



Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina – FUP

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

Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOLÓIDES
MAGNÉTICOS DO TIPO CORE/SHELL A PARTIR DE
NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBRE**

LARISSA DA SILVA BATISTA

**Planaltina – DF
2021**

Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina – FUP

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOLÓIDES
MAGNÉTICOS DO TIPO CORE/SHELL A PARTIR DE
NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBRE**

Larissa da Silva Batista

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^o Dr. Jérôme Depeyrot

Co-orientadora: Prof^a Dr^a. Priscilla Coppola de Souza Rodrigues

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jerome Depeyrot

Prof^a. Dr^a. Cynara Caroline Kern Barreto

Prof. Dr. Franciscarlos Gomes da Silva

Prof^a. Dr^a. Renata Aquino da Silva de Sousa

Presidente – IF/UnB

Membro – FUP/UnB

Membro – IF/UnB

Suplente – FUP/UnB

Batista , Larissa da Silva
BL323s Síntese e caracterização de nanocolóides magnéticos do tipo
core/shell a partir de nanopartículas de ferrita de cobre /
Larissa da Silva Batista ; orientador Jêrôme Depeyrot; co
orientador Priscilla Coppola de Souza Rodrigues . --
Brasília, 2021.
76 p.

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

1. nanopartículas magnéticas. 2. ferritas de cobre. 3.
ferrofluido. 4. propriedades magnéticas. I. Depeyrot, Jêrôme
, orient. II. Coppola de Souza Rodrigues , Priscilla , co
orient. III. Título.

Nós somos aquilo que fazemos repetidamente. Excelência, então, não é um modo de agir, mas um hábito. (Aristóteles)

AGRADECIMENTOS

A execução desse trabalho só ocorreu em razão de uma série de acontecimentos, alguns intencionais e outros aleatórios, mas que de certa forma contribuíram para meu desenvolvimento pessoal e acadêmico, o que indubitavelmente contribuiu para a realização desta pesquisa.

Agradeço a minha família, especialmente aos meus pais, pelo amor, carinho, educação, valores que passaram para mim durante toda minha vida. Pelo apoio, incentivo, suporte que me deram em todas escolhas que fiz.

A memória da minha querida avó Terezinha, que foi a pessoa que sempre me incentivou e me apoiou nos estudos. Muito obrigada por ser meu maior exemplo de vida, coragem, força, superação. A senhora sempre dedicou a sua vida a cuidar da família e mesmo vindo de origem humilde incentivou os filhos e posteriormente os netos a estudar, como sempre fez comigo. Hoje infelizmente a senhora não está mais aqui, mas tenho certeza que estaria muito orgulhosa e torcendo por mim. A senhora sempre estará no meu coração e nas minhas memórias, muito obrigada por tudo o que senhora fez por mim.

A professora Doutora Priscilla Coppola, com quem trabalho desde a iniciação científica. Agradeço imensamente pela dedicação, competência, pela confiança em mim, paciência, conselhos, correções, discussões e principalmente pelo apoio e compreensão nos momentos difíceis que passei nesse período. Sou muito grata por ter a oportunidade de trabalhar com a senhora, tenho muita admiração pelo seu trabalho, competência e dedicação, a senhora é uma pessoa incrível e é muito mais que uma orientadora. Muito obrigada pelos seus ensinamentos e por tudo que fez por mim.

Ao meu querido amigo Wellington que está comigo nesse trajeto desde a graduação, passamos por vários momentos difíceis e hilários, você tornou esse trabalho muito mais agradável com nossas brincadeiras e risadas. Muito obrigada por sua amizade sincera.

As minhas amigas Cleia Carvalho, Antônia Mota, Amanda Rodrigues, Bianca Moura, Pamela Lopes pelo apoio nos momentos de desespero, pelas conversas aleatórias e incentivo de continuar em frente, tornaram meu trabalho mais fácil. Muito obrigada pela amizade.

Ao meu orientador Jérôme Depeyrot pela confiança, comprometimento, discussões e conhecimentos trocados durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Raquel, Guilherme, Franciscarlos e Juliano pelo apoio, pelas conversas científicas e não científicas, pelo bom humor que facilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Fábio Luís pela ajuda com as figuras de DRX.

Aos demais professores e colegas do Grupo de Fluidos Complexos, pelos ensinamentos e conversas que ajudaram no desenvolvimento desta dissertação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os nanocolóides magnéticos são alvo de diversas pesquisas nos últimos anos por causa do grande potencial, versatilidade e aplicações em diversas áreas. Os fluidos magnéticos (FM) são nanopartículas magnéticas com certos fenômenos físico-químicos, como o superparamagnetismo e o alto campo de saturação, que surgem em decorrência do tamanho finito e dos efeitos de superfície que dominam o comportamento magnético das nanopartículas individuais. Partindo desse contexto, foram sintetizados fluidos magnéticos do tipo core-shell a base de nanopartículas de cobre pelo método de coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, onde foi investigado a influência do pH da base utilizada no controle do tamanho das nanopartículas. A composição química foi caracterizada pelas técnicas de Espectroscopia por Dispersão de raios-X (EDX) e Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS) e foi utilizado as técnicas de Difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) para a determinação estrutural e morfológica das nanopartículas. Confirmou-se o papel preponderante da base na determinação do tamanho médio, obteve-se nanopartículas esféricas e com estrutura cristalina do tipo espinélio. Ainda foram investigadas as propriedades magnéticas por meio das medidas de histerese a baixa temperatura, ZFC-FC (é uma técnica muito usada para determinar a temperatura de bloqueio) e o modelo de Langevin. Obteve-se uma magnetização de saturação superior em comparação a ferritas puras (bulk) de cobre, o diâmetro e a polidispersão obtidos pelas técnicas de magnetização estão bem próximos dos valores encontrados pelo TEM e DRX, além disso as nanopartículas obtidas são moles e possuem uma anisotropia uniaxial.

Palavras chave: nanopartículas magnéticas, ferritas de cobre, ferrofluido, propriedades magnéticas

ABSTRACT

Magnetic nanocolloids have been the subject of several researches in recent years because of their great potential, versatility and applications in several areas. Magnetic fluids (FM) are magnetic nanoparticles with certain physicochemical phenomena, such as superparamagnetism and high saturation field, which arise as a result of finite size and surface effects that dominate the magnetic behavior of individual nanoparticles. Based on this context, core-shell magnetic fluids based on copper nanoparticles were synthesized by the hydrothermal co-precipitation method in alkaline medium, where the influence of the pH of the base used in controlling the size of the nanoparticles was investigated. The chemical composition was characterized by X-ray Dispersion Spectroscopy (EDX) and Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) techniques and X-ray Diffraction (DRX), Transmission Electron Microscopy (TEM) techniques were used for the structural and morphological determination of nanoparticles. The preponderant role of the base in the determination of the average size was confirmed, obtaining spherical nanoparticles with a crystalline structure of the spinel type. The magnetic properties were also investigated through the measures of hysteresis at low temperature, ZFC-FC (is a widely used technique to determine the lock temperature) and the Langevin model. It was obtained a higher saturation magnetization compared to pure copper ferrites, the diameter and polydispersion obtained by magnetization techniques are very close to the values found by TEM and XRD, in addition the obtained nanoparticles are soft and have a uniaxial anisotropy.

Keywords: magnetic nanoparticles, copper ferrites, ferrofluid, magnetic properties

SUMÁRIO

Introdução	10
Capítulo 1 - Elaboração de nanocoloides magnéticos a partir de nanopartículas de ferritas do tipo core/shell $\text{CuFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	13
1.1 Revisão bibliográfica.....	13
1.2 Elaboração de fluidos magnéticos.....	16
1.2.1 Obtenção das nanopartículas.....	17
1.2.2 Tratamento químico de superfície.....	18
1.2.3 Peptização.....	19
1.2.4 Carga de superfície em EDL-MF.....	19
1.3 Estabilidade coloidal.....	21
1.3.1 Forças interpartículas.....	21
1.3.2 Potencial de interação de par.....	24
1.4 Amostras elaboradas.....	25
Capítulo 2 - Caracterização química, morfológica e estrutural de nanocoloides magnéticos a partir de nanopartículas de ferritas do tipo core/shell $\text{CuFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	27
2.1 Caracterização estrutural das nanopartículas.....	27
2.1.1 Estrutura cristalina espinélio.....	27
2.1.2 Difração de raios X (DRX).....	28
2.2 Caracterização morfológica das nanopartículas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	32
2.3 Caracterização química das nanopartículas.....	38
2.3.1 Modelo core/shell de composição química.....	38
2.3.2 Espectroscopia de fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	41
2.3.3 Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS).....	44

2.4 Resumo das principais características estruturais, químicas e morfológicas das amostras sintetizadas.....	46
Capítulo 3 - Propriedades magnéticas de nanocoloides magnéticos a partir de nanopartículas de ferritas do tipo core/shell $\text{CuFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.....	48
3.1 Magnetismo em ferritas bulk.....	48
3.1.1 Interação de supertroca.....	48
3.1.2 Magnetização espontânea.....	50
3.1.3 Anisotropia magnética.....	52
3.1.3.1 Anisotropia magnetocristalina.....	52
3.1.3.2 Outras fontes de anisotropia.....	53
3.2 Superparamagnetismo.....	54
3.3 Resultados de caracterização magnética.....	56
3.3.1 Modelo de Langevin.....	56
3.3.2 Protocolo ZFC-FC.....	59
3.3.3 Histerese Magnética.....	62
Conclusões.....	69
Referências Bibliográficas.....	71

INTRODUÇÃO

As novas tecnologias são inúmeras e permeiam diversos setores da sociedade, esses avanços tecnológicos têm a capacidade de modificar a forma como os indivíduos interagem uns com os outros e/ou com o mundo, transformando a vida da sociedade com uma notável rapidez. Muitos desses progressos surgiram do grande desenvolvimento das pesquisas na área de nanociência e nanotecnologia, essas áreas são de grande interesse, pois a matéria com essas dimensões propicia fenômenos químicos e físicos únicos, permitindo diversas aplicações. E uma categoria nessas áreas que vêm ganhando grande destaque nas pesquisas científicas são os nanocolóides.

Os nanocolóides magnéticos são alvo de diversas pesquisas nos últimos anos por causa do grande potencial, versatilidade e aplicações em diversas áreas da ciência, como por exemplo, na indústria, em dispositivos eletrônicos, na biotecnologia, farmácia (drogas cancerígenas), biomedicina (como no contraste em exames de ressonância magnética no tratamento de câncer), entre outros.¹ A ferrita de cobre atualmente vem sendo utilizada na catalise

Cada possível aplicação das nanopartículas magnéticas requer uma propriedade específica, por exemplo, no armazenamento de dados as partículas precisam ter um sistema estável, comutável para representar os bits de informação, um estado que não pode ser afetado por flutuações de temperatura. Já para as aplicações biomédicas, as partículas devem apresentar um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente e um estado magnético de rápida mudança. Uma das peculiaridades mais interessante das nanopartículas magnéticas é o fato de suas propriedades magnéticas poder ser combinadas com outras funcionalidades.¹

Os fluidos magnéticos (FM) são constituídos por nanopartículas magnéticas, que podem possuir características como o superparamagnetismo e o alto campo de saturação, fenômenos estes que surgem em decorrência do tamanho finito e dos efeitos de superfície que dominam o comportamento magnético das nanopartículas individuais.²

Os fluidos magnéticos, genericamente chamados de ferrofluidos (FF), são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas, com dimensões típicas de cerca de 10 nanômetros, em um líquido carreador. Ao unir as propriedades líquidas e magnéticas em um sistema coloidal estável gera uma resposta macroscópica, ao campo magnético,

possibilitando que os FM possam ser manipulados, controlados, confinados e deformados por um campo magnético externo à temperatura ambiente, essa é a grande particularidade desses fluidos em relação aos fluidos comuns.^{3,4}

Na natureza não existem fluidos com propriedades ferromagnéticas, esse tipo de propriedade sempre esteve associado a certos materiais, como por exemplo o ferro no estado sólido. Mas é impossível criar um líquido com propriedades fortemente magnéticas a partir da fusão de materiais sólidos magnéticos, uma vez que tais materiais perdem suas propriedades magnéticas acima da temperatura de Curie, que é uma temperatura geralmente mais baixa do que a temperatura de fusão. A ideia de um fluido magnética não é nova, mas vem sendo amplamente estudada.^{1,3}

A primeira tentativa de se obter um fluido magnético foi feita por Wilson em 1779, sendo obtidas partículas micrométricas de ferro através da moagem de pedaços de blocos de ferro em água, porém os colóides obtidos não eram estáveis devido ao tamanho das partículas e à oxidação do ferro.⁵ A partir de 1930 Bitter e Elmore desenvolveram um ferrofluido aquoso a base de partículas de magnetita, utilizando o mesmo método de moagem, no entanto, essas partículas também não eram estáveis.^{6,7} A obtenção de ferrofluidos magnéticos estáveis só foi alcançada décadas depois, devido ao avanço tecnológico dos métodos.

Na década de 1960, Rosenweing propôs um novo método, o “top down”, onde era feita a moagem de um material magnético maciço (magnetita na presença de surfactantes e depois era colocada em meio apolar), mas esse processo era muito lento e os fluidos produzidos não eram estáveis por muito tempo.⁸

No começo dos anos de 1980, Massart desenvolveu um novo método de síntese de ferrofluidos, chamado “bottom-up”, onde as nanopartículas são sintetizadas e dispersas em meio aquoso, as superfícies das partículas são ricas em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons com a dispersão, podendo gerar uma densidade de carga negativa, segundo o pH do meio, as cargas obtidas possuem forças de caráter repulsivo entre as partículas impedindo a união delas e permitindo a formação de uma dupla camada elétrica. Essa atual categoria de obtenção de fluidos magnéticos tem o nome de *Electric Double Layered Magnetic Fluids* (EDL-MF).⁹

Dentro dessa perspectiva, esta pesquisa de dissertação tem como objetivo principal a síntese de fluidos magnéticos à base de nanopartículas do tipo *core-shell* de cobre, utilizando o método de coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino. Dentro deste contexto, destacam-se os seguintes objetivos específicos:

1. Sintetizar nanopartículas a base de ferritas de cobre com três tamanhos diferentes visando produzir nanocoloides magnéticos estáveis, ou seja, minimizando as interações interpartículas;
2. Investigar a influência do pH da base utilizada no controle do tamanho das nanopartículas;
3. Caracterizar os fluidos magnéticos produzidos do ponto de vista químico, morfológico e estrutural;
4. Realizar a caracterização magnética das nanopartículas.

O primeiro capítulo deste trabalho apresenta inicialmente uma revisão bibliográfica de trabalhos que foram utilizados como motivação e referência para a pesquisa. É discutida a síntese dos nanocoloides magnéticos, sendo apresentadas as etapas do processo e os efeitos induzidos pelos parâmetros de síntese, em particular o controle de tamanho das nanopartículas.

No capítulo 2 são abordados os métodos de caracterização química, estrutural e morfológica das nanopartículas, bem como os resultados obtidos dessas análises.

Por fim, no capítulo 3 são discutidos os conceitos relativos ao magnetismo das nanopartículas e os protocolos experimentais usados, como o protocolo ZFC-FC, os ciclos de histerese, o modelo de Langevin e seus resultados.

CAPÍTULO 1: ELABORAÇÃO DE NANOCOÍIDES MAGNÉTICOS A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DO TIPO CORE/SHELL

$\text{CuFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

1.1 Revisão Bibliográfica

O cobre e suas ligas são amplamente utilizados em diversos ramos da tecnologia, as aplicações do cobre puro estão vinculadas às suas propriedades, como a alta condutividade elétrica e térmica, além da alta resistência a corrosão, mas uma das maiores vantagens do cobre é o fator econômico, já que há uma grande quantidade de cobre encontrado em dispositivos eletrônicos que posteriormente podem ser utilizados para outros fins.¹¹

A ferrita de cobre em escala nanométrica (CuFe_2O_4) possui diversas propriedades que estão sendo investigadas exaustivamente, uma vez que são de interesse nos estudos da física, química e biologia e possui várias aplicações tecnológicas potenciais. Como o CuFe_2O_4 absorve em toda a faixa do espectro da radiação solar, ele possui uma alta estabilidade química, podendo ser usado contra a fotocorrosão. Além disso, há uma perspectiva para a aplicação potencial na descontaminação da água através de processos fotoeletroquímicos. Porém a aplicação mais difundida da ferrita de cobre é na catálise, ela tem sido utilizada em processos industriais como um catalisador orgânico.¹²

A ferrita de cobre pode se cristalizar em duas estruturas diferentes: tetragonal ou cúbica. A estrutura tetragonal possui um impacto magnético menor que a cúbica, além disso, a tetragonal é estável e a temperaturas baixas, já a cúbica é mais estável em altas temperaturas.^{12,13}

Geralmente as nanopartículas de cobre podem ser sintetizadas por três métodos diferentes: químico, físico ou biológico, porém, apenas alguns dos métodos de síntese são capazes de produzir nanopartículas de cobre estáveis, devido à alta taxa de oxidação das mesmas.¹¹

Alguns exemplos de técnicas de síntese para nanopartículas de cobre incluem o método de redução química (onde os sais de CuII podem ser reduzidos por uma variedade de agentes redutores, esses agentes são usados para produzir nanopartículas com tamanhos e morfologia controlados), microemulsão (é uma técnica onde dois líquidos imiscíveis tornam-se uma dispersão termodinamicamente estável com o auxílio de um surfactante, no entanto, envolve uso de uma grande concentração de surfactante,

tornando-se um método caro), método fotoquímico, eletroquímico, ablação (utiliza instrumentos caros e a um consumo excessivo de energia), método tradicional cerâmico, entre outros.¹¹

Gomes et al sintetizaram nanopartículas de ferritas de cobre utilizando o método de coprecipitação. As análises de difração de raios-X, confirmaram uma estrutura cúbica do tipo espinélio e o tamanho médio cristalino (d_{RX}) obtido ficou em cerca de 10,2 nm. O valor do parâmetro de malha (a) concorda com o apresentado na tabela ICDD (*International Centre of Diffraction Data*) de 0,835 nm.¹⁴

Musunga et al realizaram uma síntese de nanopartículas de ferrita de cobre superparamagnética utilizando o método de coprecipitação, onde variou-se alguns parâmetros, como o pH, a temperatura e o tempo de reação.¹⁵

O tempo de reação variou de uma a quatro horas, o que gerou um aumento na área superficial (ou seja, o tempo maior durante a reação produz nanopartículas maiores). Alterou-se a temperatura da reação de 60 para 90°C, o que gerou uma diminuição na área superficial, esse fenômeno pode ser explicado pela diminuição na quantidade de poros formados em altas temperaturas por causa da rápida taxa de conversão dos óxidos em ferritas. A alteração do pH da síntese gerou um crescimento na área superficial (ao aumentar o pH de 8 para 10 foi observado um crescimento da área de superfície de 30,7 para 57,4 m²/g), esse aumento pode ser explicado pela mudança da fase estrutural cúbica para a tetragonal.¹⁵

Os tamanhos do diâmetro das nanopartículas diminuíram de 10,5 para 9,1 nm com o aumento no tempo de reação, já o parâmetro de rede variou de 8,36 a 8,39 Å (que está bem próximo do valor padrão de 8,391 Å).¹⁵

A temperatura influenciou diretamente na produção de impurezas nas amostras, isso ocorre, provavelmente, porque o calor fornecido aumenta a taxa de conversão endotérmica e normalmente a solvatação produzida por NaOH depende do calor para ocorrer. Além disso, observou-se um aumento do diâmetro médio das nanopartículas de 10,2 para 13,1 com o aumento da temperatura da reação. E os parâmetros de rede diminuíram de 8,39 para 8,32 ao se aumentar a temperatura.¹⁵

Do ponto de vista da análise magnética, os valores da magnetização de saturação cresceram de acordo com o aumento no tempo de reação, isso pode ser atribuído ao fato do aumento do tamanho e da simetria cúbica, além disso foi comprovado que as amostras possuem propriedades superparamagnéticas em temperatura ambiente.¹⁵

O aumento da temperatura resultou em uma diminuição da magnetização de saturação de 26,5 para 13,2 emu/g (por causa da reduzida cristalinidade e das impurezas formadas durante a síntese), já a coercividade aumentou de 4 para 52,3.¹⁵

Ao variar o pH de 9 a 10 foi formado um fluido magnético com formato tetragonal, já de 11 a 12 foi cúbico, isso influenciou nas análises magnéticas, pois na forma cúbica há uma magnetização de saturação maior e uma coercividade menor que na tetragonal, por causa do arranjo denso de átomos na fase cúbica resultando em uma forte interação de cátions.¹⁵

Do ponto de vista magnético, os autores fizeram uma análise de histerese e ZFC-FC, com algumas amostras, onde eles variaram a temperatura de calcinação. Todas as ferritas de cobre apresentaram características superparamagnética a temperatura ambiente. Foi encontrado os valores entre 26,5 a 280 kA/m de magnetização remanescente para uma temperatura de 50 K e todas as partículas possuíam uma anisotropia uniaxial (a razão entre a magnetização remanescente e de saturação menor que 0,5). A temperatura de bloqueio variou de 60 a 280 K e a temperatura de irreversibilidade variou de 300 a 394 K. O aumento da temperatura resultou em uma diminuição da magnetização de saturação.¹⁵

Com base em todos os resultados obtidos na pesquisa, os autores chegaram à conclusão de que a síntese feita com um tempo de reação de 4h, 60°C de temperatura e pH 12 dão as melhores condições necessárias para sintetizar uma ferrita de cobre em fase cúbica pura.¹⁵

Musunga et al concluíram que a otimização das condições de reação utilizando a coprecipitação como método para sintetizar ferritas de cobre tem suas propriedades (área superficial, diâmetro médio das nanopartículas, magnéticas) afetadas quando se altera diferentes parâmetros durante a síntese. Mas independente da modificação do parâmetro, todas as amostras exibem características superparamagnéticas a temperatura ambiente (300 k), portanto, possuem grande potencial para a aplicação de fotocatalise, na faixa da luz visível, em indústrias de tratamento de água, porque fornece uma solução para separar o fotocatalisador de água tratada.¹⁵

Sousa sintetizou ferrofluido do tipo EDL-MF a base de nanopartículas de ferritas de cobre pelo método de coprecipitação hidrotérmica, onde ocorre uma reação de hidrólise em meio alcalino (utilizou NaOH). O autor variou o parâmetro de velocidade de adição de reagentes de gota a gota até uma adição rápida, com os demais parâmetros sendo mantidos constantes.³

Para as amostras de cobre foram obtidas imagens de microscopia eletrônica, onde as partículas são esféricas e com diâmetros médios obtidos de uma faixa de 5,5 a 10,2 nm e a polidispersão variando de 0,22 a 0,35. Notou-se que para uma adição rápida dos reagentes foram obtidas nanopartículas pequenas, pois ocorre uma forte nucleação, e para uma adição lenta obteve nanopartículas maiores, pois promove o crescimento. Para a composição química das nanopartículas é esperado um valor estequiométrico (M) para as frações molares do metal divalente do ferrofluido de 0,33, porém, por causa do tratamento hidrotérmico, esse valor ficou abaixo em todas as amostras.³

A pesquisa mostrou ser viável sintetizar nanopartículas a base de ferritas de cobre e dispersá-las em um meio ácido, utilizado a técnica do tratamento superficial pelo fato das nanopartículas não serem estáveis em meio ácido, logo essa técnica provoca uma alta estabilidade química dos grãos.³

Com base na revisão bibliográfica, verifica-se que o método de coprecipitação hidrotérmica é vantajoso, pois é uma técnica rápida, versátil, com praticamente 100% de rendimento, além disso é possível controlar certos parâmetros da síntese que influenciam no produto final.

1.2 Elaboração de fluidos magnéticos

A síntese do tipo bottom-up é a técnica que ocorre a partir de íons metálicos em meio aquoso, ou em algum solvente, desse modo os cristais se formam e crescem até atingir dimensões em nanoescala. Neste método a nucleação e o crescimento cristalino competem para definir o tamanho médio e a polidispersão das partículas.¹⁷

Para a obtenção do fluido magnético foi utilizada a técnica de coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino. Esse método foi escolhido pois ele possibilita a variação da base utilizada, permitindo assim o controle dos diâmetros das nanopartículas.

O método de elaboração dos nanocoloides magnéticos consiste em três etapas: obtenção das nanopartículas (etapa 1), acidificação (etapa 2a), tratamento químico de superfície (etapa 2b), peptização em meio aquoso (etapa 3). A figura 1.1 mostra o diagrama esquemático de síntese.

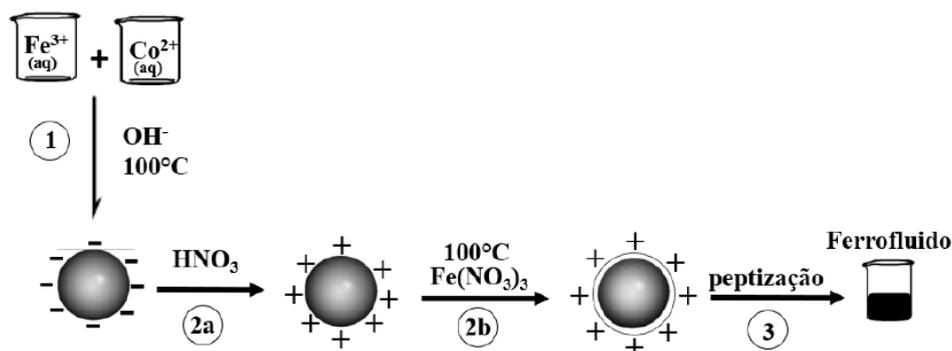
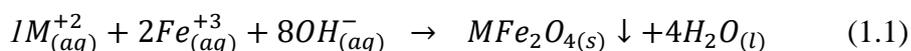


Figura 1.1 – Diagrama esquemático da síntese de um fluido magnético do tipo EDL-MF.⁵²

1.2.1 Obtenção das nanopartículas

A síntese química das nanopartículas de ferrita, de fórmula geral MFe_2O_4 é efetuada por meio de condensação química de uma mistura de cátions divalentes (M^{+2}) e de cátions trivalentes (Fe^{+3}) em meio alcalino. Trata-se de uma coprecipitação hidrotérmica, nomeada etapa 1 (Figura 2.1). A representação genérica da reação química é expressa como:



É durante a etapa 1 da síntese que é possível variar a natureza e a concentração da base, pois são fatores que interferem diretamente no tamanho das nanopartículas. De modo que bases mais fracas deixam o meio com um pH baixo, favorecendo a nucleação, formando partículas menores e bases fortes deixam o meio com um pH elevado, formando partículas maiores.⁴

É sabido pela literatura que a elaboração de nanopartículas utilizando as bases hidróxido de sódio (NaOH), metilamina (CH_3NH_2) e hidróxido de amônio (NH_4OH) produzem partículas com diâmetros distintos $D(\text{NaOH}) > D(\text{CH}_3\text{NH}_2) > D(\text{NH}_4\text{OH})$ de forma que a base que possui menos hidróxidos disponíveis gera partículas com diâmetros menores.³⁸

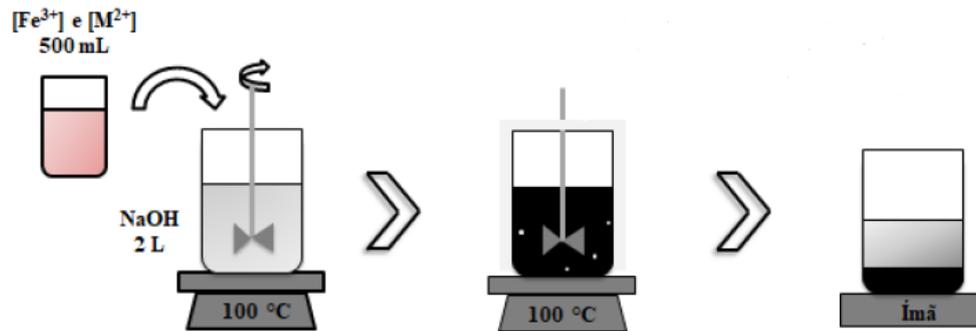


Figura 1.2 – Esquema detalhado da etapa de obtenção das nanopartículas. Figura adaptada da referência França.²⁰

O tamanho das nanopartículas formadas é governado pelos processos de nucleação e de crescimento cristalino. Se a nucleação é predominante, há preferencialmente a formação de partículas pequenas e se for o contrário, o crescimento cristalino for predominante, ocorre a formação de partículas maiores.

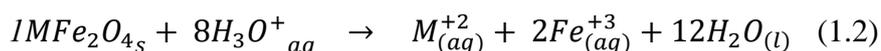
A nucleação se inicia logo após a supersaturação das espécies iniciais e termina quando a concentração dessas espécies se torna bem pequena, sendo que o crescimento cristalino passa a ser o fenômeno predominante e os precursores condensam-se em torno dos núcleos existentes.¹

1.2.2 Tratamento químico de superfície

Após a etapa 1, as nanopartículas magnéticas são obtidas na forma de um precipitado e existe uma alta força iônica presente no meio da dispersão, resultado dos co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes da síntese. Sendo então necessário diminuir o excesso da força iônica do meio. Para isso foram feitas sucessivas etapas de lavagem das partículas com água, reduzindo o máximo do volume sobrenadante.

Na sequência o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO_3) 2 mol/L (etapa 2a) durante um período determinado de tempo e depois retirá-lo. Possibilitando assim a dissolução de eventuais óxidos (produtos secundários) formados durante a etapa de obtenção das nanopartículas, promovendo a uniformização do produto formado.

Após a etapa de acidificação as nanopartículas estão carregadas positivamente, pelo fato de estarem em um pH fortemente ácido, sendo termodinamicamente instáveis, e em pH ácido ocorre a degradação espontânea das mesmas. Isso acontece porque o processo de dissolução das partículas é favorecido em pH's baixos, sendo representado genericamente pela seguinte equação:



As taxas de dissolução das nanopartículas em meio ácido dependem principalmente do tamanho das mesmas, do pH do meio e da natureza da partícula sintetizada, sendo um reflexo da estabilidade termodinâmica de cada ferrita.¹⁸

Para proteger as nanopartículas da degradação em meio ácido é feito um procedimento empírico (etapa 2b), com solução de nitrato férrico (Fe(NO₃)₃) 0,5 mol/L adicionado à dispersão coloidal. O sistema é deixado em aquecimento e com agitação magnética por aproximadamente 15 minutos, após atingir a ebulição. De forma a promover a oxidação das partículas de magnetita (Fe₃O₄) em maghemita (γ-Fe₂O₃)⁴, ocorrendo um enriquecimento de ferro na superfície da nanopartícula com composição γ-Fe₂O₃. Esse processo garante a estabilidade das partículas contra ataques ácidos. Sendo que a estrutura com um núcleo M⁺²Fe₂O₄ (no caso das ferritas estudadas aqui, o núcleo é composto por CuFe₂O₄), e uma casca de maghemita, constituem o modelo de composição química do tipo *core-shell*.⁴

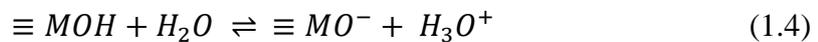
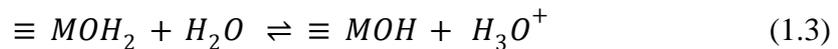
1.2.3 Peptização

Após o tratamento químico de superfície, a força iônica do meio é muito grande para permitir a peptização das nanopartículas. De maneira a garantir a obtenção de soluções coloidais estáveis é necessário realizar a lavagem das amostras com uma mistura de solventes acetona/água com o objetivo de ajustar a força iônica do meio. Depois de cada lavagem o sobrenadante é retirado com o auxílio de um ímã e de um sistema de sucção. De modo que a força iônica diminui permitindo que as nanopartículas sejam dispersas em pH final próximo de 2.

Deste modo as nanopartículas em solução são caracterizadas por sua carga superficial. Nessa perspectiva, a estabilidade coloidal de um EDL-MF pode ser explicada pela teoria X-DLVO (Deriaguin-Landau-Verwey-Overbeek), que considera o balanço energético das interações atrativas de van der Waals e repulsiva do tipo eletrostática, além da interação dipolar magnética para nanopartículas magnéticas.¹⁸

1.2.4 Carga de superfície em EDL-MF

A densidade superficial de carga das partículas, em um sistema coloidal, é obtida através da ionização ou dissociação de grupos superficiais ou pela adsorção de íons da solução na superfície das partículas. No caso dos ferrofluidos do tipo EDL-MF observa-se, experimentalmente, que eles só são estáveis em meio ácido ou básico, pois em meio neutro há coagulação, indicando assim que a densidade de carga superficial das nanopartículas depende do pH do meio. Em meio ácido ($\text{pH} < 7$) as partículas são carregadas positivamente e em meio básico ($\text{pH} > 7$) as partículas são carregadas negativamente. Esta carga superficial é resultante das propriedades ácido-base dos grupos superficiais dos nanocristais.^{3,4}



Há três tipos de sítios superficiais: $\equiv \text{MOH}_2^+$ é um meio fortemente ácido (a densidade superficial de carga é positiva), $\equiv \text{MO}^-$ é um meio fortemente básico (densidade superficial de carga negativa) e $\equiv \text{MOH}$ é um meio neutro.

A figura 1.3 representa os sítios superficiais de uma estrutura do tipo óxido metálico para as três possibilidades de coordenação superficial esperadas, dependendo do pH do meio. Os círculos em branco simbolizam íons de oxigênio e em preto os íons de metal. Neste modelo é possível definir a densidade superficial de carga das partículas em função da concentração de sítios da superfície carregados.³

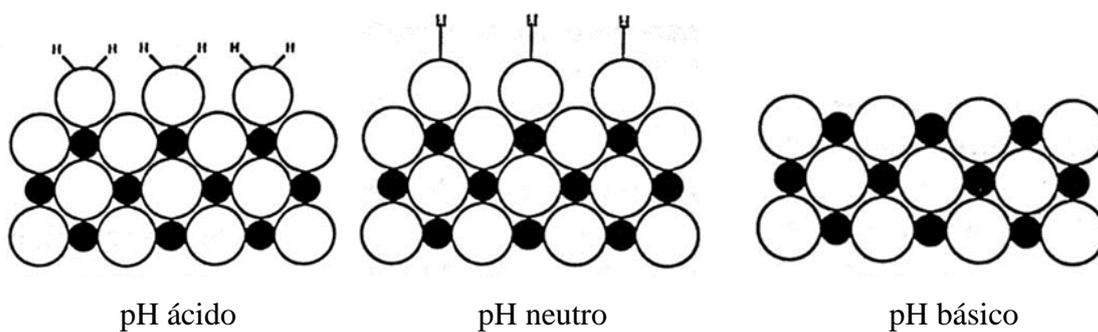


Figura 1.3 – Representação de locais de superfície para uma estrutura de óxido de metal.³

A análise dos equilíbrios existentes entre a superfície e a solução permite determinar a dependência da densidade da carga superficial em função do pH do meio e controlar as condições para a estabilidade coloidal e a concentração total dos sítios superficiais. Em meio neutro o valor da densidade é muito baixo, as repulsões de

Coulomb entre as partículas são ineficientes e os colóides magnéticos não são estáveis. Para valores de pH inferiores a 3,5 e superiores a 10,5 a superfície das nanopartículas é eletricamente saturada e a interação eletrostática entre as partículas é suficiente para estabilizar o colóide (se um eletrólito diferente for adicionado à solução, ela torna-se desestabilizada, além de existir uma concentração limite). Mas, para valores extremos de pH a força iônica torna-se elevada e não permite a obtenção de soluções coloidais estáveis devido a alta das repulsões de Coulomb.³

1.3 Estabilidade coloidal

Atualmente um dos maiores desafios da nanociência coloidal é prever e controlar a estabilidade coloidal de um sistema, pois é necessário relacionar os modelos teóricos com os dados obtidos experimentalmente. A estabilidade das dispersões coloidais depende de um complexo balanço, entre as energias repulsivas (tendem a estabilizar o sistema) e energias atrativas (tendem a desestabilizar o sistema), que ocorre durante o processo de síntese.¹⁹

Existem vários parâmetros que influenciam diretamente na estabilidade coloidal de um fluido magnético, como o tamanho, a morfologia das partículas, as energias envolvidas, o estado químico da superfície, as interações entre as partículas e delas com o meio e todos os fatores que influenciam nesses parâmetros.¹⁹ A seguir são detalhadas as questões relacionadas à estabilidade coloidal.

1.3.1 Forças interpartículas

Uma característica comum às dispersões coloidais é a grande relação superfície/volume das partículas, pois implica em uma grande interface entre a fase dispersa e o meio de dispersão.³

Muitos fenômenos podem ocorrer nesta interface, incluindo reações ácido-base ou adsorção de espécies químicas. Os fenômenos que acontecem nessa interface são decisivos para a estabilidade da solução coloidal, pois controlam as repulsões entre partículas. Para se evitar processos de agregação, a energia de agitação Browniana (resultante do movimento desordenado das nanopartículas no solvente) deve ser superior à energia gravitacional.¹

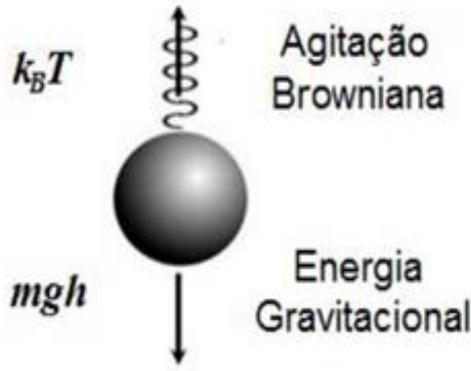


Figura 1.4 – Esquema do balanço da agitação browniana e energia gravitacional de uma partícula coloidal a fim de evitar a sedimentação do fluido magnético.⁵¹

Assim, pode-se deduzir um diâmetro máximo que as partículas magnéticas devem ter para não sedimentar sob a ação do campo gravitacional:

$$d_{max} < \sqrt[7]{\frac{\eta^2 k_B T}{\rho_s (\Delta p)^2 g^2}} \quad (1.5)$$

onde, K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

As partículas estão sujeitas à força atrativa de van der Waals. No caso de partículas esféricas idênticas de diâmetro d , em meio aquoso, separadas por uma distância centro a centro r e normalizada pela energia térmica de agitação $K_B T$, a interação de van der Waals é dada pela relação:¹⁹

$$\frac{U_{vdw}}{K_B T} = -\frac{A}{6K_B T} \left[\frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right] \quad (1.6)$$

onde, $\alpha = \frac{2r}{d}$ e A é a constante de Hamaker, da ordem de 10^{-19} J para partículas de óxido de ferro dispersas em hidrocarbonetos.

No caso dos ferrofluidos existem interações magnéticas porque cada partícula pode ser considerada como um pequeno dipolo permanente carregando um momento magnético $\mu = m_s V$, onde m_s é a magnetização de saturação do nanomaterial.³

Considerando duas partículas, com momentos magnéticos μ_1 e μ_2 , separadas por uma distância r (figura 1.4), a interação magnética normalizada pela energia térmica $K_B T$ assume a forma:

$$\frac{U_{mag}}{K_B T} = -\frac{\gamma}{4\pi} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi) \quad (1.7)$$

onde, φ é o ângulo azimutal entre os momentos magnéticos e $\gamma = \frac{\mu_0}{K_B T} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$ é o parâmetro que caracteriza a intensidade do acoplamento magnético, sendo μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo.

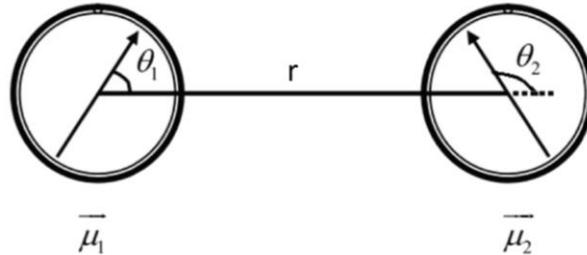


Figura 1.5 – Interação entre os momentos magnéticos de duas partículas separadas por uma distância r (interação dipolar magnética).³

Ao calcular a média global da interação dipolo em todas as direções no espaço, encontramos as seguintes expressões nos casos limites de acoplamento magnético:³

$$\frac{U_{mag}}{K_B T} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2} \quad \Rightarrow \quad \text{Acoplamento magnético fraco} \left(\frac{\gamma}{4\pi} \ll 1 \right)$$

$$\frac{U_{mag}}{K_B T} = -\frac{\gamma}{4\pi} \quad \Rightarrow \quad \text{Acoplamento magnético forte} \left(\frac{\gamma}{4\pi} \gg 1 \right) \quad (1.8)$$

Essas interações são em média atrativas e fortemente dependentes das partículas porque o parâmetro γ varia com μ_2 .

Para obter uma suspensão coloidal estável é necessário contrabalançar as atrações descritas acima, adicionando um componente repulsivo. Os colóides magnéticos utilizados no contexto deste trabalho são estabilizados pela introdução de uma repulsão eletrostática que resulta da densidade superficial da carga elétrica presente nas nanopartículas. Assim, os grãos carregados são considerados macro-íons e a natureza da força repulsiva eletrostática depende da distribuição dos íons ao redor das partículas. Para calcular o potencial é necessário resolver a equação de Poisson-Boltzmann, que é linearizada para simplificar, conduzindo para objetos de tamanho finito, a expressão:¹

$$\frac{U_{Elec}}{K_B T} = \frac{\sigma^2 \pi d^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r K_B T \kappa^2 r} \exp \kappa(d - r) \quad (1.9)$$

onde r é a distância centro a centro entre as partículas, σ é a densidade de carga superficial das partículas, $\epsilon_0\epsilon_r$ é a permissividade dielétrica do solvente e κ^{-1} é o comprimento de Debye, isto é, a espessura da dupla camada difusa. Este comprimento é dado por $\kappa^{-1} =$

$$\left(\frac{e^2 \sum c_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r K_B T} \right)^{\frac{1}{2}},$$

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

Em fluidos magnéticos EDL-MF, as repulsões derivam de vários fatores típicos do próprio material, como a densidade de carga superficial, e da solução (pH, força iônica, entre outros), já as atrações dependem exclusivamente dos materiais que formam as partículas. Ao controlar esses parâmetros, é possível alcançar uma solução coloidal estável.⁴

1.3.2 Potencial de interação de par

Para explicar a estabilidade coloidal de um EDL-MF é utilizada a teoria X-DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, que foi criada a mais de 50 anos), que considera a superposição do potencial X-DLVO, analisando as interações interpartículas (atrativas de van der Waals e as repulsivas eletrostáticas), isso gera um balanço energético que é elucidado por meio de um potencial de interação de par.⁴ A figura abaixo apresenta a forma característica do potencial total de interação de par, assim é possível entender de uma forma global a estabilidade de um fluido magnético EDL-MF com a teoria X-DLVO e um fraco acoplamento magnético.⁴

Esse potencial possui pelo menos dois mínimos, um primário e outro secundário, e uma barreira de energia. A altura da barreira de energia e a profundidade do mínimo secundário influencia diretamente nas transições de fase que pode ocorrer (gás-líquido ou fluido-sólido), essa altura depende de alguns fatores, como temperatura, pH (define o valor do potencial de superfície), força iônica (controla a blindagem do potencial), entre outros.^{4,18}

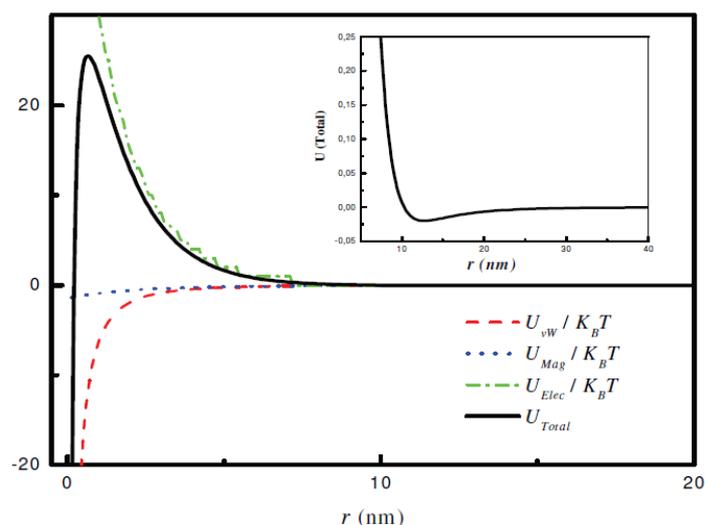


Figura 1.6 – Representação do potencial de interação de par de uma amostra de um fluido magnético do tipo EDL-MF com $\text{pH} = 2$ (densidade superficial de carga máxima) e diâmetro médio de 10 nm. O alto valor da altura da barreira de energia garante a estabilidade das partículas em meio ácido.¹

É preciso alcançar uma barreira potencial alta o suficiente de modo a conseguir os estados estáveis, pois se essa altura for da ordem de $K_B T$, pode ocorrer um deslocamento para o mínimo primário, pois o colóide se desestabiliza por causa das flutuações térmicas. No ferrofluido a força iônica fica abaixo de 10^{-2} mol/L e o pH em torno de 2 a 2,5, nessas circunstâncias a altura da barreira é alcançada.¹

1.4 Amostras elaboradas

A síntese dos fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas de cobre do tipo $\text{CuFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi obtida a partir da condensação química de uma mistura de cátion divalente (Cu^{+2}) e de Fe^{+3} em meio alcalino, do tratamento químico de superfície e da peptização das nanopartículas.

De modo que foram elaboradas três amostras com a utilização de três diferentes bases: hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de amônio (NH_4OH) e metilamina (CH_3NH_2). Sendo as amostras nomeadas, respectivamente, como: Cu1, Cu2 e Cu3. Na tabela 1.1 são apresentadas as etapas de síntese e os nomes das amostras elaboradas.

<i>Etapas de síntese</i>	<i>Nomes das amostras elaboradas em NaOH</i>	<i>Nomes das amostras elaboradas em NH₄OH</i>	<i>Nomes das amostras elaboradas em CH₃NH₂</i>
<i>1</i>	Cu1(A)	Cu2(A)	Cu3(A)
<i>2</i>	Cu1(B)	Cu2(B)	Cu3(B)
<i>3</i>	Cu1(C)	Cu2(C)	Cu3(C)

Tabela 1.1 – Relação das amostras elaboradas.

CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DE NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DO TIPO CORE-SHELL $\text{CuFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}$

2.1 Caracterização estrutural das nanopartículas

2.1.1 Estrutura espinélio

Os fluidos magnéticos estudados neste trabalho são constituídos por nanopartículas de ferritas com estrutura similar à do mineral espinélio (MgAl_2O_4). Quando um dos cátions metálicos é o ferro trivalente (Fe^{3+}) esses materiais são chamados de ferritas, sendo que as ferritas do tipo espinélio tem fórmula geral MFe_2O_4 , sendo M um metal de transição, podendo ser Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ou Mn^{2+} .^{1,17}

Essa estrutura cristalográfica caracteriza-se por um arranjo formado por um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, gerando 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos. Os cátions metálicos ocupam metade dos interstícios octaédricos e um oitavo dos sítios tetraédricos.¹⁸ Os espinélios podem ser classificados em normal, misto ou inverso de acordo com a distribuição dos cátions nos interstícios.⁴

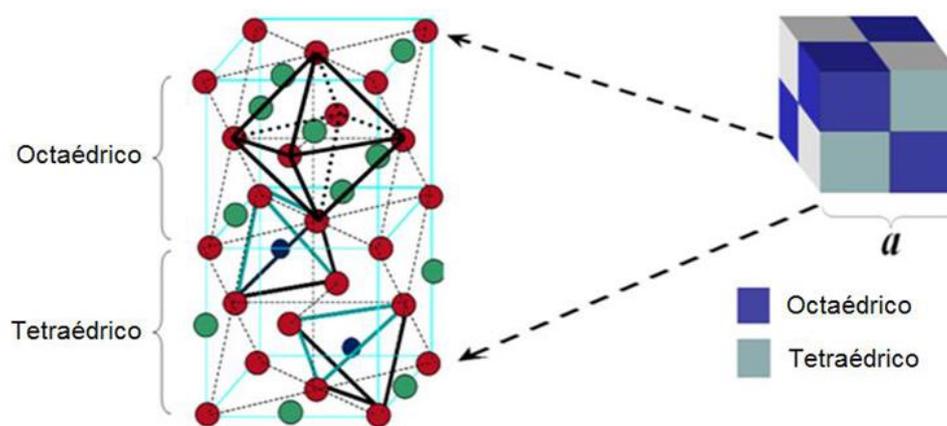
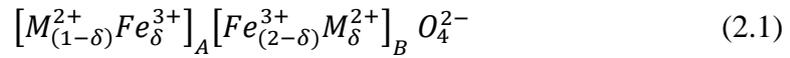


Figura 2.1 – Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio.⁵²

Deste modo, a relação entre os constituintes do espinélio não são bem definidas somente pela equação geral. Sendo assim, o ideal é a utilização de uma representação

crystalográfica, pois ela é mais completa e mostra os componentes e a posição dos sítios de um espinélio.⁴



onde δ é o fator de ocupação dos sítios pelos íons metálicos, A indica os sítios tetraédricos e B aponta os sítios octaédricos.

De acordo com a teoria, as ferritas deveriam dispor exatamente o mesmo arranjo, com os metais divalente (M^{2+}) nos sítios A e os íons de ferro trivalente (Fe^{3+}) nos sítios B, chamada de estrutura normal, mas isso dificilmente ocorre. A maioria das ferritas tem estrutura inversa, onde os íons divalentes (M^{2+}) ocupam os sítios B e os íons trivalentes (Fe^{3+}) estão distribuídos igualmente nos sítios A e B. Em materiais nanoestruturados, muitas vezes os íons divalentes e trivalentes podem ocupar tanto os sítios A quanto os sítios B, formando estruturas mistas.⁴

A configuração mais favorável, tetraédrica ou octaédrica, dependerá do elemento, pois a cristalização da estrutura, normal ou inversa, é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino. No caso das ferritas analisadas, o ferro é o metal trivalente e possui uma configuração d^5 e não possui preferência entre os sítios A ou B. Já os íons divalente (M^{2+}) com configuração d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 a estrutura inversa é preferida e se a configuração for d^{10} a estrutura normal é priorizada.⁴ Deste modo, a ferrita de cobre (d^9) se cristaliza em uma estrutura inversa.¹ As nanopartículas elaboradas tem uma estrutura cúbica

2.1.2 Difração de raios X (DRX)

De um modo geral, praticamente todas as propriedades de um sólido cristalino resultam da sua estrutura cristalina e normalmente a técnica mais utilizada para a determinação de uma estrutura é a difração de raios X. Essa técnica é indispensável no estudo da matéria condensada porque possibilita a investigação do arranjo ordenado dos sólidos (distâncias interplanares, simetria cristalina, defeitos estruturais, parâmetros de rede, entre outros). A difração de raios X é um resultado da organização espacial dos cristais, no qual as distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda da radiação X.²⁵

A difração de raios X baseia-se na interação do feixe de raios X com os átomos da malha cristalina, cujas dimensões características são da mesma ordem de grandeza dos

comprimentos de onda da radiação, isso é possível pois os raios-X tem o comprimento de onda (λ) próximo de alguns Angstroms (Å).^{4,26} Laue sugeriu em 1912 que o espaçamento entre os planos de átomos no cristal é comparável ao comprimento de onda dos raios X, com um distanciamento de aproximadamente 10^{-10} . As ideias de Laue resultaram nos experimentos executados por Walter Friedrich e Paul Knipping, onde alcançaram o primeiro diagrama de difração, além disso, Laue elaborou a primeira teoria de difração de raios X para cristais.^{26,27}

Posteriormente essas descobertas chegaram a Bragg, que elucidou esse fenômeno e formulou uma nova teoria de difração de raios X mais simples que a anterior. Em seus experimentos ele analisou a interferência construtiva por parte das ondas espalhadas, observando que o feixe de raios X incide normalmente no plano de difração, mas produz um feixe difratado e é imprescindivelmente coplanar e o ângulo entre o feixe difratado e o transmitido é duas vezes o ângulo que incide normal na superfície. Os espalhamentos múltiplos ocorrem reforçando que este fenômeno depende basicamente da distância interplanar d_{hkl} .²⁸

A relação entre o ângulo de difração θ , o comprimento de onda λ da radiação e as distâncias interplanares d_{hkl} de um grupo de planos reticulares, que é o princípio básico da difração de raios X, é dada pela lei de Bragg:²⁸

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

onde, d_{hkl} é o espaçamento de rede de plano (hkl), λ é o comprimento de onda dos raios X, θ é o ângulo de dispersão (incidência), n é um número inteiro chamado de ordem de reflexão.

Sabendo-se o ângulo de incidência e do comprimento de onda é possível utilizar a equação acima e calcular as distâncias interplanares (d_{hkl}) e assim identifica-se a intensidade relativa dos picos de difração e desta forma é possível comparar os valores encontrado com os valores padrões das fichas ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) para cada material. Utilizando este método é possível indexar os picos característicos ligados aos grupos de planos (h, k, l) da estrutura cristalina.⁴ No caso de ferritas do tipo espinélio com cristais de estrutura cúbica, como as estudadas neste trabalho, a distância interplanar está correlacionada aos índices de Miller, e é dada por:²⁹

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.3)$$

onde a é o parâmetro de malha e h , k e l são os índices de Miller.

A relação entre o tamanho cristalino das nanopartículas e a largura à meia altura do pico é dada pela fórmula de Scherrer:³⁰

$$d_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.4)$$

onde K é o fator associado que depende da forma da partícula (0,9 para partículas esféricas), β é a largura à meia altura do pico. A determinação de β é feita após considerar a largura intrínseca do feixe incidente, que é comumente determinada através de um padrão *bulk* de um monocristal como silício.

Com o intuito de caracterizar a natureza do material, foram realizados experimentos de difração de raios X com alíquotas das amostras em forma de pó, estes foram obtidos a partir da secagem das alíquotas, em estufa a 80°C. As medidas de difração de raios X foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química IQ/UnB, utilizando um difratômetro da marca Bruker modelo D8 Focus, usando radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) na faixa 2θ de 10° - 90°.

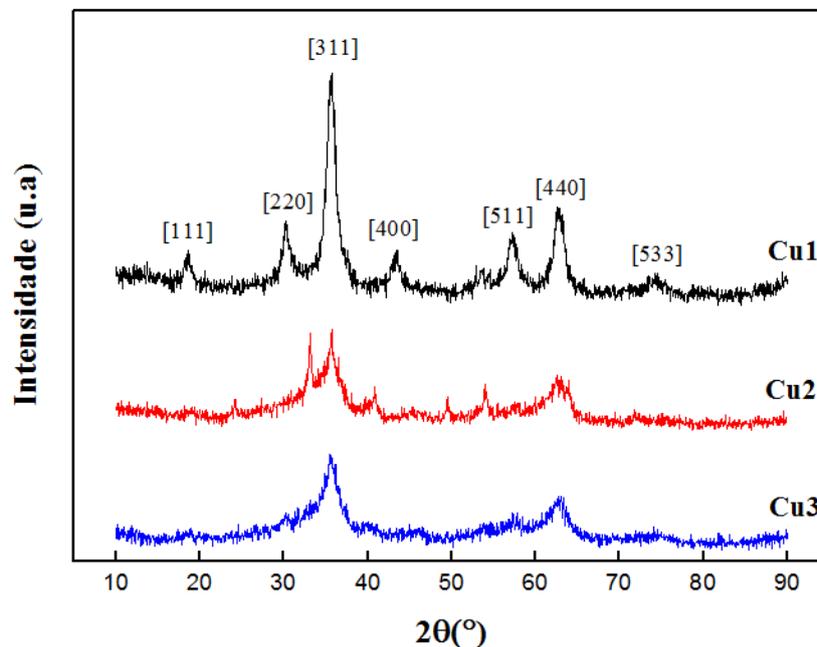


Figura 2.2 – Difratoograma das amostras de ferrofluido Cu1, Cu2 e Cu3.

A figura apresenta os difratogramas obtidos após a etapa 3 para as amostras Cu1, Cu2 e Cu3. Em todos os difratogramas há a indicação da formação de estrutura cristalina do tipo espinélio, pois tem o pico de indexação característico da estrutura cristalina do

tipo espinélio (311). Porém, verifica-se que em Cu2 e Cu3 há a presença de fase cristalina secundária (talvez seja óxidos ou contaminação que surgiu durante a síntese), pois essas partículas são muito pequenas.

Ainda é visível que houve um alargamento dos picos 311 (o mais intenso, característico da estrutura espinélio) com a diminuição do tamanho das nanopartículas, isso ocorre porque quando se aumenta o pH de síntese ocorre o favorecimento do crescimento cristalino, deixando a nanopartícula maior e gerando um pico mais fino, como no difratograma da amostra Cu1.

A tabela 2.1 expõe os valores do tamanho médio cristalino (D_{RX}) que foram obtidos dos estudos dos difratogramas de cada amostra após a etapa 3 da elaboração dos fluidos magnéticos. O diâmetro médio está relacionado à dimensão nanométrica e é calculado a partir da equação de Scherrer, onde β (largura a meia altura) foi obtida do pico mais intenso (311) com uma função Pseudo-Voigt.

Amosta	D_{RX} (nm)
Cu1 (hidróxido de sódio)	6,69
Cu2 (hidróxido de amônio)	1,71
Cu3 (metilamina)	3,25

Tabela 2.1 – Diâmetros obtidos pela difração de raios X em pó das amostras de ferritas de cobre, após a etapa 3 da síntese.

Além disso, é observada uma diferença considerável no diâmetro médio cristalino. Sabe-se que o controle do diâmetro das partículas acontece na etapa de coprecipitação hidrotérmica e é influenciado por alguns fatores, como o pH da síntese. Em Cu2 (síntese realizada em hidróxido de amônio) foi obtido o menor diâmetro e em Cu1 (síntese realizada em hidróxido de sódio) foi obtido o maior diâmetro.

O diâmetro da amostra Cu1 está dentro do valor reportado pela literatura. Sousa obteve diâmetros médios entre 5,5 nm e 10,2 nm, em sínteses de ferrofluidos constituídos por nanopartículas de cobre, utilizando hidróxido de sódio como base. Porém, no trabalho houve uma variação no tempo de adição dos reagentes, por isso há essa variação de tamanho das nanopartículas obtidas nas sínteses.³

Com base nas análises dos difratogramas, levando em consideração a simetria cúbica, é possível obter os parâmetros de malha a partir das posições dos picos. Na tabela 2.2 são apresentados os valores dos parâmetros de malha $\langle a \rangle$ para o pico de maior intensidade [311] dos difratogramas. Ao obter esses valores, é possível compará-los com os valores de referência das fichas ICDD (*International Centre of Diffraction Data*).

Inicialmente era esperado um valor de 8,35 (pela ficha do ICDD), porém, o parâmetro de malha das ferritas estudadas diferem, isso pode ocorrer pela influência do tratamento térmico de superfície na etapa 2b, possivelmente há uma difusão dos íons de ferro pelos sítios cristalinos, eles podem ocupar os interstícios vazios ou substituir os interstícios ocupados pelos metais divalentes.⁴

Amostra	$\langle a \rangle$ (Å)
Cu1 (hidróxido de sódio)	8,341
Cu2 (hidróxido de amônio)	8,528
Cu3 (metilamina)	8,381

Tabela 2.2 – Parâmetros de malha obtidos pela difração de raios X em pó das amostras de ferritas de cobre.

Desta forma, um dos objetivos do trabalho que era a elaboração de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de cobre com diâmetro controlável por meio da síntese utilizando três bases distintas foi atingido. Mas talvez pela termodinâmica da reação, na síntese da amostra Cu2 pode ter ocorrido muita perda do metal divalente, pois o sobrenadante obtido após a coprecipitação, possuía uma coloração azul intensa, indicando excesso de cobre, o que impede uma análise mais detalhada.

A técnica de difração de raios X fornece dados sobre as fases cristalográficas das nanopartículas, mas não é possível obter informações sobre a distribuição de tamanhos, esfericidade, polidispersão, entre outros. Portanto, é preciso utilizar a técnica de microscopia eletrônica de transmissão com o objetivo de analisar as características morfológicas das nanopartículas.

2.2 Caracterização morfológica das nanopartículas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão é um ótimo instrumento para a obtenção de imagens de alta resolução de nanopartículas. É uma técnica bastante usada para caracterização morfológica, determinação do tamanho e formato das partículas em escala nanométrica. E devido à natureza dos fenômenos de espalhamento, é possível obter informações adicionais sobre a estrutura cristalina e composição química da amostra.^{20,31}

A técnica consiste em um feixe de elétrons que chega à amostra e são espalhados em direções particulares de cada material. Uma imagem de microscopia de alta resolução da amostra é construída a partir de interferência dos feixes de elétrons transmitidos e difratados com os centros espalhadores produzindo informações sobre a composição, estrutura cristalina e densidade das nanopartículas.³²

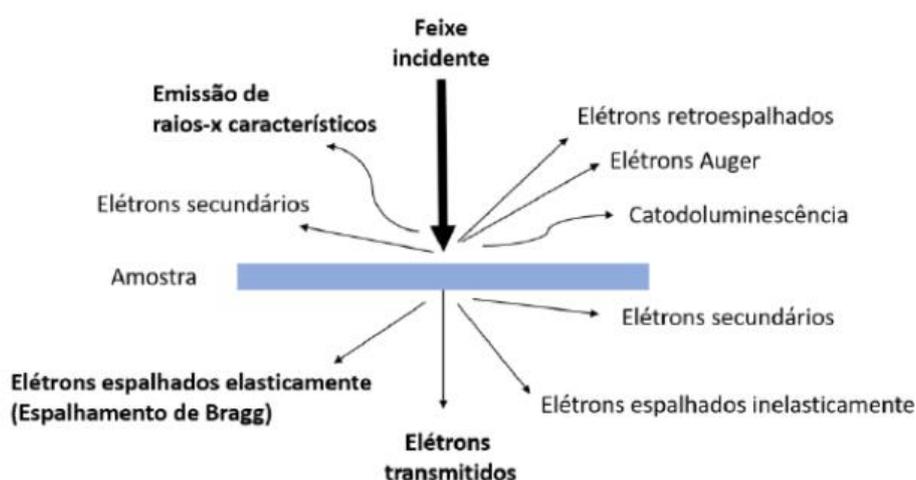


Figura 2.3 – Esquema dos sinais gerados pela incidência de um feixe eletrônico de alta energia através de uma amostra.³³

Um microscópio eletrônico de transmissão é formado por uma coluna com vácuo na sua estrutura interna, de um canhão eletrônico que lança elétrons em alta velocidade, lentes condensadoras eletromagnéticas que focam o feixe de elétrons e um sistema onde fica a amostra, entre outros. Neste equipamento o vácuo é necessário para não ter interação entre os elétrons e os átomos na trajetória. Os elétrons são gerados em uma fonte apropriada e acelerados por dois eletrodos carregados que determinam a diferença de potencial U na ordem de centenas de kV. O comprimento de onda (λ) do feixe está relacionado ao potencial pela equação:²⁰

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU \left(1 + \frac{eU}{2m_e c^2}\right)}} \quad (2.5)$$

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

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

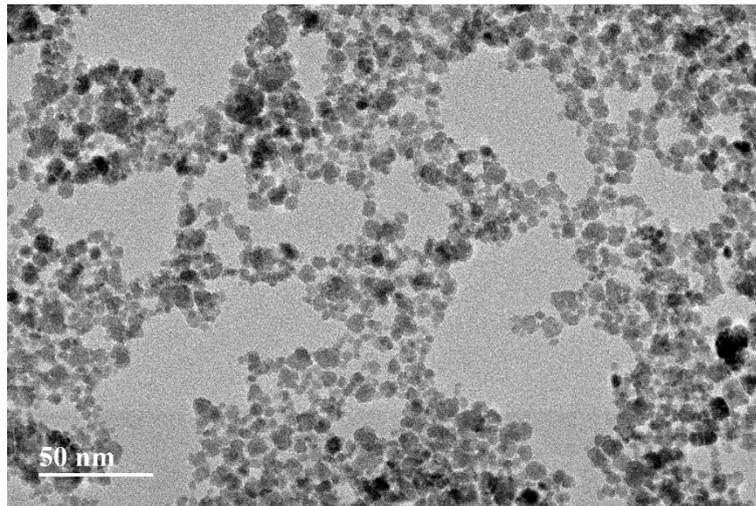


Figura 2.4 – Micrografia da amostra Cu1.

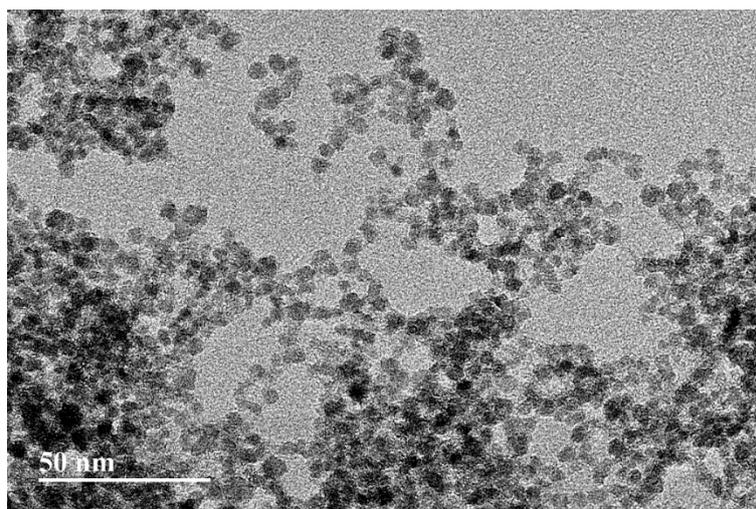


Figura 2.5 – Micrografia da amostra Cu2.

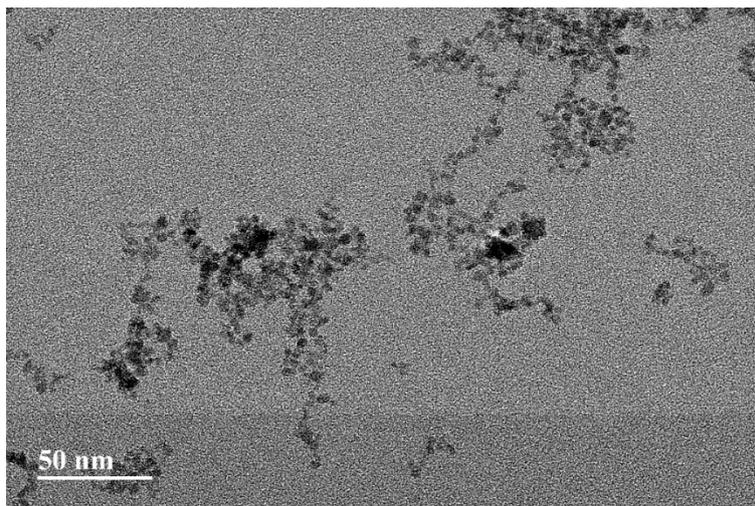


Figura 2.6 – Micrografia da amostra Cu3.

A figura 2.7 é uma imagem de alta resolução das partículas da amostra Cu1 com uma escala de 5 nm e é possível notar a forma aproximadamente esférica e a cristalinidade das partículas.

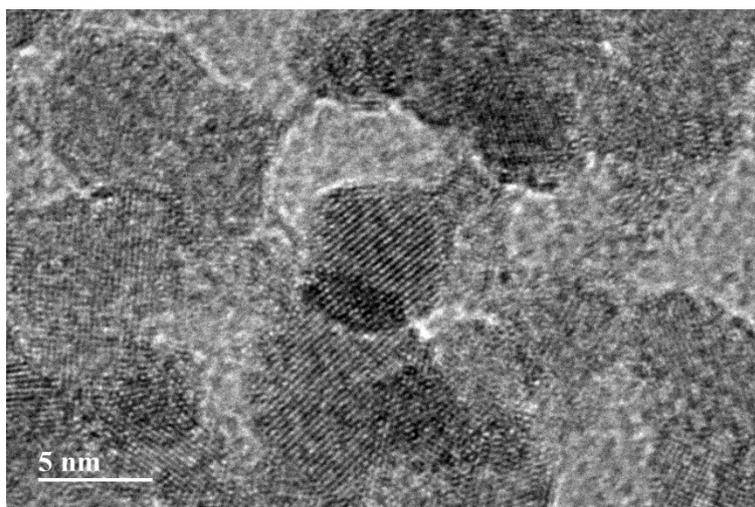


Figura 2.7 – Micrografia da amostra Cu1, em escala de 5 nm, onde é possível ver o contorno da partícula.

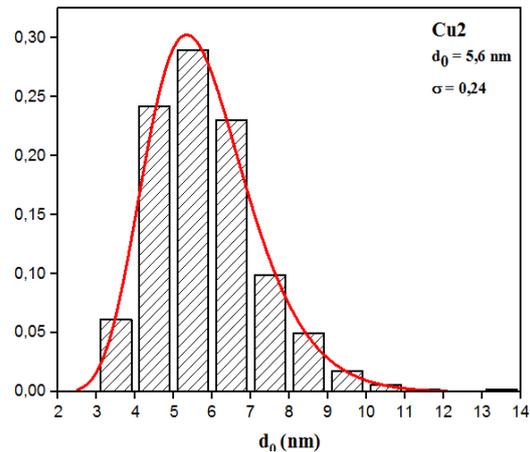
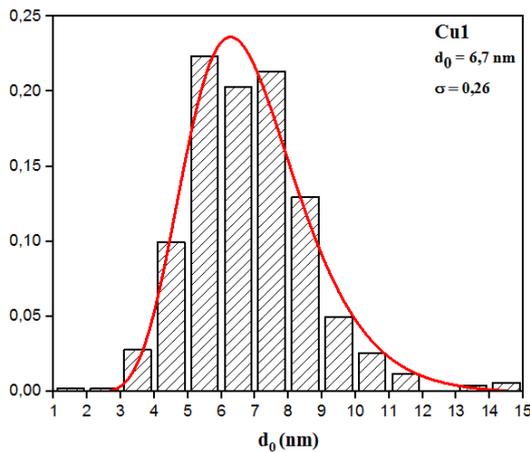
A microscopia de TEM com a escala na ordem de 50 nm possibilita fazer uma análise morfológica geral das nanopartículas, permitindo mensurar o tamanho delas. Já na imagem de alta resolução (HRTEM – High Resolution TEM) com escala de 5 nm é possível observar os planos cristalinos e analisar a morfologia de modo minucioso. As partículas têm uma forma esferoidal e homogênea, sem indício da existência de faces

retas e partículas com cristalinidade diferente do espinélio ou subprodutos amorfos ou cristalinos.

As microscopias das amostras foram examinadas e foi possível identificar e quantificar os valores do diâmetro médio das nanopartículas e a distribuição de tamanho da amostra. Para isso foi utilizado o programa ImageJ e foi feito a contagem do diâmetro de cada amostra (cerca de 500 nanopartículas de diferentes micrografias da mesma amostra, com o limite do grão visível). Foi elaborado um histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas, que é caracterizado por um diâmetro médio e um índice de polidispersão que mede o quanto os diâmetros se distribuem em torno dos valores centrais de distribuição. Os histogramas foram ajustados por uma função de distribuição do tipo log-normal, definida pela expressão:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp \left[-\frac{1}{2s^2} \left(\ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right] \quad (2.6)$$

onde, d_0 é o diâmetro característico determinado por TEM ($\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$) e s é a largura característica da distribuição relacionada a polidispersão. O diâmetro mais provável para a distribuição é $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$ e o diâmetro médio $\langle d \rangle = d_0 \exp(-s^2/2)$. O diâmetro característico (d_0) pode ser relacionado com o diâmetro de raio x (d_{RX}) pela expressão $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$.



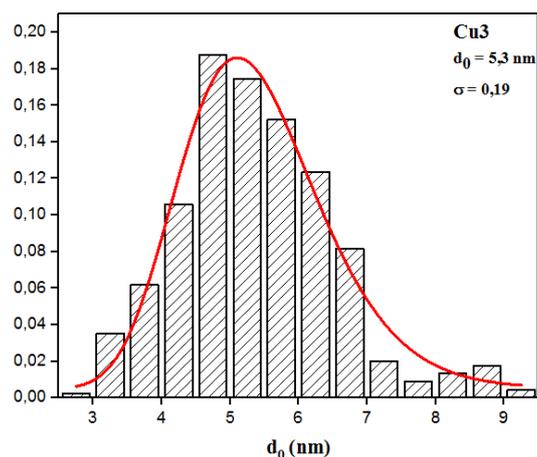


Figura 2.8 – Histogramas obtidos a partir da observação e medidas dos diâmetros das partículas nas imagens de microscopia, o ajuste é apresentado na linha vermelha.

A tabela 2.3 mostra a comparação dos valores obtidos para o diâmetro médio das nanopartículas de cada amostra elaborada, nota-se que há uma diferença nos valores de Cu2 e Cu3 (provavelmente isso ocorra por causa da grande perda de cobre na etapa de coprecipitação). Também apresenta a polidispersão, que varia de 0,19 a 0,26 sendo que nesse tipo de síntese usada, a polidispersão é em torno de 0,3.

Sousa encontrou resultados bem parecidos, sendo que a polidispersão das amostras de ferrofluido, a base de nanopartículas de ferritas de cobre, elaboradas em hidróxido de sódio variou de 0,22 a 0,35. Ou seja, os resultados obtidos e apresentados na tabela 2.3 estão de acordo com os da literatura.³

Amostra	σ	d_0 (nm)	d_{RX} (nm)
Cu1	0,26	6,7	6,69
Cu2	0,24	5,6	1,71
Cu3	0,19	5,3	3,25

Tabela 2.3 – Características estruturais das nanopartículas deduzidas da análise de microscopia eletrônica e difração de raios X.

Observando os valores apresentados na tabela 2.3 é notória a diferença nos valores de tamanho em Cu2 e Cu3 obtidos pelas técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. É considerado um erro no valor do diâmetro, visto que

a técnica TEM é fortemente afetada pela metodologia utilizada na análise e depende da perícia do observador e da qualidade das micrografias. Além disso, a síntese realizada em hidróxido de amônio não se mostrou ser favorável.

2.3 Caracterização química das nanopartículas

2.3.1 Modelo core/shell de composição química

Algumas propriedades dos ferrofluidos têm dependência direta com a concentração das nanopartículas por unidade de volume.⁴ A relação entre o volume das nanopartículas e o volume total do ferrofluido é expressa em função da fração volumétrica (ϕ), que é dada por:

$$\phi = \frac{\sum V_{NPS}}{V_{FM}} \quad (2.7)$$

onde, $\sum V_{NPS}$ é o somatório de todos os volumes ocupados pelas nanopartículas e V_{FM} o volume total do ferrofluido.

Após cada etapa da síntese é possível calcular a fração molar do metal divalente para as amostras, utilizando a equação abaixo:

$$\chi_M = \frac{[M^{+2}]}{[M^{+2}] + [Fe^{+3}]} \quad (2.8)$$

A teoria aponta que o valor ideal da fração molar é 0,33, pois esse resultado indica que para cada malha elementar existe um terço de metais divalentes, porém esta razão estequiométrica dificilmente é alcançada, esse valor sempre é inferior devido a ação do ácido que inicia a etapa 2a, essa ação ácida causa uma dissolução parcial das nanopartículas. Além disso, após a etapa 2b a fração volumétrica tende a diminuir ainda mais, pois no tratamento hidrotérmico com nitrato férrico há a incorporação de íons Fe^{3+} (enriquecimento superficial de ferro nas nanopartículas).⁴

Conforme abordado anteriormente, após a primeira etapa de síntese, as nanopartículas são dispersas em meio ácido (etapa 2a), depois ocorre o tratamento químico dessas nanopartículas (etapa 2b) e essa fase promove um enriquecimento com ferro nas superfícies das mesmas, que é chamado de modelo de composição química núcleo-superfície (*core-shell*).

Esse modelo considera a nanopartícula sendo formada por um núcleo com composição química relativa à estequiometria da ferrita (MFe_2O_4 , no caso das ferritas estudadas aqui o metal divalente é cobre) envolvido por uma camada superficial não homogênea, de mesma simetria do núcleo, composta por maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).⁴

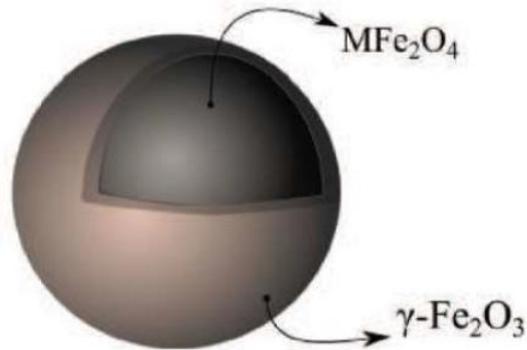


Figura 2.9 – Ilustração esquemática que representa uma nanopartícula do tipo *core-shell*.⁴

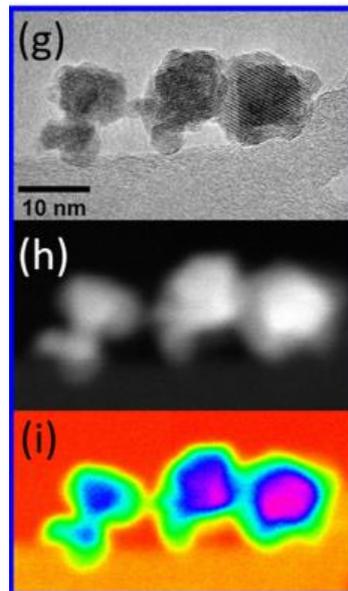


Figura 2.10 – Imagens de nanopartículas magnéticas com composição $Zn_6Mn_{(1-\delta)}Fe_2O_4@ \gamma\text{-Fe}_2O_3$. Em (h) e (g) são as imagens de contraste, (i) é a imagem artificialmente colorida. Nas imagens é evidenciado a não homogeneidade da composição química da nanopartícula e a estrutura química *core-shell*.³⁴

No caso das nanopartículas aqui estudadas, elas podem ser representadas em termos volumétricos. Sendo a fração volumétrica do núcleo ϕ_C proporcional a quantidade de metal divalente (M^{+2}) e a fração volumétrica da superfície ϕ_S corresponde a quantidade de ferro da superfície¹. Logo, a fração volumétrica das nanopartículas magnéticas ϕ_P é expressa como:

$$\phi_P = \phi_C + \phi_S \quad (2.9)$$

Como a definição de fração volumétrica é a concentração de uma determinada fase vezes o seu volume molar, logo para se expressar a fração volumétrica do núcleo ou da superfície é necessário utilizar os volumes molares das ferritas⁴:

$$\begin{aligned} \phi_C &= [M^{+2}] \cdot V_M^C \\ \phi_S &= 0.5([Fe^{+3}] - 2[M^{+2}])V_M^S \end{aligned} \quad (2.10)$$

onde, V_M^C e V_M^S são respectivamente o volume molar do núcleo e da superfície, dados pela razão entre a massa molar e a densidade do material.

Sendo assim, a determinação da fração volumétrica da nanopartícula é feita a partir de dosagens químicas dos íons metálicos (os volumes molares são conhecidos, tabela 2.4). O volume molar do núcleo é o volume molar da ferrita e para a camada superficial, considera-se a massa e a densidade da maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que é o único óxido de ferro com estrutura espinélio compatível com os resultados da difração de raios-X.⁴

Material	V_M (cm ³ /mol)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	32,00
CuFe_2O_4	44,22

Tabela 2.4 - Volumes molares da maguemita e da ferrita de cobre.^{4,14}

Por esse modelo é possível determinar a espessura da camada superficial de ferro, através da seguinte equação:

$$e = \frac{d_{RX}}{2} \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\phi_C/\phi_P} - 1 \right) \frac{n_C}{n_S} + 1 \right]^{-\frac{1}{3}} \right\} \quad (2.11)$$

onde, d_{RX} é o diâmetro médio cristalino das partículas tirados do difratograma de raios X através da equação de Sherrer, n_C é o número de átomos por malha no núcleo e n_S é o número de átomos por malha na superfície.

2.3.2 Espectroscopia de fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A técnica de EDX é um importante instrumento na determinação qualitativa e quantitativa dos elementos químicos, com a exceção de elementos com $Z < 11$.²⁰ Essa técnica investiga as interações eletromagnéticas entre a radiação e a matéria, deste modo a caracterização acontece por causa do princípio fundamental em que cada elemento tem uma estrutura atômica única.

A análise ocorre da seguinte forma: os elétrons dos átomos da amostra estão em repouso, no estado fundamental e então um feixe de raios X de uma fonte primária com fótons de radiação ($h\nu$) incide sobre os elétrons dos átomos da amostra, estes por sua vez são ejetados com radiação ($h\nu'$) de modo que $h\nu' < h\nu$, ou seja, quando o feixe de raios X incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos são excitados deslocando de nível energético, passando para um nível de energia mais alto e quando voltam para sua posição inicial liberam a energia absorvida em comprimento de onda no espectro de raios X. Os raios X fluorescentes têm comprimento de onda e energia específica de cada elemento.^{4,20}

Ou seja, o EDX utiliza o espectro de raios X emitidos por uma amostra sólida que é bombardeada por um feixe de elétrons para adquirir uma análise química localizada. Neste caso, a análise qualitativa está relacionada com a identificação das linhas no espectro, e é um processo simples. E a análise quantitativa envolve a definição das concentrações dos elementos da amostra e é realizada a partir das intensidades de cada elemento.²³

Em uma interação que envolve a transferência de energia do fóton para o elétron do átomo, podendo resultar na sua ejeção, esse processo é chamado de transição eletrônica e ela obedece a fundamentos de seleção conforme a teoria atômica quântica.⁴ As transições eletrônicas mais prováveis são: $L \rightarrow K$ conhecida como $K\alpha$, $M \rightarrow K$ conhecida como $K\beta$ e transição $M \rightarrow L$ conhecida como $L\alpha$, entre outras.²⁰

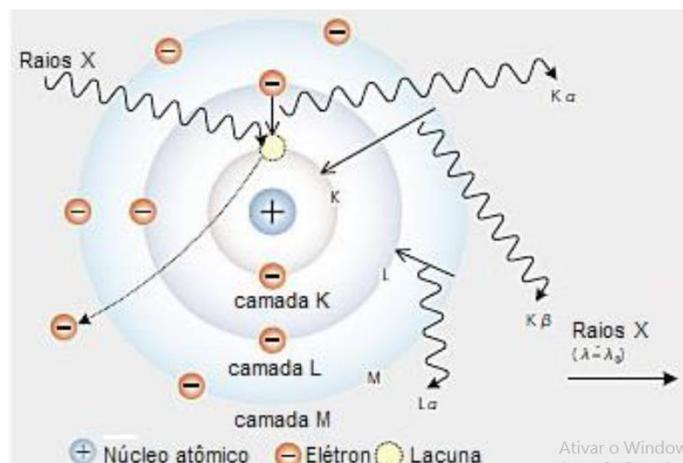


Figura 2.11 – Representação esquemática do fenômeno da fluorescência de raios X com as transições $K\alpha$ e $K\beta$.²⁰

A composição química das nanopartículas foi investigada por EDX utilizando um espectrômetro da Shimadzu, modelo EDX-720. Todas as medidas foram feitas de amostras na forma de pó (após as etapas 1, 2a e 3) na Central Analítica do Instituto de Química IQ/UnB.

As análises foram realizadas nas amostras em forma de pó, que foram obtidas após a secagem em estufas das mesmas após as etapas 1, 2a e 3 da síntese. Depois de cada análise foi calculada a fração molar para cada amostra por meio da equação 2.8. Como resultado obteve-se a porcentagem de cada metal presente nas amostras.

Amostra	Etapa da síntese	%Fe	%Cu
Cu1	1	59,783	33,083
Cu1	2 ^a	68,071	26,141
Cu1	3	86,971	12,855
Cu2	1	84,208	10,630
Cu2	2 ^a	87,858	5,509

Cu2	3	98,815	0,989
Cu3	1	67,122	32,133
Cu3	2a	62,484	37,127
Cu3	3	95,849	3,633

Tabela 2.5 – Porcentagem dos metais presentes nas amostras das ferritas de cobre elaboradas em hidróxido de sódio, hidróxido de amônio e metilamina, obtidas pela técnica de EDX.

A tabela 2.5 apresenta a porcentagem dos metais existentes nas amostras após cada etapa da síntese. De acordo com os dados, verifica-se que após a etapa 1 o precipitado de Cu1 e Cu3 possui uma estequiometria ideal, porém isso não ocorre em Cu2. Os valores da estequiometria ideal das nanopartículas sintetizadas diminuem consideravelmente em Cu2 e Cu3.

Após a etapa 2b há essa diminuição devido a ação do ácido, pois ocorre uma dissolução parcial das nanopartículas que se inicia na etapa 2a, além disso, o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico diminui ainda mais o valor esperado para estequiometria ideal, pois há incorporação de íons de Fe^{3+} na superfície da nanopartícula. Ademais, a liberação dos íons de Fe^{3+} e Cu^{2+} não ocorre na razão estequiométrica de 2:1 como esperado na fórmula, o que gera um valor inferior a 0,33.

Observa-se que a amostra de Cu2 houve uma perda muito grande de cobre devido ao tamanho muito reduzido das nanopartículas por causa da base utilizada na síntese dessa amostra (hidróxido de amônio). Portanto, a base influencia no tamanho das nanopartículas o que interfere diretamente na estequiometria, pois bases mais fortes formam nanopartículas maiores, favorecendo a protonação e dificultando a perda de cobre (como ocorre em Cu1, que é a amostra com as maiores nanopartículas sintetizadas e é a que mais se aproxima da estequiometria ideal. O que não ocorre em Cu2 e Cu3, que são amostras com nanopartículas extremamente pequenas). Além disso, observa-se que em Cu2 houve uma perda muito grande de cobre durante a síntese (até no começo dela).

2.3.3 Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS)

A espectrometria de absorção atômica em chama – FAAS (do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*) é uma técnica analítica empregada para estabelecer as concentrações dos metais de interesse nas amostras dos materiais.²⁰ Essa técnica é baseada na absorção da energia radiante pelas espécies atômica, não excitadas, em estado gasoso.⁴ As espécies que serão determinadas neste trabalho são os átomos de ferro e cobre.

Para analisar a amostra é utilizada uma solução aquosa contendo os metais das nanopartículas de interesse que vão para o equipamento de espectrometria de absorção atômica em chama. Para definir os elementos é preciso levar essa solução aquosa a altas temperaturas por meio da chama.

A solução aquosa é sugada pelo sistema de introdução e é direcionada ao atomizador que volatiliza o líquido em um forno de chama (fonte de radiação) e libera os metais em forma de nuvem gasosa. Essa fonte de radiação vem de uma fonte apropriada, normalmente a fonte é uma lâmpada de catodo oco, que emite radiação na região do comprimento de onda na qual a espécie química absorve, e cada espécie atômica tem um espectro de absorção gerado por uma série de estreitas raias características as transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos, normalmente essas transições corresponde a comprimentos de ondas na região do visível e ultravioleta.^{4,20}

Um feixe de radiação monocromática (com potencial inicial P_i) atravessa a nuvem gasosa e é identificado por um monocromador do outro lado (com potencial final P_f , onde $P_f < P_i$). A interação do feixe com os átomos no estado fundamental desenvolve um fenômeno de excitação dos elétrons por um período temporário. Quando os elétrons retornam para seu estado fundamental eles emitem radiação ($h\nu$) que é particular da natureza química de cada elemento²⁰, como é representado na figura 2.14.

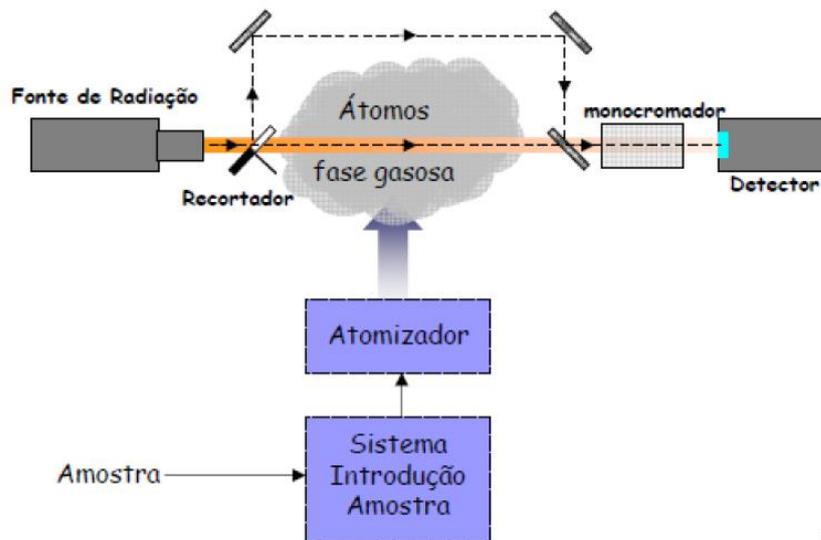


Figura 2.12 – Esquema do funcionamento dos componentes básicos de um instrumento de absorção atômica em chama.²⁰

Na absorção atômica a chama executa a função de atomizadora e a radiação proveniente da lâmpada é a responsável por excitar os metais da solução almejada. Deste modo, a absorção se processa através das transições eletrônicas do estado fundamental para um estado energético mais alto. Onde a energia quantizada da absorção atômica dos feixes energéticos é uma medição da população de átomos da solução (que está na chama) e conseqüentemente é proporcional a sua concentração.²² Sendo assim, a absorbância é uma propriedade que mede a fração da radiação que é absorvida pelo metal e é dada pela equação:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{P_i}{P_f} \right) \quad (2.12)$$

onde, o P_i é a potência do feixe no início e P_f é a potência do feixe no final. A lei de *Beer-Lambert* relaciona a concentração dos metais, em unidade de mol/L, com a absorbância:²²

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (2.13)$$

com ϵ é a absorvidade molar, b é o comprimento da chama e c é a concentração da solução.

Amostra	χ_M	ϕ_p	ϕ_c / ϕ_p	ϕ_s / ϕ_p	e (nm)
CuI	0,12	2,76	0,34	0,65	1,08

Cu2	0,01	0,77	0,038	0,97	0,59
Cu3	0,04	1,47	0,10	0,89	0,89

Tabela 2.6 – Resultados das análises químicas, com a fração molar do metal divalente χ_M , frações volumétricas do núcleo (ϕ_c / ϕ_p) e da casca (ϕ_s / ϕ_p) e e é a espessura da camada superficial.

Da tabela 2.6 são obtidos alguns resultados importantes. A fração molar para uma ferrita estequiométrica possui um valor ideal de 0,33, porém, como observado na seção anterior, esses valores são menores. Isso indica que os processos da síntese provocaram um enriquecimento de ferro na nanopartícula o que por consequência diminuiu o valor de χ_M . desse modo, conclui-se que a camada superficial rica em ferro possui a maior parte do volume das nanopartículas.

Sabe-se que esse fator está relacionado ao tamanho das nanopartículas, pois quanto menor o diâmetro maior será a razão superfície/volume, pois maior será o enriquecimento de ferro e consequentemente menor será a fração molar. Logo é evidente que houve um grande aumento da espessura da camada superficial rica em ferro em decorrência de serem partículas pequenas, principalmente Cu2 (sintetizada em hidróxido de amônio, essa amostra é a menor das três sintetizadas e é a que possui a maior relação superfície/volume). Isso é consequência do comportamento em nanoescala, pois em partículas pequenas a relação superfície/volume aumenta (inversamente proporcional).

2.4 Resumo das principais características estruturais, químicas e morfológicas das amostras sintetizadas

Com o intuito de facilitar o acesso aos resultados mais importantes, foi elaborada a tabela abaixo:

Amostra	χ_M	ϕ_c / ϕ_p	ϕ_s / ϕ_p	e (nm)	D _{RX} (nm)	<a> (Å)
Cu1	0,12	0,34	0,65	1,08	6,69	8,341
Cu2	0,01	0,038	0,97	0,59	1,71	8,528

Cu3	0,04	0,10	0,89	0,89	3,25	8,381
-----	------	------	------	------	------	-------

Tabela 2.7– resultados das análises química, estrutural e morfológica. Com a fração volumétrica do metal divalente (χ_M), frações volumétricas do núcleo (ϕ_c / ϕ_p) e superfície (ϕ_s / ϕ_p), espessura da camada de maguemita (e), diâmetro médio cristalino (D_{RX}) obtido pela equação de Scherrer e o parâmetro de rede ($\langle a \rangle$).

CAPÍTULO 3: PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DE COBRE

3.1 Magnetismo em Ferritas Bulk

O nanomagnetismo é o estudo das propriedades magnéticas na escala nanométrica, como é o caso das nanopartículas elaboradas e analisadas nesse trabalho. O aumento na razão superfície/volume gera propriedades magnéticas diferentes em materiais *bulk*. Na escala nanométrica esses materiais têm fenômenos únicos, que podem surgir individual ou coletivamente, isso que gera inovações tecnológicas.

Em materiais magnéticos a magnetização espontânea ocorre por causa do ordenamento magnético dos spins atômicos. Os elétrons buscam ocupar camadas que fiquem completas, no orbital completo os elétrons ficam emparelhados em pares com spins em posições opostas, gerando momentos magnéticos nulos. Logo, o momento magnético do átomo é definido por seus elétrons desemparelhados. Em ferritas do tipo espinélio existe um magnetismo cooperativo, oriundo das interações entre os momentos magnéticos atômicos dos íons que compõem sua estrutura cristalina.⁴

Ao elevar a temperatura dos materiais magnéticos a entropia influencia a formação de um arranjo aleatório dos spins gerando uma diminuição na magnetização espontânea. Nesse caso existirá uma temperatura crítica T_c , chamada de temperatura de Curie, em que a agitação térmica impede o alinhamento dos spins gerando uma magnetização espontânea nula.³⁵

Podem existir diferentes regiões nos materiais magnéticos onde a magnetização espontânea se organiza em direções distintas. Essas regiões são chamadas de domínios magnéticos e podem virar configurações energéticas benéficas para o sistema, dependendo do tamanho dos materiais, almejando a diminuição da energia magnetostática.³⁵

3.1.1 Interação de supertroca

Em um sólido metálico as propriedades estão relacionadas com as interações dos spins de íons magnéticos, o alinhamento dos spins eletrônicos pode ser paralelo ou antiparalelo.³¹ Mas nas ferritas do tipo espinélio, os cátions não estão em contato, pois existe um átomo de oxigênio entre eles. Por esse motivo, as interações de troca nessas

ferritas só ocorrem com a intermediação dos elétrons de oxigênio, denominadas de interações de super troca.⁴

Interação de super troca é uma interação magnética orientada pelos orbitais d, onde o orbital d se sobrepõe ao orbital p dos átomos de oxigênio, dessa maneira os elétrons interagem por meio de ligações covalentes com os elétrons do oxigênio, como na figura 3.1.⁴

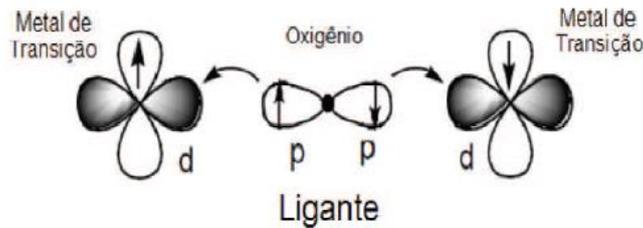


Figura 3.1 – Representação da interação de super troca.³⁶

Vários fatores influenciam nas interações de super troca, como a ocupação dos orbitais d e os ângulos de ligação entre os orbitais, isso irá determinar o acoplamento, que pode ser antiferromagnético, ferromagnético ou ferrimagnético. Quando antiferromagnético, os orbitais se ligam antiparalelamente, o acoplamento resulta num momento magnético nulo. No acoplamento ferromagnético, os orbitais se ligam paralelamente gerando um momento magnético resultante não nulo. E no ferrimagnético há uma magnetização não nula.⁴

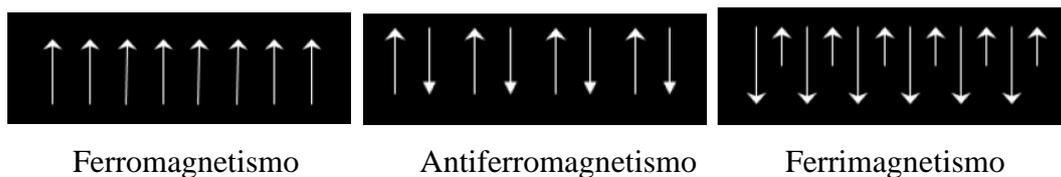


Figura 3.2 – comparação entre os diferentes tipos de acoplamento.⁴

As direções dos spins dos elétrons, paralelo ou antiparalelo, podem gerar uma diminuição ou aumento na energia eletrostática do sistema. Entender esse efeito é essencial para compreender o ordenamento magnético nos materiais. As interações de troca (“Exchange” em inglês) são descritas por Heisenberg escrevendo a energia de interação de troca entre íons vizinhos como:³⁸

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_i \cdot S_j = -2J_{ex}S_i S_j \cos(\Phi), \quad 3.1$$

onde J_{ex} é a integral de troca ϕ é o ângulo relativo entre os spins. Quando J_{ex} é negativo a orientação antiparalela é energeticamente preferível, mas quando é positivo, os spins se alinham paralelamente, pois a energia é minimizada.³¹

Nas ferritas do tipo espinélio esse processo ocorre de um modo mais complexo por causa das sub-redes A e B. Em A os cátions que ficam nos sítios tetraédricos não compartilham o oxigênio com os sítios tetraédricos vizinhos, o que torna essa interação pouco relevante, pois só acontece em vizinhos de ordem maior que 1. Já na sub-rede os sítios octaédricos B dividem 2 oxigênios com os sítios vizinhos. Além dessas interações, tem a da rede A com oxigênio e a rede B, chamada de interações de superexchange (compartilha um oxigênio entre as duas sub-redes, como foi mostrado no tópico 1.2.1).³¹

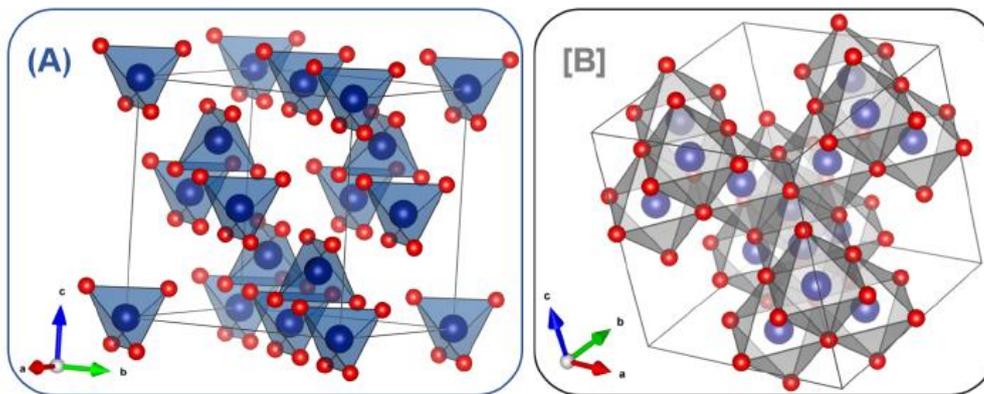


Figura 3.3 – malha elementar do espinélio, em A há somente os sítios tetraédricos e em B só os sítios octaédricos.⁴⁰

Para as ferritas do tipo espinélio, os íons do sítio A e do B ocupam os nós das duas sub-redes de spins, podendo ficar com o ordenamento antiferromagnético ou ferromagnético. As interações de super troca que ocorre entre as sub-redes facilitam a orientação antiferromagnética, mas por causa da diferença do número de sítios A e B e da distribuição catiônica, o acoplamento geral é ferrimagnético.³⁷

3.1.2 Magnetização espontânea

A magnetização espontânea é o alinhamento dos momentos magnéticos atômicos sem um campo externo que é consequência da interação de supertroca superexchange. As integrais de troca são negativas, porém a intensidade das interações é diferente e portanto,

uma se sobrepõem a outra. As interações de superexchange são mais fortes quando o ângulo formado na ligação M-O-M (metal-oxigênio-metal) é próximo de 180°. ⁴¹

A figura abaixo expõe a estrutura do espinélio que favorece a análise dos ângulos A-O-B e B-O-B. O ângulo B-O-B é 90°, já em A-O-B é 125°, logo as interações A-O-B são preponderantes e se sobrepõem às outras, por conseguinte a configuração energética é mais favorável quando os momentos magnéticos em B são antiparalelos e paralelos em A. ³¹

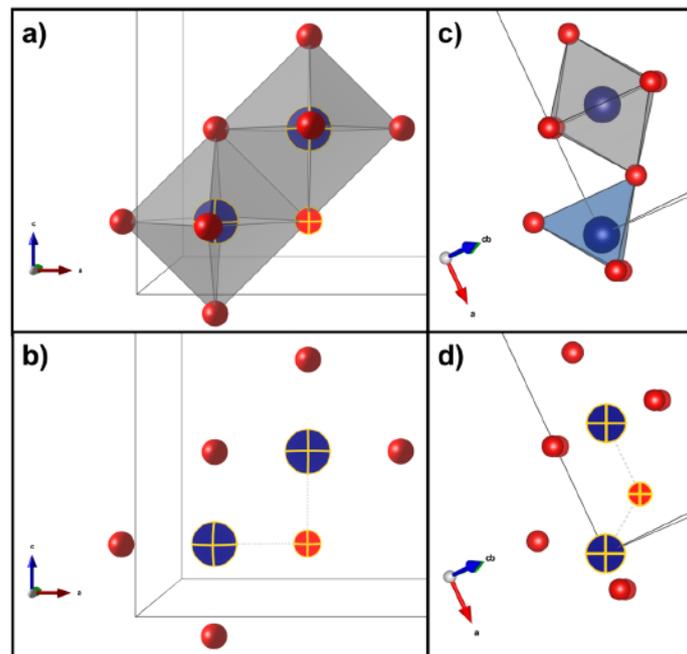


Figura 3.4 – em a e b têm os ângulos B-O-B e em c e d os ângulos A-O-B. ⁴¹

No espinélio inverso, como em Co, Ni e Cu, que possuem configuração eletrônica d^7 , d^8 , e d^9 , a contribuição dos cátions de Fe dos sítios B cancelam as do sítio A, logo o momento magnético global é resultado unicamente dos cátions divalentes. ³⁸

Sabendo as interações entre os momentos magnéticos de spin é possível determinar a magnetização de uma ferrita. O momento magnético de uma malha elementar é descrito:

$$\mu_{malha} = \left| \sum_A n_{\mu B,A} - \sum_B n_{\mu B,B} \right| \cdot \mu_B \quad (3.2)$$

onde $n_{\mu B,i}$ é o número de magnétons de Bohr em sítios i ($i = A$ ou B). Essa equação revela a relevância da ocupação dos sítios A e B no valor da magnetização do material.

Mesmo existindo uma magnetização espontânea, nem sempre um monocristal macroscópico de um material ferro ou ferrimagnético terá domínios magnéticos com ordenamento magnético característicos (ferro, antiferro ou ferrimagnético). Pois os materiais têm pequenas regiões chamadas de domínios e cada domínio é magnetizado em uma direção espontaneamente e a soma dessas magnetizações de cada domínio pode ser nula conforme as suas orientações.³¹

Considerando a teoria de domínios e a magnetização espontânea de um material, o ato de magnetizar um monocristal está ligado a rotação das magnetizações espontâneas dos domínios que formam a amostra, não ocorre mudança em seus valores localmente.³¹

O ordenamento magnético nas ferritas é resultado da interação de troca entre os spins dos átomos na estrutura cristalina, resultando na magnetização espontânea. Contudo, isso não diz nada sobre as direções preferenciais do vetor magnetização devido a estrutura do material. Um motivo responsável pela preferência da magnetização espontânea por direções privilegiadas é a anisotropia magnética.

3.1.3 Anisotropia Magnética

Anisotropia magnética é uma propriedade que possibilita que a magnetização tenha preferência por um direção, essas direções são chamadas de direções de fácil magnetização.⁴² Quando o material tem essa característica, ele é chamado de anisotrópico, pois as propriedades magnéticas dependem das direções que elas são medidas.⁴³ Os materiais com alta anisotropia são vantajosos em mídias de gravação e ímãs permanentes, porque faz o momento continuar fixo na direção pretendida.³⁸ Há muitos tipos de anisotropia com a magnetocristalina, de forma, de superfície.

3.1.3.1 Anisotropia Magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina está ligada com a preferência que a magnetização espontânea tem de se orientar em determinadas direções cristalográficas energeticamente favoráveis, ou seja, essa anisotropia reflete a simetria da rede cristalina. Por causa do campo cristalino há uma anisotropia do momento angular orbital.⁴⁴

A anisotropia magnetocristalina pode ser explicada pelo acoplamento dos momentos angulares orbitais e de spin do elétron, chamado de interação spin-orbita. Em ferritas do tipo espinélio, a direção de fácil magnetização é [111], exceto a ferrita de cobalto, que é [100][41], essa ferrita, normalmente, também tem uma constante de

anisotropia com duas ordens de grandeza maior que as demais ferritas. A redução de materiais a nanoescala maximiza a anisotropia magnética.³⁸

As simetrias mais comuns de anisotropia magnetocristalina são a uniaxial e a cúbica. A uniaxial é a preferência do vetor de magnetização em uma única direção, como ocorre no cobalto que tem uma rede cristalina hexagonal. Já a cúbica, a magnetização é homogênea em 3 direções preferenciais, como ocorre no ferro e níquel. A direção de fácil magnetização da ferrita corresponde ao mínimo de energia da anisotropia magnética.³⁸

3.1.3.2 Outras fontes de anisotropia

Existe a anisotropia induzida pela morfologia, de forma, de superfície (proveniente da quebra de simetria na interface de monocristais com dimensões nanométricas). Uma amostra tensionada ou deformada pode ter uma direção prioritária para magnetização.³¹

De forma genérica, a energia de anisotropia relacionada a uma amostra é descrita em uma sequência de séries de funções trigonométricas, conforme com a simetria de anisotropia. Com a diminuição da escala, uma das direções pode ser priorizada em desfavor de outras.³¹ A expressão da densidade de energia para sistemas em apenas um eixo:

$$\epsilon = K_0 + K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^2(\theta) + \dots \quad (3.3)$$

onde θ é o ângulo entre o vetor magnetização e o eixo de fácil magnetização, K_n é a constante de anisotropia de ordem n , quanto maior for a constante, maior será o caráter anisotrópico do material. As direções de fácil magnetização podem mudar dependendo das constantes de anisotropia. Considerando K_1 positivo e maior que os termos de ordem, poderemos analisar somente o termo $n = 1$, pois K_0 é uma constante que não gera dependência direcional. Logo a densidade de energia de anisotropia:

$$\epsilon = K \sin^2(\theta) \quad (3.4)$$

onde K é a constante de anisotropia efetiva do sistema considerado.

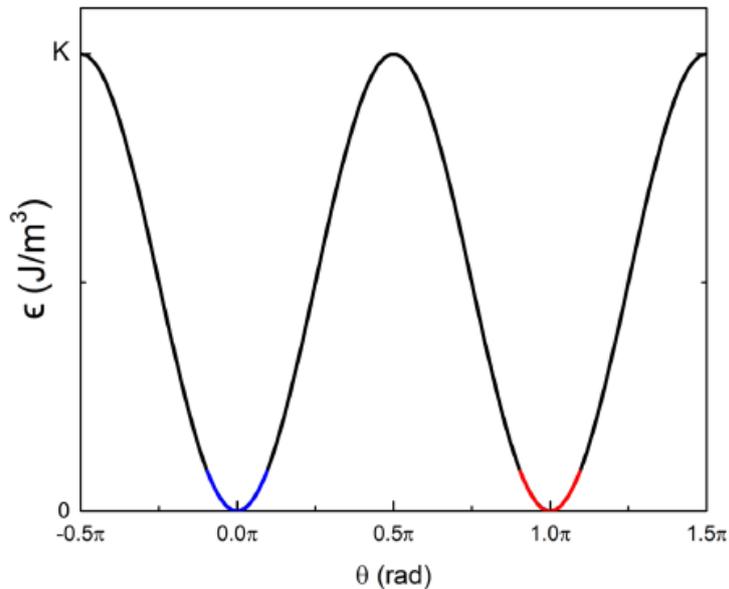


Figura 3.5 – esboço do gráfico da equação anterior, mostrando as configurações favoráveis do ponto de vista energético (azul e vermelho).³¹

Quando a amostra não é submetida a um campo externo, há dois mínimos energéticos igualmente favoráveis, porém quando a amostra é submetida a um campo externo, outro mínimo energético passa a ser favorecido, dependendo da direção. Ou seja, há uma barreira de energia que separa os dois mínimos (existe até que o campo seja intenso o suficiente), essa barreira de energia dá origem a coercividade, que é consequência direta da anisotropia magnética.³¹

A anisotropia foi analisada de acordo com a densidade de energia ϵ , isso mostra que há dependência da energia de anisotropia do cristal com seu volume. Na perspectiva experimental, a diminuição da escala nanométrica leva a transformações consideráveis por causa da diminuição da altura da barreira de energia de anisotropia. Alguns efeitos interessantes podem aparecer quando essa barreira se aproxima da energia térmica como o fenômeno de superparamagnetismo.³¹

3.2 Superparamagnetismo

A redução no tamanho das nanopartículas gera várias propriedades magnéticas incomuns, pois as características magnéticas são fortemente influenciadas pelos efeitos do tamanho finito e da superfície. Esses efeitos podem fazer surgir algumas mudanças na

magnetização de saturação e na constante de anisotropia, por causa dos mecanismos de acoplamentos envolvidos.³¹

Quando as partículas são muito pequenas, menores que o diâmetro crítico, elas tendem a ser monodomínios (magnetização em uma direção, pois a interação dipolar entre os momentos magnéticos em consequência do campo desmagnetizante não consegue formar estrutura de domínios).³⁸

O superparamagnetismo é um fenômeno originado na delimitação a escala nanométrica das nanopartículas, fazendo com que o comportamento magnético delas seja afetado pela influência que a energia térmica tem sobre as flutuações do momento magnético.³⁹ Nas nanopartículas o momento magnético passa de um estado mínimo de energia (equilíbrio) para outro, essa mudança pela barreira de anisotropia é chamada de relaxação superparamagnética ou relaxação de Néel. Esse fenômeno pode ser quantificado pelo tempo de relaxação de Néel, que mede o tempo entre duas inversões consecutivas do vetor de magnetização.

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{K_B T}\right) \quad (3.5)$$

onde, τ_0 é o tempo característico da ordem de 10^{-9} s, KV é a barreira de energia de anisotropia do material e $K_B T$ é a energia térmica do sistema. Logo podemos ter duas situações diferentes do ponto de vista experimental dependendo do tempo τ_m associado ao tipo de medida efetuada. Quando $\tau_m \gg \tau_N$, (o tempo de relaxação é muito menor que o tempo da medida), o momento magnético inverterá várias vezes durante a medida e o resultado será um momento médio nulo, logo a partícula se encontrará no estado superparamagnético. Já quando $\tau_m \ll \tau_N$ (o tempo de relaxação é maior que o tempo de medida), o momento magnético não consegue inverter na medida, e a magnetização fica no mesmo mínimo de energia (o valor medido é o próprio momento magnético instantâneo) e o estado da partícula é dito bloqueado.^{31,38}

A mudança do estado superparamagnético para o de bloqueio ocorre na temperatura no qual o tempo de medida é igual ao tempo de relaxação de Néel ($\tau_m = \tau_N$), que é chamada de temperatura de bloqueio (T_B).³¹

$$T_B = \frac{KV}{25K_B} \quad (3.6)$$

Essa equação diz que partículas com maiores diâmetros necessitam de altas temperaturas para tornarem-se superparamagnéticas.³⁹

Há algumas medidas magnéticas usadas para se obter informações acerca das propriedades dos sistemas superparamagnéticos. Como o *Zero Field Cooling* (ZFC), onde uma amostra está no estado superparamagnético é resfriada a uma temperatura bem menor sem um campo magnético, pois ao fazer isso os momentos magnéticos do sistema são bloqueados em direções aleatórias, logo é nulo. Depois é aplicado um campo de pouca intensidade e as medidas de magnetização são feitas enquanto se eleva a temperatura até a que estava inicialmente, nesse processo a expectativa é que ao aumentar a temperatura os momentos se orientem por causa do campo e assim a magnetização chegue ao máximo de uma determinada de bloqueio, quando alcança o limite, a magnetização começa a diminuir por causa do aumento da energia térmica do sistema.³⁸

3.3 Resultados de caracterização magnética

As técnicas e análises magnéticas foram realizadas somente com a amostra Cu1, pelo fato dela apresentar os melhores resultados qualitativos e quantitativos do ponto de vista químico, morfológico e estrutural, tornando-a de maior interesse em aplicações.

Todos os experimentos foram realizados em um magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) da marca Cryogenics, instalado no Laboratório de Fluidos Complexos (LFC) do Instituto de Física da Universidade de Brasília. As medidas possibilitam a obtenção de características importantes que surgem dos processos magnéticos de ativação térmica.

Todas as medidas foram realizadas com uma alíquota da amostra de ferrofluido correspondente ao ferrofluido final. Foi aplicado às medidas de ciclos de histerese, de magnetização em temperatura ambiente (Modelo de Langevin) e curvas de magnetização DC ZFC-FC em baixo campo.

3.3.1 Modelo de Langevin

Em um colóide magnético, cada nanopartícula se comporta como se fosse um pequeno ímã, deste modo, o momento magnético é definido pela magnetização do material. Quando não há campo magnético e a temperatura é ambiente, os momentos magnéticos das nanopartículas estão organizados aleatoriamente, logo a magnetização resultante é nula.⁴

Mas quando há um campo magnético gera-se uma direção para a orientação dos momentos magnéticos e conseqüentemente origina-se uma magnetização na amostra por causa da competição entre a energia magnética e térmica. Com a ampliação do campo magnético a energia magnética vai superando a térmica, fazendo com que as partículas se alinhem paralelamente na direção do campo externo aplicado, gerando um estado de saturação, concebendo a saturação da magnetização do fluido magnético (m_s).⁴

Ao retirar o campo magnético, o sistema retorna ao seu estado inicial, onde só a energia térmica orienta aleatoriamente as partículas e conseqüentemente não há histerese e a magnetização global vai para um valor nulo. Conclui-se que o comportamento de magnetização é reversível e o fluido sempre apresenta o superparamagnetismo.⁴

O modelo de Langevin pode descrever, do ponto de vista teórico, a magnetização de coloides magnéticos diluídos a temperatura ambiente, onde as interações dipolares magnéticas interpartículas são desprezíveis.⁴⁶

Na presença de um campo magnético (H) a distribuição de orientação dos momentos magnéticos gera um balanço entre a energia térmica ($K_B T$) e a magnética ($-\mu_0 \mu H$), onde a permeabilidade magnética no vácuo é μ_0 , quando o sistema esta em equilíbrio (conjunto de momentos magnéticos iguais e sem interação), a magnetização é dada pela distribuição de Boltzmann:⁴⁷

$$\frac{\langle M \rangle}{M_s} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{K_B T} \exp\left(\frac{-\mu_0 \mu H}{K_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{-\mu_0 \mu H}{K_B T}\right) d\Omega} = L_1(\xi) \quad (3.7)$$

onde, $d\Omega$ é o ângulo sólido, $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{K_B T}$ é o parâmetro de Langevin $L_1(\xi) = \cot \xi - \frac{1}{\xi}$ é a primeira função de Langevin.

Essa descrição acima é referente ao comportamento de uma dispersão ideal (tamanhos iguais). Todavia, os ferrofluidos apresentam uma polidispersão, mesmo que pequena, isso faz com que seja preciso modificação, deve-se introduzir uma função de distribuição de tamanho $P(d)$. Deste modo, a magnetização de coloides magnéticos, de fração volumétrica é dada pela soma ponderada das contribuições de cada partícula de tamanho d e expressa por:⁴⁸

$$\frac{M}{m_s \phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d,s)] P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd} \quad (3.8)$$

Ao analisar essa equação é possível ver suas consequências para o alto e baixo campo, permitindo a interpretação de informações sobre as amostras.

Para valores altos do campo ($\xi \gg 1$), a primeira função de Langevin se torna $L_1(\xi) \approx \xi - 1$, obtendo-se a equação:⁴⁹

$$\frac{M}{\phi} = m_s - \frac{6\mu_0 K_B T}{\pi \langle d^3 \rangle} \frac{1}{H} \quad (3.9)$$

Deste modo, em um campo alto, a magnetização varia linearmente com o inverso do campo aplicado ($1/H$) e a magnetização de saturação é o coeficiente linear. Portanto em um gráfico a partir dessa equação é possível extrapolar o valor da magnetização de saturação do nanomaterial (m_s).⁴

Já quando o campo vai para valores pequenos ($\xi \ll 1$), tem-se que $L_1(\xi) \approx \xi/3$ e a magnetização é dada por:⁴⁹

$$M(H) = \frac{\mu_0 m_s^2 \pi \langle d^6 \rangle}{18 K_B T \langle d^3 \rangle} \Phi H = \chi_0 H \quad (3.10)$$

onde, χ_0 é a susceptibilidade magnética inicial da dispersão contendo uma fração volumétrica Φ que pode ser relacionada com o parâmetro de interação dipolar ψ_{dd} , pela relação:⁵⁰

$$\chi_0 = \frac{\psi_{dd} \Phi}{3} \quad (3.11)$$

Portanto a análise em baixo campo permite determinar o parâmetro de interação dipolar magnética a partir da curva de susceptibilidade magnética inicial:⁵⁰

$$\gamma = \psi_{dd} \Phi = 3\chi_0 \quad (3.12)$$

A medidas de magnetização foram realizadas a temperatura ambiente (300K) com campos magnéticos entre -9T e +9T.

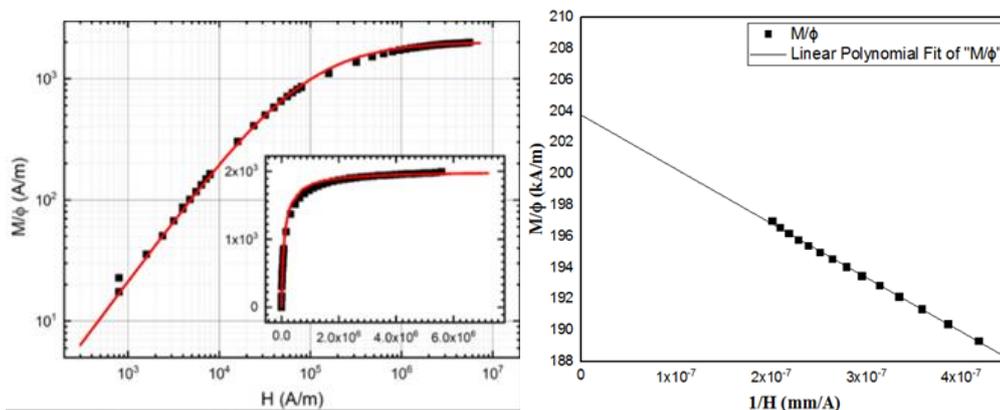


Figura 3.6 – melhor ajuste do modelo de Langevin.

O gráfico acima mostra a curva de magnetização em função do campo, obtido a uma temperatura de 300K. A linha vermelha apresenta o melhor ajuste de Langevin. O ajuste em alto campo demonstra que a magnetização varia linearmente com $1/H$, logo o coeficiente linear apresenta a magnetização de saturação (M_s), o ajuste também fornece os valores para o diâmetro característico (d_0), polidispersão (σ), os valores obtidos para esses parâmetros estão na tabela abaixo.

Amostra	σ	d_0 (nm)	M_s (300K)
Cu1	0,37	5,4	200 kA/m

Tabela 3.1 – valores obtidos pelo melhor ajuste da curva pelo modelo de Lanvegin.

Os resultados obtidos para o diâmetro e a polidispersão estão próximos dos encontrados pela técnica TEM e pela difração de raios x.

Quando se conhece a distribuição dos cátions metálicos e o momento magnético de cada íon há a possibilidade de calcular a magnetização de saturação de cada ferrita. Na literatura o valor calculado da ferrita de cobre é 126 kA/m e o valor experimental a 300 K é 135kA/m.¹⁹ Nesse trabalho foi encontrado um valor maior para a magnetização de saturação, esse aumento está relacionado ao enriquecimento de ferro na superfície da nanopartícula decorrente do tratamento hidrotérmico com nitrato férrico, pois o ferro gera uma maior contribuição na magnetização, ou seja, a magnetização de saturação de uma ferrita pura (bulk) de cobre é menor que a de uma partícula sintetizada neste trabalho.

Além disso a inversão dos cátions nos sítios pode alterar significamente as propriedades de magnetização das nanopartículas (o íon de cobre, que é pouco magnético em comparação ao ferro, que se localiza no sítio B (octaédrico) vai para o A (tetraédrico) e o contrário ocorre com ferro), quando se substitui um íon Fe^{3+} no sítio A por um íon Cu^{2+} do sítio B, ou vice e versa, o momento magnético é dobrado, de $8\mu B \rightarrow 16\mu B$.¹⁹

3.3.2 Protocolo ZFC-FC

A temperatura de bloqueio é muito usada na literatura como um modo de comparação da energia de anisotropia das nanopartículas, principalmente de sistemas parecidos. Um dos motivos da temperatura de bloqueio ser constantemente utilizada é a facilidade de se obter curvas ZFC-FC, experimentalmente.³¹

O protocolo ZFC-FC é uma técnica muito usada para determinar a temperatura de bloqueio (T_B) em sistemas de partículas não interagentes. Nessa técnica uma amostra supermagnética tem a temperatura reduzida sem a presença de campo magnético (ZFC – Zero Field Cooled), depois é aplicado um pequeno campo magnético e a magnetização é medida em função da temperatura, indo até a temperatura máxima que o sistema chega. Para os ferrofluidos, essa temperatura é abaixo de 273 K, isso impede que ocorra uma fusão no solvente produzindo uma rotação mecânica das partículas, produzindo um segundo processo de relaxação.³¹

A curva FC (Field-Cooled) se inicia após o término da curva ZFC, onde a amostra é resfriada sob o mesmo campo usado na curva de ZFC, o que permite fazer uma comparação, porque na curva de FC o momento magnético medido é o somatório do total de momentos polarizados pelo campo, diferentemente do que ocorre na curva de ZFC, que se inicia com os momentos orientados aleatoriamente. É fundamental que a temperatura de início da curva FC seja superior à da temperatura de bloqueio de toda a amostra, com o intuito de que a curva FC possa refletir o comportamento de todos os momentos da amostra polarizados pelo campo.⁴⁵

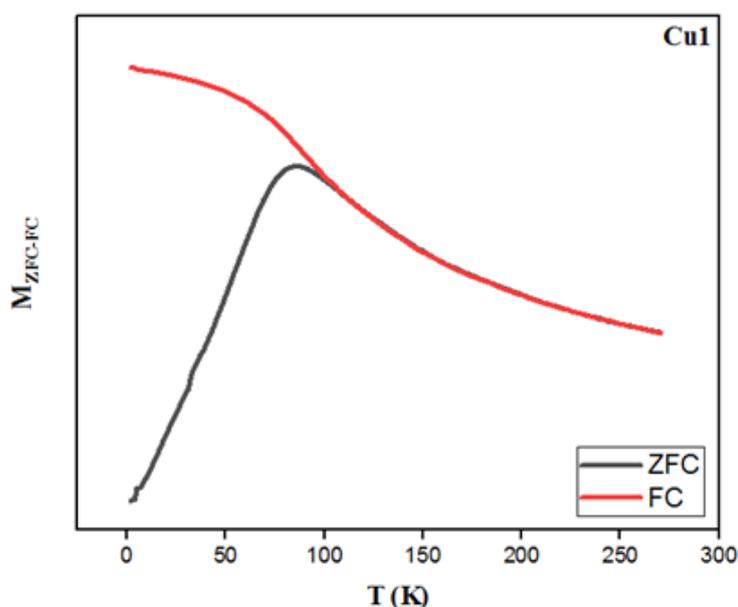


Figura 3.7 – resultado das medidas magnéticas utilizando o protocolo ZFC-FC para a amostra Cu1.

A figura 3.7 exibe as curvas em ZFC-FC para a amostra Cu1, o estudo das curvas experienciadas auxilia no processo de obtenção da temperatura de bloqueio com base nas curvas ZFC-FC.

Após o congelamento ZFC, os momentos magnéticos das partículas estão aleatoriamente, o que produz um momento magnético nulo. Para gerar um alinhamento das partículas para transitarem para o estado superparamagnético, é aplicado um campo de baixa intensidade. Logo, o momento magnético medido na curva ZFC tem duas influências, os momentos congelados aleatoriamente (partículas maiores) e os momentos polarizados pelo campo aplicado (partículas menores).³¹

A temperatura de bloqueio é proporcional ao volume, logo as partículas menores vão para o estado superparamagnético em temperaturas menores. Quando diminui o número de partículas virando superparamagnética há a diminuição da susceptibilidade magnética e a temperatura começa a dominar o comportamento da curva o que reduz a magnetização do sistema, isso gera um pico que normalmente é relacionado a temperatura de bloqueio. Quando as curvas ZFC e FC se encontram há a temperatura de irreversibilidade (estão associadas ao desbloqueio da partícula com maior T_B), só acima dessa temperatura é possível começar uma curva FC.³¹

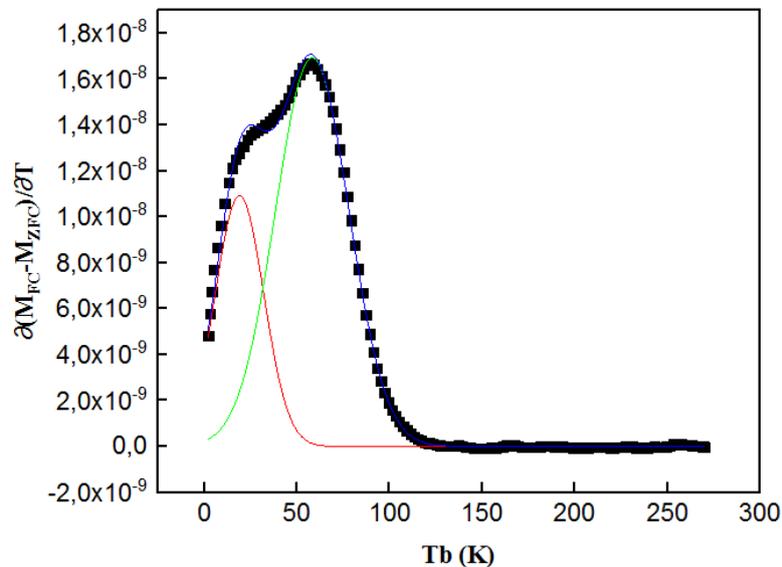


Figura 3.8 – curva da derivada da diferença entre a magnetização das curvas ZFC e FC.

A figura acima exibe a curva da derivada $\partial(M_{FC} - M_{ZFC})/\partial T$ em função da temperatura, fornecendo um perfil de barreira de energia de anisotropia envolvido no processo de magnetização. Nos gráficos acima é possível ver que há uma outra fase

magnética entre 30 e 40 K, porém no difratograma dessa amostra não há a presença de nenhuma outra fase cristalina além do espinélio. Poderia também existir duas populações de partículas, uma maior e outra menor, a menor desbloqueia antes e a maior depois, entretanto não foi possível identificar essa possibilidade a partir das observações de microscopia eletrônica. Medidas de caracterização estrutural como a absorção de raios X poderiam fornecer informações sobre o estado de oxidação dos íons de cobre e sua distribuição dentro da mala cristalina para entender melhor esse comportamento.

Amostra	$T_B(K)$	$T_M(K)$	$T_{irr}(K)$	$E_a (10^{-20}J)$	$K (10^4 J/m^3)$	B
Cu1	58	86	105	2	4	1,5

Tabela 3.2 – tabela com os dados da temperatura média de bloqueio (T_B), temperatura máxima de bloqueio (T_M), temperatura de irreversibilidade (T_{irr}), energia de anisotropia (E_a), constante de anisotropia cristalina (K) e a constante de proporcionalidade (β)

A temperatura máxima (é a temperatura do pico) é obtida pelo pico da curva ZFC, a temperatura de irreversibilidade é a temperatura onde a curva ZFC e FC se distanciam em 1%. Por meio da temperatura de bloqueio foi possível obter a energia de anisotropia e a constante associada a ela, utilizando o diâmetro obtido por difração de raios-X.

Ainda é possível obter a constante de proporcionalidade (β) que depende do tipo de distribuição de tamanhos, e é relacionada com a temperatura máxima de bloqueio e a temperatura média de bloqueio. Para distribuições do tipo log-normal, o valor varia de 1,5 a 2,5.³⁸

$$T_{max} = \beta T_B \quad (3.13)$$

Há uma razoável diferença entre as temperaturas T_B , T_m e T_{irr} analisadas, isso ocorre por causa da variação na distribuição de tamanho das nanopartículas sintetizadas.

3.3.3 Histerese magnética

Quando se está em temperaturas baixas começa uma transição de fase, que depende do tamanho, para o estado de bloqueio. Um modelo para o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado para nanopartículas monodomínio foi proposto por Stoner e Wohlfarth.³¹

Com esse modelo é possível achar um local de equilíbrio para o vetor magnetização de uma partícula na presença de um campo magnético externo, porém esse é um processo somente rotacional, logo as nanopartículas devem ter monodomínios e uma anisotropia uniaxial (direção do eixo de fácil magnetização).⁴

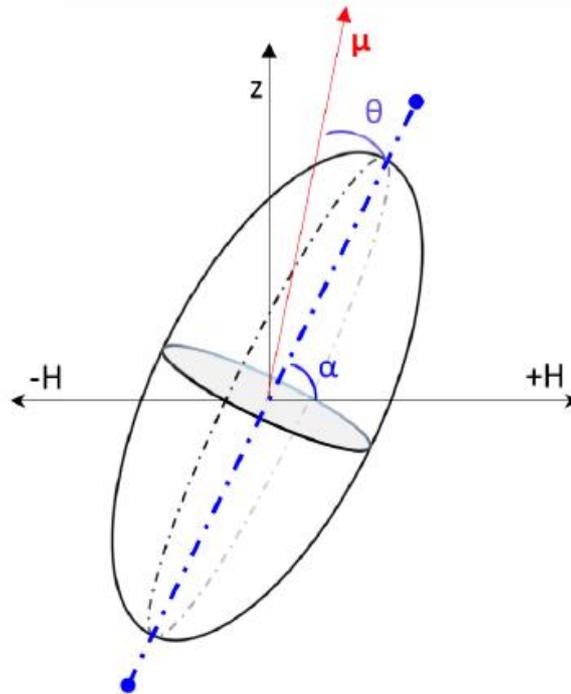


Figura 3.9 – ilustração do sistema de coordenadas, enfatizando os vetores e ângulos relativos, na representação do esferoide prolato de Stoner-Wohlfarth.³¹

Esse modelo se apoia no princípio da minimização da energia. Quando se aplica um campo magnético externo (H) sobre a partícula, o vetor do momento magnético sai do eixo de fácil magnetização e começa a apontar para outra direção do espaço. Essa alteração acontece contra uma força restauradora, normalmente, anisotrópica. A anisotropia uniaxial é representada pela constante K.⁴

Quando se aplica um campo magnético externo determina-se um sentido para a magnetização que diminui a energia, pois é incluída à energia total a energia da interação entre o campo e o momento magnético (energia de Zeeman).⁴ Esse modelo leva em consideração o momento magnético que se orienta por causa do balanço entre a energia de anisotropia (E_a) e a energia de Zeeman de interação com o campo magnético (E_Z).³¹ Assim, a energia do sistema é descrita:

$$E = E_a + E_p = K_1 \sin^2 \theta - m_s H \cos(\alpha - \theta) \quad (3.14)$$

onde, E_a é a energia de anisotropia, E_p é a energia potencial, K_1 é a constante de anisotropia, θ é o ângulo entre o eixo fácil da partícula e o seu momento magnético, m_s é a magnetização de saturação, H é o módulo do campo magnético aplicado e α é o ângulo entre o eixo fácil e o campo magnético. Vale ressaltar que na ausência de um campo magnético ($H = 0$), há somente a energia de anisotropia.

Quando o material está desmagnetizado, os momentos magnéticos dos domínios apontam para todas as direções aleatoriamente, logo, nesse estado, a magnetização total é nula. Mas se o material é colocado sobre um campo magnético, à proporção que se aumenta a intensidade do campo magnético (H), os momentos magnéticos tendem a acompanhar a orientação do campo externo, deste modo os momentos magnéticos que apontam no sentido do campo externo estão totalmente alinhados e criam a magnetização do material, que aumenta até um limite, chamado de magnetização de saturação (m_s).⁴

Quando o campo magnético é retirado, o material não volta no mesmo instante ao estado inicial (onde a magnetização é nula). Quando o campo magnético é nulo, o material ainda tem uma magnetização, chamada de magnetização remanescente (m_r). Para que o material volte ao estado de magnetização nula é preciso inverter o campo externo e elevar sua intensidade até um valor denominado coercividade ou campo coercivo (h_c). “Se prosseguir diminuindo o campo, chega-se à saturação no outro sentido e voltando com o campo, segue-se um caminho simetricamente inverso ao anterior, fechando-se o ciclo de histerese”.⁴

O campo coercivo é o que determina se um material é mole ($h_c < 10$) ou duro ($h_c > 10$). As ferritas com estrutura cristalina cúbica são classificadas como moles, com exceção das ferritas de cobalto.⁴

O tamanho e a forma do ciclo de histerese são determinados sobretudo por m_s , m_r e h_c e dependem de muitos fatores que influenciam nas aplicações dos materiais ferromagnéticos.⁴

Para obter os ciclos de histereses basta medir a magnetização em função do campo aplicado (nesse caso de -9T a +9T) a uma temperatura constante. Foram feitas medidas em diversas temperaturas (variando de 2K a 100K). A imagem abaixo apresenta um ciclo de histerese a temperatura de 5K.

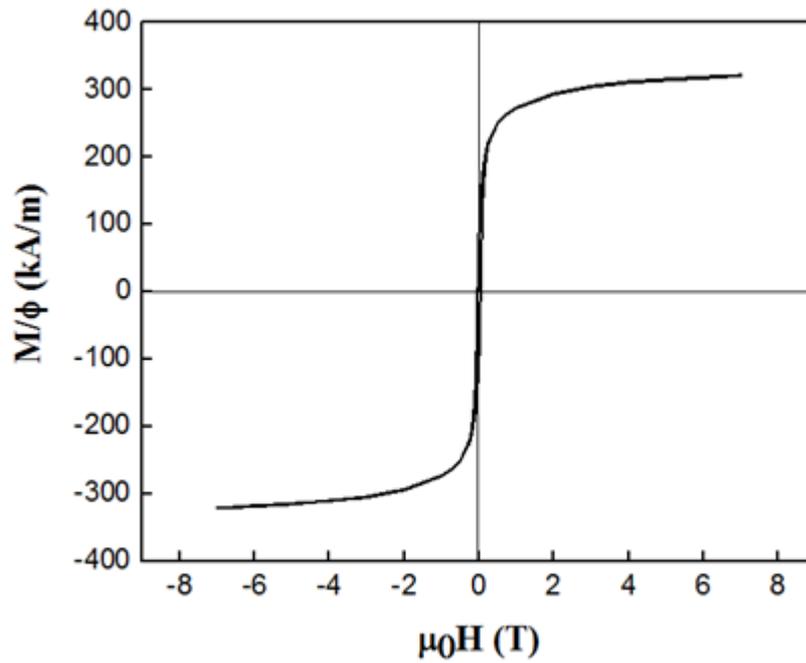


Figura 3.10 – ciclo de histerese magnética a 5K.

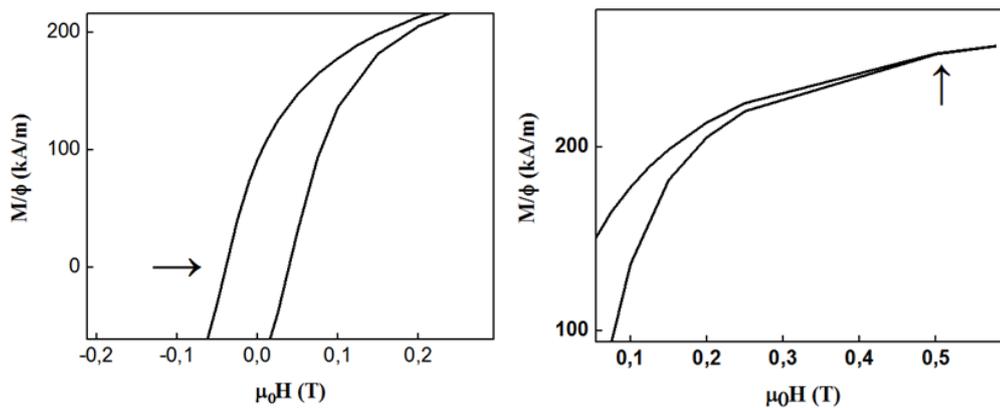


Figura 3.11 – a seta na primeira imagem indica o campo coercivo e a seta na segunda imagem indica o campo de irreversibilidade para o ciclo de histerese magnética a 5K.

Amostra	H_c (mT)	M_r (kA/m)	M_s (kA/m)	M_r/M_s
Cu1	39,5	92,11	308	0,3

Tabela 3.3 – tabela com o campo coercio (H_c), magnetização remanescente (M_r), magnetização de saturação para amostra Cu1 a 5 K.

É possível chegar ao valor ideal da magnetização de saturação para a ferrita de cobre pela equação abaixo:

$$M_s^{part} = M_s^{core} \frac{\phi_c}{\phi_p} + M_s^{shell} \frac{\phi_s}{\phi_p} \quad (3.15)$$

onde o valor de M_s^{core} é 126 e M_s^{shell} é 350, logo o valor esperado é 270 kA/m, porém o valor experimental foi de 308 kA/m, o que indica que houve uma provável redistribuição catiônica, com presença de íons de cobre em sítios tetraédricos.

A razão entre M_r/M_s nos dá informação sobre o tipo de anisotropia, pois um valor de 0,5 indica que as partículas exibem uma anisotropia uniaxial.

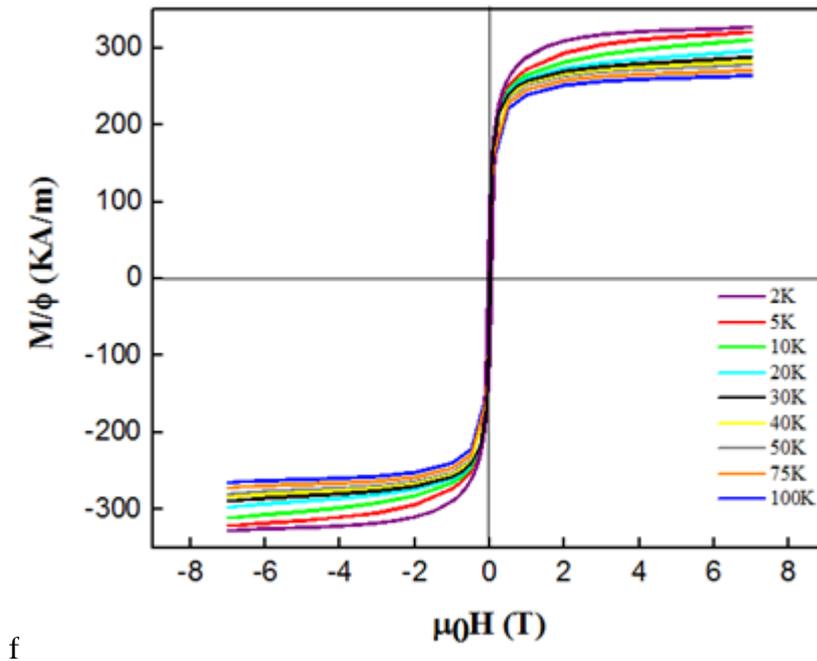


Figura 3.12 – ciclo de histerese magnética para as temperaturas de 2k a 100 K.

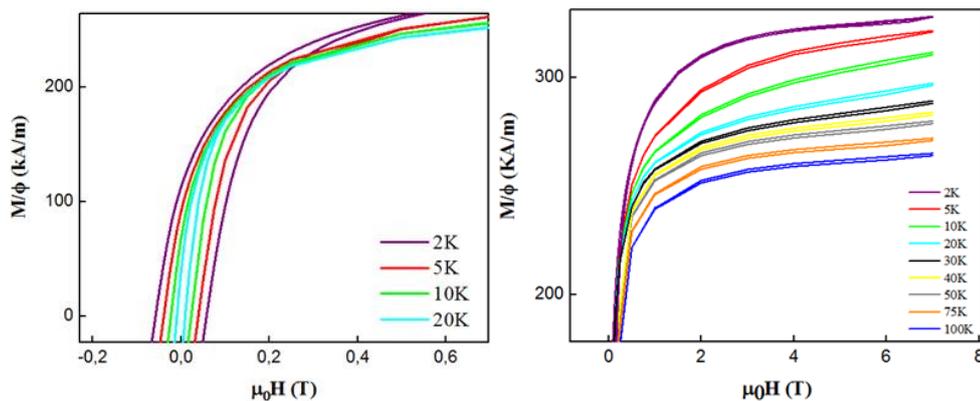


Figura 3.13 – região ampliada do campo coercivo e do campo de irreversibilidade para o ciclo de histerese magnética em diferentes temperaturas.

Observando as figuras 3.12 e 3.13 nota-se que há uma forte dependência térmica no comportamento do ciclo de histerese, o que influencia diretamente no M_r , M_s e H_c .

Isso ocorre por causa da energia magnetostática e as características intrínsecas geradas pelas anisotropias.⁴⁹

Por meio da lei de Kneller é possível analisar a dependência térmica do campo coercivo que é dada por:⁴⁹

$$H_c(T) = 0,48 \frac{2K}{\mu_0 m_s} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right] \quad (3.16)$$

onde a constante 0.48 aparece ao considerar uma anisotropia uniaxial. É evidente que em temperaturas maiores a reversão magnética acontece em campos inferiores.

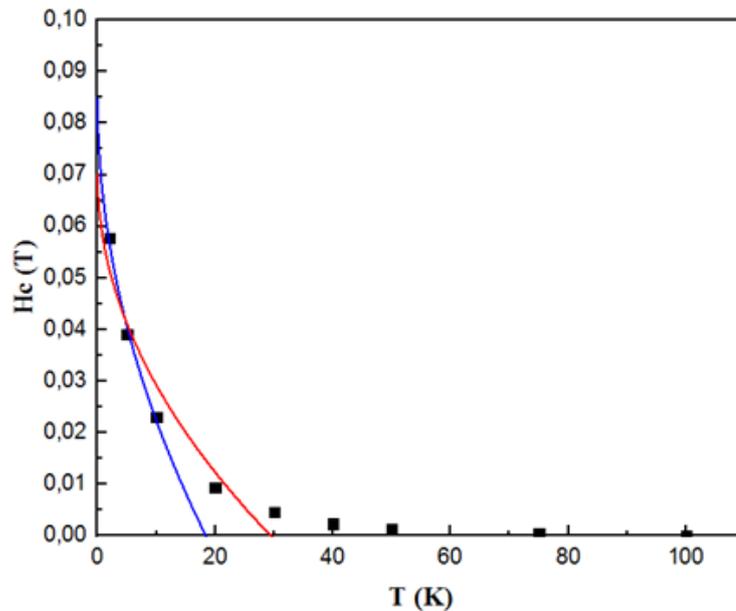


Figura 3.14 – campo coercivo em função da temperatura e as linhas são os ajustes obtidos pela lei de Kneller.

As linhas correspondem ao ajuste feito com base na equação 3.16. nota-se que a baixas temperaturas os resultados experimentais estão melhores ajustados, mas em temperaturas um pouco mais elevadas, a lei de Kneller não é mais seguida. Isso pode ocorrer por causa da dependência térmica da constante de anisotropia e a polidispersão das partículas (a parcela de partículas bloqueadas e superparamagnéticas variam com a temperatura).³⁸ Através da equação 3.16 e do valor de $H_c(0)$ é possível encontrar a constante de anisotropia:

$$H_C(0) = 0,48 \frac{2K}{\mu_0 m_s} \quad (3.17)$$

Do ajuste da curva azul obteve-se o valor do campo coercivo $H_c(0) = 0.084$ e $T_b = 18$. Dessa maneira, obtivemos $K = \frac{\mu_0 m_s H_C}{0.96} = 2,86 \times 10^4 \text{ J/m}^3$. Vale ressaltar o bom acordo entre esse valor e aquele obtido pela temperatura de bloqueio ($4 \times 10^4 \text{ J/m}^3$).

A ferrita de cobalto é considerada um material duro pois tem uma constante de anisotropia da ordem de $20 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, já a ferrita de manganês, que é considerado um material mole, possui uma constante de anisotropia da ordem de $0,3 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ (dados para um material bulk). O valor obtido aqui para as nanopartículas de ferrita de cobre (constante de anisotropia da ordem de $0,3-0,4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$) está no meio, entre a ferrita de cobalto e a ferrita o manganês. O nosso valor está comparável com a literatura que apresenta um valor da constante de anisotropia de $7,2 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ para nanopartículas de ferrita de cobre.⁵³

CONCLUSÕES

Objetivou-se a síntese e a investigação das propriedades morfológicas, estruturais, químicas e magnéticas de nanopartículas do tipo core-shell de cobre sintetizadas pela técnica de coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino. A fim de estudar a influência da base nas nanopartículas finais, foram sintetizadas três amostras, uma em hidróxido de sódio (Cu1), outra em hidróxido de amônio (Cu2) e uma em metilamina (Cu3), e os demais parâmetros da síntese (temperatura, volume, velocidade de agitação e de adição dos reagentes) foram iguais para as três amostras. Durante a síntese das nanopartículas, foi realizado o tratamento químico hidrotérmico de superfície, que promove um enriquecimento com ferro nas superfícies das mesmas, essa técnica evita a dissolução das partículas, ou seja, ela protege as partículas de se degradarem em meio ácido, gerando o fluido magnético de dupla camada elétrica com estabilidade coloidal a longo prazo.

Para a caracterização das amostras foi utilizada a técnica de Difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espectroscopia por Dispersão de raios-X (EDX) e Espectroscopia de Absorção Atômica, sendo essa última fundamental para quantificar os metais presentes e assim poder determinar a proporção núcleo e casca (modelo core-shell).

Pela Espectroscopia por Dispersão de Raios-X (EDX) foi possível determinar a composição química das nanopartículas e conseqüentemente a estequiometria, onde o valor ideal da fração molar é 0,33 (em uma malha elementar existe um terço de metais divalentes), porém essa razão estequiométrica só foi alcançada após a etapa 1 da amostra de Cu1 e Cu3 e em todas as amostras houve uma redução dessa razão nas demais etapas, por causa da ação do ácido na etapa 2a que causa uma dissolução parcial das nanopartículas e do tratamento hidrotérmico com nitrato férrico, onde há a incorporação de íons Fe^{3+} .

Os experimentos de DRX confirmaram a presença de uma estrutura cristalina do tipo espinélio nas três amostras, porém em Cu2 e Cu3 houve uma perda significativa de cobre durante a síntese, o que torna mais difícil a análise dessas amostras. Foi possível determinar o tamanho médio cristalino, usando a equação de Scherrer, deste modo confirmou-se o papel determinante da base no tamanho médio das nanopartículas, nas sínteses feitas em hidróxido de sódio (6,69 nm) obteve-se nanopartículas maiores que as feitas em metilamina (3,25 nm) e hidróxido de amônio (1,71 nm).

As análises das micrografias obtidas pela Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) apresentou nanopartículas com forma esférica e homogênea, sem indício da existência de faces retas e partículas com cristalinidade diferente do espinélio ou subprodutos amorfos ou cristalinos, diâmetro médio de 6,7 nm (em hidróxido de sódio) e índices de polidispersão médio de 0,24 para a Cu1.

Do ponto de vista da caracterização magnética, foram utilizados experimentos de magnetização em função da temperatura ou do campo aplicado. Foram realizadas medidas de magnetização em temperatura ambiente, medidas de ciclos de histereses em mais baixas temperaturas e medidas ZFC-FC em baixo campo.

Por meio da curva em temperatura ambiente, do modelo de Langevin foram obtidos valores para o diâmetro, polidispersão e magnetização de saturação. Os resultados da polidispersão e do diâmetro estão próximos dos encontrados com o TEM e o DRX. Já o valor da magnetização de saturação está acima da esperada pela literatura, esse aumento está relacionado ao aumento de ferro que ocorre durante a síntese e da inversão dos cátions nos sítios, esses dois fatores interferem significativamente nas propriedades de magnetização das nanopartículas. Além disso obteve-se o valor de M_s de 308kA/m em 5 K, o que indica que ocorreu uma provável redistribuição catiônica, com presença de íons de cobre em sítios tetraédricos.

Os ciclos de histerese em função da temperatura mostraram que as nanopartículas exibem uma anisotropia uniaxial (pois a razão entre M_r/M_s é menor que 0,5). Pelo protocolo ZFC-FCC obteve-se os valores para a energia e constante de anisotropia através da temperatura de bloqueio. Esse valor é comparável ao valor obtido a partir da dependência térmica do campo coercivo. Os resultados apontam para uma constante de anisotropia efetiva da ordem de $3 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ em bom acordo com o esperado pela literatura. Isto indica que as nanopartículas de ferrita de cobre apresentam uma dureza magnética intermediária entre a ferrita de cobalto e a ferrita de manganês.

Neste cenário, os resultados aqui exibidos mostram que os objetivos foram alcançados, além disso conclui-se que a amostra sintetizada em soda (Cu1) apresentou ser mais interessante e tem os melhores resultados em comparação as demais amostras sintetizadas em outras bases. Ademais, essa pesquisa abre diversas perspectivas para pesquisas futuras, há margem para dar continuidade nos estudos magnéticos com mais profundidade, podendo submeter as amostras a uma análise mais complexa. Além de ser possível rever o parâmetro de síntese para as amostras sintetizadas em metilamina e hidróxido de amônio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RODRIGUES, P. C. de S.; *Elaboração e caracterização de nanocoloides magnéticos em elevadas frações magnéticas*. Dissertação – Brasília: Universidade de Brasília, 2010.
- [2] TARTAJ, P.; MORALES, M. del P.; VERDAGUER, S. V.; CARREÑO, T. G.; SERNA, C. J. *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*. Journal of Physics D: applied physics, v. 36, p. 182-197, 2003.
- [3] SOUSA, M. H.; *Proprietes magnetiques et magneto-optiques de fluides magnetiques a base de nanoparticules de ferrites de nickel, de curve et de zinc*. Tese – Paris: L’universite Pierre et Marie Curie, 2003.
- [4] RODRIGUES, P. C. de S.; *Elaboração de nanopartículas de ferritas do tipo $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@y-Fe_2O_3$, visando à elaboração de novos fluidos magnéticos para aplicações em hipertermia*. Tese – Brasília: Universidade de Brasília, 2016.
- [5] BERKOVSKI, B; BASHTOVOU, V; *Magnetic Fluids and Applications Handbook*. Begell House, Wallingford (1996).
- [6] BITTER, F. *Phys. Rev.* 1932, 41, 507.
- [7] ELMORE, W. C. *Phys. Rev.* 1938, 54, 309.
- [8] ROSENSWEI, R. *Ferrohydrodynamics*, Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1985.
- [9] MASSART, R. *IEEE Trans.* on Magn. 1981, 17, 1247.
- [10] CHARPEMAN, L. S.; *Elaboração de nanopartículas de $MnFe_2O_4@y-FeO_3$ monodispersas em reator de hidrometalurgia seguida de dispersão em meio coloidal*. Dissertação – Brasília: Universidade de Brasília, 2016.
- [11] KHODASHENAS, B., GHORBANI, H. R.; *Synthesis of copper nanoparticles: na overview of the various methods*. Korean Journal of Chemical Engineering, v. 31, n. 7, p. 1105 a 1109, 2014.

- [12] NIKOLIC, V. N., VASIC, M., MILIC, M.; *Observation of low and high temperature CuFe₂O₄ phase at 1100°C the influence of Fe³⁺ ions on CuFe₂O₄ structural transformation.* Ceramics International, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.157>.
- [13] SILVA, L. N. e, SANTOS, A. G. dos. *Obtenção da ferrita de cobre via método EDTA-citrato.* Monografia – Rio Grande do Norte: Universidade Federal Rural do Semiárido, 2019.
- [14] GOMES, J. A., SOUSA, M. H., TOURINHO, F. A., MESTNIK, J., AZEVEDO, G. de M., DEPEYROT, J.; *Cation distribution in copper ferrite nanoparticles of ferrofluids: a synchrotron XRD and EXAFS investigation.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials. p. 213 a 216, 2006.
- [15] MASUNGA, N.; BHEKIE, B.; MAMBA, A. B.; YOHANNES, W.; GETAHUN, C.; *Synthesis of single-phase superparamagnetic copper ferrite nanoparticles using an optimized coprecipitation method.* Materials Science & Engineering B. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921510721003287>>. Acesso em: 30 de outubro de 2021.
- [16] RANGEL, W. M.; *Síntese de nanopartículas de óxido de cobre (II) pelo método de coprecipitação.* Dissertação – Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.
- [17] PINHEIRO, G. B.; *Avaliação das metodologias de determinação da densidade para colóides magnéticos.* Dissertação – Brasília: Universidade de Brasília, 2015.
- [18] CAMPOS, A. F. C.; *Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos: uma abordagem eletroquímica.* Tese – Brasília: Universidade de Brasília, 2006.
- [19] GOMES, J. de A.; *Estudo das propriedades estruturais locais de fluidos magnético: da nanopartícula à dispersão.* Tese – Paris: L’universite Pierre et Marie Curie, 2007.

- [20] FRANÇA, C. A. S. de; *Elaboração e caracterização de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell $Co_{0,50}Cu_{0,25}Zn_{0,25}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$* . Dissertação – Brasília: Universidade de Brasília, 2018.
- [21] VOGEL, A. I.; *Química analítica qualitativa*. 5ª edição. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
- [22] HARLEY, D.; *Modern analytical chemistry*. McGraw-Hill Higher Education: Ohio, 2000.
- [23] ANDRADE, D. A. de; *Síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto em solução de laponita*. Dissertação – Brasília: Universidade de Brasília, 2013.
- [24] SKOOG, D. A., et al. *Fundamentos de química analítica*. 8ª edição. São Paulo: Cengage Learning, 2006.
- [25] ARAUJO, D. C.; *Líquidos magnéticos funcionalizados concentrados: compressão osmótica e estrutura local do coloide*. Dissertação – Brasília: Universidade de Brasília, 2015.
- [26] LEITE, R. C.; *Propriedades magnéticas de memória e envelhecimento, exchange bias e treinamento de nanopartículas do tipo core-shell em regime de interação dipolares fracas e fortes*. Tese – Brasília: Universidade de Brasília, 2016.
- [27] FRIEDRICH, W., KNIPPING, P., LAUE, M. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*. V. 346, n. 10, p. 971-988, 2013.
- [28] BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L.; *The reflection of X-rays by crystals. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. V.88, n. 605, p. 428-438, 1913.
- [29] CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. 2001.
- [30] SCHERRER, P.; *Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of rotxgen*. Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, v. 2, p. 96-100, 1918.

- [31] GOMIDE, G. S.; *Uma contribuição ao nanomagnetismo: dependência térmica da coerência e da anisotropia magnética em sistemas polidispersos de partículas ferrimagnéticas*. Tese – Brasília: Universidade de Brasília, 2018.
- [32] EGERTON, R. F.; *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. New York: Plenum Press, 1986.
- [33] JUCÁ, V. P. P.; *Estudo experimental sobre a eficiência de nanopartículas de ferritas de Zn-Mn para magnetohipertermia: de características intrínsecas ao comportamento coletivo*. Tese – Brasília: Universidade de Brasília, 2017.
- [34] PILATI, V., GOMIDE, G., GOMES, R. C., GOYA, G. F., DEPEYROT, J.; *Colloidal stability and concentration effects on nanoparticle heat delivery for magnetic fluid hyperthermia*. Langmuir. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03052>>. Acesso em: 10 de setembro de 2021.
- [35] JUCÁ, V., P., P.; *Estudo experimental sobre a eficiência de nanopartículas de ferritas de Zn-Mn para magnetohipertermia: de características intrínseca ao comportamento coletivo*. Tese – Brasília: Universidade de Brasília, 2017.
- [36] CARVALHO, D. G.; Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Brasil, 2012.
- [37] CULLITY, B. D.; *Elements of X-ray diffraction*. Wesley Publishing Company Reading, Massachusetts, 1956.
- [38] SILVA, T. Q. M. de O. da; *Critérios de saturação e acoplamento de troca em nanopartículas bimagnéticas ultrapequenas*. Tese – Brasília: Universidade de Brasília, 2020.
- [39] VÁZQUEZ, M. A.; LÓPEZ-QUINTELA, M. C.; BUJÁN-NUNES; RIVAS, J.; *Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalto ferrite nanoparticles*. Journal of nanoparticle research, vol. 13, nº. 4, p. 1663-1676,2 2011.

- [40] K. Momma and F. Izumi. *VESTA 3 for three-dimensional visualization of Crystal volumetric and morphology*. Journal of Applied Crystallography, 44(6): 1271-1276, 2011.
- [41] R. C. O’Handley. *Modern magnetic materials: principles and applications*. Wiley, 2000.
- [42] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. American Association of Physics Teachers, 2003.
- [43] Faria, R. N. and Lima, L. F. C. P.; *Introdução ao magnetismo dos materiais*. Editora Livraria da Física, 2005.
- [44] B. D. Cullity and R. S. Stock. *Elements of X-ray Diffraction*. Vol. 3. Prentice hall. 2001.
- [45] M. F. Hansen and S. Morup. *Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 203 (1-3): 214-216, 1999.
- [46] *Magnetic fluids and applications* – Handbook, edited by B Berkovsky.
- [47] É. Du Trémolet de Lacheisserie, Dir. *Magnétisme – I Fondements Collection*. Grenoble Sciences, Grenoble, p. 121, 1999.
- [48] SILVA, F. G. *Propriedades de Exchange bias e congelamento de spins de superfície em nanopartículas magnéticas*. Instituto de Física, mestrado, 2009.
- [49] PEREIRA, B. C. C.; *Magnetização e anisotropia magnética de nanopartículas à base de ferrita mista de cobalto, zinco e cobre*. Dissertação – Brasília: Universidade de Brasília, 2018.
- [50] Meriguet, G.; Wandersman, E.; Dubois, E.; Gomes, J. D.; Demouchy, G.; Depeyrot, J.; Robert, A; Perzynski, R.; *Magneto hydrodynamics*. 2012, 48, 415.
- [51] PEIXOTO, V. P.; *Produção de nanocolóides magnéticos de ferritas mistas de Zn-Mn e propriedades magnéticas de nanopartículas isoladas*. Dissertação – Brasília: Universidade de Brasília, 2013.

- [52] SILVA, T. Q. M. O. da.; *Nanoestruturas multicomponentes de CoFe₂O₄/Ag visando aplicações biológicas*. Dissertação - Brasília: Universidade de Brasília, 2015.
- [53] PAJIC, D.; ZADRO, K.; VANDERBERGHE, R.; NEDKOV, I. *Superparamagnetic relaxation in Cu_xFe_{3-x}O₄(x=0.5 and x=1)nanoparticles*. Disponível em: < <https://arxiv.org/pdf/cond-mat/0403358.pdf> >. Acesso em: 30 de outubro de 2021.