente utilizada em histograma de tamanho adquirido a partir de Microscopia Eletrônica de Transmissão. Essa função  $f(x)$  é definida como uma distribuição normal (gaussiana) do logaritmo do argumento  $x$ :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x x_0} \exp\left[-\frac{\ln^2\left(\frac{x}{x_0}\right)}{2\sigma_x^2}\right] \quad (\text{B.1})$$

Essa é uma função assimétrica que se anula na origem, caracterizada pelo valor de sua mediana  $x_0$  e de sua largura  $\sigma_x$ . Existem três parâmetros que podem ser usados para medir a posição de uma distribuição:

- 1 – O valor típico, ou moda, que é a posição do máximo da densidade de probabilidades.
- 2 – A mediana, que corresponde a posição que separa a população na metade ( 50 % abaixo e 50 % acima).
- 3 – O valor médio, que consiste no centro de gravidade da distribuição.

Os valores médio e típico (moda) da distribuição log – normal são descrito como funções do valor mediano da largura de distribuição da seguinte forma:

$$\text{Valor médio } \langle x \rangle = x_0 \exp(\sigma^2/2)$$

$$\text{Valor típico } x_{\text{máximo}} = x_0 \exp(-\sigma^2)$$

A figura seguinte representa uma curva do tipo distribuição log – normal, onde são representados os três valores supracitados.

Normalmente as pesquisas nessa área envolvem mais de uma técnica e geralmente os resultados dessas análises são confrontados, para tanto, faz-se necessário a transformação de dados, nesse ponto é preciso ter muito cuidado, pois, geralmente se pensa em transformações simétricas e transformações lineares, porém, nesse caso a distribuição é assimétrica e a transformação não é linear. Como exemplo pode-se fazer a transformação entre diâmetro e volume, partindo de conceitos básicos observa-se:

$$V = \frac{\pi}{6}D^3 \quad (\text{B.2})$$

$$dV = \frac{\pi}{2}D^2 dD \quad (\text{B.3})$$

$$f(V)dV = f(D)dD \quad (\text{B.4})$$

$$f(V) = \frac{2}{\pi D^2} f(D) \quad (\text{B.5})$$

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_D^2} \frac{2}{\pi D^3} \exp\left[-\frac{\ln^2(\sqrt[3]{V/\langle V \rangle})}{2\sigma_D^2}\right] \quad (\text{B.6})$$

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_D^2} \frac{6}{3\pi D^3} \exp\left[-\frac{(1/9)\ln^2(V/\langle V \rangle)}{2\sigma_D^2}\right] \quad (\text{B.7})$$

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_V^2} \frac{1}{V} \exp\left[-\frac{\ln^2(V/\langle V \rangle)}{2\sigma_D^2}\right] \quad (\text{B.8})$$

Portanto, a dispersão do volume é o triplo da dispersão em diâmetros:

$$\sigma_V = 3\sigma_D \quad (\text{B.9})$$

Esse procedimento pode ser aplicado às outras relações fundamentais envolvendo os parâmetros em estudo. Dessa forma obtêm-se uma transformação adequada, proporcionando uma análise apropriada entre os resultados de técnicas distintas.

Na literatura é comum encontrar estudos envolvendo a análise de diâmetros, momentos magnéticos e volume/temperatura de bloqueio tendo como base uma distribuição do tipo log – normal modificada.

## Referências

- ADIBI, P. T. Z.; ZHDANOV, V. P.; LANGHAMMER, C.; GRONBECK, H. Transient Bimodal Particle Size Distributions During Pt Sintering on Alumina and Silica. *Journal Physical Chemistry C*. Vol. 119, (989 – 996), 2015.
- ALLIA, P.; COISSON, M.; KNOBEL, M.; TIBERTO, P.; VINAI, F. Magnetic Properties and giant magnetoresistance of melt-spun granular  $\text{Cu}_{100-x}\text{-Co}_x$  alloys. *Physical Review B*. Vol. 52, (15398 – 15401) 1995.
- ALLIA, P.; COISSON, M.; KNOBEL, M.; TIBERTO, P.; VINAI, F. Magnetic hysteresis based on dipolar interactions in granular magnetic systems. *Physical Review B*. Vol. 60, (12207 – 12211), 1999.
- BÁO, S. N.; CARVALHO, S. M. F. Apostila de Microscopia Eletrônica de Transmissão em Biologia. Brasília: Instituto de Biologia – Departamento de Biologia Celular. 2008.
- BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal Applied D*. Vol. 35, (R15) 2002.
- BERKOVSKI, B.; BASHTOVOY, V. *Magnetic fluids and applications handbook*. New York, Begell House. 1996.
- BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*. Vol. 30, n. 4 (120S – 129S) 1959.
- BERGER, P.; ADELMAN, N. B.; BECKMAN, K. J.; CAMPBELL, D. J.; ELLIS, A. B.; LISENSKY, G. C. Preparation and properties of an aqueous ferrofluid. *Journal of Chemical Education*. Vol. 76, n. 7, (947-948), 1999.
- BERKOVSKI, B.; BASHTOVOY, V. *Magnetic fluids and applications handbook*. New York, Begell House. 1996.

- BLANCO-GUTIERREZ, V.; SAEZ-PUCHE, R.; TORRALVO-FERNANDEZ, M. J. Superparamagnetism and interparticle interactions in ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*. Vol. **22**, (2992 – 3003), 2012.
- BOCKRIS, J. O. M.; KHAN, S. U. M. *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*. Plenum Prenum, New York, 1993.
- BORBÁTH, I.; KACSÓ, Z.; DÁVID, L.; POTENCZ, I.; DOINA, B.; OANA, M.; VEKÁS, L. Applications of magnetic nanofluids in rotating seals. *Convergence of micro- and nanoengineering*. Bucharest. Romanian Academy Publ. House (200 – 210), 2006.
- BRANDI, A. L.; DENARDIN, J. C.; SOCOLOVSKY, L. M.; KNOBEL, M.; ALLIA, P. Study of anhysteretic magnetization loops of Co<sub>0.35</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.65</sub> granular film. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 272, (1526 – 1527), 2004.
- BRANDI, A. L.; SOCOLOVSKY, L. M.; DENARDIN, J. C.; KNOBEL, M. Effects of dipolar interaction on magnetic properties of granular solids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 294, (127 – 132), 2005.
- BRANQUINHO, L. C.; MARCUS, S. C.; ANDERSON, S. C.; NICHOLAS, Z.; SOUSA, M. H.; RONEI, M.; ROBERT, I.; BAKUZIS, A. F. Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: Implications for cancer hyperthermia. *Scientific Reports*. Vol. 3 (1 – 10), 2013.
- BUJAKIEWICZ-KORONSKA, R.; HETMANCZYK, L.; GARBARZ-GLOS, B.; BUDZIAK, A.; KALVANE, A.; BORMANIS, K.; DRUZBICKI, K. Low Temperature Measurements by Infrared Spectroscopy in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ceramic. *Central European Journal of Physics* Vol. 3, (1 – 9), 2012.
- CABUIL, V. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, França, 1987.
- CAMILO, R. L. Tese de Doutorado, IPEN – 2006.
- CHUNG, D. Y.; ESLER, W. E. Magnetic field dependence of ultrasonic response time in ferrofluids. *IEEE Transactions on Magnetics*. Vol. 4 n. 5, (984 – 986), 1978.
- COEY, J. M. D. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge – University Press, EUA, 2009.

CULLITY, B. D. Introduction to Magnetic Materials. Addison – Wesley Publishing Company, EUA, 1972.

CULLITY, B. D. Elements of X – ray Diffraction. Massachusetts: Addison Wesley: Reading, 1978.

DAMIANE, F.; TATSCH, P. J. Apostila de Medidas para caracterização e análise de materiais – Microscopia Eletrônica de Transmissão. Campinas – SP: UNICAMP – Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – Departamento de Semicondutores Instrumento e Fotônica. 2000.

DORMANN, J. L.; BESSAIS, L.; FIORANI, D. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws. Journal of Physics C: Solid State Physics. Vol. 21, (2015 – 2034), 1988.

DORMANN, J. L.; CHERKAOUI, R.; SPINU, L.; NOGUHS, M.; LUCARI, F.; D'ORAZIO, F.; FIORANI, D.; GARCIA, A.; TRONC, E.; JÖLIVET, J. P. From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle assemblies Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol. 187, (L139 – L144), 1998.

EISBERG, R.; RESNICK, R. Física Quântica Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. Rio de Janeiro 28ª tiragem, Elsevier, 1979.

EL-HILO, M.; CHANTRELL, R. W.; O'GRADY, K. Journal Applied Physics. A model of interaction effects in granular magnetic solids. Vol. 84, (5114 – 5124), 1998.

FANYAO, QU.; MORAIS, P. C. An oxide semiconductor nanoparticle in na aqueous medium: A surface charge density investigation. Journal of Physical Chemistry B. Vol. 104, (5232 – 5236), 2000.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. Introdução ao Magnetismo dos Materiais. Editora Livraria da Física, Brasil, 2005.

FERRARI, E. F.; DA SILVA, F. C. S.; KNOBEL, M. Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys *Physical Review B*. Vol. 56, (6086 – 6093), 1997.

GARCÍA-OTERO, J.; GARCÍA-BASTIDA, A. J.; RIVAS, J. Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 189, (377 – 383), 1998.

GRAVINA, P. P.; BAKUZIS, A. F.; SKEFF NETO, K.; AZEVEDO, R. B.; MORAIS, P. C. Investigation of the pH effect on the stability of biocompatible magnetic fluids using time – dependent birefringence measurements, *Journal Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 289 (448 – 451), 2005a.

GRAVINA, P. P. Tese de doutorado – IF-UnB, 2005b.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. *Chemical Review*, Vol. 90(1), (33 – 72), 1990.

HUANG, Z. B.; TANG, F. Q. Preparation, structure, and magnetic properties of mesoporous magnetite hollow spheres *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 281, (432 – 436), 2005.

HOUK, L. R.; CHALLA, S. R.; GRAYSON, B.; FANSON, P.; DATYE, A. K. The Definition of “Critical Radius” for a Collection of Nanoparticles Undergoing Ostwald Ripening. *Langmuir*. Vol. 25(19), (11225 – 11227), 2009.

IBRAHIM, A. M.; EL-LATIF, M. M. A.; MAHMOUD, M. M. Synthesis and characterization of nano-sized cobalt ferrite prepared via polyol method using conventional and microwave heating techniques. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 506, (201 – 204), 2010.

JILES, D. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Chappman & Hall, EUA, 1991.

KITTEL, C. Physical Theory of Ferromagnetic Domains. *Reviews of Modern Physics*. Vol. 21, n. 4, (541 – 592), 1949.

KITTEL, C. *Introdução a Física do Estado Sólido*, LTC, Rio de Janeiro, 2006.

KNOBEL, M. Partículas finas: Superparamagnetismo e magnetorresistência gigante. Revista Brasileira de Ensino de Física. Vol. 3, n. 3, (387 – 395), 2000a.

KNOBEL, M. Os Superpoderes dos Nanomagnetos. Ciência Hoje. Vol. 27(159), (32 – 38) 2000b.

KNOBEL, M.; NUNES, W. C.; SOCOLOVSKY, L. M.; DE BIASI, E.; VARGAS, J. M.; DENARDIN, J. C. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 8, (2836 – 2857), 2008.

KODAMBAKA, S.; NGO, C.; PALISAITIS, J.; MAYRHOFER, P. H.; HULTMAN, L.; PERSSON, P. O. A. Kinetics of Ga Droplet Decay on thin Carbon Films. Applied Physics Letters. Vol. 102, (161601 – 1 – 4), 2013.

KUZMINSKI, M.; SLAWSKA-WANIEWSKA, A.; LACHOWICZ, K. K.; KNOBEL, M. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol. 205, (7 – 13), 1999.

LACAVA, Z. G. M.; AZEVEDO, R. B.; MARTINS, E. V.; LACAVA, L. M.; FREITAS, M. L. L.; GARCIA, V. A. P.; RÉBULA, C. A.; LEMOS, A. P. C.; SOUZA, M. H.; TOURINHO, F. A.; SILVA, M. F. da.; MORAIS, P. C. Biological effects of magnetic fluids: toxicity studies. Journal of Magnetism Mater. Vol. 201, (431-434), 1999.

LACAVA, B. M.; AZEVEDO, R. B.; SILVA, L. P.; LACAVA, Z. G. M.; SKEFF NETO, K.; BUSKE, N.; BAKUZIS, A. F. MORAIS, P. C. Particle sizing of magnetite-based magnetic fluid using atomic force microscopy: A comparative study with electron microscopy and birefringence Applied Physics Letters. Vol. 77, (1876 – 1878), 2000.

LACAVA, Z. G. M. Aplicações Biomédicas das nanopartículas magnéticas. In: DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Org) Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. 1 ed. São Paulo. Artliber, vol. 1 (pag. 175-181) 2006.

LEE, J. G.; PARK, J. Y.; OH, Y-J.; KIM, C. S Magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films prepared by a sol-gel method. *Journal of Applied Physics*, Vol. 84(5), (2801 – 2804), 1998.

JAKUBOVICS, J. P. Magnetism and magnetic materials. Institute of Materials, London, 1994.

LE BAIL, A. Monte Carlo Indexing with McMaille. *Powder Diffraction*. Vol. 19, N° 3 (249 – 254), 2004.

LANGFORD, J.; LOUER, D.; SCARDI, P. Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting. *Journal of Applied Crystallography*. Vol. 33 N° 2 (964 – 974), 2000.

LEITE, E. S. Dissertação de Mestrado – IF-UnB, 2009.

LUIS, F.; TORRES, J. M.; GARCÍA, L.M.; BARTOLOMÉ, J. STANKIEWICZ, J.

PETROFF, F. FETTAR, F.; MAURICE, J. L.; VAUÈS, A. Enhancement of the magnetic anisotropy of nanometer-sized Co clusters: Influence of the surface and of interparticle interactions. *Physical Review B*. Vol. 65, (094409 – 094419), 2002.

LUDERS, U.; BARTHELEMY, A.; BIBES, M.; BOUZEHOUE, K.; FUSIL, S.; JACQUET, E.; CONTOUR, J. P.; BOBO, J. F.; FONTCUBERTA, J.; FERT, A.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ : A Versatile Spinel Material Brings New Opportunities for Spintronics. *Advanced Materials*. Vol. 18, (1733 – 1736), 2006.

MARCAROFF, P. P.; PRIMO, F. L.; AZEVEDO, R. B.; LACAVA, Z. G. M.; MORAIS, P. C.; TEDESCO, A. C. Synthesis and characterization of a magnetic nanoemulsion as a promising candidate for cancer treatment. *IEEE Transactions on Magnetics*. Vol. 42, n. 10. (3596 - 3598), 2006.

MASSART, R. Magnetic fluid and process for obtaining them. 4 329 241 US Patent, deposited 1982.

MASSART, R. Synthesis of very fine maghemite particles. *Journal Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 149, (6 – 9), 1995.

McCURRIE, R. A. *Ferromagnetic Materials Structure and Properties*. San Diego, Academic Press Limited, 1994.

MELO, T. F. O. Dissertação de Mestrado, IF – UnB. 2004.

MORAIS, P. C.; TRONCONE, A. L.; TOURINHO, F. A.; PELEGRINI, F. Investigation of the Brownian relaxation and hydrodynamic radius in magnetic nanoparticles. *Solid State Commun.* Vol. 101, n. 9, (693 – 697), 1997.

MORAIS, P. C.; TEIXEIRA, C. B.; SKEFF NETO, K.; AZEVEDO, R. B.; LACAVAL, Z. G. M.; LACAVAL, L. M. Magnetic behavior of zero-field-frozen ferrofluid. *Solid State Commun.* Vol. 114, (59 – 62), 2000.

MORAIS, P. C. *Fluidos Magnéticos*. III Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca. Rio Grande do Sul. Rede Nanobiotec. MCT/CNPq. 2001.

MORAIS, P. C.; LACAVAL, B. M.; BAKUZIS, A. F.; LACAVAL, L. M.; SILVA, L. P.; AZEVEDO, R. B.; LACAVAL, Z. G. M.; BUSKE, N.; NUNES, W. C.; NOVAK, M. A. Atomic force microscopy and magnetization investigation of a water – based magnetic fluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 226, (1899 – 1900), 2001b.

MORAIS, P. C.; MEMBER, I. E. E. E.; GONÇALVES, G. R. R.; SKEFF NETO, K.; PELEGRINI, F.; BUSKE, N. Study of particle-particle interaction in magnetic fluids using magnetic Resonance. *IEEE Transaction Magnetic*. Vol. 38, (3225 – 3227), 2002

MORAIS, P. C. *Fluidos Magnéticos: Aplicações*. IV Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca. Rede Nanobiotec. MCT/CNPq. 2003.

MORAIS, P. C.; SANTOS, J. G.; SKEFF NETO, K.; PELEGRINI, F.; CUYPER, M. Magnetic resonance of magnetic fluid and magnetoliposome preparations. *Journal Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 293, (526 – 531), 2005a.

MORAIS, P. C.; SANTOS, J. G.; SILVEIRA, L. B.; OLIVEIRA, A. C.; Dynamic susceptibility investigation of biocompatible magnetic fluids: The surface coating effect. *Journal of Applied Physics*. Vol. 97, n. 10Q911, (10Q911-1 – 10Q11-3), 2005b.

MORAIS, P. C.; LIMA, E. C. O. Técnicas de preparação de nanopartículas magnéticas e fluidos magnéticos. In: DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Org). *Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. 1 ed. São Paulo: artliber, Vol. 1, (83 – 99), 2006a.

MORAIS, P. C.; GRAVINA, P. P.; SKEFF NETO, K. LACAVA, B. M. Birrefringence of maghemite-based magnetic fluid in the highly concentrated regime. *Thin Solid Films*. Vol. 515, n. 1 (226 – 230), 2006b.

MORRISH, A. H. *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley, New York, 1966.

MØRUP, S.; TRONC, E. Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles *Physical Review Letters*. Vol. 72, (3278 – 3281), 1994.

MOSINIEWICZ-SZABLEWSKA, E.; SAFARIKOVA, M.; SAFARIK, I. Magnetic studies of ferrofluid-modified spruce sawdust. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol. 40 (6490 – 6496), 2007.

MOUMEN, N.; PILENI, M. P. New syntheses of cobalt ferrite particles in the range 2 – 5 nm: comparison of the magnetic properties of the nanosized particles in dispersed fluid or in powder form. *Chemistry of Materials*. Vol. 8 (1128 – 1134), 1996.

OLIVEIRA, F. M. L.; AVELINO, S. R.; ELÓI M. T. A.; GRAVINA, P. P.; SKEFF NETO, K.; LIMA, E. C. D.; MORAIS, P. C. The influence of the nanoparticles dilution upon the structure of molecular-coated magnetic fluid. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 352, (3689 – 3691), 2006.

OLIVEIRA, F. M. L. *Dissertação de Mestrado – IF-UnB*, 2009.

PAPELL, S. S. Low viscosity fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. 3 215 572 US Patent, 1965.

PAJIC, D.; ZADRO, K.; RISTIC, R.; ZIKOVIC, I.; SKOKO, Z.; BABIC, E. Thermal relaxation of magnetic clusters in amorphous Hf<sub>57</sub>Fe<sub>43</sub> alloy. Journal of Physics: Condensed Matter. Vol. 19, (296207 – 296223), 2007.

PAJIC, D.; JAGLICIC, Z.; TRONTELJ, Z. Slow magnetic dynamics in the K<sub>2</sub>M<sup>II</sup><sub>3</sub>M<sup>III</sup><sub>2</sub>F<sub>15</sub> multiferroic system. Journal of Applied Physics. Vol.112, (07308 – 1 – 9), 2012.

PARKER, S. C.; CAMPBELL, C. T. Kinetic Model for Sintering of Supported Metal Particles with Improved Size-Dependent Energetics and Applications to Au on TiO<sub>2</sub>(110). Physical Review B. Vol. 75 (035430 – 1 – 15), 2007.

RESPAUD, M.; BROTO, J. M.; RAKOTO, H.; FERT, A. R.; THOMAS, L.; BARBARA, B.; VERELST, M.; SNOECK, E.; LECANTE, P.; MOSSET, A.; OSUNA, J.; OULD ELY, T.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles. Physic Review B Vol. 57 (2925 – 2935) 1998.

RIETVELD, H. M. Aprofile refinement method for nuclear and magnetic structure. Journal of Applied Crystallography. Vol. 2 (65 – 71), 1969.

RODRIGUEZ, A. F. R. Tese de doutorado – IF-UnB, 2003.

ROSENSWEIG, R. E. Ferrohydrodynamics. 1ed. New York: DOVER, 1985.

ROSENSWIG, R. E. Ferrohydrodynamic. Mineola, NY, Dover Publication, INC. 1997.

ROSENWEIG, R. E. Theory for stabilization of magnetic colloid in liquid metal. Journal of Magnetism and Magnetic Material. Vol. 201 (1 – 6), 1999.

ROUT, S.; SENTHIL KUMAR, M.; ASWAL, D. K. GUPTA, S. K. Superparamagnetism and giant magnetoresitence in sputtered FeCuAg granular films. Physic B. Vol. 405 (345 – 351) 2010.

SANKAR, S.; BERKOWITZ, A. E.; SMITH, D. J. Spin-dependent transport of Co-SiO<sub>2</sub> granular films approaching percolation. *Physic Review B*. Vol. 62, (14273 - 14278) 2000.

SANTOS, J. G.; SILVEIRA, L. B.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P. C. Dynamic susceptibility investigation of magnetite-based biocompatible magnetic fluids. *IEEE Transactions on Magnetics*. Vol. 40, n. 4, (3030 – 3032) 2004.

SCHMIDT, V.; WITTEMANN, J. V.; GOSELE, U. Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires. *Chemistry Review*. Vol. 110, (361 – 388), 2010.

SINNECKER, J. P. Materiais magnéticos doces e materiais ferromagnéticos amorfos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. Vol. 22(3), (396 – 405), 2000.

SHILIOMIS, M. I. Magnetic fluids. *Soviet Physics – Usp*. Vol. 17, (153 – 154), 1974.

SHTRIKMAN, S.; WOHLFARTH, E. P. The theory of the Vogel-Fulcher law of spin glasses. *Physic Letters*. Vol. 85A, (457 - 460), 1981.

STEARNS, M. B.; CHENG, Y. Determination of para and ferromagnetic components of magnetization and magnetoresistance of granular Co/Ag films (invited). *Journal of Applied Phycsics*. Vol. 75 (6894 – 6899) 1994.

STEIN, C. R. Dissertação de Mestrado. IF – UnB, 2011.

STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*. Vol. 27, (3475 – 3519) 1991.

TARJA, P.; MORALES, M. DEL, P.; VERDAGUER, S. V.; CARREÑO, T. G.; SERNA, C. J. The prepatation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol. 36 (R182-R183), 2003.

TIROSH, E.; SHEMER, G.; MARKOVICH, G. Opitimizing cobalt ferrite nanocrystal synthesis using a magneto-optical probe. *Chemister Material*. Vol. 18 (465 – 470), 2006.

TOURINHO, F. A.; DEPEYROT, J.; SILVA, G. J. da.; LARA, M. C. L. Electric double layered magnetic fluids (EDL-MF) based on spinel ferrite nanostructures

$[(M_{1-x}^{+3} Fe_x^{+3})_A](Fe_{2-x}^{+3} M_x^{+2})_B O_4^{-2}$ . Brazilian Journal Physics. Vol. 28, n.4, 1998.

TUCEK, J.; KEMP, K. C.; KIM, K. S.; ZBORIL, R. Iron-Oxide-Supported Nanocarbon in Lithium-Ion Batteries, Medical, Catalytic, and Environmental Applications. ACS NANO. Vol. 8 N° 8 (7571 – 7612), 2014.