UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
MESTRADO EM FÍSICA

ANA LÚCIA GURGEL

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $CoFe_2O_4$ E $CoFe_2O_4/CoFe_2$ NANOESTRUTURADOS

MOSSORÓ/RN
MAIO/2010

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

ANA LÚCIA GURGEL

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $CoFe_2O_4$ E $CoFe_2O_4/CoFe_2$ NANOESTRUTURADOS

Dissertação apresentada ao Mestrado em Física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Milton Morais Xavier Júnior

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. João Maria Soares

MOSSORÓ/RN
MAIO/2010

ANA LÚCIA GURGEL

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $CoFe_2O_4$ E $CoFe_2O_4/CoFe_2$ NANOESTRUTURADOS

Dissertação apresentada ao Mestrado em Física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em 07/05/2010

Banca Examinadora

Orientador
Prof. Dr. Milton Morais Xavier Júnior
UFERSA

Examinador Externo
Prof. Dr. José Humberto de Araújo
UFRN

Examinador Interno
Prof. Dr. João Maria Soares
UERN

DEDICATÓRIA

A Deus, pela sabedoria e infinita misericórdia estendida em minha existência.

Aos meus amados pais, Francisco Antônio Gurgel e Antônia Maria Gurgel, pelo amor, cuidado e apoio em todos os momentos de minha vida.

Aos meus estimados irmãos, Francisco Amauri Gurgel e Ana Kátia Gurgel, que sempre me motivaram a continuar em meio aos obstáculos.

Aos meus queridos amigos, Cleone Silva, Dayane Chaves, Eloise Cristina e Fernanda Gurgel, que me deram o combustível necessário nesses 2 anos de batalha.

E a Phelipe Sena, por ter chegado em minha vida de uma maneira bem especial si tornando campanheiro, parceiro, amigo e muito mais que namorado.

Dedico este trabalho com muito amor e carinho, MUITO OBRIGADA!

AGRADECIMENTOS

- *Ao Prof. Milton Morais Xavier Júnior pela orientação e conselhos.*
- *Aos prof. João Maria Soares e Antônio Marco Torres Morales pelas discussões, dicas e incentivos na elaboração desse trabalho.*
- *A todos os professores do mestrado.*
- *A minha amiga, Dayane de Souza Chaves, que muito me ajudou na produção de amostras e fixação do conhecimento. Sendo de fundamental importância na conclusão de mais uma etapa na minha vida.*
- *A minha família que tanto amo, pela compreensão nos momentos em estive ausente. E é claro pela torcida e apoio.*
- *Aos meus amigos Niáskara Tárvares, Magda Silveira, Fátima e Vanuza.*
- *Aos funcionários da UERN representados pelas tão estimadas Emanuella Veras, Rosita Rodrigues e Fátima Souza.*
- *A Universidade do Estado do Rio Grande Norte-UERN.*
- *Aos companheiros do LAMOp, Ozivam, Sinval e Leonardo, pela colaboração na produção e análise das amostras.*
- *Ao Prof. Dr. José Humberto de Araújo, pelas medidas de magnetização feitas no Laboratório de Magnetismo UFRN.*
- *Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki, pelas medidas de DRXs feitas no Laboratório de Raios-X - UFC.*
- *Ao Prof. Dr. Fernando Machado, pelas medidas de MET nos laboratórios de Física da UFPE.*

- *A Prof. Dr. Elisa Baggio Saitovitch, pelas medidas de Espectroscopia Mössbauer no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

- *Ao Departamento de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal Rural do Semi-Àrido, Mossoró, RN, Brasil.*

- *Ao Departamento de Física, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, RN, Brasil.*

- *À Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Ensino Superior (CAPES) que foi agente financiador deste trabalho.*

A PEQUENA ANDORINHA

Certa vez houve uma inundação numa imensa floresta. O choro das nuvens que deveriam promover a vida dessa vez anunciou morte. Os grandes animais bateram em retirada fugindo do afogamento, deixando até filhos para trás. Devastavam tudo o que estava à frente. Os animais menores seguiam seus rastros. De repente uma pequena andorinha, toda ensopada, apareceu na contramão procurando a quem salvar.

"As hienas viram a atitude da andorinha e ficaram admiradíssimas. E disseram: 'Você é louca! O que poderá fazer com um corpo tão frágil?'. Os abutres brandaram: 'Utopia! Veja se enxerga a sua pequenez!'. Por onde a frágil andorinha passava era ridicularizada. Mas, atenta, procurava alguém que pudesse resgatar. Suas asas batiam fatigadas, quando viu um filhote de beija-flor debatendo-se na água, quase se entregando. Apesar de nunca ter aprendido a mergulhar, ela se atirou na água e com muito esforço pegou o diminuto pássaro pela asa esquerda. E bateu em retirada, carregando o filhote no bico."

"Ao retornar, encontrou outras hienas, que não tardaram a declarar: 'Maluca! Está querendo ser heroína!'. Mas não parou; muito fatigada, só descansou após deixar o pequeno beija-flor em local seguro. Horas depois, encontrou as hienas embaixo de uma sombra. Fitando-as nos olhos, deu a sua resposta: 'Só me sinto digna das minhas asas se eu as utilizar para fazer os outros voarem'."

No momento seguinte, após uma inspiração profunda e penetrante, o vendedor de sonhos disse a mim e a meus amigos:

- Há muitas hienas e abutres na sociedade. Não esperem muito dos grandes animais. Esperem deles, sim, incompreensões, rejeições, calúnias e necessidades doentia de poder. Não os chamo para serem grandes heróis, para terem seus feitos descritos nos anais da história, mas para serem pequenas andorinhas que sobrevoam anonimamente a sociedade amando desconhecidos e fazendo por eles o que está ao seu alcance. Sejam dignos das suas asas. É na insignificância que se conquistam os grandes significados, é na pequenez que se realizam os grandes atos. (O Vendedor de Sonhos - O Chamado)

RESUMO

Este trabalho consiste na preparação e caracterização estrutural e magnética de nanopartículas de ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$) e do sistema núcleo-camada $CoFe_2O_4/CoFe_2$ obtidos através do desenvolvimento de métodos químicos novos, como a Reação por Coordenação Iônica (RCI) e a Reação por Coordenação Iônica Modificada (RCIM), além do Médodo de Oxidação. O RCIM utiliza o surfactante Tween, além da quitosana utilizada no método RCI, como agente que controla o processo de formação das nanopartículas. A caracterização estrutural foi realizada através da difração de raios-X, do espalhamento dinâmico de luz e da microscopia eletrônica de transmissão. Estas medidas revelaram a formação de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ com ótima cristalinidade e distribuição de tamanhos relativamente estreita. Os tamanhos médios das amostras desta série, na faixa de 6,5 nm a 108 nm, foram estimados através do refinamento Rietveld. Para a série de $CoFe_2O_4/CoFe_2$, os difratogramas de raios-X mostraram claramente os picos da ferrita de cobalto sobrepostos aos da liga $CoFe_2$. Medidas de difração raios-X de baixo ângulo revelaram dois picos que interpretamos, em relação à formação do sistema núcleo-camada, como sendo um relacionado à espessura da camada de $CoFe_2$ e o outro relativo ao tamanho das partículas de $CoFe_2O_4$ do núcleo. A caracterização magnética foi realizada pelas medidas de magnetometria de amostra vibrante e de Espectroscopia Mössbauer. Para a série das ferritas, estas medidas mostraram fases magnéticas desde o superparamagnetismo até o estado bloqueado em temperatura ambiente em função do aumento do tamanho das partículas. Para o sistema núcleo-camada, os espectros Mössbauer mostraram dois sextetos com campos hiperfinos próprios da ferrita de cobalto e da liga $CoFe_2$.

Palavras-chave: ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$), liga $CoFe_2$, Reação por Coordenação Iônica Modificada (RCIM), sistema núcleo-camada, refinamento Rietveld, superparamagnetismo, estado bloqueado.

ABSTRACT

This work consists of the preparation and structural and magnetic characterization of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles, obtained through the development of new chemical methods, such as Reaction by Ionic Coordination (RIC-patent pending) and Reaction by Modified Ion Coordination (MRIC). The latter, uses the surfactant Tween, in addition to chitosan used in the RCI method, an agent for controlling the process of nanoparticle formation. The structural characterization was performed using X-ray diffraction, dynamic light scattering and transmission electron microscopy. The results revealed the formation of nanoparticles ($CoFe_2O_4$) with excellent crystallinity and a relative narrow size distribution. The average sizes of the samples in this series were estimated, by Rietveld refinement, to be in the range 6.5 nm to 108 nm. For the $CoFe_2O_4/CoFe_2$ series, X-ray diffraction showed cobalt ferrite peaks together with the alloy $CoFe_2$. Measurements of low angle X-ray diffraction showed two peaks that we interpret, in relation to the formation of the core-layer, as one being related to the thickness of the $CoFe_2$ and the other to the particle size of the ($CoFe_2O_4$) core. The magnetic characterization was performed by the vibrating sample magnetometry and Mossbauer spectroscopy. For the series of ferrites, these measurements showed magnetic phases ranging from superparamagnetism to the blocked state at room temperature as function of increasing particle size. For the core layer system, the Mossbauer spectra showed two sextets with hyperfine fields compatible with those of ferrite the cobalt alloy $CoFe_2$.

Keywords: cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$), cobalt alloy $CoFe_2$, Reaction by Modified Ion Coordination (RICM), core-shell, Rietveld refinement, superparamagnetism, blocked state.

Sumário

Lista de Figuras **x**

Lista de Tabelas **xiv**

1 Introdução **1**

2 Revisão **4**

2.1 Materiais Magnéticos 4

2.1.1 Unidades e Termos Magnéticos 5

2.1.2 Tipos de Comportamentos Magnéticos 6

2.1.3 Curva de Histerese Magnética 10

2.1.4 Domínios Magnéticos 11

2.1.5 Ansitropia Magnética 13

2.2 Superparamagnetismo 14

2.3 Modelo de Stoner-Wohlfarth 15

2.4 Ferritas 17

2.4.1 Propriedades Cristalinas e Magnéticas das Ferritas tipo Espinélio 18

2.4.2 Propriedades Cristalinas e Magnéticas da Ferrita de Cobalto . . 21

2.5 Métodos de Preparação de Amostras 22

2.5.1 Método Sol-Gel 22

2.5.2 Moagem em Moinho de Bolas 23

2.5.3 Microemulsões 23

2.5.4 Método de Reação por Coordenação Iônica-RCI 25

2.5.5 Método de Reação por Coordenação Iônica Modificado-RCIM . 26

2.6 Caracterização de Amostras 26

2.6.1 Difração de Raios-X 27
2.6.2 Refinamento Rietveld 30
2.6.3 DLS(dynamic light scattering) no Nanotrac 30
2.6.4 Microscópia Eletrônica de Transmissão 34
2.6.5 Magnetometria Por Amostra Vibrante 36
2.6.6 Espectroscopia Mössbauer 38

3 Procedimento Experimental 42
3.1 Sufactante-Tween 42
3.1.1 TWEEN 20 43
3.1.2 TWEEN 60 44
3.1.3 TWEEN 80 44
3.1.4 TWEEN 85 45
3.2 Concentração Micelar Crítica-CMC 45
3.3 Solução de Quitosana 47
3.3.1 Preparo das amostras de $CoFe_2O_4$ pelo Método Reação por Co-ordenação Iônica Modificada-RCIM 48
3.3.2 Preparação das amostras de $CoFe_2O_4$ pelo Processo de Oxidação 49
3.3.3 Produção das amostras de $CoFe_2O_4/CoFe_2$ em atmosfera de Hidrogênio 51

4 Resultados e Discussões 53
4.1 Amostras de $CoFe_2O_4$ obtidas pelo Método RCIM 53
4.1.1 Tensiometria e Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) 53
4.1.2 Difratometria de Raios-X 55
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão 57
4.1.4 Magnetometria por Amostra Vibrante 59
4.1.5 Espectroscopia Mössbauer 63
4.2 Aperfeiçoamento do Método RCIM 68
4.2.1 Amostras de $CoFe_2O_4$ variando as quantidades do Tween no Método RCIM 68

4.2.2 Amostras de $CoFe_2O_4$ variando o tempo de agitação do Tween no Método RCIM 69
4.2.3 Amostras de $CoFe_2O_4$ variando a concentração de sais no Método RCIM 70
4.3 Amostras de $CoFe_2O_4$ preparadas pelo Processo de Oxidação 71
4.3.1 Difratometria de Raios-X 71
4.3.2 Magnetometria por Amostra Vibrante 73
4.4 Amostras de $CoFe_2O_4/CoFe_2$ preparadas em atmosfera de Hidrogênio 74
4.4.1 Difratometria de Raios-X 74
4.4.2 Magnetometria por Amostra Vibrante 76
4.4.3 Espectroscopia Mössbauer 77

5 Conclusões **79**
5.1 Considerações Finais 79
5.2 Amostras de $CoFe_2O_4$ produzidas pelo Método RCIM 79
5.3 Amostras de $CoFe_2O_4/CoFe_2$ em atmosfera de Hidrogênio 81
5.4 Perspectivas 81

Referências Bibliográficas **83**

Lista de Figuras

2.1 Orientação dos dipolos magnéticos na saturação e Curva de MxH do material ferromagnético. 7

2.2 Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura $T < T_C$ e Curva de MxH do material ferrimagnético. 8

2.3 Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e Curva de MxH do material paramagnético. 8

2.4 Curva de MxH do material diamagnético. 9

2.5 Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo (T=0) e Curva de MxH do material antimagnético. 10

2.6 Ciclo de histerese. 11

2.7 Esquema de uma parede de domínio de 180º (A) e da ordenação dos momentos magnéticos em uma parede de domínios adjacentes (B). . . . 12

2.8 Esquema de dois materiais ferromagnéticos exibindo estrutura de multidomínios (A) e monodomínio (B). 13

2.9 Variação de coercividade intríseca H_{ci} com o diâmetro das partículas e, curvas de histerese correspondentes. 14

2.10 Representação esquemática da barreira de energia para magnetização reversa. 16

2.11 Representação da estrutura cíbica de face centrada. 19

2.12 Célula unitária de uma estrutura cristalina cúbica de face centrada do tipo espinélio. 20

2.13 Distribuição de momentos magnéticos da $C_oFe_2O_4$. 21

2.14 Produtos Formados pelo Sol-Gel. 22

2.15 Microemulsão em Micela Normal. 24
2.16 Microemulsão em Micela Reversa. 24
2.17 Cadeia Estrutural da Quitosana. 25
2.18 Diagrama ilustrativo do Processo RCI. 26
2.19 Estrutura cristalina do $NaCl$ mostrando arranjo regular dos íons Na^{+1} e Cl^{-1}. À direita cristais de $NaCl$, cuja morfologia externa está relacionada ao arranjo da estrutura cristalina. 27
2.20 Ilustração da Difração de Raios-X. 28
2.21 Difratômetro de Raios-X do LAMOp. 29
2.22 Interior do Difratômetro de Raios-X. 29
2.23 Refinamento Rietveld de uma amostra $CoFe_2O_4$ na tela do programa MAUD. 30
2.24 Espalhamento de Luz Dinâmico e o Nanotrac. 31
2.25 Detecção Heterodina. 32
2.26 Gráfico de dispersão mostrando a eficiência versus tamanho das partículas para uma determinada combinação de índice de refração de líquidos. . . 33
2.27 Este gráfico dá uma visão expandida da eficiência de espalhamento na região de 0,0 a 0,1 mícron. 33
2.28 Gráficos da Velocidade Média da Partícula relacionando tamanho da partícula, temperatura e viscosidade do Fluído. 34
2.29 Imagens de Microscópia Eletrônica de Transmissão. 35
2.30 Microscópio Eletrônico de Transmissão. 35
2.31 Sistema de Movimentação da Amostra. 36
2.32 Partes Integrantes do VSM do LAMOp. 37
2.33 Arranjos para bobinas. 38
2.34 Figura esquemática dos níveis de energia do núcleo de ^{57}Fe da fonte (a) e para o absorvedor em três situações distintas: (b) absorvedor com átomos de ^{57}Fe tendo GCE = $B_{hf} = 0$,(c) absorvedor com átomos de ^{57}Fe tendo GCE $\neq 0$ e $B_{hf} = 0$ e(d) absorvedor com átomos de ^{57}Fe tendo GCE = 0 e $B_{hf} \neq 0$. 39
2.35 Espectros Mössbauer para diferentes τ. 40

3.1 Fórmula Estrutural do TWEEN 20. 43
3.2 Fórmula Estrutural do TWEEN 60. 44
3.3 Fórmula Estrutural do TWEEN 80. 44
3.4 Fórmula Estrutural do TWEEN 85. 45
3.5 Processo ilustrativo do que ocorre com os monomeros depois que a CMC é atingida. 46
3.6 Diagrama ilustrativo do Processo RCI-Modificado. 49
3.7 Diagrama ilustrativo do Processo de Oxidação. 50
3.8 Forno Tubular ligado em atmosfera de Hidrogênio. 52
3.9 Sistema de Gases do LAMOp. 52

4.1 Medidas de Tensiometria das amostras TW 20 e TW80. 54
4.2 Distribuição de Tamanho de Micelas dos Tweens 20, 60, 80 e 85. 55
4.3 Difratogramas das amostras TW 20, 60, 80 e 85. 56
4.4 Difratograma da $CoFe_2O_4$ da amostra TW 80T. 57
4.5 Imagem de MET da amostra TW 80T (à esquerda) e Distribuição de Tamanho de Partícula da mesma amostra obtida com o ImageJ (à direita). 58
4.6 Imagens de Microscopia aumentadas do TW80T. 58
4.7 Partícula da amostra TW 80T escolhida para o cálculo da distância interplanar. 59
4.8 Histereses dos Tweens 20, 60, 80 e 85. 60
4.9 (a) Fit dos dados experimentais (bolinhas azuis) da razão M_r/M_{Hmax} em relaçã ao diâmetro e, (b) Campo coercitivo em função do diâmetro médio das partículas de todas as amostras de $CoFe_2O_4$ preparadas (quadrados) em comparação com os resultados do artigo [1] (linha + triângulos). . . 61
4.10 Medidas de ZFC e FC da amostra TW 20. 62
4.11 Medidas de ZFC e FC da amostra TW 85. 62
4.12 Gráfico δM em função do campo magnético das amostras TW 20, TW 60, TW 80 e TW 85. 63
4.13 Espectro Mössbauer da amostra TW 20. 65
4.14 Espectro Mössbauer da amostra TW 60. 65

4.15 Espectro Mössbauer da amostra TW 80. 66
4.16 Espectro Mössbauer da amostra TW 85. 66
4.17 Espectro Mössbauer da amostra TW 80T. 67
4.18 Gráfico comparativo do valor de AAR e Diâmetro das partículas relacionados com as amostras TW 20, TW 60, TW 80 e TW 85. 67
4.19 Gráfico comparativo do valor de AAR com Diâmetro das partículas. . . 68
4.20 Difratograma de Raios-X da $CoFe_2O_4$ das amostras TW 20, TW 20.2 e TW 20.3. 69
4.21 Difratograma de Raios-X da $CoFe_2O_4$ mudando o tempo de agitação magnética em 1t, 2t e 3t. 70
4.22 Difratograma de Raios-X da $CoFe_2O_4$ para amostras residuais do TW 20 1t, TW 20 2t e TW 20 3t. 71
4.23 Difratograma de Raios-X da $CoFe_2O_4$ da amostra O_1-Magnética. . . . 72
4.24 Difratograma de Raio-X da $CoFe_2O_4$ da amostra O_1-Mecânica. 72
4.25 Amostras O_1-Magnética e O_1-Mecânica produzidas pelo Método de Oxidação. 73
4.26 Difratogramas de Raios-X das amostras de $CoFe_2O_4/CoFe_2$ mudando a temperatura. 74
4.27 Difratogramas de Raios-X das amostras de $CoFe_2O_4/CoFe_2$ mudando o fluxo de hidrogênio. 75
4.28 Ciclos de Histereses das amostras A_5 - 300°C 10min 20F, A_4 - 300°C 10min 30F e A_2 - 350°C 10min 50F. 76
4.29 Espectro Mössbauer das amostras das A_5 - 300°C 10min 20F (20sccm), A_4 - 300°C 10min 30F (30sccm) e A_2 - 350°C 10min 50F (50sccm). . . 77

5.1 Difratogramas de Raios-X da $CoFe_2O_4$ para amostras com 5%, 7% e 10% de Glutadialdeído. 82

Lista de Tabelas

2.1 Quantidades e Unidades Magnéticas 6

2.2 Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa. 19

3.1 Valores obtidos das medidas de tensiometria para as CMCs dos Tweens 20, 60, 80 e 85, para 100ml de solução. 47

4.1 Volume de Tween usado em 100ml de solução e diâmetro médio do tamanho das micelas formadas em função do tipo de Tween. 55

4.2 Informações obtidas dos refinamentos das amostras TW 20, TW 60, TW 80, TW85 e TW 80T. 57

4.3 Razão M_r/M_{Hmax} e campo coercivo H_c das amostras de $CoFe_2O_4$. . . 60

4.4 Valores médios de diâmetros D_m das amostras de $CoFe_2O_4$ mudando a concentração de Tween 20 na solução. 69

4.5 Valores médios de diâmetros D_m das amostras de $CoFe_2O_4$ agitadas com Tween 20 nos tempos de 1t, 2t e 3t. 70

4.6 Razão M_r/M_{Hmax} e campo coercivo H_c das amostras de $CoFe_2O_4$ feitas pelo Método Oxidação. 73

4.7 Valores médios de diâmetros D_m e percentagem das fases $CoFe_2O_4$ e $CoFe_2$ das amostras reduzidas. 76

4.8 Razão M_r/M_{Hmax} e campo coercivo H_c das amostras A_5 - 300°C 10min 20F, A_4 - 300°C 10min 30F e A_2 - 350°C 10min 50F. 77

Capítulo 1

Introdução

A Nanociência é um dos ramos mais fortes da pesquisa científica nos últimos anos. Ela cresce a cada dia devido a sua grande importância em proporcionar inúmeras aplicações tecnológicas para o bem da humanidade. Vários ramos industriais como automobilístico, aeronáutico, eletrônico, comunicações, química, materiais, farmacêutico, biotecnológico, biomédico, energético, bem como os setores do meio ambiente, da defesa, são exemplos de áreas diretamente beneficiadas com o desenvolvimento de materiais e dispositivos nanotecnológicos.

O prefixo "nano" (do grego "anão") é usado cientificamente para designar um bilionésimo. Assim, um nanômetro (1 nm) equivale a $10^{-9}m$. As propriedades, como por exemplo: magnéticas, cristalinas etc., de partículas desta ordem de tamanho são em grande parte responsáveis pelo crescimento científico e tecnológico atual. Tais propriedades são bastante sensíveis ao tamanho, a distribuição de tamanhos e a forma das nanopartículas, que por sua vez dependem do método de preparação utilizado.

Dentro das técnicas de preparação de amostras podemos destacar: Sol-Gel, moagem no moinho de bolas, microemulsões e o método de Reação por Coordenação Inônica.

As vantagens do Processo Sol-gel (PSG), por exemplo, devem-se ao fato de que os materiais obtidos por este método apresentam alta pureza, homogeneidade, e temperaturas de processamento muito inferiores. Por outro lado, as principais desvantagens associadas ao PSG são os altos custos de alguns precursores, longos tempos de processamento, descontrole no tamanho de partículas, larga distribuição de tamanho das partículas e, algumas vezes, difícil reprodutibilidade [2].

O método de moagem no moinho de bolas [3] por sua vez, é um método de preparação muito utilizado para dispersão de óxidos. Suas desvantagens são, longos tempos de moagem, preparação de partículas não uniformes e a necessidade de habilidade exigida na produção de nanopartículas magnéticas monodispersas e cristalinas por este método.

As microemulsões vêm crescendo como meio de separação eficiente na extração por solvente, utilizadas em processos de separação de compostos biológicos e complexos metálicos [4], além de produzir partículas com tamanho controlado. Uma desvantagem deste processo de preparação se concentra nas várias condições necessárias para que as microemulsões ocorram, fatores como: escolha do tensoativo e do cotensoativo adequados, e efeitos no aumento da salinidade (ocasiona mudança de fase) e da temperatura (mudanças estruturais) são parâmetros importantes a serem considerados.

Já no método de Reação por Coordenação Iônica (RCI) as características fundamentais são a obtenção de amostras com distribuição de tamanho de partículas relativamente estreita, partículas uniformes e superfície definida [5]. Outros fatores interessantes do RCI [6] são, a economia financeira dos produtos químicos integrantes na fabricação das amostras, a simplicidade de preparação e o manuseio à temperatura ambiente.

Este trabalho possui dois objetivos principais. Um deles é o controle do tamanho e distribuição de tamanhos dos grãos da ferrita $CoFe_2O_4$, uma vez que isto implica diretamente no controle das propriedades magnéticas desses materiais. O outro objetivo é a obtenção de um sistema do tipo núcleo-camada ("core-shell") de $CoFe_2/CoFe_2O_4$. A idéia básica é reunir as propriedades de magneto duro da ferrita [7] com a alta magnetização da liga $CoFe_2$ e produzir um composto com alta magnetização e alto campo coercitivo. Para tanto, preparamos duas séries de amostras, sendo uma de $CoFe_2O_4$ e, a partir desta, reduzindo a superfície dessas nanopartículas em atmosfera de hidrogênio em função do fluxo de gás e da temperatura, preparamos a série de $CoFe_2/CoFe_2O_4$.

Assim, testamos o método de Reação por Coordenação Inônica Modificada criado pelo Grupo de Magnetismo do Programa de Pós-Graduação em Física UERN/UFERSA para produzirmos partículas de $CoFe_2O_4$. A técnica RCIM é um processo simples e totalmente novo de controle do tamanho de partículas nanométricas, que como o próprio nome sugere, é uma alteração na preparação de amostras pelo método RCI.

A escolha de prepararmos $CoFe_2O_4$ [8] se deu devido suas características magnéticas (material magnético duro, magnetização de saturação moderada, ferrimagnético à temperatura ambiente) e estruturais (estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio) para importantes aplicações [9]. Através da técnica RCIM pretendemos neste trabalho produzir amostras de $CoFe_2O_4$ controlando o tamanho médio das partículas, posteriormente obtermos partículas com núcleo-camada de $CoFe_2/CoFe_2O_4$ e analisar todas estas partículas magnética e estruturalmente.

Este trabalho, além de compor a nossa formação como requisito em física da matéria condensada, possibilitou a nossa contribuição para a nanociência no tocante ao desen-

volvimento de novas técnicas de preparação de partículas magnéticas nanoestruturadas, bem como a sua caracterização estrutural e magnética [10], o que poderá ser útil para o desenvolvimento de novos dispositivos nanotecnológicos.

No capítulo dois desta dissertação, está a revisão bibliográfica contendo um resumo das definições de algumas grandezas e unidades magnéticas mais utilizadas, bem como a descrição dos tipos de magnetismos mais comuns, detalhes das características estruturais das ferritas de cobalto, as técnicas de preparação de nanopartículas e as técnicas de caracterização estrutural e magnética mais utilizadas.

No capítulo três, apresentamos o procedimento experimental realizado neste trabalho. Detalhamos as características do método de Reação por Coordenação Iônica (RCI), o método de Reação por Coordenação Iônica Modificado (RCIM) que utiliza o surfactante Tween e os processos de tratamento térmico e redução das amostras.

No Capítulo quatro, mostramos nossos resultados das medidas de difração de raios-X, espalhamento dinâmico de luz, microscopia eletrônica de transmissão, magnetização em função do campo magnético, magnetização em função da temperatura e espectroscopia Mössbauer.

No capítulo cinco, apresentamos as conclusões deste trabalho incluindo as considerações finais, perspectivas para futuros trabalhos e as referências bibliográficas.

Capítulo 2

Revisão

2.1 Materiais Magnéticos

Todas as substâncias apresentam propriedades magnéticas em certas temperaturas sejam elas sólidas, líquidas ou gasosas. Cada material na natureza é formado por elementos químicos. Estes são compostos de neutróns, prótons e elétrons. Os dois últimos têm cargas elétricas e a origem do magnetismo apresenta relação com o movimento dessas cargas.

O elétron apresenta dois movimentos associados a ele: o orbital em redor do núcleo e o de "spin" "em torno do seu próprio eixo". Essas cargas elétricas em movimento geram campos magnéticos. O movimento orbital é aquele em torno do núcleo e semelhantemente a uma espira de corrente produz um campo magnético em seu interior. O movimento de spin gera o magnetismo intrínseco do elétron. Quando essas pequenas entidades são submetidas a um campo magnético externo, elas sofrem um torque que tenta alinhá-las na direção do campo assim como ocorre com um pedaço de ímã. Uma das grandezas mais importantes no estudo do magnetismo é o momento magnético e está relacionado a esse torque. No caso de uma espira de cobre de área A, percorrida por uma corrente elétrica i, cujo plano faz um ângulo θ com a direção de um campo magnético externo H, o módulo do torque da força magnética exercido sobre a espira pode ser obtido da sua definição como sendo $\tau = iAH \sin\theta$ [11]. A grandeza $\mu = iA$ é denominada de momento magnético da espira. Ela é numericamente igual ao torque máximo da força magnética, ou seja, quando a espira é submetida a um campo magnético de intensidade unitária em um ângulo reto com o plano da espira.

De maneira análoga ao caso da espira de corrente, é possível obter o valor do momento magnético orbital para a primeira órbita de Bohr como sendo $\mu = eh/4\pi m$, onde e é a carga elementar, h é a constante de Plank e m é a massa do elétron. Esta é uma quantidade fundamental que foi chamada de magneton de Bohr (μ_B). O momento

magnético de spin tem aproximadamente este mesmo valor.

Outra grandeza fundamental no estudo do magnetismo é a magnetização M. Ela pode ser definida como o momento magnético resultante por unidade de volume ou por unidade de massa, por exemplo, e tem a vantagem de não depender da quantidade de material. Portanto, é costume no meio científico caracterizar os materiais magnéticos através de como a magnetização varia em função da temperatura ou em função de um campo magnético externo aplicado.

2.1.1 Unidades e Termos Magnéticos

São os elétrons desemparelhados que contribuem para o magnetismo dos materiais, portanto são analisados para se definir as suas propriedades magnéticas.

Quando um dado material é imerso num campo magnético de intensidade H, os momentos atômicos individuais do material contribuem para uma resposta ao campo. A indução magnética B pode ser descrita, então como:

$$B = \mu_o(H + M)\ [SI]$$

$$B = \ H \ + \ 4\,\pi M\ [cgs]$$

Onde μ_o é a permeabilidade absoluta do vácuo, H é o campo magnético e M é a magnetização. Dependendo de como a magnetização varia em função do campo magnético e da tempertaura, os materiais são caracterizados como diamagnético, ferromagnético, paramagnético, ferrimagnético, antiferromagnético e outros. A magnetização por unidade de volume pode ser escrita, como:

$$M = \ m/V \ = n\mu_B\ /V$$

Onde m é o momento magnético total, n é o número de átomos que têm elétrons desemparelhados, μ_B é o momento magnético elementar (conhecido como Magneton de Bohr) e V é o volume da substância.

A susceptibilidade magnética é uma característica intrínseca de cada material que está relacionada com a estrutura atômica e molecular [12]. Ela pode ser definida por:

$$k = \ M/H$$

A suceptibilidade mássica χ, é definida como:

$$\chi = k/\rho,$$

onde ρ é a densidade do material.

A permeabilidade magnética é outra grandeza que exprime a diferença magnética entre os diversos materiais. Ela permite quantificar a indução magnética de um material por um campo H, sendo definida como:

$$\mu = B/H$$

A tabela 2.1 resume as grandezas magnéticas e suas unidades.

Tabela 2.1: Quantidades e Unidades Magnéticas

Termos Magnéticos	Símbolo	SI	CGS	Fator de Conversão
Indução Magnética	B	Tesla(T)	Gauss(G)	$1T = 10^4G$
Campo Magnético	H	$A.m^{-1}$	Oersted(Oe)	$1A.m^{-1} = 4\pi.10^{-3}Oe^{-1}$
Magnetização	M	$A.m^{-1}$	$emu.cm^{-3}$	$1A.m^{-1} = 10^{-3}emu.cm^{-3}$
Magnetização Mássica	σ	$Am^2.kg^{-1}$	$emu.g^{-1}$	$1Am^2.kg^{-1} = 1emu.g^{-1}$
Momento Magnético	m	Am^2	emu	$1Am^2 = 10^3$emu
Susceptibilidade Volumétrica	k	-	-	4π(SI)=1(CGS)
Susceptibilidade Mássica	χ	$m^3.kg^{-1}$	emu.$Oe^{-1}g^{-1}$	$1m^3.kg^{-1} = 10^3Oe^{-1}g^{-1}/4\pi$ emu
Permeabilidade do Vácuo	μ_o	$H.m^{-1}$	-	$4\pi x10^{-7}H.m^{-1} = 1(cgs)$

2.1.2 Tipos de Comportamentos Magnéticos

Os materiais magnéticos são classificados basicamente como: ferromagnéticos, ferrimagnéticos, paramagnéticos, diamagnéticos e antiferromagnéticos [13]. Segue abaixo alguns detalhes de cada um deles evidenciando seus comportamentos e principais características.

- Materiais Ferromagnéticos

Abaixo de certa temperatura, denominada de temperatura de Curie [14] [15], os momentos magnéticos resultantes dos elétrons em um dado material interagem fortemente uns com os outros e de modo coletivo se alinham em certas regiões, chamadas de domínios magnéticos [16], que existem mesmo na ausência de campo magnético externo. Na presença de um campo magnético externo, os domínios tendem a se alinharem paralelamente ao campo. São exemplos de ferromagnetos a temperatura ambiente, o ferro,

o cobalto, o níquel, além de vários compostos e ligas de metais de transição e terras raras. A susceptibilidade magnética e a permeabilidade desses materiais possuem valores bastante elevados

$$10^{-2} < \chi < 10^{6}$$

Na Figura 2.1 ilustramos a orientação dos dipolos magnéticos abaixo da temperatura de Curie com momento saturado.

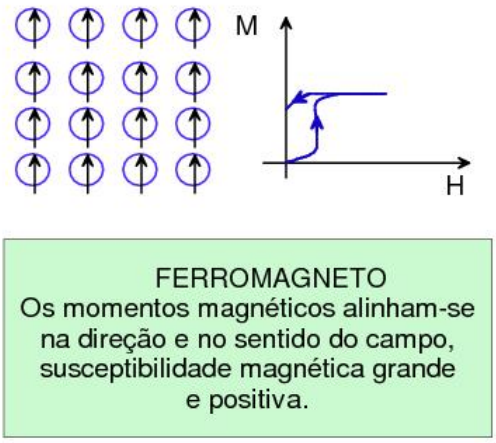

Figura 2.1: Orientação dos dipolos magnéticos na saturação e Curva de MxH do material ferromagnético.

- Materiais Ferrimagnéticos

Os materiais desta classe são comumente designados por ferritas. Os átomos possuem momentos de dipolo magnético permanentes que interagem entre si resultando no alinhamento antiparalelo e desigual, como podemos observar na Figura 2.2. Esse ordenamento dos dipolos justifica porque a Magnetização Remanente M_r é menor nos ferrimagnéticos que nos ferromagnéticos (Figura 2.2). Com a aplicação de um campo externo, os dipolos alinham-se na mesma direção e sentido do campo aplicado. Situação onde apresentam altos e positivos valores de susceptibilidade magnética.

São exemplos de Ferritas $M^{2+}O.Fe_2O_3$, onde M pode ser Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Mg.

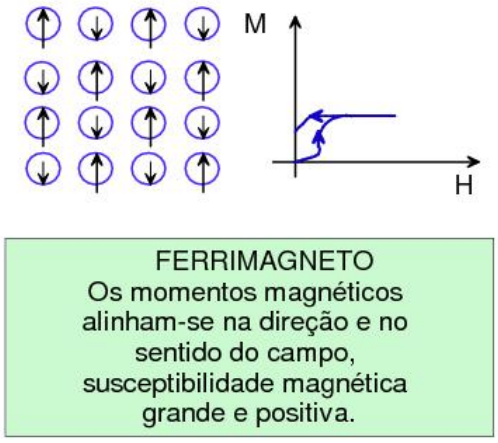

Figura 2.2: Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura $T < T_C$ e Curva de MxH do material ferrimagnético.

- Materiais Paramagnéticos

São conhecidos pela tendência fraca com que os dipolos magnéticos atômicos têm de se alinharem paralelamente com um campo magnético externo. Com campo nulo não apresentam magnetização. Isso porque os dipolos magnéticos estão orientados aleatoriamente, observemos na Figura 2.3. No entanto, quando sujeitos a um campo magnético são atraídos com intensidade muito menor que das substâncias ferromagnéticas. Um comportamento semelhante podemos observar em materiais ferromagnéticos, por exemplo, quando aquecidos a altas temperaturas.

Como exemplos: alguns metais, Cr, Mn, Pt; alguns gases diatômicos, O_2, NO; íons de metais de transição e metais, sais e óxidos de terras raras.

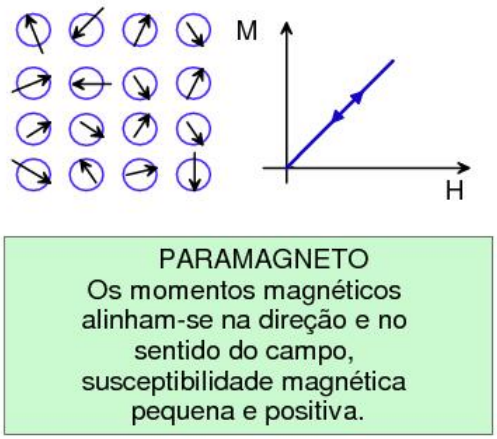

Figura 2.3: Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e Curva de MxH do material paramagnético.

- Materiais Diamagnéticos

São materiais que quando sujeitos a um campo magnético muito forte são ligeiramente repelidos alinhando-se no sentido oposto ao campo aplicado. Devido a isso, a curva de magnetização M em relação ao campo magnético H ganha a forma que percebemos na Figura 2.4.

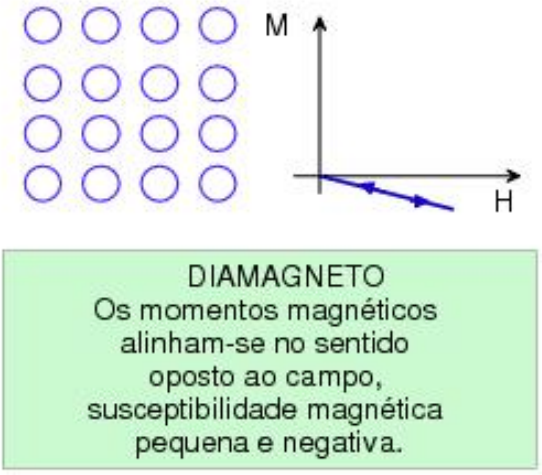

Figura 2.4: Curva de MxH do material diamagnético.

Eles apresentam valores pequenos e negativos de suceptibilidade magnética.

$$-10^{-6} < \chi < -10^{-5}$$

.

São exemplos de diamagnetos vários metais, Cu, Ag, Hg; grande parte dos não-metais, B, Si, P, S; gases nobres; vários íons e seus sais; moléculas diatômicas; água e grande parte dos compostos orgânicos.

- Materiais Antiferromagnéticos

São materiais nos quais os momentos de dipolo adjacentes interagem entre si resultando num alinhamento antiparelo(veja Figura 2.5), que desaparece na temperatura de Néel. No entanto, sendo aplicado um campo magnético externo os momentos de dipolo se orientam na direção e sentido deste campo. Apresentando desta forma, valores reduzidos e positivos de suceptibilidade magnética

$$0 < \chi < 10^{-2}$$

São exemplos de antiferromagnetos os vários compostos de metais de transição, MnO, FeO; e muitos compostos orgânicos.

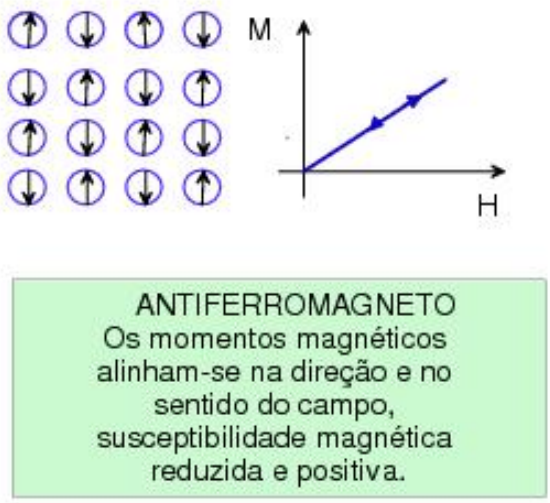

Figura 2.5: Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo (T=0) e Curva de MxH do material antimagnético.

2.1.3 Curva de Histerese Magnética

Para muitos materiais magnéticos, a relação da magnetização com o campo magnético quando este aumenta é diferente de quando ele diminue. Este comportamento é chamado histerese magnética. Pelo estudo da curva de histerese podemos obter várias informações sobre o material, tais como, campo coercivo (H_C), magnetização remanente (M_R), magnetização de saturação (M_S) e permeabilidade (B/H).

O processo de obtenção da curva de histerese de um material ferromagnético ou ferrimagnético se dar conforme a ilustração da Figura 2.6 partindo de campo magnético e magnetização nulos e seguindo as setas. Os valores de magnetização de saturação, magnetização remanente e campo coercitivo estão indicados na figura.

Com o ciclo de varredura de um campo magnetizante H, o material sofre um reajuste na distribuição dos momentos magnéticos para minimizar a energia do sistema. Dois mecanismos são importantes nesse processo de compensar o efeito do campo externo: O movimento das paredes que separam os domínios e a rotação dos momentos magnéticos. O movimento das paredes, trabalha aumentando as regiões com as direções de magnetização mais alinhadas com o campo aplicado. Ele acaba suprimindo as demais paredes de domínios. Não fazendo mais efeito, ocorre então, a rotação dos momentos magnéticos que tendem ao alinhamento com o campo aplicado. Como estes processos são dissipativos, obtemos a curva de histerese magnética. A área interna da curva repesenta a energia perdida nesse processo.

No princípio do processo, percebemos que tanto o campo como a magnetização são nulos. A curva interna do primeiro quadrante é definida como magnetização inicial,

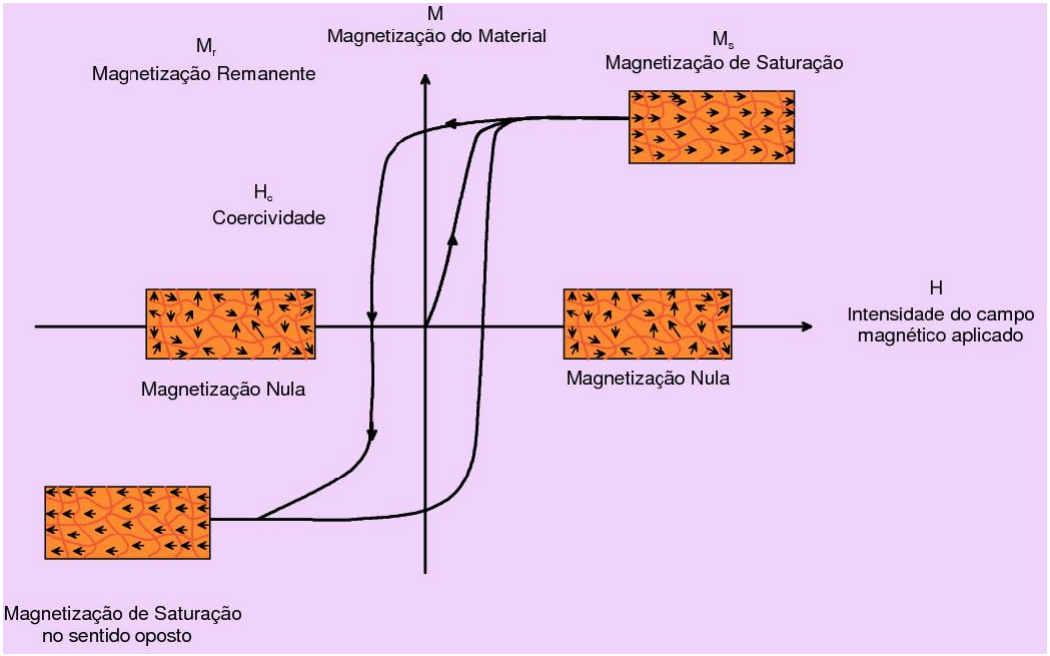

Figura 2.6: Ciclo de histerese.

partindo com a inclinação que define a susceptibilidade inicial, χ_o, e chegando a magnetização de saturação M_S. Percebemos também que M_R é a remanência e que H_C é a coercividade.

2.1.4 Domínios Magnéticos

Os domínios magnéticos são regiões magnéticas microscópicas dentro das quais os momentos magnéticos apontam na mesma direção. Em geral, existe alinhamento diferente de um domínio para outro. Este fato possibilita a existência de ferromagnetos em estado desmagnetizado.

É um princípio físico a busca pelo estado de menor energia que se enquadre com as condições do sistema. Nesta busca, o momentos magnéticos de cada átomo alinham-se de forma a diminuir a energia total do sistema. Temos três energias importantes no ordenamento: A energia de troca (paredes de domínios), a energia de anisotropia e a energia magnetostática. A energia mínima é obtida com o surgimento das subregiões, os domínios magnéticos (multidomínio). As paredes de domínios existem para reduzir a energia do sistema. A movimentação e a nucleação das paredes de domínio minimizam a energia magnetostática.

Um material composto de um único cristal é chamado de monocristal. Quando um monocristal é quebrado e moído, cada pedacinho é chamado de cristalito. Um material pode ser sintetizado já em forma de um pó de cristalitos monodispersos. Ele é dito policristalino. Neste contexto, cristalito, grão e partícula têm o mesmo

significado. Entretanto, se por algum motivo os cristalitos se aglomeram, por efeito mecânico ou térmico, por exemplo, vários cristalitos podem formar uma única partícula (grão) policristalina de tamanho maior.

Os grãos podem ser monodomínios ou multidomínios. A parede de domínio separa esses dois domínios adjacentes com sentidos e direções diferentes (Observe Figura 2.7).

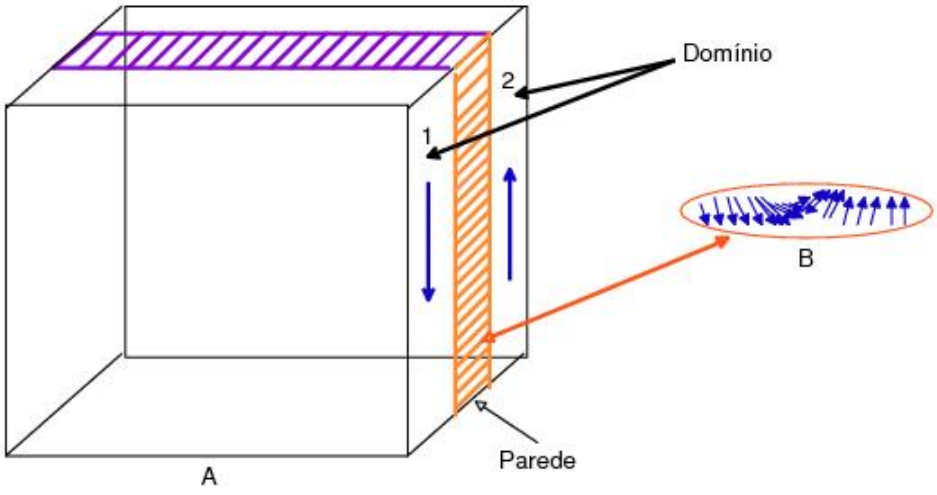

Figura 2.7: Esquema de uma parede de domínio de 180º (A) e da ordenação dos momentos magnéticos em uma parede de domínios adjacentes (B).

Definimos diâmetro crítico D_C nesta situação como sendo, o diâmetro limite para que partícula deixe de ser multidominio e passe a ser monodominio. Quando diminuimos o material a um tamanho crítico D_C, a energia usada para produzir paredes de domínios é bem maior que a redução da energia magnetostática. O que deixa o material desfavorável para suportar múltiplos domínios. Como consequência, surge um monodomínio. E então, podemos observar a magnetização espontânea. Isso porque no interior dessas partículas, o material permanece espontaneamente magnetizado em uma só direção. Levando a formação de um momento magnético gigante. Por isso, podemos representar o momento magnético total nessa situação por um vetor (Figura 2.8).

Num sistema monodomínio, a reversão magnética se dar por rotação coerente dos spins. Resultando em alta coercividade e anisotropia.

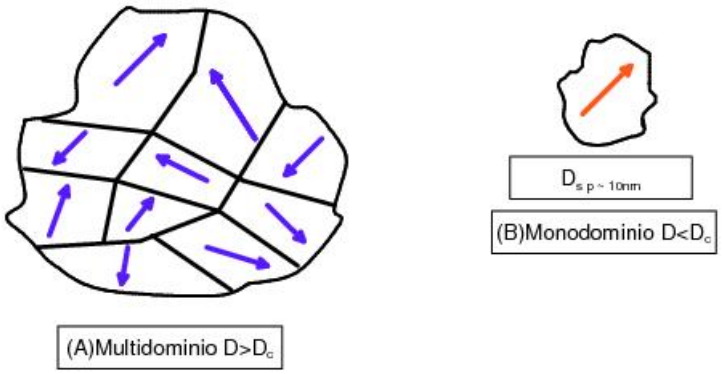

Figura 2.8: Esquema de dois materiais ferromagnéticos exibindo estrutura de multidomínios (A) e monodomínio (B).

2.1.5 Ansitropia Magnética

A anisotropia magnética está associada com a relação entre as direções dos momentos dos átomos e a rede cristalina. De um modo bem simples, é a preferência que as amostras têm por se magnetizarem numa dada direção. Podemos definir vários tipos de anisotropia, sendo:

1 - Anisotropia Magnetocristalina

É originária do efeito das direções cristalográficas do material sobre a energia de magnetização. É a única das anisotropias que é intrínseca do material.

2 - Anisotropia de Forma

Ela afeta a energia necessária para vencer a relutância geométrica da amostra ou das partículas que a compõem. Geralmente o eixo que apresenta a menor relutância é o mais longo. Esse eixo precisa de menos energia para magnetizar. Um exemplo de material que não possui anisotropia de forma é o de formato esférico.

3 - Anisotropia Magneto-Elástica

É decorrente das deformações da estrutura cristalina provocadas por tensões mecânicas. Uma maneira de reduzir os resultados danosos desta anisotropia é através de tratamentos térmicos.

4 - Anisotropia de Troca

É causada pela interação de interface magnética entre dois materiais, por exemplo, um ferromagnético e outro antiferromagnético.

A Anisotropia Magnetocristalina é a única intrínseca da matéria. As demais, são extrínsecas ou induzidas. A excessão da Anisotropia de Troca e Anisotropia induzida por irradiação, as outras são predominantes em condições especiais.

Os efeitos das anisitropias são usados sobre a energia necessária para magnetização. Podemos defini-los em termos de uma anisotropia total. Lembrando que a anisotropia magnética é importante para grãos monodomínios devido a maior ou menor dificuldade em reverter à direção de magnetização que depende diretamente da anisotropia.

2.2 Superparamagnetismo

O superpamagnetismo ocorre somente em nanopartículas [5]. Abaixo do diametro crítico D_C, a partícula se torna monodomínio e abaixo do diâmetro superparamagnético D_{SP} ela é também superparamagnética (Figura 2.9, a da esquerda). Especificamente no D_C, a coercividade é máxima, H_{ci}, e abaixo dele a coercividade cai a zero. Isso se deve ao efeito térmico, que neste intervalo é forte o suficiente para desmagnetizar espontaneamente as partículas antes saturadas. Essas partículas são conhecidas como superpamagnéticas. O resultado da competição entre as energias, térmica e magnética, é que define se o material estará no estado superparamagnético ou no estado bloqueado. No estado superparamagnético a energia térmica é maior que a magnética, provocando oscilações constantes dos momentos magnéticos. No estado bloqueado (Região estável da Figura 2.9, a da esquerda), região acima de D_{SP} e abaixo de D_C, a energia magnética é predominante, resultando na orientação dos momentos magnéticos com o campo magnético aplicado.

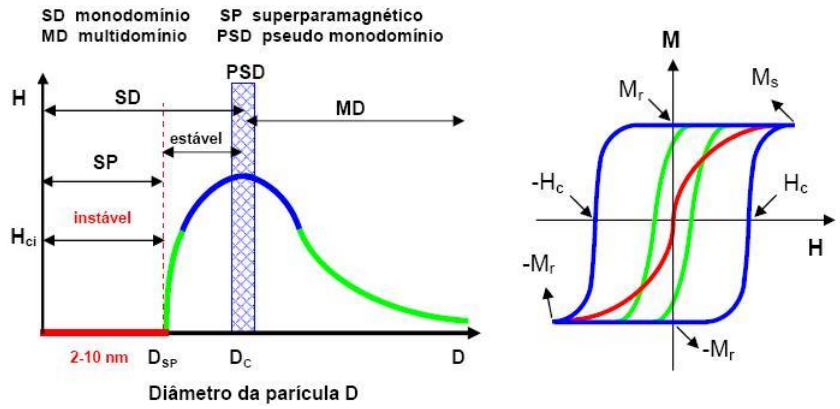

Figura 2.9: Variação de coercividade intríseca H_{ci} com o diâmetro das partículas e, curvas de histerese correspondentes.

As partículas superparamagnéticas têm os momentos magnéticos alinhados aleatoriamente, tem magnetização de remanência e campo coercivo nulo. Ainda na Figura

2.9 (à direita), não existe ciclos de histerese para partículas superparamagnéticas, especificamente a linha vermelha. Os valores para a susceptibilidade magnética está entre a dos ferromagnéticos e dos paramagnéticos. Nesta mesma Figura podemos ver os ciclos de histerese de partículas monodomínios e multidomínios.

A temperatura em que os momentos são bloqueados é conhecida como temperatura de bloqueio T_B. Acima desta temperatura temperatura as partículas passam a se encontrar no estado superparamagnético, ou seja, seus momentos magnéticos ficam desalinhados como um material paramagneto. Outro fator importante é que o comportamento de magnetização dessas partíulas pode ser influenciado por fatores anisotrópicos.

Devemos destacar os critérios para determinação do superpamagnetismo são:

1 - Não apresenta histerese acima da temperatura de bloqueio (T_B);

2 - O gráfico MxT se sobrepõe o de MxH/T.

2.3 Modelo de Stoner-Wohlfarth

O modelo de Stoner-Wohlfarth define as propriedades magnéticas de um conjunto de monodomínios de nanopartículas magnéticas não interagentes, com a forma de elipsóides alongados e anisotropia uniaxial. A energia de uma partícula monodomínio pode ser descrita como:

$$E_A = K_a \, sen^2\theta,$$

onde E_A é a energia de anisotropia, K_a é a constante de anisotropia da nanopartícula, V é o volume da nanopartícula e θ é o ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo de fácil magnetização da nanopartícula. O momento magnético tem duas posições equivalentes do ponto de vista energético, mas para passar de uma para outra deve superar uma barreira de potencial de altura K_aV, correspondente a diferentes direções cristalográficas. E_A nesse caso, trata-se de uma barreira de energia efetiva (Figura 2.10).

A energia térmica desordena os momentos magnéticos. Ela pode definir que os momentos não permaneçam em uma direção fixa no tempo, possibilitando que eles oscilem constantemente em direções aleatórias. Na condição em que a energia térmica seja maior que a energia de anisotropia K_a, esta é proporcional à temperatura absoluta, ou seja

$$E_A = K_BT,$$

onde K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura, haverá energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia sem problemas, criando flutuações muito rápidas

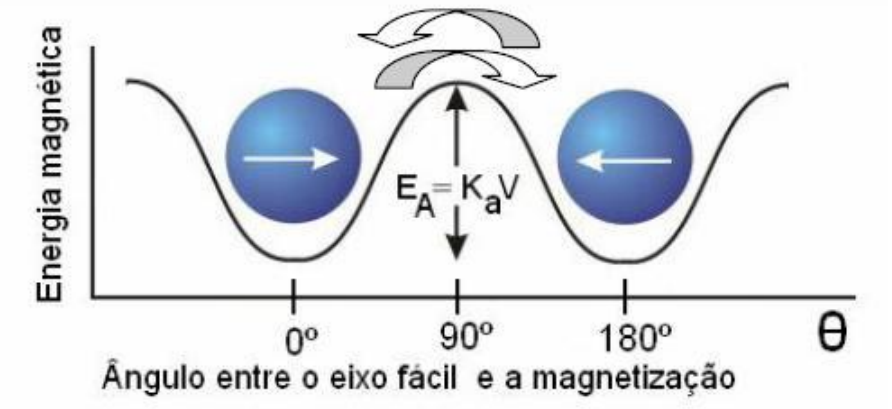

Figura 2.10: Representação esquemática da barreira de energia para magnetização reversa.

dos momentos magnéticos em todas as direções de $\theta = 0^o$ até $\theta = 180^o$. Como sabemos, para partículas da ordem de 10nm, à temperatura ambiente, observa-se a relação:

$$K_B T >> E_A$$

onde mostra que as partículas oscilam em todas as direções.

Com excessão da temperatura do zero absoluto, sempre haverá temperaturas que contribuem termicamente para a energia da partícula. O que fará com que momento magnético não fique parado, mudando de posição cerca de 10 blilhões de vezes por segundo.

Para isso, à medida que a temperatura sobe, aumenta a chance de ocorrer mudança de um mínimo pra outro. Um outro fator que deve ser levado em consideração é o tamanho da partícula magnética. Quanto maior, mais dificuldade o momento terá de saltar o obstáculo energético.

Toda partícula tem um tempo de relaxação(τ) característico. Ele é o tempo médio que a partícula leva para passar de um estado para outro, revertendo o supermomento magnético.

Esse tempo médio é obtido pela fórmula de relaxação de momento magnético de uma partícula, que é descrito pela lei de Néel-Arrhenius

$$\tau = \tau_o exp(\frac{K_a V}{K_B T}),$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, V é o volume da partícula, T é a temperatura, K_a é a constante de anisotropia magnética e τ_o é a frequência da magnetização de flutuação. Essa última, tem uma leve dependencia com a temperatura somente.

Abaixo da temperatura conhecida como temperatura de bloqueio, as flutuações dos

momentos se estabilizam. Supondo que $\tau = 1s$, $\tau_o = 10^{-9}s$, da equação

$$\tau = \tau_o exp(\frac{K_a V}{K_B T})$$

podemos ver que a temperatura de bloqueio é:

$$T_B = \frac{K_a V}{21 K_B}$$

$$T > T_B \; Superparamagnetismo \; (M_r = H_c = 0)$$

e,

$$para \; T < T_B \; EstadoBloqueado$$

2.4 Ferritas

As ferritas são do grupo dos materiais ferrimagnéticos [17]. Elas são óxidos duplos de ferro e outro metal. Elas apresentam magnetização espontânea, que desaparece acima da temperatura de Curie, T_c. Neste caso, passam a se comportar como um material paramagnético. Abaixo de T_c, as ferritas exibem magnetização de saturação e histerese. Elas são compostos iônicos e suas propriedades magnéticas depende fortemente dos íons contidos nelas. Um dos seus subgrupos é o espinélio, o qual apresenta um grande valor tecnológico devido as suas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas.

Cristalograficamente, as ferritas são divididas em:

1 - Espinélio

2 - Magnetoplumbita

3 - Granadas

4 - Perovskita

As ferritas distribuem-se preferencialmente dentro de dois grupos com estrutura cristalina diferentes, são as estruturas Cúbica de Face Centrada e Hexagonal Compacta. Muitos são os parâmetros analisados nestas estruturas cristalinas, tais como: número de átomos por célula unitária, número de coordenação, relação entre parâmentro de rede e o raio atômico, fator de empacotamento, índice de Miller, família de planos e outros. O fator de empacotamento indica a densidade volumétrica da célula unitária, ou seja, a porcentagem do volume da célula que é efetivamente ocupada pelos átomos. Abaixo, segue um pouco mais sobre cada uma dessas estruturas:

1. Cúbica de Face Centrada (CFC)

   Na estrutura CFC, os átomos encontram-se situados nos vértices e nos centros das faces da célula unitária apresentando portanto, 4 átomos por célula unitária. O número de átomos vizinhos é 12. Essa informação nos passa que cada átomo possue 6 vizinhos eqüidistantes na mesma camada e mais 6 sendo 3 na camada superior e 3 na inferior. O material com estrutura CFC apresenta uma seqüência de empilhamento atômico ABCABC...Sua estrutura molecular geral é $MO.Fe_2O_3$, onde M é um cátion metálico de valência 2+.

2. Hexagonal Compacta

A estrutura hexagonal compacta apresenta os átomos arranjados em camada hexagonais. O número de átomos por célula unitária é 6. O número de coordenação, assim como na CFC, é de 12. Tendo então que, cada átomo possuí 6 vizinhos eqüidistantes na mesma camada e mais 6 sendo 3 na camada superior e 3 na inferior. A estrutura HC apresenta seqüência de empilhamento é ABAB.... Essa ordem de empilhamento é útil porque durante a deformação, falhas de empilhamento são criadas na estrutura CFC. Tais falhas são consideradas embriões de nucleação para a martensita-ϵ devido à sequência de empilhamento da estrutura HC.

2.4.1 Propriedades Cristalinas e Magnéticas das Ferritas tipo Espinélio

As ferritas que apresentam estrutura do tipo espinélio (Figura 2.11), têm como fórmula geral $(A)[B]_2O_4$. Cada célula unitária têm 8 moléculas de fórmula $(A)[B]_2O_4$. Ficando então como $(A)_8[B]_{16}O_{32}$, resultando em 56 íons por célula unitária.

A estrutura Espinélio é cúbica com íons de oxigênio formando uma estrututa de rede cúbica de face centrada. Os cátions divalentes magnéticos e não magnéticos preenchendo os espaços deixados pelos íons. Estes espaços podem ser de dois tipos, Sítio Tetraédrico [sítio (A)] e Sítio Octaédrico [Sítio (B)]. Tanto no tetraédrico como octaédrico, o cátion está localizado no centro e os íons de oxigênio nos vértices. O que muda de um para outro é o tipo de sítio, tetraédrico ou octaédrico.

Como o oxigênio tem alta eletronegatividade, as ferritas com estrutura espinélio apresentam algum grau de inversão (δ). A eletronegatividade fornece ligações de caráter iônico forte com cátions divalentes e trivalentes. Levando em consideração a distribuição iônica dos cátions, o espinélio pode ser normal ou inversa, ou seja,

Distribuição iônica do Espinélio Normal

$$X(Y)_2O_4 \; ou \; (X^{2+})[Y^{3+}Y^{3+}]O_4$$

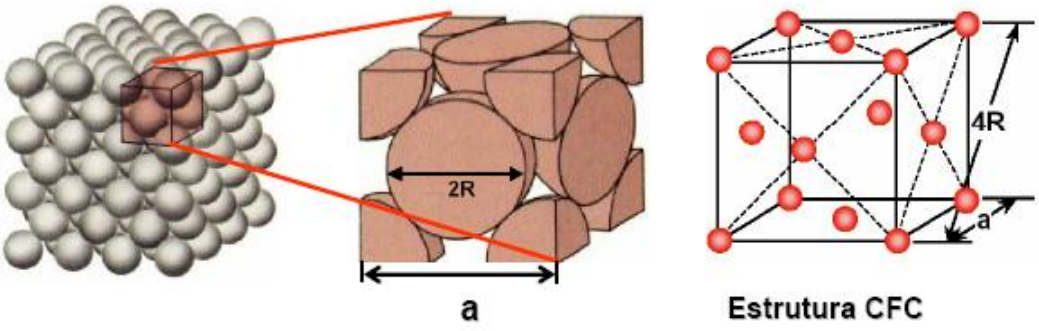

Figura 2.11: Representação da estrutura cíbica de face centrada.

Distribuição iônica do Espinélio Inverso

$$Y(XY)O_4 \; ou \; (Y^{3+})[X^{2+}Y^{3+}]O_4$$

Para uma estrutura espinélio normal os 8 cátions divalentes X^{2+} ocupam os 8 sítios tetraédricos(A) e os cátions trivalentes Y^{3+} ocupam os 16 sítios octaédricos[B], formando a célula unitária de fórmula $(A)_8[B]_{16}O_{32}$ como podemos observar na Tab. 2.2.

Tabela 2.2: Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa.

Tipo de Sítio	Número Disponível	Número Ocupado	Espinélio Normal	Espinélio Inverso
Tetraédrico	64	8	$8M^{2+}$	$8Fe^{3+}$
Octaédrico	32	16	16 Fe^{3+}	8 Fe^{3+} e $8M^{2+}$

Já na inversa, 8 dos 16 cátions trivalentes Y^{3+} preenchem 8 sítios tetraédricos(A) e os 8 cátions divalentes X^{2+} e 8 cátions trivalentes Y^{3+} restantes preenchem os sítios octaédricos [B], originando a célula unitária de fórmula $(Y^3{+}_8)[X_8^{2+}Y_8^{3+}]O_{32}$, o que pode ser visto na Figura 2.12.

A expressão geral das ferritas é:

$$(X_{1-\delta}^{2+}Y_{\delta}^{3+})[X_{\delta}^{2+}Y_{2-\delta}^{3+}]O_4^{2-},$$

onde δ representa o grau de inversão. Ele depende do método de preparação do material e do tratamento térmico aplicado. Tendo valor $\delta = 0$ para uma estrutura espinélio normal e $\delta = 1$ para uma estrutura espinélio inversa.

As ferritas cristalograficamente são compostas por grandes ânios O^{2-} envolvidos por pequenos cátions M^{2+}. Cada elétron desemparelhado no spin origina um momento

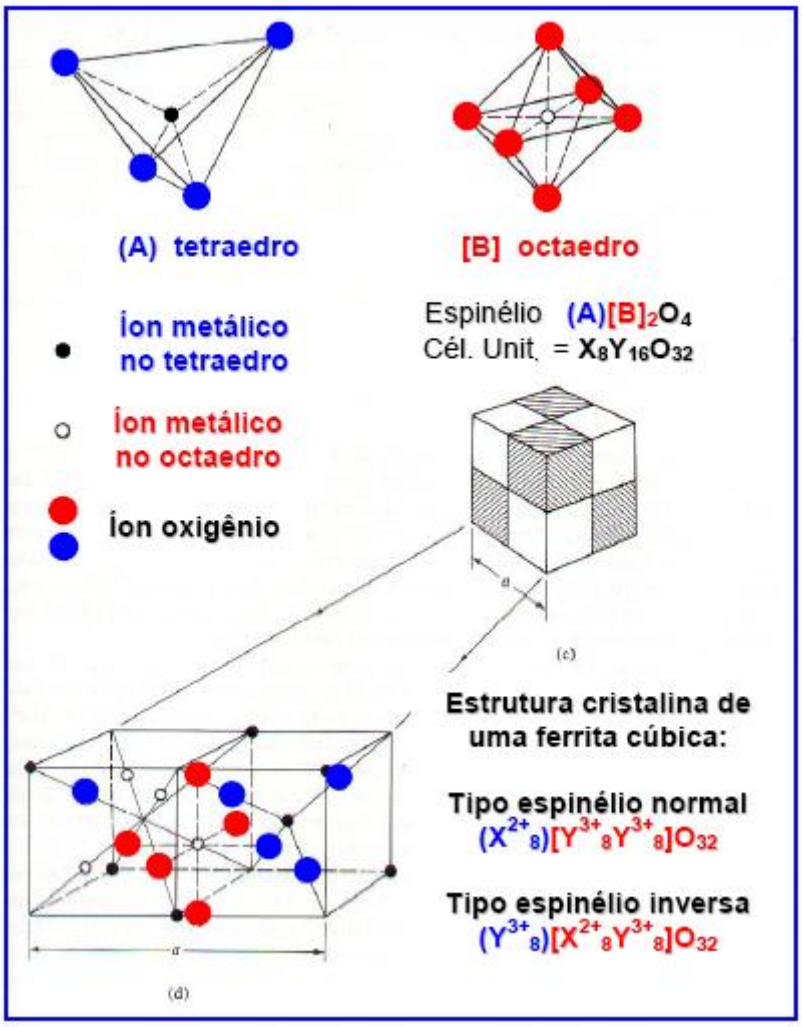

Figura 2.12: Célula unitária de uma estrutura cristalina cúbica de face centrada do tipo espinélio.

magnético medido como um 1 magneton Bohr ($1\mu_B$). Originando com isso, a interação de pupertroca entre os orbitais 3d dos íons métalicos e os orbitais 2p dos íons de oxigênio. Lembrando que a interação seja mais forte quando o ângulo de ligação metal-oxigênio for próximo de 180^o. Isso é o esperado pela forma do orbital p do íon do oxigênio. Sendo assim, a interação de supertroca entre os sítios A e B (A-O-B) é forte. O que força o alinhamento dos spins. Agora, as interações entre os sítios A-O-A ou B-O-B são fracas. Resultando no não-alinhamento dos spins.

As ferritas também exibem magnetização espontânea e o somatório de todos os momentos magnéticos é não nulo.

2.4.2 Propriedades Cristalinas e Magnéticas da Ferrita de Cobalto

Algumas das propriedades magnéticas das ferritas mais importantes são magneto-resistência e magneto-óptica, alta coercividade, estabilidade química e dureza mecânica, comportamento ferrimagnético à temperatura ambiente e boa magnetização de saturação. Ela é altamente aplicável em ferrofluídos, dispositivos de gravação magnética, carregador de fármacos, imagem de ressonância magnética, imãs permanentes e gravação magnética de alta densidade.

A ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) apresenta estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio parcialmente inversa como pode ser visto na fórmula:

$$(Co_{\delta}^{2+}Fe_{1-\delta}^{3+})[Co_{1-\delta}^{2+}Fe_{1+\delta}^{3+}]O_4^{2-},$$

onde essa expressão é obtida em temperatura ambiente.

Nela encontramos até 24% dos íons Co^{2+} no sítio tetraédrico, e o valor de δ depende do tratamento térmico. A ocupação dos sítios tetraédrico, Fe(A)/Fe(B), depende dos métodos de preparação, variando de 0,61 a 0,87 para amostras resfriadas lentamente e rapidamente, respectativamente. Na ($CoFe_2O_4$) o ferrimagnetismo surge devido ao fato do antiferromagnetismo da interação de supertroca J_{AB} ser muito maior do que J_{BB}, onde os momentos magnéticos dos íons na posição B estão alinhados paralelamente na direção de uma magnetização líquida e antiparelelamente aos momentos da posição A (Observe a figura 2.13).

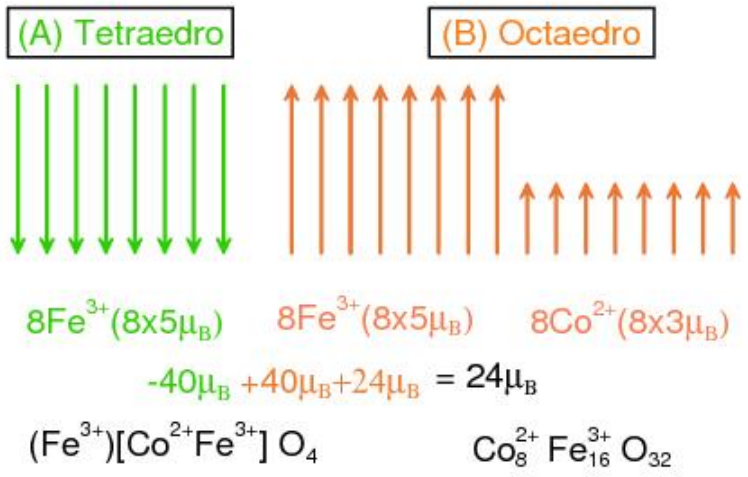

Figura 2.13: Distribuição de momentos magnéticos da $C_oFe_2O_4$.

2.5 Métodos de Preparação de Amostras

Muitos são os métodos para preparar materiais na forma de partículas. Nesta seção, vamos apresentar alguns deles. Nos detendo em métodos mais voltados para produção de partículas de $CoFe_20_4$. Vale salientar que fatores como, tamanho de grão, cristalinidade, morfologia e a uniformidade granulométrica são decisivos no comportamento físico e químico das partículas formadas. Portanto, a escolha do método de preparação é um fator importante no estudo desses materiais.

2.5.1 Método Sol-Gel

O Método Sol-Gel é o mais usado na preparação de sistemas híbridos. Nele ocorrem as reações de hidrólise e condensação do precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel). O Sol é constituído de suspensão de partículas coloidais em um líquido e o gel, é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais(gel coloidal) ou por cadeias poliméricas(gel polimérico) que imobilizam a fase líquida de seus interstícios [18]. Geralmente, o método Sol-Gel usa soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos.

Devido à reação de policondensação a estrutura do gel fica mais rígida. Depois disso, o gel é então seco por evaporação ou secagem supercrítica. Os coloides presentes no gel têm poros variando de $1 - 10^3 nm$ [19] [20] e, dependendo do método de secagem pode comprometer o gel com rachaduras e também o encolhimento dos poros. Isto pode dificultar a obtenção do tamanho de partícula desejado.

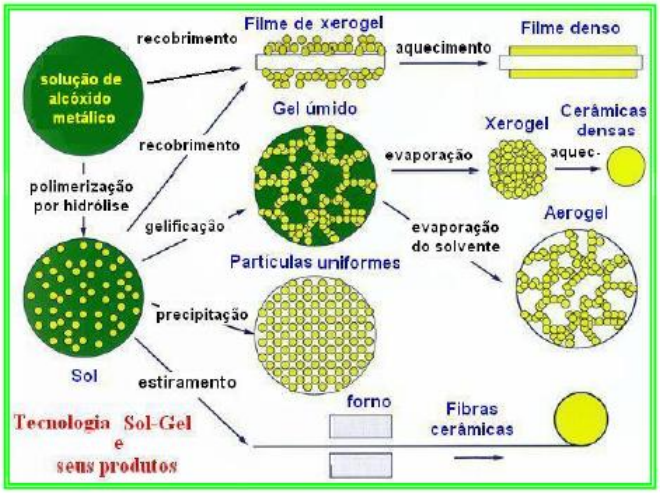

Figura 2.14: Produtos Formados pelo Sol-Gel.

O Método Sol-Gel é muito eficiente na produção de cerâmicas e vidros, e em produções moderadas, permite a preparação de filmes, fibras, monólitos, revestimentos e nanopartículas. Na Figua 2.14 visualizamos que produtos podem ser feitos através do Método Sol-Gel, como também etapas de produção.

2.5.2 Moagem em Moinho de Bolas

O método de moagem em Moinho de Bolas é muito usado para a manufatura de dispersões de óxidos. Neste processo, mistura-se por várias horas o pó sob a ação das bolas do moinho. Como a mistura é realizada de forma violenta e brusca o pó é triturado entre as bolas de moinho. A moagem produz partículas com estruturas não uniformes, isso porque os choques contínuos geram a energia necessária na formação dessas estruturas, geralmente, em estado amorfo ou quase cristalino. Com ele, grandes quantidades de nanopartículas podem ser produzidas. Mas, um ponto negativo é que o manuseio desse método de preparação exige muita habilidade na produção de nanopartículas magnéticas monodispersas e cristalinas.

2.5.3 Microemulsões

Microemulsões (ME) podem ser definidas como sistemas termodinamicamente estáveis, isotrópicos, transparentes, de dois líquidos imiscíveis, usualmente água e óleo, estabilizados por um filme de compostos tensoativos, localizados na interface óleo/água [21]. Os tensoativos tem importante papel na formação de ambientes organizados, mais conhecidos como ambientes micelares. Os tensoativos são indispensáveis para a redução da tensão superficial. Já que a formação de micelas só ocorre quando a tensão interfacial estiver próxima do zero. A Concentração Micelar Crítica (CMC) do tensoativo tem papel predominante na formação dessas Micelas.

Existem dois processos de preparação de materiais por Microemulsões: Micela Normal e Micela reversa. Para entendermos melhor cada um deles, destacaremos suas principais características nas próximas seções.

Micela Normal

O termo “micela normal” é utilizado para se referir a agregados de tensoativos em meio aquoso [22]. Geralmente, chamados de sistema O/A (Óleo/Água). A estrutura da micela normal observada na Figura 2.15 indica que o grupo cabeça hidrofílico está direcionado para o contato com a solução aquosa formando uma superfície polar, enquanto que a cadeia linear (cauda hidrofóbica) está em sentido inverso ao da água, formando um núcleo central não polar.

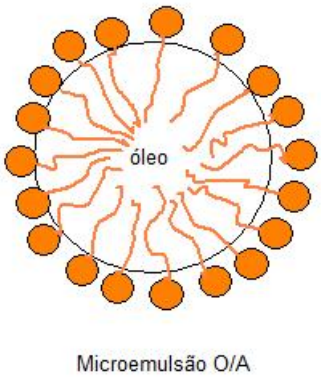

Figura 2.15: Microemulsão em Micela Normal.

Esse processo se dá de modo que os cátions metálicos são misturados com o surfactante e estes se ligam à cabeça devido a sua superfície polar que está acima da CMC. Sendo assim, as moléculas do surfactante se agregam formando as micelas e consequentemente, conseguindo separar o metal da solução.

Com o Método de Micela Normal, podemos controlar o tamanho de partículas. Se desejarmos modificar o tamanho da partícula, alteramos parâmetros como: Concentração do Surfactante, Sal Metálico, Base ou Temperatura.

Micela Reversa

A Micela Reversa é conhecida como sistemas A/O (Água/Óleo). Podemos visualizar na Figura 2.16, que a cabeça, parte hidrofílica, está voltada para o centro da micela. A cauda no óleo, parte Hidrofóbica, está voltada para fora. Essas micelas são nanoreatores e esse método é muito usado na produção de semicondutores com tamanho controlado e alta homogeneidade em nanopartículas magnéticas.

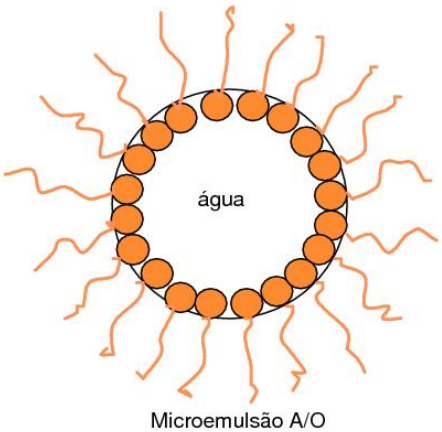

Figura 2.16: Microemulsão em Micela Reversa.

Através do Método de Micela Reversa podemos também produzir nanopartículas dopadas. Ele é um dos métodos mais usados para a variação de tamanho de partículas magnéticas. Pela micela reversa podemos produzir partículas com tamanho e homogeneidade controlados. Estes são fatores importantíssimos na síntese de nanopartículas.

2.5.4 Método de Reação por Coordenação Iônica-RCI

O método de Reacão por Coordenação Iônica (RCI) [6] consiste numa solução polimérica composta de grupos ligantes que complexam ións metálicos. A Quitosana [23] é o biopolímero usado neste processo. Ela assume as unidades na forma: 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranose e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranose. Essas unidades são juntadas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1 \rightarrow 4)$. Nela formam-se complexos com polímeros e metais devido a um par de elétrons livres (grupo amina) do Nitrogênio, como mostra a Figura 2.17. A Quitosana atua como um molde organizador com baixo grau de dispersão e ausência de aglomerados [5].

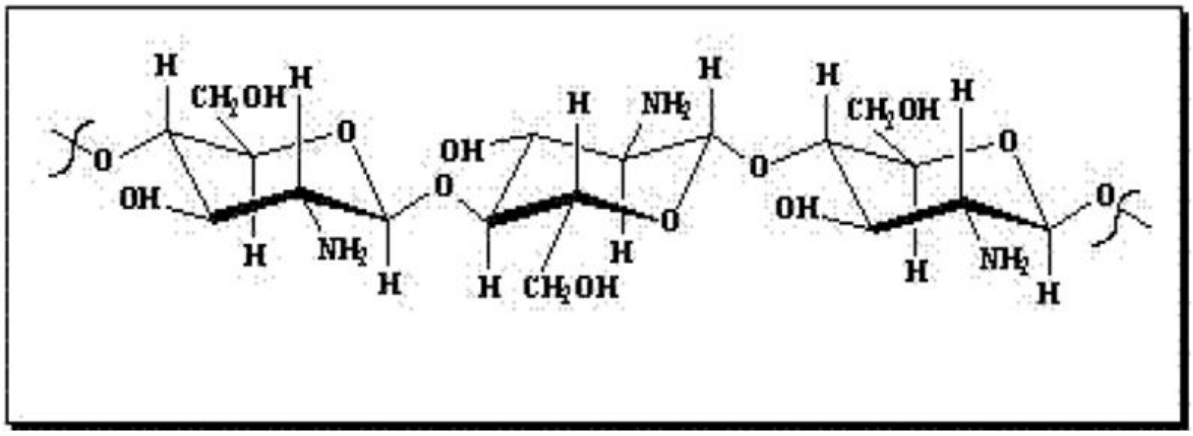

Figura 2.17: Cadeia Estrutural da Quitosana.

Na Quitosana [24] são acresecentados sais metálicos, ácidos etc., levando em consideração a razão molar ou a composição percentual dos integrantes da substância a ser obtida, logo após mistura-se na substancia um reticulante tipo aldeído. Passados alguns instantes, a substância assume textura de um gel, podendo ser submetida a tratamentos térmicos para obtenção do pó, como podemos ver na Figura 2.18. O pó é composto de partículas com tamanho uniforme e superfície definida.

Figura 2.18: Diagrama ilustrativo do Processo RCI.

2.5.5 Método de Reação por Coordenação Iônica Modificado-RCIM

O método de Reação por Coordenação Inônica Modificada [25] consiste num acrescímo de uma etapa na preparação de amostras pelo método RCI. Daí vem o termo modificada. No RCI após adicionar os nitratos na solução de quitosana o reticulante era misturado a substância. Já no RCIM, após os nitratos é adicionado um surfactante e posteriormente o reticulante na substância. O volume de surfactante na solução deve ser igual ou superior a concentração micelar crítica (CMC) dele. Para que seja possível a formação de micelas na solução. Um papel importante do surfactante é a preservação da estrutura cristalina das amostras com o passar do tempo.

2.6 Caracterização de Amostras

Existem vários métodos de caracterização de amostras. Nesta pesquisa, utilizamos os seguintes: Difração de Raios-X, DLS (dynamic light scattering) no Nanotrac, Microscópia Eletrônica de Transmissão, Magnetômetria por Amostra Vibrante (VSM) e Espectroscopia Mössbauer.

Nas seçoes sequintes apresentaremos maiores detalhes destas técnicas utilizadas.

2.6.1 Difração de Raios-X

Desde que Röntgen, em 8 novembro de 1895, observou pela primeira vez os raios-X quando trabalhava com tubo de raios catódicos, a importância de sua contribuição científica é inquestionável. A Difração de raios-X é uma das técnicas de caracterização microestrutural de cristalinos mais usada.

O Difratograma de Raios-X é característico de cada material analisado. Os Raios-X ao atingirem um alvo podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energias pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente) [26]. O fóton de raios-X, após a colisão com o elétron, muda sua trajetória mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida. Cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios-X.

Considerando que os átomos que geram este espalhamento estejam organizados de maneira sistemática (como na Figura 2.19).

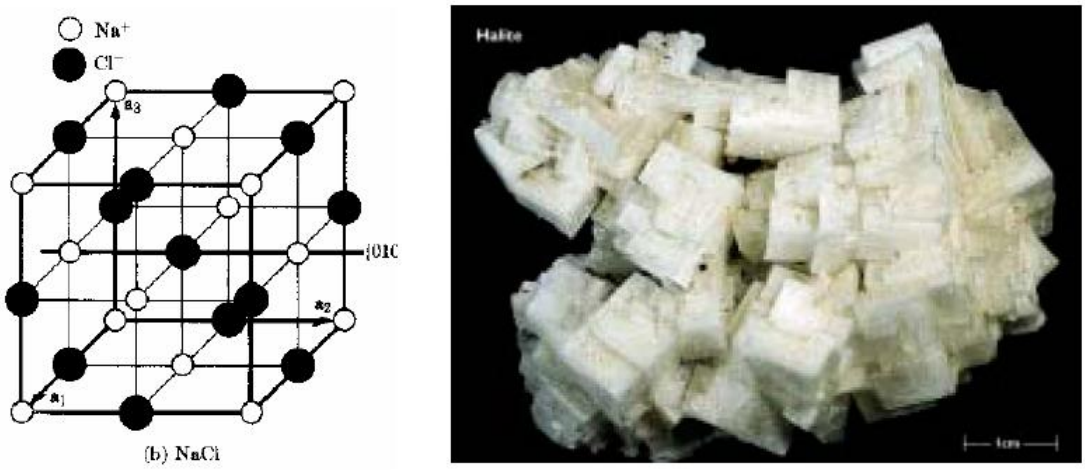

Figura 2.19: Estrutura cristalina do $NaCl$ mostrando arranjo regular dos íons Na^{+1} e Cl^{-1}. À direita cristais de $NaCl$, cuja morfologia externa está relacionada ao arranjo da estrutura cristalina.

E que a distância entre esses átomos seja próxima do comprimento de onda da radiação incidente, poderemos observar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de Difração de Raios-X podem ser vistos em vários ângulos.

Para que ocorra a difração, duas condições precisam ser satisfeitas. A primeira é a dependência da diferença de caminho dos feixes de raios-X. E a segunda, é o comprimento de onda da radiação incidente. O que pode ser descrita através da Lei de Bragg

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é o número inteiro (ordem de difração), d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (Índice de Miller) da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios-X (veja Figura 2.20).

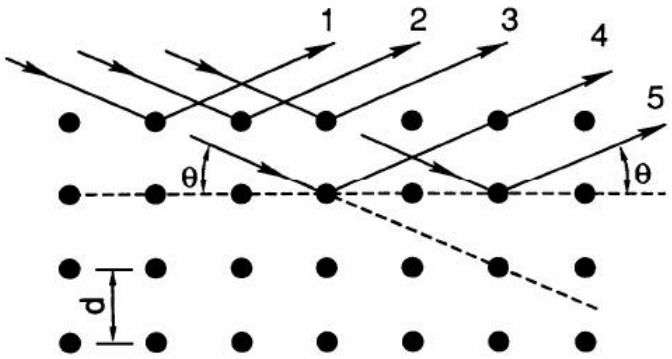

Figura 2.20: Ilustração da Difração de Raios-X.

Um feixe de raios-X incide em um dos planos cristalográficos, cuja distância interplanar entre eles é d e o ângulo de incidência é θ. Os feixes que forem refletidos dos planos cristalinos apresentam o fenômeno da difração. Quanto maior for o número de planos, de um dado plano cristalográfico, a refletir os raios-X maior será a intensidade daquele pico caracterísitico no difratogramama. Podemos então, observar picos de intensidades diferentes no mesmo difratograma.

A principal aplicação do raios-X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos [26]. Os planos de difração e sua respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivale a uma impressão digital).

O Difratômetro usado para as nossas medidas de difração de raios-X é o da Rigaku Miniflex II (Figuara 2.21). Sua fonte de radiação é $CuK\alpha$, que tem comprimento de onda de 1,5418A. A ddp utilizaa é 30KV e a corrente de filamento é de 15mA.

Na Figura 2.22, podem ser vistas partes dos componentes internos do Difratômetro. O material a ser analisado é colocado no porta - amostra e após o fechamento da porta do Difratômetro, utilizamos um programa de computador e definimos o ângulo de varredura para aquele material e o passo de execução da medida.

Figura 2.21: Difratômetro de Raios-X do LAMOp.

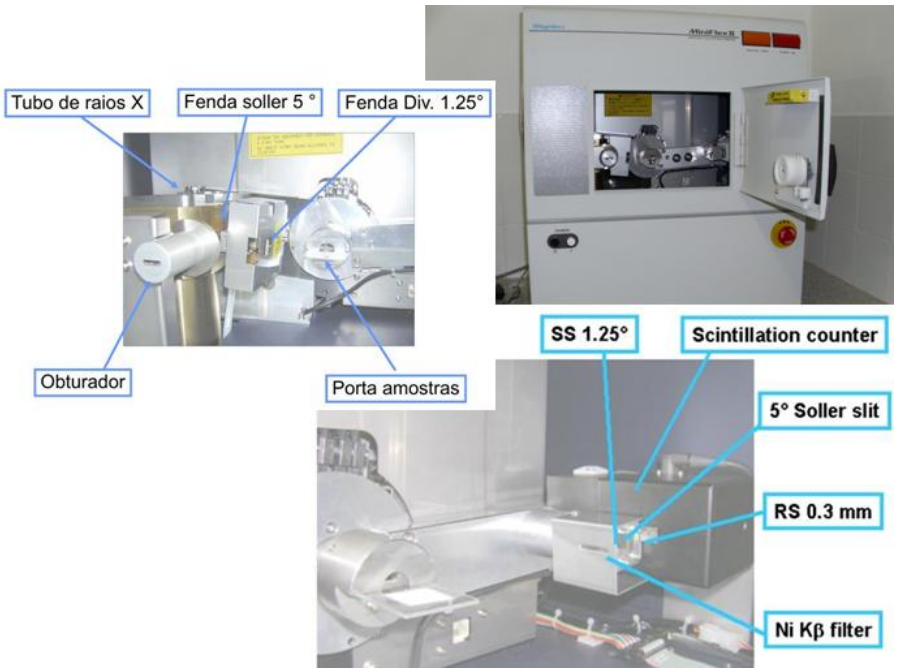

Figura 2.22: Interior do Difratômetro de Raios-X.

2.6.2 Refinamento Rietveld

O Refinamento Rietveld [1] de cada uma das amostras foi feito com o auxílio do programa criado por Luca Lutterotti, chamado MAUD (Material Analysis Using Diffraction). No MAUD acrescentamos os dados experimentais em arquivo (.txt) e a carta cristalográfica do material analisado, carregamos estas informações e executamos uns comandos orientados pelo próprio programa. Seguindo estes passos, teremos o refinamento do difratograma de raios-X no MAUD como mostra a Figura 2.23.

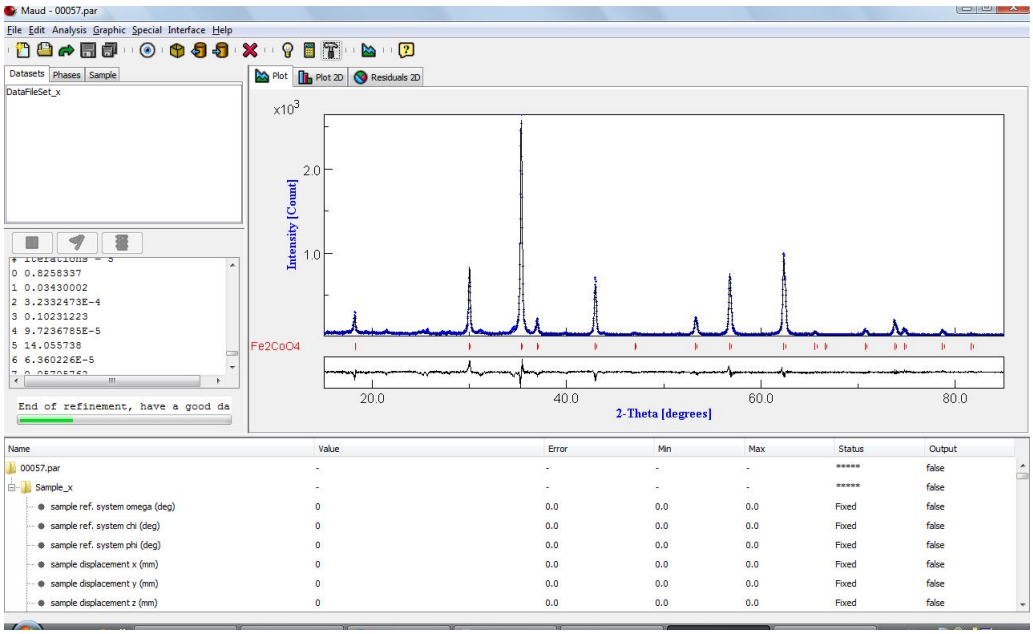

Figura 2.23: Refinamento Rietveld de uma amostra $CoFe_2O_4$ na tela do programa MAUD.

O Refinamento Rietveld é baseado na comparação do padrão de difração de raios-X observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. Através do refinamento podemos obter informações importantes sobre a caracterização estrutural das amostras, como parâmetros de rede, grupo espacial, tamanho de partícula, densidade etc.

2.6.3 DLS(dynamic light scattering) no Nanotrac

Medidas de DLS no Nanotrac (no português, espalhamento dinâmico de luz) possibilitam trabalho com muitos conceitos físicos durante sua executação, como por exemplo o Movimento Browniano, o Efeito Doppler, a Detecção Heterodina, o Espectro de Frequência, os Efeitos de Interferência e a Dispersão Eficiente.

[1] O Refinamento Rietveld (1967) consiste no ajuste dos dados de difração por um modelo matemático fenomenológico.

Para melhor entendimento sobre o funcionamento do Nanotrac detalharemos todo o processo de medida. Inicialmente, separamos uma pequena porção do material a ser analisado e dispersamos em água / oleo (ou mesmo um outro dispersante adequado). Depois de se obter uma aparência homogênea na solução a colocamos no porta-amostra do Nanotrac. O padrão do porta-amostra é de 3 ml de célula, mas podem ser feitas análises com até 0.2ml de amostra. Fornecendo os dados necessários ao programa de computador, como Índice de Refração do líquido que foi imerso o material, viscosidade, dentre outros, poderemos começar a análise. Esta medida é muito rápida, levando cerca de 3min para ser concluída. São realizadas 3 medidas e no final é feita uma média das três contribuições, fornecendo assim a função distribuição do tamanho de partículas. A faixa de medida do tamanho de partícula varia de 0,8 a 6500nm para o Nanotrac. Na Figura 2.24 mostramos como é o Nanotrac (à direita), ilustramos o que ocorre com as partículas no momento em que a medida está sendo realizada (à esquerda) e evidenciamos como se dar a leitura dos dados no Nanotrac (central superior).

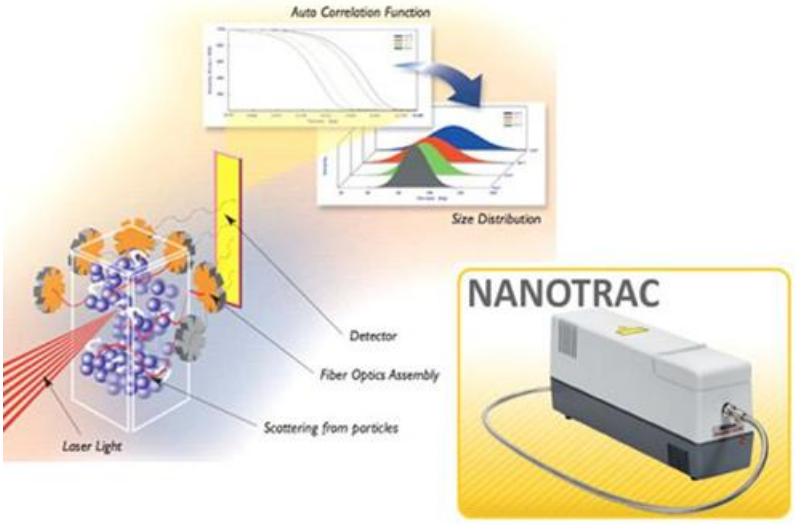

Figura 2.24: Espalhamento de Luz Dinâmico e o Nanotrac.

Uma maneira simplificada de explicar o que ocorre no interior do Nanotrac seria, a amostra é dispersa no líquido adequado sendo que suas partículas são então submetidas a constantes colisões com as moléculas do fluído. As móleculas estão em equilíbrio térmico umas com as outras, mas devido aos choques constantes, as resultantes das velocidades e das direções dos movimentos das partículas são aleatórios. Por outro lado, a distribuição de velocidades de um grande número médio de mono-domínio durante um longo período de tempo tem uma forma conhecida de abordagem funcional. Como as partículas estão submetidas a um laser, são emitidos sinais, que foram produzidos

pela interação do laser com o movimento das moléculas do líquido em questão. Estes sinais, são registrados pelo detector de onde se tira os resultados da medida.

A técnica de medição do Nanotrac é a de espalhamento de luz dinâmico. A intenção é chegarmos na distribuição de velocidade que é uma função conhecida do tamanho de partícula. Para isto, a luz de um laser é incidida nas partículas. Como elas estão agitadas devido o movimento Browniano das moléculas do fluido, a luz refletida por elas apresenta deslocamento Doppler. Os sinais obtidos pelo movimento aleatório das partículas nas proximidades da ponta da sonda apresentam várias frequências, que combinadas com o sinal refletido do laser gera um amplo espectro de frequências de diferentes heteródinas.

Heteródinas (Figura 2.25) é um circuito que transfere um sinal de uma operadora para outra vaga com uma freqüência diferente. Ela mistura o sinal de entrada com uma onda gerada por um oscilador que cria dois novos sinais, chamado batidas. A batida é um sinal produzido por dois sinais de entrada com diferentes freqüências. Um heteródinas produz duas batidas, uma com uma freqüência que é a soma das frequências mistas, enquanto que a outra batida tem uma frequência que é a diferença entre as freqüências mistas. Todos estes sinais chegam ao foto-detector de silício e posteriormente são convertidos à faixa de áudio. O sinal de saída do detector é então amplificado, filtrado, digitalizado, e matematicamente analisado pelo Windows Microtrac Software para fornecer a distribuição de tamanho de partículas.

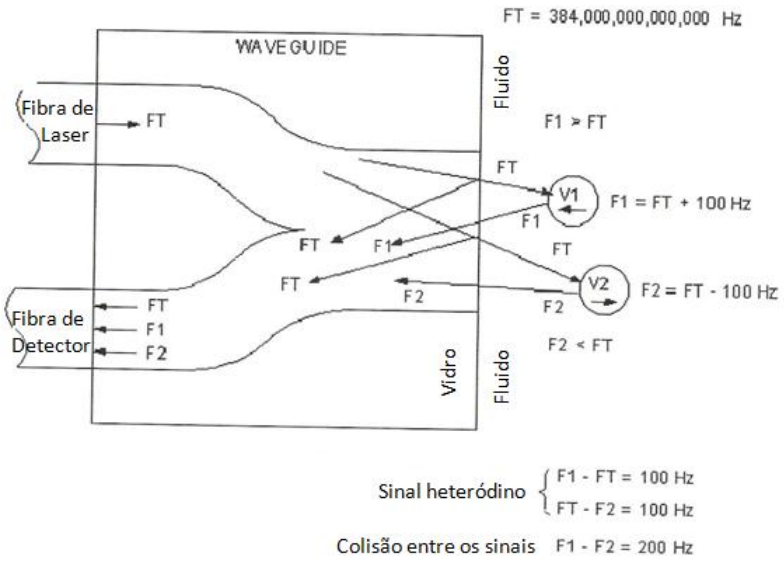

Figura 2.25: Detecção Heterodina.

Como a maioria das partículas analisadas no Nanotrac são transparentes teremos efeitos de interferência óptica. Uma vez que certa de parcela da luz incidente, a frequência Doppler deslocou F1, entra na partícula e viaja no interior do material

(visto na figura 2.25) particulado em uma velocidade determinada pelo índice de refração do material. Depois de viajar através das partículas, a luz chega a superfície limite no interior das partículas e viaja de volta através delas. Uma parte desta luz rebatida passa a parede das partículas e viaja em direção a sonda no mesmo caminho que a luz difusa da parede destas partículas. A frequência de ambas as ondas é a mesma, mas, a fase não é.

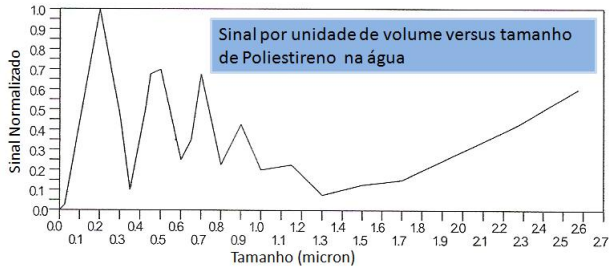

Figura 2.26: Gráfico de dispersão mostrando a eficiência versus tamanho das partículas para uma determinada combinação de índice de refração de líquidos.

A amplitude do sinal recuperado no foto-detector será maior ou menor, dependendo das partículas causarem interferência construtiva ou destrutiva. O tamanho da partícula e o seu índice de refração determinarão o atraso entre as duas ondas e, portanto, a natureza da interferência e da eficiência de espalhamento. Efeitos de interferência óptica pode ser significativo se a distribuição de partículas em uma amostra é bimodal, ou uma ampla distribuição de tamanhos.

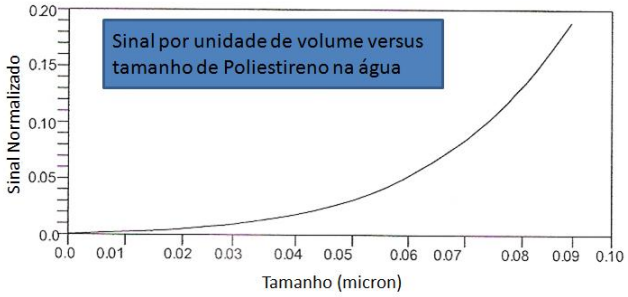

Figura 2.27: Este gráfico dá uma visão expandida da eficiência de espalhamento na região de 0,0 a 0,1 mícron.

A distribuição de tamanho de partícula calculado seria distorcido (Figura 2.26), enviesado em favor dos dispersores mais eficientes. Quando os efeitos de distorção da função da eficiência de espalhamento são devidamente compensados, a distribuição do tamanho das partículas é calculada através de uma distribuição de volume de verdade. Se os efeitos de distorção da função da eficiência de espalhamento são descompensada, resultante da distribuição de tamanho de partícula calculado é mais apropriadamente

denominada uma distribuição de intensidade ponderada (Figura 2.27).

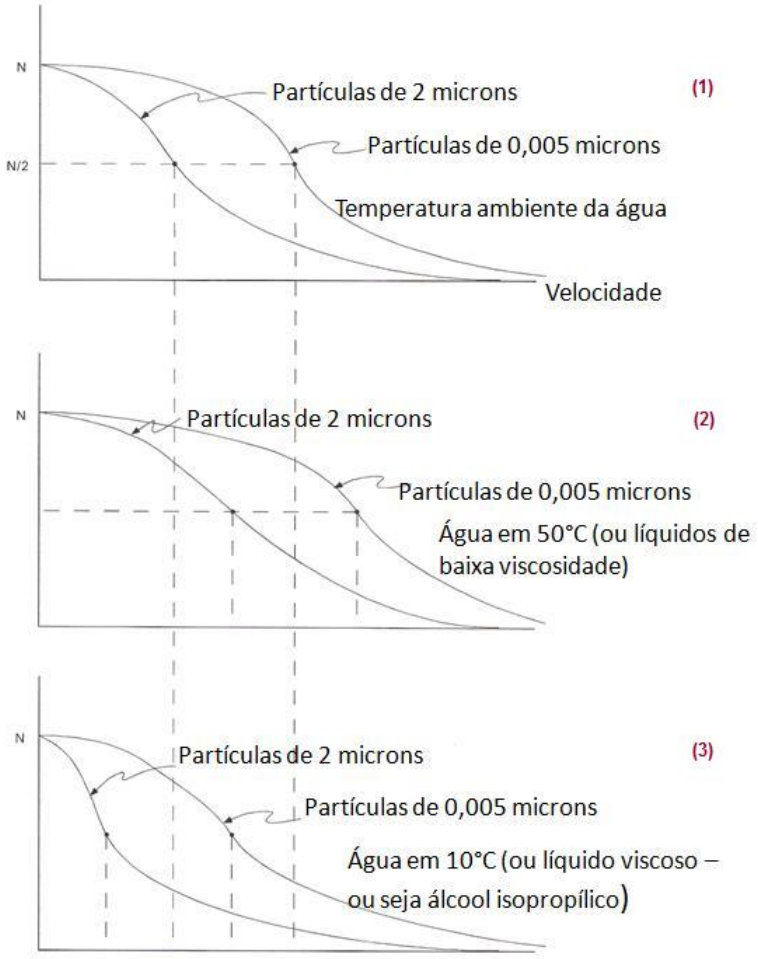

Figura 2.28: Gráficos da Velocidade Média da Partícula relacionando tamanho da partícula, temperatura e viscosidade do Fluído.

Como podemos perceber na Figura 2.28, no gráfico (1) a velocidade média é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Assim como, no (2) a velocidade média da partícula é diretamente proporcional a temperatura do fluido. E por fim, no (3) a velocidade da partícula é inversamente proporcional à viscosidade do fluido.

2.6.4 Microscópia Eletrônica de Transmissão

O Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) possui sistemas de iluminação e vácuo que produz feixes de elétrons de alta energia (energia cinética), que ao incidir sobre uma amostra de tecido ultrafina (na espessura de nm), fornece imagens planas (Figura 2.29), imensamente ampliadas, possuindo a capacidade de aumento útil de até um milhão de vezes e assim permitindo a visualização de moléculas orgânicas, como o DNA, RNA, algumas proteínas, etc [27].

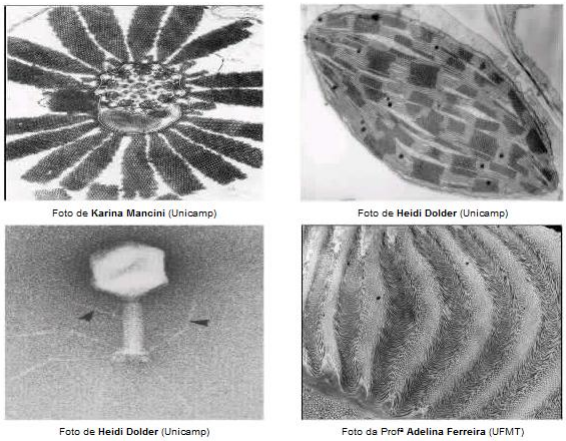

Figura 2.29: Imagens de Microscópia Eletrônica de Transmissão.

Para eliminar qualquer objeto que possa atrapalhar a formação de uma imagem com qualidade, ou mesmo erosão do filamento o sistema de vácuo propicia a remoção de moléculas de ar e outros gases na coluna do microscópio (Figura 2.30). A imagem é projetada em um anteparo flourescente, que poderá depois ser obtida por outros meios visuais como, a chapa fotográfica ou sistema computacional para captação de imagens.

Figura 2.30: Microscópio Eletrônico de Transmissão.

Um problema para a formação de imagens é o baixo número atômico das estruturas celulares. Para isso, emprego de substâncias que contêm átomos pesados, como ósmio, chumbo e urânio permitem obter um contraste entre as estruturas celulares, contribuindo para uma melhor imagem. Por fim, a imagem é também uma resultante da absorção diferenciada de elétrons por diversas regiões da amostra, seja por variação de espessura, seja por interação com átomos de maior ou menor número atômico [27].

2.6.5 Magnetometria Por Amostra Vibrante

A Magnetometria por Amostra Vibrante (do inglês, Vibrating Sample Magnetometer, VSM) é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais magnéticos. Desenvolvido por S. Foner em 1955, o VSM, é o mais utilizado nos laboratórios de pesquisa devido sua boa performance, baixo custo e simplicidade de funcionamento. O VSM obedece a Lei de Faraday como princípio de funcionamento para medir momento magnético de uma dada amostra.

Fazendo uma amostra vibrar (Figura 2.31) à frequência f na presença de um campo magnético uniforme H, induz-se uma voltagem alternada nas bobinas de detecção [28]. Esta voltagem é dada por

$$E = \sigma G A 2\pi f \cos(2\pi f t)$$

onde σ é o momento magnético da amostra, G é função da geometria das bobinas de detecção, e A é a amplitude de vibração.

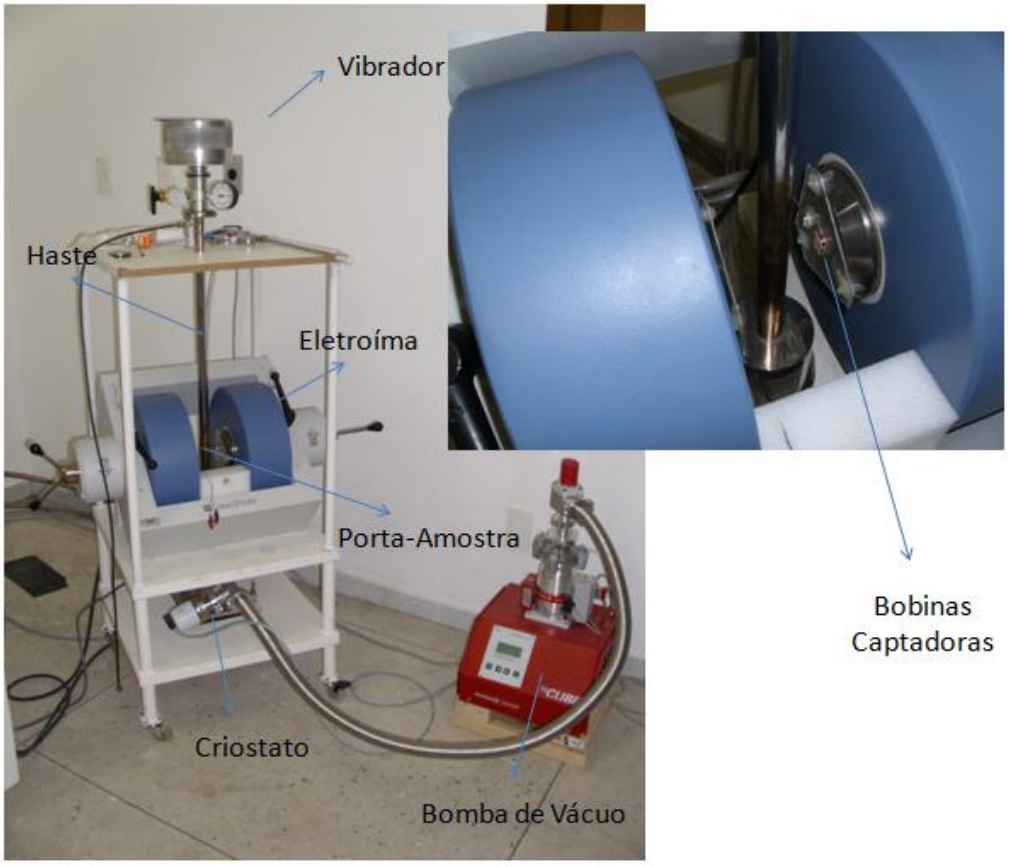

Figura 2.31: Sistema de Movimentação da Amostra.

A amostra é colocada na extremidade inferior da haste de vibração e o campo magnético pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal à direção

de vibração. No geral, uma simetria axial é usada quando a fonte de campo magnético é uma bobina supercondutora. Na outra extremidade da haste, temos o vibrador que é composto por um alto-falante ou um motor com conjunto de engrenagens. O alto - falante viabiliza mais baixas amplitudes e mais altas frequências. Também nessa extremidade, temos acoplado a uma bobina um imã permanente. Este, serve como sinal de referência para o amplificador lock-in. O amplificador, como o próprio nome sugere, amplia o sinal induzido pela amostra e também seleciona somente sinais com certa frequência e fase. Possibilitando assim, um aumento na sensibilidade do amplificador.

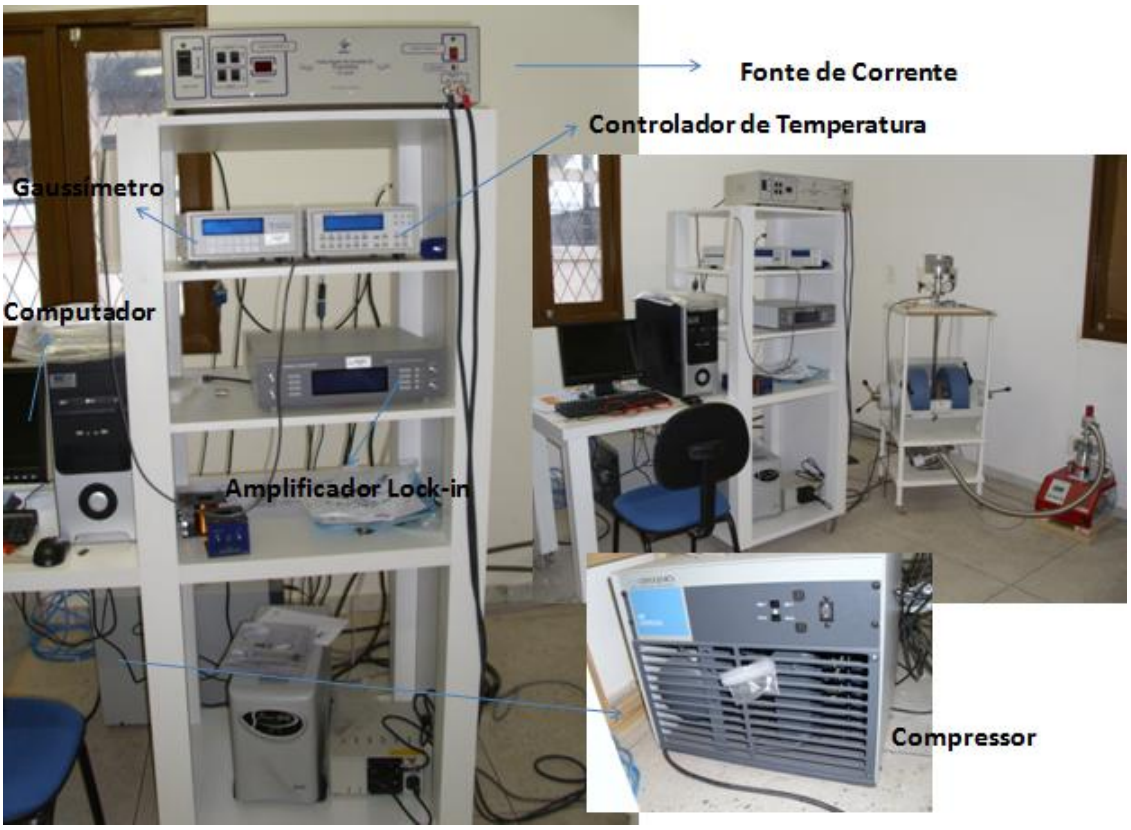

Figura 2.32: Partes Integrantes do VSM do LAMOp.

Em particular o sensor de leitura do VSM da UERN (Figura 2.32) é um conjunto de bobinas captadoras. Elas captam o campo AC que foi induzido pela vibração da amostra. Dependendo de como estejam arranjadas as bobinas de captação teremos um sinal induzido maximizado. Dentre os tipos de arranjos mostrados na Figura 2.33 o (b) é o mais utilizado nos VSM‘s e é também a configuração do VSM da UERN.

Um teste de calibração pode ser feito usando um material magnético que tenha a temperatura crítica conhecida [28]. O Ni é muito usado para calibração, ou seja, para fazer a conversão do sinal medido em Volts para magnetização em emu/g. A magnetização do Ni satura com aproximadamente $5KOe$ e seu valor de saturação é de 55 emu/g à temperatura ambiente.

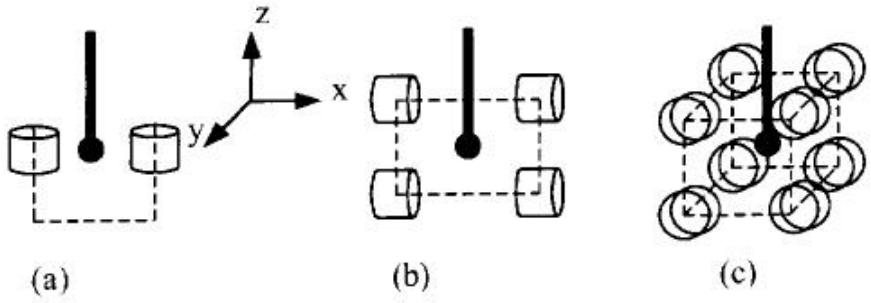

Figura 2.33: Arranjos para bobinas.

2.6.6 Espectroscopia Mössbauer

A Espectroscopia Mössbauer é extremamente usada na Mineralogia, Geologia e Física do Estado Sólido. Sua medida fornece informações sobre o estado de Oxidação e Magnético do elemento sonda Mössbauer. A Espectroscopia Mössbauer consiste no estudo dos materiais usando radiação gama. Como medida mais utilizada, temos a Espectroscopia Mössbauer por transmissão, onde uma amostra sólida é exposta a radiação gama, e um detector mede a intensidade da radiação transmitida através da amostra. A energia de radiação gama é alterada movimentando-se a fonte radioativa usando um motor linear que altera a frequência da radiação emitida. Devido o movimento relativo entre a fonte e a amostra surge o desvio energético causado pelo Efeito Doppler.

Podemos obter três parâmetros hiperfinos nas medidas de Mössbauer são, o deslocamento isomérico, o desdobramento quadrupolar elétrica e o campo magnético hiperfino. Estes parâmetros são devidos a interação monopolar, interação quadrupolar e interação Zeeman. Observando a Figura 2.34 notamos que os Espectros Mössbauer podem ser do tipo singleto, dubleto ou sexteto. Na Figura 2.34 (b), temos um singleto, este espectro é devido ao átomo ^{57}Fe ocupando uma simétria cúbica.

Na Figura 2.34 (c), observamos um dubleto característica da interação quadrupolar elétrica, provinda do momento de quadrupolo interagindo com o gradiente de campo elétrico (GCE) local, simetria não-cúbica. Esta interação propicia um desdobramento nos níveis de energia do estado com $I = 3/2$ levantando parcialmente a degenerescência do estado excitado em duas linhas e os autovalores, neste caso, são quadráticos em relação aos valores de mI [2].

Já na Figura 2.34 (d), temos um Espectro Mössbauer do tipo sexteto. Ele surge devido a interação Zeeman Nuclear entre o momento magnético nuclear e o campo magnético local. Resultando no desdobramento dos estados excitado e fundamental,

[2]Projeção do momento angular de spin do núcleo na direção de quantização

que exibe seis linhas espectrais para o $\alpha - Fe$. Justamente porque a transição é do tipo dipolar magnética ($\triangle m_I = 0 \pm 1$) [29]. As interações quadrupolar elétrica e Zeeman podem se apresentar simultaneamente.

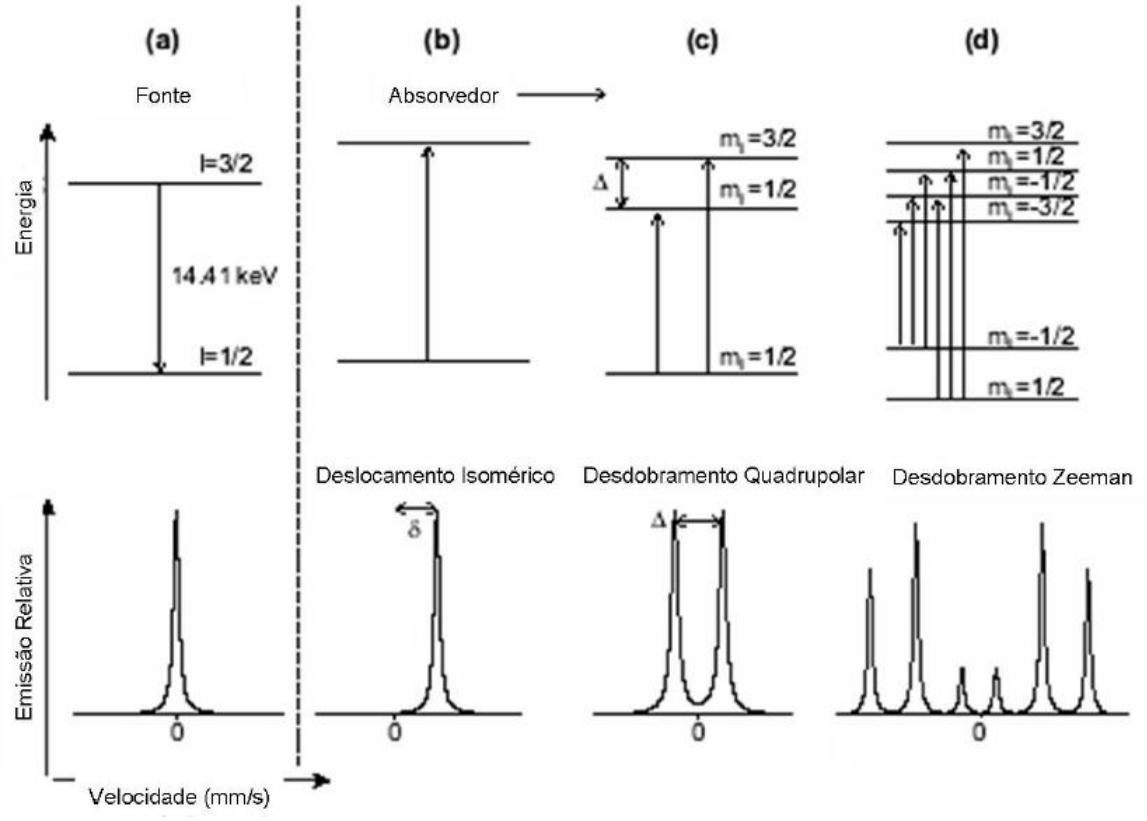

Figura 2.34: Figura esquemática dos níveis de energia do núcleo de ^{57}Fe da fonte (a) e para o absorvedor em três situações distintas: (b) absorvedor com átomos de ^{57}Fe tendo GCE = $B_{hf} = 0$,(c) absorvedor com átomos de ^{57}Fe tendo GCE $\neq 0$ e $B_{hf} = 0$ e(d) absorvedor com átomos de ^{57}Fe tendo GCE = 0 e $B_{hf} \neq 0$.

Uma das condições necessárias para ocorrer o efeito Mössbauer é a absorção ressonante sem recuo do átomo sonda Mössbauer. A radiação deve ter energia apropriada para as transições nucleares dos átomos a serem analisados. Alguns dos isótopos mais usados são: ^{57}Fe, ^{129}I, ^{119}Sn, e ^{121}Sb. Destes, o isótopo ^{57}Fe é o mais utilizado.

A radiação gama provém de uma fonte de ^{57}Co em decaimento radioativo, a qual decai para um estado excitado de ^{57}Fe, que por sua vez decai para o estado fundamental de ^{57}Fe. Esta última transição é utilizada na espectroscopia do ^{57}Fe, o qual tem energia igual a $14,4keV$ [30].

Na natureza o Fe apresenta uma abundancia relativa do ^{57}Fe de 2.2%, embora o isótopo mais comum do Fe seja o ^{56}Fe. Assim, qualquer amostra contendo ferro na sua composição é passível de análise por espectroscopia Mössbauer. No entanto, devido a esta pequena percentagem, é necessário acumular várias medições da mesma

amostra para obter resultados com uma boa razão sinal/ruído. As amostras podem ser sintetizadas utilizando ferro enriquecio com ^{57}Fe, de modo a encurtar o tempo de obtenção dos espectros.

Uma discussão interessante é apresentada na Figura 2.35. Os Espectros podem ser atribuídos a amostras que contem Fe e possuem tamanhos diferentes. Segundo a Lei de Neel-Arrhenius o τ apresenta um comportamento descrescente para partículas menores. Assim podemos dizer que o espectro (a) corresponde a partículas bloqueadas e este estado muda progressivamente a medida que o tamanho de partículas diminuem. Isto em virtude das partículas menores apresentarem uma energia de anisotropia magnética menor que a energia térmica. As partículas terão um comportamento superpamagnético quando seus tamanhos forem menores que o diâmetro crítico superpamagnético D_{CSP}, e o τ for menor que o tempo de medida Mössbauer ($\tau \sim 10^{-7}s$).

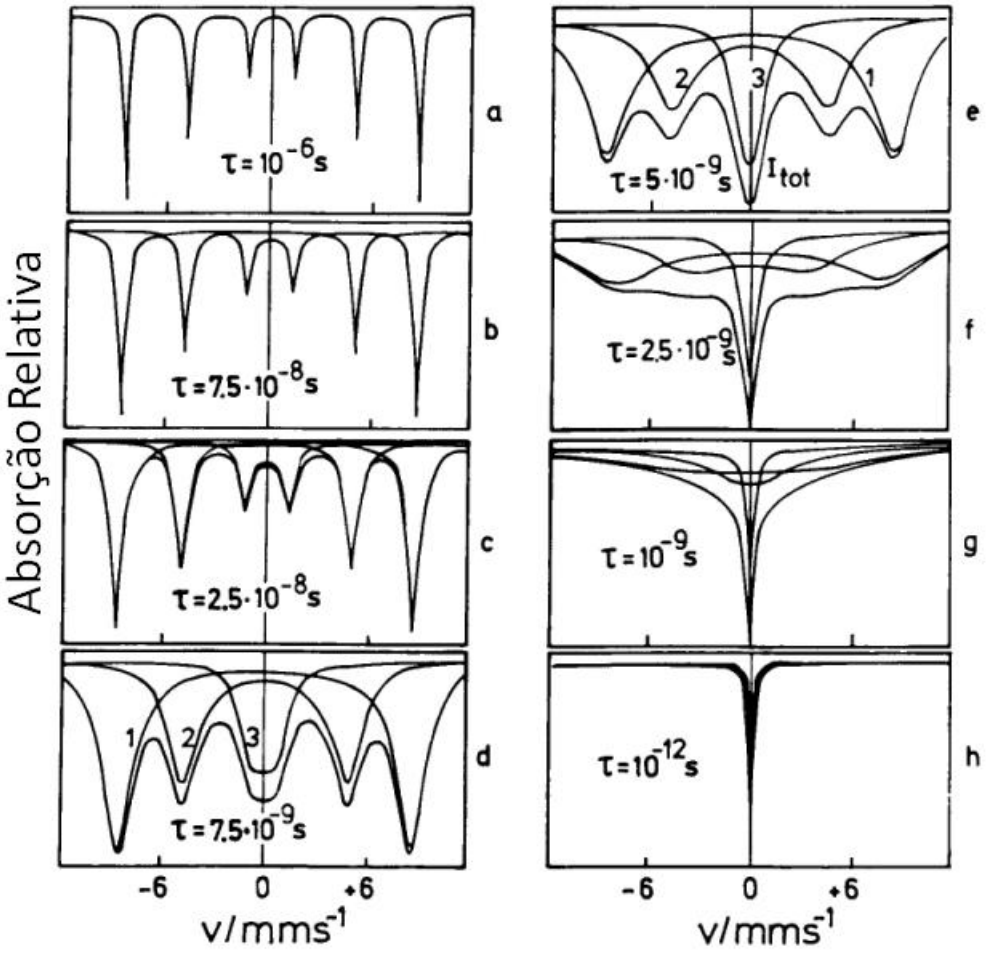

Figura 2.35: Espectros Mössbauer para diferentes τ.

Os Espectros Mössbauer foram obtidos em temperatura ambiente usando uma fonte radioativa de ^{57}Co na matriz do Rh e com atividade de $25\mu Ci$. No início de cada medida foi feita a calibração do Espectômetro, para tal fim utilizamos uma folha de

ferro metálico, a velocidade do espectômetro foi obtida tendo como referênica o campo magnético hiperfino do ferro metálico igual a 33 T. A velocidade escolhida da fonte é apropriada para estudar amostras com campos magnéticos hiperfinos de até 50 T. O movimento da fonte foi senoidal. A seguir As amostras foram maceradas até obtermos um pó fino. Uma camada muito fina de amostra foi colocado num porta amostra de plástico. Os espectros Mössbauer foram ajustados usando o programa Normos Software. Os valores dos deslocamentos isoméricos são apresentados com relação ao $\alpha - Fe$ obtidos a temperatura ambiente.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

Desenvolvemos no Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOp) duas séries de amostras. A primeira, utilizando o método Reação por Coordenação Inônica Modificada (RCIM) para produzir amostras de $CoFe_2O_4$, que consiste em acrescentar numa solução de quitosana os nitratos de Co (Cobalto) e de Fe (Ferro), em seguida adiciona-se um surfactante e por último o glutardealdeído. A segunda série, consistiu em preparar uma amostra de $CoFe_2O_4$ pelo método de Oxidação. Está amostra foi utilizada como base na preparação de partículas com núcleo-camada de $CoFe_2/CoFe_2O_4$ em atmosfera de Hidrogênio. Para a caracterização magnética e estrutural destas séries foram feitas medidas de Difração de raios-X, Magnetização, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia Mössbauer.

3.1 Sufactante-Tween

Sabemos que pelo método RCIM utilizamos o susfactante na preparação das amostras. Diante disto, falaremos um pouco sobre os tipos de surfactantes usados neste trabalho e como encontramos a Concentração Micelar Crítica (CMC) de cada um deles.

Os Tweens são surfactantes não-iônicos e emulsivos [31], eles derivam-se do sorbitol que é obtido dos vários tipos de fruta, e dissolvem-se facilmente na água, no álcool etílico e no acetato do metanol. Apresentam-se como um líquido ambarino um tanto amarelado e tem o hydrophile lipophile balance (HLB), em português lipofílicas equilíbrio hidrófilo, entre 14,9-16,9.

Conforme o tipo de ácido graxo de origem e grau de etoxilação[1], podem ser obtidos produtos com diferentes HLB, que se adaptam as diversas aplicações [32]. A carac-

[1]onde o número n de unidades de óxido de etileno na cadeia da molécula define o seu grau de etoxilação (EO)

terística hidrofílica da cadeia de polioxietileno faz dos produtos da linha TWEEN, tensoativos hidrofílicos (alto HLB), geralmente solúveis ou dispersíveis em água e empregados para obter emulsões do tipo óleo em água (O/A), como dispersantes ou solubilizantes de óleos e como co-tensoativos em xampus.

Os Tweens são surfactantes que possuem em sua estrutura molecular uma parte hidrofóbica (cauda), que como o próprio nome sugere, não apresenta solubilidade em água e uma parte hidrofílica (cabeça) apresentando uma solubilidade em água. A adição dos Tweens observando a Concentração Micelas Crítica (CMC) viabiliza o surgimento de micelas [2]. Onde as regiões hidrofóbicas formam núcleos apolares e as regiões hidrofílicas núcleos polares.

Agora, detalharemos um pouco mais sobre cada Tween utilizado nesta pesquisa.

3.1.1 TWEEN 20

Polissorbato 20 (também conhecido comercialmente como Tween 20) é um surfactante cuja estabilidade e não toxicidade relativa permite que seja usado como um detergente e emulsionante com várias aplicações domésticas, científicas e farmacológicas [33]. É um derivado de polioxietileno sorbitano, e se distingue dos outros membros no intervalo Tween pelo comprimento da cadeia de polioxietileno e éster de ácidos gordos (Figura 3.1).

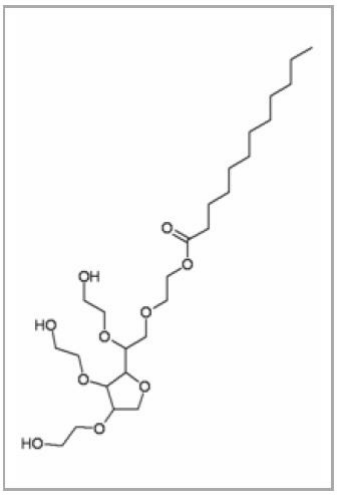

Figura 3.1: Fórmula Estrutural do TWEEN 20.

Mencionaremos agora, algumas informações importantes do Tween 20, como, Nome Químico: Monolaurato de Sorbitan Etoxilado 20 EO, Fórmula Molecular: $C_{58}H_{114}O_{26}$, Densidade: 1,1 g/mL e Peso Molecular: 1227,54g/mol.

[2]Agregação das moléculas do Tween em forma micelar

3.1.2 TWEEN 60

Notemos a fórmula estrutural do Tween 60 na Figura 3.2.

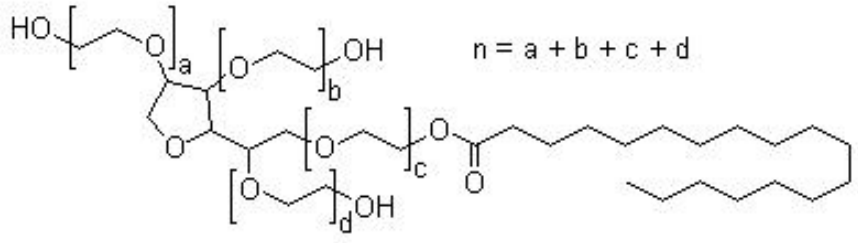

Figura 3.2: Fórmula Estrutural do TWEEN 60.

Agora, veremos dados relevantes do Tween 60, como, Nome Químico: Polyethylene glycol sorbitan monostearate ou Polyoxyethylene sorbitan monostearate, Molecular Formular: $C_{64}H_{126}O_{26}$, Densidade: 1.081g/mL e Índice de Refração: 1.474 [34].

3.1.3 TWEEN 80

O Polissorbato 80 (comercialmente conhecido também como o Tween 80) é um surfactante não-iônico e emulsificante derivado de sorbitano polietoxilado e ácido oléico, e é frequentemente utilizado em alimentos [35]. O Polissorbato 80 é viscoso, solúvel em água, líquido amarelo. Os grupos hidrofílicos neste poliéteres compostos são também conhecidos como grupos de polioxietileno que são polímeros de óxido de etileno. Na nomenclatura dos polissorbatos, a designação numérica seguinte polissorbato refere-se ao grupo lipofílico, neste caso, o ácido oléico (ver polissorbato para mais detalhes). Polissorbato 80 é frequentemente utilizado em alimentos e outros produtos, como emulsionante. Observaremos na Figura 3.3 a fórmula estrutural do Tween 80.

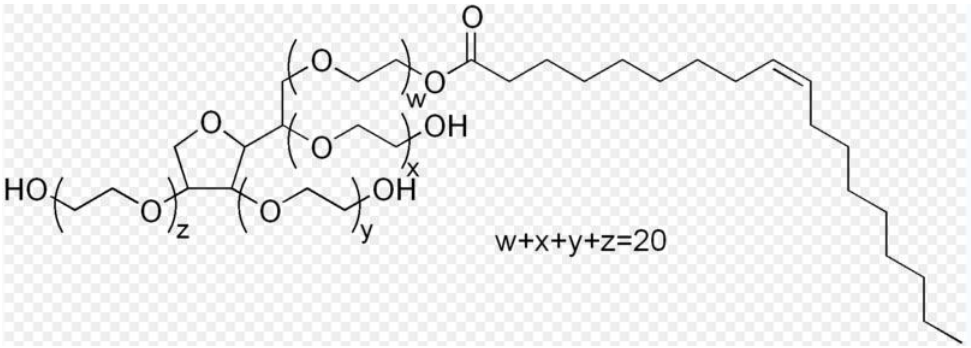

Figura 3.3: Fórmula Estrutural do TWEEN 80.

Esboçaremos algumas informações sobre o Tween 80, como, Nome Químico: Monooleato de Sorbitan Etoxilado 20 EO, Nome comercial: Polysorbate 80, Fórmula:

$C_{64}H_{124}O_{26}$ e Peso Molecular: 1310,0g/mol [36].

3.1.4 TWEEN 85

Observemos a fórmula estrutural do Tween 85 na Figura 3.4.

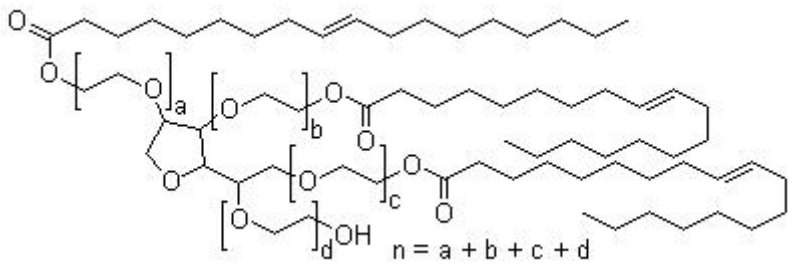

Figura 3.4: Fórmula Estrutural do TWEEN 85.

Descriminaremos informações importantes sobre o Tween 85, como, Nome Químico: Sorbitano[3] polietileno glicol, polioxietileno sorbitano e polissorbato 85, fórmula molecular do Tween 85 é: $C_{60}H_{108}O_8.(C_2H_4O)n$, Densidade: 1,028g/mol e Índice de Refração: 1,47-1,472 [37].

3.2 Concentração Micelar Crítica-CMC

A CMC é a menor concentração onde ocorre a formação de micelas de um surfactante. Após este fato, o aumento da concentração de surfactante tem pouco efeito sobre a tensão superficial da solução no qual o mesmo está presente. As CMCs dos Tweens utilizados neste trabralho foram determinadas pelo valor da concentração onde ocorre o mínimo da tensão superficial.

Os anfifílicos constituídos por secções apolares e polares em suas moléculas têm afinidade duplo para água e óleo [38]. Sob determinadas condições ambientais, que podem auto-organizar ou associado de forma "micelas". Os Tweens geralmente, têm uma cauda hidrofóbica (HP) consistindo de uma cadeia polymethylene e uma cabeça hidrofílica (HF) composta de variados grupos de polioxietileno (POE) [38].

Dependendo da estrutura molecular e tipo, um equilíbrio entre hidrofilicidade e hidrofobicidade existe em moléculas de surfactante. Isso é chamado de Hidrofilia - equilíbrio lipofílicas ou HLB, que é importante na categorização surfactantes como

[3]O sorbitol é um poliálcool. Também pode ser chamado de glucitol. Pode ser encontrado naturalmente em diversas frutas como a maçã e a ameixa. Pode ser obtido a partir da hidrogenação da glicose. Seu poder de adoçar é 50% menor que o da sacarose, no entanto não causa cáries.

emulsionantes, detergentes, etc. Com o aumento da hidrofobicidade em uma série homóloga, formação de micelas se torna mais fácil [38].

Assim, o HLB pode ser uma das propriedades fundamentais dos tensoativos, especialmente de tensoativos não-iônicos, em relação a sua auto-associação.

A CMC dos Tweens pode ser determinada por muitos métodos, dentre eles podemos destacar: tensiometria, condutimetria, viscosidade, dispersão de luz, fluorimetria, calorimetria, espectrofotometria, e ressonância nuclear magnética (NMR). No nosso caso, realizamos medidas de tensão superficial nos Tweens.

Achamos a CMC dos Tweens (20, 60, 80 e 85) seguindo os passos: Numa solução de $20ml$ de água deionizada adicionamos o surfactante, variamos a concentração do Tween observando se verificariamos alguma mudança na tensão superfial (medidas de tensiométria) e também se veriamos alhuma relação entre a distribuição de tamanho das micelas com a variação da concentração deles (medidas de DLS realizadas no Nanotrac). Isso porque os monomeros de um dado surfactante só se organizam em micelas na CMC e acima desta (Figura 3.5).

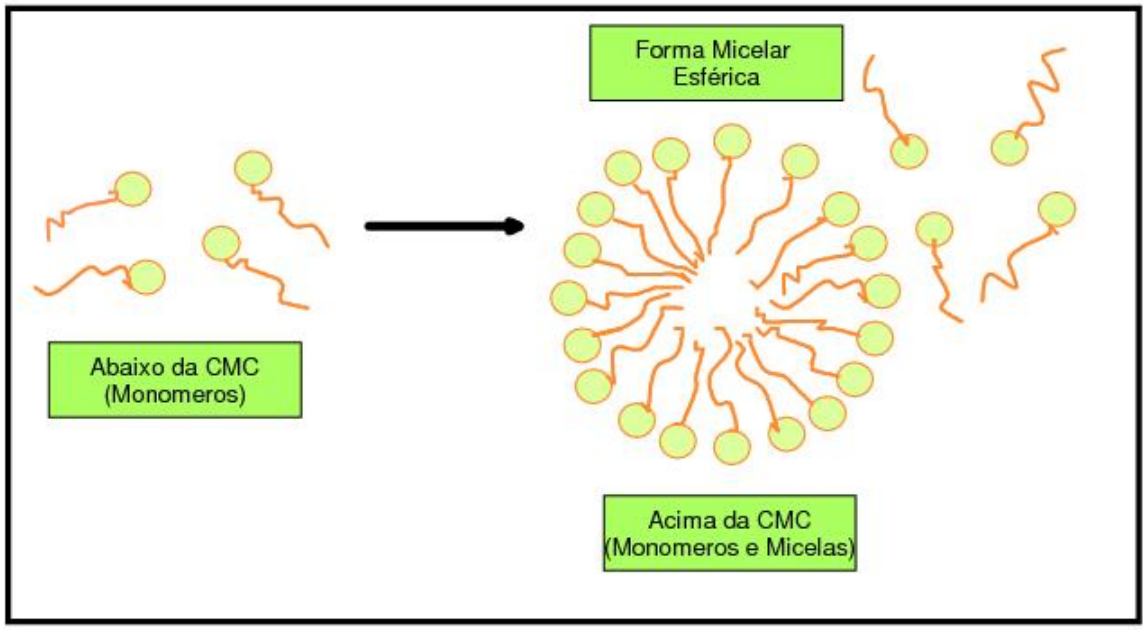

Figura 3.5: Processo ilustrativo do que ocorre com os monomeros depois que a CMC é atingida.

Para cada Tween fizemos uma série de soluções, mudando apenas a concentração do surfactante. Em cada solução preparada medimos o pH, a temperatura, a tensão superficial e por último a distribuição de tamanho das micelas no Nanotrac. Na tabela 3.1 estão expostos os valores das CMCs obtidos para Tween.

Tabela 3.1: Valores obtidos das medidas de tensiometria para as CMCs dos Tweens 20, 60, 80 e 85, para 100ml de solução.

Amostra	CMC (ml)
TW 20	0,36
TW 60	0,40
TW 80	1,40
TW 85	0,60

Quando os valores das medidas de tensiometria são plotados contra a concentração, geralmente há um valor mínimo no gráfico. Este valor mínimo é a concetração micelar crítica [38].

3.3 Solução de Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo natural não tóxico produzido industrialmente pela desacetilação (DD)[4] da quitina obtida da casca de crustáceos [23]. Através de processos por hidrólise básica a quitina é desacetilada. Devido a sua boa adaptação fisiológica, a quitosana, é usada como aditivo alimentício, medicamentos, etc.

Na produção de $CoFe_2O_4$ usamos a quitosana (biopolímero) fabricada pela Polymar Indústria e Com. Imp. e Exp. LTDA, Ceará, no Brasil. Onde suas características são: a densidade aparente é $0,31g/ml$, o pH é 8,5, o grau de desacetilização é $86,5\%$, a cor é creme clara e a temperatura de armazenamento é a ambiente.

O preparo da solução de quitosana é feito diluindo 2% de quitosana em uma solução de água deionizada com 5% de ácido cítrico. Isto porque a quitosana só se solubiliza em meio ácido. Acrescentando o ácido na água deionizada, adiciona-se a quitosana aos poucos. Depois de todos os itens serem acrescentados continua-se misturando a solução no agitador magnético por 24h. Lodo após, reserva-se a solução por algumas horas. Este tempo é necessário para que os resíduos sólidos da solução de quitosana decantem no fundo do recipiente. Por último, coa-se a solução para tirar resíduos ainda existentes da quitosana. Após este processo, a solução de quitosana está pronta para a produção de $CoFe_2O_4$ pelo método RCIM.

[4]O DD é um parâmetro definido como a fração molar de unidades desacetilado na cadeia de metamorfose [39].

3.3.1 Preparo das amostras de $CoFe_2O_4$ pelo Método Reação por Coordenação Iônica Modificada-RCIM

Uma série de quatro amostras de $CoFe_2O_4$ [25] foram preparadas utilizando o Método RCIM no LAMOp. As amostras foram preparadas sob as mesmas condições, exceto pelo tipo de surfactante utilizado. Os Tweens utilizados foram obtidos da Sigma-Aldrich, são eles, 20, 60, 80 e 85. Denominamos as amostras como: TW20, TW60, TW80 e TW85. Usamos uma proporção de 3g dos nitratos para cada 100ml da solução de quitosana. O nitrato usado foi o de Ferro III ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) com peso molecular de $404,00g/mol$ e o de Cobalto ($Co(NO_3)_2.6H_2O$) com peso molecular de $291,04g/mol$. Ambos os nitratos foram comprados da Vetec, Rio de Janeiro, Brasil.

A proporção deve ser:

$$2Fe = 1Co$$

Temos,

$$2Fe = 2x404 = 808,00mg/mol$$

$$1Co = 1x291,04 = 291,04mg/mol$$

somando os dois encontramos: 1099,04mg/mol

Para 400ml, teremos:

$$12g = 12000mg$$

$$fator = 12000/1099,04 = 10,92$$

Dessa forma, as massas dos nitratos são:

$$2Fe = 808,00x10,92 = 8823,36mg = 8,82g$$

$$1Co = 291,04x10,92 = 3178,16mg = 3,18g$$

Se observarmos a soma das duas contribuições de massas, o resultado final é aproximadamente 12g, que é a quantidade de massa dos nitratos para 400ml da solução de quitosana. O pH da solução de quitosana antes dos nitratos era 2,20. E logo depois do acréscimo, ficou em 0,95.

Após a mistura da solução de quitosana com os sais de Fe e de Co, adicionamos em 4 recipentes separados com 100ml cada, os surfactantes diferentes à solução inicial, mantendo sob agitação magnética por 30 min cada. Os volumes de surfactante adicionado foram: 0,36 ml de Tween-20 para a amostra TW 20, 0,40 ml de Tween-60 para a amostra TW 60, 1,40 ml de Tween-80 para a amostra TW 80, e 0,60 ml de Tween-85

para a amostra TW 85. Para adicionarmos os tweens levamos em consideração a concentração micelar crítica (CMC) de cada um deles. Em seguida, colocamos 15ml de glutardealdeído. Depois de agitada a solução por 5min, os complexos ligantes da quitosana começam a ser reticulados com o glutardealdeído. A mistura dos quatro potes foram deixadas em repouso por 24 h para gelificar. O gel resultante foi calcinado em uma chapa quente em torno de 340 °C por 9 h. Todo esse processo pode ser melhor entendido através do diagrama da Figura 3.6. Sabe-se de que a análise termogravimétrica temperatura de decomposição da quitosana é de cerca de 313 °C [40]. Portanto, a uma temperatura de calcinação de $340°C$ o biopolímero (Quitosana) será completamente removido.

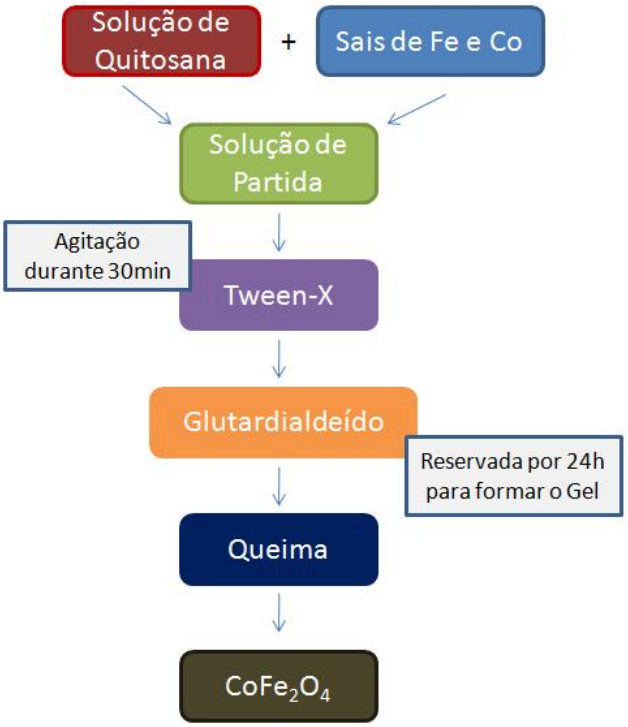

Figura 3.6: Diagrama ilustrativo do Processo RCI-Modificado.

Uma quinta amostra (TW80T) foi preparada de forma semelhante usando o Tween 80, porém, depois da calcinação foi submetida a um tratamento térmico de 400°C por 5 h.

3.3.2 Preparação das amostras de $CoFe_2O_4$ pelo Processo de Oxidação

Nesta etapa descreveremos a preparação de uma amostra de $CoFe_2O_4$ por Oxidação para que a partir desta possamos preparar a segunda série de amostras de partículas com núcleo-camada de $CoFe_2/CoFe_2O_4$ em atmosfera de H_2.

Misturamos em um recipiente $2,55g$ de NaOH em $200ml$ de água destilada por meio de Agitação Magnética durante $20min$. Para facilitar a compreensão, chamamos este procedimento de Processo I. Em um outro recipiente, acrescentamos $0,49g$ de KNO_3 em 20ml de água destilada por meio de Agitação Manual durante 5mim. A este, nomeamos de Processo II. Por fim, adicionamos em um novo recipiente 5,9g de sais de Ferro com 3,09g de sais de Cobalto em 30ml água destilada por meio de Agitação Magnética. Na adição dos sais de Ferro misturamos por 3min, depois juntamos a ele os sais de Cobalto. Para homogeneizar a solução agitamos por mais 3min. Intitulamos este, de Processo III.

Estando com os três processos prontos, juntamos por Agitação Magnética durante 5min os processos I e III. A partir deste ponto, colocamos o recipiente em banho maria com Glicerina numa chapa que já estava com aproximadamente $85°C$. Em seguida, acrescentamos a ele a solução do Processo II e mantivemos a agitação por mais 2h. Este procedimento pode ser ilustrado na Figura 3.7. Passada as 2h, retiramos o recipiente do banho maria e reservamos afim de que o material sólido decantasse no fundo do pote. Depois, retiramos o excesso de água e deixamos o pó molhado a temperatura ambiente para secar. Depois de seca fizemos medidas de caracterização estrutural e magnética. Nomeamos está amostra de O_1 - Magnética.

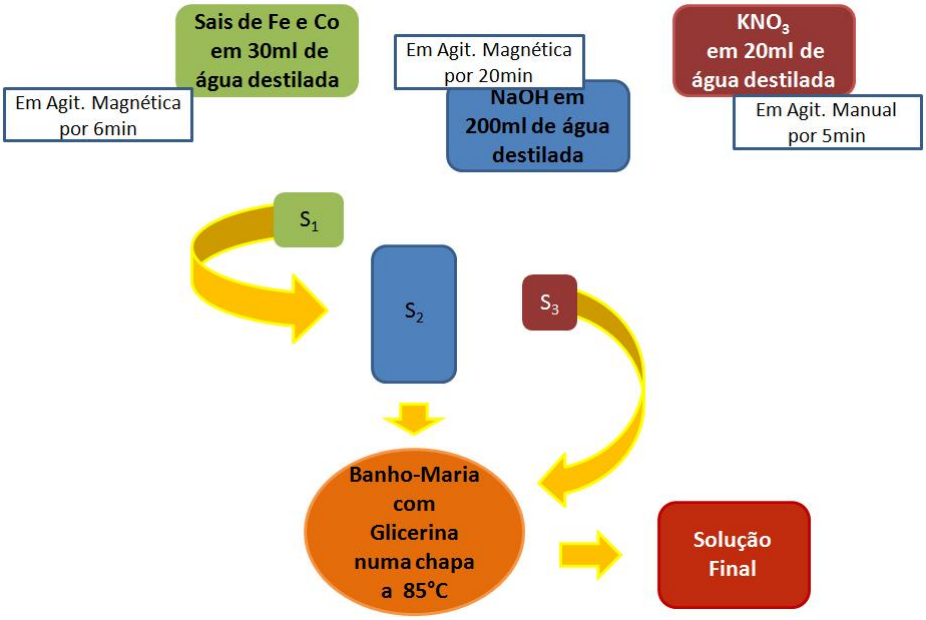

Figura 3.7: Diagrama ilustrativo do Processo de Oxidação.

Este mesmo procedimento foi realizado novamente, só que em vez da agitação magnética utilizamos a agitação mecânica. No entanto, todos os outros parâmetros foram mantidos. Isto, para termos certeza da influência do modo de agitação na produção de amostra de $CoFe_2O_4$ pelo Processo de Oxidação. Devido a isto, cha-

mamos está amoatra de O_1 - Mecânica.

3.3.3 Produção das amostras de $CoFe_2O_4/CoFe_2$ em atmosfera de Hidrogênio

A partir de então falaremos sobre a preparação de partículas em Núcleo/Camada (Core-Shell) de $CoFe_2O_4 - CoFe_2$. Para isto, utilizamos o pó resultante da $CoFe_2O_4$ do processo de Oxidação, O_1 - Mecânica. Para transformamos uma partícula de $CoFe_2O_4$ em $CoFe_2O_4 - CoFe_2$, selecionamos uma pequena parte do pó e colocamos no Forno Tubular (Veja Figura 3.8) a alta temperatura, por um certo tempo e determinado fluxo de Hidrogênio. Fizemos isto, por várias vezes com pós variados da O_1 - Mecânica em condições diferentes. Duas séries de amostras foram reduzidas, uma mudando a temperatura (chamadas de A_1 - $300°C$ 10min 50F, A_2 - $350°C$ 10min 50F e A_3 - $400°C$ 10min 50F) e a outra, aumentando o Fluxo de hidrogênio (Identificadas como A_5 - $300°C$ 10min 20F, A_4 - $300°C$ 10min 30F e A_1 - $300°C$ 10min 50F). Onde `F` é o fluxo de sccm.

Como a fórmula molecular da $CoFe_2O_4$ é composta por Oxigênio e a região onde a amostra está é em atmosfera de Hidrogênio, o H e o O se unem e formam moléculas de vapor de água. A água é eliminada, proporcionando o surgimento da $CoFe_2$, como mostramos na equação de balanceamento

$$CoFe_2O_4 \ + \ 4H_2 \rightarrow \ CoFe_2 \ + \ 4H_20$$

A medida que modificamos parâmetros, como: Temperatura de queima, tempo de duração das rampas e fluxo do gás (no nosso caso, Hidrogênio) viabilizamos a formação de partículas de $CoFe_2O_4 - CoFe_2$. Claro que assim, teremos partícula com mais caroço que casca, ou vice-versa. Mas, o objetivo almejado aqui é justamente produzirmos amostras de $CoFe_2O_4 - CoFe_2$. E podermos assim, analisar partículas como duas contribuições magnéticas diferentes.

O Forno Tubular é de fácil manuseio. Precisamos unicamente, indicarmos o fluxo de gás que passará no tubo, a temperatura necessário para a redução, o tempo útil para o controlador de temperatura atingir a temperatura indicada e por fim, o tempo fixo na temperatura atingida. Através da Figura 3.9 podem ser vistas as conexões necessárias para o uso dos gases no Forno Tubular.

Figura 3.8: Forno Tubular ligado em atmosfera de Hidrogênio.

Figura 3.9: Sistema de Gases do LAMOp.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das medidas estruturais e magnéticas das nanopartículas $CoFe_2O_4$ e das partículas com núcleo-camada de $CoFe_2/CoFe_2O_4$. Das técnicas de caracterização estrutural: as medidas de DLS foram feitas no LAMOp-UERN, os DRXs preliminares foram feitos no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física - UFC e posteriormente no LAMOp-UERN, e as imagens de MET foram realizadas pelo Laboratório de Microscopia e Microanálise (LAMM) do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Já referente as técnicas magnéticas: as medidas de magnetização foram realizadas no Laboratório de Magnetismo do Departamento de Física Teórica e Experimental da UFRN e UFPE, e os Espectros Mössbauer no Laboratório de Efeito Mössbauer do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF e no LAMOp-UERN.

4.1 Amostras de $CoFe_2O_4$ obtidas pelo Método RCIM

O método RCIM é muito eficiente no controle do tamanho das nanopartículas. Isto é possível devido ao tamanho das micelas formadas em cada surfactante. A temperatura de calcinação de $340°C$ é relativamente baixa quando comparada a outros métodos químicos convencionais ($> 600°C$), nos quais o tamanho das partículas é controlado através do aumento da temperatura e do tempo de recozimento, tendo um elevado grau de aglomerações inevitáveis [41].

4.1.1 Tensiometria e Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

Como acreditavamos que a distribuição de tamanho das partículas poderia variar com o tipo de Tween utilizado na solução de partida, produzimos as amostras denominadas TW20, TW60, TW80 e TW85. Como mencionamos no capítulo anterior, para os

volumes utilizados de cada Tween, tomou-se como referência a sua CMC. Vale lembrar que as CMCs dos surfactantes foram extraídas através de medidas de tensiomentria. Os resultados das medidas de tensiometria das amostras, TW20 e TW80, podem ser vistos na Figura 4.1 (a). E na Figura 4.1 (b), as médias de tamanho de micelas das amostras TW 20 e TW 80.

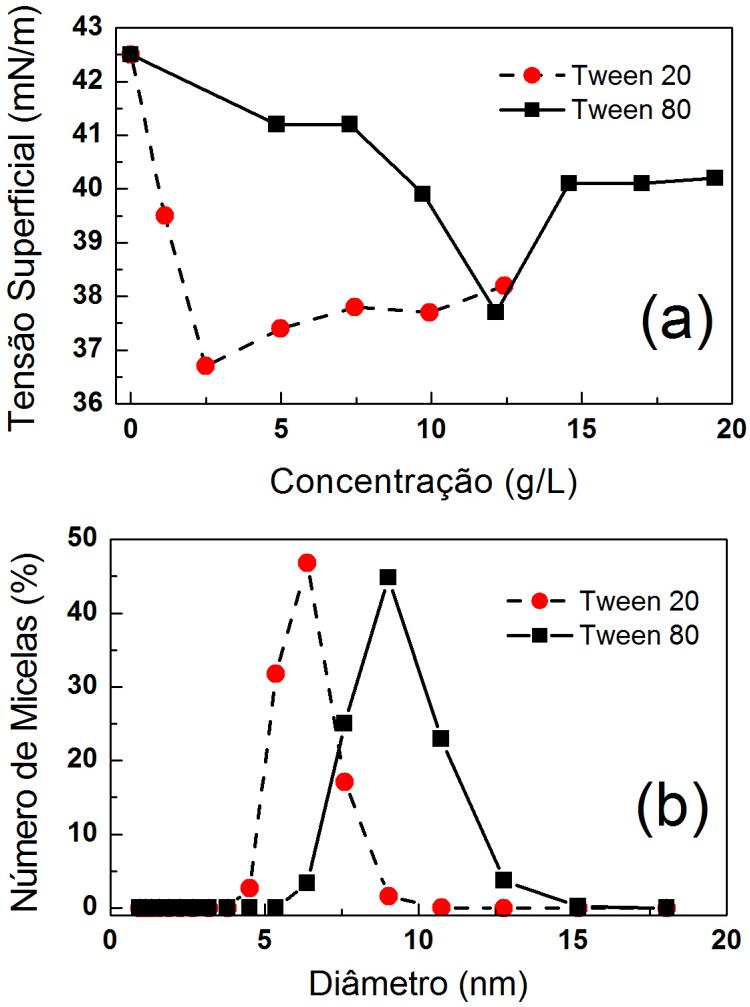

Figura 4.1: Medidas de Tensiometria das amostras TW 20 e TW80.

Pode-se observar que os valores dos mínimos de tensão superficial para as produções com $Tween20$ e $Tween80$ são de $2,5g/L$ e $12,0g/L$ respectivamente. Estas amostras também foram analisadas no Nanotrac com as medidas de DLS-dynamic light scattering. Nós observamos que o tamanho médio de micelas tem relação com o tipo de surfactante utilizado, aumentando na ordem dos Tweens: 20, 60, 80 e 85 (Figura 4.2).

Observaremos posteriormente, através dos difratogramas de Raios-X que existe uma relação entre o tamanho de micela de cada Tween e o tamanho de partícula produzida

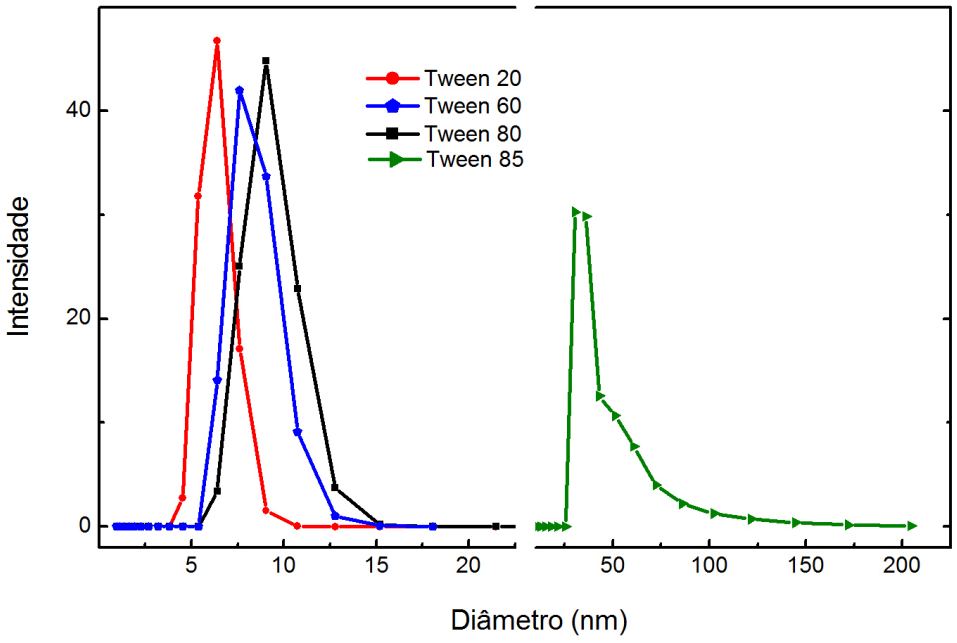

Figura 4.2: Distribuição de Tamanho de Micelas dos Tweens 20, 60, 80 e 85.

pelo adicionamento dos referidos surfactantes. Na tabela 4.1 são expostos o volume (correspondendo a CMC) e os valores para o maior número de micelas formadas partir de cada Tween.

Tabela 4.1: Volume de Tween usado em 100ml de solução e diâmetro médio do tamanho das micelas formadas em função do tipo de Tween.

Amostra	Vol. Tween (%)	Máx. de Micelas (nm)
TW 20	0.35	6.7
TW 60	0.40	7.5
TW 80	1.40	9.0
TW 85	0.60	36.2

4.1.2 Difratometria de Raios-X

As amostras TW 20, TW 60, TW 80 e TW 85 preparadas sob as mesmas condições, exceto pelo tipo de surfactante utilizado, apresenta nos difratogramas de raios-X a $CoFe_2O_4$ com fase única e sem impurezas. A qualidade dos difratogramas mostra boa

cristalinidade das amostras produzidas pelo método RCI modificado. Os números entre parênteses exibidos na Figura 4.3 são os índices de Miller (hkl) referentes as famílias dos planos cristalográficos da ferrita de cobalto.

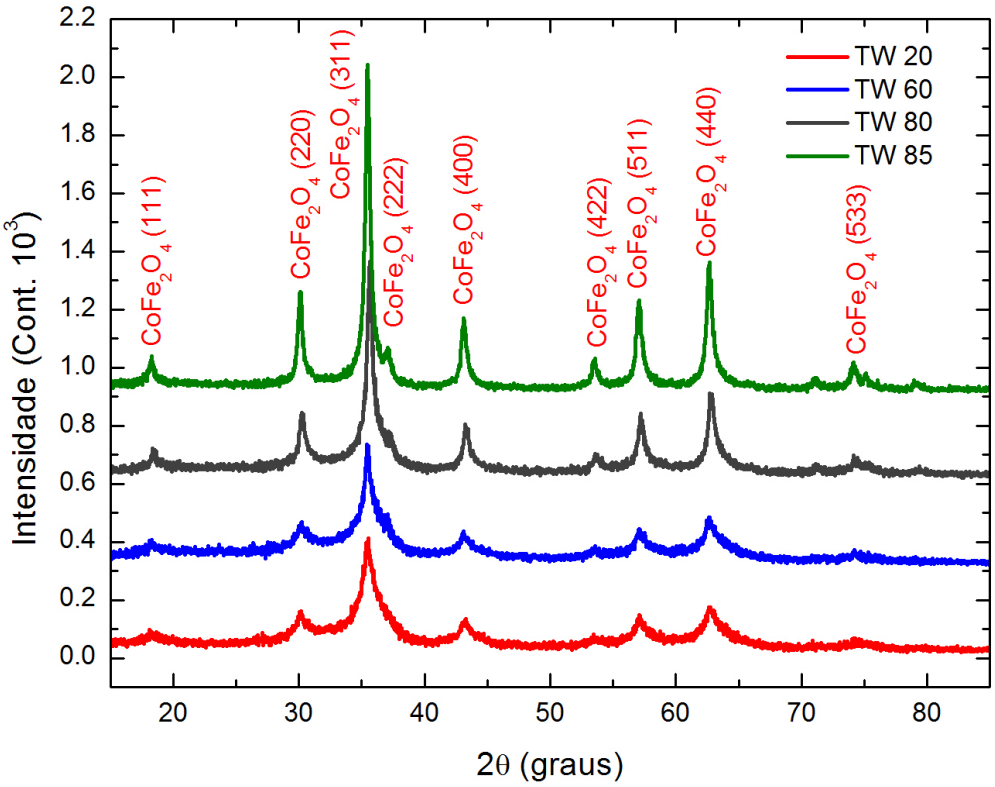

Figura 4.3: Difratogramas das amostras TW 20, 60, 80 e 85.

A partir dos difratogramas fizemos o refinamento Rietveld de cada uma das amostras com o auxílio do programa MAUD (Material Analysis Using Difraction). Utilizamos no refimamento destas amostras a simetria Cúbica e o Grupo Espacial, $Fd-3m:1$. Um exemplo do refinamento Rietveld pode ser visto na Figura 4.4.

A partir dos refinamentos destas amostras obtemos o valor médio para o tamanho de partículas produzidas, os parâmetros de rede e o sig. [1] podem ser vistos na tabela 4.2.

Notamos que o surfactante tem papel fundamental na diferença de tamanho entre as amostras. Tendo em vista que o único parâmetro modificado na produção das amostras foi a adição dos diferentes Tweens, confirmamos assim, que existe uma relação entre o tamanho da micela e o tamanho da partícula formada na preparação das amostras

[1] Indica a qualidade do ajuste

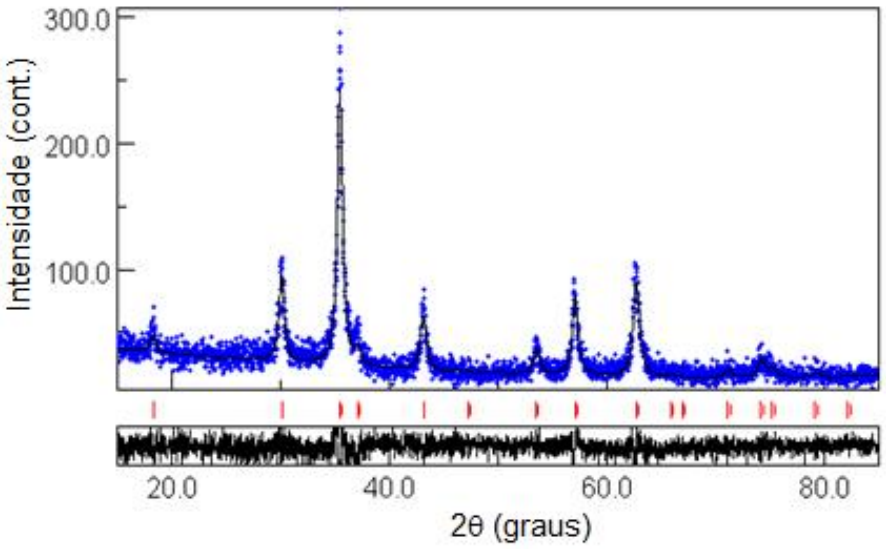

Figura 4.4: Difratograma da $CoFe_2O_4$ da amostra TW 80T.

Tabela 4.2: Informações obtidas dos refinamentos das amostras TW 20, TW 60, TW 80, TW85 e TW 80T.

Amostra	D_m(nm)	Parâmetros de Rede (A)	Sig.
TW20	6,1	8,34	1,00
TW60	7,5	8,35	1,10
TW80	14,6	8,38	1,24
TW85	20,5	8,38	1,15
TW80T	26,0	8,36	1,05

pelo método RCI-Modificado. Assim como nas micelas, o tamanho médio de partícula aumenta com o Tween utilizado na ordem Tween 20, 60, 80 e 85.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Como podemos observar nas Micografias de MET (Figuras 4.5 e 4.6) as partículas que foram formadas são aproximadamente esféricas e uniformes. Através do programa imageJ, obtemos uma distribuição de tamanho a partir da imagem de microscopia eletrônica de transmissão. As imagens de microscopia possibilitam-nos obter uma estimativa da distribuição do tamanho das partículas. O valor de tamanho das partículas no histograma da Figura 4.5, é cerca de 30nm, que está próximo do valor obtido pelo refinamento Rietveld do difratograma mostrado na Figura 4.4 que foi (26nm).

Na Figura 4.6 podemos ver com maiores detalhes a imagem da amostra com TW80T. Nela podemos perceber regiões amplificadas dessa amostra. Podem ser observados os planos atômicos das partículas na imagem do canto inferior direito.

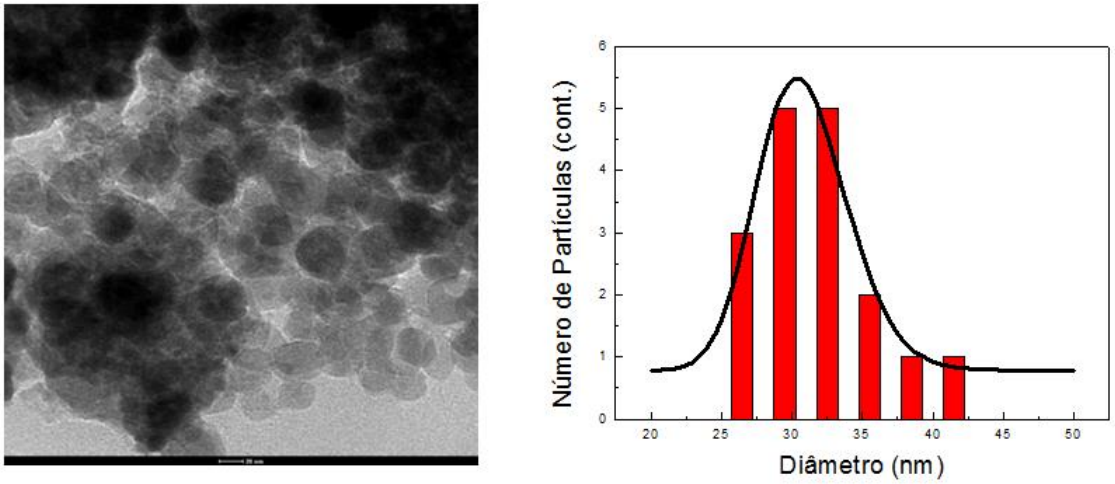

Figura 4.5: Imagem de MET da amostra TW 80T (à esquerda) e Distribuição de Tamanho de Partícula da mesma amostra obtida com o ImageJ (à direita).

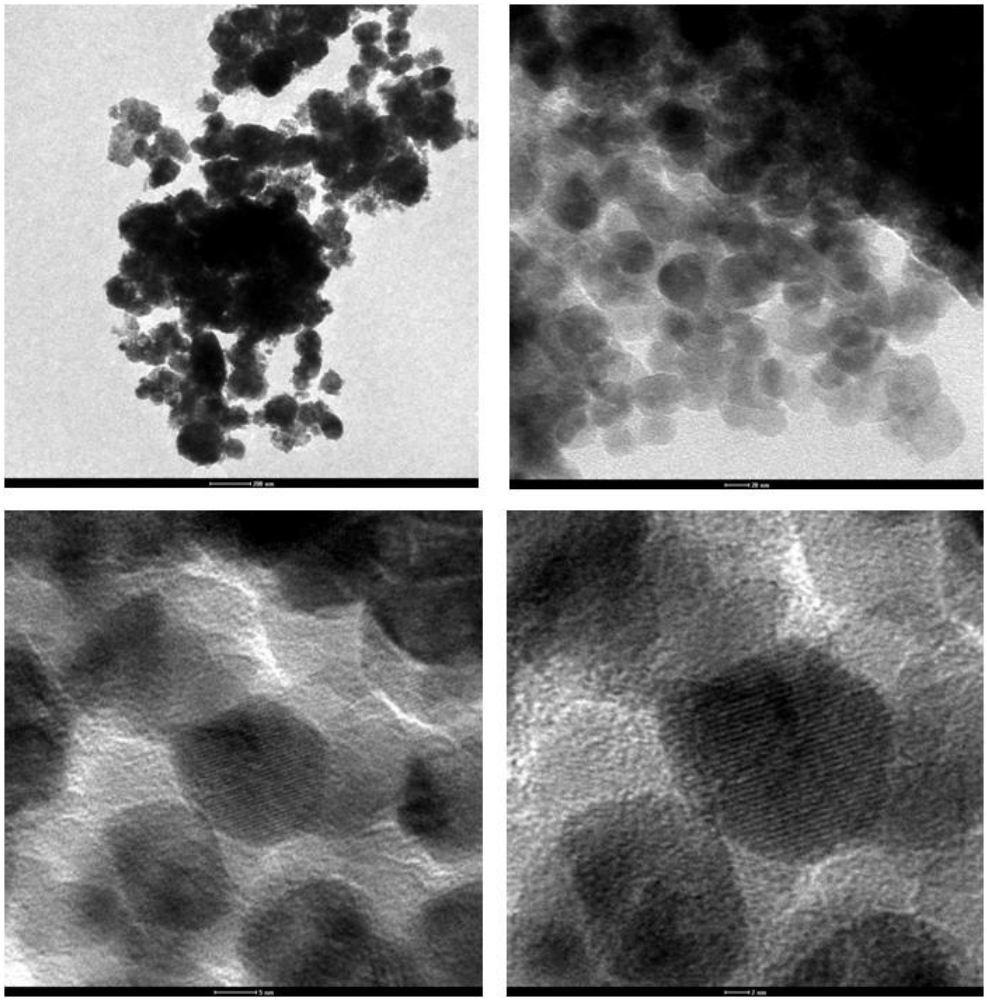

Figura 4.6: Imagens de Microscopia aumentadas do TW80T.

Com o auxílio da expressão

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

E apartir destas imagens ampliadas selecionamos e identificamos o plano atômico em destaque na Figura 4.7 como sendo (111). A identificação deste plano foi possível através do cálculo da distância interplanar, $d_{hkl} = 5,275\mathring{A} \pm 0,552$.

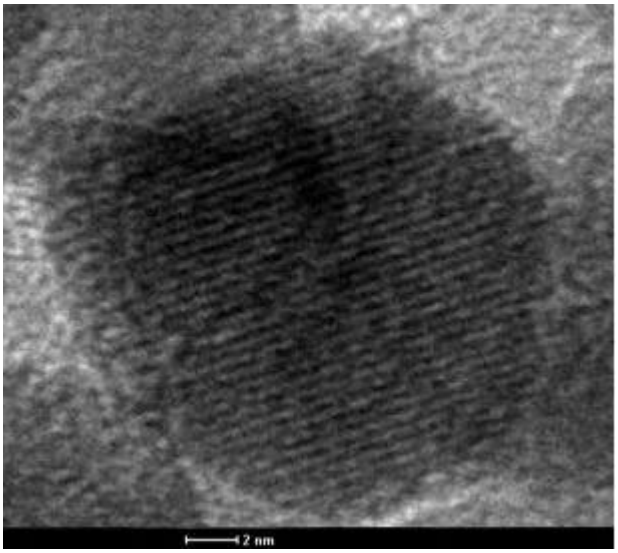

Figura 4.7: Partícula da amostra TW 80T escolhida para o cálculo da distância interplanar.

4.1.4 Magnetometria por Amostra Vibrante

Podemos perceber na Figura 4.8 que os ciclos de histerese das amostras, TW 20 e TW 60, apresentam praticamente o mesmo comportamento. Isto é coerente, uma vez, que elas têm tamanhos médio de partículas muito próximos, como vimos no refinamento Rietveld de seus difratogramas. As demais, TW 80 e TW 85, apresentam tamanhos de partículas diferentes e maiores que TW 20 e TW 60, justificando assim, porque os seus ciclos de histerese são diferentes e maiores quando comparados entre si.

M_r é a magnetização remanente (memória magnética) obtida assim que o campo aplicado é desligado, e M_{Hmax} é a magnetização medida quando o campo aplicado é máximo. A razão M_r/M_{Hmax} diz o quão magnético é um material, quanto mais próximo essa razão estiver de 1 (um) mais momentos magnéticos permaneceram orientados assim que foi retirado o campo externo. Fornecendo o que foi perdido em magnetização depois que o campo magnético é retirado. Quanto menor for a perda mais próximo de 1 é o valor da razão e mais magnético é o material. Observamos que a magnetização de alto campo (M_{Hmax}), 13 kOe, aumenta para as partículas com tamanho médio maior.

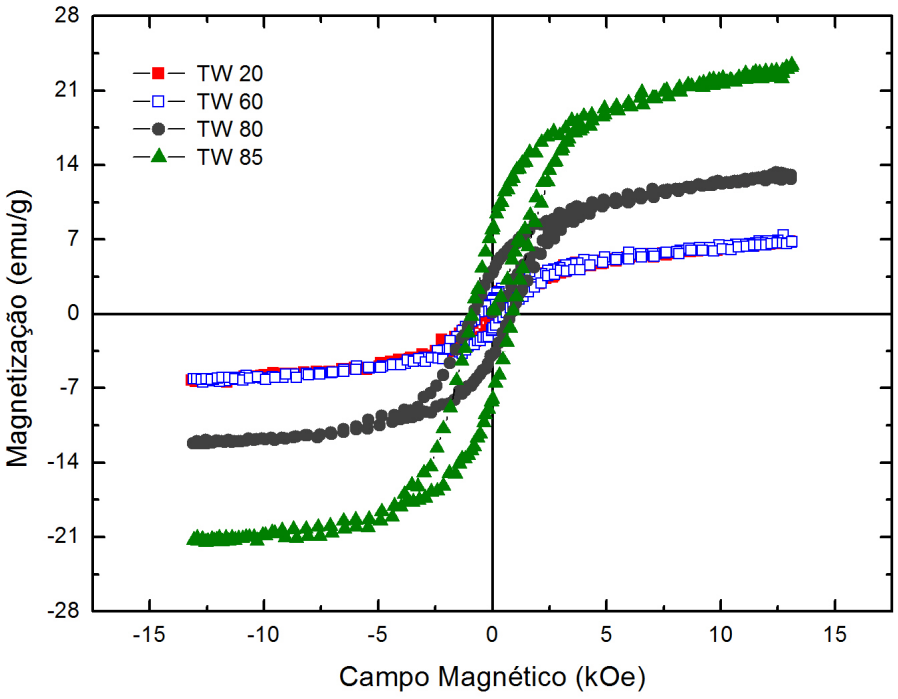

Figura 4.8: Histereses dos Tweens 20, 60, 80 e 85.

Tanto o campo coercitivo (H_c) como a razão M_r/M_{Hmax} crescem com o tamanho das partículas. Das curvas de magnetização mostradas na Figura 4.8 tiramos os valores da razão M_r/M_{Hmax} e o campo coercivo H_c das amostras. Estes valores podem ser vistos na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Razão M_r/M_{Hmax} e campo coercivo H_c das amostras de $CoFe_2O_4$.

Amostra	M_r/M_{Hmax}	$H_c(KOe)$
TW20	0.15	0.43
TW60	0.20	0.61
TW80	0.30	0.84
TW85	0.35	0.90

Na parte superior da Figura 4.9 enxergamos que o gráfico da razão M_r/M_{Hmax} em relação ao diâmetro pode ser linear, ou mesmo, apresentar uma queda pra zero no campo em aproximadamente 5nm. E na parte inferior da figura 4.9, notamos que os valores obtidos experimentalmente destas seguem comportamento semelhante aos da referência [1], onde um máximo de cerca de 40 nm é proposto como sendo o diâmetro crítico de partículas monodomínios de $CoFe_2O_4$.

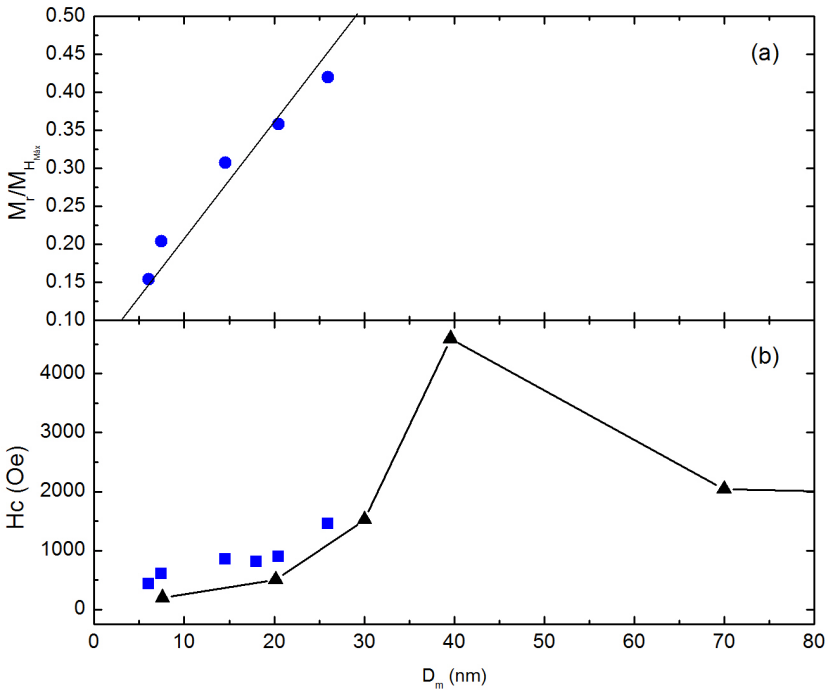

Figura 4.9: (a) Fit dos dados experimentais (bolinhas azuis) da razão M_r/M_{Hmax} em relaçã ao diâmetro e, (b) Campo coercitivo em função do diâmetro médio das partículas de todas as amostras de $CoFe_2O_4$ preparadas (quadrados) em comparação com os resultados do artigo [1] (linha + triângulos).

Notamos nas Figuras 4.10 e 4.11 que os resultados de ZFC e FC mostram que não há transição SP/bloqueado abaixo da temperatura ambiente. Isto significa que, todas estas amostras possuem partículas menores e também maiores que o tamanho crítico Superparamagnético (D_{CSP}) como já estavamos indicando nos resultados de medidas anteriores.

Podemos obter o tipo de interação entre as partículas magnéticas mediante os gráficos de Henkel. Estes gráficos são baseados no modelo de Stoner-Wohlfarth onde,

$$\delta M = M_d - 1 + 2M_r,$$

onde M_d é a magnetização desmagnetizante e M_r é a magnetização remanente. A Figura 4.12 mostra o gráfico δM [42] em função do campo aplicado. Esta parcela seria uma linha horizontal com $\delta M = -1$ no caso de partículas superparamagneticas e não interagentes. Para as amostras TW 20 e TW 60 as curvas apresentaram δM negativo, sugerindo que a interação interpartículas promove um estado desmagnetizado, e nestes casos, a interação magnetostática é dominante. Este efeito é mais pronunciado para as partículas menores. Para $\delta M(H)$ com valores positivos a interação interpartículas

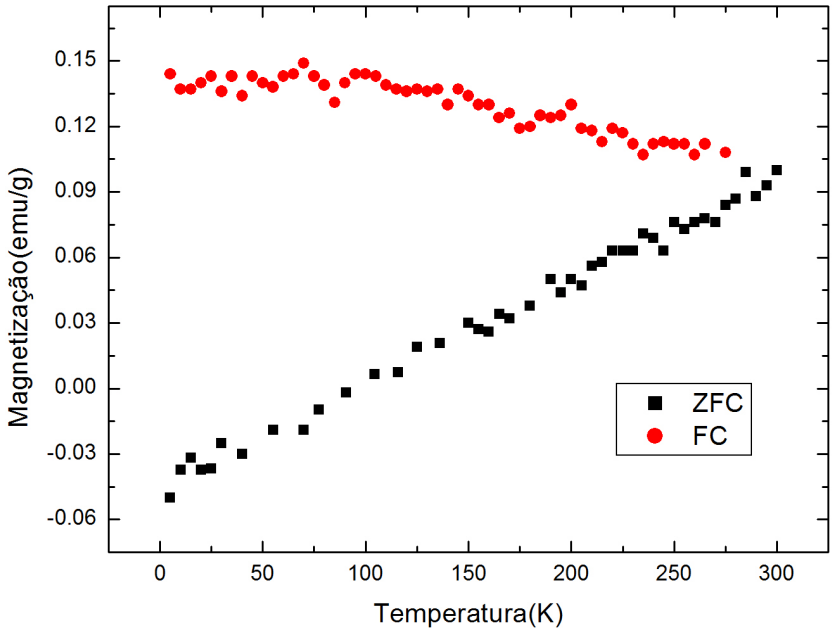

Figura 4.10: Medidas de ZFC e FC da amostra TW 20.

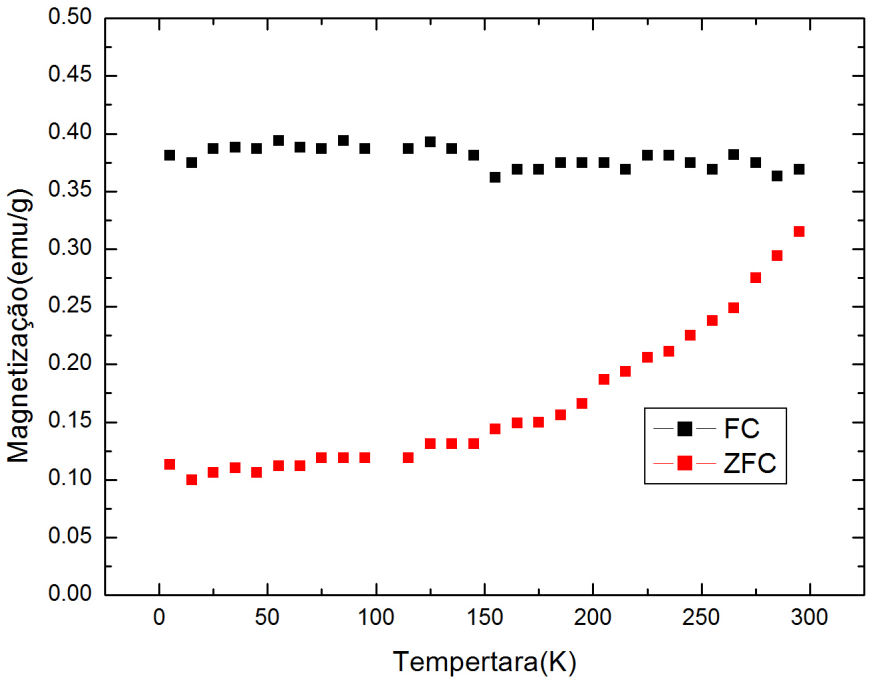

Figura 4.11: Medidas de ZFC e FC da amostra TW 85.

aponta o estado magnetizado, e o acoplamento de troca é a interação dominante. Nas amostras TW 80 e TW 85, as parcelas mostram picos positivos e negativos, indicando uma competição entre as interações magnetostática e de troca.

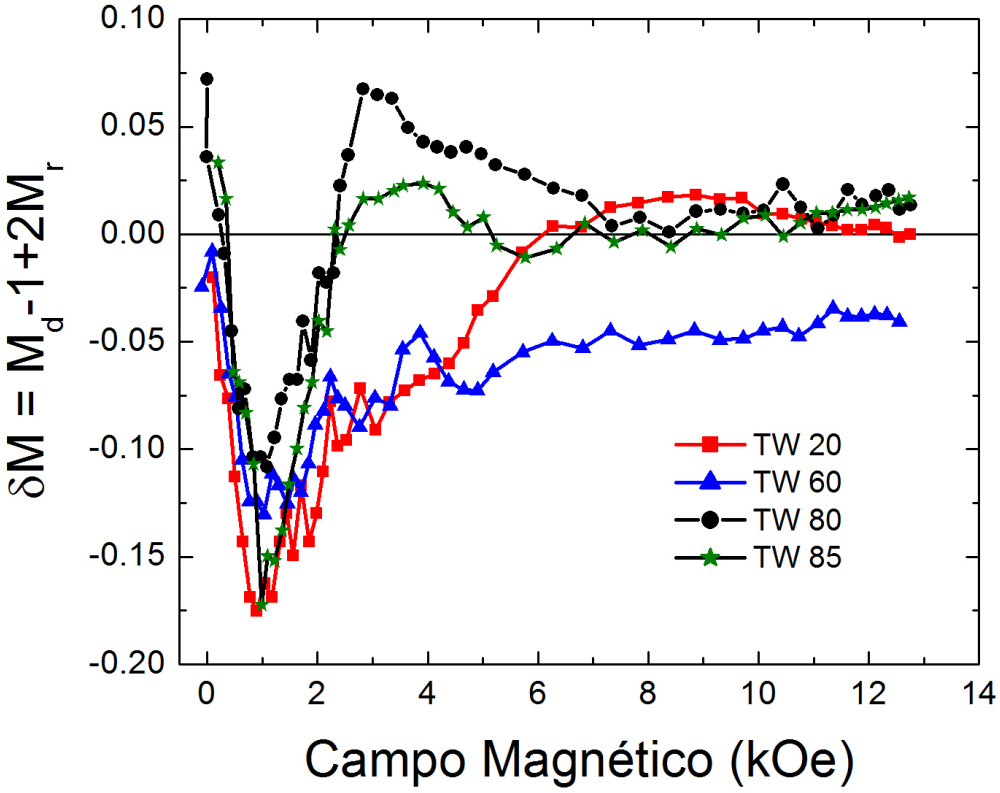

Figura 4.12: Gráfico δM em função do campo magnético das amostras TW 20, TW 60, TW 80 e TW 85.

4.1.5 Espectroscopia Mössbauer

As partículas foram classificadas de acordo com o tipo de espectro Mössbauer observados a temperatura ambiente, as amostras (TW 20 e TW 60) com tamanhos de 6,1nm e 7,5nm respectivamente foram tidas como superpamagnéticas, e magneticamente bloqueadas para amostras com partículas de diâmetro superior a 7,5nm, como pode ser visto nas Figuras. Outros trabalhos têm sugerido que o tamanho crítico para o comportamento superparamagnético em nanopartículas de $CoFe_2O_4$ deve estar dentro do intervalo de 4-9nm [43]. Os resultados desta dissertação estão de acordo com a literatura. Os Espectros Mössbauer para amostras TW 20 e TW 60 apresentam dois subspectros, um dubleto mostrando a interação entre o gradiente de campo elétrico

e o momento quadrupolar nuclear, e um sexteto refletindo interação Zeeman entre o campo magnético hiperfino e o momento magnético nuclear.

Para identificar os estados superparamagnético e bloqueado nos espectros temos que considerar a área de absorção relativa (AAR) entre estes estados. Assim, a temperatura em que a AAR de ambos os subspectros têm quase os mesmos valores é chamada de temperatura de bloqueio Mössbauer (T_{BM}). O superparamagnetismo é um efeito dinâmico que depende do tempo de relaxação dos momentos magnéticos, e a temperatura de bloqueio depende do tempo de medida. O tempo de medição Mössbauer é quase 10^{-10} ordens de grandeza menor do que o tempo de medida do VSM. Portanto, para um sistema magnético não interagente com partículas muito pequenas, um valor maior T_{BM} é esperada com relação ao tempo de medida do VSM, (T_B).

No entanto, o sistema pode apresentar uma interação fraca no estado superparamagnético [44]. Na verdade, os gráficos de Henkel ($\delta M(H)$) mostram faixas de interação entre as partículas do tipo dipolar magnética para as amostras TW 20 e TW 60. Embora estas interações sejam fracas devido ao momento magnético das partículas pequenas.

As Figuras 4.15 , 4.16 e 4.17 apresentam espectros magnéticos (sexteto). O campo magnético hiperfino para estas amostras é 57 T. O comportamento magnético destas amostras apresenta uma mistura de interações dipolar e de troca, como mostrado nos gráficos $\delta M(H)$. A interação pode ser devida ao fato das partículas estarem em contato com as outras.

Notamos em quase todos os espectros duas componentes diferentes, o dubleto e o sexteto. Acreditamos que o surgimento destas componentes seja devido à larga distribuição no tamanho das partículas. Possivelmente existem partículas com diâmetros abaixo e acima do diâmetro crítico superparamagnetico. Nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 percebemos que a maior parte das partículas estão no regime superparamagnético, isto em virtude do maior valor de AAR para a componente paramagnética. Como característica deste regime, temos no espectro o dubleto. Na Figura 4.16 a predominância é no regime bloqueado das partículas. Nesse ultimo, o espectro mössbauer fornece um sexteto proeminente. Nas Figuras 4.18 e 4.19 observamos que existe uma tendencia crescente da AAR da componente magnética quando as amostras são preparadas com o surfantante variando de Tween 20 a Tween 85. A amostra TW 80 está muito próxima de se bloquear magnéticamente, e já a amostra TW 85 está bloqueada.

Nitidamente percebemos que nos quatro espectros Mössbauer visto anteriormente, notamos a presença dos dois regimes magnéticos da partícula, o surperparamagnético e o bloqueado. Da análise dos espectros obtivemos áreas relativas do dubleto (D) e do sexteto (M). Na figura 4.13, observamos picos ainda sutis do sexteto. Embora, o

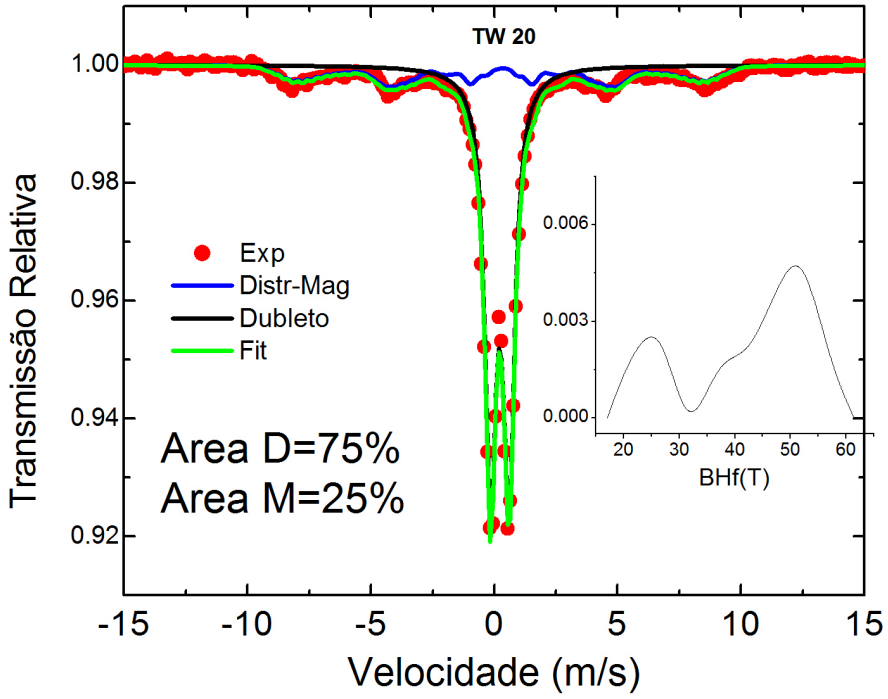

Figura 4.13: Espectro Mössbauer da amostra TW 20.

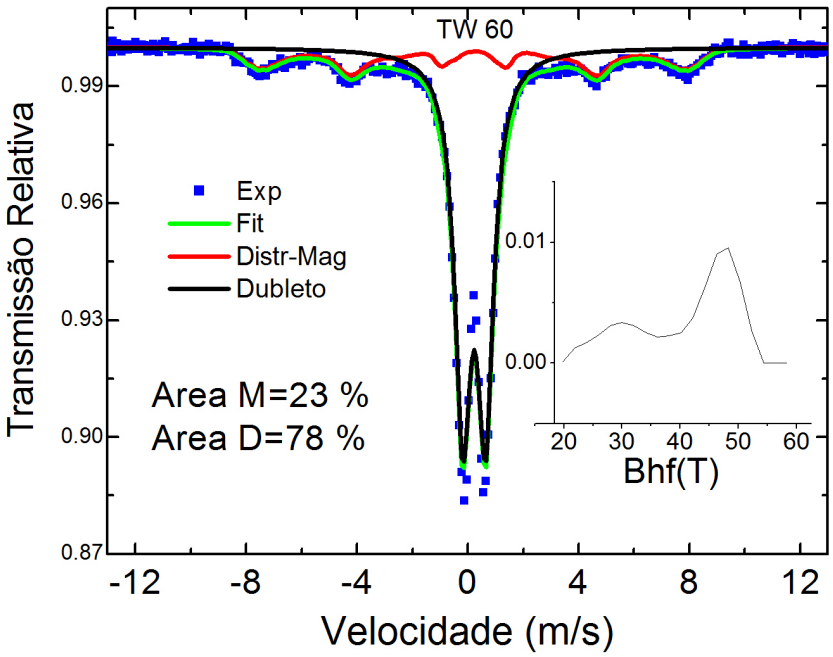

Figura 4.14: Espectro Mössbauer da amostra TW 60.

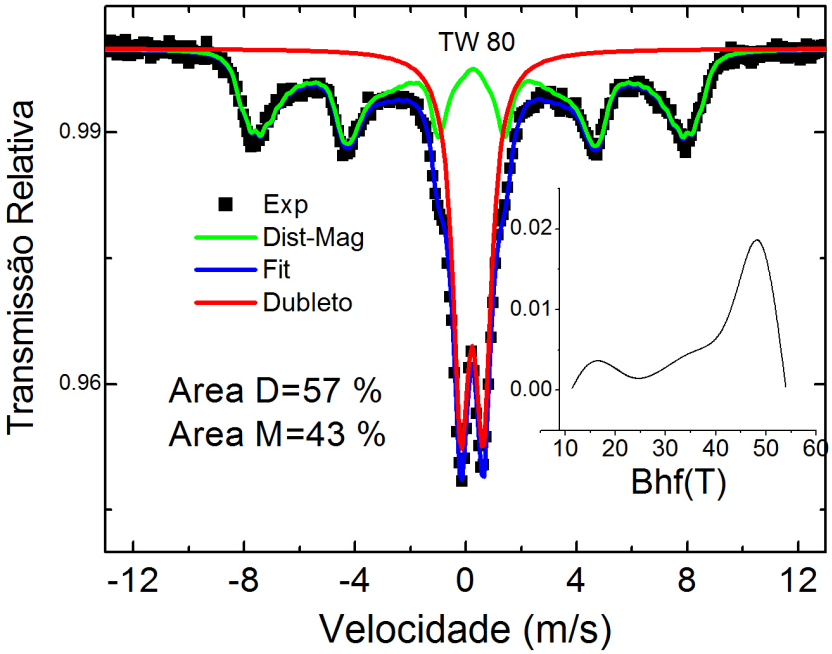

Figura 4.15: Espectro Mössbauer da amostra TW 80.

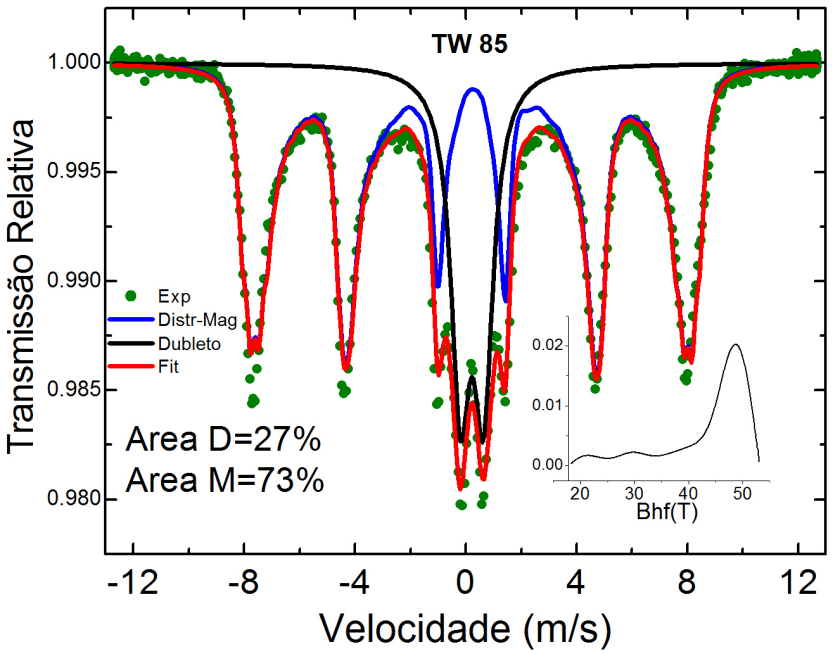

Figura 4.16: Espectro Mössbauer da amostra TW 85.

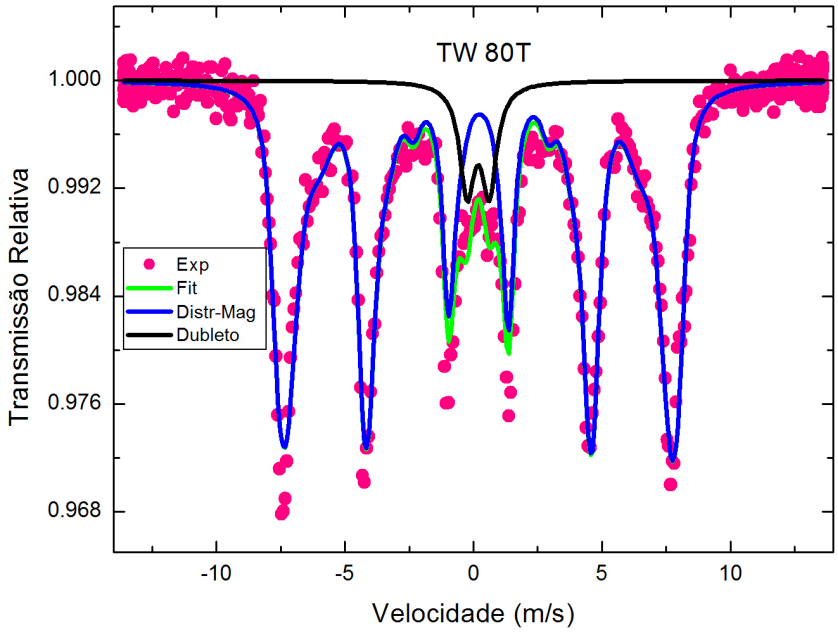

Figura 4.17: Espectro Mössbauer da amostra TW 80T.

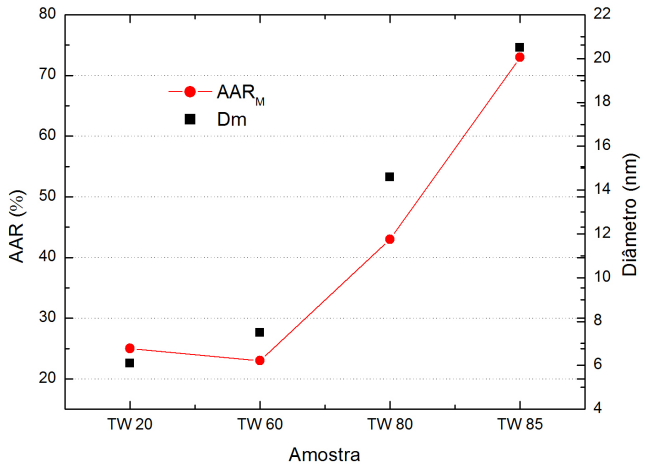

Figura 4.18: Gráfico comparativo do valor de AAR e Diâmetro das partículas relacionados com as amostras TW 20, TW 60, TW 80 e TW 85.

dubleto característico do estado do tipo paramgnético seja predominante. Todos eles apresentam duas fases magnéticas. Na Figura 4.16, visivelmente observamos o sexteto predominante do regime bloqueado das partículas. No entanto, o dubleto acha-se presente também em menor proporção.

Isso ocorre devido a distribuição de tamanho das partículas não ser uniforme como

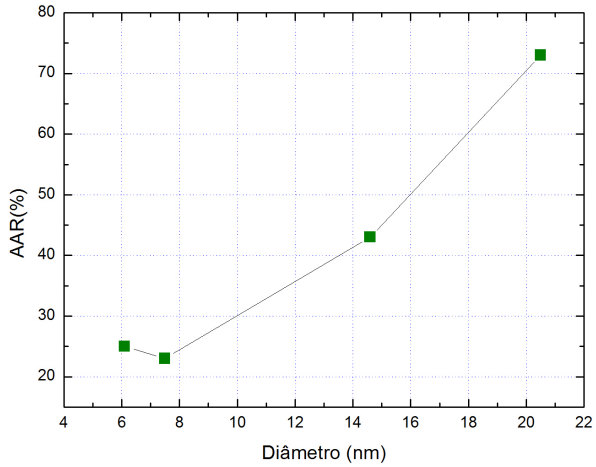

Figura 4.19: Gráfico comparativo do valor de AAR com Diâmetro das partículas.

visto na Figura 4.5. Como temos partículas de variados tamanhos, parte delas estão no regime superparamagnético e a outra parte se encontra no estado bloqueado. Entretanto da amostra TW 20 a TW 85, observamos que a quantidade de partículas bloqueadas aumenta devido ao aumento de partículas maiores nesta ordem de Tween, enquanto que a quantidade de partículas superparamagnéticas diminuem.

4.2 Aperfeiçoamento do Método RCIM

Destacamos nesta seção algumas modificações feitas no método RCIM.

4.2.1 Amostras de $CoFe_2O_4$ variando as quantidades do Tween no Método RCIM

Conseguimos uma faixa de tamanho de partículas somente modificando a quantidade de surfactante no RCIM. As amostras, TW 20, TW 20.2 e TW 20.3, obedeceram a seguinte ordem de variação na quantidade de Tween: TW 20 acrescentamos o volume da CMC do surfactante, TW 20.2 aumentamos em 2x o valor referente da CMC e a amostra TW 20.3 3x mais da parcela de CMC do Tween 20. Os difratogramas de Raio-X delas podem ser vistos na figura 4.20.

Fazendo o refinamento Rietveld, obtivemos os posteriores tamanhos de partículas na tabela 4.4.

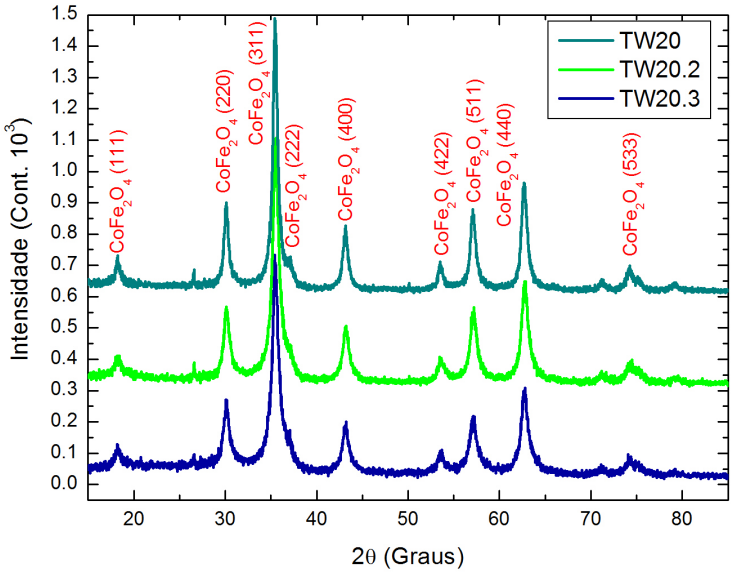

Figura 4.20: Difratograma de Raios-X da $CoFe_2O_4$ das amostras TW 20, TW 20.2 e TW 20.3.

Tabela 4.4: Valores médios de diâmetros D_m das amostras de $CoFe_2O_4$ mudando a concentração de Tween 20 na solução.

Amostra	D_m(nm)	Parâmetros de Rede (A)	Sig
TW20	11,4	8,37	1,04
TW20.2	12,7	8,37	0,98
TW20.3	17,3	8,38	0,98

4.2.2 Amostras de $CoFe_2O_4$ variando o tempo de agitação do Tween no Método RCIM

Como sabemos, após adicionarmos os Tweens mantemos a solução sob agitação magnética por 30min nas amostras que fizemos pelo RCI-Modificado. Nesta série (TW 20 1t, TW 20 2t e TW 20 3t) mudamos o tempo de agitação magnética do Tween 20, o que possibilitou resultados bem interesantes. Uma indicativa disto, pode ser vista na figura 4.21. Para TW 20 1t agitamos por 30mim, TW 20 2t por 60min e TW 20 3t por 90min. Notamos que a partir de 60min de agitação magnética o tamanho médio de partículas é praticamente constante.

Pelos refinamentos Rietveld destas amostras obtivemos o tamanho médio de partículas para cada amostra. Veja a tabela 4.5.

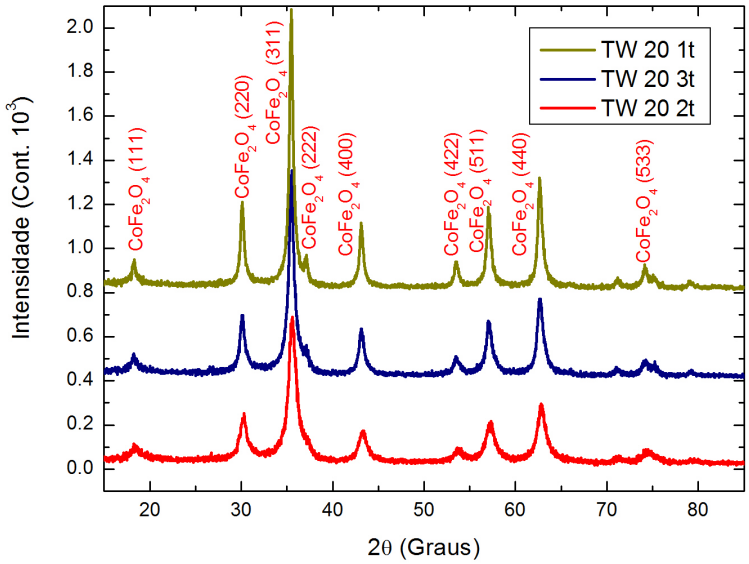

Figura 4.21: Difratograma de Raios-X da $CoFe_2O_4$ mudando o tempo de agitação magnética em 1t, 2t e 3t.

Tabela 4.5: Valores médios de diâmetros D_m das amostras de $CoFe_2O_4$ agitadas com Tween 20 nos tempos de 1t, 2t e 3t.

Amostra	D_m(nm)	Parâmetros de Rede (A)	Sig
TW 20 1t	21,6	8,38	1,03
TW 20 2t	10,0	8,37	0,94
TW 20 3t	11,0	8.38	1,08

4.2.3 Amostras de $CoFe_2O_4$ variando a concentração de sais no Método RCIM

Todas as amostras que foram produzidas têm na sua composição 3g de sais. Depois que solução gelifica, um líquido avermelhado é observado. Esse líquido, era sempre descartado. No entando, em umas das séries preparadas resolvemos analisá-lo. Separando o líquido da solução gelificada, levamos para estufa a uma temperatura de aproximadamente $100°C$. Depois que a água evaporou obtivemos os resíduo. Identificamos estes resíduos como, TW 20 R1t, TW 20 R2t e TW 20 R3t. Os difratogramas vistos na figura 4.22 mostram o tamanhho médio destas partículas residuais é na faixa de 2nm a 3nm. Facilmente podemos ver nos difratogramas a presença da fase $CoFe_2O_4$. Nos mostrando que, parte dos sais usados estava sendo perdida. Uma vez, que eles eram descartados.

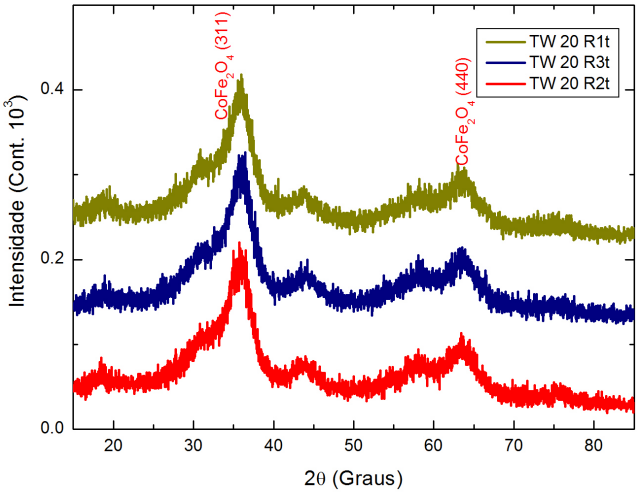

Figura 4.22: Difratograma de Raios-X da $CoFe_2O_4$ para amostras residuais do TW 20 1t, TW 20 2t e TW 20 3t.

Diante disto, fizemos novas amostras mudando a concetração de sais nas soluções. E chegamos a conclusão que, para 1ml da solução poderíamos acrescentar apenas 1g de sais.

4.3 Amostras de $CoFe_2O_4$ preparadas pelo Processo de Oxidação

Através do Método Oxidação preparamos duas amostras, O_1 - Magnética e O_1 - Mecânica, de $CoFe_2O_4$. Verificaremos agora, as medidas de rios-x e magnetização destas amostras.

4.3.1 Difratometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-x mostram que produzimos $CoFe_2O_4$ monofásica e bem cristalina. Vale lembrar que, embora o processo usado para preparar estas amostras tenha sido o mesmo, a maneira como misturamos os itens na solução foi diferente. A amostra cujo o difratograma está mostrado na Figura 4.23 foi feita sob agitação magnética e será identificada como O_1-Magnética. Para o outro da Figura 4.24 usamos a agitação mecânica, sendo chamada de O_1-Mecânica. Como consequência, no refinamento nas amostras percebemos que existe uma diferença no tamanho médio de partículas. O tamanho médio de partículas da amostra da Figura 4.23 foi de $30,0nm$

e a da figura 4.24 é $62,3nm$. Como podemos perceber, a diferença entre elas chega a ser de 100%.

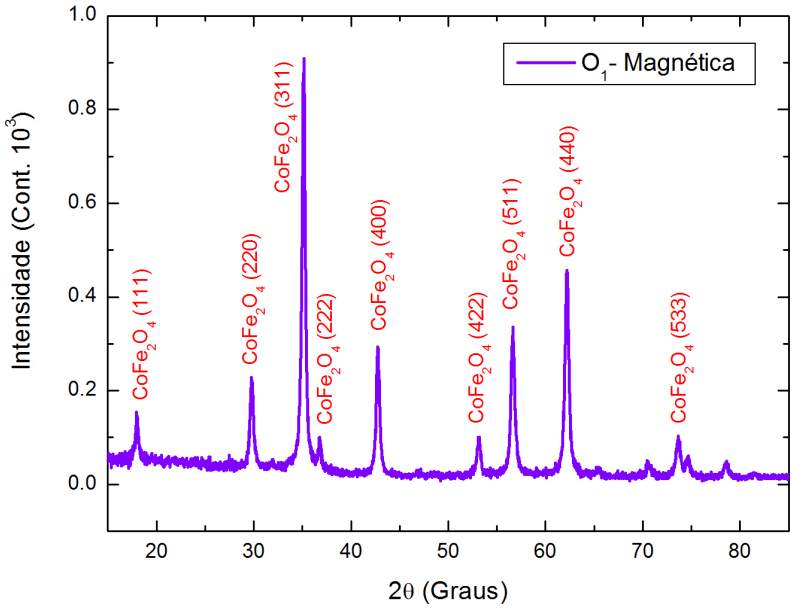

Figura 4.23: Difratograma de Raios-X da $CoFe_2O_4$ da amostra O_1-Magnética.

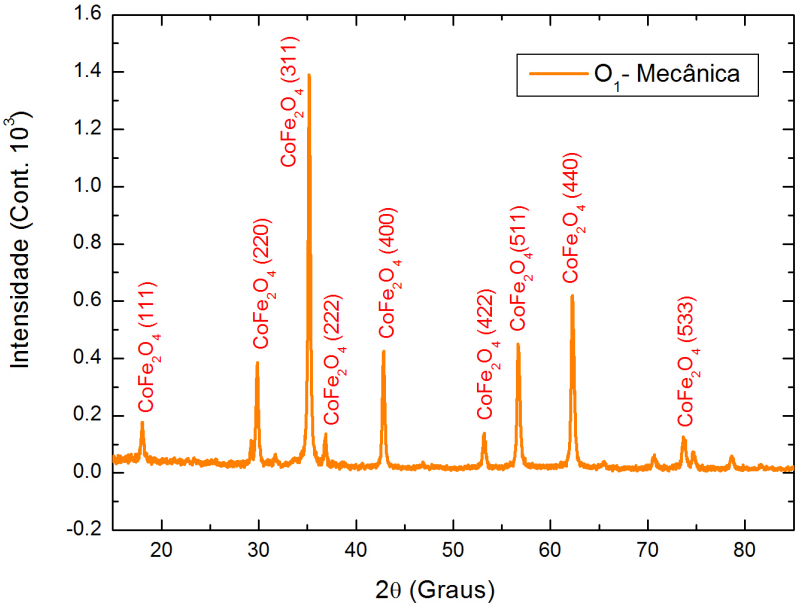

Figura 4.24: Difratograma de Raio-X da $CoFe_2O_4$ da amostra O_1-Mecânica.

4.3.2 Magnetometria por Amostra Vibrante

Os resultados das histereses mostram que assim como os refinamentos dos difratogramas evidenciam um tamanho médio de partículas diferentes, as medidas de magnetometria também são bastante distintas. Assim como, nos difratogramas o tamanho médio das partículas chega ser o dobro entre uma amostra e outra, a razão M_r/M_{Hmax} e o campo coercivo H_c das amostras também chega a duplicar. Estes valores podem ser melhor visualizados através da tabela 4.6.

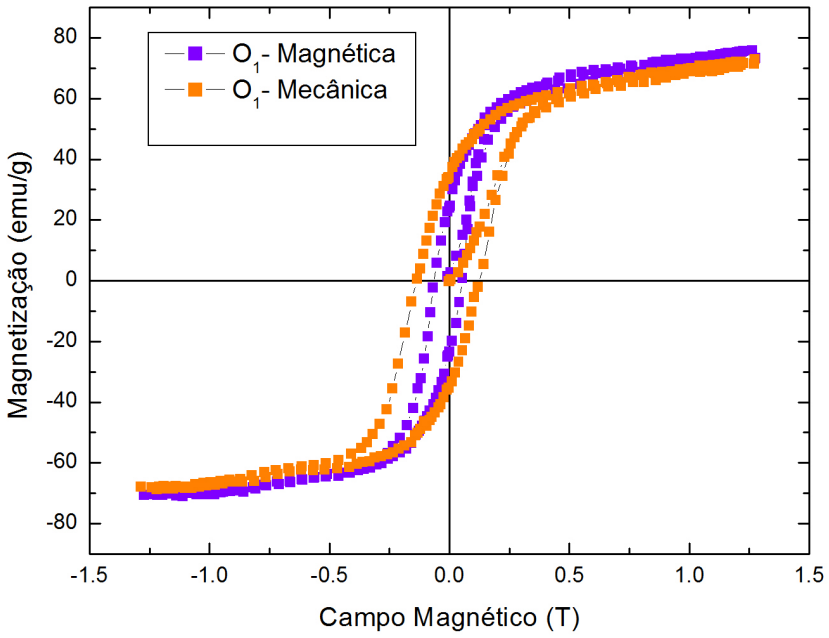

Figura 4.25: Amostras O_1-Magnética e O_1-Mecânica produzidas pelo Método de Oxidação.

Segundo a [45], partículas de $CoFe_2O_4$ com tamanho da ordem de 60nm estão no regime de multidomínios e portanto se comportam como ferromagnetos.

Tabela 4.6: Razão M_r/M_{Hmax} e campo coercivo H_c das amostras de $CoFe_2O_4$ feitas pelo Método Oxidação.

Amostra	M_r/M_{Hmax}	$H_c(T)$
O_1-Magnética	0.33	0.0586
O_1-Mecânica	0.50	0.1285

4.4 Amostras de $CoFe_2O_4/CoFe_2$ preparadas em atmosfera de Hidrogênio

Para prepararmos as partículas de $CoFe_2O_4/CoFe_2$ usamos o pó resultante do método por oxidação preparado sob agitação mecânica. Após o preparo do pó, O_1 - Mecânica, duas séries de amostras foram reduzidas, uma mudando a temperatura (chamadas de A_1 - 300°C 10min 50F, A_2 - 350°C 10min 50F e A_3 - 400°C 10min 50F) e a outra, aumentando o Fluxo de hidrogênio (Identificadas como A_5 - 300°C 10min 20F, A_4 - 300°C 10min 30F e A_1 - 300°C 10min 50F).

4.4.1 Difratometria de Raios-X

Os difratogramas mostram duas fases distintas, $CoFe_2O_4$ e $CoFe_2$, através dos indices de Miller (hkl). A fase que predomina é a $CoFe_2O_4$ como podemos observar nas Figuras 4.26 e 4.27.

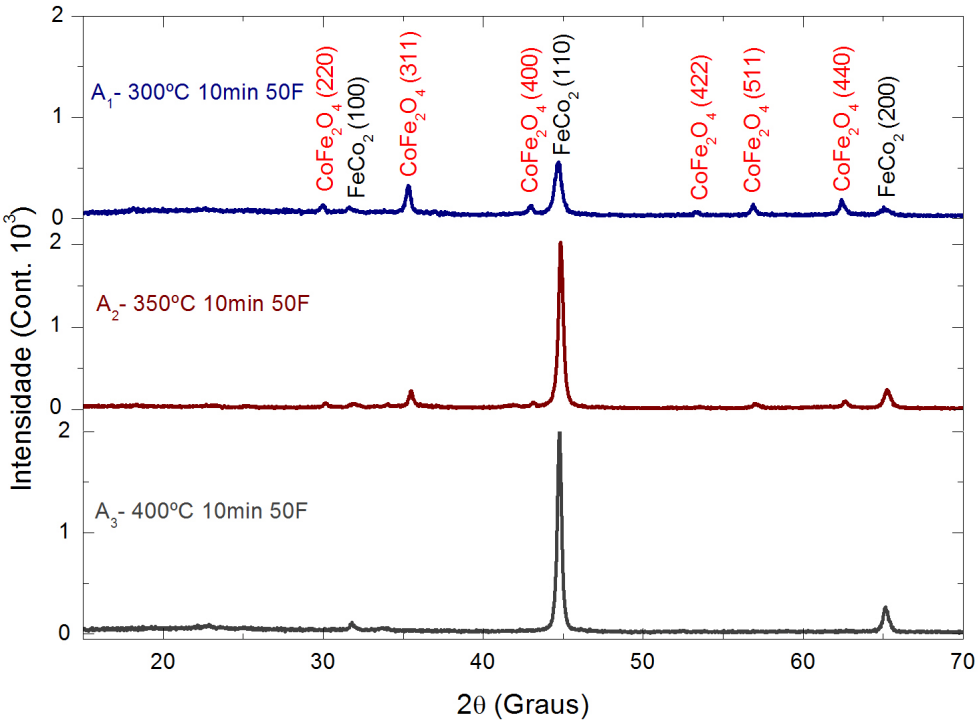

Figura 4.26: Difratogramas de Raios-X das amostras de $CoFe_2O_4/CoFe_2$ mudando a temperatura.

Percebemos que a $CoFe_2$ surge discretamente na figura 4.27. Já nos disfratogramas das figuras 4.26 diferentemente acompanhamos a evolução da $CoFe_2$. Enquanto a

$CoFe_2O_4$ vai diminuindo. Sumindo quase que totalmente, como podemos ver na Figura 4.26 A_3 - 400°C 10min 50F. Estes resultados dos difratogramas, provam que conseguimos reduzir a fase $CoFe_2O_4$ transformando-a em $CoFe_2$. Acreditamos ter formado um sistema chamado núcleo/camada (Core/Shell). As partículas $CoFe_2O_4/CoFe_2$, possuem um variado número de aplicações, como [46].

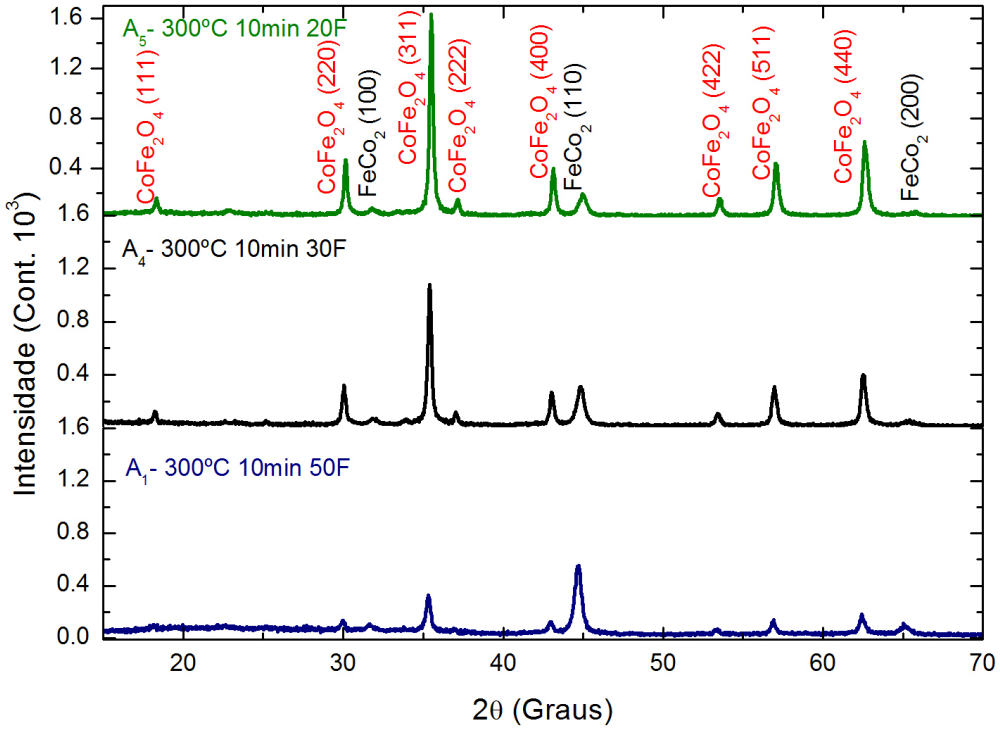

Figura 4.27: Difratogramas de Raios-X das amostras de $CoFe_2O_4/CoFe_2$ mudando o fluxo de hidrogênio.

Notamos com a tabela 4.7 o quanto da fase de $CoFe_2O_4$ e da fase de $CoFe_2$ resultou no final do processo de Core/Shell.

Destacamos que conseguimos formar partículas $CoFe_2O_4/CoFe_2$ com temperatura mínima de 300°C com um fluxo baixo de 20sccm. E reduzimos quase na totalidade a $CoFe_2O_4$ em $CoFe_2$ como podemos constatar na Figura 4.26 em A_3 - 400°C 10min 50F.

É importante observar que é possível reduzir as amostras de $CoFe_2O_4$ e formar o sistema núcleo/camada $CoFe_2O_4/CoFe_2$ tanto fixando a temperatura e variando o fluxo de Hidrogênio, quanto fixando o fluxo e variando a temperatura.

Tabela 4.7: Valores médios de diâmetros D_m e percentagem das fases $CoFe_2O_4$ e $CoFe_2$ das amostras reduzidas.

Amostra	D_m(nm)-$CoFe_2O_4/CoFe_2$	Porcentagem$CoFe_2O_4/CoFe_2$
A_5 - 300°C 10min 20F	$62,3/24,3$	95%/5%
A_4 - 300°C 10min 30F	$49,3/34,8$	85%/15%
A_1 - 300°C 10min 50F	$39,0/26,2$	$58,5\%/41,5\%$
A_2 - 350°C 10min 50F	$23,8/53,5$	$27,7\%/72,3\%$
A_3 - 400°C 10min 50F	$4,5/51,0$	0%/100%

4.4.2 Magnetometria por Amostra Vibrante

As medidas de magnetização apresentam total coerencia com os difratoframas de Raio-X. Na Figura 4.28, as histereses "mais largas" são justamente as que possuem menor porcentagem de $CoFe_2$ e maior de $CoFe_2O_4$. Isso ocorre, porque $CoFe_2O_4$ é um material magneticamente duro(hard) e a $CoFe_2$ é magneticamente mole(soft).

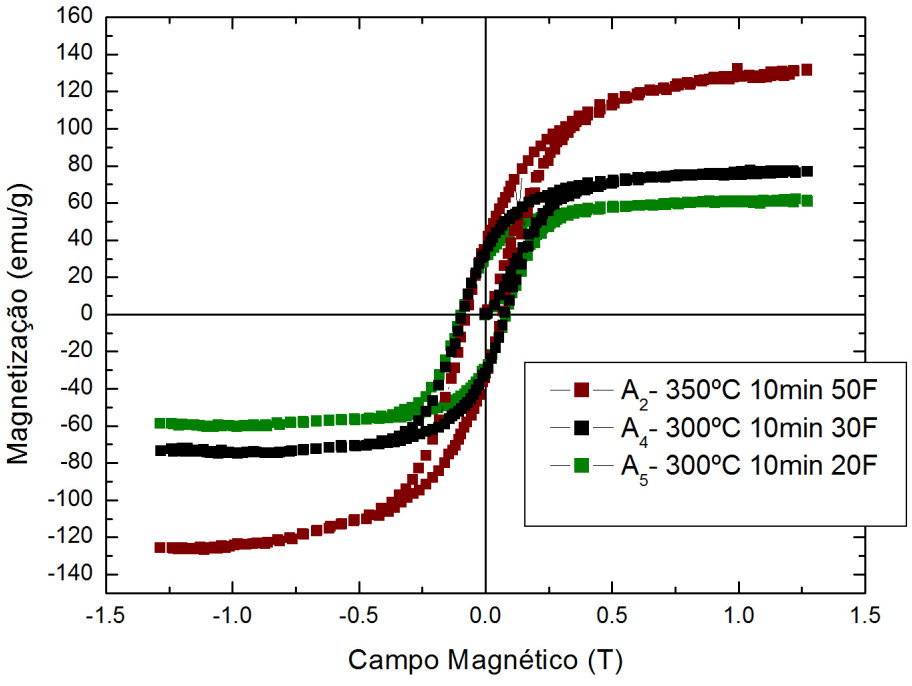

Figura 4.28: Ciclos de Histereses das amostras A_5 - 300°C 10min 20F, A_4 - 300°C 10min 30F e A_2 - 350°C 10min 50F.

Tabela 4.8: Razão M_r/M_{Hmax} e campo coercivo H_c das amostras A_5 - 300°C 10min 20F, A_4 - 300°C 10min 30F e A_2 - 350°C 10min 50F.

Amostra	M_r/M_{Hmax}	$H_c(T)$
$FCO - 300°C - 20F$	0.49	0.09
$FCO - 300°C - 30F$	0.42	0.08
$FCO - 350°C - 50F$	0.27	0.07

4.4.3 Espectroscopia Mössbauer

Os Espectros de Mössbauer mostram duas fases distintas, $CoFe_2O_4$ e $CoFe_2$. Percebemos que em cada Espectro se torna mais evidente a fase $CoFe_2$. Acreditamos que a mudança do fluxo de H_2 desenvolva papel fundamental no surgimento crescente desta fase. A figura 4.29 também viabiliza a temperatura como parâmetro decisivo na diminuição da fase $CoFe_2O_4$ decorrente no aumento da $CoFe_2$.

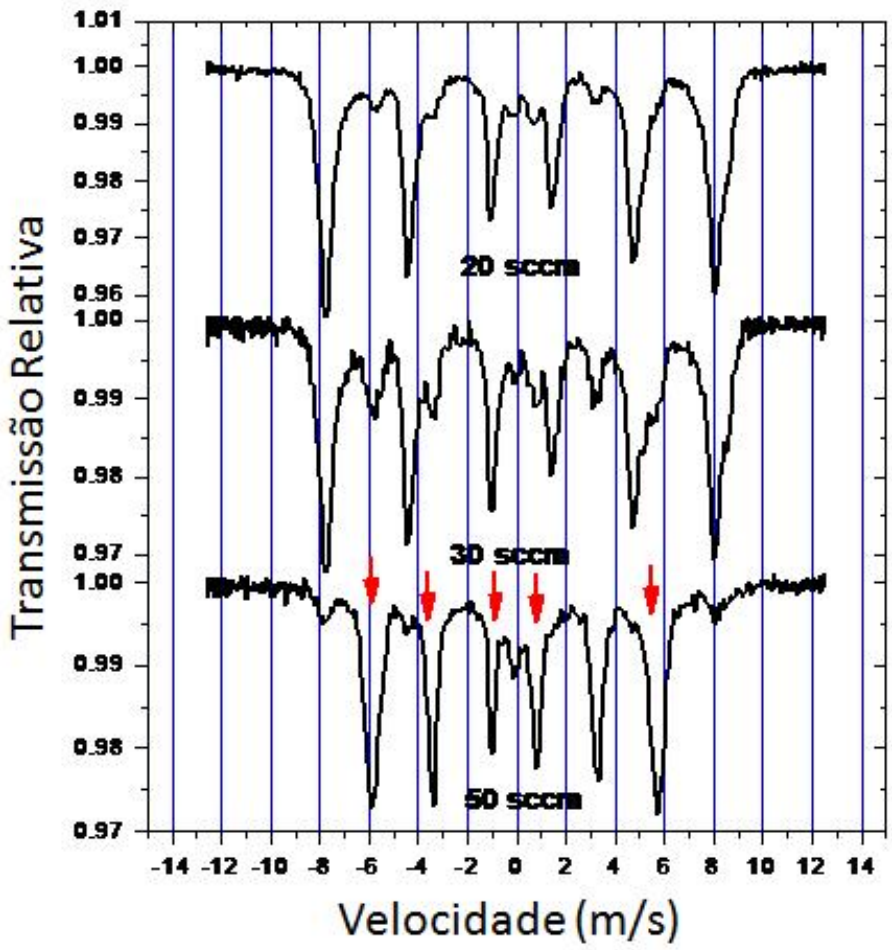

Figura 4.29: Espectro Mössbauer das amostras das A_5 - 300°C 10min 20F (20sccm), A_4 - 300°C 10min 30F (30sccm) e A_2 - 350°C 10min 50F (50sccm).

Notamos que tanto $CoFe_2O_4$ como $CoFe_2$ são representadas por um sexteto no espectro mössbauer. Ambas, estão magneticamente bloqueadas.

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Considerações Finais

5.2 Amostras de $CoFe_2O_4$ produzidas pelo Método RCIM

Na primeira série de amostras conseguimos produzir partículas nanométricas de $CoFe_2O_4$ com tamanho controlável pelo médoto de RCIM variando o diâmetro médio de 6,1nm a 26,0 nm. Estes valores foram encontrados a partir do refinamento Rietveld feito nos difratogramas de raios-X das amostras (TW 20, TW 60, TW 80, TW85 e TW 80T).

Estes resultados foram obtidos mudando apenas o surfactante (Tweens 20, 60, 80 e 85) considerando as CMCs características de cada um deles na preparação das amostras. Notamos que as micelas formadas devido aos Tweens apresentam tamanho médio crescente obedecendo a ordem de Tweens (20, 60, 80 e 85). Um comportamento semelhante ocorre para o tamanho médio de partículas produzidas seguindo a mesma ordem de Tweens.

Estas partículas são aproximadamente esféricas e uniformes, mas possuem uma distribuição de tamanho considerável como vimos nas imagens de MET e histograma obtido da amostra TW 80T pelo programa ImageJ. Encontramos boa relação entre as medidas de DLS no Nanotrac, de DRXs e de MET o que foi conclusivo para a caracterização estrutaral desta série de amostras.

As medidas de magnetometria mostram medidas de magnetização em função do campo magnético. Notamos que a magnetização de alto campo (M_{Hmax}), 13 kOe, aumenta para as partículas de tamanhos maiores. Consequentemente apresentam ciclos de histereses mais largas em relação aos de partículas menores. Isto pode ser atribuído

ao comportamento bloqueado das partículas maiores. Portanto, percebemos que os ciclos de histerese das amostras TW 20 e TW 60 não correspondem aos de partículas puramente superparamagnéticas. É bom lembrar que as partículas puramente superparamagnéticas não têm ciclos de histerese. No entanto sabemos que a distribuição de tamanho de partículas é considerável. Devido as partículas que estão acima do D_{CSP} é que podemos ver ciclos de histerese para estas duas amostras também. Com isso, tanto o campo coercitivo (H_c) como a razão M_r/M_{Hmax} aumentam com o tamanho das partículas seguindo a ordem de Tweens(20, 60, 80 e 85).

Embora os espectros mössbauer mostrem para as amostras TW 20 e TW 60 duas fases sendo uma superparamagnética em razão bem mais acentuada que a bloqueada, os resultados de FC mostram que não há transição SP/bloqueado na temperatura prevista para o tamanho médio de partículas produzidas. Isto significa que, todas estas amostras possuem partículas menores e maiores que o tamanho crítico Superparamagnético (D_{CSP}).

Entretanto, nas amostras TW 20 e TW 60 predomina o estado Superparamagnético e nas outras, TW 80, TW 85 e TW 80T, predomina o estado bloqueado. Quando dizemos predomina, estamos nos referindo a proporção entre as quantidades de partículas abaixo e acima do (D_{CSP}). Entretanto, uma pequena quantidade de partículas bloqueadas presentes numa amostra com $D_m > D_{CSP}$ é suficiente para deslocar a transição Superparamagnética / Bloqueada para temperaturas mais altas.

Na série TW 20, TW 20.2 e TW 20.3 mantivemos fixos todos os parâmetros de preparo seguidos anteriormente modificando somente a quantidade de Tween 20 na produção destas amostras. Esta mudança ocorreu levando em consideração a quantidade do Tween 20 utilizado. Para isso, conservamos a CMC para a amostra TW 20, aumentando em 2x o valor referente a CMC para TW 20.2 e 3x mais da parcela de CMC do Tween 20 para amostra TW 20.3. Percebemos pelas medidas de DRXs que o tamanho médio de partículas cresce com o acréscimo de Tween 20 na amostra. Este resultado sugere que o tamanho de micelas está aumentando com o aumento da concentração de Tween 20 na solução.

Uma outra série (TW 20 1t, TW 20 2t e TW 20 3t) alteramos somente o tempo de agitação magnética da solução. Para TW 20 1t agitamos por 30mim, TW 20 2t por 60min e TW 20 3t por 90min. Notamos que as amostras TW 20 2t e TW 20 3t têm praticamente o mesmo tamanho médio de partículas. Estes resultados mostram que apartir de 60min a solução em agitação magnética apresentará diâmetro médio entre 10nm e 11nm.

Desta última série, analisamos o resíduo líquido presente depois que a solução gelificava. Isto porque já tinhamos notado que o líquido residual de todas as séries

preparadas tinha cor avermelhada. Obtivemos mais três amostras que identificamos como, TW 20 R1t, TW 20 R2t e TW 20 R3t. Os difratogramas de raios-x de todas estas amostras apontaram fase $CoFe_2O_4$ com médio entre 2nm e 3nm, evidenciando que a quantidade de sais presentes na preparação das amostras era excedente. A partir destes resultados modificamos a quantidade de sais para 1g em 1ml de solução.

5.3 Amostras de $CoFe_2O_4/CoFe_2$ em atmosfera de Hidrogênio

Realizamos satisfatoriamente a preparação de partículas de $CoFe_2O_4$ usando o método por Oxidação. Conseguimos apartir da amostra, O_1 - Mecânica, produzir supostamente partículas em Core/Shell de $CoFe_2/CoFe_2O_4$ reduzindo as ferritas de cobalto em atmosfera de Hidrogênio.

Das medidas dos DRXs notamos a fase referente a liga de ferro cobalto ($CoFe_2$) e a fase da ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$. Percebemos também que a medida que aumentamos a temperatura e o fluxo de hidrogênio tinhamos uma redução da fase $CoFe_2O_4$ e um aumenta da fase $CoFe_2$.

Nos ciclos de histerese de três amostras analisadas (A_5 - 300°C 10min 20F, A_4 - 300°C 10min 30F e A_2 - 350°C 10min 50F) notamos aumento sistemático do H_c e da razão M_r/M_{Hmax} na ordem do aumento de fluxo e temperatura das amostras citadas no início deste parágrafo.

Os Espectros de Mössbauer das amostras A_5 - 300°C 10min 20F (20sccm), A_4 - 300°C 10min 30F (30sccm) e A_2 - 350°C 10min 50F (50sccm) mostram dois subespectros, ambos sextetos, um referente a fase $CoFe_2O_4$ e um outro referente a fase $CoFe_2$. Assim como, nas medidas de DRXs e Magnetização, os espectros mössbauer apresentam aumento da da fase $CoFe_2$ com o aumento da temperatura e do fluxo de H_2.

5.4 Perspectivas

1 - Diminuir a largura de distribuição de tamanho de partículas no Método RCIM.

2 - Realizar preparação de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ pelo método RCIM em ambiente controlado para limpar possíveis resíduos orgânicos.

3 - Descobrir a concentração de Glutardialdéido na preparação de $CoFe_2O_4$ no Método RCIM.

Como sabemos a solução no Método RCIM gelifica devido a presença do Glutardialdeído. Devido a isso, sugerimos como pesquisa futura que a concentração de Glutardialdeído seja diminuida afim de sabermos qual o mínimo dele deva ser colocado pra solução para que ela gelifique. Na figura 5.1 podemos ver algumas concentrações já testadas no Tween 20.

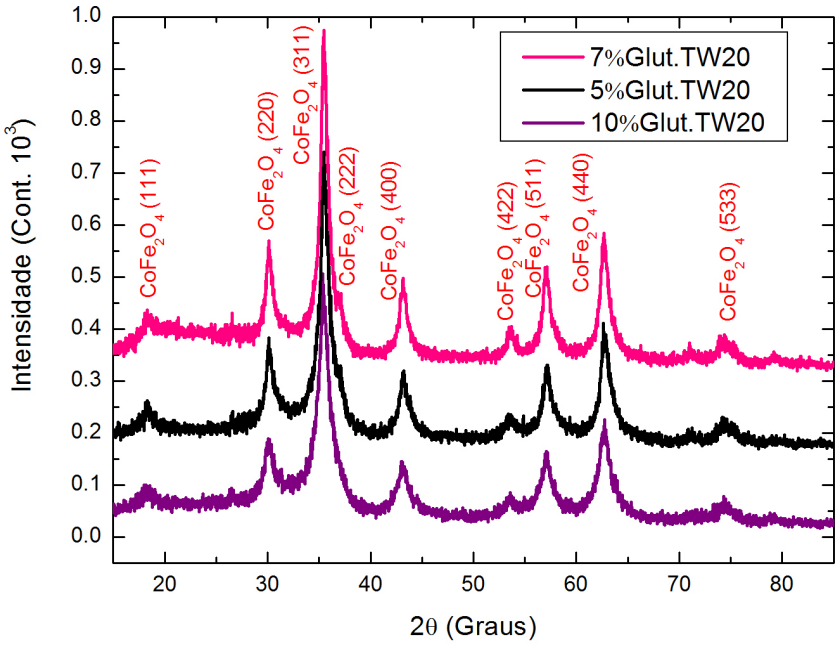

Figura 5.1: Difratogramas de Raios-X da $CoFe_2O_4$ para amostras com 5%, 7% e 10% de Glutadialdeído.

4 - Fazer medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão para comprovar a estrutura core-shell das amostras A_1 - 300°C 10min 50F, A_2 - 350°C 10min 50F, A_3 - 400°C 10min 50F, A_5 - 300°C 10min 20F, A_4 - 300°C 10min 30F e A_1 - 300°C 10min 50F.

5 - Fazer medidas de transporte magnético nas amostras A_1 - 300°C 10min 50F, A_2 - 350°C 10min 50F, A_3 - 400°C 10min 50F, A_5 - 300°C 10min 20F, A_4 - 300°C 10min 30F e A_1 - 300°C 10min 50F.

6 - Reproduzir o método RCIM com outros surfactantes na preparação de $CoFe_2O_4$ com tamanho médio de partículas superior ao diâmetro crítico. Para que assim, possa ser feitas partículas de $CoFe_2/CoFe_2O_4$.

Referências Bibliográficas

[1] C. N. Chinnasamy e outros. Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed $cofe_2o_4$ nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 83(14):2862–2864, 2003.

[2] R. C. PEDROSA. Espectroscopia Raman em nanocompósitos de $CoFe_2O_4/SiO_2$ preparados pelo método Sol-Gel. PhD thesis, Universidade de Brasília Instituto de Física, Brasília-DF, 2007.

[3] B. M. Burquerio C. A. Fortulan Z. C. Silveira, R. C. Carvalho. Projeto de mini-moinho vibratório auxiliado por técnicas de metodologia de projeto. *51º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pages 1–12, 2007.

[4] M. Carlenise P. A. Moura. *Utilização de Microemulsões como Agentes Modificadores de Superfícies para Remoção de Íons Metálicos*. PhD thesis, Pós-Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal Do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2001.

[5] J. M. SOARES. Micromagnetismo e Transporte Eletrônico em Materiais Magnéticos Nanocristalinos. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004.

[6] F. L.de A.; ARAÚJO J. H.; SOARES J. M.; RODRIGUES A. R. e ARAÚJO A. CABRAL, F. de A. O.; MACHADO. *Prepration and Magnetic Study of the $CoFe_2O_4 - CoFe_2$ Nanocomposite Powders. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, 44(11):4235–4238, 2008.

[7] Chunsheng Liao Zhigang Xua Song Gao Chunhua Yan Dongjun Wangb e Jing Wangb Fuxiang Cheng, Zuoyan Peng. *CHEMICAL SYNTHESIS AND MAGNETIC STUDY OF NANOCRYSTALLINE THIN FILMS OF COBALT SPINEL FERRITES. Solid State Communications*, 107(9):471–476, 1998.

[8] R. Paniago J.P. Sinnecker M.A. Novak J.L. López, H.-D. Pfannes. *Investigation of the static and dynamic magnetic properties of CoFe2O4 nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320:327–330, 2008.

[9] M. Yamaura; M. C. F. da C. Felinto; N. B. de Lima; F. J. G. Landgraf R. L. Camilo. CaracterizaÇÃo de nanopartÍculas de $cofe_2o_4$ recobertas por 3-aminopropiltrietoxissilano obtidas via processo sol-gel. 18º *CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, pages 1–12, 2008.

[10] D.R. Clark A.P. Ramirez R. Seshadri G. Lawes, B. Naughton. *Magnetic Characterization of CoFe2O4 Nanoparticles. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 789, 2004.

[11] ROBERT. WALKER JEARL HALLIDAY, DAVID. RESNICK. *Fundamentos de Física 3 - Eletromagnetismo.* LTC, 7ª edition.

[12] J. R. REITZ. Fundamentos da Teoria Eletromagnética. Elsevier Editora Ltda, Rua Sete de Setembro,111 Rio de Janeiro-RJ, 13ª edition, 1982.

[13] E. G. PAULO. *Síntese e Caracterização de Ferrita de Níquel e Zinco Nanocristalina por Combustão, para Aplicação em Compósito Elastomérico Absorvedor de Microndas*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

[14] Derek Craik. *Magnetic Principles and applications.* WILEY, 1995.

[15] John Crangle. *Solid State Magnetic.* Firft Pudlished, 1991.

[16] D. JILES. *Introduction to magnetism and magnetic materials.* ChappmanHall, 1991.

[17] R. L. CAMILO. Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto Recobertas por 3-Aminopropiltrietoxilano para Uso Como Material Híbrido em Nanotecnologia. PhD thesis, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006.

[18] L.A.S.A. José, N. M.; Prado. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, 28(2):281–288, 2005.

[19] L. E.-H. Heintz. *Surface Biological Modification and Cellular Interactions of Magnetic Spinel Ferrite Nanoparticles.* PhD thesis, Georgia Institute Technology, Georgia, 2004.

[20] J.K. Hench, L.L.; West. The sol-gel process. *Chem. Rev.*, 90(1), 1990.

[21] A. A. da S. Júnior M. P. D. Gremião A. G. de Oliveira T. P. Formariz, M. C. C. Urban. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 41(03):301–313, 2005.

[22] Nelson Maniasso. Ambientes micelares em quÍmica analÍtica. *Química Nova*, 24(1):87–93, 2001.

[23] L. M. R. SCHÖNINGER. Avaliação dos Efeitos do Complexo Quitosana Ferro-III Solúvel e Insolúvel em Animais Tratados com Aloxano. PhD thesis, Universidade do Vale do Itajaí, 2007.

[24] Zhen Fang Xiaojun Zhang Xiaowang Liu, Qiyan Hu and Beibei Zhang. Magnetic chitosan nanocomposites: A useful recyclable tool for heavy metal ion removal. *Langmuir*, (25):3–8, 2009.

[25] D. S. Chaves M. M. Xavier Jr. M. A. Morales e E. M. Baggio-Saitovitch A. L. Gurgel, J. M. Soares. *Size selected synthesis of CoFe2O4 nanoparticles prepared in a chitosan. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 107(09A746), 2010.

[26] Humberto Henrique Kahn. Técnicas de caracterização, 2008-2010. Acessado em 20 de Fevereiro de 2010.

[27] Universidade Federal de São Paulo. Microscópio eletrônico de transmissão, 1994-2008. Acessado em 19 de Fevereiro de 2010.

[28] Geraldo R. C. Cernicchiaro e Armando Y. Takeuchi Luiz C. Sampaio, Flávio Garcia. Técnicas de magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22(3):406–410, 2000.

[29] B. R. Segatto. *Origem do Acoplamento Não-Colinear nas Superestruturas tipo Fe/Mn/Fe Crescidas por Molecular Beam Epitaxy.* PhD thesis, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, 2007.

[30] Wikipédia. Espectroscopia de mössbauer, 2008. Acessado em 23 de Fevereiro de 2010.

[31] Alibaba.com. Emulsivo/tween-20/60/80, span-60/80, 1999-2008. Acessado em 20 de Fevereiro de 2010.

[32] Mapric. Tween 20, -. Acessado em 21 de Fevereiro de 2010.

[33] Wikipédia. Polysorbate 20, 2010. Acessado em 22 de Fevereiro de 2010.

[34] Chemical Book. Tween 60, 2007. Acessado em 22 de Fevereiro de 2010.

[35] Wikipédia. Polysorbate 80, 2010. Acessado em 23 de Fevereiro de 2010.

[36] Mapric. Tween 80, -. Acessado em 23 de Fevereiro de 2010.

[37] ChemBlink. Tween 85, 2010. Acessado em 24 de Fevereiro de 2010.

[38] S. K. Hait and S. P. Moulik. Determination of critical micelle concentration (*cmc*) of nonionic surfactants by donor - acceptor interaction with iodine and correlation of cmc with hydrophile - lipophile balance and other parameters of the surfatants. *Centre for Surface Science*, 2001.

[39] Y. Xue R. Gaoa Y. Zhang, C. Xue and X. Zhangc. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by x-ray powder diffraction. *Science Direct*, 2005.

[40] K. Udaya Sankar F.S. Kittur, K. V. Harish Prashanth and R. N. Tharanathan. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. *Science Direct*, 83(2):185–193, 2002.

[41] S. K. Hasanain K. Maaz, Arif Mumtaz and Abdullah Ceylan. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ($cofe_2o_4$) nanoparticles prepared by wet chemical route. *Magnetism and Magnetic Materials*, 308(2):289–295, 2007.

[42] W. Li X.M. Li J.C. Zhang R.W. Gao, D.H. Zhang. *Hard magnetic property and dM(H) plot for sintered NdFeB magnet. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 208:239–243, 2000.

[43] D.; Lee C.S. Kim, Y.I.; Kim. Synthesis and characterization of $cofe_2o_4$ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Physica B*, 337(1-4):42–51, 2003.

[44] S. Mørup. Superparamagnetism and spin glass ordering in magnetic nanocomposites. *Europhys. Lett.*, 28(9):671, 1994.

[45] C. N. Chinnasamy e outros. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. *Colloid and Interface Science*, (263):80–83, 2003.

[46] LAUDEMIR CARLOS VARANDA. Grupo de materiais coloidais, 2009. Acessado em 29 de Abril de 2010.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo