



Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina – FUP

Programa de Pós – Graduação em Ciência de Materiais (PPG-CIMA)

Dissertação de Mestrado

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DO
TIPO CORE-SHELL $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

CARLOS ALBERTO SOARES DE FRANÇA

Planaltina – DF

2018

Universidade de Brasília
Faculdade UnB Planaltina – FUP

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DO
TIPO CORE-SHELL $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

Carlos Alberto Soares de França

Dissertação apresentada ao programa Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais.

Orientador: Prof° Dr. Jérôme Depeyrot

Co-orientador: Prof° Dr. Franciscarlos Gomes da Silva

Banca Examinadora:

Prof Dr. Jérôme Depeyrot	IF-UnB (Presidente)
Prof Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva	FUP-UnB
Profª Drª Priscilla Coppola de Souza Rodrigues	FUP-UnB
Dr. Rafael Cabreira Gomes	IF-UnB (Suplente)

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

SF837e Soares de França, Carlos Alberto
ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS
DO TIPO CORE-SHELL $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ / Carlos
Alberto Soares de França; orientador Jérôme Depeyrot; co
orientador Franciscarlos Gomes da Silva. -- Brasília, 2018.
67 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais)
-- Universidade de Brasília, 2018.

1. ferrofluidos. 2. nanopartículas magnéticas. 3.
ferritas mistas Core-Shell. 4. caracterização química e
estrutural. 5. aplicações. I. Depeyrot, Jérôme, orient. II.
Gomes da Silva, Franciscarlos, co-orient. III. Título.

Universidade de Brasília
Faculdade UnB Planaltina – FUP

Termo de Aprovação

Trabalho aprovado. Planaltina, 14 de junho de 2018:

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DO
TIPO CORE-SHELL $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

Carlos Alberto Soares de França

Banca Examinadora

Prof Dr. Jérôme Depeyrot
Presidente da Banca (IF-UnB)

Prof Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva
Membro Interno do Programa PPG-CIMA (FUP-UnB)

Prof.^a Dr.^a. Priscilla Coppola de Souza Rodrigues
Membro Externo do Programa (FUP-UnB)

“Mas a sabedoria que vem do alto é antes de tudo pura; depois, pacífica, amável, compreensiva, cheia de misericórdia e de bons frutos, imparcial e sincera”.

Tiago 3:17

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** acima de tudo pelo seu amor incondicional a mim. A Ele que é o Grande Autor da Vida, que me deu o ar para respirar, uma mente saudável para pensar e a coragem e disposição para lutar e ir à busca dos meus sonhos. À **Jesus Cristo**, o meu modelo de hombridade, caráter e humanidade. Sei que seguindo o seu exemplo desenvolverei todo o meu potencial como homem e filho de Deus. Ele é a razão de tudo, o merecedor de toda honra e de toda a glória.

Agradeço a minha querida e amada esposa **Alessa Chaves**, obrigado pelo seu amor, cuidado e compreensão ao longo desta caminhada. Em especial por este momento lindo em nossas vidas em que se aproxima a chegada do nosso primeiro bebezinho. À minha **mãe Delane** por ter me educado e me amado, por abrir mão de algumas conquistas pessoais para nos criar. Ao irmão **Gildan** pela amizade, sobrinhos, meu sogro **João Alves**, minha sogra **Benedita** e meu cunhado **João Gustavo** – grande contrabaixista. Aos meus amigos de UnB **Sandro Brito** e **Marcelo Rodrigues**, pelas discussões filosóficas, políticas, científicas e da vida.

Agradeço ao meu pastor **Luís Cláudio** e sua esposa **Juliana**, que sempre têm orado por mim e minha família; à minha igreja PIBVAL que é mais do que uma comunidade de fé – é uma família em Cristo; aos meus amigos **Eudivan**, **Hevinho**, **Samira**, **Júlio Cesar**, **Rafael**, **Michelle** e **Denis** entre tantos outros.

Agradecimento mais que especial ao meu orientador, coordenador do grupo 3NANO do Instituto de Física da Universidade de Brasília, Prof^o Dr. **Jêrôme Depeyrot** pela grande oportunidade e incentivo na pesquisa ao longo destes 2 anos de mestrado, pela estruturação da minha pesquisa e direcionamento, altamente importante para quem está começando; ao meu co-orientador prof^o Dr **Franciscarlos Gomes da Silva** que me acompanhou durante todas as fases e contribuiu com enormes dicas e sugestões, além das revisões e acréscimos; ao coordenador do programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais da UnB/FUP prof^o Dr. **Alex Fabiano** pelas excelentes dicas, pela grande ajuda na absorção atômica e pela excepcional aula na disciplina de ciências coloidais e superfície da FUP/UnB;

Agradeço aos professores **Mauro Francisco Pinheiro da Silva** e **Priscilla Coppola de Souza Rodrigues** que juntamente com o meu orientador fizeram parte da minha banca de defesa. Obrigado pelas correções, sugestões e contribuições.

Agradecimento especial ao Dr. **Rafael Cabreira** pela amizade e exemplo de humildade em compartilhar o conhecimento e por ter colaborado como suplente de banca de defesa;

Agradeço aos colegas do laboratório GFC por este período de convivência e crescimento: **Guilherme, Thiago, Márcio, Valdir, Tatiane, Clauber, Vanessa, Bárbara** e ao Msc **Paulo Brito** pela prontidão em ajudar nas horas em que surgiam problemas de bancada; aos meus colegas de turma de mestrado em Ciência de Materiais **Marcelo Presidente, Marcelo Noivo, Faby, Vagner** e **Eduardo** por esta jornada do curso; ao meu ex-chefe na FAV profº Dr. **Tairone Paiva Leão** pelo incentivo em fazer o mestrado e pelo encorajamento em continuar no caminho da pesquisa científica. Agradeço aos excelentes servidores da FUP-UnB **Jorivê** (aposentado) e **Aristídes** pela qualidade no serviço público prestado.

Por fim, agradeço a minha querida **Universidade de Brasília** na condição de cidadão, aluno e servidor desta honrada instituição que mesmo em tempos de crises com enormes desafios no cenário local e nacional, tem se esforçado para cumprir a sua missão vanguardista no ensino, na pesquisa e na extensão universitária.

RESUMO

Nanopartículas magnéticas são alvo de estudo da comunidade científica a mais de 60 anos. Esses nanomateriais possuem grande potencial tecnológico de atuação em diversas áreas como, por exemplo, eletroeletrônicos, energéticos, biológicos e medicinais. Partindo deste contexto de aplicações, elaboramos ferritas mistas de nanopartículas magnéticas *core-shell* com core composto de cobalto, cobre e zinco na proporção de 50%, 25% e 25%, respectivamente. Esses materiais foram obtidos através de reações de síntese pelo método de Coprecipitação Hidrotérmica. A caracterização química realizada por Espectroscopia de Raio X por Dispersão em Energia (EDX) e por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS) sugeriu a estequiometria $\text{Co}_{0,52}\text{Cu}_{0,24}\text{Zn}_{0,24}\text{Fe}_{2,01}\text{O}_4 @ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ com fração molar do core igual 0,33. A caracterização estrutural das nanopartículas por Difratometria de Raios X (XRD) remeteu a um diâmetro médio, calculado pela equação Scherrer, na etapa de coprecipitação igual a 10,02 nm e 9,2 nm para a etapa final de peptização. O parâmetro de malha, investigado pela lei de Vegard, apresentou valores de 8,393 Å para o core e 8,376 Å para o shell indicando boa concordância com os valores *bulk*. A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) apresenta nanopartículas aproximadamente esféricas com excentricidade aproximadamente 0,88. Os histogramas obtidos em cada uma das etapas (coprecipitação, acidificação e ferrofluido) apresentam tamanhos d_0 iguais a 10,02 nm, 8,51 nm e 8,88 nm, respectivamente. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) evidenciam os planos [311] e [220]. Em suma, os dados apresentados acima ratificam a fabricação de materiais magnéticos com a composição química de interesse pelo método de síntese proposto.

Palavras Chaves: ferrofluidos magnéticos; nanopartículas magnéticas; ferritas mistas Core-Shell; caracterização química e estrutural; aplicações.

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles have been studied by the scientific community for more than 60 years. These nanomaterials have great technological potential of acting in several areas such as, for example, electro-electronics, energy, biological and medical. From this context of applications, we prepared mixed core-shell magnetic nanoparticles with core composed of cobalt, copper and zinc in the proportion of 50%, 25% and 25%, respectively. These materials were obtained through synthesis reactions by the Hydrothermal Coprecipitation method. The chemical characterization by X-ray Spectroscopy by Energy Dispersion (EDX) and Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) suggested the stoichiometry $\text{Co}_{0,52}\text{Cu}_{0,24}\text{Zn}_{0,24}\text{Fe}_{2,01}\text{O}_4 @ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ with a core molar fraction of 0.33 . The structural characterization of the nanoparticles by X-ray diffraction (XRD) referred to a mean diameter, calculated by the Scherrer equation, in the step of coprecipitation equal to 10.02 nm and 9.2 nm for the final step of peptization. The mesh parameter, investigated by Vegard's law, presented values of 8,393 Å for core and 8,376 Å for shell indicating good agreement with bulk values. Transmission electron microscopy (MET) analysis shows approximately spherical nanoparticles with an eccentricity of approximately 0.88. The histograms obtained in each of the steps (coprecipitation, acidification and ferrofluid) have sizes d_0 equal to 10.02 nm, 8.51 nm and 8.88 nm, respectively. The high resolution transmission electron microscopy images (HRTEM) show the plans [311] and [220]. In summary, the data presented above ratify the manufacture of magnetic materials with the chemical composition of interest by the proposed synthetic method.

Keywords: ferrofluids magnetic; magnetic nanoparticles; Core-Shell composite ferrites; chemical and structural characterization; applications.

SUMÁRIO

Introdução	16
CAPÍTULO I	23
<i>Dispersão de Nanopartículas Magnéticas em Ferrofluidos Aquosos</i>	23
1.1 Design e Produção de Nanopartículas de Ferritas	23
1.2 Estratégia de Dispersão em Meio Ácido – A Formação da Estrutura <i>Core/Shell</i>	26
1.3 Peptização e Estabilidade Coloidal	29
CAPÍTULO II	34
<i>Características das Nanopartículas de Ferritas do Tipo Core/Shell</i>	34
2.1 Estrutura Espinélio	34
2.2 Modelo <i>Core/Shell</i> de Composição Química	36
CAPÍTULO III	39
<i>Técnicas Experimentais</i>	39
3.1 Síntese Química das Nanopartículas	39
3.2 Difratomia	41
3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	44
3.4 Análises Química	46
3.4.1 Espectroscopia de Raio X por Dispersão em Energia (EDX).....	46

3.4.2 Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS).....	47
CAPÍTULO IV	50
<i>Resultados e Discussão</i>	50
4.1 Composição Química das Nanopartículas	50
4.1.1 EDX	50
4.1.2 FAAS	52
4.2 Estrutura Cristalina das Nanopartículas	53
4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	56
CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	60
REFERÊNCIAS	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Representação das fórmulas cristalográficas das estruturas espinélio para as ferritas mistas deste trabalho	35
Tabela 2.2	Fator de ocupação (δ) para alguns espinélios. $\delta = 0$ corresponde a um espinélio normal; $\delta = 0,5$ corresponde a um espinélio mista	35
Tabela 2.3	Distâncias entre Zn^{2+} ou Fe^{3+} e o O^{2-} para ferritas bulk de zinco e Z4A em sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B)	36
Tabela 2.4	Volume molar das ferritas puras	37
Tabela 4.1	Percentuais das frações dos Metais nas amostras para cada etapa e valores de χ_M obtidos	50
Tabela 4.2	Índices Estequiométricos da fórmula química	51
Tabela 4.3	Concentrações dos metais obtidas por AAS, Percentuais das Frações para cada Etapa e Valores de χ_M	52
Tabela 4.4	Valores das frações volumétricas e da espessura obtidos para cada Etapa	53
Tabela 4.5	Indexação dos Principais Picos: valores das distâncias interplanar; parâmetro de rede e diâmetro das nanopartículas	55
Tabela 4.6	Comparação dos diâmetros das nanopartículas (XRD e TEM)	58

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1	Representação das dimensões das estruturas, do nível atômico ao macroscópico	16
Figura I.2	Ilustração de aplicação: hipertermia magnética	18
Figura I.3	Ilustração de aplicação: vedação dinâmica	18
Figura I.4	Figura de mérito: multiferróicos	19
Figura I.5	Resultados das observações de HRTEM para BFO-CZCF (a e b) ...	20
Figura I.5	Resultados das observações de HRTEM para BFO-CZCF (d-f) ...	21
Figura 1.1	Esquema geral de síntese de líquidos EDL-MF	23
Figura 1.2	Representação esquemática experimental para produção de nanopartículas magnéticas.....	24
Figura 1.3	Mecanismo genérico de condensação dos metais do bloco d	25
Figura 1.4	Mecanismo de formação de partículas uniformes em solução: curvas de nucleação x crescimento cristalino	26
Figura 1.5	Desenho representando a estrutura Core/Shell das nanopartículas de ferritas mistas	27
Figura 1.6	Evidência experimental do modelo núcleo superfície	28
Figura 1.7	Balanço: agitação Browniana x energia gravitacional	30
Figura 1.8	Representação da Dupla Camada Elétrica	32
Figur 1.9	Potencial de interação de par envolvido em colóides magnéticos	33
Figura 2.1	Representação da célula elementar da estrutura cúbica espinélio	34
Figura 3.1	Resumo das etapas de produção de ferrofluido utilizada neste trabalho	39
Figura 3.2	Esquema geral representativo das etapas <i>produção das nanopartículas, acidificação e peptização</i>	40

Figura 3.3	Representação esquemática do fenômeno da difração de raios X ...	42
Figura 3.4	Difratogramas XRD de diferentes momentos de síntese de ferritas pura de cobalto	43
Figura 3.5	Difratômetro de Raio X de monocristal da central analítica (IQ/UnB)	44
Figur 3.6	Representação esquemática dos sinais gerados pela incidência de um feixe eletrônico de alta energia através de uma amostra fina	44
Figura 3.7	Microscópio Eletrônico de Transmissão do LabMic – UFG	45
Figura 3.8	Representação esquemática do fenômeno da fluorescência de raios X	46
Figura 3.9	Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva da central analítica (IQ/UnB)	47
Figura 3.10	Protocolo de abertura de amostra para leitura em espectrômetro de absorção atômica	48
Figura 3.11	Componentes básicos dos instrumentos de absorção atômica	48
Figura 3.12	Espectrômetro de chama em rotina no GFC (IF-UnB)	49
Figura 4.1	Difratogramas das ferritas mistas deste trabalho	54
Figur 4.2	Micrografias e histogramas das nanopartículas de cada etapa de síntese	57
Figura 4.3	Planos cristalinos e imagens FFT das amostras obtidas neste trabalho	59

LISTA DE ABREVIATURAS

Derjaguim, Landau, Verwey, e Overbeek	DLVO
Diâmetro de Raio X	D_{RX}
Difração de Raios X	XRD
Electric Double Layered Magnetic Fluids	EDL-MF
Espectrometria de Absorção Atômica em Chama	FAAS
Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia	EDX
Espessura	e
Fast Fourier Transform	FFT
Fator de Ocupação	(δ)
Fluido Magnético	FM
Fração Molar	(χ_M)
Fração Volumétrica do Shell	(ϕ_S)
Fração Volumétrica das Nanopartículas	(ϕ_P)
Fração Volumétrica do Core	(ϕ_C)
International Centre for Diffraction Data	ICDD
Metros	m
Microscopia Eletrônica de Transmissão	TEM
Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução	HRTEM
Mililitros	mL
Nanômetros	nm
Parâmetro de Malha	<a>
Volume Molar	V_M

Introdução

No presente século, é cada vez mais frequente o uso de bens e produtos com tecnologias avançadas, algo que já faz parte do nosso cotidiano. Uma verdadeira revolução científico-industrial nesse campo alterou profundamente as relações sociais entre o homem e o ambiente. Parte desta revolução, nos últimos 60 anos, tem ocorrido no campo da nanociência e da nanotecnologia com o desenvolvimento de novas teorias e novos modelos científicos, além da miniaturização de estruturas complexas incentivados pela crescente demanda de mercado.

A nanotecnologia permite que a comunidade científica produza relevantes avanços nas ciências através da manipulação de materiais em escala nanométrica (10^{-9} m). Esta escala está localizada entre os níveis atômico (10^{-10} m) e celular (10^{-7} m), figura I.1, e tem uma característica peculiar ao apresentarem propriedades intrínsecas que se destacam em relação às suas estruturas em tamanho macroscópico (TARTAJ et al., 2003).

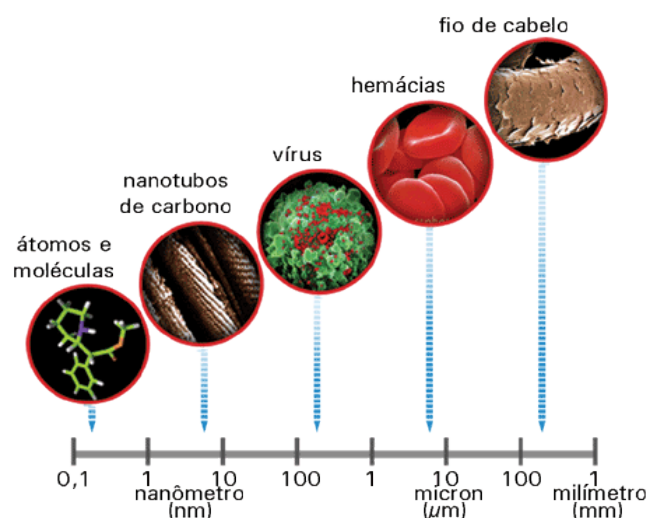


Figura I.1 – Representação das dimensões das estruturas, do nível atômico ao macroscópico. **Fonte:** (ZANONI 2018).

Os fluidos magnéticos (FM), ou simplesmente ferrofluidos, fazem parte desta classe de materiais nanoestruturados. Eles são definidos como dispersões coloidais compostas de duas fases: uma fase dispersa (nanopartículas) e uma dispersante (líquido carreador, por exemplo, a água). (SHAW, 1975).

Este tipo de material reúne características estruturais elétricas e magnéticas relacionadas às propriedades das nanopartículas, além das características específicas dos líquidos tais como compressibilidade, viscosidade e tensão superficial (SHARIFI; SHOKROLLAHI, 2012). A estabilidade coloidal dos ferrofluidos depende do balanço de interações entre os componentes atrativos (forças de Van der Waals e Dipolar Magnéticas) e os componentes repulsivos (forças de Repulsão Eletrostática e/ou Repulsão Estérica por agentes surfactantes).

Os fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (do inglês *Electric Double Layered Magnetic Fluid* – EDL-MF) são nanopartículas do tipo *core@shell* à base de ferritas $MFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ sendo M^{2+} um metal divalente, como, por exemplo, Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , em meio ácido ou básico, estabilizadas pelo equilíbrio entre a densidade de cargas superficiais da dupla camada elétrica e os contra-íons presentes no seio da solução. Estes materiais possuem um largo campo de aplicação tecnológica envolvendo, por exemplo: aplicações biomédicas no combate às doenças; energéticas em dispositivos eficientes; e multifuncional em dispositivos microeletrônicos. Essas aplicações mostram a necessidade do aperfeiçoamento dos materiais para o *design* de nanomateriais tecnológicos.

Na área biomédica, por exemplo, a hipertermia magnética (figura 1.2) e a ressonância magnética nuclear (RMN) são promissoras no diagnóstico oncológico. Na primeira, a relaxação magnética induzida pela aplicação de um campo magnético (\vec{H}) de alta frequência nas nanopartículas converte energia eletromagnética em energia térmica gerando aquecimento localizado e destruindo as células cancerígenas dos órgãos dos pacientes (JORDAN et al., 2009). A segunda utiliza nanopartículas comerciais de maghemita como agente de contraste para localizar e diagnosticar infartos cerebrais e cardíacos, lesões hepáticas ou tumores. Essas nanopartículas se acumulam em regiões dos tecidos doentes e por isso podem ser comparadas com as regiões dos tecidos bons e/ou normais (KARGOL; MALKINSKI; CARUNTU, 2012).

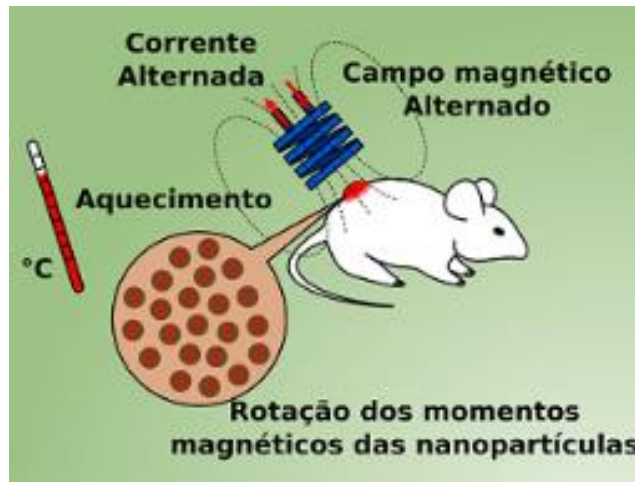


Figura I.2 – Representação ilustrativa da aplicação de campo magnético em animais no combate a células cancerígenas em hipertermia magnética. **Fonte:** adaptado de (SAVIGNANO, 2016).

Na área de energia, a vedação dinâmica é um bom exemplo (figura I.3). Discos rígidos de computadores são dispositivos com dois ambientes distintos interligados por um eixo. De um lado um compartimento limpo projetado para registrar e ler as informações no disco rígido; do outro lado um sistema de refrigeração apropriada. A cavidade voltada para o lado do eixo ligado ao disco rígido precisa ser selada na região de contato entre eles a fim de evitar contaminações e prejudicar a leitura. Para esta selagem é aberto um sulco no eixo que é preenchido com ferrofluido. O campo magnético do equipamento o mantém no lugar impedindo assim a entrada de impurezas e deixando o eixo livre para girar (SCHERER; FIGUEIREDO NETO, 2005).

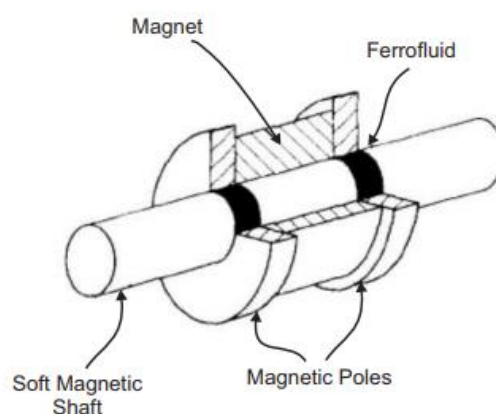


Figura I.3 – Representação da vedação dinâmica em discos rígidos. Detalhe para o uso de ferrofluido como selante das imperfeições de contornos do dispositivo periférico. **Fonte:** (SCHERER; FIGUEIREDO NETO, 2005).

Ferrofluidos também são utilizados em sistemas de resfriamento de alto-falantes. O calor transferido pela bobina do autofalante aquece o ferrofluido com capacidade térmica bem superior a do ar (0,24 cal/g°C). O líquido magnético adere ao ímã do dispositivo sonoro e melhora a eficiência na troca de calor (RAJ; MOSKOWITZ, 1990).

Outro grupo de materiais que vem se destacando por conta do seu potencial de aplicação tecnológica são os materiais multifuncionais. Uma classe deles são os denominados materiais multiferróicos, definidos como materiais magnéticos que apresentam dois ou mais parâmetros ferróicos simultaneamente na mesma fase (ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade). Uma figura de mérito (figura I.4) representa os acoplamentos primários ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade comutáveis respectivamente pelo campo magnético, campo elétrico e por um estresse aplicado (vértices do triângulo). No entanto, esses materiais se destacam na confecção de aplicações tecnológicas por apresentarem acoplamentos cruzados, ou seja, o acoplamento entre os parâmetros ferróicos, representados pelos lados do triângulo na figura de mérito. Por exemplo, o piezomagnetismo (acoplamento entre o ferromagnetismo e a ferroeletricidade) concede um enorme potencial para utilização em projetos de novos sensores funcionais e dispositivos multiestados (SPALDIN, 2017).

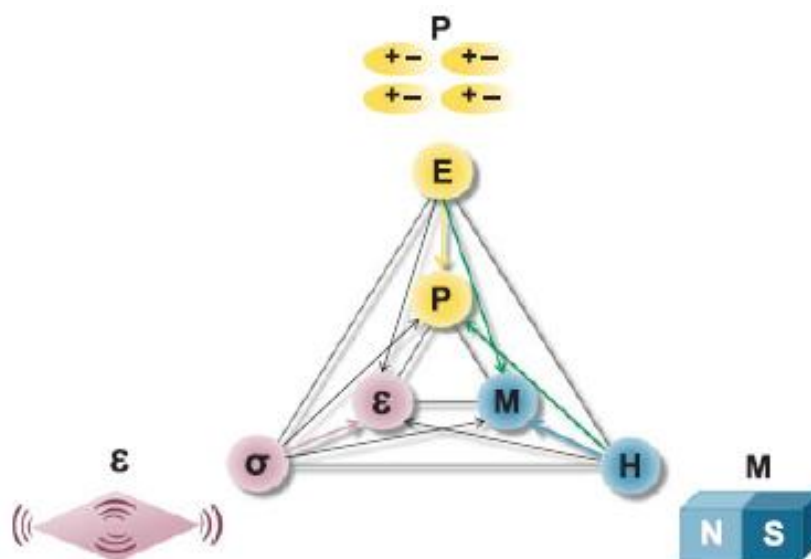


Figura I.4 – Figura de Mérito. Representação dos parâmetros: ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade. Os vértices do triângulo representam os acoplamentos primários e os lados representam os acoplamentos cruzados. **Fonte:** (SPALDIN, 2017).

Multiferrícos como, por exemplo, o BeFeO_3 (BFO) são acoplados às ferritas de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (CZCF) para formar o nanocompósito $[(\text{BeFeO}_3)_{0,5}(\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0,5}]$. Em um trabalho recente (MUKHOPADHYAY et al., 2012) esse material foi sintetizado pelo método da coprecipitação hidrotérmica e posteriormente caracterizado por diversas técnicas para investigação estrutural, química e morfológica. A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) somada a difração raios X (XRD), revelaram para estas estruturas, tamanhos de 19 nm e 12 nm para BFO e CZCF, respectivamente. Com isso nanocompósitos BFO-CZCF possuíam tamanho resultante de 16,5 nm. Esta diferença no tamanho final do BFO-CZCF em relação as suas partes individuais foi explicada pelo fato de o BFO dificultar o crescimento do núcleo de CZCF. Na figura I.5 (de a até f) observa-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do BFO-CZCF.

O Histograma de distribuição de nanopartículas (figura I.5 parte c) mostra curvas do tipo log-normal constituindo um conjunto de nanopartículas com tamanhos entre 15 nm e 17 nm. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) permitiram observar os planos cristalográficos indexados a partir das distâncias interplanares. A figura I.5-f apresenta o diagrama de difração eletrônica correspondente. (MUKHOPADHYAY et al., 2012).

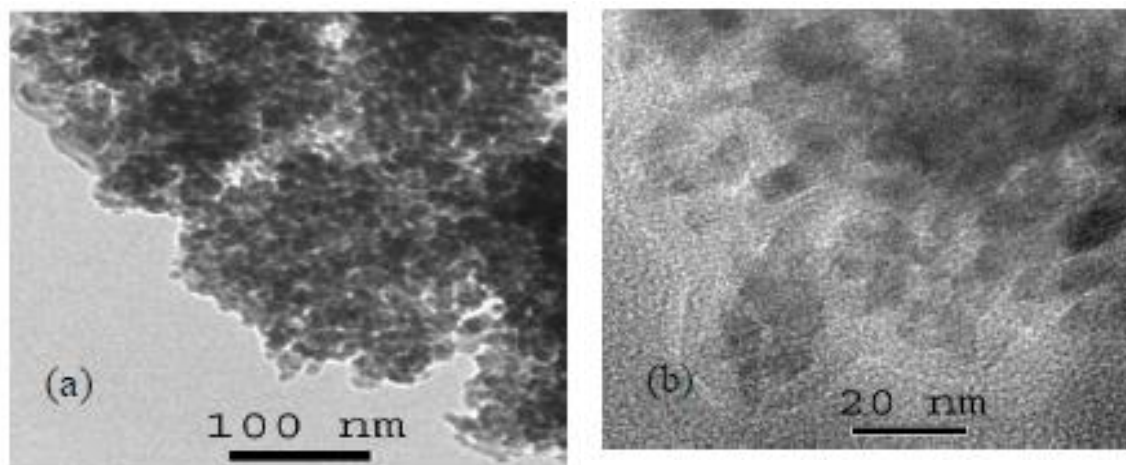


Figura I.5 – Resultados das observações de HRTEM para BFO-CZCF; (a,b) micrografias; **Fonte:** (MUKHOPADHYAY et al., 2012).

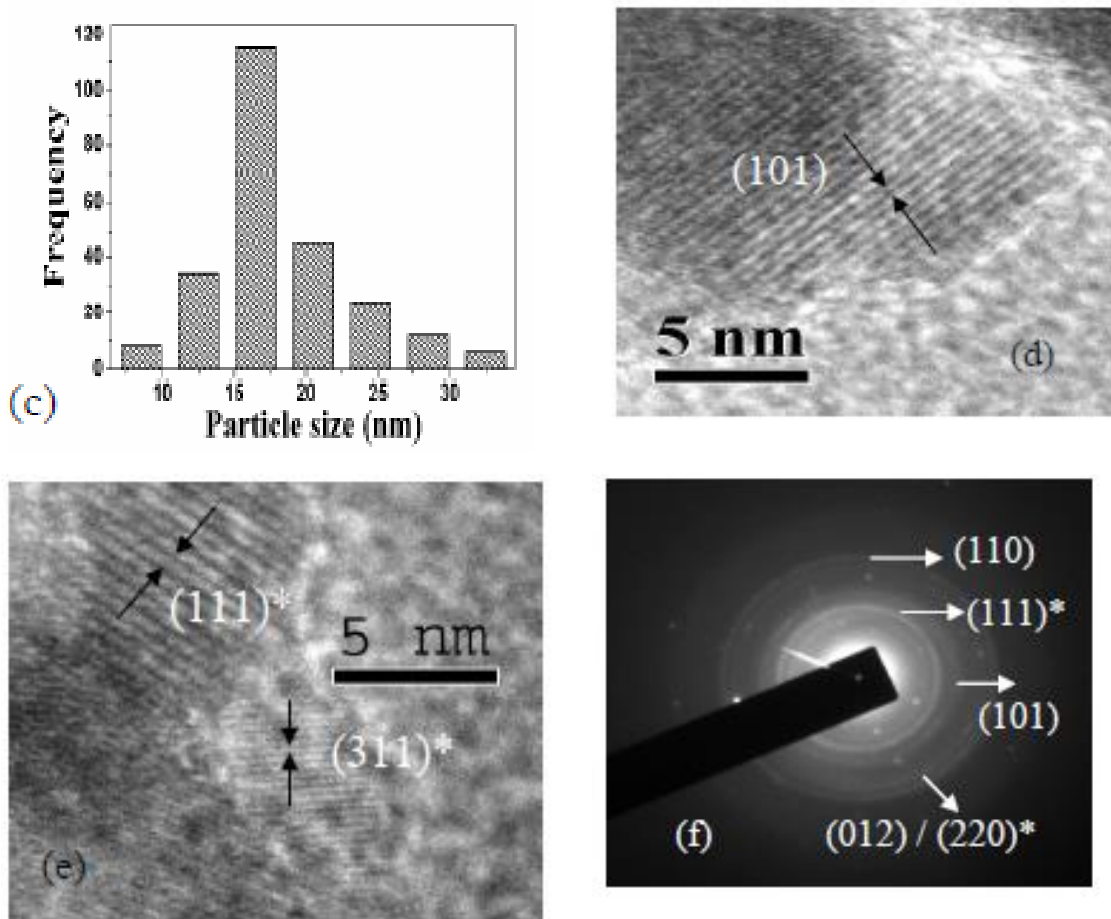


Figura 1.5 – Resultados das observações de HRTEM para BFO-CZCF (continuação) (c) histograma da distribuição de partículas nos sítios; (d,e) padrões dos planos cristalográficos; (f) padrão SAED. Aqui o * representa o plano (220) do CZCF. **Fonte:** (MUKHOPADHYAY et al., 2012).

Este trabalho teve como objetivo geral a síntese de fluidos magnéticos do tipo *core/shell* (núcleo-superfície) composto por nanopartículas de ferritas mistas de cobalto, cobre e zinco. As amostras estudadas aqui têm composição química nominal $\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{Zn}_z\text{Fe}_\lambda\text{O}_4@-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ preparadas pelo método da coprecipitação hidrotérmica como via de síntese visto que elas podem no futuro apresentar características promissoras em aplicações energéticas, biomédicas e multiferróicas. Os objetivos específicos são:

- ✓ Sintetizar ferritas mistas de cobalto, cobre e zinco na proporção de 50%; 25% e 25%, respectivamente;
- ✓ Estudar as etapas de síntese (coprecipitação, acidificação e ferrofluido) por meio da caracterização química;

Esta dissertação possui quatro capítulos que estão organizados da seguinte forma:

Capítulo I. Dispersão de Nanopartículas Magnéticas em Ferrofluidos Aquosos –

Este capítulo se propõe a discutir alguns temas que envolvem a elaboração de fluidos magnéticos e a estabilidade coloidal. Para isto, partimos de uma visão atômica reacional com os conceitos da química de formação de produtos inorgânicos estáveis evidenciando argumentos sobre a morfologia, a composição química dos materiais formados e o crescimento dos cristais inorgânicos (nucleação e crescimento cristalino). Abordamos, em seguida, a questão da estabilidade coloidal dos ferrofluidos e seus principais fatores de agregação.

Capítulo II. Características das Nanopartículas de Ferritas do Tipo Core/Shell –

Dedicamos este capítulo à exposição da estrutura cristalina dos materiais formados; o modo de organização espacial dos sítios de ocupação das ferritas mistas; seus desvios estequiométricos relativos e o modelo de composição química núcleo-superfície adotado para ferritas estequiométricas.

Capítulo III. Técnicas Experimentais –

Nos propomos a apresentar de forma detalhada e minuciosa o protocolo geral de elaboração dos ferrofluidos de dupla camada elétrica usado nesta dissertação; os princípios teóricos norteadores das técnicas experimentais utilizadas, e a descrição do protocolo utilizado em cada análise.

Capítulo IV. Resultados e Discussão –

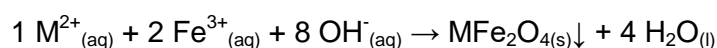
Apresentamos os resultados experimentais obtidos em cada técnica experimental utilizada seguido de discussão do ponto de vista investigativo. Ao final mostramos as novas perspectivas abertas por este trabalho.

CAPÍTULO I

Dispersão de Nanopartículas Magnéticas em Ferrofluidos Aquosos

1.1 Design e Produção de Nanopartículas de Ferritas

O método de coprecipitação hidrotérmica envolve uma reação química de síntese. Os reagentes são disponibilizados na forma de soluções salinas de seus respectivos metais, misturados com solução de base forte em ebulição. O processo de formação ocorre por adsorção de íons à superfície do cristal em formação ou por oclusão de partículas durante o crescimento (SHAW, 1975). A representação genérica da reação química é:



em que MFe_2O_4 é o produto de interesse, com M^{2+} representando os metais divalentes, como por exemplo, Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} . Após a formação do coprecipitado as nanopartículas são submetidas à acidificação, tratamento químico de superfície, peptização e formação do ferrofluido (abordaremos cada uma destas etapas ao longo do capítulo). A figura 1.1 mostra um esquema geral de síntese de líquidos magnéticos EDL-MF.

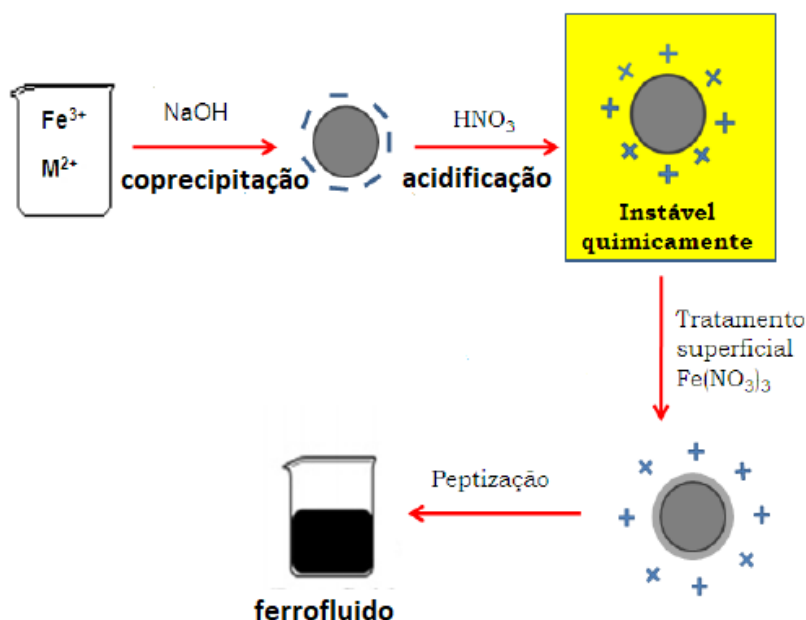


Figura 1.1 – Esquema geral de síntese de um fluido magnético do tipo EDL-MF.

Fonte: adaptado de (GOMES et al., 2008)

Na etapa de coprecipitação as nanopartículas magnéticas são formadas pela alcalinização em solução de base forte (NaOH, por exemplo) em ebulição da mistura desses metais, na proporção de 1:2 entre M^{2+} e Fe^{3+} , figura 1.2. Após manter o sistema sob agitação durante 30 minutos é gerado um precipitado escuro, carregado negativamente e solvatado com contra íons de carga oposta oriundos da base forte. Nestas condições, as nanopartículas no sistema são instáveis devido à alta força iônica e ocorre o fenômeno da precipitação (CAMPOS et al., 2001).

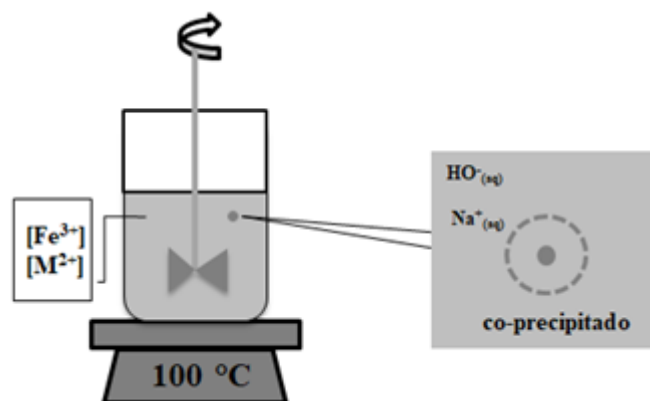


Figura 1.2 – Representação esquemática da montagem experimental para produção de nanopartículas magnéticas do tipo EDL-MF.

Durante a síntese, reações de condensação e de polimerização, por exemplo, podem ocorrer contribuindo para a ocorrência de nanopartículas com composição química, tamanho e formatos distintos (SOUZA et al., 2002), figura 1.3. Essas características podem ser controladas através dos ajustes reacionais a seguir:

- **Natureza e pureza dos reagentes de síntese:** consiste em pesquisar e selecionar os reagentes que tenham afinidade química ideal para formação do produto de interesse e que não possuam contaminantes, evitando, por exemplo, a formação de produtos secundários e reações laterais indesejadas (SOUZA et al., 2002);
- **Temperatura reacional:** as frações dos produtos formados podem ser alteradas com a mudança de temperatura. Um aumento de temperatura tende a favorecer processos endotérmicos, e uma diminuição desta tende a favorecer compostos que ocorrem com liberação de calor. Temperaturas diferentes em uma mesma síntese podem gerar produtos com composição química e formatos diferentes como, por exemplo, os reportados em Wei-chih et al. (2004). No método de coprecipitação hidrotérmica, a temperatura ideal para a adição dos metais é a de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- **Velocidade de agitação da reação e taxa de adição dos reagentes:** a velocidade de agitação da reação e a taxa de adição dos reagentes interferem (juntas ou isoladamente) nos processos de cristalização dos materiais inorgânicos. Alta velocidade de agitação e rápida adição de reagentes favorecem a formação de núcleos de nanopartículas ao passo que baixa velocidade de agitação e lenta adição de reagentes (gota a gota) favorecem o crescimento cristalino.
- **Tempo de reação e pH da síntese:** interferem no tamanho e na polidispersão das nanopartículas, uma vez que, longos tempos reacionais e o pH menor favorecem a nucleação (GOMES et al., 2008).

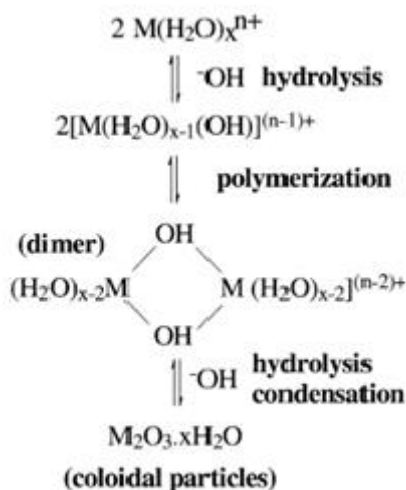


Figura 1.3 – mecanismo genérico de condensação dos metais do bloco d. **Fonte:** (SOUZA et al., 2002).

O tamanho dos nanocristais formados é governado pelos processos de nucleação e de crescimento cristalino. A nucleação ocorre quando núcleos homogêneos são precipitados à medida que as concentrações dos metais de interesse atingem a supersaturação crítica (curva I da figura 1.4). A taxa de nucleação representa a quantidade de núcleos formada na unidade de tempo (VOGEL, 1981).

Por sua vez o crescimento cristalino ocorre de dois modos: (i) por difusão uniforme dos solutos ainda presentes no seio da solução ou aqueles oriundos do envelhecimento de Ostwald – processo de recristalização com partículas menores, mais solúveis, se redissolvendo no seio da solução e depositando seus solutos sobre as partículas maiores (VOGEL, 1981) - (curva III da figura 1.4); (ii) por agregação de

núcleos menores (curva II da figura 1.4) (TARTAJ et al., 2003), (LAMER; DINEGAR, 1950).

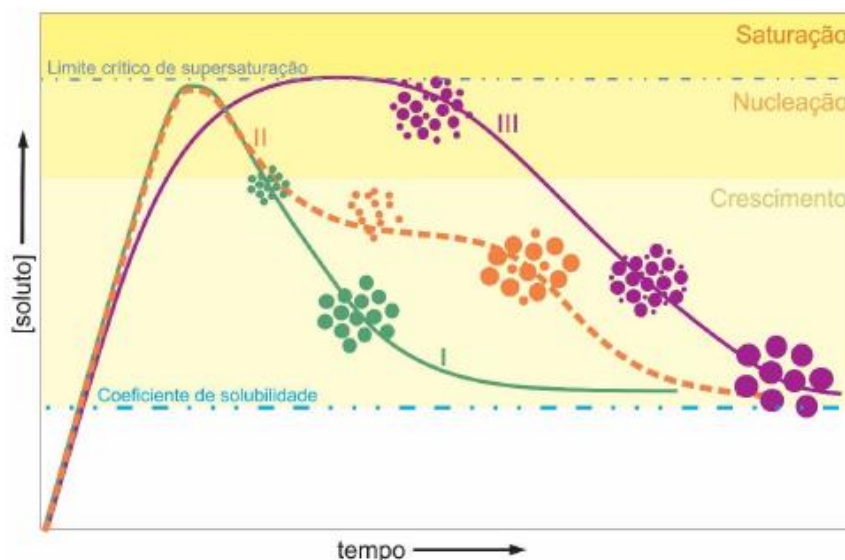
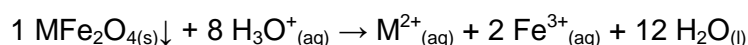


Figura 1.4 – Mecanismo de formação de partículas uniformes em solução: curva I: nucleação única e crescimento uniforme por difusão (modelo clássico de LaMer e Dinegar); curva II: nucleação, crescimento e agregação de subunidades menores; curva III: múltiplos eventos de nucleação e crescimento por envelhecimento de Ostwald. **Fonte:** (CHAPERMAN, 2016).

1.2 Estratégia de Dispersão em Meio Ácido – A Formação da Estrutura Core/Shell

A etapa de acidificação objetiva uniformizar o produto formado (composição química, tamanho e formato), uma vez que é comum o surgimento de nanopartículas heterogêneas, conforme discutido na seção anterior. A estratégia consiste em adicionar ao precipitado solução de ácido nítrico, HNO_3 , durante um período determinado de tempo e depois extraí-lo via sucção mecânica. O ácido tem a função de reverter a carga superficial das nanopartículas de negativa para positiva e mudar o pH do meio de fortemente básica para ácida. Ocorre que nesta condição de pH as nanopartículas são termodinamicamente instáveis e são digeridas espontaneamente. Com isso, os metais da ferrita são disponibilizados no seio da solução, conforme reação:



Uma estratégia empírica para proteger as nanopartículas da degradação em meio ácido é o tratamento químico de superfície com solução de nitrato férrico,

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ adicionado a dispersão coloidal magnética. Com isso, uma camada de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é formada na superfície da nanopartícula, característica que protegerá o núcleo do ataque químico (TOURINHO, 1988). A esta estrutura com um núcleo, composto pela ferrita, e uma casca de maghemita, é dado o nome de estrutura Core-Shell (GOMES et al., 2008), figura 1.5.

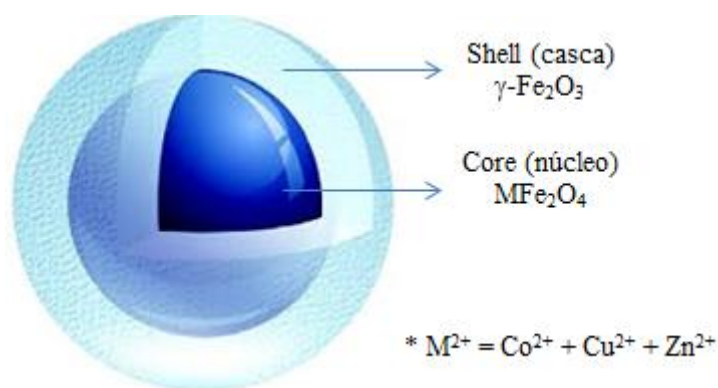


Figura 1.5 - Desenho representando a estrutura Core/Shell das nanopartículas de ferritas mistas.

Dados experimentais reportados por Gomes et al. (2008) demonstraram haver uma incorporação de metais ferro na interface do núcleo de ferritas puras de níquel e zinco em sínteses realizadas pelo método de coprecipitação hidrotérmica com tratamento químico de superfície. Observou-se um aumento da camada superficial maghemita de 0,42 nm para 0,74 nm nas ferritas de Ni e de 0,74 nm para 0,98 nm nas ferritas de Cu, entre as etapas de acidificação e tratamento químico de superfície respectivamente.

Recentemente, Jucá et al. (2018) ratificaram a formação da camada superficial de maghemita em ferritas mistas de Zn-Mn através de técnicas de microscopia eletrônica de transmissão. Na figura 1.6 é possível observar o contraste entre os planos cristalinos relacionados à interface núcleo/superfície das nanopartículas de ferritas mistas. No gráfico (c2) vemos como varia as frações dos metais Fe, Mn e Zn no núcleo (core) e na superfície (shell), com destaque para a alta quantidade de Fe^{3+} no core e a baixa quantidade de Mn^{2+} e Zn^{2+} no shell. O gráfico (c3) indica o valor 0,33 como resultado para a razão $\text{M}/(\text{M}+\text{Fe})$ no núcleo e os desvios desse valor ideal na superfície, com $\text{M} = \text{Mn}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$, o que aponta para a existência de um núcleo estequiométrico (MASSART, 1981).

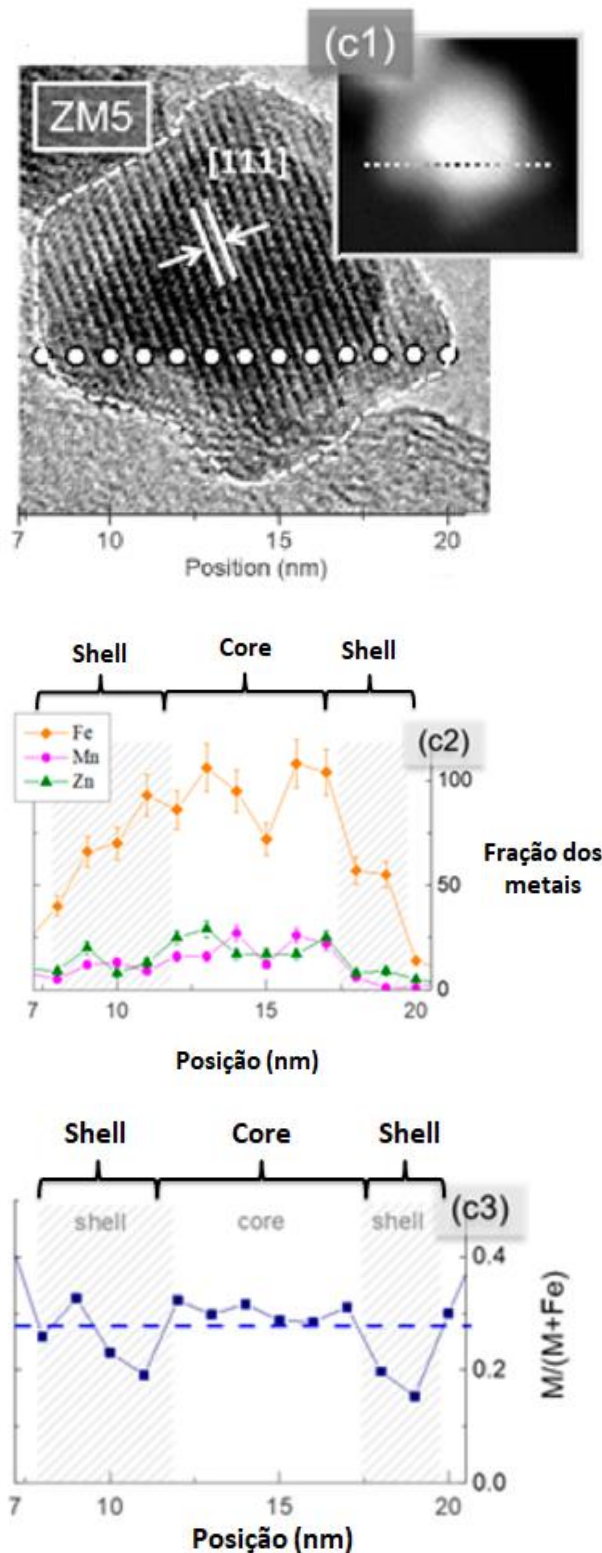


Figura 1.6 – Evidência experimental do modelo núcleo-superfície: (c1): imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução. Detalhe para as partes escuro/claro indicando transição entre core-shell; (c2) e (c3) gráficos representativos das frações dos metais ao longo da nanopartícula e distribuição da razão molar $M/(M+Fe)$ respectivamente. **Fonte:** adaptado de (JUCÁ et al., 2018)

1.3 Peptização e Estabilidade Coloidal

O tratamento com nitrato férrico eleva a força iônica do meio e nestas condições a peptização das nanopartículas fica inviável. Então, algumas lavagens com uma mistura de água/acetona são empregadas para remover os contra íons excedentes e permitir a dispersão das nanopartículas em pH final próximo de 2. Os procedimentos descritos até aqui são suficientes para promover, entre outros, (i) a diminuição da força iônica, (ii) a alteração da densidade de cargas superficial (σ_0), (iii) a proteção das nanopartículas e a peptização. Ao final temos o ferrofluido estável.

O método de coprecipitação hidrotérmica tem sido utilizado pelo Grupo 3NANO da Universidade de Brasília (GFC/UnB) há mais de duas décadas. Vários trabalhos já foram publicados neste período entre eles, por exemplo, Tourinho et al. (1998); Sousa et al. (2001); Souza et al. (2002); e Gomes et al. (2008). Algumas vantagens do método são: baixo custo de síntese; reprodutibilidade e tempo de produção moderado, entre outros. Mas, sobretudo, esse método é naturalmente utilizado para elaborar dispersões de nanopartículas magnéticas em meio aquoso já que a coprecipitação é um método de síntese química em fase aquosa. A interface partícula-solvente é oriunda dessa rota de síntese e os equilíbrios ácido-base entre as superfícies das partículas e o seio da solução não permitem a peptização em meio aquoso. Vamos a seguir detalhar as questões relacionadas à estabilidade coloidal.

O estudo da estabilidade coloidal dos ferrofluidos deve levar em consideração tanto o tamanho ideal (ou crítico) e a densidade das nanopartículas, visto que elas estão sob a ação do campo gravitacional e que, portanto tendem a sedimentar com o tempo (ROSENSWEIG, 1979). A energia de agitação Browniana das nanopartículas (decorrente do movimento desordenado das nanopartículas no solvente) medida em unidades de $k_b T$ com k_b sendo a constante de Boltzmann e T a temperatura na escala Kelvin, deve ser superior à energia gravitacional, a fim de se evitar processos de agregação, figura 1.7. Com isso, pode-se deduzir um diâmetro máximo em que não ocorre sedimentação das nanopartículas, através de cálculos hidrodinâmicos (SHLIOMIS, 1974):

$$d_{m\acute{a}x.} \leq \sqrt[7]{\frac{\eta^2 k_b T}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g^2}} \quad (1.1)$$

onde η é a viscosidade do líquido, ρ_s é a densidade da fase sólida, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre a fase sólida e fase líquida, e g a aceleração gravitacional.

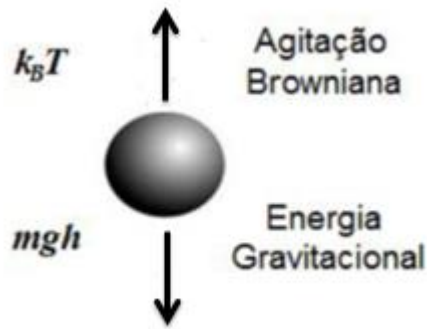


Figura 1.7 – Esquema do balanço da agitação Browniana e energia gravitacional para evitar a sedimentação do fluido magnético. **Fonte:** (PEIXOTO, 2013).

Essa condição descrita acima, embora seja necessária, não é suficiente para garantir a estabilidade do coloide, precisamos levar em conta também as interações interpartícula para explicá-la. A teoria X-DLVO (Derjaguin, Landau, Verveij e Overbeek) do potencial de interação de par estendido calcula a interação total (U_{DLVO}) das forças atrativas e repulsivas em um sistema de superfícies quaisquer e idênticas em um meio eletrolítico (DERJAGUIN; LANDAU, 1993):

$$U_{DLVO} = U_{VDW} + U_M + U_E \quad (1.2)$$

em que U_{VDW} , U_M e U_E são as energia de interações de Van der Waals, Dipolar Magnética e Eletrostática, respectivamente. As interações de Van der Waals (U_{VDW}), originalmente derivadas para gases reais, são forças de curto alcance de caráter atrativo aplicadas a moléculas, cujo componente de interação dominante é a dispersão de London presentes nos dipolos induzidos de moléculas apolares. Então, a energia de interação para duas partículas esféricas com mesmo diâmetro D imersas em meio aquoso é (COUSIN; DUBOIS; CABUIL, 2002):

$$\frac{U_{VDW}}{k_b T} = -\frac{A}{6k_b T} \left[\frac{2}{\alpha_r^2 - 4} + \frac{2}{\alpha_r^2} + \ln \left(\frac{\alpha_r^2 - 4}{\alpha_r^2} \right) \right] \quad (1.3)$$

Com $\alpha_r = \frac{2r}{D}$ em que r é a distância entre os centros de cargas e A é a constante de Hamaker que assume valores positivos para interações atrativas e com magnitude da ordem de 10^{-19} (PASHLEY; KARAMAN, 2004). A interação Magnética (U_M) é proveniente das induções causadas pelo acoplamento dos momentos magnéticos das nanopartículas e o potencial de interação de duas partículas separadas por uma distância \vec{r} com dipolos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ é resolvida por:

$$\frac{U_{\text{mag}}}{k_b T} = -\frac{\mu_0}{k_b T} x \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi r^2} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi) \quad (1.4)$$

Onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, θ_1 o ângulo entre $\vec{\mu}_1$ e \vec{r} , θ_2 o ângulo entre $\vec{\mu}_2$ e \vec{r} e φ o ângulo azimutal. O termo $\frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{k_b T r^2}$ é um parâmetro adimensional que caracteriza a intensidade do acoplamento magnético.

O papel da interação Eletrostática (U_E) pode ser compreendido a partir da descrição dos modelos de dupla camada elétrica propostos na literatura (CAMPOS, 2005). O modelo descreve a interação eletrostática sendo constituída de duas partes: (i) uma camada interna compacta, local da adsorção específica dos íons à superfície contrabalaneando sua carga e (ii) uma camada externa difusa em que se assume uma distribuição de Boltzmann dos íons (figura 1.8 superior). À medida que os íons se afastam da camada interna-compacta a concentração dos contra íons decresce e a dos co íons aumenta, ambas exponencialmente, até que no seio da solução essas concentrações fiquem constantes e iguais (figura 1.8 inferior) (ISRAELACHVILI, 1991). O potencial eletrostático interpartícula é resultante de uma densidade de cargas que cria o potencial de superfície. Esse potencial pode ser descrito por:

$$\psi(r) = \psi_0 e^{-Kr} \quad (1.5)$$

Em que $K = \left(\frac{2 \cdot z^2 \cdot e^2 \cdot \rho_\infty}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot k_B \cdot T} \right)^{1/2}$ onde z é a carga nuclear; e é a carga elementar do elétron; ρ_∞ é a densidade de cargas no seio da solução; ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo; ε_r é a permissividade elétrica no meio; k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura na escala Kelvin. O inverso de K , ou seja, K^{-1} é o comprimento de Debye, que representa a extensão da camada difusa.

A energia de interação eletrostática (U_E), de origem repulsiva, surge da interação entre as duplas camadas elétricas das nanopartículas. Elas se contrapõem às forças atrativas de Van der Waals e dipolar magnética e pode ser determinada solucionando a equação de Poisson-Boltzmann:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i z_i \rho_{i\infty} e^{\left(\frac{-z_i e \psi}{k_b T} \right)} \quad (1.6)$$

com uma aproximação de Debye-Hückel, considerando duas esferas de mesmo diâmetro D (ISRAELACHVILI, 1991):

$$\frac{U_{\text{elet.}}}{k_b T} = \frac{\sigma_s^2 \pi D^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_b T \kappa^2 r} e^{-[\kappa(D-r)]} \quad (1.7)$$

em que σ_s é a densidade de carga superficial, D é o diâmetro das partículas e r é a distância entre as partículas centro a centro. Trata-se, portanto, de uma interação de longo alcance com dependência inversa $\left(\frac{1}{r}\right)$.

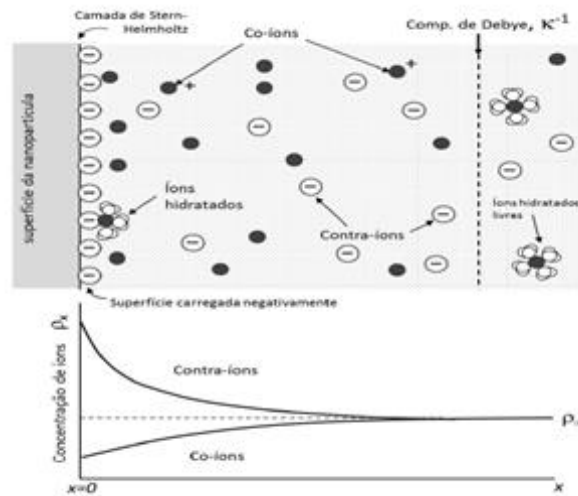


Figura 1.8 – Dupla Camada Elétrica: SUPERIOR: representação das cargas dispostas em uma dupla camada elétrica típica; INFERIOR: variação da carga elétrica superficial em função da distância à superfície para co íons e contra íons. **Fonte:** (GOMES, 2014).

A figura 1.9 apresenta o perfil típico das interações de par em colóides magnéticos do potencial X-DLVO em função da distância entre partículas. Constata-se a ocorrência de um mínimo primário em distâncias curtas e um mínimo secundário para distâncias maiores. Também observa-se a existência de uma barreira de energia acima de $20 k_b T$, que garante a estabilidade do colóide contra a coagulação irreversível (no mínimo primário). O mínimo secundário associa-se a um processo de floculação (transição de fase reversível).

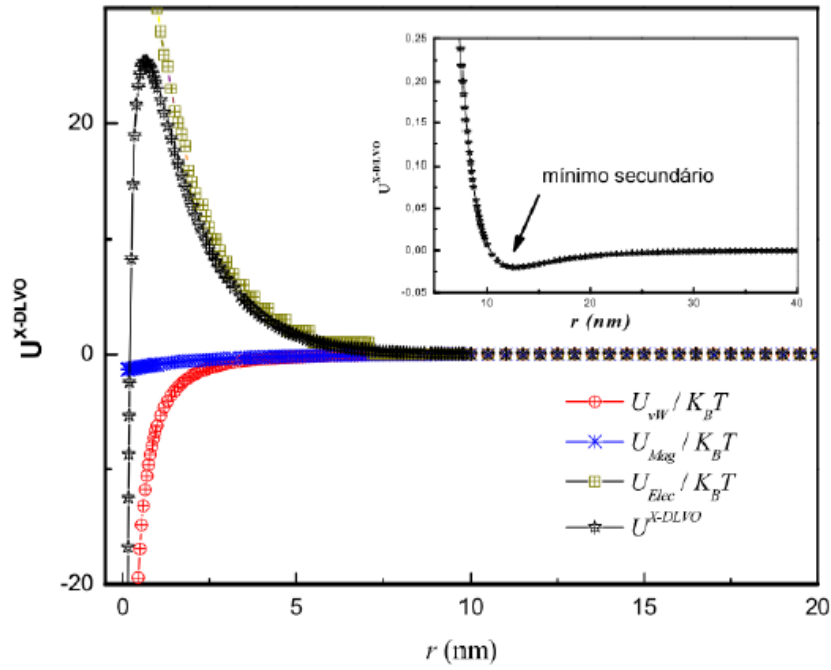


Figura 1.9 – Potencial de interação de par envolvido em colóides magnéticos, com destaque para o mínimo secundário onde ocorre a floculação (reversível). **Fonte:** (CAMPOS et al., 2009).

CAPÍTULO II

Características das Nanopartículas de Ferritas do Tipo Core-Shell

2.1 Estrutura Espinélio

As nanopartículas de fluidos magnéticos deste trabalho assemelham-se estruturalmente ao mineral espinélio, $MgAl_2O_4$, cuja fórmula geral $M^{2+}Fe_2O_4$, sendo M^{2+} os cátions divalentes dos metais de transição, com orbitais d parcialmente incompletos.

Essa estrutura cristalográfica é caracterizada por obter 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos. Os cátions metálicos ocupam um oitavo dos sítios tetraédricos (sítios A) e todos os cátions Fe^{+3} ocupam metade dos sítios octaédricos (sítios B), conforme representado na figura 2.1. Nesta configuração a estrutura é denominada espinélio normal, indicada com frequência pela notação $M[Fe_2]O_4$, onde o colchete representa os sítios B. Contudo, a distribuição dos cátions na rede cristalográfica pode ser diferente da descrita acima e para isso designamos um fator de ocupação (δ). Esse fator representa a fração de cátions M^{2+} que são desviados para os sítios octaédricos. Desta forma a estrutura espinélio pode ser invertida ou mista e sua notação é $Fe[MFe]O_4$ com os cátions mais abundantes distribuídos em ambos os sítios (COEY, 2009).

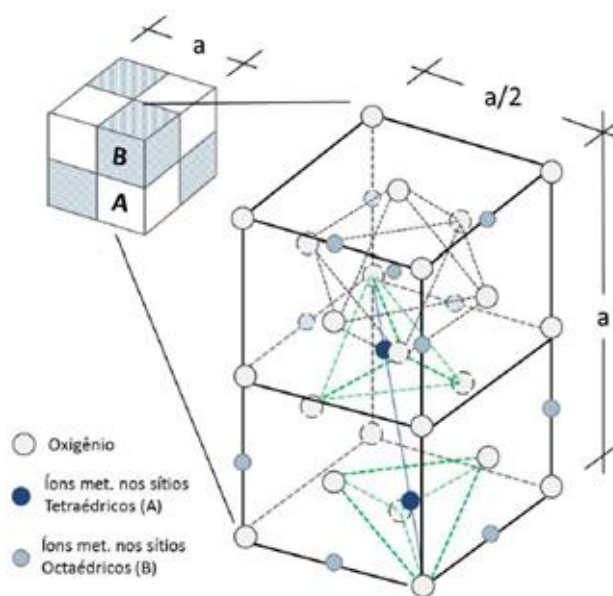


Figura 2.1 – Representação da célula elementar da estrutura cúbica espinélio. Em destaque os sítios tetraédricos e octaédricos e a ocupação catiônica parcial dos metais. **Fonte:** (GOMES, 2014).

O fator de ocupação (δ) assume o intervalo ($0 \leq \delta \leq 1$). Quando $\delta = 0$, temos a situação de espinélio normal (todos os metais divalentes M^{2+} estão nos sítios A e todos os metais Fe^{3+} ocupam sítios B). Para $\delta = 1$ a estrutura é um espinélio invertido (os cátions Fe^{3+} estão igualmente distribuídos entre os sítios A e B). Existe ainda uma terceira classificação para ($0 < \delta < 1$) onde a estrutura é chamada de espinélio misto. Neste tipo de estrutura os íons M^{2+} e Fe^{3+} poderão estar parcialmente distribuídos nos sítios A e B. Estas estruturas podem ser representadas pelas fórmulas cristalográficas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Representação das fórmulas cristalográficas das estruturas espinélio para as ferritas mistas deste trabalho. (TOURINHO et al., 1998) e (JUCÁ, 2017).

Normal	Invertida	Mista
$[M^{2+}]_A [Fe_2^{3+}]_B O_4^{2-}$	$[Fe^{3+}]_A [Fe^{3+} M^{2+}]_B O_4^{2-}$	$[M_{(1-\delta)}^{2+} Fe_{\delta}^{3+}]_A [Fe_{(2-\delta)}^{3+} M_{\delta}^{2+}]_B O_4^{2-}$

As possíveis trocas de posições dos íons metálicos M^{2+} e Fe^{3+} nos sítios A e B, podem ser previstas e explicadas à luz da teoria do campo cristalino. A estabilidade de um sólido inorgânico advém dos processos de interação entre seus centros de cargas positivas (os íons metálicos M^{2+} e Fe^{3+}) e negativas (ligantes O^{2-}). O par de elétrons do ligante, considerado como um ponto de carga repele os elétrons dos orbitais d em grupos com energias diferentes que dependem da simetria do sítio intersticial, de modo que a interação entre eles ocorrem com magnitudes distintas. É exatamente esta interação diferenciada, em torno de 10% da energia total da interação ligante-metal, que acaba gerando a distribuição catiônica no equilíbrio (SHRIVER et al., 2008). A estrutura eletrônica dos íons metálicos A^{2+} (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) e íons metálicos B^{3+} (Fe^{3+}) nas ferritas mistas revela como ocorre a distribuição dos cátions nos espinélios podendo assumir a forma normal, invertida, ou mista conforme mostra a tabela 2.2.

Tabela 2.2 – fator de ocupação (δ) para alguns espinélios. $\delta = 0$ corresponde a um espinélio normal; $\delta = 0,5$ corresponde a um espinélio mista. (SHRIVER et al., 2008).

	A^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
B^{3+}		d^7	d^9	d^{10}
Fe^{3+}	d^5	0,5	0,5	0

Observa-se portanto, na tabela 2.2 que os metais Co e Cu por apresentarem fator de ocupação $\delta = 0,5$ formam ferritas com distribuição catiônica do tipo mista. A preferência por esta estrutura está associado à falta de estabilização do campo cristalino na rede cristalina (SHRIVER et al., 2008).

Algumas propriedades físicas como a magnetização e o tamanho médio cristalino das nanopartículas podem mudar em função da distribuição dos metais nos sítios A e B das estruturas espinélio. Um bom exemplo ocorre quando comparamos nanocristais de ferritas de zinco $ZnFe_2O_4$ sintetizadas pelo método de coprecipitação hidrotérmico com o seu correspondente material *bulk*. A ferrita *bulk* é um espinélio normal, com todos os íons zinco ocupando sítios A e todos os íons Fe^{3+} ocupando sítios B. Elas apresentam ordenamento antiferromagnético da ordem de 10 K. Porém nanocristais de $ZnFe_2O_4$ com diâmetro na faixa de 5 a 20 nm, foram reportados como sendo magneticamente ordenados com amplo momento magnético mesmo sob altas temperaturas. Esta diferença de ordenamento está associada à distribuição dos íons Fe^{3+} e Zn^{2+} que ocupam igualmente os sítios B característico de espinélio misto (CHINNASAMY et al., 2001).

Semelhantemente, Gomes et al. (2012) investigaram as distâncias entre o metal Fe^{3+} e o O^{2-} de ferritas de zinco *bulk* em comparação com ferritas puras de zinco após a etapa de coprecipitação nomeada de Z4A, e entre o metal (Fe^{3+} e Zn^{2+}) e o O^{2-} ou MC (distância até a malha de metais) em sítios A e B, tabela 2.3. Nela, observamos uma diminuição de tamanho entre o material *bulk* de referência e as amostras Z4A independente do sítio de ocupação.

Tabela 2.3 – Distâncias entre Zn^{2+} ou Fe^{3+} e o O^{2-} para ferritas *bulk* de zinco e Z4A em sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B). Criada a partir de (GOMES et al., 2012)

	Sítio B		Sítio A
	Fe – O	Fe – MC	Zn – MC
Bulk	2,05	2,96	3,54
Z4A	2,02	2,91	3,53

2.2 Modelo Core-Shell de Composição Química

O modelo de composição química dos ferrofluidos de dupla camada elétrica considera as nanopartículas constituídas por um núcleo de estequiometria MFe_2O_4 com M^{2+} representando os metais divalentes e envolvido por uma camada superficial não homogênea de composição maghemita $\gamma-Fe_2O_3$. A relação entre o volume das

nanopartículas e o volume total do ferrofluido é estabelecida pela fração volumétrica $\phi = \frac{V_{NP/S}}{V_{FF}}$. As nanopartículas sintetizadas neste trabalho podem ser representadas, em termos volumétricos, como:

$$\phi_p = \phi_c + \phi_s \quad (2.1)$$

onde ϕ_c , ϕ_s e ϕ_p são, respectivamente as frações volumétricas do núcleo (core), da superfície (shell) e da nanopartícula. Isso representa, por exemplo, que um ferrofluido de $\phi_p = 0,5\%$ possui 0,5% do volume total correspondente ao volume das nanopartículas. Então, a partir das concentrações dos metais determinados por espectrometria de absorção atômica, podemos calcular ϕ_c e ϕ_s da seguinte forma:

$$\phi_c = \{[Co^{2+}] + [Cu^{2+}] + [Zn^{2+}]\} \cdot \{xV_M^{Co} + yV_M^{Cu} + wV_M^{Zn}\} \quad (2.2)$$

$$\phi_s = \frac{1}{2} \cdot \left\{ [Fe^{3+}] - \frac{\lambda}{x+y+w} \cdot ([Co^{2+}] + [Cu^{2+}] + [Zn^{2+}]) \right\} \cdot V_M^{\gamma Fe_2O_3} \quad (2.3)$$

onde x, y e w são os índices estequiométricos da fórmula química $Co_xCu_yZn_zFe_\lambda O_4$, V_M^{Co} , V_M^{Cu} , V_M^{Zn} , V_M^S e $V_M^{\gamma Fe_2O_3}$ são, respectivamente, os volumes molares das ferritas puras de cobalto, cobre, zinco e maghemita em unidade de $L \cdot mol^{-1}$, tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Volume molar das ferritas puras. (GOUY, 1910)

Ferrita pura	Fórmula química	$V_M \cdot 10^{-3} (L \cdot mol^{-1})$
Maghemita	$\gamma-Fe_2O_4$	31,47
Cobalto	$CoFe_2O_4$	43,53
Manganês	$MnFe_2O_4$	46,26
Cobre	$CuFe_2O_4$	44,22
Zinco	$ZnFe_2O_4$	44,73

Se a etapa de formação do coprecipitado (núcleo) gerar ferritas estequiométricas homogêneas do tipo MFe_2O_4 , então a fração molar (χ_M) das nanopartículas, dado pela equação abaixo, assume o valor de 0,33 (TOURINHO et al., 1998):

$$\chi_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]} \quad (2.4)$$

Este resultado exprime que para cada malha elementar existe um terço dos sítios preenchidos ocupados por metais divalentes. Entretanto, devido ao tratamento

superficial, existe um enriquecimento em ferro da superfície das nanopartículas, que passam a apresentar composição química heterogênea. Neste sentido, o modelo *core-shell* leva em conta as modificações de composição química obtidas ao longo da síntese. Por fim podemos calcular a espessura (e) dessa camada superficial de maghemita da seguinte forma:

$$e = \frac{d_{RX}}{2} \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\phi_c / \phi_{NPIS}} - 1 \right) \frac{n_c}{n_s} + 1 \right]^{\frac{1}{3}} \right\} \quad (2.5)$$

Com d_{RX} sendo o diâmetro médio cristalino das nanopartículas obtidas através da fórmula de Scherrer das análises dos difratogramas de raios X; n_c e n_s são os números de íons por malha no núcleo e na superfície respectivamente. Para ferrita de fórmula $M^{2+}Fe_2O_4$ $n_c = 24$ e para maguemita $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ $n_s = 21$ (RODRIGUES, 2016).

CAPÍTULO III

Técnicas Experimentais

3.1 Síntese Química das nanopartículas

Este trabalho utilizou o método de coprecipitação hidrotérmica para a fabricação das nanopartículas *Core-Shell* de ferritas mistas de cobalto, cobre e zinco com estequiometria alvo $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4@-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. A etapa de tratamento químico de superfície induz a criação de uma camada superficial de maghemita que protege o núcleo contra a dissolução em meio ácido. As figuras 3.1 e 3.2 mostram respectivamente um esquema geral e detalhado de cada etapa da produção de ferrofluido.

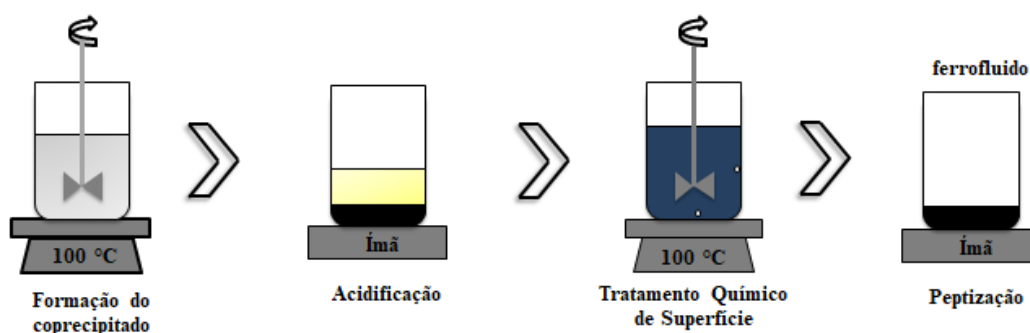


Figura 3.1 – Resumo das etapas de produção de ferrofluido utilizado neste trabalho.

Na etapa de formação do coprecipitado seguiu-se com os procedimentos: (i) aquecimento até ebulição e sob agitação de 2 L de solução NaOH na concentração de $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em um béquer; (ii) acréscimo de soluções salinas previamente dosadas por FAAS nas seguintes quantidades: 333,3 mL de cloreto férrico (FeCl_3); 41,675 mL de cloreto de zinco (ZnCl_2); 41,675 mL de cloreto de cobre (CuCl_2); 83,35 mL de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) nas concentrações de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; (iii) manter o sistema sob aquecimento e agitação durante 30 minutos; (iv) decantação do precipitado formado sobre um ímã; (v) leitura do pH do sobrenadante básico antes de sua remoção por sucção mecânica; (vi) lavagem do precipitado com água destilada e (vii) remoção do sobrenadante aquoso translúcido por sucção mecânica. Na etapa de acidificação os procedimentos foram: (i) adição de 250 mL de ácido nítrico na concentração de 2,0

mol.L⁻¹; (ii) repouso do sistema sobre o ímã por 12h seguido de medição de pH; (iii) retirada do sobrenadante ácido do béquer por sucção mecânica.

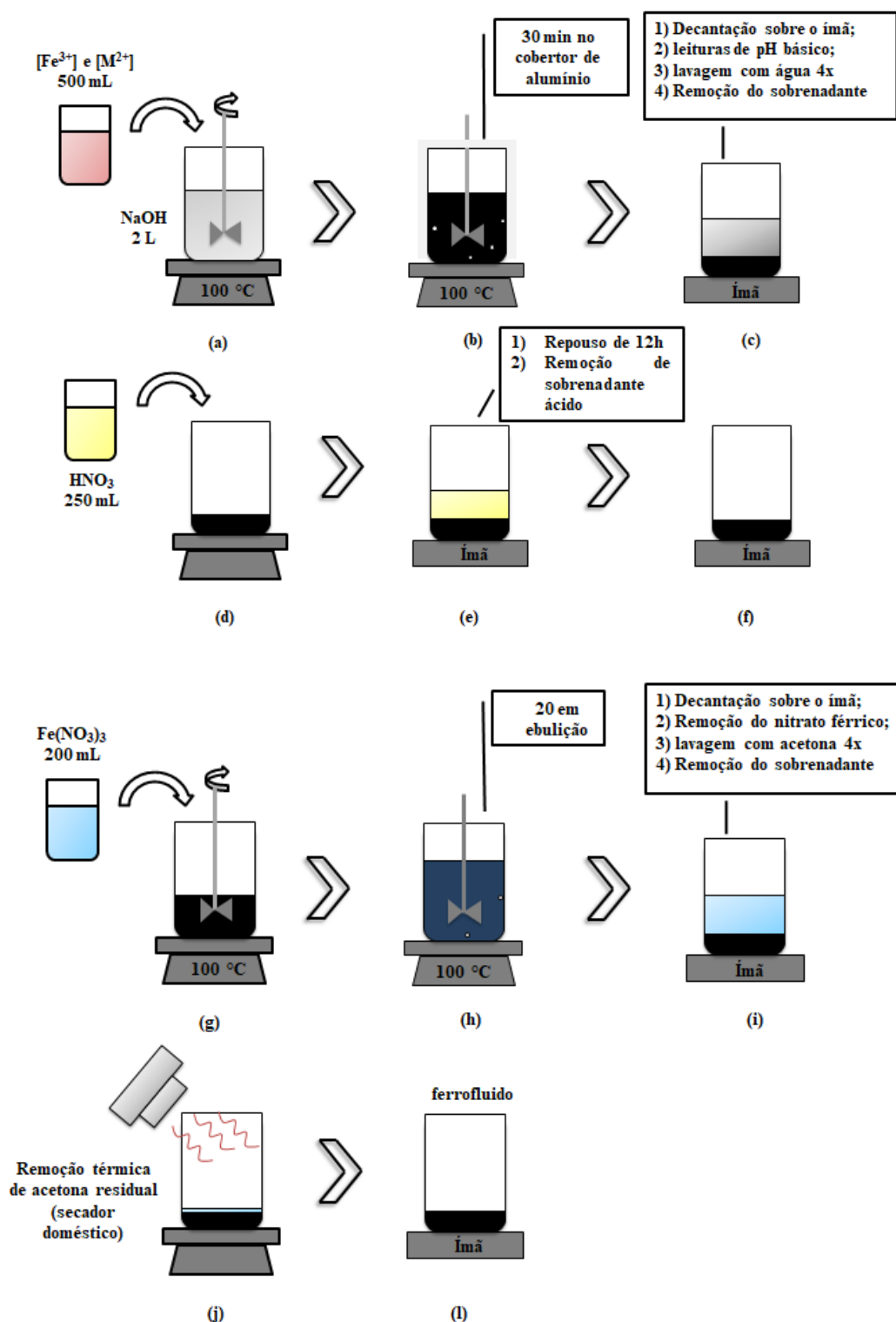


Figura 3.2 – Esquema geral representativo das etapas de produção das nanopartículas (a-c); acidificação (d-f); tratamento químico de superfície (g-i) e peptização (j-l).

Na etapa de tratamento químico de superfície procedeu-se com: (i) adição de 200 mL de solução de nitrato férrico; (ii) Aquecimento e agitação mecânica do sistema em manta aquecedora. A partir do ponto de ebulição, e sob agitação, a solução foi mantida em ebulição durante 20 minutos; (iii) manter o sistema em repouso sobre um ímã, retirar o sobrenadante nitrato férrico via sucção mecânica o máximo possível.

Por fim, na etapa de peptização procedeu-se com: (i) lavagem das amostras com uma mistura de solventes acetona/água que permite o ajuste da força iônica; (ii) coleta do sobrenadante em tubos de ensaio em cada lavagem para comparação da coloração resultante e avaliação da lavagem; (iii) verificação se há separação de fase no ferrofluido; (iv) decantação do sobrenadante sobre um ímã; (v) remoção da acetona residual com secagem térmica (secador doméstico).

As próximas seções (3.2; 3.3 e 3.4) não tem a intenção de trazer a teoria das técnicas experimentais de forma detalhada visto que elas são de conhecimento comum da comunidade científica, mas apenas pontuar os aspectos principais a fim de situar o leitor nos conceitos básicos discutidos neste trabalho e contextualizá-los com os resultados experimentais.

3.2 Difratomia

A difração de raios X (XRD) é uma técnica muito útil na determinação da estrutura cristalina e do diâmetro dos policristais formados. O feixe de raios X, cujo comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos, incide sobre os átomos da malha cristalina e sofrem reflexões regulares (ângulos 2θ) (ATKINS; JONES, 2007).

A difração é um fenômeno que acontece para alguns planos privilegiados dos cristais (figura 3.3). Conhecendo-se o comprimento de onda λ do feixe de raios X incidente e o ângulo (2θ) de difração, é possível calcular a distância interplanar (d_{hkl}) do conjunto de planos (com h, k, l sendo os índices de Miller) cristalográficos através da equação (4.1) conhecida como lei de Bragg (CALLISTER, 2000). O termo n é um número inteiro que representa a ordem de interferência.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = \lambda \cdot n \quad (3.1)$$

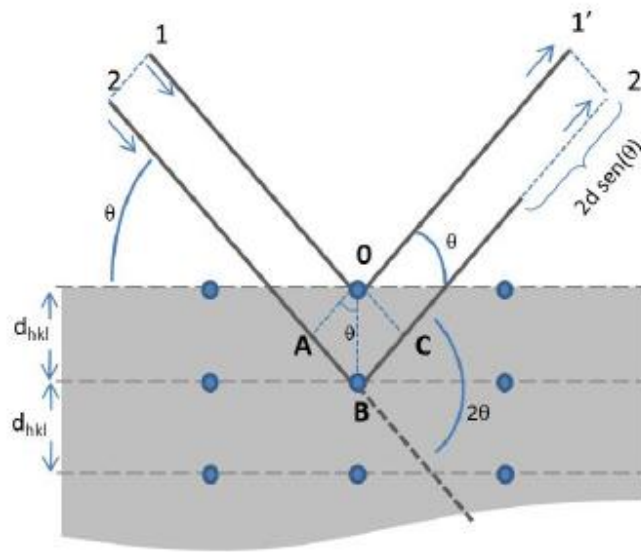


Figura 3.3 - Representação esquemática do fenômeno da difração de raios X. **Fonte:** (GOMES, 2014).

Para cristais com simetria cúbica, a relação entre a distância interplanar e os índices de Miller é dado por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

com (a) sendo o parâmetro de rede, ou de malha, (CALLISTER, 2000). O tamanho cristalino das nanopartículas com largura a meia altura dos picos em um difratograma pode ser calculada através da fórmula de Scherrer:

$$d_{RX} \text{ (Scherrer)} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3.3)$$

em que k é uma constante que depende da forma das partículas (para esférica é 0,9); λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética; e β é a largura intrínseca do feixe incidente determinada através de um padrão *bulk* de um monocristal como silício.

Portanto, os difratogramas obtidos experimentalmente e o uso das equações 3.1; 3.2 e 3.3 são úteis na elucidação das características da estrutura cristalina das nanopartículas como o tipo de plano, o tamanho da malha elementar, o tamanho das nanopartículas magnéticas, e a indexação dos picos associados às famílias de planos {hkl} quando comparados a valores tabelados em bancos de dados cristalográficos, como nas fichas ICDD (*Internation Centre for Diffraction Data*).

As fases representativas da composição química dos nanocristais podem ser elucidadas por XRD, por exemplo, quando seus picos são comparados com amostras *bulk* conhecidas. Na figura 3.4 é apresentado difratogramas das etapas de fabricação de nanopartículas *core-shell* baseadas em cobalto, sintetizadas por uma rota como a usada neste trabalho. Foi observado que nem o tratamento com ácido (1), nem o tratamento com nitrato férrico (2b) induzem a presença de fases diferentes na estrutura espinélio.

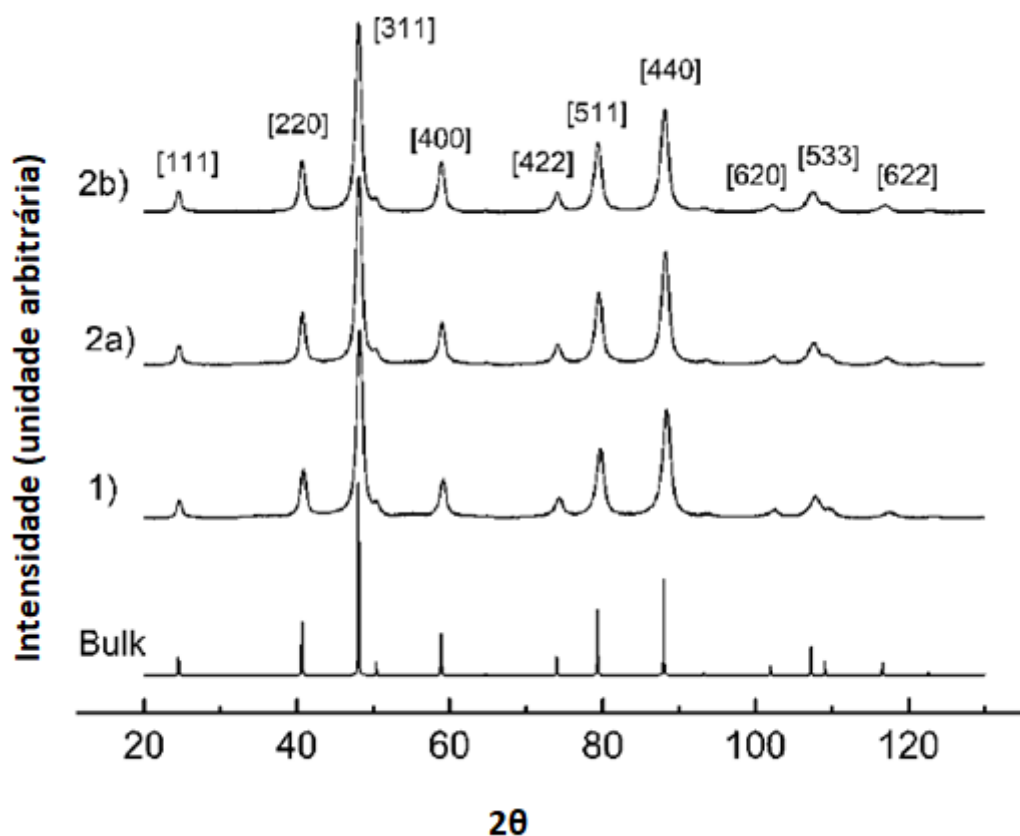


Figura 3.4 – Difratogramas XRD de diferentes momentos de síntese de ferritas pura de cobalto. (1) coprecipitado; (2a) acidificação; (2b) tratamento de superfície. Observa-se os picos dos planos comparados com material bulk. Fonte: (GOMES, 2008).

As medidas de XRD utilizadas neste trabalho foram executadas em um difratômetro D8 Focus (Bruker) no Instituto de Química da Universidade de Brasília, usando radiação $K\alpha$ do cobre, com $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ na faixa 2θ de $10^\circ - 90^\circ$, figura 3.5.



Figura 3.5 –Difratômetro de Raio X de monocristal da central analítica (IQ/UnB)

3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês *Transmission electronic microscopy - TEM*) é uma excelente ferramenta para aquisição de imagens de alta resolução de nanomateriais. Ela possibilita caracterizar o tamanho e o formato das nanopartículas em escala nanométrica, além de revelar a cristalinidade e composição química da amostra.

O fundamento da TEM consiste num feixe de elétrons que atinge a amostra e são espalhados em direções singulares características de cada material (figura 4.6). Uma imagem microscópica de alta resolução do plano da amostra é formada a partir da interferência entre os feixes de elétrons transmitidos e difratados com os centros espalhadores gerando informações sobre estrutura cristalina, densidade e composição (EGERTON, 1986).

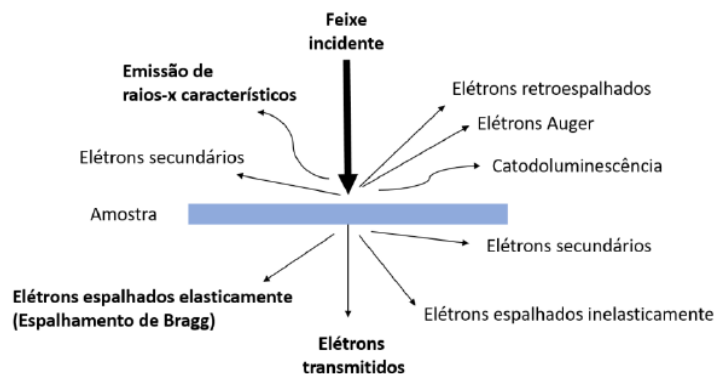


Figura 3.6 - Representação esquemática dos sinais gerados pela incidência de um feixe eletrônico de alta energia através de uma amostra fina. Fonte: (JUCÁ, 2017).

Um microscópio eletrônico de transmissão é constituído de uma coluna com vácuo no seu interior composto de um canhão eletrônico que emite elétrons em altas velocidades, lentes condensadoras eletromagnéticas que focalizam o feixe de elétrons e um sistema de porta amostra, dentre outros componentes. O vácuo é necessário para não haver interação entre elétrons e os átomos no caminho. Os elétrons, gerados por uma fonte adequada, são acelerados por dois eletrodos carregados que estabelecem uma diferença de potencial U de algumas centenas de kV. O comprimento de onda (λ) do feixe está relacionado ao potencial pela equação:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU \left(1 + \frac{eU}{2m_e c^2}\right)}} \quad (3.4)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, e e m_e sendo a carga elementar e a massa do elétron, respectivamente.

As amostras são preparadas com a diluição em etanol ou água de uma gota de ferrofluido em um *ependorf*. Após esse processo, uma gota é depositada sobre uma grade de cobre recoberta por carbono, com área aproximadamente de 3 mm^2 . Após a evaporação do líquido o porta amostra é introduzido no equipamento e a análise é realizada.

As micrografias representativas de cada etapa deste trabalho foram obtidas por análise em um microscópio JEOL JEM-2100 no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic – UFG, Goiânia), figura 3.7.



Figura 3.7 – Microscópio Eletrônico de Transmissão do LabMic – UFG

3.4 Análises Químicas

3.4.1 Espectroscopia de Raio X por Dispersão em Energia (EDX)

A técnica é uma poderosa ferramenta não destrutiva para determinação qualitativa e quantitativa de elementos químicos (exceto elementos com $Z < 11$). Um feixe de raios X de uma fonte primária com fótons de radiação ($h\nu$) incide sobre os elétrons dos átomos de uma amostra que são ejetados com radiação ($h\nu'$) de tal forma que ($h\nu' < h\nu$). Tais raios são conhecidos como raios X "fluorescentes" e possuem comprimento de onda e energia específicos de cada elemento. Conseqüentemente, a análise qualitativa pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda dos raios X. Como a intensidade dos raios X fluorescentes é função da concentração, uma análise quantitativa também é possível pela medição da quantidade de raios X com o comprimento de onda específico de cada elemento (SKOOG et al., 2006).

As transições eletrônicas mais prováveis são: uma transição $L \rightarrow K$ conhecida como $K\alpha$; uma transição $M \rightarrow K$ conhecida como $K\beta$; uma transição $M \rightarrow L$ conhecida como $L\alpha$ e assim por diante, figura 3.8.

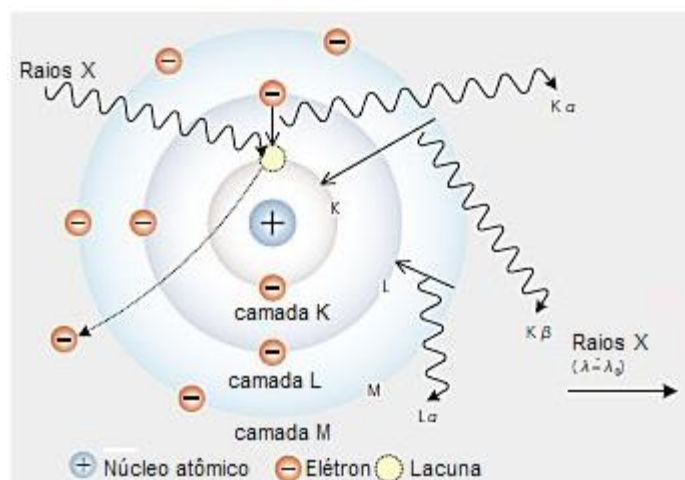


Figura 3.8 – Representação esquemática do fenômeno da fluorescência de raios X com as transições $K\alpha$ e $K\beta$. **Fonte:** extraído de www.shimadzu.com.br; acesso em 28/05/2018.

Um espectrômetro de raios X por dispersão de energia consiste de uma fonte policromática (tudo de raios X), um porta amostra, um detector semicondutor e vários componentes eletrônicos.. A radiação da fonte primária passa por um filtro apropriado

e incidi sobre a amostra. A fluorescência de raios X emitida pela amostra passa por um detector de silício que faz a identificação e quantificação dos elementos comparando a energia do feixe de fluorescência emitido com a energia das transições características de amostras puras padrões (SKOOG et al., 2009).

A composição química das nanopartículas foi investigada por medidas de EDX em amostras na forma de pó, para todas as etapas (coprecipitação, acidificação e ferrofluido) em um Shimadzu EDX 720HS, instalado na central analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, figura 3.9.



Figura 3.9 – Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva da central analítica (IQ/UnB)

3.4.2 Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS)

A espectrometria de absorção atômica em chama – FAAS (do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) é uma técnica analítica aplicada na determinação das concentrações dos metais de interesse presentes nas amostras dos materiais (SKOOG et al., 2009).

Um esquema geral de abertura de amostra em pó e em ferrofluido para leitura em FAAS é mostrado na figura 3.10. O protocolo consiste em: (i) aferição de massa de 10 mg de alíquotas do pó das etapas de coprecipitação e acidificação; (ii) pipetagem de 100 μL do ferrofluido obtido após a última etapa; (iii) digestão ácida (HCl concentrado) por 10 min em manta aquecedora para amostras em do pó; (iv) preparação de 100 mL de solução-mãe a partir das amostras em pó e em ferrofluido, tendo como referencia os valores das concentrações de Fe^{3+} estimadas através da técnica dicromatometria; (v) reparação de 50 mL de solução de cada etapa a partir de alíquotas de 2.000 μL das soluções-mães constituídas.

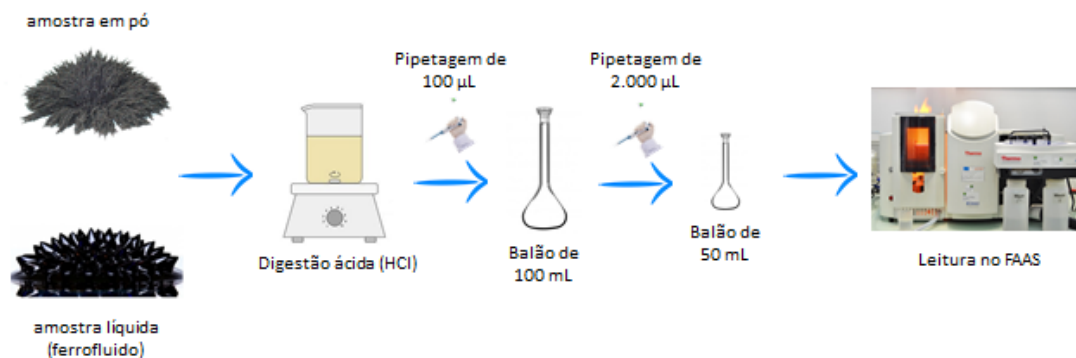


Figura 3.10 – Protocolo de abertura de amostra para leitura em espectrômetro de absorção atômica.

Após a etapa de abertura da amostra, a solução aquosa contendo os metais das nanopartículas de interesse é sugada pelo sistema de introdução e direcionada ao atomizador que volatiliza o líquido em um forno de chama, e libera os metais (Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) na forma de uma nuvem gasosa. Um feixe de radiação monocromática de potência inicial P_i atravessa a nuvem gasosa de um lado e é detectado por um monocromador do outro lado com potência final P_f , com $P_f < P_i$. A interação do feixe com os átomos no estado fundamental promove o fenômeno de excitação temporária dos elétrons. Ao voltarem para o seu estado fundamental eles emitem radiação ($h\nu$) específica da natureza química de cada elemento, figura 3.11.

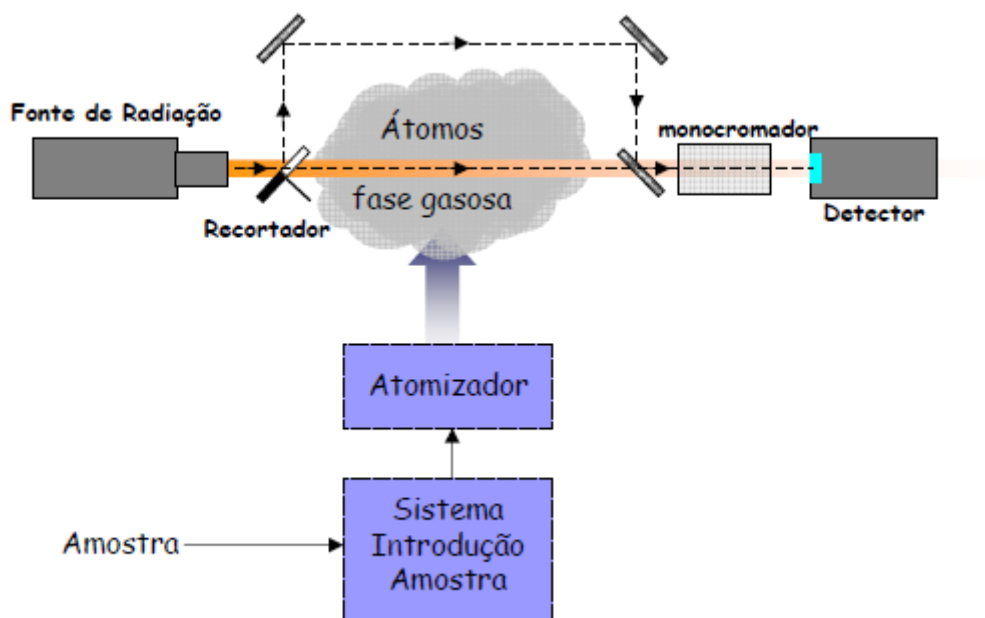


Figura 3.11 – Componentes básicos dos instrumentos de absorção atômica. **Fonte:** (FONSECA, 2015)

Uma propriedade denominada absorvância mede a fração da radiação que é absorvida pelo metal é dada pela equação:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{P_i}{P_f} \right) \quad (3.5)$$

com P_i e P_f sendo a potencia do feixe no inicio e ao final, respectivamente. A lei de Beer-Lambert relaciona a concentração dos metais, em unidade de mol.L⁻¹, com a absorvância (equação 3.5) obtida e com isso temos uma equação linear dada por:

$$\text{abs} = -\log_{10} \left(\frac{P_i}{P_f} \right) = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (3.6)$$

onde ε , b e c são respectivamente a absorvidade molar, em unidades de L.mol⁻¹.cm⁻¹, o caminho óptico, em unidades de metro “m” e a concentração em mol/L . A lei de Beer funciona muito bem para soluções diluídas. A partir de concentrações superiores a 0,01 mol/L desvios começam a ocorrer, por isso ela não é empregada de forma direta em espectrometria de absorção atômica. Um protocolo de otimização de calibração é construído onde parâmetros como altura do queimador, vazão dos gases oxidante e de arrasto, além da seleção do comprimento de onda ideal são todos testados.

Utilizamos um espectrômetro de chama, modelo S Série AA (Thermo Scientific®) do laboratório de Fluidos Complexos, do Instituto de Física, da Universidade de Brasília, figura 3.12. As linhas de radiação incidente foram seletivamente escolhidas para cada metal (raias com λ de 372; 240,7; 324,8; 213,9; respectivamente para Fe, Co, Cu e Zn) e soluções com concentração padrão foram preparadas para a curva de calibração a fim de evitar possíveis interferências entre os sinais provenientes dos diferentes metais.



Figura 3.12 – Espectrômetro de chama em rotina no GFC (IF-UnB).

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

Neste capítulo discutiremos os principais resultados obtidos em cada técnica analítica apresentada anteriormente (capítulo III). Começaremos com a investigação da composição química das nanopartículas por meio dos resultados de EDX e FAAS e em seguida discutiremos a composição estrutural e morfológica com os dados obtidos nas técnicas DRX, TEM e HRTEM.

4.1 Composição Química das Nanopartículas

4.1.1 EDX

Com essa técnica foi possível identificar e quantificar as frações dos metais (ferro, cobalto, cobre e zinco) em cada etapa de síntese, tabela 4.1. A partir destes valores calculamos também as frações molares χ_M de cada etapa.

Tabela 4.1 – Percentuais das frações dos metais nas amostras para cada etapa e valores de χ_M obtidos.

Etapa	Metal	%	χ_M
Coprecipitação	Fe	66,645	0,331
	Co	17,164	
	Cu	7,880	
	Zn	7,862	
Acidificação	Fe	68,327	0,314
	Co	16,692	
	Cu	6,577	
	Zn	8,031	
Peptização	Fe	79,694	0,200
	Co	9,556	
	Cu	4,158	
	Zn	6,259	

A partir dos dados obtidos (tabela 4.1) podemos calcular cada um dos índices estequiométricos $x + y + w + \lambda = 3$ do núcleo das ferritas com fórmula química $\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{Zn}_w\text{Fe}_\lambda\text{O}_4$ da seguinte forma:

$$x, y, w, \lambda = \frac{3 \cdot (\text{EDX } \%)}{100\%} \quad (4.1)$$

em que x, y, w e λ representam os índices estequiométricos experimentais da fórmula química das nanopartículas, o fator 3 representa o total de átomos na proporção 1 : 2 entre os metais divalentes e os íons Fe^{3+} e o termo (EDX %) representa as quantidades percentuais de cada elemento fornecido pelo equipamento e normalizadas. A tabela 4.2 apresenta esses valores calculados pela equação 4.1

Tabela 4.2 – Índices estequiométricos calculados pela equação 4.1

x	y	w	λ
0,52	0,24	0,24	2,01

Com esses valores em mãos podemos sugerir a fórmula química do núcleo, referente à etapa de coprecipitação, como sendo $\text{Co}_{0,52}\text{Cu}_{0,24}\text{Zn}_{0,24}\text{Fe}_{2,01}\text{O}_4$. Esse resultado mostra que a estequiometria planejada para esta dissertação foi alcançada.

A partir dos valores (χ_M) da etapa de coprecipitação (tabela 4.1) e com base nas seções 2.2 e 3.4.1, podemos considerar as nanopartículas formadas como sendo estequiométrica com fórmula química experimental em bastante acordo com a fórmula química teórica proposta $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_{2,00}\text{O}_4$. A diminuição do valor de (χ_M) na etapa de acidificação pode estar associada à liberação de íons metálicos Fe^{3+} e M^{2+} (Cu, Cu e Zn) para o seio da solução, uma vez que eles são termodinamicamente instáveis em ambiente ácido, sendo destruídos no processo. No entanto, essa liberação não ocorre respeitando as proporções estequiométricas da ferrita, o que inicia o processo de inomogeneidade de composição química.

Ainda com respeito aos valores de (χ_M), observamos uma drástica diminuição dele após a etapa de tratamento com nitrato férrico. Isto ocorre devido à incorporação de íons de ferro e formação da camada superficial de maghemita nas nanopartículas.

4.1.2 FAAS

Na espectrometria de absorção atômica utilizamos um protocolo de digestão de amostras para determinação das concentrações dos metais de interesse conforme apresentado na seção 3.4.2. A partir disso, convertemos os valores de concentração fornecidos pelo equipamento e designado aqui de [FAAS] na unidade de mg.L⁻¹ (ou ppm) para a unidade mol.L⁻¹ através da seguinte equação:

$$[X](\text{mol.L}^{-1}) = \frac{25 \cdot [\text{FAAS}]}{\text{MM}} \quad (4.2)$$

Nesta equação, o termo MM representa a massa molar do elemento em unidades de g.mol⁻¹ e o número 25 leva em conta as diluições das alíquotas nas preparações das soluções. A tabela 4.3 abaixo apresenta a concentração em mg.L⁻¹ de [FAAS], a concentração em mol.L⁻¹ de [X], a fração correspondente em % e a fração molar calculada para cada etapa.

Tabela 4.3 – Concentrações dos metais obtidas por AAS, Percentuais das Frações para cada Etapa e Valores de χ_M .

Etapa	Metal	[FAAS] mg.L⁻¹	[X] mol.L⁻¹	%	χ_M
Coprecipitação	Fe	2,3970	1,0731	68,934	0,311
	Co	0,6069	0,2575	16,541	
	Cu	0,2992	0,1177	7,561	
	Zn	0,2837	0,1084	6,963	
Acidificação	Fe	2,5112	1,1242	69,662	0,303
	Co	0,6436	0,2730	16,917	
	Cu	0,2562	0,1008	6,246	
	Zn	0,3031	0,1158	7,176	
Peptização	Fe	4,4383	1,9869	78,407	0,216
	Co	0,6981	0,2962	11,689	
	Cu	0,2750	0,1082	4,270	
	Zn	0,3737	0,1428	5,635	

Com base nos dados das tabelas 4.2 e 4.3 e com o uso das equações 2.1, 2.2, 2.3 e 2.5 calculamos os valores de ϕ_p , ϕ_c , ϕ_s , e a espessura (e), respectivamente, além das razões $\frac{\phi_c}{\phi_p}$ e $\frac{\phi_s}{\phi_p}$, para cada etapa de síntese, tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Valores das frações volumétricas e da espessura obtidas em casa etapa

	ϕ_c	ϕ_s	ϕ_p	$\frac{\phi_c}{\phi_p}$	$\frac{\phi_s}{\phi_p}$	e (nm)
Coprecipitação	0,021	0,521	0,542	0,039	0,096	---
Acidificação	0,022	0,547	0,569	0,038	0,096	---
Ferrofluido	0,024	0,976	1,00	0,024	0,098	0,9

Assim como constatado em EDX, na técnica FAAS os dados de [X] e percentual listados na tabela 4.3 evidenciam uma clara incorporação de íons ferro na estrutura das nanopartículas com o tratamento superficial com nitrato férrico no tratamento químico de superfície. Os valores de χ_M encontrados também confirmam a presença de nanopartículas constituídas de um núcleo estequiométrico de composição $\text{Co}_{0,52}\text{Cu}_{0,24}\text{Zn}_{0,24}\text{Fe}_{2,01}\text{O}_4$ e de uma superfície de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,

Pode-se perceber, comparando os dados das tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 que ambas as técnicas convergem para a comprovação de formação de uma ferrita com núcleo estequiométrico e uma camada superficial de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. É notória a incorporação de ferro na etapa final de proteção das nanopartículas contra a digestão em meio ácido. As diferenças nos dados obtidos podem estar associadas à sensibilidade de cada técnica em que os limites de detecção de cada método (EDX e FAAS) levam em conta, por exemplo, as etapas de preparação das amostras para análise, sendo que neste sentido a FAAS apresenta maior conjunto de etapas que podem aumentar o erro instrumental da análise.

4.2 Estrutura Cristalina das Nanopartículas Obtidas

Investigamos a estrutura cristalina das nanopartículas através de medidas de XRD pelo método do pó, conforme visto na seção 3.2. Com os dados de intensidade relativa e os ângulos de difração 2θ , difratogramas foram construídos (figura 4.1) com o uso do software *origin* 8.1.

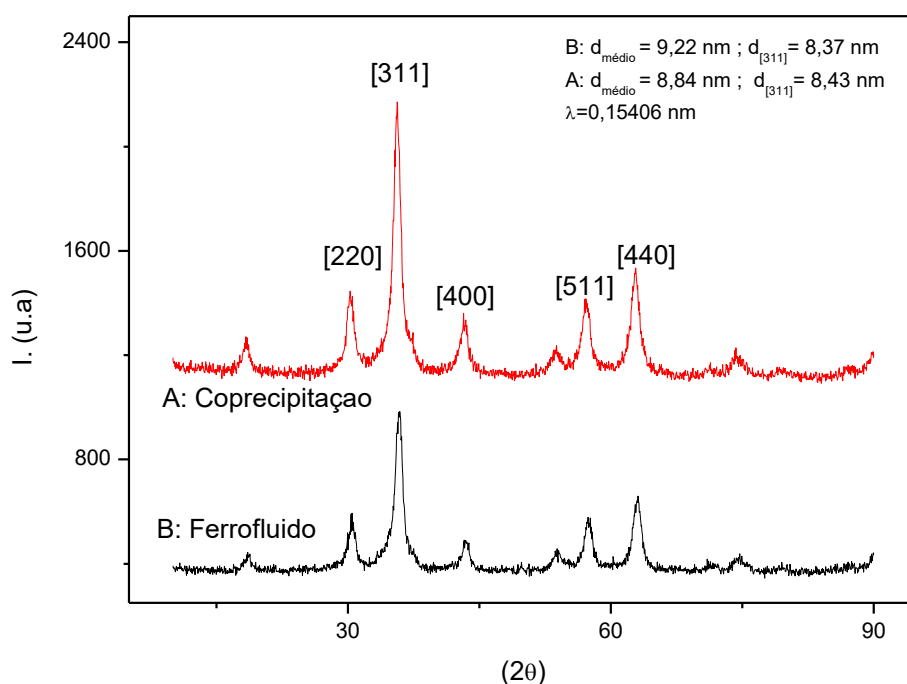


Figura 4.1 – Difratogramas das ferritas mistas deste trabalho: Coprecipitado refere-se à ferrita $\text{Co}_{0,52}\text{Cu}_{0,24}\text{Zn}_{0,24}\text{Fe}_{2,01}\text{O}_4$ e ferrofluido a $\text{Co}_{0,52}\text{Cu}_{0,24}\text{Zn}_{0,24}\text{Fe}_{2,01}\text{O}_4\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Em uma primeira análise da figura 4.1, constatamos que as nanopartículas formadas nas etapas de coprecipitação e ferrofluido apresentam única fase devido a forte correlação entre os picos dos difratogramas apresentados, característicos de estruturas semelhantes ao mineral espinélio. Verifica-se um aumento significativo do diâmetro médio das nanopartículas ($d_{\text{médio}}$), calculado pela fórmula de Scherrer após o tratamento de superfície. Sabemos que entre as etapas de coprecipitação e de peptização com formação do ferrofluido final, há a etapa de acidificação em que subprodutos insolúveis indesejáveis podem ser digeridos. Portanto, um ambiente mais homogêneo favorece a obtenção de largura a meia altura do pico [311] mais intenso o que pode explicar as variações observadas, conjuntamente com o tratamento químico de superfícies.

Utilizamos as equações 3.1, 3.2 e 3.3 para calcular a distância interplanar, o parâmetro de malha e o tamanho das nanopartículas, tabela 4.5. Comparando os valores de d_{hkl} (Å) das ferritas mistas deste trabalho com o d_{hkl} (Å) das ferritas *bulk* de cobalto, cobre e zinco, cujas fichas ICDD são as de nº 00-022-1086, nº 00-025-0283 e nº 98-007-2033 respectivamente, corroboramos haver a formação da estrutura cristalina espinélio. Adicionalmente, utilizamos as fichas ICDD e a lei Vegard

(CULLITY, 1978) para comparar o parâmetro de malha médio da tabela 4.5 com o previsto.

Tabela 4.5 - Indexação dos Principais Picos: valores das distâncias interplanar; parâmetro de rede e diâmetro das nanopartículas.

	[hkl]	d_{hkl} (Å)	$\langle a \rangle$ (Å)	$d_{Scherrer}$ (nm)
Coprecipitação	[220]	2,961	8,374	8,72
	[311]	2,529	8,386	8,43
	[400]	2,097	8,390	9,63
	[511]	1,616	8,396	8,22
	[440]	1,484	8,396	9,21
Ferrofluido	[220]	2,946	8,332	8,81
	[311]	2,515	8,340	8,37
	[400]	2,089	8,355	10,90
	[511]	1,609	8,361	8,65
	[440]	1,479	8,369	9,35

A lei de *Vegard* possibilita calcular o parâmetro de malha $\langle a \rangle$ da ferrita mista $Co_xCu_yZn_wFe_\lambda O_4$ na etapa de coprecipitação através do parâmetro de malha das ferritas puras *bulk* da seguinte forma:

$$\langle a \rangle_{Co_xCu_yZn_wFe_\lambda O_4} \cong \langle a \rangle_{CoFe_2O_4} \cdot x + \langle a \rangle_{CuFe_2O_4} \cdot y + \langle a \rangle_{ZnFe_2O_4} \cdot w \quad (4.3)$$

em que $\langle a \rangle_{MFe_2O_4}$ é o parâmetro de malha da ferrita pura *bulk* respectiva de cada elemento, com M (Co, Cu e Zn) e x, y, w sendo os índices estequiométricos obtidos com a equação 4.1 e listados na tabela 4.2.

Para o cálculo do parâmetro de malha $\langle a \rangle$ da ferrita mista $Co_xCu_yZn_wFe_\lambda O_4 @ \gamma - Fe_2O_3$ após a etapa de peptização, podemos considerar as frações $\frac{\phi_C}{\phi_p}$ e $\frac{\phi_S}{\phi_p}$ listados na tabela 4.4 na aplicação da lei de *Vegard* da seguinte forma:

$$\langle a \rangle_{Co_xCu_yZn_wFe_\lambda O_4 @ \gamma - Fe_2O_3} \cong \overline{\langle a \rangle}_C \cdot \left(\frac{\phi_C}{\phi_p} \right) + \overline{\langle a \rangle}_{ff} \cdot \left(\frac{\phi_S}{\phi_p} \right) \quad (4.4)$$

com $\overline{\langle a \rangle_c}$ e $\overline{\langle a \rangle_{ff}}$ sendo o valor da média simples dos parâmetros de malha dos 5 picos de maior intensidade das etapas de coprecipitação e peptização listados na tabela 4.5 ($\overline{\langle a \rangle_c} = 8,388 \text{ \AA}$ e $\overline{\langle a \rangle_{ff}} = 8,351 \text{ \AA}$). Portanto, usando as equação 4.3 e 4.4 chegamos ao valor referente ao core $\langle a \rangle_{\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{Zn}_w\text{Fe}_\lambda\text{O}_4} = 8,393 \text{ \AA}$ e referente ao shell $\langle a \rangle_{\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{Zn}_w\text{Fe}_\lambda\text{O}_4 @ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 8,376 \text{ \AA}$.

A diminuição dos valores do parâmetro de malha da etapa de peptização calculado, tanto para $\overline{\langle a \rangle_{ff}}$, quanto para $\langle a \rangle_{\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{Zn}_w\text{Fe}_\lambda\text{O}_4 @ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ pode estar relacionado à formação da camada de maghemita do tratamento com nitrato férrico. Os íons Fe^{3+} difundem para os sítios tetraédricos da rede cristalina ocupando os sítios vazios e/ou sendo trocado pelos metais divalentes M^{2+} . Essa nova ocupação diminui a distância interplanar por encurtamento dos centros de cargas (discutido na seção 3.1) e por conseguinte diminui o parâmetro de rede associado ao pico. Observando os valores de d_{hkl} das etapas de coprecipitação e de peptização podemos verificar esta assertiva.

4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os resultados de difração de raios X são complementados com os de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) para se obter informações sobre a morfologia e a distribuição de tamanhos. Além disso, imagens obtidas em alta resolução (HRTEM) nos fornecem informações sobre a estrutura cristalina das nanopartículas.

Mais especificamente, nesse trabalho para o processamento e contagem das nanopartículas obtidas nos clichês de micrografias utilizamos o *software ImageJ*. Procedemos à contagem de 500 nanopartículas representativas de cada etapa de síntese: coprecipitação, acidificação e peptização. O diâmetro das nanopartículas foi obtido a partir da medição da área do contorno da partícula, conforme relação:

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}} \quad (4.5),$$

onde A é a área em unidades de m^2 . Além disso, a partir desse método podemos obter informações acerca da circularidade das nanopartículas obtidas, pois ela nos fornece a forma e a regularidade da borda das nanopartículas. A circularidade pode ser encontrada utilizando a relação:

$$C = \sqrt{\frac{4\pi A}{P^2}} \quad (4.6),$$

onde P é o perímetro da área da nanopartículas. Quanto mais próximo for o valor da circularidade de 1, mais circular é a partícula. Os nossos resultados apontam valores médios de circularidades próximos a ~ 0.88 indicando que as nanopartículas apresentam formas aproximadamente esféricas e não possuem coalescência conforme podemos ver nas imagens apresentadas na figura 4.2.

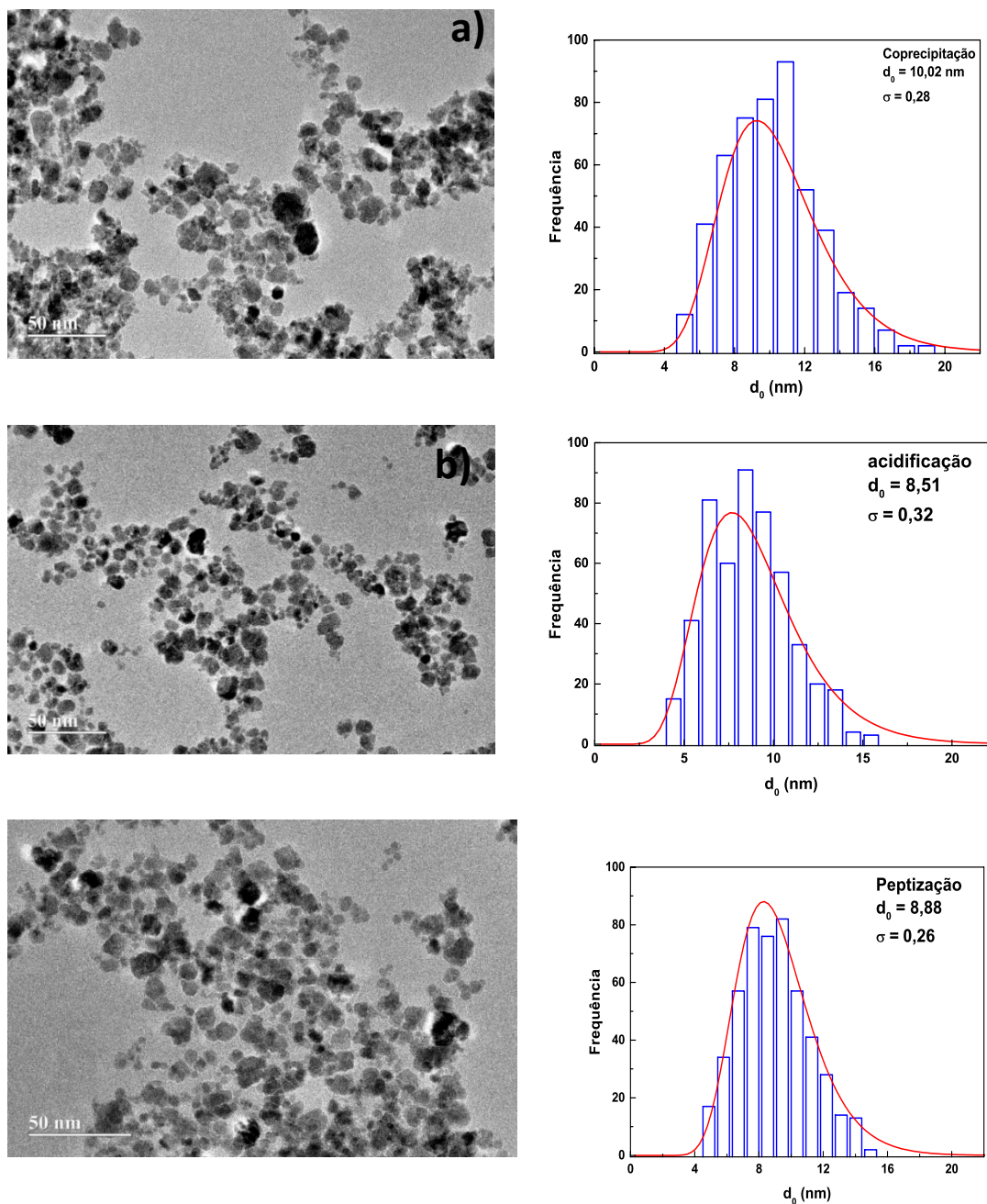


Figura 4.2 – Micrografias e histogramas das nanopartículas de cada etapa de síntese: a) coprecipitação; b) acidificação ; c) peptização.

A partir dos valores encontrados dos diâmetros das nanopartículas foi possível levantar histogramas de frequências para cada etapa de síntese (figura 4.2). Para determinar a distribuição em tamanhos das nanopartículas, ou seja, a polidispersão, os dados foram ajustados por uma curva de distribuição de probabilidades do tipo log-normal. Nesse tipo de distribuição o diâmetro mais provável e o diâmetro médio, são dados, respectivamente, pelas equações abaixo:

$$d_{mp} = d_0 \exp(\sigma^2) \quad (4.7)$$

$$\langle d_{mp} \rangle = d_0 \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (4.8)$$

Ainda é possível relacionar o diâmetro característico d_0 e o índice de polidispersão σ da distribuição log-normal de com o diâmetro de raio X pela relação:

$$d_{RX} = d_0 \exp(2,5 \cdot \sigma^2) \quad (4.9)$$

De modo geral, os resultados encontrados a partir dessa relação para as etapas de síntese, coprecipitação ($d_{RX} = 10,4$ nm) e peptização ($d_{RX} = 10,1$ nm) estão em bom acordo com os valores encontrados pela técnica XRD apresentados anteriormente, como pode ser visto na tabela 4.6

Tabela 4.6 – Comparação dos diâmetros das nanopartículas (XRD e TEM)

Etapa	d_{RX} (nm)	d_0 (nm)	s	d_{RX} calc. (nm)
Coprecipitação	8,8	10,2	0,28	10,4
Acidificação	---	8,5	0,36	---
Ferrofluido	9,2	8,8	0,26	10,1

Adicionalmente, utilizamos a microscopia HRTEM na confirmação da homogeneidade cristalina das nanopartículas. Para isso, a análise micrográfica empregada processa os dados por meio de um algoritmo computacional chamado FFT (do inglês *Fast Fourier Transform*, Transformada Rápida de Fourier) (GOMES, 2014).

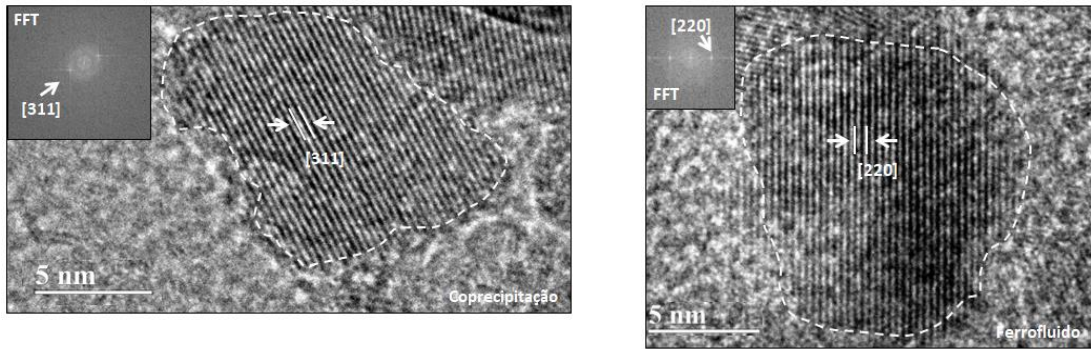


Figura 4.3 – Planos cristalinos e imagens FFT das amostras obtidas neste trabalho.

A figura 4.3 mostra os planos cristalinos das amostras nas etapas de coprecipitação e após a etapa de peptização com formação do ferrofluido, além das imagens FFT ao lado em tamanho reduzido. A distância de cada ponto claro ao centro é a própria distância interplanar d_{hkl} , ligados aos planos de maior intensidade relacionados na tabela 4.5. Dessa forma cada valor medido na figura representa um plano cristalino.

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

A pesquisa científica deste trabalho teve como alvo a elaboração e a caracterização de ferritas mistas de nanopartículas magnéticas de cobalto, cobre e zinco cuja estequiometria teórica alvo é $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Foram sintetizados nanopartículas magnéticas com o método de Coprecipitação Hidrotérmica através de uma reação de síntese de materiais inorgânicos a partir de soluções dos metais divalentes em meio aquoso fortemente básico em ebulição. O método consistiu em três etapas (coprecipitação, acidificação e ferrofluido) e para cada uma delas, alíquotas foram retiradas para caracterização estrutural e química dos produtos formados.

Medidas de DRX possibilitaram a construção de difratogramas das amostras cujos picos de maior intensidade confirmam a presença de planos cristalográficos associados a estrutura do tipo espinélio sem apresentação de fases secundária. Constatamos uma pequena variação no tamanho dos nanocristais formados (de 8,8 nm a 9,2 nm) em relação as etapas de coprecipitação e ferrofluido, o que associamos à formação da camada de maghemita da estrutura Core-Shell com a incorporação de íons Fe^{3+} .

Foi calculado, pela lei *Vegard*, o parâmetro de malha das nanopartículas apresentadas nas etapas de coprecipitação e ferrofluido e constatamos uma diminuição do seu valor ($\langle a \rangle_C = 8,388 \text{ \AA}$ e $\langle a \rangle_{ff} = 8,351 \text{ \AA}$), comportamento observado ao logo da tabela 4.5. Associamos este fato à formação da camada de maghemita do tratamento com nitrato férrico.

Adicionalmente, o uso de TEM e HRTEM também possibilitaram uma melhor compreensão do processo de formação estrutural das nanopartículas deste trabalho. As imagens micrográficas obtidas em cada etapa revelam a formação de nanopartículas aproximadamente esféricas.

Calculamos a excentricidade das nanopartículas de todas as etapas e obtivemos valores próximos a 0,88 indicando que elas apresentam formas aproximadamente esféricas em comparação com o valor de 1 para esferas e não possuem coalescência.

Também observamos uma variação no tamanho das nanopartículas avaliadas por TEM, em que d_0 diminui de 10,02 nm na etapa de coprecipitação para 8,51 nm na acidificação e posteriormente aumenta para 8,88 na etapa final de peptização. Esses resultados apontam para um processo de degradação química das nanopartículas em meio ácido, antes do tratamento com nitrato férrico. Nesse meio elas são termodinâmica instáveis e por isso necessitam da camada protetora de maghemita.

Ainda com respeito a análise estrutural das nanopartículas, imagens em alta resolução HRTEM foram obtidas e verificadas a cristalinidade das nanopartículas sintetizadas. Planos cristalográficos podem ser caracterizados e confrontados com as tabelas ICDD números 00-025-0283, 00-022-10, 98-007-2033, 98-008-7119 para ferritas puras de cobre, cobalto, zinco e maghemita respectivamente, que corroboram a presença da estrutura cristalina do tipo espinélio.

Na caracterização química as medidas de EDX da etapa de coprecipitação concordaram com a ocorrência de ferritas estequiométricas com χ_M igual a 0,331. A partir das quantidades percentuais dos metais divalentes e do íon Fe^{3+} podemos calcular com o uso da equação 4.1 os índices estequiométricos e propor às nanopartículas a composição química $Co_{0,52}Cu_{0,24}Zn_{0,24}Fe_{2,01}O_4@ \gamma-Fe_2O_3$. Associado a esta técnica, medidas de FAAS realizadas corroboram a importância das etapas de acidificação e peptização.

Nos chama atenção a diminuição dos valores de χ_M ao longo das etapas de síntese. Como as etapas de acidificação e peptização não estão na razão estequiométrica de 0,33 (critério de aplicação do modelo de composição química para as ferritas estequiométricas) concluímos que somente a etapa de coprecipitação é do tipo estequiométrica. Esse desvio observado pode ter relação com a etapa de acidificação em que as nanopartículas são digeridas em meio ácido de forma os metais são liberados para o seio da solução em razão diferente de 0,33. Sendo assim, nanopartículas com proporções de metais divalentes e íons Fe^{3+} diferentes aos reportados pelo espinélio normal, são detectados.

Ainda com respeito a caracterização química, utilizamos os dados das tabelas 4.2 e 4.3, as equações 2.1, 2.2, 2.3 e 2.5 para calcular os valores de ϕ_p , ϕ_C , ϕ_S , e a espessura (e), respectivamente, além das razões $\frac{\phi_C}{\phi_p}$ e $\frac{\phi_S}{\phi_p}$, para cada etapa de síntese, tabela 4.4. Destacamos a espessura da camada de maghemita encontrada com dimensão de 0,9 nm.

Por fim, ressaltamos que este trabalho objetiva, como pretensões futuras, investigar o comportamento das mudanças de fase (diagrama) em função da composição química e estudar as propriedades magnéticas tão importantes para validação das aplicações descritas aqui.

REFERÊNCIAS

A SKOOG, Douglas et al. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. São Paulo: Bookman,, 2009. 1055 p.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2007. 965 p.

CALLISTER, William D.. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2000. 620 p.

CAMPOS, Alex Fabiano Cortez et al. Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach: - . **The European Physical Journal E: EDP Science**. Brasília, p. 29-35. Jul. 2001.

CAMPOS, Alex Fabiano Cortez et al. X-DLVO Interaction between Nanocolloidal Magnetic Particle: The Quantitative Interpretation of the pH-Dependent Phase Diagram of EDL-MF. **Brazilian Journal Of Physics**. Brasília, p. 230-235. Abr. 2009.

CAMPOS, Alex Fabiano Cortez. "**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGAS NA ESTABILIDADE DE COLÓIDES MAGNÉTICOS: UMA ABORDAGEM ELETROQUÍMICA**". 2005. 211 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

CHAPERMAN, Larissa Silva. **ELABORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MnFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ MONODISPERSAS EM REATOR DE HIDROMETALURGIA SEGUIDA DE DISPERSÃO EM MEIO COLOIDAL**. 2016. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/>>. Acesso em: 31 maio 2018.

CHINNASAMY, C. N. et al. Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄. **Physical Review B**, Chennai, v. 63, p.1-6, jan. 2001.

COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. New York: Cambridge University Press, 2009. 633 p.

COUSIN, F.; DUBOIS, E.; CABUIL, V.. Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension. **Physical Review e**, Paris, v. 68, p.68-77, 26 dez. 2002.

CULLITY, B. D.. **Elements of X-RAY DIFFRACTION**. 2. ed. Massachusetts: Addison-wesley Publishing Company Inc., 1978. 569 p.

DERJAGUIN, B; LANDAU, L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. **Progress In Surface Science**, Moscou, v. 43, p.30-59, ago. 1993.

EGERTON, R. F.. **Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Eletron Microscope**. New York: Plenum Press, 1986. 407 p.

FONSECA, Alexandre. **Fundamentos de Análise Instrumental**: Brasília: Alexandre Fonseca, 2015. 32 slides, color, 25 cm x 35 cm. Notas de Aula da disciplina Fundamentos de Análise Instrumental.

GOMES, Juliano de Andrade et al. Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core-Shell Zinc Ferrite Nanoparticles. **The Journal Of Physical Chemistry C**. Brasília, p. 24281-24291. 16 out. 2012.

GOMES, Juliano de Andrade et al. Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. **Journal Of Physical Chemistry C**. Brasília, p. 6220-6227. 14 fev. 2008.

GOMES, Juliano de Andrade et al. ZnFe₂O₄ nanoparticles for ferrofluids: A combined XANES and XRD study. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**. Brasília, p. 1203-1206. 25 nov. 2010.

GOMES, Juliano de Andrade. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS LOCAIS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS: DA NANOPARTÍCULA À DISPERSÃO**. 2007. 221 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Física, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

GOMES, Rafael Cabreira. **Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell: propriedades magnéticas e termodifusivas**. 2014. 254 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Física, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2014. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/>>. Acesso em: 23 maio 2018.

GOODWIN, Jim. **Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers: An Introduction**. Portland: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. 289 p.

GOUY, M.. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. **J. Phys. Theor. Appl.**. Juin, p. 457-468. jun. 1910.

ISRAELACHVILI, Jacob N.. **INTERMOLECULAR AND SURFACE FORCES**. 2. ed. Santa Barbara: Academic Press, 1991. 470 p.

JORDAN, A. et al. Inductive heating of ferrimagnetic particles and magnetic fluids: physical evaluation of their potential for hyperthermia. **Int. J. Hyperthermia**, Berlin, v. 25, p.499-511, nov. 2009.

JUCÁ, Vanessa Pilati Peixoto et al. Core/Shell Nanoparticles of Non-Stoichiometric Zn-Mn and Zn-Co Ferrites as Thermosensitive Heat Sources for Magnetic Fluid Hyperthermia. **The Journal Of Physical Chemistry C**. Brasília, p. 3028-3038. 22 jan. 2018.

JUCÁ, Vanessa Pilati Peixoto. **“ESTUDO EXPERIMENTAL SOBRE A EFICIÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DE Zn-Mn PARA MAGNETOHIPERTERMIA: DE CARACTERÍSTICAS INTRÍNSECAS AO COMPORTAMENTO COLETIVO”**. 2017. 215 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Física, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2017. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/>>. Acesso em: 23 maio 2018.

KARGOL, Armin; MALKINSKI, Leszek; CARUNTU, Gabriel. Biomedical Applications of Multiferoic Nanoparticles. In: LESZEK MALKINSKI (Croatia) (Ed.). **ADVANCED MAGNETIC MATERIALS**. Rijeka,: Intech, 2012. Cap. 4. p. 89-118. Disponível em: <www.intechopen.com>. Acesso em: 23 maio 2018.

LAMER, Victor K; DINEGAR, Robert H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal Of The American Chemical Society**. Columbia, p. 4847-4854. 17 nov. 1950.

LUGO, Madeline Torres; RINALDI, Carlos. Thermal potentiation of chemotherapy by magnetic nanoparticles. **Nanomedicine**, Puerto Rico, v. 10, n. 8, p.1689-1707, nov. 2013. Review.

MASSART, René. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. **IEEE Transactions On Magnetics**, [s.i.], v. 2, n. 17, p.1247-1248, 2 mar. 1981.

MUKHOPADHYAY, K et al. Enhanced Magnetic Behavior of Chemically Prepared Multiferoic Nanoparticles of GaFeO₃ in (GaFeO₃)_{0.50} (Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2} Fe₂O₄)_{0.5} Nanocomposite. **The Journal Of Physical Chemistry C**. Burdwan, p. 4948-4956. 1 fev. 2012.

PASHLEY, Richard M.; KARAMAN, Marilyn E.. **Applied Colloid and Surface Chemistry**. Canberra: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. 95 p.

PEIXOTO, Vanessa Pilati. “**PRODUÇÃO DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS DE FERRITAS MISTAS DE Zn-Mn E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS ISOLADAS**”. 2013. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Física, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2013. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/>>. Acesso em: 25 maio 2018.

RAJ, K.; MOSKOWITZ, R.. COMMERCIAL APPLICATIONS OF FERROFLUIDS. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**. Nashua,, p. 233-245. fev. 1990.

RODRIGUES, Priscilla Coppola de Souza et al. Hydrothermal synthesis of mixed zinc–cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. **Journal Of Nanoparticle Research**. Brasília, p. 138-153. 23 maio 2016.

RODRIGUES, Priscilla Coppola de Souza. **ELABORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DO TIPO Zn_xCo_{1-x}Fe₂O₄@γ-Fe₂O₃, VISANDO À ELABORAÇÃO DE NOVOS FLUIDOS MAGNÉTICOS PARA APLICAÇÕES EM HIPERTERMIA**. 2016. 137 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/>>. Acesso em: 23 maio 2018.

ROSENSWEIG, Ronald e. **Fluid Dynamics and Science of Magnetic Liquids**. New Jersey: Exxon Research And Engineering Company, 1979.

SAVIGNANO, Verónica. **Artigo em destaque: Melhores nanoaquecedores para tratar o câncer.** 2016. Disponível em: <<https://www.sbpmat.org.br/pt/artigo-em-destaque-melhores-nanoaquecedores-para-tratar-o-cancer/>>. Acesso em: 06 jun. 2018.

SCHERER, C; FIGUEIREDO NETO, A M. Ferrofluids: Properties and Applications. **Brazilian Journal Of Physics.** Porto Alegre, p. 718-727. 28 jul. 2005.

SHARIFI, Ibrahim; SHOKROLLAHI, Hooman. Nanostructural, magnetic and Mössbauer studies of nanosized $\text{Co}(1-x)\text{Zn}(x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by co-precipitation. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials.** Shiraz, p. 2397-2403. 15 mar. 2012.

SHAW, Duncan J.. **INTRODUÇÃO A QUÍMICA DOS COLÓIDES E DE SUPERFÍCIE.** São Paulo: Edgard Bluncher Ltda, 1975. 185 p.

SHLIOMIS, M I. Magnetic fluids. **Soviet Physics Uspekhi,** Moscou, v. 17, p.153-169, fev. 1974.

SHRIVER, Duward F. et al. **Química Inorgânica.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 847 p.

SILVA, Fernando Henrique Martins da. **Estudo Estrutural, Distribuição Catiônica e Estado de Oxidação em Nanopartículas Magnéticas de Ferritas do tipo Core-Shell.** 2016. 327 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Física, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/>>. Acesso em: 31 maio 2018.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de Química Analítica.** 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006. 999 p.

SOUSA, Marcelo Henrique et al. New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures. **J. Phys. Chem. B.** Brasília, p. 1168-1175. 01 fev. 2001.

SOUZA, Renata Aquino da Silva de et al. Size control of MnFe_2O_4 nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials.** Brasília, p. 23-25. jan. 2002.

SPALDIN, Nicola A.. Multiferroics: Past, present, and future. **Materials Research Society,** Boston, v. 42, p.385-390, maio 2017. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/core>>. Acesso em: 23 maio 2018.

TARTAJ, Pedro et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal Of Physics D: Applied Physics.** Madrid, p. 182-197. 18 jun. 2003.

TOURINHO, Francisco Augusto et al. Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF) Based on Spinel Ferrite Nanostructures $[(\text{M}^{+2}(1-x)\text{Fe}^{+3}(x))]_A[(\text{Fe}^{+3}(2-x)\text{M}^{+2}(x))\text{BO}_2]$. **Brazilian Journal Of Physics.** Brasília, p. 1-16. 28 out. 1998. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-97331998000400016&script=sci_arttext&tlng=es>. Acesso em: 23 maio 201

TOURINHO, Francisco Augusto et al. Surface Charge Density Determination in Electric Double Layered Magnetic Fluids. **Brazilian Journal Of Physics**, Brasília, p. 1-8. jun. 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-97322002000300008&script=sci_arttext&tlng=pt>. Acesso em: 23 maio 2018.

TOURINHO, Francisco Augusto. **Ferrofluides a base de ferrite de cobalt et manganese Elaboration, Comportement physicochimique et magnetique**. 1988. 148 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Docteur D Etat Es Sciences Physiques., Université Pierre Et Marie Curie, Lise, 1988.

VAIDYANATHAN, G; SENDHILNATHAN, S. Characterization of Co(1-x)Zn(x)Fe₂O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation method. **Physica B**, Pondicherry, v. 403, p.2157-2167, ago. 2008.

VOGEL, Arthur I.. **Química Analítica Qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665 p.

WEI-CHIH, Hsu et al. Preparation of NiCuZn ferrite nanoparticles from chemical co-precipitation method and the magnetic properties after sintering. **Materials Science And Engineering B**, Taipei, v. 111, p.142-149, 05 abr. 2004.

WOHLFARTH, Erich Peter. Magnetic Properties of Single Domain Ferromagnetic Particles. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**. London, p. 39-44. mar. 1983.

XUAN, Yimin; LI, Qiang; YANG, Gang. Syntesis and magnetic properties of Mn-Zn ferrite nanoparticles. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**. Nanjing, p. 464-469. 15 dez. 2006.

ZANONI, Elton Torres. **Nanomateriais: Sobre nanomateriais, nanociência e nanotecnologia de forma mais insana**. 2018. Disponível em: <<https://nanomateriais.wordpress.com/nanomateriais/>>. Acesso em: 23 maio 2018.

ZHENXING, Yue et al. Preparation and characterization of NiCuZn ferrite nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate-citrate gels. **Materials Science & Engineering B**, Beijing, v. 64, p.68-72, 28 abr. 1999.