



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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS
ELABORADOS A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE
FERRITAS MISTAS DE COBRE-COBALTO**

RACHEL BEZERRA GÓES E SILVA

Planaltina - DF

2025



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS
ELABORADOS A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE
FERRITAS MISTAS DE COBRE-COBALTO**

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

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Priscilla Coppola de Souza Rodrigues

Coorientador: Prof. Dr. Fábio Luís de Oliveira Paula

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS
ELABORADOS A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE
FERRITAS MISTAS DE COBRE-COBALTO

Defesa de Mestrado apresentada à Universidade de Brasília, programa de pós-graduação em Ciências de Materiais da Faculdade UnB Planaltina, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências de Materiais.

Aprovada em 27 de junho de 2025.

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Priscilla Coppola de Souza Rodrigues

Presidente - FUP/UnB

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

Membro - FUP/UnB

Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite

Membro - IFPI

Dr. Guilherme Siqueira Gomide

Suplente - IF/UnB

"Na vida, não existe nada a temer, mas a entender."

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por escutar os meus pedidos e sempre me conceder coragem e determinação para enfrentar os obstáculos da vida. E que também me permitiu ter clareza espiritual e psicológica para batalhar todos os dias e poder ter sabedoria para lidar com os conhecimentos adquiridos ao longo da jornada.

À Profa. Dra. Priscilla Coppola pela confiança, orientação, escuta, amizade e acima de tudo por todos os ensinamentos tanto nos trabalhos acadêmicos quanto na vida pessoal.

Ao meu co-orientador Fabio Luís de Oliveira Paula que me permitiu entender as análises de dados e a beleza da física.

À minha mãe, Maria das Graças, a maior guerreira que conheço, muitíssimo obrigado. Mãe, sua força e determinação me conduzem. Toda a minha formação e as minhas conquistas são dedicadas à senhora, seu amor me faz mais forte e sua história me impulsiona.

Ao meu pai Noel Lopes e ao meu irmão Noel Jr., pois sempre acreditaram no meu potencial, mesmo quando eu duvidava da minha capacidade de ser uma mulher da ciência

Aos meus sobrinhos Vicente, Francisco, Antônio e Samuel por todo o amor e carinho que sempre tem comigo. Aos familiares que sempre torceram pelo meu sucesso.

As minhas amigas e vizinhas Nathália Gasparini, Larissa Antezana e Morgana Corrêa pela companhia de sempre na Vila Planalto e por terem me dado incentivo necessário para chegar até aqui.

A todos os professores da pós-graduação em ciências de matérias da FUP/UnB pela contribuição na minha formação acadêmica.

Às professoras Renata Aquino, Cynara Kern e Mariana Malard pelo apoio, incentivo e por serem referências femininas inspiradoras dentro do laboratório.

Aos professores que permitiram uma jornada de muito aprendizado, Dr. Jérôme Depeyrot, Dr. Alex Fabiano Campos e Dr. Franciscarlos Gomes, minha eterna gratidão.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic/UFG) pelas imagens de microscopia

eletrônica de transmissão. A doutoranda Emanuella Fabrícia pelas contribuições nas análises de difração de raios X do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Nanoestruturados (LMCNano/UnB).

Aos amigos do Laboratório de Fluidos Complexos (LFC) Gustavo Garcia, Jéssica Ferreira, Mateus Silva, Clemência Yepp, Helena Lisboa, Ana Alice Guerra pelas discussões científicas e não-científicas, pelo bom humor e pela amizade, que facilitaram a convivência no laboratório, e em especial à Bárbara Cavalcante e ao Guilherme Gomide pela disponibilidade em compartilhar comigo cálculos, alegrias e reflexões da vida acadêmica.

Às amigas Mariana Sarmanho, Caína Castanha, Marina Holh, Érica Oliveira, Rebeca Machado e Priscila Nobrega e ao amigo Sandro Freitas que sempre estiveram ao meu lado me dando todo apoio e carinho que precisei.

E aos amigos de fanfarra: Fabi Santos, Naiara Pontes, Vitoria Chaves, Vivi Fecher, Fátima (Fafá) Lobo, Karol Oliveira, pelo apoio, longas conversas e compartilhamento da vida acadêmica com a vida carnavalesca.

À direção do Instituto de Física (IF), nas pessoas do diretor e vice-diretor consecutivo, Prof. Olavo Leopoldino e Prof. Marcello Ferreira pela liberação e permissão da minha licença de um ano para cuidar dos assuntos do mestrado.

À equipe da secretaria de pós-graduação pela competência e ajuda constante nos trâmites administrativos dentro da universidade.

Por fim, agradeço, de coração, à Universidade de Brasília, instituição à qual pertenço como cidadão, aluno e servidora. Mesmo diante de crises e de grandes desafios que se impõem no cenário local e nacional, a UnB tem se mantido firme em seu compromisso vanguardista com o ensino, a pesquisa e a extensão universitária.

RESUMO

Os fluidos magnéticos têm sido amplamente estudados devido ao seu grande potencial, versatilidade e aplicações em diversas áreas. Esses materiais são compostos por nanopartículas magnéticas, que, do tipo *core-shell*, vêm sendo investigadas nos últimos anos por apresentarem propriedades diferenciadas e promissoras, especialmente para aplicações biomédicas, como no tratamento complementar de certos tipos de câncer. O principal objetivo desta pesquisa foi elaborar, caracterizar e avaliar fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas mistas de cobre-cobalto. Amostras com diferentes concentrações de cobre e cobalto foram sintetizadas utilizando o método da coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino. Após o tratamento de superfície, o material foi caracterizado sob os aspectos estrutural, morfológico e químico. Para a caracterização química, foram empregadas as técnicas de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e Espectroscopia por Dispersão de Raios X (EDX). A determinação estrutural e morfológica das nanopartículas foi realizada por meio de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas; ferritas mistas; fluidos magnéticos.

ABSTRACT

Magnetic fluids have been extensively studied due to their great potential, versatility, and applications in various fields. These materials are composed of magnetic nanoparticles which, in the *core-shell* form, have been investigated in recent years because of their unique and promising properties especially in biomedical applications, such as complementary treatment for certain types of cancer. The main objective of this research was to develop, characterize, and evaluate magnetic fluids based on copper-cobalt mixed ferrite nanoparticles. Samples with different copper and cobalt concentrations were synthesized using the hydrothermal coprecipitation method in an alkaline medium. After surface treatment, the material was characterized from structural, morphological and chemical perspectives. For chemical characterization, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) techniques were employed. The structural and morphological properties of the nanoparticles were determined using X-ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

Keywords: magnetic nanoparticles; mixed ferrites; magnetic fluids.

SUMÁRIO

Introdução	10
 Capítulo 1 – Elaboração de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas mistas do tipo <i>core-shell</i> de cobre-cobalto $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	15
1.1 Metodologia: Elaboração de fluidos magnéticos	15
1.1.1 Obtenção das nanopartículas	17
1.1.2 Tratamento químico de superfície	20
1.1.3 Peptização	21
1.1.4 Carga de superfície em EDL-MF	22
1.2 Estabilidade coloidal	23
1.2.1 Forças interpartículas	23
1.2.2 Potencial de interação de par	24
 Capítulo 2 – Caracterizações estrutural, morfológica e química dos fluidos magnéticos obtidos a partir de nanopartículas de ferritas mistas do tipo <i>core-shell</i> $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	26
2.1 Amostras elaboradas	26
2.2 Caracterização estrutural das nanopartículas	27
2.2.1 Estrutura cristalina das ferritas	27
2.2.2 Estudo por difração de raios X	28
2.3 Caracterização morfológica e determinação da polidispersão das nanopartículas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	32
2.4 Caracterização química das nanopartículas	36
2.4.1 Modelo núcleo-superfície de composição química	37
2.4.2 Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	40
2.4.3 Espectrometria de fluorescência de raios X (EDX)	41
 Conclusões e perspectivas	44
 Referências	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Parâmetros de síntese utilizados na elaboração das amostras de fluidos magnéticos, a base de ferritas mistas de cobre-cobalto estudadas.....	16
Tabela 2.1 - Composição nominal das amostras elaboradas.....	26
Tabela 2.2 - Parâmetro de malha $\langle a \rangle$, diâmetro das nanopartículas (d_{RX}), como resultado da análise da técnica de difração de raios X.....	31
Tabela 2.3 - Valores do diâmetro obtido por MET (D_0), parâmetro de polidispersão (S), D_{rx} obtido por difração de raios X.....	36
Tabela 2.4 - Volumes molares tabelados das ferritas <i>bulk</i> de cobre, cobalto e da maguemita.....	39
Tabela 2.5 - Resultados da fração volumétrica de partículas Φ_p (%) no fluido com suas contribuições de núcleo (Φ_n) e de superfície (Φ_s), fração molar (χ_m) e a espessura (e).....	40
Tabela 2.6 - Porcentagem de metais presentes nas amostras obtidas pela técnica de EDX e valores do somatório do percentual dos metais divalentes e da fração molar (χ_m).....	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Diagrama esquemático de elaboração dos ferrofluidos estudados	16
Figura 1.2 - Representação esquemática da montagem experimental para produção de nanopartículas magnéticas	19
Figura 1.3 - Potencial de interação DLVO para fluidos magnéticos do tipo EDL-MF, em função da distância normalizada interpartículas κD	25
Figura 2.1 - Representação da célula elementar da estrutura cúbica do espinélio, destacando os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), além da ocupação parcial dos cátions nesses sítios.....	27
Figura 2.2 - Difratoograma das amostras de ferrofluido de ferritas mistas de cobre-cobalto.....	31
Figura 2.3 - (a) Histograma de distribuição em tamanho de nanopartículas a partir dos dados de MET da amostra RPF3. Em linha vermelha está o ajuste de curva do tipo log-normal. (b) Micrografia da amostra RPF3.....	34
Figura 2.4 - (a) Histograma de distribuição em tamanho de nanopartículas a partir dos dados de TEM da amostra RPF5. Em linha vermelha está o ajuste de curva do tipo log-normal. (b) Micrografia da amostra RPF5.....	35
Figura 2.5 - (a) Histograma de distribuição em tamanho de nanopartículas a partir dos dados de TEM da amostra RPF7. Em linha vermelha está o ajuste de curva do tipo log-normal. (b) Micrografia da amostra RPF7.....	35
Figura 2.6 - Representação esquemática de uma nanopartícula do tipo <i>core-shell</i> (núcleo-superfície).....	38

LISTA DE ABREVIATÖES E SIGLAS

<a> Parâmetro de malha

DRX Difração de raios X

d_{rx} Diâmetro de raio X

DFT Transformada Discreta de Fourier

DVLO Derjaguim, Landau, Verwey e Overbee

EDL-MF *Electric Double Layered Magnetic Fluids*

EDX/EDS Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva

FFT *Fast Fourier Transform*, Transformada Rápida de Fourier

FF Ferrofluido

FM Fluido Magnético

HRTEM Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução

ICP-OES Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente

TEM Microscopia eletrônica de transmissão

NPs Nanopartículas magnéticas

pH Potencial hidrogeniônico

Introdução

O estudo e o uso de materiais e estruturas em nanoescala é um campo da nanociência e da nanotecnologia que tem apresentado um crescimento significativo, pois são inúmeras possibilidades proporcionadas pelas características singulares desses materiais, que os diferem substancialmente de suas versões macroscópicas ou convencionais pela redução de tamanho. Nos últimos anos, nanopartículas compostas por ferritas de diferentes metais vêm sendo intensamente pesquisadas, com o objetivo de aprimorar seu desempenho em variados contextos tecnológicos, biomédicos e industriais.

As nanopartículas de ferritas possuem estrutura cristalina semelhante à do mineral espinélio (MgAl_2O_4) e são categorizadas em dois tipos: (a) ferritas simples que seguem a fórmula geral MFe_2O_4 , onde M está na forma de cátions divalentes, apresentando o orbital d parcialmente incompleto, como Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ou Mn^{+2} e (b) ferritas mistas constituídas por uma combinação de dois metais de transição, também do período do ferro na tabela periódica, e a fórmula geral é ajustada para: $\text{M}'_x\text{M}''_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, sendo M' e M'' metais distintos (RODRIGUES, 2016).

Do ponto de vista das propriedades físico-químicas, alguns óxidos de ferro como a hematita, maguemita e magnetita, são materiais versáteis, pois possuem sítios ácidos, baixo custo comercial e industrial, além de serem excelentes semicondutores. Tais materiais são largamente utilizados como adsorventes e catalisadores heterogêneos, em processos oxidativos avançados e como nanoadsorventes magnéticos (CAMPOS et al., 2019).

As propriedades desses nanomateriais destacam-se em aplicações na área da saúde, como no revestimento de cateteres plásticos com nanopartículas de prata, utilizando deposição a baixa temperatura para funcionalização da superfície. Em estudos in vitro, Roe (2008) investigou a atividade antibacteriana desses dispositivos, já que bactérias associadas a infecções hospitalares frequentemente contaminam tais materiais. Os resultados demonstraram que os cateteres funcionalizados bloqueiam o crescimento celular dos microrganismos, impedindo a sua proliferação. Essa tecnologia é empregada para reduzir riscos de infecção em pacientes dependentes de uso permanente de cateteres, oferecendo maior segurança clínica.

Os fluidos magnéticos (FM) são constituídos por nanopartículas magnéticas que apresentam propriedades físico-químicas específicas, pois estas características resultam do tamanho reduzido das nanopartículas e dos efeitos de superfície que influenciam o comportamento magnético de cada nanopartícula individualmente. Estes nanomateriais magnéticos, conhecidos também como ferrofluidos (FF), são constituídos por dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas (fase dispersa) em um líquido carreador (fase dispersante), como água, solventes orgânicos ou óleos, combinando propriedades magnéticas das partículas com a fluidez do meio líquido (SHAW, 1974).

A capacidade de modificar a superfície das nanopartículas, aliada ao aumento da razão superfície/volume proporcionado pela redução à nanoescala, torna esses sistemas altamente eficientes como adsorventes de determinadas espécies químicas. Dessa forma, as nanopartículas magnéticas podem ser empregadas de maneira estratégica através de processos de separação química, assistida por magnetismo, com o objetivo de remover metais pesados e outros poluentes presentes em águas residuais.

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 dele encontrado em dispositivos eletrônicos que posteriormente podem ser utilizados para outros fins (KHODASHENAS, B., et.al, 2014).

A ferrita de cobre em escala nanométrica (CuFe_2O_4) é de interesse nos estudos das áreas de física, química e biologia, e possui várias aplicações tecnológicas potenciais. Como o material é capaz de absorver radiação em uma faixa significativa do espectro da radiação solar, incluindo luz visível e ultravioleta, essa capacidade de absorção é crucial para a conversão eficiente de energia solar e para a proteção de superfícies contra a degradação induzida pelo sol, podendo ser usado contra a fotocorrosão.

Além disso, há uma perspectiva para a aplicação potencial na descontaminação da água através de processos fotoeletroquímicos. Sendo que a aplicação mais difundida da ferrita de cobre é na catálise, e ela tem sido

utilizada em processos industriais como um catalisador em reações orgânicas, bem como também em reações inorgânicas como processamento de combustível para aplicações de células de combustível de membrana de eletrólito de polímero (NIKOLIC et al., 2018).

Diversas técnicas são empregadas na síntese de nanopartículas de cobre, cada uma com vantagens e limitações específicas. Dentre elas, existe o método de redução química que se destaca pela redução de sais de Cu^{+2} utilizando uma variedade de agentes redutores, permitindo controle do tamanho e da morfologia das nanopartículas. Já a microemulsão baseia-se na formação de uma dispersão termodinamicamente estável entre dois líquidos imiscíveis, com o auxílio de surfactante, porém este é consumido em grande concentração e eleva os custos, tornando-se um método caro. E os métodos fotoquímico, eletroquímico e ablação utilizam instrumentos de alto custo e um consumo excessivo de energia (KHODASHENAS, B., et.al, 2014).

O estudo de Sousa (2003) descreve a síntese de um ferrofluido, utilizando nanopartículas de ferrita de cobre sintetizadas pelo método da coprecipitação hidrotérmica. O processo envolveu uma reação de hidrólise, em solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH), com foco na investigação do efeito da velocidade de adição dos reagentes, variando de gota a gota até uma adição rápida, com os demais parâmetros mantidos constantes.

Musunga et al. (2021) desenvolveram nanopartículas superparamagnéticas de ferritas de cobre por coprecipitação otimizada, investigando parâmetros de síntese como pH, tempo de reação, temperatura e uso do surfactante. Essas variáveis demonstraram influência direta na porosidade, estrutura cristalina e propriedades magnéticas do material – fatores críticos para aplicação industrial em tratamento de água como fotocatalisador. As amostras sintetizadas exibiram comportamento superparamagnético a 300K, permitindo sua rápida separação da água tratada mediante um campo magnético externo. E apresentaram potencial para absorção de luz visível, posicionando essas nanopartículas como fotocatalisadores promissores para degradação de poluentes em sistemas de purificação de água.

No estudo desenvolvido por Gomes et al (2006), foram analisadas nanopartículas de ferrita de cobre por coprecipitação, com fórmula $(\text{Cu}^{2+})(\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$, onde os íons Cu^{2+} e Fe^{3+} ocupam posições intersticiais

tetraédricas (A) e octaédricas (B) em uma rede cristalina cúbica de face centrada (CFC) intersticiais tetraédricas (A) e octaédricas (B) da rede cúbica de face centrada (FCC, do inglês *Face-Centered Cubic*) formada por ânions O^{2-} . A estrutura ideal dessa ferrita corresponde a um espinélio inverso ($x=1$), com 8 íons Cu^{2+} nos sítios octaédricos e 16 íons Fe^{3+} distribuídos igualmente entre os sítios A e B por célula unitária, totalizando 3 íons de oxigênio. Contudo, a análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR) revelou um comportamento inverso: observou-se redução da população de Cu^{2+} nos sítios B e aumento correspondente nos sítios tetraédricos, indicando migração catiônica entre as posições cristalográficas durante o processo de síntese.

Já as ferritas de cobalto apresentam excelente estabilidade química e elevada dureza, sendo um ótimo material para mídias de gravação e outras aplicações tecnológicas. Uma propriedade da ferrita é que o material é magneticamente duro, ou seja, apresenta grande resistência à magnetização e desmagnetização, enquanto todas as outras ferritas são magneticamente moles (macias). Isso significa que ela possui alta coercitividade e elevada remanência, bem como baixa permeabilidade inicial e grandes perdas de energia por histerese (RODRIGUES, 2016).

Tailhades et al. (1998) sintetizaram ferritas mistas de cobalto e cobre, de morfologia acicular (formato alongado e fino), a partir de precursores de oxalato, e observaram que a distribuição de cátions é sensível ao histórico térmico das amostras.

Mathew et al. (2004) conduziram um trabalho sobre a butilação terciária catalítica do fenol com isobuteno, investigando parâmetros como temperatura, composição da alimentação, tempo de fluxo, velocidade espacial e composição do catalisador $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (com x variando de 0 a 1), pois a conversão do fenol e a seletividade dos produtos obtidos estão diretamente relacionadas aos parâmetros reacionais. Observou-se uma forte correlação entre a atividade catalítica, medida pela conversão do fenol e pelas diferentes seletividades dos produtos, e as propriedades ácido-base dos catalisadores. A máxima atividade foi atingida com a composição $x = 0,5$, evidenciando a relevância de uma proporção equilibrada (1:1) entre Cu e Co, bem como a necessidade de concentrações ideais de sítios ácido-base para o sucesso da reação. E observou-se que todas as composições exibem uma fase cúbica cristalina do

tipo FCC claramente definida e sem evidências de formação de fases mistas. Além disso, a substituição do Cu pelo Co resultou em um aumento da cristalinidade geral da fase espinélio.

França (2018) elaborou ferritas mistas de nanopartículas magnéticas de cobalto, cobre e zinco com estequiometria $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Após análises químicas e estruturais, confirmou-se a formação de nanopartículas aproximadamente esféricas e com a formação de camada de maguemita, após tratamento com nitrato férrico.

Nesta perspectiva, o objetivo geral deste trabalho é a síntese de fluidos magnéticos do tipo *core-shell* compostos por nanopartículas de ferritas mistas de cobre e cobalto com composição química nominal $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$, com variação dos valores de x entre 0 e 1, através da coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, seguido de um tratamento de superfície. Como objetivos específicos, tem-se o estudo das propriedades estruturais, morfológicas e químicas das nanopartículas que constituem os fluidos magnéticos elaborados.

Os resultados obtidos nesta dissertação serão apresentados e discutidos ao longo de dois capítulos, organizados da seguinte forma:

O primeiro capítulo aborda as etapas metodológicas, incluindo a obtenção das nanopartículas de ferritas mistas, o tratamento químico de superfície e a peptização. E em seguida, discute-se a estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos, considerando as forças interpartículas e o potencial de interação de par.

No segundo capítulo são abordadas as caracterizações estrutural, morfológica e química dos fluidos magnéticos obtidos a partir de nanopartículas de ferritas mistas do tipo *core-shell* de cobre-cobalto $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, bem como são discutidos os resultados das análises.

E por fim, são apresentadas as conclusões da pesquisa e as perspectivas a respeito dos materiais sintetizados.

Capítulo 1

Elaboração de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas mistas do tipo *core-shell* de cobre-cobalto $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4@y\text{-Fe}_2\text{O}_3$

1.1 Metodologia: Elaboração de fluidos magnéticos

As amostras de fluidos magnéticos elaboradas neste trabalho foram obtidas utilizando-se a metodologia *bottom-up*, originalmente desenvolvida para produzir partículas de magnetita/maguemita com tamanhos nanométricos (inferiores a 100 nm). Neste tipo de síntese, primeiramente são preparadas as nanopartículas magnéticas através de reações de policondensação, de modo que somente após um tratamento químico superficial, que promove a estabilidade química das nanopartículas, elas podem ser dispersas em meio aquoso, pois a estabilidade é atingida por meio da repulsão eletrostática, oriunda do acúmulo de cargas nas superfícies das partículas em regimes ácidos ou básicos (MASSART, 1981).

O ajuste das condições físico-químicas das dispersões possibilita a maximização do caráter repulsivo da interação eletrostática. Para a estabilização das nanopartículas de ferrita em meio ácido, é necessário realizar um tratamento de superfície que enriquece a superfície das partículas em Fe^{3+} , as protegendo do ataque ácido.

Anteriormente ao método *bottom-up*, na década de 1960, Rosensweig, em colaboração com a NASA, desenvolveu um método *top down* que envolvia na moagem de materiais magnéticos maciços, geralmente magnetita, até atingirem a escala nanométrica, utilizando surfactantes durante o processo e, posteriormente, promovendo sua solubilização em um meio apolar. Apesar de inovador, esse método apresentava desvantagens, como a lentidão, o alto custo e a incapacidade de produzir fluidos magnéticos que permanecessem estáveis por longos períodos. Nessa abordagem, os ferrofluidos são denominados surfactados, não necessariamente pela presença de surfactantes adsorvidos na superfície das partículas, mas sim pela introdução de uma repulsão estérica, que visa neutralizar as forças de atração entre as partículas (ROSENSWEIG, 1985).

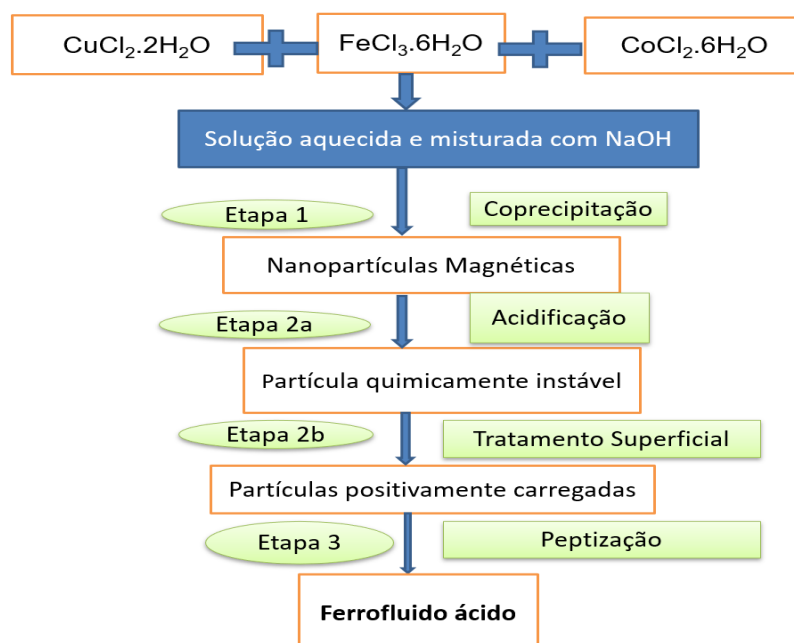
Como já mencionado, as amostras do trabalho foram obtidas pelo método *bottom-up* e dentro dessa estratégia, optou-se pela coprecipitação hidrotérmica,

que consiste em uma reação de hidrólise em meio alcalino. Sendo um procedimento extremamente reconhecido por sua rapidez e versatilidade na produção de nanopartículas.

Além de ser um método que possui muitas vantagens quando comparado com outros de via úmida, tais como simplicidade e facilidade de reprodução (replicabilidade). Uma outra vantagem do método é que ele possibilita a elaboração de diferentes composições estequiométricas e tamanhos diferentes de nanopartículas, tendo como consequência fluidos magnéticos com diferentes características e propriedades, sendo vantajoso do ponto de vista das aplicações. No entanto, uma de suas desvantagens é a restrição na temperatura de reação, já que o processo ocorre em meio aquoso, o que pode resultar em produtos com alta polidispersão de tamanho das nanopartículas.

O método de elaboração dos fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (*Electric Double Layered Magnetic Fluids* – EDL-MF) utilizado consiste em três etapas (esquematizadas na figura 1.1): obtenção das nanopartículas magnéticas (etapa 1), acidificação (etapa 2a), tratamento químico de superfície (etapa 2b), e peptização das nanopartículas (etapa 3) em uma solução coloidal estável.

Figura 1.1 – Diagrama esquemático de elaboração dos ferrofluidos estudados.



Utilizou-se para a elaboração dos fluidos magnéticos, os seguintes reagentes de alta pureza (P.A.) com grau analítico (pureza > 98%) da marca Sigma-Aldrich:

- Cloreto de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- Cloreto de cobre diidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- Cloreto de ferro III hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- Nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$);
- Hidróxido de sódio (NaOH); e
- Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

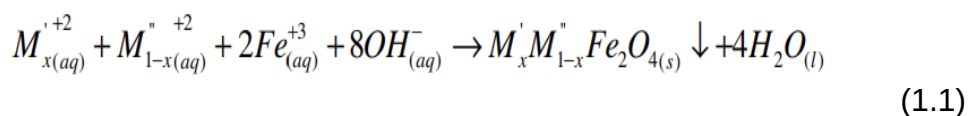
Também se utilizou ácido nítrico (HNO_3 , 65%) da marca Dinâmica. Todos os produtos químicos foram usados sem tratamento ou purificação adicional. Foi usada água destilada (obtida por osmose reversa do purificador Permutation – Modelo RO 0320) para as etapas de preparação das soluções e lavagem das vidrarias.

1.1.1 Obtenção das nanopartículas

A síntese química de nanopartículas de ferritas mistas de cobre-cobalto, de fórmula geral $M'_x M''_{1-x} \text{Fe}_2\text{O}_4$, sendo $M'_x = \text{Cu}^{+2}$ e $M''_{1-x} = \text{Co}^{+2}$, é efetuada através da condensação química de uma mistura de cátions divalentes M'^{+2} (Cu e Co), e de cátions trivalentes, Fe^{+3} , em meio alcalino. Trata-se de uma coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, nomeada como etapa 1 (figura 1.1).

Sendo que a coprecipitação é um método analítico em que compostos normalmente solúveis são retirados da solução por meio de um precipitado.

A reação global de síntese pode ser expressa como:



A reação acima corresponde a um balanceamento global da síntese e não revela as etapas intermediárias complexas de policondensação inorgânica e polimerização que acontecem antes da precipitação das partículas.

A natureza e a concentração da base empregada são parâmetros fundamentais que impactam significativamente o produto final da síntese, pois o pH do meio determina o tamanho das partículas formadas. Em valores de pH

mais elevado, o crescimento cristalino é favorecido, resultando na obtenção de partículas maiores. Desta forma, a escolha da base torna-se crucial, já que ela controla a velocidade de formação dos núcleos cristalinos. Neste trabalho, optou-se pelo hidróxido de sódio (NaOH), na concentração de 2 mol/L para garantir o controle adequado do processo.

A velocidade de adição dos reagentes desempenha um papel crucial no controle do tamanho das partículas. O fenômeno de nucleação ou de formação dos germes cristalinos é determinante para o controle do tamanho e da polidispersão do nanomaterial obtido após o crescimento cristalino. A nucleação tem início logo após a supersaturação das espécies iniciais e se encerra quando a concentração dessas espécies é reduzida significativamente. A partir desse ponto, o crescimento cristalino passa a ser o fenômeno predominante, com os precursores condensando-se em torno dos germes existentes.

Esses dois processos – nucleação e crescimento cristalino – podem ocorrer simultaneamente. Quando a nucleação é predominante sobre o crescimento cristalino, torna-se preferencial a formação de partículas menores. Por outro lado, se o crescimento cristalino for favorecido, partículas de maior tamanho são esperadas.

Na tabela 1.1 são apresentados os parâmetros de síntese utilizados.

Tabela 1.1 – Parâmetros de síntese utilizados na elaboração das amostras de fluidos magnéticos, a base de ferritas mistas de cobre-cobalto estudadas.

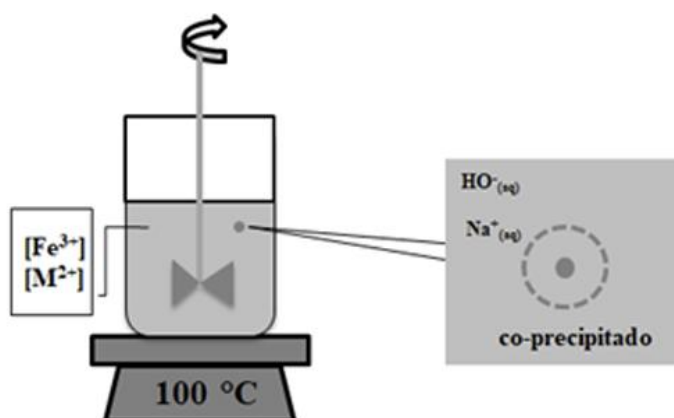
Agitação magnética	A agitação foi mantida no mínimo do agitador mecânico Modelo 713 da marca Fisatom, com 80 rpm de velocidade, durante a reação.
Temperatura de síntese	A temperatura da síntese é a de temperatura de ebulição da solução (100°C).
Velocidade de adição dos reagentes	A velocidade de adição foi de 660mL/min usando um funil de decantação (usado em todas as sínteses).

Tempo de reação	O tempo foi mantido constante em 30 minutos, com sua contagem iniciada após a adição dos reagentes, para todas as sínteses.
------------------------	---

Na etapa de obtenção das nanopartículas, seguiu-se o seguinte protocolo:

1) Em um béquer, utilizando um agitador mecânico de hélice e uma placa aquecedora, foram aquecidos dois litros de água destilada (obtida por osmose reversa laboratorial Permuton Modelo RO 0320) à uma temperatura um pouco abaixo de sua temperatura de ebulição, cerca de 80°C. Posteriormente, foi acrescentado hidróxido de sódio, NaOH (base forte), na concentração de 2 mol/L.

Figura 1.2 – Representação esquemática da montagem experimental para a elaboração de nanopartículas magnéticas.



Fonte: FRANÇA, 2018.

2) Em outro béquer, sob uma chapa com aquecimento e agitação magnética, foi aquecida a mistura das soluções salinas dos metais, previamente dosadas por ICP-OES, na proporção 2:1 (duas partes de ferro, para uma parte da mistura dos dois metais divalentes). Ou seja, 333 mL de cloreto férrico (FeCl_3) e 167 mL da mistura em diferentes volumes de cloreto de cobalto (CoCl_2) e de cloreto de cobre (CuCl_2), nas concentrações de 0,5 mol/L. Os metais foram aquecidos com o objetivo de favorecer a cinética da reação.

3) Após o início do processo de ebulição da solução de NaOH, transferiu-se a solução de mistura dos metais para o sistema alcalino. Nesse momento, a velocidade de adição das soluções dos metais interfere no tamanho das nanopartículas, no entanto, este trabalho não buscou observar as relações entre condições de síntese e tamanho de partícula, portanto, a adição da solução dos metais foi feita de maneira constante para todas as sínteses com auxílio de um funil de decantação, como descrito na tabela 1.1.

4) Manteve-se o sistema sob aquecimento e agitação durante 30 minutos.

5) Ao término dos 30 minutos, as nanopartículas foram obtidas como um precipitado magnético, então, removeu-se a chapa de aquecimento e o agitador mecânico, e uma placa magnética foi usada para agilizar a decantação do precipitado e facilitar o processo posterior de lavagem das nanopartículas.

6) O precipitado permaneceu em repouso até atingir a temperatura ambiente e então, realizou-se três lavagens do mesmo com água destilada, sempre retirando o sobrenadante com o auxílio de uma bomba de sucção. E observou-se que nas amostras que tinham cobre na composição, os sobrenadantes apresentaram coloração azul intensa.

1.1.2 Tratamento químico de superfície

Ao término da primeira etapa, as nanopartículas magnéticas foram obtidas na forma de um precipitado escuro. Devido às condições altamente básicas deste processo, as nanopartículas são carregadas negativamente, característica atribuída à presença de sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons (H^+) com o seu meio (RODRIGUES, 2016).

A etapa de lavagem do precipitado com água, reduz progressivamente a força iônica presente na dispersão. Posteriormente, na etapa 2a, submete-se o material (o precipitado) a um processo de acidificação, com a adição da solução de ácido nítrico (HNO_3), na concentração 2 mol/L. Esta etapa tem dois objetivos:

a) Inversão de carga superficial das nanopartículas, alterando-a de negativa para positiva e

b) Dissolução de subprodutos secundários eventualmente formados durante a etapa 1 (PILATI, 2017).

A etapa de acidificação visa uniformizar as características do produto formado (composição química, dimensões, polidispersão e morfologia), uma vez que é

comum o surgimento de nanopartículas heterogêneas. A duração dessa etapa foi de 3 horas e 30 minutos, para todas as amostras elaboradas. Sendo que o início da visualização da dissolução do precipitado foi o critério usado para definir o tempo da acidificação. Por isso, a evolução do sistema requer acompanhamento constante para garantir eficácia e reprodutibilidade.

Sabe-se que na condição de pH ácido, as nanopartículas são termodinamicamente instáveis e são degradadas espontaneamente. Esse fenômeno está diretamente relacionado à instabilidade termodinâmica das nanopartículas em meio ácido, condição que favorece sua degradação espontânea.

Para evitar esse processo, realizou-se um tratamento químico de superfície com a adição ao precipitado de 200 mL de solução de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), com concentração 0,5 mol/L, e depois, o sistema foi colocado em aquecimento e com agitação magnética. Após o início da ebulição, a solução foi mantida em aquecimento durante 20 minutos, sob agitação contínua, assegurando homogeneidade. Passado esse tempo, o sistema foi posicionado sobre um ímã para separação das nanopartículas magnéticas. Após uma hora, o sobrenadante foi extraído por sucção mecânica controlada, preservando o material tratado no fundo do recipiente.

O tratamento químico com nitrato férrico proporciona um enriquecimento em ferro na superfície das nanopartículas, melhorando sua estabilidade em meio ácido. Após este procedimento, observa-se nas nanopartículas, a formação de uma nova estrutura designada core-shell (núcleo-superfície), na qual: (a) o núcleo preserva a sua composição química original da nanopartícula sintetizada; e (b), envolto por uma casca superficial constituída por maguemitita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (PILATI, 2017).

1.1.3 Peptização

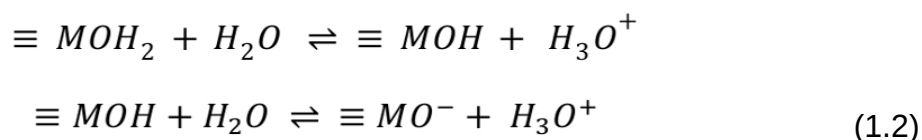
A etapa 3 da síntese de um EDL-MF envolve a remoção da força iônica do sistema através de lavagens sucessivas do precipitado obtido, após o tratamento de superfície, utilizando uma mistura de acetona e água. Após cada lavagem, o sobrenadante é removido com o auxílio de um ímã e de um sistema de sucção, evitando assim perda do material magnético. Posteriormente, as

nanopartículas são dispersas em uma solução ácida com o pH aproximadamente 2 (RODRIGUES, 2016).

A justificativa para as sucessivas lavagens do precipitado, conforme destacado por Rodrigues (2016), está relacionada às condições físico-químicas das nanopartículas em solução após o tratamento superficial com nitrato férrico. A força iônica da solução com o precipitado é excessivamente alta, o que impede a peptização necessária para obtenção de fluidos magnéticos estáveis.

1.1.4 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.



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 (SOUSA, 2003).

A análise dos equilíbrios existentes entre a superfície e a dispersão possibilita determinar como a densidade superficial de carga varia em função do pH do meio, das constantes de equilíbrio termodinâmico relativas aos equilíbrios descritos pelas equações (1.2) e da concentração total de sítios superficiais.

Segundo Campos (2005), a combinação de técnicas potenciométricas e condutimétricas permite analisar as mudanças na densidade superficial de carga em função do pH. Em ferritas simples, em pH neutro, a baixa densidade de

carga superficial resulta em repulsões coulombianas entre as partículas, levando à instabilidade dos fluidos magnéticos. Em contraste, quando o pH é inferior a 3,5 ou superior a 10,5, a superfície das nanopartículas atinge a saturação elétrica, e as interações eletrostáticas tornam-se intensas o suficiente para garantir a estabilidade do coloide. Para as ferritas mistas elaboradas neste estudo, essas análises serão realizadas posteriormente.

A seguir, são detalhados aspectos da estabilidade coloidal de um EDL-MF, pois além da carga superficial, outras forças físico-químicas influenciam essa estabilidade desses ferrofluidos, como a repulsão eletrostática dos íons presentes no meio de dispersão, as interações dipolo-magnéticas e as interações atrativas de Van der Waals. A estabilidade pode ser explicada pela teoria DLVO (*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*) que avalia balanço entre as forças repulsivas eletrostáticas e as forças atrativas de Van der Waals (PEREIRA, 2013).

1.2 Estabilidade coloidal

Um dos principais desafios contemporâneos da nanociência coloidal é prever e controlar a estabilidade de sistemas coloidais, pois é necessário relacionar os modelos teóricos com dados experimentais. Segundo Gomes (2007), a estabilidade dessas dispersões depende de um equilíbrio complexo entre as forças repulsivas (que promovem a estabilização do sistema) e forças atrativas (que induzem a desestabilização do sistema), que ocorrem durante o processo de síntese.

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. A seguir são detalhadas as questões relacionadas à estabilidade coloidal.

1.2.1 Forças interpartículas

Ferrofluidos magnéticos do tipo EDL-MF apresentam uma estabilidade coloidal resultante do balanço entre interações atrativas e repulsivas entre partículas. Nesta classe específica de nanomateriais, a estratégia utilizada para

promover a repulsão entre partículas pode ser promovida por uma barreira física ou estérica (atingida através de moléculas ligadas à superfície das nanopartículas) ou por meio uma barreira eletrostática (atingida por uma densidade superficial de cargas) (PILATI, 2017).

Nos ferrofluidos magnéticos, a estabilidade coloidal é assegurada por um cuidadoso equilíbrio entre as forças atrativas, como as interações de Van der Waals e dipolares magnéticas, e as forças repulsivas do tipo eletrostática, que são incorporadas ao sistema coloidal.

Um primeiro tipo de força atrativa entre partículas em um ferrofluido é a interação dipolar magnética, que surge devido à natureza magnética da fase dispersa. No caso de um fluido magnético, a fase dispersa consiste em nanopartículas magnéticas que possuem momentos magnéticos distintos de zero. E assim, a interação dipolar magnética entre uma partícula e suas vizinhas mudará / será variada conforme a orientação relativa dos momentos magnéticos (PILATI, 2017).

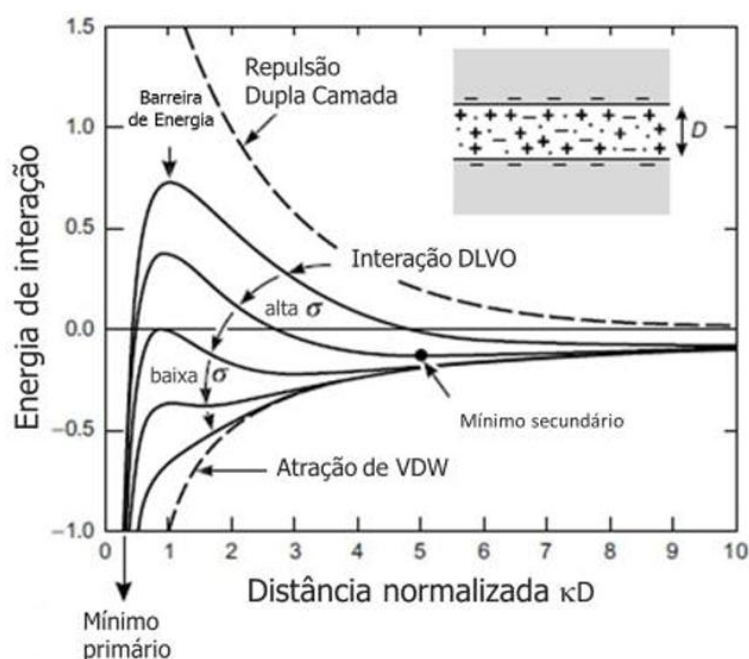
1.2.2 Potencial de interação de par

A discussão tradicionalmente utilizada para caracterizar e compreender a estabilidade de coloides carregados foi desenvolvida há mais de cinco décadas por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek sendo amplamente reconhecida como Teoria DLVO (ROBBINS, 1988). Desenvolvida há mais de 50 anos, que analisa interações interpartículas por meio de um potencial de par combinando repulsão eletrostática (devido à superposição de duplas camadas elétricas difusas, cuja extensão é definida pelo comprimento de Debye - DL) e atração de Van der Waals, gera um balanço energético repulsivo-atrativo que é elucidado por meio de um potencial de interação de par, que permite avaliar a estabilidade global do sistema. Conforme destacado por Israelachvili (2011), a abordagem DLVO permanece fundamental para nanocolóides convencionais, representando o potencial total de interação pela soma dos termos U_A (Van der Waals) e U_{Elec} (eletrostático), essenciais para prever comportamentos de agregação ou dispersão, conforme descrita pela seguinte fórmula, onde U_T é a representação de potencial de par:

$$U_T = U_A + U_{Elec} \quad (1.3)$$

A Figura 1.3 ilustra o potencial de interação entre partículas conforme a teoria DLVO em fluidos com dupla camada elétrica, analisando o equilíbrio entre as forças atrativas de Van der Waals e a repulsão eletrostática que induz concentrações de carga superficial ao coloide.

Figura 1.3 – Potencial de interação DLVO para fluidos magnéticos do tipo EDL-MF, em função da distância normalizada interpartículas κD .



Fonte: GOMES, 2014.

O potencial DLVO é analisado em função da distância normalizada entre partículas (κD), onde κ corresponde ao inverso do comprimento de Debye e D é a separação interpartícula. A concentração de carga superficial (σ) apresenta variações significativas, influenciando diretamente a magnitude e a forma das barreiras de energia repulsivas. Altos valores de σ elevam a barreira primária, estabilizando o sistema ao impedir a aglomeração, enquanto reduções em σ favorecem a aproximação das partículas, permitindo a formação de mínimos secundários (metaestáveis) e primários (aglomeração irreversível). Essa dualidade reflete o equilíbrio entre forças eletrostáticas e Van der Waals, determinante para a estabilidade coloidal (ISRAELACHVILI, 2011).

Capítulo 2

Caracterizações estrutural, morfológica e química dos fluidos magnéticos obtidos a partir de nanopartículas de ferritas mistas do tipo *core-shell*



2.1 Amostras elaboradas

A síntese química dos fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas mistas do tipo $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi obtida a partir da condensação química de uma mistura de cátions divalentes (Cu^{2+} e Co^{2+}) e de Fe^{3+} em meio alcalino após tratamento de superfície e de peptização das nanopartículas para estabilização coloidal, como explicado no Capítulo 1.

Foram elaboradas cinco amostras seguindo a proporção Fe:Cu:Co de 2:x:(1-x) com x variando de 0 a 1. As composições nominais correspondentes e os respectivos nomes das amostras estão apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição nominal das amostras elaboradas.

Nome das amostras	Composição nominal das amostras de ferritas mistas
RPF0	$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
RPF3	$\text{Cu}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
RPF5	$\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
RPF7	$\text{Cu}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
RPF10	$\text{CuFe}_2\text{O}_4@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Para todas as amostras listadas na tabela 2.1 foram realizadas as caracterizações estrutural, morfológica e química. Cada uma dessas caracterizações será descrita nas seções seguintes, onde também serão apresentados os resultados experimentais obtidos, acompanhados das discussões correspondentes, baseadas em cada técnica empregada.

2.2 Caracterização estrutural das nanopartículas

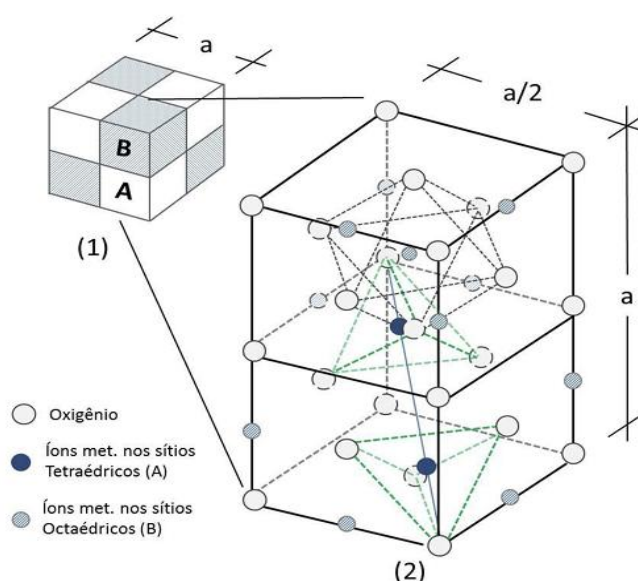
2.2.1 Estrutura cristalina das ferritas

Os fluidos magnéticos estudados neste trabalho são compostos por nanopartículas de ferritas com estrutura cristalina análoga ao 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 apresentam MFe_2O_4 como fórmula geral, onde M representa cátions metálicos divalentes (como Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} ou Fe^{2+}).

Embora a estrutura espinélio seja a principal configuração observada nesses fluidos, esses materiais também podem cristalizar em outras formas, como hexagonal ou ortorrômbica, dependendo das condições de síntese.

Essa configuração cristalográfica apresenta empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 sítios tetraédricos (chamados de A) e 32 sítios octaédricos (chamados de B), os quais são parcialmente ocupados: um oitavo dos sítios tetraédricos e metade dos octaédricos são preenchidos por cátions metálicos, conforme ilustrado na figura 2.1 (GOLDMAN, 2010; CULLITY & GRAHAM, 2009).

Figura 2.1 – Representação da célula elementar da estrutura cúbica do espinélio, destacando os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), além da ocupação parcial dos cátions nesses sítios.



Fonte: CABREIRA-GOMES, 2014.

A estrutura espinélio pode ser categorizada em normal, inversa ou mista conforme a distribuição catiônica nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B). Neste contexto, os elementos constituintes da estrutura espinélio e a ocupação catiônica nos sítios A e B são expressos pela seguinte fórmula cristalográfica:

$$\left[M_{(1-\delta)}^{2+} Fe_{\delta}^{3+} \right]_A \left[Fe_{(2-\delta)}^{3+} M_{\delta}^{2+} \right]_B O_4^{2-} \quad (2.1)$$

onde δ é o fator de ocupação, definido como a fração de cátions M^{2+} localizados nos sítios octaédricos (B). Essa distribuição determina 3 configurações distintas: (a) espinélio normal ($\delta = 0$) quando os cátions M^{2+} ocupam exclusivamente sítios A enquanto os cátions Fe^{3+} , apenas sítios B, com fórmula cristalográfica $(M^{2+})_A(Fe^{3+})_B O_4$. Já no caso (b), temos o espinélio inverso com fórmula cristalográfica $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}M^{2+})_B O_4$, onde cátions Fe^{3+} distribui-se igualmente entre sítios A e B. E o último caso (c) com espinélio misto ($0 < \delta < 1$) com ocupação parcial dos cátions Fe^{3+} e M^{2+} preenchendo parcialmente ambos os sítios.

A distribuição catiônica é determinada pelas energias de estabilização eletrostática resultantes do campo cristalino (SHRIVER, D. F.; ATKINS, 2008). Assim, a ocupação dos sítios catiônicos pode favorecer ambientes tetraédricos ou octaédricos dependendo da configuração eletrônica dos elementos e seus cátions. No caso de cátions metálicos com configuração eletrônica d^5 (como Fe^{3+} e Mn^{2+}), não há preferência por um sítio específico, resultando na formação de um espinélio misto ($0 < \delta < 1$).

Em contrapartida, quando o cátion metálico (M^{2+}) apresenta configuração eletrônica d^{10} (exemplo: Zn^{2+}), este terá preferência pelo sítio tetraédrico, resultando na formação de espinélio normal ($\delta = 0$). Por outro lado, cátions divalentes com configuração eletrônica d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 (como as ferritas de cobalto) tendem a ocupar prioritariamente o sítio octaédrico, originando o espinélio inverso ($\delta = 1$) (SHRIVER, D. F.; ATKINS, 2008).

2.2.2 Estudo por Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é um método fundamental para a caracterização microestrutural de materiais cristalinos, pois permite investigar o arranjo ordenado dos átomos em uma rede cristalina. Essa técnica baseia-se na

interação de feixes de raios X com os átomos da malha cristalina, resultando em reflexões regulares que formam um perfil de difração característico de cada fase cristalina (ATKINS & JONES, 2007). Como praticamente todas as propriedades de um sólido cristalino dependem de sua estrutura, a técnica é empregada para caracterizar a fase cristalina, apresentando vantagens como simplicidade, rapidez e confiabilidade dos resultados obtidos.

A difração de raios X baseia-se na interação da radiação eletromagnética com a estrutura cristalina, cujas dimensões características são comparáveis ao comprimento de onda da radiação incidente. A periodicidade da rede cristalina gera um feixe difratado por interferência construtiva em direções específicas, características da estrutura do cristal.

A relação fundamental que descreve essa difração é dada pela equação de Bragg, que relaciona o ângulo de difração θ , o comprimento de onda λ do feixe de raios X incidente e a distância interplanar d_{hkl} de um grupo de planos reticulares do cristal. Essa relação é expressa da seguinte maneira:

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

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.

Essa equação estabelece que a difração ocorre quando a diferença de caminho percorrida pelos raios refletidos em planos consecutivos é um múltiplo inteiro do comprimento de onda, resultando em uma interferência construtiva e um pico de intensidade detectável (BRAGG, W. H., 1913).

Conhecendo-se o ângulo de incidência e o comprimento de onda, utiliza-se a equação (2.2) para calcular as distâncias interplanares (d_{hkl}) e faz-se a identificação da intensidade relativa dos picos de difração e posteriormente, a comparação desses valores com os padrões das fichas ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) para cada material. Esse método permite indexar os picos característicos associados aos grupos de planos cristalinos (h, k, l), sendo particularmente aplicável a ferritas mistas do tipo espinélio – como as estudadas neste trabalho – que possuem estrutura cúbica, onde a distância interplanar está diretamente correlacionada aos índices de Miller, que definem a orientação desses planos na rede cristalina. E é dada por:

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

onde a é o parâmetro de malha, que define a rede cristalina, e h , k e l são os índices de Miller (SCHERRER, P., 1918).

A relação entre o tamanho cristalino das nanopartículas e a largura à meia altura do pico é calculado através da fórmula de Scherrer:

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

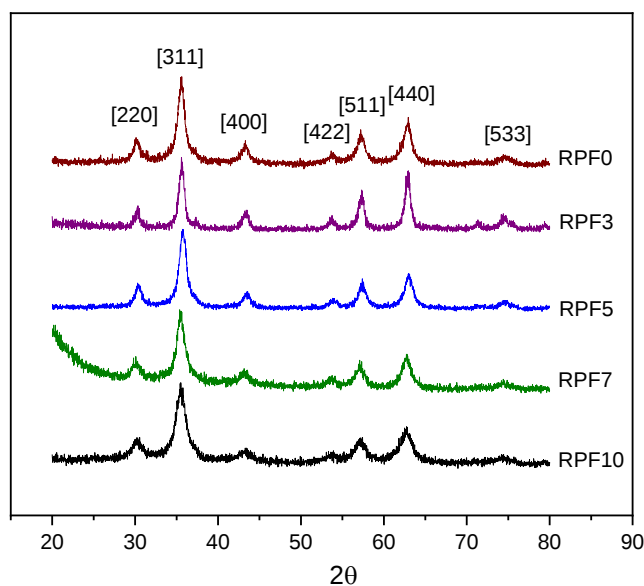
onde K é um fator de correção dependente da forma da partícula (0,9 para partículas esféricas), β é a largura à meia altura do pico de maior intensidade, corrigida pela largura intrínseca do feixe incidente, λ é o comprimento de onda da radiação e θ é o ângulo de incidência.

Com o objetivo de caracterizar a natureza do material, foram realizadas medidas de difração de raios X com as amostras em forma de pó, obtido a partir da secagem das alíquotas dos ferrofluidos elaborados, em estufa a 80°C.

As medidas foram feitas utilizando um espectrômetro Shimadzu XRD-6000 no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Nanoestruturados (LMCNano), no Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Tecnologia FT/UnB. O equipamento foi configurado no Bragg-Brentano utilizando-se a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). As amostras foram escaneadas a uma faixa 2θ de 10° a 90°, a varredura com taxa de 0,1°/min e intervalo de passos de 0,05°. O valor de β e 2θ para a determinação do diâmetro médio das partículas foi determinado pelo programa *OriginPro*.

Os difratogramas das amostras são estimados por meio da análise da largura do pico de difração de maior intensidade, dos quais o diâmetro médio da nanopartícula de cada amostra foi obtido usando a equação de Scherrer e apresentados na Figura 2.2 a seguir.

Figura 2.2 – Difratograma das amostras de ferrofluido de ferritas mistas de cobre-cobalto.



Os picos indexados no difratograma indicam a formação de estrutura cristalina do tipo espinélio. Não foi detectada a presença de fases cristalinas diferentes, o que indica a formação de núcleo estequiométrico recoberto por uma camada superficial de maguemitita.

Além disso, a partir do pico [311] de maior intensidade e utilizando as equações (2.3) e (2.4), foram calculados os valores dos parâmetros de malha $\langle a \rangle$ e dos tamanhos médios cristalinos (d_{RX}) apresentados na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Parâmetro de malha $\langle a \rangle$, diâmetro das nanopartículas (d_{RX}), como resultado da análise da técnica de difração de raios X.

Amostras	$\langle a \rangle$ (Å)	d_{RX} (nm)
RPFØ	8,36	8,34
RPF3	8,35	10,30
RPF5	8,32	7,96
RPF7	8,38	7,30
RPF10	8,37	5,59

Os valores obtidos (tabela 2.2) foram comparados com os valores de *bulk* para as ferritas simples, obtidos nas fichas ICDD, que são iguais a 8,35 Å para CuFe_2O_4 , 8,39 Å para CoFe_2O_4 e 8,33 Å para a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Inicialmente era esperada uma redução no parâmetro de malha, o que foi observado para as amostras RPFØ (8,36 Å), RPF3 (8,35 Å) e RPF5 (8,32 Å), sintetizadas, porém, para as amostras RPF7 (8,38 Å) e RPF10 (8,37 Å), os valores do parâmetro de malha diferem, o que pode ter ocorrido pela influência do térmico de superfície na etapa 2b de síntese, pois provavelmente há uma difusão dos íons de ferro pelos sítios cristalinos, de modo que eles possam ocupar os interstícios vazios ou substituir os interstícios ocupados pelos metais divalentes (RODRIGUES, 2016).

Além disso, ao se observar os diâmetros verifica-se que as amostras RPFØ (100% Co) e RPF10 (100%Cu) possuem diâmetros dentro dos valores reportados pela literatura. Souza (2003) obteve diâmetro médio de 5,5 nm, em síntese de ferrofluido constituído por nanopartículas de cobre, utilizando hidróxido de sódio como base.

Analisando os valores de d_{RX} da tabela 2.2 também é possível observar que ocorre um decaimento do diâmetro médio cristalino (diâmetros da ordem de 10,30 nm; 7,96 nm e 7,30 nm), à medida que a concentração de cobre aumenta, respectivamente em: RPF3 (30% Cu), RPF5 (50% Cu) e RPF7 (70% Cu). Aparentemente, a presença do cobre impede o crescimento das nanopartículas, gerando partículas menores. Esse efeito pode ocorrer devido a competição entre dois processos: i) a forte afinidade química dos cátions metálicos por algum sítio cristalino e ii) o equilíbrio metaestável da distribuição catiônica das nanopartículas.

De maneira geral, um dos objetivos do trabalho que era a síntese de fluidos magnéticos, compostos por nanopartículas de ferritas mistas de cobre e cobalto, com diâmetros controlados foi atingido.

2.3 Caracterização morfológica e determinação da polidispersão das nanopartículas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras sintetizadas foram investigadas utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), que permite a observação direta das nanopartículas, complementando os resultados da difração de raios X, de

maneira a se obter informações a respeito da morfologia e distribuição em tamanho das nanopartículas.

As micrografias foram obtidas com um microscópio JEOL JEM-2100, também equipado com um LaB6 operado até 200 kV, instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic – UFG, Goiânia).

No microscópio eletrônico, o feixe de elétrons é gerado e acelerado por uma fonte emissora (canhão de elétrons) e direcionado à amostra por meio de um conjunto de lentes magnéticas. Parte das lentes possui controles ajustáveis, possibilitando a otimização do foco e contraste, conforme desejado. Quando o feixe eletrônico interage com a amostra, os elétrons produzem sinais diversificados, como elétrons secundários e retroespalhados que fornecem informações sobre a morfologia e distribuição de tamanhos da amostra.

Para que o feixe de elétrons atravesse o material durante a análise, as amostras devem ser suficientemente finas (com espessura tipicamente inferior a ~ 500 nm), garantindo que o feixe eletrônico seja capaz de atravessá-la e fornecer informações a morfologia e distribuição de tamanhos. O preparo das amostras para análise envolve a diluição de uma gota do fluido magnético em água pura, dentro de um tubo *Eppendorf*. Em seguida, uma gota dessa solução é depositada sobre uma grade de cobre revestida com carbono, e a água é removida por evaporação sob vácuo.

O tamanho médio e a distribuição dimensional das nanopartículas são determinados por meio da medida do perímetro de cerca de 150 nanopartículas por meio do programa (*software*) ImageJ®, uma ferramenta gratuita e de código aberto desenvolvida especificamente para o processamento, edição e análise de imagens científicas, amplamente utilizada em diversas técnicas de microscopia.

Após a determinação da área (A), em nanômetros quadrados, constrói-se um histograma de distribuição de diâmetros das nanopartículas, permitindo a determinação da polidispersão e cálculo do tamanho médio foi determinado pelo programa *OriginPro*. E a função que melhor se ajusta ao histograma corresponde a uma distribuição do tipo log-normal, conforme descrita pela expressão:

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}DS} \exp \left[-\frac{1}{2S^2} \left(\ln \frac{D}{D_0} \right)^2 \right] \quad (2.5)$$

onde, D_0 representa o diâmetro mediano da distribuição ($\ln D_0 = \langle \ln D \rangle$) e S corresponde à largura característica da distribuição associada à polidispersão. O ajuste dos valores fornece os parâmetros da distribuição de diâmetro médio e o índice de polidispersão.

Além disso, é possível relacionar o diâmetro característico D_0 e o índice de polidispersão S da distribuição log-normal com o diâmetro obtido por DRX por meio da relação:

$$D_{RX} = D_0 \exp(2,5 \cdot S^2) \quad (2.6)$$

As figuras 2.3, 2.4 e 2.5 apresentam imagens típicas de TEM das nanopartículas de ferritas mistas de cobre-cobalto, em que se pode ter uma visão global das amostras e indicam a síntese de ferrofluidos com nanopartículas aproximadamente esféricas, com um certo grau de polidispersão em tamanho, característico do método de síntese utilizado na elaboração das amostras.

As figuras apresentam também os histogramas de tamanho das amostras RPF3, RPF5 e RPF7. Os resultantes das análises evidenciam que há um intervalo de diâmetro ao qual se concentra a maior parte das nanopartículas, caracterizando uma larga distribuição de tamanhos.

Figura 2.3 – (a) Histograma de distribuição em tamanho de nanopartículas a partir dos dados de MET da amostra RPF3. Em linha vermelha está o ajuste de curva do tipo log-normal. (b) Micrografia da amostra RPF3.

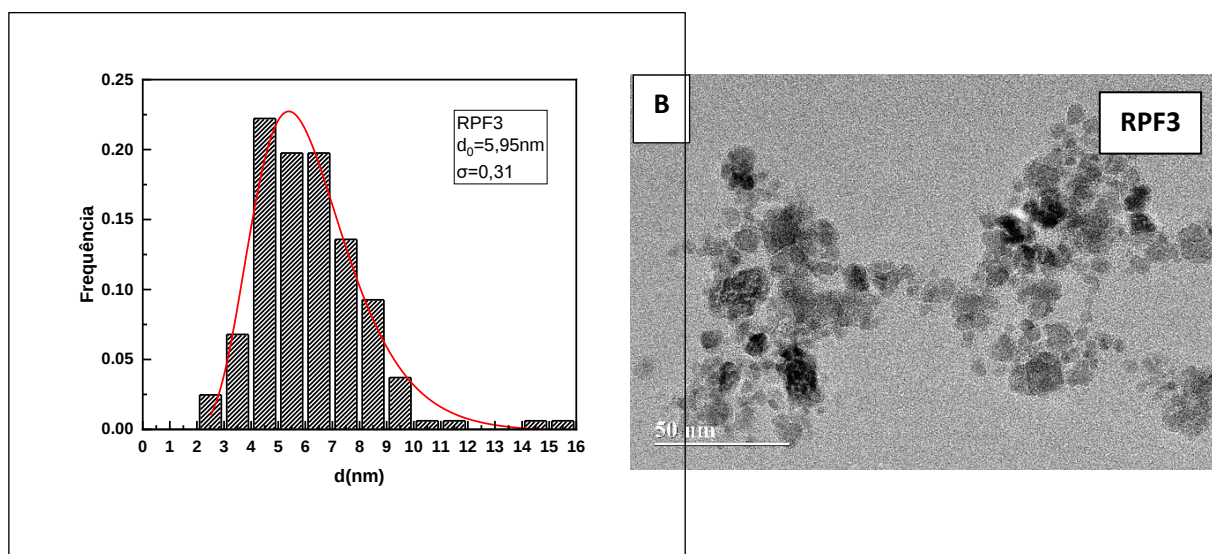


Figura 2.4 – (a) Histograma de distribuição em tamanho de nanopartículas a partir dos dados de MET da amostra RPF5. Em linha vermelha está o ajuste de curva do tipo log-normal. (b) Micrografia da amostra RPF5.

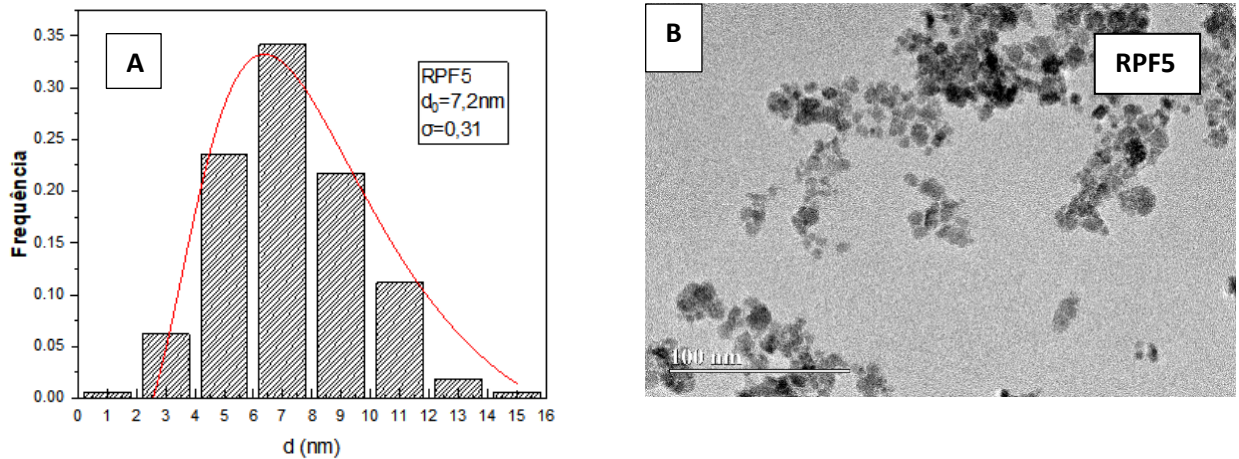
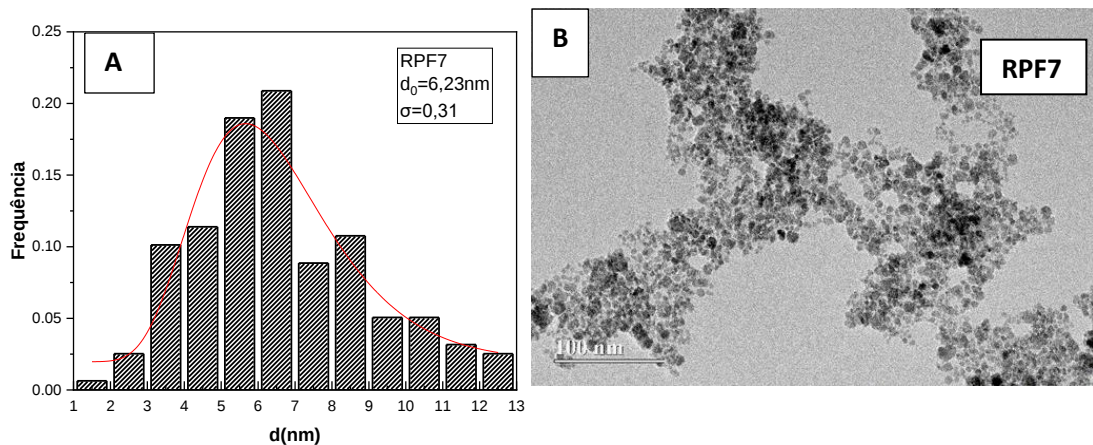


Figura 2.5 – (a) Histograma de distribuição em tamanho de nanopartículas a partir dos dados de MET da amostra RPF7. Em linha vermelha está o ajuste de curva do tipo log-normal. (b) Micrografia da amostra RPF7.



A tabela 2.3 apresenta as características estruturais das nanopartículas deduzidas da análise de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. Ao se comparar os valores obtidos para o diâmetro médio das nanopartículas de cada amostra elaborada, percebe-se que existe uma diferença nos valores de RPF3, $D_0 = 5,95 \text{ nm}$ e $D_{rx} = 10,30 \text{ nm}$, possivelmente isso ocorreu devido à baixa estática das imagens obtidas pela técnica de MET, pois ao

realizar a análise, estas tinham baixa resolução e com aglomerados de partículas, não sendo possível fazer uma análise fidedigna, assim como foi possível fazer com as demais amostras.

Tabela 2.3 – Valores do diâmetro obtido por MET (D_0), parâmetro de polidispersão (S), D_{rx} obtido por difração de raios X.

Amostras	D_0 (nm)	S	D_{rx} (nm)
RPFØ	7,83	0,33	8,34
RPF3	5,95	0,31	10,30
RPF5	7,87	0,31	7,96
RPF7	6,23	0,31	7,30
RPF10	6,77	0,36	5,59

Além disso, nota-se na tabela 2.3, que os diâmetros D_{rx} medidos são comparáveis, levando em consideração, o erro de 10% no valor do diâmetro associado à medida de difração de raios X. De modo geral, as análises mostram uma variação na polidispersão de 0,31 a 0,36. Sendo que a síntese realizada por coprecipitação hidrotérmica, leva a uma polidispersão de, em média, 0,3.

Tendo como referência os dados apresentados anteriormente, sabe-se que as nanopartículas elaboradas tem forma aproximadamente esférica, possuem estrutura cristalina como a do mineral espinélio e possuem tamanho nanométrico.

2.4 Caracterização química das nanopartículas

Para analisar a composição química das amostras utilizou-se as técnicas de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX). Cada uma das caracterizações será descrita nas seções

seguintes, como também serão apresentados os resultados experimentais obtidos.

2.4.1 Modelo núcleo-superfície de composição química

Certas propriedades dos fluidos magnéticos estão relacionadas à concentração de nanopartículas por unidade de volume. Esta concentração é representada em função da fração volumétrica (Φ), dada por:

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

sendo $\sum V_{NPS}$, o somatório de todos os volumes ocupados pelas nanopartículas e V_{FM} , o volume total do fluido magnético. O valor obtido pela razão calculada acima indica a quantidade de soluto na solução. Para o caso das amostras estudadas, esta fração volumétrica foi quantificada por métodos tradicionais de dosagem química.

As etapas 1 e 2a do processo de síntese produzem uma ferrita estequiometricamente homogênea do tipo $M'_x{}^{+2} M''_{1-x}{}^{+2} Fe_2O_4$, onde $M'_x{}^{+2}$ é o metal divalente cobre e $M''_{1-x}{}^{+2}$ o cobalto, e a fração molar χ_m de metal divalente na partícula é expressa por:

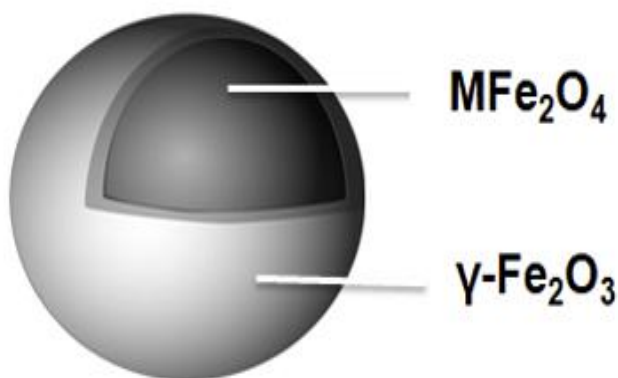
$$\chi_m = \frac{[M'_x{}^{+2} + M''_{1-x}{}^{+2}]}{[M'_x{}^{+2} + M''_{1-x}{}^{+2}] + [Fe^{+3}]} \quad (2.8)$$

Tourinho et al. (1998) destacam que o valor ideal da fração molar (χ_m) é 0,33, indicando que para cada malha elementar existe um terço de metais divalentes. No entanto, tal razão estequiométrica dificilmente é atingida, sendo o valor sempre inferior em razão da ação do ácido, com a dissolução parcial dos nanogrãos na etapa 2a da síntese. E soma-se a isso o fato que, após a etapa 2b, a fração molar tende a diminuir ainda mais, pois no tratamento hidrotérmico com nitrato férrico ocorre a incorporação de íons Fe^{3+} na superfície das nanopartículas.

Além disso, a liberação dos íons Fe^{3+} , Cu^{2+} e Co^{2+} não ocorre na proporção estequiométrica prevista pela fórmula da ferrita, sendo sempre inferior a 0,33, como será mostrado na seção seguinte.

O modelo apresentado a seguir considera a nanopartícula como sendo formada por um núcleo com composição química relativa à estequiometria da ferrita, envolvido por uma camada superficial não homogênea, de mesma simetria do núcleo, composta por maguemita.

Figura 2.6 – Representação esquemática de uma nanopartícula do tipo *core-shell* (núcleo-superfície).



Fonte: COPPOLA, 2016.

As nanopartículas aqui estudadas podem ser representadas em termos volumétricos, sendo a fração volumétrica do núcleo ($\Phi_{\text{núcleo}}$) proporcional a quantidade de metais divalentes e a fração volumétrica da superfície ($\Phi_{\text{superfície}}$) correspondente a quantidade de ferro da superfície. Assim, a fração volumétrica das nanopartículas magnéticas (Φ_p) é expressa pela equação abaixo:

$$\Phi_p = \Phi_{\text{núcleo}} + \Phi_{\text{superfície}} \quad (2.9)$$

A fração volumétrica é definida como a concentração de uma determinada fase vezes o seu volume molar, como consequência, para expressar a fração volumétrica do núcleo ($\Phi_{\text{núcleo}}$) ou da superfície ($\Phi_{\text{superfície}}$), é necessário utilizar os volumes molares das ferritas simples ponderados pela sua fração na estequiometria da ferrita mista:

$$\Phi_{\text{núcleo}} = ([M^{2+}]) \cdot \{xV_M^{\text{CuFe}_2\text{O}_4} + yV_M^{\text{CoFe}_2\text{O}_4}\} \quad (2.10)$$

$$\Phi_{\text{superfície}} = \frac{1}{2} \{[Fe^{3+}] - \frac{w}{x+y} \cdot [M^{2+}]\} \cdot V_M^{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.11)$$

onde $[M^{2+}]$ representa a soma: $([Cu^{2+}]) + [Co^{2+}]$ e $[Fe^{3+}]$ corresponde à concentração total de ferro, que considera a quantidade total contida no núcleo e na superfície (PEREIRA, 2019).

O volume molar da ferrita mista é calculado pela média ponderada dos volumes molares de cada ferrita pura correspondente (tabela 2.4).

Tabela 2.4 – Volumes molares tabelados das ferritas *bulk* de cobre e de cobalto e da maguemita.

Material	V _m (cm ³ /mol)
CuFe ₂ O ₄	44,22
CoFe ₂ O ₄	43,53
γ-Fe ₂ O ₃	31,47

Fonte: CAMPOS, 2005; GOMES, 2007.

Pelo modelo *core-shell* de partículas, é possível estimar a espessura média da camada de ferro (e) utilizando a seguinte equação:

$$e = \frac{Drx}{2} \times \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\frac{\Phi_{core}}{\Phi_{partícula}}} - 1 \right) \times \frac{N_{core}}{N_{shell}} + 1 \right]^{\frac{1}{3}} \right\} \quad (2.12)$$

onde, Drx é o diâmetro médio cristalino das nanopartículas determinado por difração de raios x, N_{core} é o número de átomos por célula unitária no núcleo (para nanopartícula de fórmula $MFe_2O_4 = 24$) e N_{shell} é o número de átomos por por malha na superfície (para a maguemita que compõe a superfície $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 21$).

2.4.2 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A composição química dos FF foi verificada usando a técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplada (ICP-OES) da Agilent (modelo 51), localizado no laboratório de Geoquímica e Água do Instituto de Geologia da UnB (LAGEQ/IG).

A introdução das amostras no plasma de argônio pode ser realizada utilizando um nebulizador que produz aerossol da amostra sob fluxo de argônio e o espectrômetro 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. As amostras de ferrofluido foram digeridas com ácido clorídrico concentrado à temperatura de ebulição e, em seguida, resfriadas à temperatura ambiente. A solução obtida foi diluída com uma solução de HNO_3 a 2% antes das análises. Os resultados foram analisados usando o modelo *core-shell* para determinar a proporção da superfície de maguemita (Φ_s / Φ_p), onde Φ_s e Φ_p , correspondem às frações de volume de maguemita e nanopartículas, respectivamente.

A Tabela 2.5 exibe os valores encontrados para os parâmetros calculados a partir da concentração de ferro $[\text{Fe}^{3+}]$ e dos metais $[\text{M}^{2+}]$ na amostra.

Tabela 2.5 – Resultados da fração volumétrica de partículas Φ_p (%) no fluido com suas contribuições de núcleo (Φ_n) e de superfície (Φ_s), fração molar (χ_m) e a espessura (e).

Amostras	Φ_p (%)	Φ_n/Φ_p	Φ_s/Φ_p	χ_m	e (nm)
RPFØ	2,86	0,64	0,36	0,21	2,09
RPF3	0,35	0,54	0,46	0,18	2,55
RPF5	2,40	0,48	0,52	0,16	1,29
RPF7	3,40	0,43	0,57	0,15	2,14
RPF10	1,33	0,26	0,74	0,09	2,95

A partir da tabela 2.5, extrai-se algumas conclusões importantes. O parâmetro χ_m tem como valor ideal em 0,33 para ferritas estequiométricas. No entanto, para todas as amostras, obteve-se valores menores que 0,33 evidenciando o tratamento hidrotérmico. Pode-se concluir que a camada superficial rica em Fe^{+3} ocupa grande parte do volume das partículas. E por sua vez, há uma diminuição dos valores de χ_m à medida que aumenta a concentração de cobre nas amostras.

Esse fator está relacionado ao tamanho das nanopartículas, pois quanto menor o diâmetro maior será a razão superfície/volume e consequentemente, maior será o enriquecimento em ferro e menor será a fração molar. Assim, ao se avaliar os dados da tabela 2.5, fica evidente um aumento da espessura da camada superficial rica em ferro em decorrência da diminuição do tamanho das nanopartículas. Sendo uma consequência do comportamento em nanoescala, visto que em partículas pequenas a relação superfície/volume aumenta.

2.4.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX)

A espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) é uma técnica analítica utilizada para caracterizar materiais por meio da detecção de fótons de raios X específicos de determinados elementos químicos, gerados quando elétrons de alta energia colidem com uma amostra sólida.

Nesta pesquisa, a composição química das amostras foi analisada utilizando um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (XRF/EDX) da marca Shimadzu, do modelo EDX 720 HS, localizado na Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ) da UnB. Este espectrômetro faz análises elementares (faixa de Na – U), com recipiente para amostras de tamanho de até 300 mm (diâmetro) x 150 mm (altura) e possui trocador automático de colimadores, sistema de câmera CCD para visualização de amostra, motor acionador de carrossel para amostras líquidas e sólidas.

As análises foram feitas nas amostras dos ferrofluidos, em forma de pó, obtidas após a secagem em estufa. O método de análise selecionado foi o semiquantitativo, que utiliza a intensidade teórica calculada para avaliar a sensibilidade dos elementos da amostra, determinando seus teores a partir da relação com as intensidades de raios X fluorescentes medidas.

Após cada análise e utilizando o cálculo da fração molar em metal divalente, conforme apresentado na equação (2.8), obtém-se, de forma semiquantitativa, a porcentagem de cada metal presente nas amostras. A Tabela 2.3 apresenta os resultados das cinco amostras, indicando as porcentagens de ferro, cobre e cobalto e χ_m .

Tabela 2.6 – Porcentagens dos metais presentes nas amostras obtidas pela técnica de EDX e valores do somatório do percentual dos metais divalentes e da fração molar (χ_m).

Amostra	%Fe	%Cu	%Co	%Cu + %Co	χ_m
RPFØ	73,25	-	26,75	26,75	0,27
RPF3	81,03	3,42	15,55	18,97	0,19
RPF5	86,73	6,48	6,79	13,27	0,13
RPF7	86,73	8,03	5,24	13,27	0,13
RPF10	89,30	10,70	-	10,70	0,11

A tabela 2.6 apresenta a porcentagem dos metais existentes nas amostras de ferrofluido. De acordo com os dados, verifica-se que há uma diminuição do χ_m e isso ocorre devido a uma dissolução parcial das nanopartículas que se inicia na etapa 2a de síntese, além disso, o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico (etapa 2b) diminui ainda mais o valor esperado para a estequiometria ideal, pois ocorre a incorporação de íons Fe^{+3} na superfície da nanopartícula. Soma-se a isso, o fato de não obter a razão estequiométrica $2:x:(1-x)$ dos íons Fe^{+3} , Cu^{+2} e Co^{+2} respectivamente, como esperado na fórmula, o que gera valores inferiores a 0,33.

E, verifica-se uma relação direta entre o aumento da porcentagem de cobre e a diminuição do χ_m , pois foi observado, no sobrenadante após a etapa de coprecipitação (etapa 1 da síntese), a presença de coloração azul intensa, possivelmente indicando que parte do íon cobre não permaneceu na estrutura da ferrita elaborada

Não é possível determinar com exatidão a estequiometria das nanopartículas após a etapa de enriquecimento férrico, seja por este método ou mesmo por ICP-OES. Isso ocorre porque o processo de incorporação do ferro ocorre pela formação de uma superfície recobrindo o núcleo de composição química previamente estabelecida. Essa camada superficial apresenta uma estrutura semelhante à maguemitita, que implica que a concentração percentual em ferro e em metais divalentes do material analisado reflete a contribuição combinada das duas estruturas (núcleo e camada superficial).

Uma observação qualitativa foi que, em todas as amostras nas quais o íon Cu^{2+} está presente, obteve-se o sobrenadante após a etapa de coprecipitação com uma coloração azul intensa, indicando a presença do íon Cu^{+2} em meio aquoso (perda de cobre durante a síntese) e não participando da formação da estrutura cristalina.

Conclusões e perspectivas

O trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização estrutural, morfológica e química de ferritas mistas de nanopartículas magnéticas de estequiometria $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com variação dos valores de x entre 0 e 1. Para isso, as nanopartículas magnéticas de cobre e cobalto foram produzidas pelo método da coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, utilizando hidróxido de sódio como base. Em seguida, foram realizadas a acidificação com ácido nítrico e o tratamento superficial com nitrato férrico, preparando as nanopartículas para a dispersão em meio ácido e, assim, possibilitando a obtenção, com êxito, amostras de fluidos magnéticos com dupla camada elétrica.

A síntese das nanopartículas baseadas em ferritas mistas de cobre-cobalto foi realizada com sucesso através da coprecipitação hidrotérmica, consistindo em uma técnica versátil, que permite o controle de diversos parâmetros. Foram sintetizadas amostras, onde variou-se o teor de ambos os metais e manteve-se fixos: a concentração da base alcalina NaOH, a velocidade de agitação e a velocidade de adição da solução contendo os cátions metálicos à base. As nanopartículas sintetizadas passaram por um tratamento superficial para obtenção de uma superfície superficial rica em Fe, prevenindo a degradação das partículas em meio ácido e possibilitando a obtenção de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica, com estabilidade coloidal a longo prazo.

A análise de difração de raios X (DRX) confirmou que todas as amostras sintetizadas apresentam um arranjo cristalográfico do tipo cúbico espinélio. Foi determinado o tamanho médio cristalino, utilizando a equação de Scherrer, com diâmetros da ordem de 10,30 a 5,59 nm. Sabe-se, com base na literatura, que fluidos magnéticos podem ser convenientemente elaborados fazendo uso de nanopartículas neste intervalo de tamanho. Assim, a pesquisa demonstrou a viabilidade de sintetizar nanopartículas baseadas em ferritas mistas de cobre-cobalto e dispersá-las em meio aquoso.

Por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a análise das micrografias obtidas, pode-se destacar que as nanopartículas que compõem os fluidos magnéticos, apresentam forma aproximadamente esférica, não foram observadas cadeias de partículas formando grandes bastonetes

amorfo, as amostras tem polidispersão média de 0,31, 0,33 e 0,36, estando de acordo com o método de síntese usado, e as nanopartículas possuem tamanhos variando entre 7,87 e 5,95 nm.

A composição química dos fluidos magnéticos foi verificada usando a técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplada (ICP-OES). Para todas as amostras, obteve-se valores de χ_m menores que 0,33 evidenciando o tratamento hidrotérmico. Esse fator está relacionado ao tamanho das nanopartículas, pois quanto menor o diâmetro maior será a razão superfície/volume e consequentemente, maior será o enriquecimento em ferro e menor será a fração molar.

Por intermédio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (EDX), foi possível confirmar a composição química das amostras. Verificou-se uma relação direta entre o aumento da porcentagem de cobre e a diminuição do χ_m , pois foi observado, no sobrenadante após a etapa de coprecipitação (etapa 1 da síntese), a presença de coloração azul intensa, possivelmente indicando que parte do íon cobre não permaneceu na estrutura da ferrita elaborada, ficando em solução.

Neste contexto, os resultados aqui discutidos mostram que os objetivos foram atingidos e a pesquisa abre perspectivas para pesquisas futuras, como o estudo magnético das amostras, além de ser possível trabalhar as características das nanopartículas a partir de diferentes parâmetros de síntese e um estudo, com a caracterização química, estrutural e morfológica das amostras após cada etapa de síntese.

Referências

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

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.

CABREIRA-GOMES, R. **Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell: propriedades magnéticas e termodifusivas**, 2014. Tese (Doutorado em Física) Universidade de Brasília & Université Pierre et Marie Curie.

CAMPOS, Alex Fabiano Cortez. **Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos: uma abordagem eletroquímica**. 2005. 211 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

CAMPOS, A. F. C., MICHELS-BRITO, P. H., SILVA, F. G., GOMES, R. C., GOMIDE, G., DEPEYROT, J. **Removal of direct yellow 12 from water using CTAB coated core-shell bimagnetic nano adsorbents**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 103031, 2019.

COPPOLA, P. et al. **Hydrothermal synthesis of mixed zinc–cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties**. Journal of Nanoparticle Research, Springer Netherlands, v. 18, n. 5, p. 138, 2016.

CULLITY, B. D., GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Second Ed. ed. John Wiley & Sons, 2009.

FRANÇA, Carlos Alberto Soares de. **Elaboração e caracterização de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$** . 2018. 67 f., il. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) - Universidade de Brasília, Planaltina, 2018.

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.

Gomes, J.A. Sousa, M.H. da Silva, G.J. Tourinho, F.A. Mestnik-Filhoc, R. J. Itri, G.M. Azevedo, Depeyrot, J. **Cation distribution in copper ferrite nanoparticles of ferrofluids**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 300 (2006) 213–216.

GOMIDE, Guilherme Siqueira. **Uma contribuição ao nanomagnetismo: dependência térmica da coercividade e da anisotropia magnética em sistemas polidispersos de partículas ferrimagnéticas**. 2018. 94 f., il. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**. 3. ed. Academic Press Elsevier, 2011.

KHODASHENAS, B., GHORBANI, H. R.; **Synthesis of copper nanoparticles: an overview of the various methods**. Korean Journal of Chemical Engineering, v. 31, n. 7, p. 1105 a 1109, 2014.

MASSART, R. **Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media**. IEEE Transactions on Magnetics, 17(2):1247–1248, 1981.

MASUNGA, N., BHEKIE B. MAMBA, YOHANNES W. GETAHUN, AHMED A. EL-GENDY, KEBEDE K. KEFENI, **Synthesis of single-phase superparamagnetic copper ferrite nanoparticles using an optimized coprecipitation method**, Materials Science and Engineering: B, Volume 272 (2021).

MATHEW, T., RAO, B.S. GOPINATH, C.S. **Tertiary butylation of phenol on $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$: catalysis and structure-activity correlation**, Journal of Catalysis 222 (2004) 107–116.

NIKOLIC, V. N., VASIC, M., MILIC, M.M.; **Observation of low- and high-temperature CuFe_2O_4 phase at 1100 °C: The influence of Fe^{3+} ions on CuFe_2O_4 structural transformation**. Ceramics International, v.44, p. 21145–21152, 2018.

PEREIRA, Ícaro Alexandre Francisco dos Santos. **Aplicação do modelo de distribuição bidispersa na investigação da densidade superficial de carga estrutural em coloides magnéticos**. 2014. xiii, 73 f., il. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) - Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

PEREIRA, Bárbara Camile Cavalcante. **Magnetização e anisotropia magnética de nanopartículas à base de ferrita mista de cobalto, zinco e cobre**. 2019. ix, 54 f., il. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

PH. TAILHADES, C. VILLETTE, A. ROUSSET, G.U. KULKARNI, K.R. KANNAN, **Cation migration and coercivity in mixed copper–cobalt spinel ferrite powders**. Journal of Solid State Chemistry 141 (1998) 56–63.

PILATI, Vanessa Peixoto Jucá. **Estudo Experimental Sobre a Eficiência de Nanopartículas de Ferritas de Zn-Mn para Magneto Hipertermia: de Características Intrínsecas ao Comportamento Coletivo**. 2017. x, 201 f., il. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

RODRIGUES, Priscilla Coppola de Souza. **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**. 2016. xvi, 136 f., il. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

ROE, D.; BONN-SAVAGE, N.; GIBBINS, B.; ROULLET, J.-B. **Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters by silver nanoparticles**. Journal of Antimicrobial Chemotherapy. v. 61, p. 869-876, 2008.

ROSENSWEIG, R. **Ferrohydrodynamics**, Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1985.

SCHERRER, P.; **Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of rotgen**. Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, v. 2, p. 96-100, 1918.

SHAW, Duncan J. **Introdução a Química dos Colóides e de Superfície**. São Paulo: Edgard Bluncher Ltda, 1975. 185 p. SHLIOMIS, M I. Magnetic fluids. Soviet Physics Uspekhi, Moscou, v. 17, p.153-169, fev. 1974.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4. ed. ed. Bookman, 2008.

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.

TOURINHO, F. A. et all. **Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL- MF) Based on Spinel Ferrite Nanostructures $[(M^{+2}_{(1-x)}Fe^{+3}_{(x)})_A[(Fe^{+3}_{(2-x)}M^{+2}_{(x)})_B]O_2$** . Brazilian Journal of Physics. Brasília, p. 1-16. 28 out. 1998.

ZHANG, H. W.; LIU, Y.; SUN, S. H. **Synthesis and assembly of magnetic nanoparticles for information and energy storage applications**. Frontiers of Physics in China, v. 5, n. 4, p. 347–356, 2010.