



Universidade de Brasília

FACULDADE UNB – PLANALTINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

**SÍNTESE DE FLUIDOS MAGNÉTICOS AQUOSOS VIA ABORDAGEM ONE-
POT COMBINANDO OS MÉTODOS POLIOL E MASSART**

GUSTAVO GARCIA DA SILVA

Dissertação de mestrado

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Renata Aquino da Silva

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

Brasília – DF

2024



Universidade de Brasília

FACULDADE UNB – PLANALTINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

**SÍNTESE DE FLUIDOS MAGNÉTICOS AQUOSOS VIA ABORDAGEM ONE-
POT COMBINANDO OS MÉTODOS POLIOL E MASSART**

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

GUSTAVO GARCIA DA SILVA

Dissertação de mestrado

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Renata Aquino da Silva

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

Brasília – DF

2024

*Dedico este trabalho à minha família,
minha mãe Marli pela perseverança,
paciência e resiliência, meu pai Josmar
por me proporcionar a tranquilidade do
meu lar e minhas irmãs Isabelle e Joyce
pelo apoio emocional e afetivo.*

"Some things in our lives are inevitable." — Wolfgang.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de, primeiramente, agradecer a todos os deuses que permitiram-me ter a clareza espiritual e psicológica para batalhar todos os dias e poder ter sabedoria para lidar com os conhecimentos adquiridos ao longo da jornada.

Pela paciência, companheirismo, afeto e dedicação, agradeço a minha família, Marli, Josmar, Isabelle, Joyce, Leonardo, Fabio, Davi, Talita, Luciana e Rafael.

Ao Fernando pelo companheirismo e apoio emocional, pelas inúmeras caronas e por ser o maior e melhor ouvinte possível, meu companheiro de vida.

Aos meus colegas e amigos de laboratório que, para além do conhecimento científico compartilhado, me acolheram e me inspiram a ver as belezas da universidade, muito obrigado Ruth, Barbara, Guilherme, Rachel, Clauber, Mateus, João, Victor e Jéssica.

Aos professores que permitiram uma jornada de muito aprendizado, Alex, Jérôme, Fabio e Mariana, minha eterna gratidão.

Por fim, as professoras que me acompanharam durante meus curtos anos de graduação e longos anos de mestrado, Cynara e Renata, sem vocês este trabalho não seria possível.

RESUMO

Os fluidos magnéticos (FM's) têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas, e suas intrigantes propriedades físico-químicas têm direcionado a atenção para diversas aplicações na ciência e na engenharia, como diodos, cosméticos e transportadores de medicamentos. Devido às suas interessantes propriedades magnéticas, as nanopartículas magnéticas podem ser utilizadas no tratamento de tumores. Nota-se que o uso da nanotecnologia na área da saúde vem aumentando a necessidade de produção de materiais mais precisos, biocompatíveis e de baixo custo. Assim, este trabalho visa contribuir para a compreensão dos fenômenos físico-químicos envolvendo nanopartículas magnéticas. Combinando dois métodos altamente relevantes para entender a morfologia, composição e propriedades, foram obtidas nanoferritas do tipo núcleo/casca magnética (CoFe_2O_4) através da combinação de duas metodologias bem conhecidas: polirol e co-precipitação hidrotérmica. As nanopartículas foram caracterizadas por Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espectroscopia de Absorção Atômica e SQUID para analisar sua morfologia, composição, propriedades específicas e magnetização respectivamente.

Palavras-chave: Fluidos magnéticos, nanotecnologia, síntese polirol e síntese co-precipitação.

ABSTRACT

Magnetic fluids (MF's) have been extensively studied in recent decades, and their intriguing physicochemical properties have directed attention towards various applications in science and engineering, such as diodes, cosmetics, and drug carriers. Due to their interesting magnetic properties, magnetic nanoparticles can be used for tumor treatment. It is noted that the use of nanotechnology in healthcare is increasing the need to produce more precise, biocompatible, and low-cost materials. Thus, this work aims to contribute to the understanding of the physicochemical phenomena involving magnetic nanoparticles. By combining two highly relevant methods to understand the morphology, composition, and properties, magnetic core/shell type nanoferrites (CoFe_2O_4) were obtained were obtained through the combination of two well-known methodologies: polyol and hydrothermal co-precipitation. The nanoparticles were characterized by X-ray Diffraction, Transmission Electronic Microscopy, Atomic Absorption Spectroscopy, and SQUID to analyze their morphology, composition, specific properties, and magnetization respectively.

Keywords: Magnetic Fluids, nanotechnology, polyol synthesis and coprecipitation synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Ferrofluido obtido pelo método Massart.	11
Figura 2 Constantes físicas de polióis, água e etanol.....	14
Figura 3 Estrutura molecular do dietilenoglicol ((HOCH ₂ CH ₂) ₂ O).	14
Figura 4 Esquema de síntese pelo método de co-precipitação hidrotérmica.13... 15	
Figura 5 Diagramas esquemáticos mostrando a ocupação dos níveis de energia permitidos em um isolante, um metal, um semimetal e dois semicondutores. 32.....	17
Figura 6 Ilustração da estrutura espinélio com os interstícios de simetria tetraédrica e octaédrica.34.....	18
Figura 7 Demonstração do momento magnético associado a (a) um elétron em órbita e a (b) um elétron girando em torno de seu eixo.31	19
Figura 8 Representação dos domínios magnéticos e a parede de Bloch31	20
Figura 9 Difração de raios-X em um plano de átomos.31	25
Figura 10 Amostra CoFFee no magnetômetro SQUID.	26
Figura 11 Solução antes e depois da adição da base.	29
Figura 12 Esquema de síntese	29
Figura 13 Difratogramas das amostras sem o tratamento com nitrato férrico CoFe' (a) e CoFee'' (b).....	31
Figura 14 Difratograma da amostra de ferrofluido (CoFFee)	32
Figura 15 Comportamento de M/ϕ em função do campo aplicado	33
Figura 16 Ajuste do modelo de Langevin	34
Figura 17 Curva de histerese em baixa temperatura.....	35
Figura 18 Curva ZFC-FC da amostra CoFFee	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Volume molar da maguemita e da ferrita de cobalto ³⁶ _____	24
Tabela 2 Lista de reagentes. _____	28
Tabela 3 Resultados de ICP da amostra CoFFee. _____	30
Tabela 4 Valores de diâmetro de raio-x. _____	32
Tabela 5 Valores de magnetização obtidos em temperatura ambiente _____	34
Tabela 6 Valores de magnetização obtidos baixas temperaturas _____	36

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1 Nanociência e nanotecnologia	11
2.2 Características físico-químicas	16
2.3 Propriedades cristalográficas das ferritas	17
2.4 Propriedades magnéticas das ferritas	18
2.5 Modelo Stoner-Wolhfarth	21
2.6 Modelo de Langevin.....	22
2.7 Caracterizações químicas e estruturais	22
2.7.1 Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente – ICP-AES.	23
2.7.2 Difração de Raios-X (<i>X-Ray diffraction – XRD</i>)	24
2.7.3 Medidas de magnetização SQUID (<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>)	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 Obtenção das amostras: Síntese poliol e dispersão das NPMs.	27
3.2 Descrição da síntese	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
4.1.1 Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente – ICP-AES.	30
4.1.2 Difração de Raios-X (<i>X-Ray diffraction – DRX</i>)	30
4.1.3 Medidas de magnetização SQUID (<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>)	33
5. CONCLUSÕES	37
REFERÊNCIAS	38

1. INTRODUÇÃO

Nanocoloides magnéticos são dispersões ultra estáveis de nanopartículas magnéticas (NPM's) em um líquido carreador específico. As diferentes propriedades físico-químicas como magnetismo, reatividade química, ótica e mecânica que os materiais apresentam em escalas de tamanho nanométrica trazem a atenção dos pesquisadores. NPM's são uma classe de materiais produzidas para diversas aplicações na indústria de cosméticos^{1,2}, aeronáutica^{3,4}, farmacêutica⁵ e médica.⁶

Nanopartículas magnéticas também têm sido utilizadas em muitas aplicações tecnológicas e ambientais, dentre estas, podemos citar a geração de energia limpa e a remediação ambiental, processos que visam a sustentabilidade.⁷ Ainda, pesquisadores têm estudado o design e síntese de nanomateriais magnéticos, bimetálicos e híbridos com características físico-químicas bem definidas e controláveis, para aplicação como catalizadores da hidrólise da água na produção de H₂ verde e/ou na captura de carbono⁸. Embora os estudos nessa área frequentemente tenham se concentrado na compreensão fundamental dos processos catalíticos ou de captura e na demonstração de suas atividades em diferentes estratégias, ainda é necessário um esforço significativo para desenvolver tecnologias de alto desempenho e materiais avançados para alcançar uma utilização generalizada.

Os nanocoloides magnéticos ou ferrofluidos são usualmente preparados em meio aquoso através do método Massart/Tourinho⁹. Este método compreende três etapas: a obtenção das NPMs por co-precipitação hidrotérmica em meio alcalino, o tratamento de superfície e a dispersão em meio aquoso ácido pelo controle da dupla camada elétrica⁹.

O método de co-precipitação hidrotérmica para obtenção de NPM's apesar de ser barato e de fácil reprodução, em geral, resulta em partículas com elevada polidispersão e com mais defeitos cristalinos. Nesse contexto, com o objetivo de desenvolver uma metodologia diferenciada na síntese de NPM's, o presente trabalho visa pesquisar acerca do uso de uma metodologia de síntese mista combinando a síntese poli-ol visando a produção de NPM's menos polidispersas e

com uma cristalinidade bem definida, seguida pelo tratamento de superfície a fim de desenvolver um ferrofluido estável em um meio aquoso.¹⁰

Esta dissertação apresenta a síntese *one-pot* de fluidos magnéticos a base de nanopartículas *core@shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtidas pelo método poliol. O fluido magnético elaborado pelo método Massart/Tourinho é estudado do ponto de vista de suas propriedades magnéticas comparativamente a um fluido magnético tradicional, onde as nanopartículas foram obtidas por co-precipitação hidrotérmica. Medidas futuras permitirão, também, comparar a energia de banda desses fluidos magnéticos e avaliar o potencial das nanopartículas em reação de foto catálise.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Nanociência e nanotecnologia

Os fluidos magnéticos (FM's) têm sido intensamente estudados nas últimas décadas, devido às suas intrigantes propriedades físico-químicas que chamam a atenção para diversas aplicações na ciência e na engenharia, tais como pinturas, diodos, cosméticos e vetores de medicamentos¹¹. Os FM's podem ser comprimidos, expandidos e funcionalizados a depender do propósito de sua produção¹². A Figura 1 mostra um exemplo de ferrofluido obtido pelo grupo de fluidos complexos da Universidade de Brasília.¹³



Figura 1 Ferrofluido obtido pelo método Massart.

Nos últimos anos, as pesquisas em novos materiais têm impactado o desenvolvimento científico e acadêmico no que concerne diversas áreas do conhecimento, como a física, a química e a biologia. A nanociência abriu portas para a produção de diodos¹⁵, de cosméticos¹⁶, também na agricultura¹⁷ e até em vetores de medicamentos¹⁸. Desde muito tempo as propriedades magnéticas dos materiais são utilizadas em diversas áreas, especificamente na medicina, que já utilizava soluções de magnetita para o tratamento de infecções no trato intestinal.¹⁹

No decorrer da história, a humanidade aprimorou diversas técnicas, tanto no campo da linguagem escrita e pintura, como no manuseio de materiais provenientes da natureza. Um exemplo notável é o ouro, cujas propriedades óticas e químicas variam dependendo da escala do material. Os cientistas descobriram que, ao moê-lo, poderiam utilizá-lo em pinturas de vasos, vidraças, quadros e louças de cerâmica^{14,14}.

Ainda no contexto medicinal, a hipertermia usada como tratamento para tumores demonstra ser uma abordagem inovadora e promissora na luta contra o câncer. Esta técnica utiliza NPM's que são direcionadas ao local do tumor e, por meio de um campo magnético, são aquecidas, gerando calor suficiente para destruir as células cancerígenas.^{11,19} O conceito por trás desse tratamento é baseado na sensibilidade das células humanas ao calor, as células tumorais tendem a ser mais sensíveis ao calor do que as células saudáveis, visto as diferenças em seu metabolismo e fisiologia¹⁹. Ainda existem diversos riscos na aplicação de hipertermia em células vivas, um deles é a destruição do tecido vivo. Alguns estudos demonstraram a preocupação com este problema, porém os aspectos positivos, como o sucesso na remoção dos tumores, são motivos otimistas e promissores para novas pesquisas utilizando NPM's.²⁰

Desse modo, as NPM's desempenham um papel importante no processo da hipertermia, por serem projetadas para serem seletivas a depender do tecido a ser alvejado, a interação é controlada e podem visar especificamente as células tumorais. Sua utilização pode ser feita por meio de injeção intravenosa ou de outra forma mais adequada, a fim de acumularem na região afetada pelo tumor.²¹

Conforme a tecnologia avança, a necessidade em encontrar métodos sustentáveis de produção aumentam. Pesquisas por sínteses verdes são

essenciais para garantir a qualidade do produto e a sustentabilidade ambiental, aprimorando a compatibilidade biológica dos materiais e evitando toxicidade em meios biológicos²². Também vale ressaltar a necessidade em obter fontes de energia renováveis e a utilização de nanomateriais avançados nesse contexto. Mais recentemente, estudos fotocatalíticos envolvendo ferritas de fórmula $M\text{-Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Zn}$ e Co) nas reações de decomposição de água para produção de H_2 ²³. Neste estudo, foi verificado que a presença de um campo magnético externo melhorou o sistema fotocatalítico, aumentando o transporte de portadores e minimizando a recombinação e aumentando o rendimento em H_2 . Estudos em materiais fotocatalíticos tradicionais²⁴ mostraram que a atividade fotocatalítica pode ser influenciada pela morfologia e propriedades cristalinas das nanopartículas utilizadas. Ainda, atividade fotocatalítica e magnetização de um fotocatalisador podem ser alteradas pela presença e espessura da camada superficial em nanopartículas do tipo Core/Shell.

Nesse contexto, este trabalho buscou reunir conhecimentos acerca das propriedades de nanopartículas de cobalto e sobre a influência do solvente na síntese das nanopartículas. A descoberta de novos materiais e novas formas de obtenção destes se torna relevante pela possibilidade de controlar o tamanho, a morfologia e a interação entre partícula e solvente.^{9,25}

O método de síntese de nanopartículas utilizado foi uma combinação do método poliol que permite uma polidispersão uniforme das NP's²⁶ e o de coprecipitação hidrotérmica, o qual são obtidas partículas do tipo *core-shell*.²⁷ Ademais, é possível desenvolver partículas capazes de interagir com o solvente por meio de ligações iônicas, o que possibilita o tratamento superficial das nanopartículas.

2.2 Síntese de ferrofluidos

Fiévet (1993) desenvolveu um método de separação dos íons metálicos de seus óxidos, hidróxidos ou sais em polióis. Um poliol é um álcool que contém diversos grupos hidroxila em sua composição. Podendo ser utilizado como solvente

e agente redutor em uma síntese de nanopartículas, outras propriedades como viscosidade e temperatura de ebulição facilitam o controle morfológico e estrutural das nanopartículas^{28,29}. A tabela apresenta os valores das propriedades de viscosidade e temperatura de ebulição dos polióis.

Name (acronym)	M_w (g mol ⁻¹)	B.p. (°C)	Viscosity ^a η (mP s)	Dipole moment, μ^b (D)	Dielectric constant, ϵ^c	Empirical solvent polarity, E_T^N ^d
Water	18.01	100	0.89	1.85	80.1	1
Ethanol	46.06	79	1.07	1.69	25.3	0.654
Ethylene glycol (EG)	62.06	197	16.1	2.28	41.4	0.790
1,2-Propanediol ^e (1,2-PD)	76.09	187	40.4	2.27	27.5	0.722
1,2-Butanediol ^f (1,2-BD)	90.12	190	38 (20 °C)	3.35	22.4	0.676
Glycerol (GLY)	92.09	290	934	2.56	46.5	0.812
Diethylene glycol (DEG)	106.12	245	30.2	2.30	31.8	0.713
Triethylene glycol (TEG)	150.17	285	49.0 (20 °C)	5.58	23.7	0.682
Tetraethylene glycol (TTEG)	194.23	328	44.90	5.84	20.4	0.664

Figura 2 Constantes físicas de polióis, água e etanol.

O método polioliol abrange uma série de possibilidades no que tange a síntese e obtenção de NPM's, nesse sentido, a possibilidade de controle morfológico e estrutural é o que mais chama a atenção para este método. É caracterizado por possuir quatro fases: na primeira fase (a) são dissolvidos os sais (FeCl₃·6H₂O e CoCl₂·6H₂O) em polioliol, o escolhido para este trabalho foi o dietilenoglicol por conta de sua alta temperatura de ebulição (240°C), o que favorece o crescimento das nanopartículas. A segunda fase (b) é caracterizada pela redução dos metais para seus estados catiônicos, favorecendo a associação entre o Fe e o Co. Em paralelo, na terceira fase (c) são formados ácidos graxos devido as longas cadeias de carbono do dietilenoglicol, como apresentado na Figura 3. Por fim, na quarta fase (d) ocorre o crescimento e nucleação das NPM's.

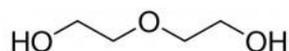


Figura 3 Estrutura molecular do dietilenoglicol ((HOCH₂CH₂)₂O).

Por outro lado, o método proposto por Massart e Tourinho é composto por 3 etapas, sendo que na primeira etapa (1^o passo) a co-precipitação hidrotérmica das partículas em meio alcalino, nesta etapa ocorre a assimilação dos metais, a nucleação e a formação das nanopartículas. Na segunda etapa (2^o passo) é retirado

o sobrenadante e as nanopartículas obtidas são lavadas com água destilada e passam pelas etapas intermediárias: I) acidificação da solução com ácido nítrico, carregando a superfície com íons positivos; II) tratamento superficial das nanopartículas com solução de nitrato férrico. O excesso de nitrato férrico é retirado com auxílio de uma bomba de vácuo a partir da decantação das partículas. Ao final desta etapa são obtidas as nanopartículas *core@shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.¹³

Para diminuir a força iônica é realizada a última etapa (3º passo), a peptização, onde são realizadas sucessivas lavagens com acetona para remoção de excesso contra-íons. Por fim, é feita a dispersão em um meio aquoso com controle de força iônica e pH (pH~2) a constante agitação mecânica. Um esquema dessa metodologia é proposto na Figura 4.

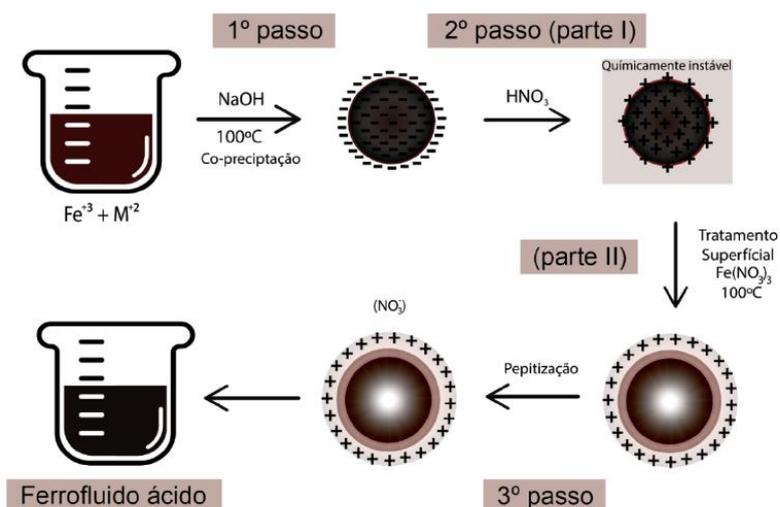


Figura 4 Esquema de síntese pelo método de co-precipitação hidrotérmica.¹³

Buscando desenvolver uma metodologia diferenciada na síntese de NPM's, alterações nos métodos pré-existentes foram feitas.²⁶ A escolha do material provoca alterações na morfologia e propriedades das nanopartículas, de tal forma que, dependendo do metal utilizado na síntese, as nanopartículas terão propriedades únicas, tais como tamanho, forma, reatividade e interação coloidal. Assim, se faz necessário realizar análises/medidas destas propriedades, por meio de equipamentos específicos.

2.3 Características físico-químicas das ferritas

O interesse pelas características dos materiais vem desde a antiguidade, quando em cerca de 600 a.C., na cidade de Magnésia (GR), foi encontrado o mineral magnetita (Fe_3O_4), que chamou bastante atenção da população por suas características atrativas. Tales de Mileto (624 a.C. e 546 a.C.) chegou a incorporar uma característica humana ao mineral, devido sua propriedade magnética, ele acreditava que a magnetita possuía uma alma que atraia outros materiais inanimados ou sem vida.³⁰

A magnetita é um ímã permanente e após a sua descoberta teve um enorme impacto no mundo, a história data aos chineses a invenção da bússola por exemplo, que é um dos instrumentos mais importantes para a navegação e exploração marítima. Até hoje segue sendo o principal objeto que norteia a humanidade. A agulha da bússola consiste em um ímã que interage com o campo magnético terrestre e fornece uma posição relativa.³⁰

Contudo, até que obtivéssemos todo o conhecimento acerca dos ímãs foram necessários diversos estudos e experimentos a fim de compreender o comportamento magnético dos materiais. Dessa forma para entender as características das nanopartículas é preciso um conhecimento aprofundado dessas propriedades específicas dos materiais utilizados neste trabalho.

Os fenômenos magnéticos observados em NPM's são resultado da interação dos momentos magnéticos dos elétrons presentes no material, dependendo do tipo de NPM utilizada, uma vez que os materiais magnéticos em sua estrutura atômica se diferenciam conforme os átomos presentes e a disposição dos átomos. O magnetismo também pode ser explicado utilizando analogias ao fenômeno da eletricidade, dessa forma a compreensão é facilitada.^{31,32}

Todo sólido possui elétrons, o ponto crucial para que haja condutividade elétrica é a forma como os elétrons respondem a um campo elétrico aplicado. Os elétrons nos cristais estão dispostos em bandas de energia separadas por bandas proibidas, que são energias que os elétrons não podem assumir. As bandas

proibidas resultam da interação das ondas associadas aos elétrons de condução com os íons da rede cristalina.³²

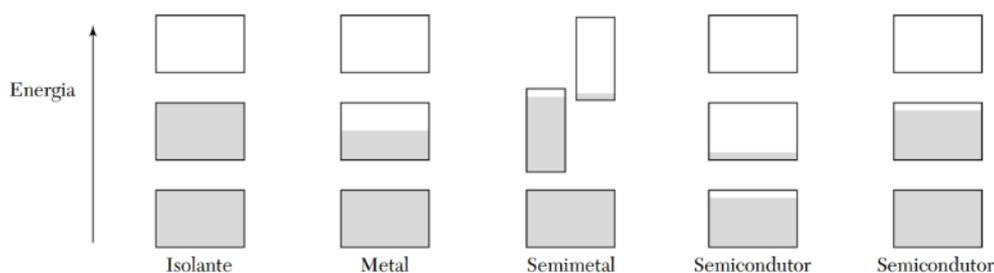


Figura 5 Diagramas esquemáticos mostrando a ocupação dos níveis de energia permitidos em um isolante, um metal, um semimetal e dois semicondutores.³²

A Figura 5 representa a ocupação dos elétrons e os níveis de energia permitidos em quatro tipos de materiais. O cristal se comporta como um isolante se todas as bandas de energia permitidas estão totalmente cheias ou totalmente vazias, porque nesse caso nenhum elétron pode se mover em resposta à aplicação de um campo elétrico. O cristal se comporta como um metal se uma ou mais bandas está parcialmente cheia e como um semicondutor ou semimetal se uma ou mais bandas está quase cheia ou quase vazia, ou seja, quando o valor do GAP de energia varia.³²

2.4 Propriedades cristalográficas das ferritas

A estrutura cristalina das ferritas utilizadas neste trabalho são do tipo espinélio, que é análoga ao mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). No caso das ferritas utilizadas neste trabalho a fórmula química MFe_2O_4 ($M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ e Mn^{2+}). Esse arranjo é constituído pelo empacotamento cúbico de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítios B).³³ Uma representação esquemática da estrutura espinélio é representada pela Figura 6.

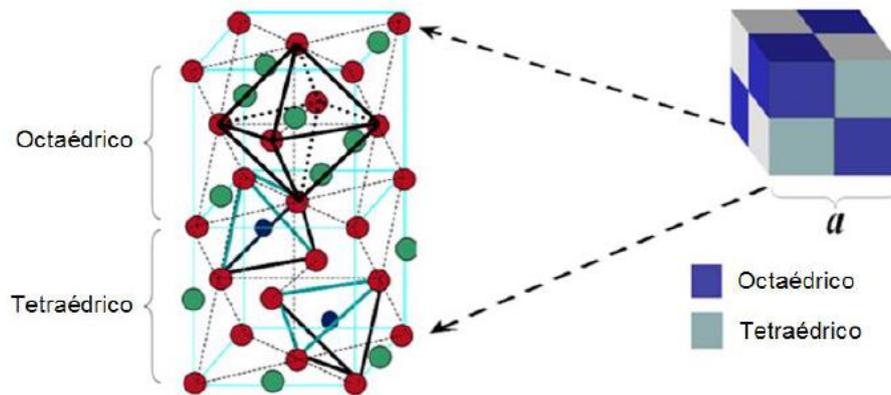


Figura 6 Ilustração da estrutura espinélio com os interstícios de simetria tetraédrica e octaédrica.³⁴

As propriedades físicas dos monocristais de algumas substâncias dependem da direção cristalográfica na qual as medições são feitas. Essa direcionalidade das propriedades é chamada de anisotropia e está associada à variação do espaçamento atômico ou iônico em função da direção cristalográfica. As substâncias nas quais as propriedades medidas são independentes da direção da medição são isotrópicas, como por exemplo os líquidos e os gases. A extensão e a magnitude dos efeitos da anisotropia nos materiais cristalinos são funções da simetria da estrutura cristalina e o grau de anisotropia aumenta com a diminuição da simetria estrutural.³¹

2.5 Propriedades magnéticas das ferritas

O magnetismo de cada material advém da sua estrutura atômica, um material considerado magnético possui elétrons livres que podem circular pelo material quando aplicado um campo magnético H . Tal fenômeno é análogo ao da eletricidade, contudo o magnetismo tem origem nos dipolos magnéticos do elétron. A Figura 7 ilustra a origem do fenômeno do magnetismo. É possível identificar que os elétrons possuem um momento magnético direcionado, representado pelo vetor, como um eixo de rotação.

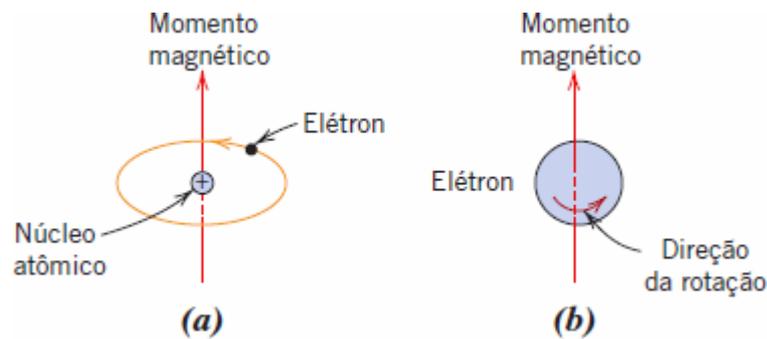


Figura 7 Demonstração do momento magnético associado a (a) um elétron em órbita e a (b) um elétron girando em torno de seu eixo.³¹

A densidade do fluxo magnético, representada por B , indica a magnitude do campo interno no interior de uma substância que está sujeita a um campo H . Tanto B quanto H são vetores de campo, caracterizados não apenas por sua magnitude, mas também por sua direção no espaço.

$$B = \mu H \quad (1)$$

O parâmetro μ é chamado de permeabilidade, uma propriedade do meio específico através do qual o campo H passa e onde B é medido. A permeabilidade tem dimensões de weber por ampère-metro ($\text{Wb}/\text{A}\cdot\text{m}$) ou henry por metro (H/m). No vácuo a equação pode ser reescrita como:

$$B_0 = \mu_0 H \quad (2)$$

Diversos parâmetros podem ser empregados para descrever as propriedades magnéticas dos sólidos. Um desses parâmetros é a razão entre a permeabilidade em um material e a permeabilidade no vácuo, ou seja

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (3)$$

Em função da permeabilidade podemos descrever a magnetização do sólido, definida por M :

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (4)$$

Na presença de um campo H , os momentos magnéticos no interior de um material tendem a ficar alinhados com o campo e a reforçá-lo em virtude de seus campos magnéticos; o termo $\mu_0 M$ na equação anterior é uma medida dessa contribuição. A magnitude de M é proporcional ao campo aplicado da seguinte maneira:

$$M = \chi_m H \quad (5)$$

Em que χ_m , que é um parâmetro adimensional, é chamado de suscetibilidade magnética. A suscetibilidade magnética e a permeabilidade relativa estão relacionadas da seguinte forma:

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (6)$$

Em suma, é possível observar importantes tipos de magnetismo presentes nos materiais. São eles o diamagnetismo, paramagnetismo, o ferromagnetismo e o ferrimagnetismo³⁵. Os materiais diamagnéticos possuem as camadas eletrônicas totalmente preenchidas, não contendo um momento magnético resultante ou simplesmente nulo. Já os materiais paramagnéticos podem ter as camadas eletrônicas incompletas, facilitando a passagem dos elétrons pela superfície. O ferromagnetismo e o ferrimagnetismo ocorrem quando os elétrons podem circular livremente pela superfície do material.

Domínios magnéticos são regiões onde os spins magnéticos convergem, são concentrações de milhares de átomos onde os elétrons podem circular livremente (Figura 8). O comportamento magnético dos metais se dá pelas interações de supertroca entre os spins dos cátions metálicos.³⁶ Cada partícula pode ser considerada um pequeno dipolo permanente ou um monodomínio, sendo seu momento magnético definido por $\mu = m_s V$, onde m_s é a magnetização de saturação e V o volume da nanopartícula.

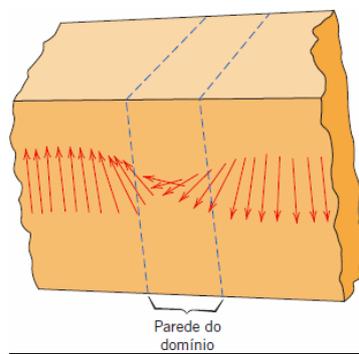


Figura 8 Representação dos domínios magnéticos e a parede de Bloch³¹

A anisotropia é um fenômeno que ocorre em materiais que não possuem uma preferência em seu ordenamento, os materiais podem ser medidos ao longo

de diferentes direções e apresentam um comportamento específico. Nas ferritas estudadas para este trabalho ocorre a anisotropia magnética, ou anisotropia magnetocristalina. Em consequência, há uma energia que direciona os spins em direções cristalinas singulares. A origem dessa energia está no acoplamento spin-órbita, que tende a alinhar o spin eletrônico com o estado orbital, fortemente influenciado pela estrutura cristalina.³⁷

2.6 Modelo Stoner-Wolhfarth

O modelo que descreve o processo de magnetização é o modelo de Stoner-Wolhfarth que, considerando a partícula como um monodomínio, descreve a energia da partícula.³⁸ Por meio desse modelo, é possível descrever a partícula como um elipsoide com um eixo maior e um menor, sendo que o maior eixo é o de fácil magnetização. Assim, o vetor momento magnético se relaciona com o eixo de anisotropia por um ângulo θ . A equação da energia da partícula pelo modelo Stoner-Wolhfarth é descrita como:

$$E = E_a \text{sen}^2 \theta - \mu_0 \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (7)$$

Sendo que θ é o ângulo entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização³³.

É possível considerar que cada partícula possui uma anisotropia intrínseca e na ausência do campo magnético externo pode-se calcular a energia de anisotropia associada a partícula por meio da equação³⁹:

$$E_a = K_a V \text{sen}^2 \theta \quad (8)$$

onde K_a é definida como constante de anisotropia do tipo uniaxial e V o volume da partícula.

Nesse contexto, também existe uma temperatura crítica, que é proporcional a barreira de energia de anisotropia, chamada de temperatura de bloqueio, dada por:

$$T_B = \frac{E_a}{25k_B} \quad (9)$$

onde, k_B é a constante de Boltzmann ($k_B = 3,96 \times 10^{-23} J/K$).

2.7 Modelo de Langevin

Em um sistema polidisperso é essencial considerar a variação de tamanho das partículas, desse modo devemos utilizar o modelo de Langevin para as amostras magnéticas deste trabalho. Como dito, as partículas se comportam como monodomínios magnéticos com um momento magnético associado que depende do volume e da magnetização de saturação do material. A orientação dos momentos magnéticos é decorrente do equilíbrio da agitação térmica e da energia magnética, podemos descrever a magnetização como um conjunto de momentos magnéticos e escrever por meio de uma distribuição de Boltzmann³⁶:

$$\frac{\langle M \rangle}{M_S} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(-\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(-\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} = L_1 \xi \quad (10)$$

onde, $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$ é o parâmetro de Langevin.

Entretanto, em um sistema real, existe uma polidispersão associada aos ferrofluidos no geral e deve-se introduzir a função de distribuição de tamanhos $P(d)$. Então, a magnetização de coloides magnéticos, de fração volumétrica Φ , é dada pela soma ponderada das contribuições de cada partícula de tamanho d e expressa como³⁷:

$$\frac{\langle M \rangle}{M_S \Phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d, \sigma)] P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd} \quad (11)$$

Por meio da equação (11) é possível determinar se o sistema está em estado paramagnético quando se realiza as medidas de magnetização em função da temperatura.

2.8 Caracterizações químicas e estruturais

A fim de investigar a estrutura das NPM's serão realizadas análises como Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente – ICP-AES, Difração de Raios-X (*X-Ray Diffraction - XRD*) e magnetização (magnetometria SQUID).

2.8.1 Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente – ICP-AES.

A análise foi realizada no instituto de Geologia da Universidade de Brasília, se trata de uma técnica de análise multielementar que tem como principal característica o uso de plasma indutivo de argônio como fonte de ionização, que confere uma ionização mais eficiente em relação à ionização por chama. Essa técnica de análise tem por principal característica o uso de plasma indutivo de argônio como fonte de ionização ($\approx 10000\text{ }^{\circ}\text{C}$) o que confere uma ionização mais eficiente em relação à ionização por chama. Esse plasma é formado no interior de uma tocha que consiste em 3 tubos de quartzo. As altas temperaturas formadas pelo plasma exigem um isolamento térmico eficiente que é conferido por um fluxo de argônio. Na parte superior desse tubo fica localizado uma bobina alimentada por um gerador de radiofrequência (RF).⁴⁰

O modelo 5100 Agilent possui um sistema de leituras axial (mais intensa, maior precisão e sensibilidade) e radial simultâneos que capturam os fótons ionizados do plasma com apenas uma leitura. A introdução das amostras no plasma de argônio pode ser realizada utilizando um nebulizador que produz aerossol da amostra sob fluxo de argônio. Esses detectores encontram-se selados, não necessitam de purga de argônio e são resfriados por um sistema com efeito Peltier ($\approx -40\text{ }^{\circ}\text{C}$). A maior parte dos aparelhos de ICP-OES conseguem trabalhar em uma ampla faixa de comprimento de onda de 170 a 800nm. O modelo 5100 Agilent trabalha nessa mesma faixa (167 - 785 nm) e não conta com alto vácuo, o que não permite a leitura adequada de alguns elementos como S e C.⁴⁰

Em uma dispersão coloidal a concentração é definida pela relação com a fração volumétrica. Considerando a particularidade das nanopartículas do tipo

core@shell, a soma das frações volumétricas relativas é dada pelas frações volumétricas de cada parte, ou seja, referente ao núcleo e a superfície, que pode ser obtida pela equação¹³:

$$\phi = \phi_{núcleo} + \phi_{superfície} \quad (12)$$

É esperado que a estequiometria da partícula tenha como base a proporção (1:2), então a equação acima pode ser reescrita em função da concentração molar dos íons metálicos de [Co] e [Fe] e seus respectivos valores molares (V_m):

$$\phi = [Co]V_m^{núcleo} + \frac{[Fe] - 2[Co]}{2}V_m^{superfície} \quad (13)$$

As concentrações são obtidas pelo equipamento e os volumes molares do Cobalto e Ferro são encontrados na literatura e foram reunidos na Tabela 1.³⁶

Tabela 1 Volume molar da maguemita e da ferrita de cobalto³⁶

Material	V_m (cm ³ /mol)
γ -Fe ₂ O ₃	32,00
CoFe ₂ O ₃	43,53

2.8.2 Difração de Raios-X (*X-Ray diffraction – XRD*)

A caracterização estrutural por difração de raios-X foi feita na Central Analítica do Instituto de Química IQ/UnB, em um equipamento da marca Bruker, modelo D8 Focus. A janela de saída dos raios-x dispõe de um monocromador montado sobre um sistema de colimação para selecionar a radiação do Cu K α ($\lambda = 1,15418 \text{ \AA}$).

A difração é um fenômeno físico que ocorre quando a luz encontra obstáculos regularmente separados que são capazes de desviar a onda do seu percurso e que possuem espaçamentos comparáveis, em magnitude, ao comprimento de onda. Desse modo, os raios-X constituem uma forma de radiação eletromagnética com grandes energias e comprimentos de ondas tão pequenos quanto os espaçamentos atômicos nos sólidos.

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica utilizada para conferir a estrutura cristalina das partículas, por meio desta também é possível determinar um diâmetro médio para as partículas. Essa análise é feita por meio do pó que é retirado da solidificação do ferrofluido no becker que é posto em uma estufa para evaporação do solvente e cristalização das partículas. Esta técnica analisa o arranjo da cristalização dos metais, por meio do bombardeamento de elétrons e captação da interferência causada pelas partículas.⁴¹

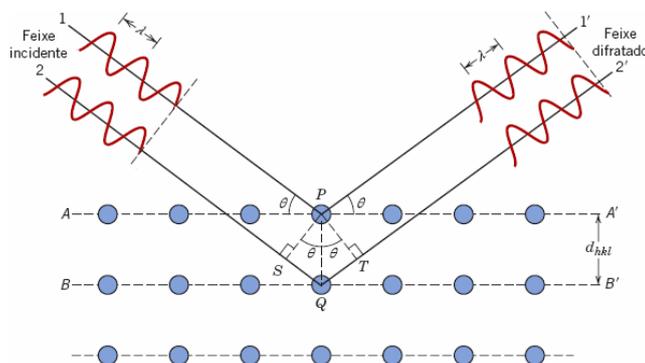


Figura 9 Difração de raios-X em um plano de átomos.³¹

A Figura 9 representa a técnica e a relação entre ângulo, comprimento de onda da radiação e a distância entre os planos de um cristal é dada pela fórmula proposta por Willian Lawrence Bragg e William Henry Bragg, conhecida por Lei de Bragg³¹:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (14)$$

Pela equação de Scherrer¹³ pode-se, então, relacionar o tamanho dos cristais com o feixe que foi difratado para determinar o tamanho das nanopartículas:

$$D_{rx} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (15)$$

2.8.3 Medidas de magnetização SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*)

Em busca de acessar as propriedades magnéticas das nanopartículas e o comportamento do material, medidas de magnetização M foram realizadas em função do campo magnético H em diferentes temperaturas. Os dados são

apresentados em forma de ciclos de histerese, obtendo-se informações referentes à magnetização de saturação M_s e magnetização remanente M_r .

Um magnetômetro do tipo SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), da *Quantum Design*, foi utilizado para obtenção dos dados a baixa temperatura e temperatura ambiente (5K e 300K). O equipamento está localizado no Laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília, no qual o módulo do campo magnético pode chegar até 7T. A amostra utilizada estava em uma concentração de $\phi = 0,4\%$ e foi submetida a um ambiente controlado de vácuo do próprio equipamento, como observado na Figura 10.



Figura 10 Amostra CoFFee no magnetômetro SQUID.

O equipamento consiste em um sistema de duas bobinas supermagnéticas que induzem os momentos magnéticos dos spins dos elétrons, causando um efeito paramagnético das nanopartículas.

Existem duas técnicas de estudos das propriedades magnéticas realizadas em baixo campo, chamadas de *zero field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC) que são utilizadas para destacar as propriedades superparamagnéticas das NPM's. No caso da ZFC, a amostra é resfriada sem a presença de um campo magnético

externo. O objetivo é determinar a temperatura de bloqueio T_B , assim, a amostra é congelada e é garantido que o sistema está bloqueado com os momentos magnéticos em direções aleatórias. Após o congelamento é aplicado um campo magnético H de baixa intensidade e a temperatura aumenta gradativamente. É esperado que os momentos magnéticos se alinhem com o campo aplicado até uma temperatura limite, que é a T_B .³⁷

Para a FC a amostra é resfriada na presença de um campo externo. A magnetização FC aumenta enquanto a temperatura decai, partindo de uma temperatura máxima até o ponto onde as curvas de ZFC e FC colidem, atingindo uma temperatura mínima.³⁹

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Obtenção das amostras: Síntese poliol e dispersão das NPMs.

A metodologia de síntese das nanopartículas utilizada foi a síntese poliol, a qual consiste em utilizar o dietilenoglicol como precursor da síntese. Uma vez que o poli álcool possui grupos de hidroxila, é considerado um doador de hidrogênio e estabilizador do meio, além de possuir alta temperatura de ebulição, o que favorece a cristalização das nanopartículas.⁴²

A síntese poliol é caracterizada por apresentar quatro fases: (a) a dissolução dos metais precursores, (b) a formação de uma possível fase intermediária que pode servir como um reservatório catiônico, (c) a formação de espécies monômeras como ácidos graxos ou aminoácidos e (d) a fase de crescimento e formação das partículas.⁴³

Para este trabalho foram utilizados os coeficientes estequiométricos propostos por Massart e Tourinho (1990) satisfazendo a seguinte equação de síntese:



De acordo com Shanmugam (2020) o aumento no tempo da reação implica no aumento do diâmetro médio das nanopartículas, também como a alteração do pH do meio altera as propriedades das ferritas.⁴⁴ Portanto, os parâmetros de referência para a síntese foram a adição lenta e rápida da base, 5s e 20min, respectivamente, assim como a escolha do tempo de 4h de reação.

3.2 Descrição da síntese

A Tabela 2 apresenta os materiais utilizados para as sínteses deste trabalho.

Tabela 2 Lista de reagentes.

Reagente	Fórmula química	Marca	Teor (%)
Cloreto férrico hexahidratado	FeCl ₃ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	97
Cloreto de cobalto hexahidratado	CoCl ₂ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	98
Nitrato férrico nonahidratado	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Sigma Aldrich	98
Dietilenoglicol	C ₄ H ₁₀ O ₃	Sigma Aldrich	99
Hidróxido de sódio	NaOH	Dinâmica	97
Álcool etílico	C ₂ H ₆ O	Sigma Aldrich	99,5
Acetona	C ₃ H ₆ O	Sigma Aldrich	99,5

Foram dissolvidos 10 mmol de MnCl₂ e 20mmol de FeCl₃ em 60mL de dietilenoglicol. Após a dissolução, a solução foi submetida a agitação magnética e aquecimento por 1h. Em paralelo, foram dissolvidos 8cmol de NaOH em 30mL de dietilenoglicol em aquecimento e agitação. Após o período de agitação magnética,

a solução alcalina foi adicionada e notou-se a mudança de coloração como apresentado na Figura 11.



Figura 11 Solução antes e depois da adição da base.

Para este trabalho foram realizadas duas sínteses com diferença no tempo de adição da solução de NaOH, de forma que na síntese 1 a base foi adicionada em $t = 20 \text{ min}$ e na síntese 2 a base foi adicionada rapidamente, com $t \cong 5 \text{ s}$. Após o tempo de reação (4h), a fim de analisar a estrutura da partícula, foi separada uma alíquota da solução e o restante passou pelo processo de tratamento superficial para formação do *shell*. Foram diluídos 8,25g de nitrato férrico em 20mL de água e levados a aquecimento e agitação. Após essa etapa as partículas se encontram com altas quantidades de cargas positivas, foi realizada a lavagem com acetona para diminuir a força iônica e possibilitar a peptização. Após peptizadas obtém-se um fluido magnético estável e NPM's do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

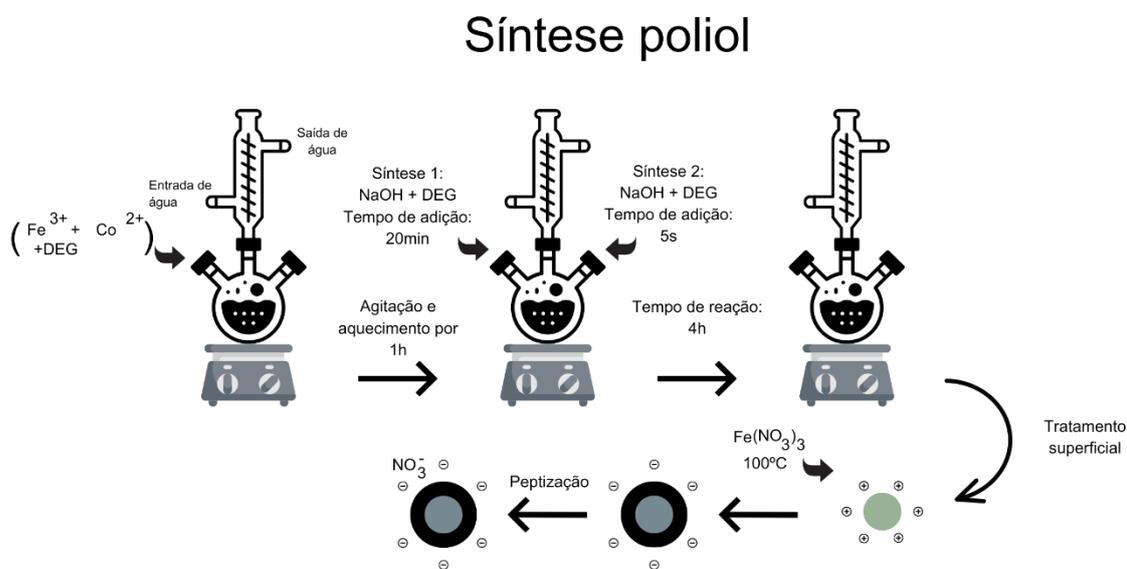


Figura 12 Esquema de síntese

Toda a metodologia de síntese apresentada acima é exemplificada no esquema presente na Figura 12. A amostra da Síntese 1 não passou pelo tratamento superficial e foi nomeada CoFe'. As amostras da Síntese 2 foram nomeadas CoFe'' para a partícula e CoFFee para o ferrofluido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1.1 Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente – ICP-AES.

Para a análise de espectroscopia foi diluído 1 μ L da amostra CoFFee (FF) em um balão volumétrico de 100mL e acrescentado HNO₃ (10⁻³ mol/L). Em seguida foi realizada uma segunda diluição para um balão de 50mL, para esta foram diluídos 1mL da solução anterior.

A análise ICP permitiu constatar a presença de ambos os elementos químicos e suas respectivas proporções, desse modo é possível calcular a proporção do núcleo da partícula em função da casca e a concentração da amostra.

Tabela 3 Resultados de ICP da amostra CoFFee.

Amostra	ϕ (%)	Core	ϕ Shell (%)	ϕ Partícula (%)	ϕ_c/ϕ_p	ϕ_s/ϕ_p	$\chi(II)$
CoFFee	0,114384	0,327177	0,441561	0,259044	0,740956	0,091634	

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos a partir da leitura do equipamento. É possível calcular as concentrações de Fe e Co no núcleo da partícula assim como a concentração de Fe na superfície dela.

4.1.2 Difração de Raios-X (*X-Ray diffraction – DRX*)

As medidas foram realizadas com alíquotas das amostras em pó, compactadas nos porta amostras compatíveis com o equipamento. A varredura angular das amostras compreende o intervalo de 10° a 90° com incrementos de 0,05°, com velocidade de 0,1 graus/min. As figuras apresentam os difratogramas das amostras logo após a etapa de síntese.

Os difratogramas obtidos foram comparados com padrões tabelados, disponíveis em bancos de dados como o *International Center of Diffraction Data* - ICDD, confirmando a estrutura espinélio para todas as amostras, com a presença de subprodutos, possivelmente grãos de sais, como NaCl.

A Figura 12a mostra o difratograma da amostra CoFe1 e a figura 12b apresenta o difratograma da amostra CoFeeNP. A análise foi feita utilizando o *software* OriginPro e foi colocado um zoom para ambas as amostras de forma que facilitasse a obtenção dos valores de pico a fim de calcular os respectivos diâmetros. A Figura 14 mostra o difratograma da amostra CoFFee após o tratamento com nitrato férrico.

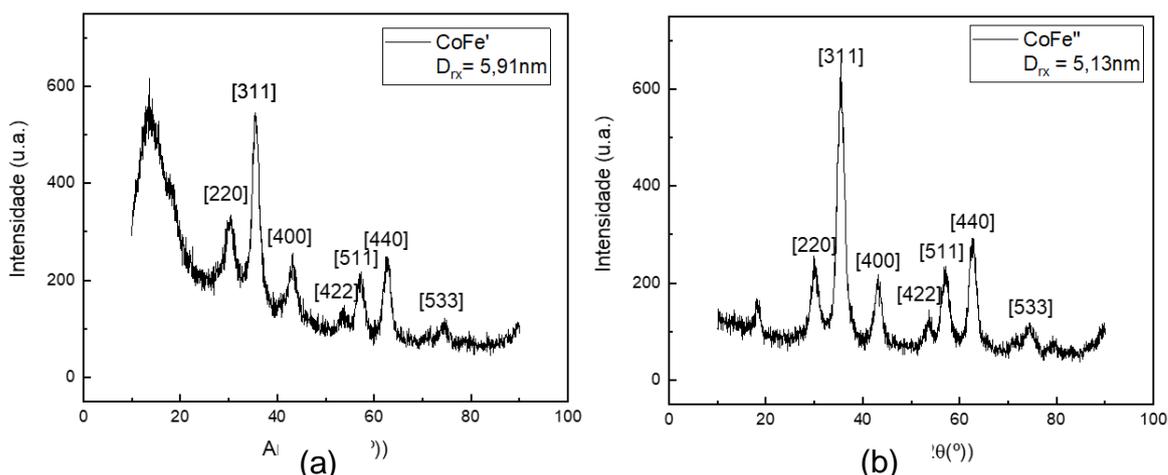


Figura 13 Difratogramas das amostras sem o tratamento com nitrato férrico CoFe' (a) e CoFe'' (b)

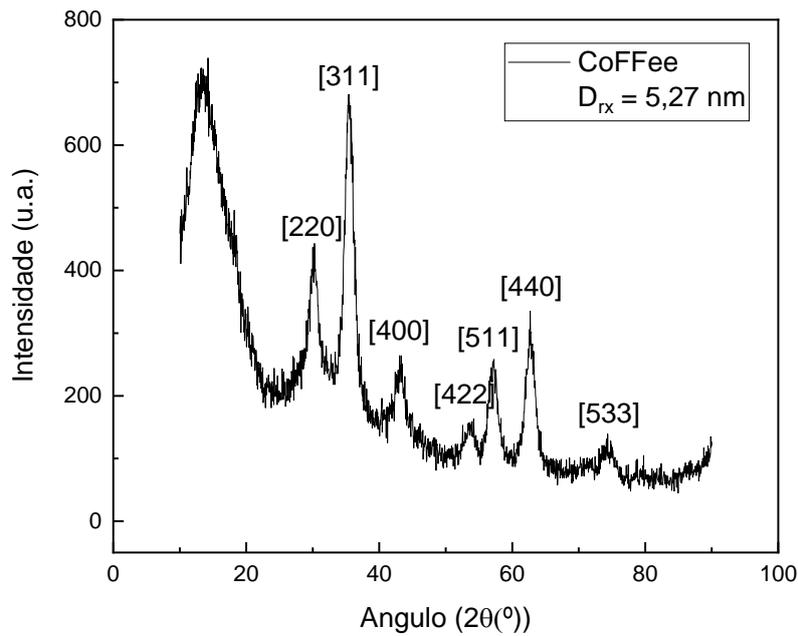


Figura 14 Difratoograma da amostra de ferrofluido (CoFFee)

O tamanho médio cristalino das amostras, D_{rx} , foi obtido por meio da equação de Scherrer (15) com base na largura a meia altura do pico de difração mais intenso característico das ferritas de cobalto [311]^{9,45}. A Tabela 4 apresenta os valores dos diâmetros médios para as amostras analisadas. É possível observar, também, os picos característicos da estrutura espinélio da ferrita produzida neste trabalho.

Tabela 4 Valores de diâmetro de raio-x.

Amostra	D_{rx} (nm)
CoFe1	5,91
CoFeeNP	5,13
CoFFee	5,27

4.1.3 Medidas de magnetização SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*)

Para investigar as propriedades magnéticas do ferrofluido estudado utilizou-se o modelo teórico de Langevin e seus resultados em alto e baixo campo magnético. Foram realizadas medidas de magnetização em temperatura ambiente utilizando um magnetômetro do tipo SQUID. A faixa de valor do campo magnético aplicado foi de -7 a 7 T.

A figura 15 apresenta o comportamento de M/ϕ em função do campo aplicado para a amostra, onde apresentou um comportamento global paramagnético gigante já que as curvas obtidas não apresentaram remanência ou coercitividade. Assim, a análise das nanopartículas adota a formulação clássica do paramagnetismo, porém com momentos magnéticos consideravelmente maiores.

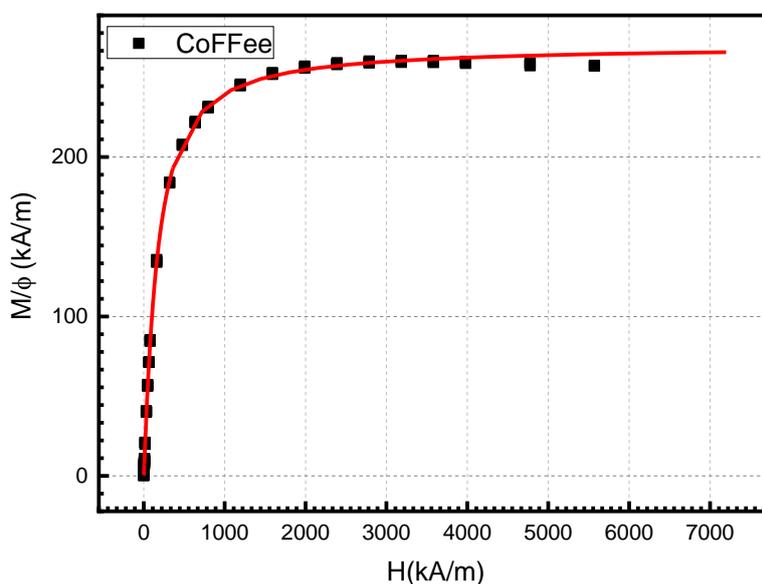


Figura 15 Comportamento de M/ϕ em função do campo aplicado

A Figura 16 mostra curvas de magnetização típicas, em que a linha mais vermelha representa o melhor ajuste do modelo de Langevin, realizado com auxílio do valor obtido para a magnetização de saturação na expansão de alto campo. Através deste ajuste foi possível obter valores para o diâmetro característico ($D_0^{mag} = 5,5 \text{ nm}$) e o parâmetro de polidispersão ($\sigma = 0,22$).

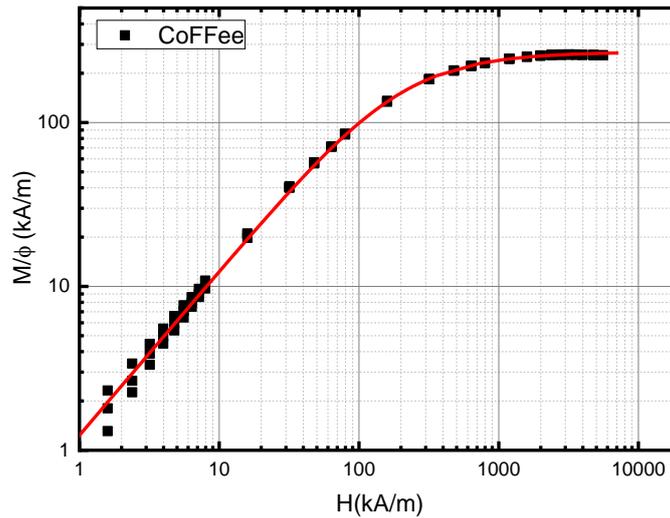


Figura 16 Ajuste do modelo de Langevin

Uma análise das curvas acima nos permite aferir que a amostra estudada, possui uma resposta magnética sob a aplicação de campo magnético, ou seja, possui momento magnético intrínseco mesmo em temperatura ambiente. Desse modo, podemos considerar que a síntese realizada proporcionou materiais ferrimagnéticos como esperado, que quando submetidos a campo externo apresentam um comportamento superparamagnético. Os valores de magnetização obtidos a temperatura ambiente são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 Valores de magnetização obtidos em temperatura ambiente

Amostra	χ_m	ϕ (%)	σ^{mag}	D_{rx} (nm)	d_0^{mag}	m_s (kA/m) (300K)
CoFFee	0,09	0,4	0,22	5,27	5,5	270
Co3 ³⁵	0,09	0,6	0,38	3,15	3,1	157

A Figura 17 mostra uma curva de magnetização típica das ferritas de cobalto a baixa temperatura (5K). Com valores de $H_c = 970$ kA/m, $M_s = 409$ kA/m e $M_r =$

252 kA/m, na região de remanência vemos um fenômeno observado em nanopartículas de cobalto como indicado na literatura⁴⁶. Os valores obtidos são apresentados na tabela 5.

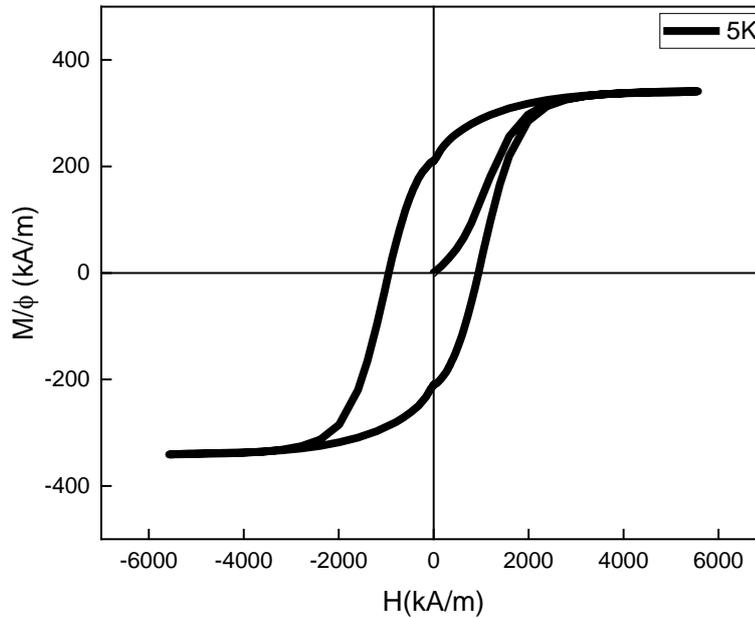


Figura 17 Curva de histerese em baixa temperatura

A técnica ZFC-FC (Figura 18) permitiu determinar uma $T_B = 168$ K, de forma que é possível determinar a constante de anisotropia efetiva e $K_a = 1,9 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, de acordo com a equação (9), e a energia de anisotropia, $E_a = 1,66 \times 10^{-15} \text{ J}$ no modelo de $E_a = K_{\text{efetivo}} V^{39}$. O valor obtido para a constante de anisotropia efetiva é significativamente maior que o valor para o bulk das ferritas, isso provavelmente está relacionado a forte magnetização do núcleo da partícula e com a anisotropia da superfície dela³⁹. A tabela 6 apresenta os valores obtidos pela análise em baixas temperaturas.

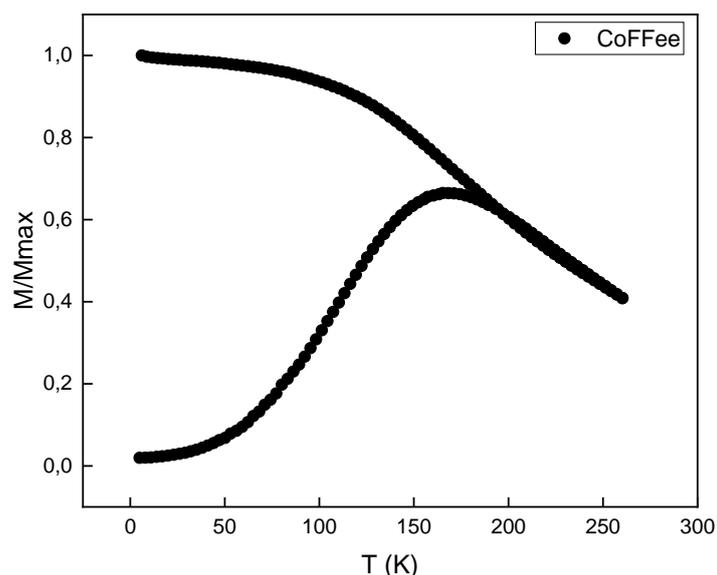


Figura 18 Curva ZFC-FC da amostra CoFFee

Tabela 6 Valores de magnetização obtidos em baixas temperaturas

Amostra	d_0^{mag} nm (300K)	M_s (kA/m) (5K)	H_c (kA/m)	$\frac{M_r}{M_s}$ (5K)	T_B (K)	E_a (J)	K_{ef} (J/m ³)
CoFFee	5,5	409	970	0,6	168	$1,66 \times 10^{-15}$	$1,9 \times 10^6$
Co3 ³⁵	3,1	233	945	0,49	103	$3,62 \times 10^{-20}$	$2,3 \times 10^6$

Comparando a amostra sintetizada neste trabalho com a amostra Co3³⁹ notamos que ambas são pequenas ($d_0^{mag} \sim 3$ a 5 nm), possuem a mesma razão $\phi_s/\phi_p = 0,74$, apresentam a mesma constante de anisotropia ($K_a \sim 2 \times 10^6$ J/m³). Contudo, medidas de Langevin mostram que a amostra CoFFee é menos polidispersa (Co3 $\sigma^{mag} = 0,38$ e CoFFee $\sigma^{mag} = 0,22$), mais magnética (Co3 $m_s = 157$ kA/m e CoFFee $m_s = 270$ kA/m), indicando que a história de síntese interfere, principalmente, na polidispersão da amostra. Somando-se a isso o $\frac{M_r}{M_s}$ para

a amostra CoFFee é maior que 0,5 indicando que a anisotropia cúbica é preponderante nesta amostra³⁰. Este resultado está provavelmente ligado a síntese polioliol produzir NPM's com menos defeitos cristalinos.

5. CONCLUSÕES

Foi possível obter NPM's por meio do método polioliol, o qual permitiu o controle morfológico e estrutural das ferritas, também como o tratamento superficial a fim de estabilizar o sistema por meio do método Massart/Tourinho. Obtivemos, portanto, um fluido magnético estável que pôde ser caracterizado do ponto de vista estrutural e da composição química.

Pela análise realizada no ICP foi possível determinar as concentrações de ferro e cobalto da nanopartícula, tanto no núcleo quanto na superfície. Também foi possível confirmar a presença de ferritas do tipo espinélio por meio das medidas obtidas pelo raio-X, conforme análise comparativa dos picos obtidos com os parâmetros estabelecidos pelo ICDD.

Após a elaboração de ferrofluido com etapa de tratamento superficial o difratograma apresenta a fase de espinélio correspondendo as nanopartículas magnéticas do tipo *core@shell*. Com isso foi possível iniciar os estudos das propriedades magnéticas e eletro-ópticas do ferrofluido. Tais estudos indicaram nanopartículas muito pequenas e de baixa polidispersão.

Análise de medidas de magnetização em baixa temperatura mostram um comportamento magnético dominado pelo núcleo das ferritas de cobalto, que eleva a anisotropia e faz com que haja uma anisotropia do tipo cúbica, relação $M_r/M_s = 0,6$. e com a magnetização de saturação a baixa temperatura muito próxima da temperatura do bulk. Estudos para verificar a possibilidade do uso das nanopartículas, obtidas pela metodologia proposta em hipertermia devem ainda ser realizados, também como estudar a estabilidade coloidal do sistema.

Os trabalhos futuros para a pesquisa envolvendo a metodologia *one-pot* envolvem realizar estudos das propriedades ópticas das nanopartículas visando a

reatividade com meios aquosos. Além de testes com outros metais e verificar com maior precisão o melhor tempo de adição da solução básica, o que, como discutido, interfere no tamanho das nanopartículas.

REFERÊNCIAS

1. Morganti, P. Use and potential of nanotechnology in cosmetic dermatology. *CCID 5* (2010) doi:10.2147/CCID.S4506.
2. Raj, S., Jose, S., Sumod, U. & Sabitha, M. Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges. *J Pharm Bioall Sci* **4**, 186 (2012).
3. Szu, H., Xi, N., Liou, W. W. & Ro, K. Nanotechnology Applied to Aerospace and Aeronautics: Swarming.
4. Agee, F. J. Nanotechnology for aerospace: potential transitions from university research. in (eds. Szu, H. H. & Agee, F. J.) 69790E (Orlando, FL, 2008). doi:10.1117/12.776736.
5. Yerebasan Ulku & Gul Baykalir Burcu. The importance of nanotechnology and drug carrier systems in pharmacology. *GSC Biol. and Pharm. Sci.* **10**, 014–023 (2020).
6. Mishra, S. Nanotechnology in medicine. *Indian Heart Journal* **68**, 437–439 (2016).
7. Felicia, L. J., Vinod, S. & Philip, J. Recent Advances in Magnetorheology of Ferrofluids (Magnetic Nanofluids)—A Critical Review. *J Nanofluids* **5**, 1–22 (2016).
8. Fiorio, J. L. *et al.* Nanoengineering of Catalysts for Enhanced Hydrogen Production. *Hydrogen* **3**, 218–254 (2022).

9. Tourinho, F. A., Franck, R. & Massart, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *J Mater Sci* **25**, 3249–3254 (1990).
10. Kern, C., Aquino, R., Dubois, E., Perzynski, R. & Peyre, V. Dispersions of magnetic nanoparticles in the mixture ethyleneglycol-choline chloride: The role of solvent association. *Journal of Molecular Liquids* **268**, 545–552 (2018).
11. Horng, H. E., Hong, C.-Y., Yang, S. Y. & Yang, H. C. Novel properties and applications in magnetic fluids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **62**, 1749–1764 (2001).
12. Sousa, E. C. *et al.* Experimental evidence of surface effects in the magnetic dynamics behavior of ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289**, 118–121 (2005).
13. Muniz, R. P. Estudo da influência da temperatura no comportamento coloidal de ferrofluidos aquosos à base de nanopartículas core@shell, utilizando zetametria e espalhamento de luz dinâmico. (Universidade de Brasília, Brasília, 2022).
14. Schaming, D. & Remita, H. Nanotechnology: from the ancient time to nowadays. *Found Chem* **17**, 187–205 (2015).
15. Donaldson, L. Nanocrystal diodes for medicine. *Materials Today* **15**, 139 (2012).
16. Mu, L. & Sprando, R. L. Application of Nanotechnology in Cosmetics. *Pharm Res* **27**, 1746–1749 (2010).
17. Yata, V. K., Tiwari, B. C. & Ahmad, I. Nanoscience in food and agriculture: research, industries and patents. *Environ Chem Lett* **16**, 79–84 (2018).
18. Sutariya, V. *et al.* Nanodrug delivery platform for glucocorticoid use in skeletal muscle injury. *Can. J. Physiol. Pharmacol.* **96**, 681–689 (2018).

19. Benos, L., Ninos, G., Polychronopoulos, N. D., Exomanidou, M.-A. & Sarris, I. Natural Convection of Blood–Magnetic Iron Oxide Bio-nanofluid in the Context of Hyperthermia Treatment. *Computation* **10**, 190 (2022).
20. Attaluri, A. *et al.* Magnetic nanoparticle hyperthermia enhances radiation therapy: A study in mouse models of human prostate cancer. *International Journal of Hyperthermia* **31**, 359–374 (2015).
21. Huang, H. S. & Hainfeld, J. F. Intravenous magnetic nanoparticle cancer hyperthermia. *International Journal of Nanomedicine* **8**, 2521–2532 (2013).
22. Ghutepatil, P. R., Salunkhe, A. B., Khot, V. M. & Pawar, S. H. APTES (3-aminopropyltriethoxy silane) functionalized MnFe₂O₄ nanoparticles: a potential material for magnetic fluid hyperthermia. *Chem. Pap.* **73**, 2189–2197 (2019).
23. Darwish, M. S. A. Magnetite @ Zinc Cobalt Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Magnetic Behavior, and Optical Properties. *Crystals* **13**, 1284 (2023).
24. Fang, D., Luo, Z., Huang, K. & Lagoudas, D. Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO₂ nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane. *Applied Surface Science - APPL SURF SCI* **257**, 6451–6461 (2011).
25. Campos, A. F. C. *et al.* Core-Shell Bimagnetic Nanoadsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials* **362**, 82–91 (2019).
26. Florentino, J. H. D. Estabelecimento de Condições de Síntese em Poliol para Nanoobjetos de Ferrita de Cobalto e Elaboração de Ferrofluido. (2020).
27. Artus, M. *et al.* Size-dependent magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared in polyol. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 506001 (2011).

28. Fievet, F., Fievet-Vincent, F., Lagier, J.-P., Dumont, B. & Figlarz, M. Controlled nucleation and growth of micrometre-size copper particles prepared by the polyol process. *J. Mater. Chem.* **3**, 627 (1993).
29. Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials. *Solid State Sciences* **7**, 868–873 (2005).
30. Cullity, B. D. & Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. (IEEE/Wiley, Hoboken, N.J, 2009).
31. Callister, W. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. (Grupo GEN, 2020).
32. Kittel, C. *Introdução à Física Do Estado Sólido*. (Grupo GEN, 2006).
33. Leite, R. C. Coercividade e anisotropia magnética e magneto-ópticas em nanocolóides magnéticos. (Universidade de Brasília, Brasília, 2011).
34. Peixoto, V. P. PRODUÇÃO DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS DE FERRITAS MISTAS DE ZN-MN E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS ISOLADAS. (Universidade de Brasília, Brasília, 2013).
35. Leslie-Pelecky, D. L. & Rieke, R. D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* **8**, 1770–1783 (1996).
36. CAMPOS, A. F. C. Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos: Uma abordagem eletroquímica. (Universidade de Brasília, Brasília, 2005).
37. Pereira, B. C. C. Magnetização e anisotropia magnética de nanopartículas à base de ferrita mista de cobalto, zinco e cobre. (2018).
38. Stoner, E. C. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. (1947).

39. Gomes, R. C. Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell : propriedades magnéticas e termodifusivas. (Universidade de Brasília, 2014). doi:10.26512/2014.12.T.17868.
40. Tonhá, M. D. S. DINÂMICA DOS METAIS EM AMBIENTE COSTEIRO CONTAMINADO POR ATIVIDADE METALÚRGICA (BAÍA DE SEPETIBA - RJ).
41. Gomide, G. S. Uma contribuição ao nanomagnetismo: dependência térmica da coercividade e da anisotropia magnética em sistemas polidispersos de partículas ferrimagnéticas. 94.
42. Hugounenq, P. *et al.* Iron Oxide Monocrystalline Nanoflowers for Highly Efficient Magnetic Hyperthermia. *J. Phys. Chem. C* **116**, 15702–15712 (2012).
43. Fiévet, F. *et al.* The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 5187–5233 (2018).
44. Shanmugam, S. & Subramanian, B. Evolution of phase pure magnetic cobalt ferrite nanoparticles by varying the synthesis conditions of polyol method. *Materials Science and Engineering: B* **252**, 114451 (2020).
45. Tabish, T. A. *et al.* Biocompatibility of cobalt iron oxide magnetic nanoparticles in male rabbits. *Korean J. Chem. Eng.* **33**, 2222–2227 (2016).
46. Coppola, P. *et al.* Hydrothermal synthesis of mixed zinc–cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. *J Nanopart Res* **18**, 138 (2016).