



Universidade de Brasília

FACULDADE UnB PLANALTINA

CIÊNCIAS NATURAIS

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS
MAGNÉTICOS OBTIDOS A PARTIR DE
NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO
(CoFe_2O_4) SINTETIZADOS POR COPRECIPITAÇÃO
HIDROTÉRMICA**

Larissa da Silva Batista

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

Planaltina - DF

Novembro 2018



Universidade de Brasília

FACULDADE UnB PLANALTINA

CIÊNCIAS NATURAIS

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FLUÍDOS
MAGNÉTICOS OBTIDOS A PARTIR DE
NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO
(CoFe_2O_4) SINTETIZADOS POR COPRECIPTAÇÃO
HIDROTÉRMICA**

Larissa da Silva Batista

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

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca Examinadora, como exigência parcial para a obtenção de título de Licenciado do Curso de Ciências Naturais, da Faculdade UnB Planaltina, sob a orientação da Prof^ª. Dr^ª. Priscilla Coppola de Souza Rodrigues.

Planaltina - DF

Novembro 2018

Dedicatória

Dedico este trabalho a todos os que estiveram ao meu lado me apoiando durante esses quatro anos. Agradeço aos meus pais, Maria e Carlos, por todo suporte, obrigada pelo amor, carinho, valores, educação, conselhos e encorajamentos. Ao Leandro, meu namorado, amigo e companheiro de estudo nas madrugadas, obrigada pelo apoio e suporte. À professora Doutora Priscilla Coppola, minha orientadora, obrigada pelas oportunidades, ensinamentos e paciência. Aos amigos que a UnB me presenteou, Wellington, Cléia, Gabrielle, Antônia e aos demais.

RESUMO

Os fluidos magnéticos, genericamente chamados de ferrofluidos, são dispersões coloidais de partículas magnéticas em um líquido carreador. Eles são alvo de muitas pesquisas científicas, por causa de suas propriedades físico-químicas únicas. Esses materiais são estudados a fim de torná-los mais eficientes. Desse modo o principal objetivo deste trabalho é otimizar as condições de síntese de nanopartículas das ferritas convencionais de cobalto (CoFe_2O_4), do tipo *core-shell*, por coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, variando o pH do meio, visando assim a variação de tamanho das nanopartículas, para isso foi realizada a síntese com duas bases: hidróxido de sódio e metilamina. A técnica de difração de raios X foi utilizada para a caracterização estrutural das amostras e para identificar a composição química foi realizada a espectroscopia de absorção atômica. Os resultados mostraram que nas duas sínteses as nanopartículas possuem estrutura do tipo espinélio e foi comprovado que a base tem um papel importante no tamanho médio das nanopartículas, assim as nanopartículas sintetizadas em bases fortes têm diâmetro médio maior e as nanopartículas sintetizadas em bases fracas possuem o diâmetro médio menor.

Palavras-chave: fluidos magnéticos, ferritas de cobalto, coprecipitação hidrotérmica, aplicações.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. REFERÊNCIAL TEÓRICO	7
2.1 Fluídos Magnéticos	7
2.2 Aplicações	8
2.3 Histórico	10
2.4 Estrutura cristalina das ferritas	11
2.5 Modelo núcleo-superfície de composição química	11
3. METODOLOGIA	12
3.1 Obtenção das nanopartículas (etapa 1)	13
3.2 Acidificação (etapa 2a)	15
3.3 Tratamento de superfície (etapa 2b)	15
3.4 Peptização das nanopartículas (etapa 3)	16
3.5 Difração de raios X	16
3.6 Dicromatometria	18
3.7 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)	18
3.8 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia - EDX ou EDS	19

3.9 Modelo núcleo-superfície de composição química: Cálculo da fração volumétrica .	
20	
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 Caracterização estrutural das nanopartículas	
22	
4.1.1 Difração de raios X	
22	
4.2 Caracterização química das nanopartículas	
24	
4.2.1 Dosagem química por espectrometria de absorção atômica	24
4.2.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia – EDX ou EDS	25
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	26
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27

1. INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos têm o poder de modificar a economia e o modo de vida da sociedade com notável rapidez. A nanotecnologia é um ramo da tecnologia de grande interesse, pois a matéria com essas dimensões proporciona fenômenos químicos e físicos únicos, permitindo diversas aplicações e os nanocoloides são uma categoria nessa área que vem ganhando grande destaque nas pesquisas científicas.

Os fluidos magnéticos possuem grande versatilidade e aplicações em diversas áreas da ciência e da tecnologia, como por exemplo, na indústria, em dispositivos eletrônicos e no tratamento de doenças, como alguns tipos de câncer. Entretanto, mesmo eles tendo um desempenho satisfatório, é importante estudar a elaboração desses fluidos, visando a estabilidade coloidal para o melhor comportamento dos mesmos. A estabilidade do fluido magnético é resultado das interações partícula-partícula e partícula-solvente, onde procura-se alterar a superfície das nanopartículas para aumentar as interações das partículas com o solvente e minimizar as interações entre partículas a fim de estabilizar o fluido magnético, obtendo um melhor desempenho desse sistema coloidal.¹

Em relação aos fluidos magnéticos, vem ocorrendo um grande interesse na estabilidade de dispersão, tanto do ponto de vista teórico como experimental. Os parâmetros que influenciam na estabilidade da dispersão são o tamanho e a forma das partículas, o estado químico da superfície e as interações partícula-partícula ou partícula-solvente. Os fenômenos que ocorrem nesses parâmetros interferem diretamente na estabilidade da dispersão e conseqüentemente na estabilidade coloidal do fluido magnético. Sendo assim, é essencial conseguir descrever esses aspectos para se alcançar a estabilidade coloidal.¹

O principal objetivo deste trabalho é otimizar as condições de síntese das nanopartículas de ferritas convencionais de cobalto (CoFe_2O_4) por coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, variando o pH do meio, visando assim a variação de tamanho das nanopartículas. Para verificar a composição química dos fluidos sintetizados, foi utilizada a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e para analisar a estrutura das nanopartículas obtidas, foi utilizada a técnica de Difração de Raios X (DRX). Para esse fim, foram sintetizadas duas amostras de fluidos magnéticos do tipo EDL-MF, pelo método de coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino.

2. REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 Fluidos Magnéticos

A nanotecnologia é um ramo da ciência que vem crescendo consideravelmente nas últimas décadas. Ela traz grandes avanços tecnológicos e científicos pelo fato de se trabalhar em níveis celulares e moleculares. A nanotecnologia trabalha com a matéria com dimensões de 1 a 100 nanômetros aproximadamente, nessas proporções de tamanho ocorrem fenômenos únicos, onde as propriedades físicas e químicas dos nanomateriais são extremamente dependentes do seu tamanho e forma, permitindo assim novas aplicações dessa matéria.²

Uma classe de nanomateriais de importante destaque são os fluidos magnéticos (FM), essas nanopartículas magnéticas trazem fenômenos físico-químicos, como o superparamagnetismo e o alto campo de saturação, fenômenos estes que surgem em decorrência do tamanho finito e dos efeitos de superfície que dominam o comportamento magnético das nanopartículas individuais.³

Os fluidos magnéticos, genericamente chamados de ferrofluidos (FF) são dispersões coloidais (ou seja, a olho nu é considerada uma mistura homogênea, mas com o auxílio de um microscópio nota-se que se trata de uma mistura heterogênea) de nanopartículas magnéticas, com dimensões típicas de cerca de 10 nanômetros, dispersas em um líquido carreador.³ A grande diferença dos fluidos magnéticos para os fluidos comuns (encontrados na natureza), é que eles podem ser confinados, deslocados, deformados e controlados por causa das propriedades líquidas e magnéticas, em presença de campo magnético.⁴

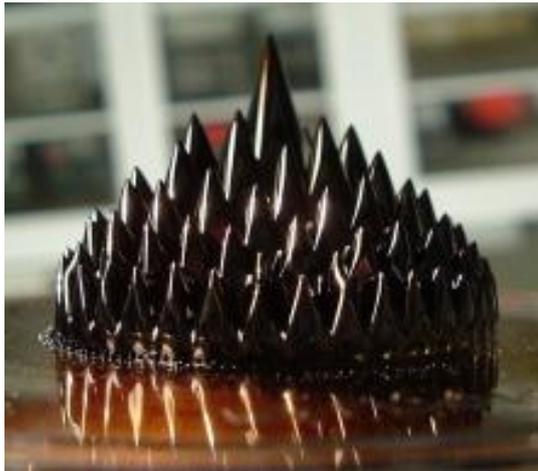


Figura 1: Ferrofluido submetido a um campo magnético externo criando picos magnéticos.⁵

No decorrer do preparo dos fluidos magnéticos algumas propriedades podem ser alteradas, sendo possível obter variados tamanhos de nanopartículas de ferritas,⁴ como por exemplo, variando o pH da síntese, o tempo e a velocidade de adição dos reagentes. Cada aplicação dos colóides requer um tamanho específico das nanopartículas.¹⁵

Na natureza não existem fluidos com propriedades ferromagnéticas, esse tipo de propriedade sempre esteve ligado a alguns materiais, como por exemplo o ferro no estado sólido. Essa ideia de um fluido magnético é recente e está sendo amplamente estudada.¹

2.2 Aplicações

As nanopartículas magnéticas têm uma enorme gama de aplicações tecnológicas, como vedações magnéticas em motores magnéticos, tintas para cheques bancários, suportes magnéticos de gravação e aplicações biomédicas, como no contraste em exames de ressonância magnética no tratamento do câncer, ou em drogas anticancerígenas.¹

Os ferrofluidos podem ser utilizados em alto falantes, pois eles diminuem a temperatura

desses equipamentos aumentando a qualidade do som emitido pelos aparelhos.¹ Outra grande utilização desse material na tecnologia é na produção de tintas antirradares, pois as nanopartículas absorvem o comprimento de onda na região de micro-ondas, essas tintas são usadas para pintar aviões invisíveis a radares, logo essas tintas não podem ser vistas, pois os seres humanos só enxergam comprimentos de onda na faixa do visível e não de micro-ondas.¹ Inicialmente a NASA utilizou os fluidos magnéticos como selos magnéticos para eixos rotatórios em satélites, hoje em dia os ferrofluidos ainda continuam sendo empregados em larga escala em máquinas e dispositivos eletrônicos.⁶

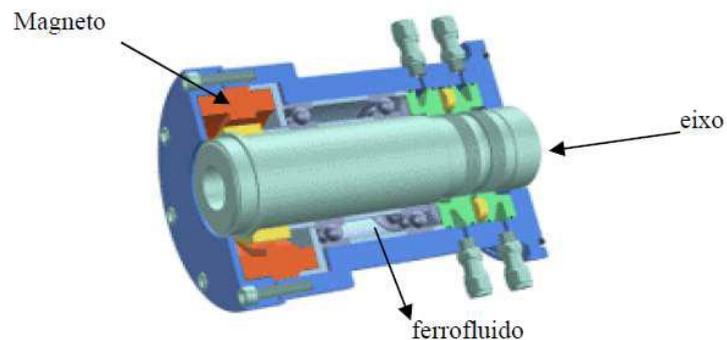


Figura 2: Esquema de utilização dos fluidos magnéticos como selos magnéticos.⁶

Recentemente os fluidos magnéticos vêm sendo utilizados em aplicações biomédicas, como em vetores de drogas anticancerígenas, neste caso, as nanopartículas são revestidas com o agente farmacológico de interesse, e próximo à região do corpo que se deseja tratar é posicionada uma ponta magnética extremamente forte, e após inserido o fármaco, ocorre a localização magnética do nanomaterial na região a ser tratada.¹ Também é possível aumentar o contraste em imagens de ressonância magnética ou radioterapia em diagnóstico de tumores por imagem.¹

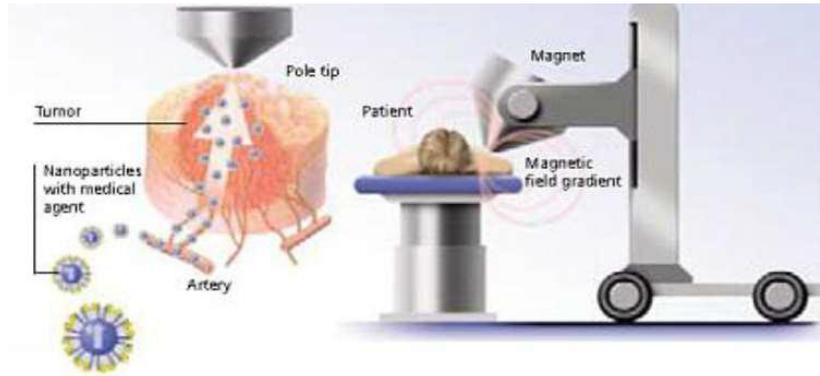


Figura 3: Vetorização magnética de fármacos.¹

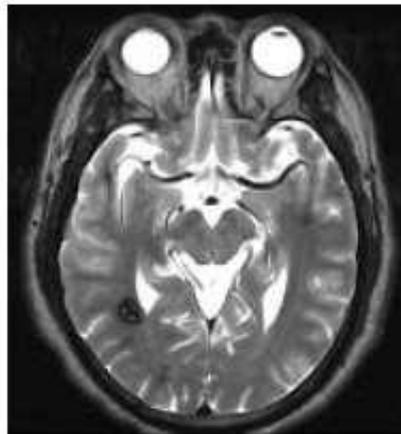


Figura 4: Imagem de um cérebro obtida pela técnica de ressonância nuclear magnética.⁶

Cada possível aplicação das nanopartículas magnéticas requer certa propriedade, por exemplo, no armazenamento de dados as partículas precisam ter um sistema estável, comutável para representar bits de informação, um estado que não é afetado por flutuações de temperatura. Já para aplicações biomédicas, as partículas devem apresentar comportamento superparamagnético à temperatura ambiente e um estado magnético de rápida mudança.³

2.3 Histórico

A primeira tentativa de se obter um fluido magnético foi em 1779 por Wilson, sendo obtidas partículas micrométricas de ferro, por meio da moagem de pedaços de blocos de ferro que eram derramadas na água, porém, através desse procedimento não eram obtidos colóides estáveis, por causa do tamanho das partículas (estabilidade coloidal) e da oxidação do ferro

(estabilidade química).⁷ A partir de 1930, Bitter e Elmore prepararam um ferrofluido aquoso a base de partículas de magnetita, utilizando o mesmo método de moagem, no entanto, essas partículas também não eram estáveis pelo fato do grande tamanho dos grãos.^{9,10} A obtenção de fluidos magnéticos estáveis só foi alcançada décadas depois, em razão do avanço tecnológico dos processos.

Na década de 60, Rosensweig propôs um novo método denominado “top down”, onde o processo era feito através da moagem de um material magnético maciço, normalmente a magnetita na presença de surfactantes e depois colocado em solução em meio apolar, porém esse processo era muito lento e os fluidos produzidos não eram estáveis por muito tempo.¹¹

No começo dos anos 80, Massart desenvolveu um novo método de síntese de ferrofluidos, chamado “bottom-up”, onde as nanopartículas são sintetizadas e dispersas em meio aquoso, as superfícies das partículas são ricas em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons com a dispersão, podendo gerar uma densidade de carga negativa, segundo o pH do meio, as cargas obtidas possuem forças de caráter repulsivo entre as partículas impedindo a união delas e permitindo a formação de uma dupla camada elétrica.¹ Essa atual categoria de obtenção de fluidos magnéticos tem o nome de Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF), nesse modelo o fluido magnético é estabilizado por meio da repulsão eletrostática da dupla camada elétrica.¹² Os ferrofluidos elaborados e estudados nessa pesquisa foram obtidos pelo processo “bottom-up”.

Esse processo de obtenção do ferrofluido (“bottom-up”) é mais rápido e versátil que os demais métodos, visto que vários parâmetros podem ser modificados durante a síntese, visando controlar as propriedades físico-químicas dessas partículas.¹

2.4 Estrutura cristalina das ferritas

O fluido magnético produzido nesse trabalho é constituído por nanopartículas de ferrita de cobalto e elas possuem estrutura cristalina do tipo espinélio, sendo assim designada por ser similar a do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). Quando um dos cátions metálicos é o ferro trivalente (Fe^{3+}), esses materiais são chamados de ferritas. As ferritas do tipo espinélio tem fórmula geral MFe_2O_4 , onde M é um metal de transição, podendo ser Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ou Mn^{2+} .⁵

Esse tipo de estrutura cristalina tem um arranjo formado por um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica e 32 interstícios de simetria octaédrica. Esses sítios são parcialmente ocupados (1/8 e 1/2 do total,

respectivamente) pelos cátions metálicos, e a distribuição desta ocupação determina se o espinélio é inverso ou direto.¹⁴

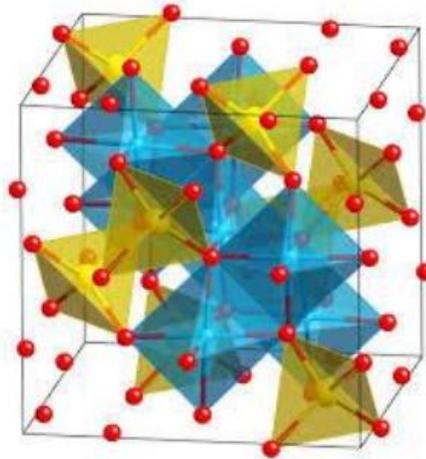


Figura 5: Estrutura cristalina do mineral espinélio análoga à das ferritas em estudo.¹⁴

Nas estruturas do espinélio direto, os sítios octaédricos (azul) são preenchidos por íons Fe^{3+} e os sítios tetraédricos (amarelo) são ocupados pelo M^{2+} . Já os espinélios inversos tem os íons de metal nos sítios octaédricos e o ferro trivalente é distribuído igualmente entre os dois sítios.¹⁴

2.5 Modelo Núcleo-Superfície de Composição Química

Durante o processo de elaboração das nanopartículas de ferrofluido, ocorre a formação de uma partícula com uma camada superficial rica em ferro e o núcleo de CoFe_2O_4 , sendo base para o modelo núcleo-superfície (*core-shell*). A camada superficial rica em ferro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que reveste as nanopartículas, proporciona alta estabilidade contra o ataque ácido.¹

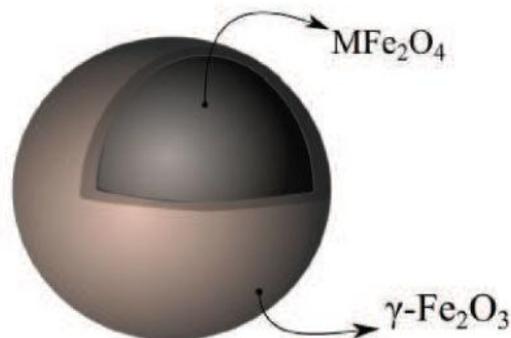


Figura 6: Ilustração esquemática representando uma nanopartícula *core-shell* (núcleo-

superfície). As nanopartículas são compostas por um núcleo do tipo MFe_2O_4 (nesse caso o metal é o Co) e recoberta por uma rica camada de maguemita ($\gamma-Fe_2O_3$).¹⁵

3. METODOLOGIA

Para a obtenção do fluido magnético foi utilizada a técnica de coprecipitação hidrotérmica, onde ocorre uma reação de hidrólise em meio alcalino. Esse processo é considerado o mais rápido e versátil na produção de nanopartículas. Nesse método é possível controlar certos parâmetros da síntese, onde pode-se produzir partículas magnéticas com tamanhos entre 3 e 20 nanômetros, sendo que 20 nm é o limite para que uma partícula possa ser considerada um monodomínio magnético.¹⁵

A técnica escolhida na elaboração dos fluidos magnéticos possibilita a variação da base utilizada no experimento, visando controlar o tamanho das nanopartículas, por isso foram realizadas duas sínteses a fim de estudar a influência da base no diâmetro das nanopartículas que constituem os fluidos magnéticos. Vale ressaltar que o controle do diâmetro das nanopartículas ocorre na etapa de coprecipitação. Na primeira síntese foi utilizada a base hidróxido de sódio (NaOH, pH = 14) e na segunda síntese foi utilizada a base metilamina (CH_3NH_2 , pH = 13). O tamanho das nanopartículas é um parâmetro importante para se determinar suas propriedades magnéticas e conseqüentemente determinar sua aplicação.¹⁴

Este método é vantajoso em comparação com os demais, pelo fato de ser simples e de fácil reprodução. E visando as aplicações biológicas, ele tem a vantagem de produzir partículas hidratadas, o que facilita a biocompatibilidade. Porém uma das desvantagens é o fato desse método ter uma limitação na temperatura da reação, pois a reação ocorre em água, gerando produtos com alta polidispersão em tamanho.

O método de elaboração dos nanocoloides magnéticos consiste em três etapas: obtenção das nanopartículas (etapa 1), acidificação (etapa 2a), tratamento de superfície (etapa 2b) e a peptização das nanopartículas em uma solução coloidal estável (etapa 3).¹ Todo esse processo é representado na figura 7. As etapas 1 e 2a possuem pequenas diferenças nas sínteses com NaOH e com CH_3NH_2 , como a sequência de adição dos metais e da base (etapa 1) e o tempo que as nanopartículas ficam no ácido (etapa 2a), já as etapas 2b e 3 são idênticas para as duas bases utilizadas.

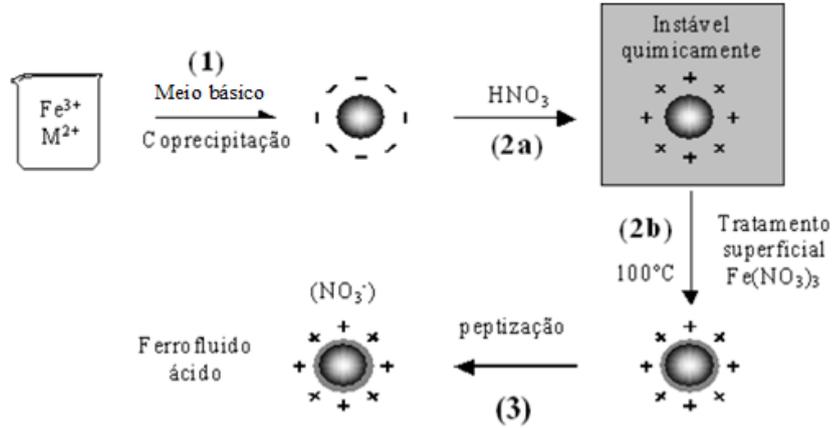
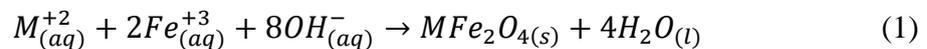


Figura 7: Diagrama esquemático da síntese de um ferrofluido do tipo EDL-MF. ¹

3.1 Obtenção das nanopartículas (etapa 1)

A síntese química das nanopartículas de ferrita é obtida por meio da condensação química de uma mistura de cátions divalentes M^{+2} e de Fe^{+3} em meio alcalino, trata-se de uma coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino (meio básico, com pH superior a 7) de acordo com a estequiometria da ferrita do tipo $CoFe_2O_4$. A reação de policondensação alcançada pela coprecipitação possui o seguinte balanço geral:¹



onde M é um metal, e nessa pesquisa foi utilizado o cobalto.

A reação acima traz o balanço global do processo de síntese, não revelando as etapas intermediárias complexas da policondensação inorgânica. Durante essas etapas é que se pode variar alguns parâmetros, como:¹

I – A natureza e a concentração da base: atuam diretamente no tamanho das nanopartículas, onde bases mais fracas deixam o meio com um pH mais baixo, favorecendo a formação de partículas menores e bases mais fortes deixam o meio com um pH mais elevado, favorecendo a formação de partículas maiores.

II – A velocidade de adição dos reagentes: influencia no tamanho das nanopartículas de forma que uma adição rápida, instantânea, forma partículas menores e uma adição lenta forma partículas maiores.

A literatura afirma que vários parâmetros podem influenciar na alteração do diâmetro

das nanopartículas, e nesta pesquisa foram realizadas duas sínteses, onde só foi modificada a natureza da base utilizada e os demais parâmetros foram mantidos iguais:

- Agitação: a agitação utilizada foi a mecânica;
- Velocidade de adição dos reagentes: foi rápida, feita com o auxílio de um funil e de uma proveta;
- Volume da síntese: 2 litros;
- Tempo de reação: 30 minutos, contados após a adição dos reagentes;
- Temperatura da síntese: temperatura de ebulição (100°C);
- pH da síntese: pH = 14 (NaOH) e pH = 13 (CH₃NH₂);

O primeiro passo para a elaboração do ferrofluido consiste em preparar as soluções de cloreto férrico (FeCl₃), nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂), nitrato férrico (Fe(NO₃)₃) e ácido nítrico (HNO₃).

Primeiramente foi sintetizado o ferrofluido em hidróxido de sódio (NaOH, pH=14), de forma que foram aquecidos dois litros de água destilada e aos 70°C foi adicionado o NaOH, e quando essa solução entrou em ebulição foi adicionada a mistura de metais FeCl₃ e Co(NO₃)₂. A solução foi mantida em aquecimento e agitação mecânica por 30 minutos. E por causa da grande quantidade de base, as partículas apresentam densidade de carga superficial negativa.

Posteriormente foi realizada a síntese do ferrofluido em metilamina (CH₃NH₂, pH=13), sendo a mistura de metais FeCl₃ e Co(NO₃)₂ aquecida juntamente com ácido clorídrico e água, totalizando assim um volume de 2 litros. Na síntese em metilamina diferentemente da síntese feita em hidróxido de sódio, é adicionado ácido já nessa primeira etapa a fim de evitar a hidrólise do ferro. A mistura é aquecida até entrar em ebulição e então se adiciona a metilamina. A solução é mantida em aquecimento e agitação mecânica por 30 minutos. E por causa da base, as partículas apresentam densidade de carga superficial negativa.

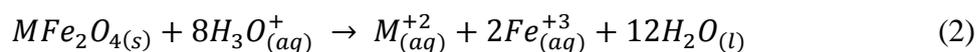
3.2 Acidificação (etapa 2a)

Ao fim da etapa de coprecipitação (etapa 1) as nanopartículas foram obtidas na forma de um precipitado e elas ficaram carregadas negativamente. Porém, nesta etapa ainda não é possível estabilizar essas partículas em meio aquoso, por causa da alta força iônica presente no meio da dispersão, resultado dos co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes da síntese. Neste caso, a dupla camada é fortemente comprimida levando a processos de coagulação e floculação das partículas. Para elaborar dispersões em água é preciso explorar a sua carga de

superfície, pois se os contra-íons são apropriados e a força iônica suficientemente baixa, as repulsões eletrostáticas permitem a obtenção de soluções estáveis.¹

Sendo assim, é necessário remover o excesso de co-íons e contra-íons do meio, o que foi feito através de sucessivas etapas de lavagem das nanopartículas com água, reduzindo ao máximo o volume de sobrenadante. E na sequência o sistema foi acidificado com ácido nítrico (HNO₃). Esse procedimento promoveu a dissolução de eventuais óxidos (produtos secundários) que possam ter sido formados durante o processo da síntese e torna a carga superficial da partícula positiva. Na síntese em hidróxido de sódio, a solução ficou no ácido por 12 horas, já na síntese em metilamina, a solução ficou no ácido por 8 horas, essa diferença de tempo se dá, pois, em metilamina ocorre a formação de partículas menores e se elas ficarem muito tempo no ácido, ele pode destruir essas partículas.

As partículas dispersas em meio ácido são termodinamicamente instáveis, esta evolução se dá por um processo de dissolução das nanopartículas favorecidos em pH's baixos, que pode ser representado genericamente pela seguinte equação:¹



3.3 Tratamento de superfície (etapa 2b)

Ao final da etapa 2a, as nanopartículas estavam carregadas positivamente, mas não poderiam ser dispersas em meio ácido, pelo fato de serem termodinamicamente instáveis nesse meio, ou seja, degradam-se espontaneamente com o tempo. A fim de se evitar o ataque ácido às nanopartículas (etapa 2b), foi utilizado um método empírico, onde foi realizado um tratamento hidrotérmico, a dispersão coloidal magnética foi fervida a 100°C na presença de uma solução de nitrato férrico Fe(NO₃)₃, por aproximadamente 15 minutos.

Nesse procedimento ocorre uma quebra de homogeneidade na composição química da nanopartícula, onde ocorre um enriquecimento em ferro na composição da partícula, a camada rica em ferro (γ -Fe₂O₃) proporciona alta estabilidade as partículas ao ataque ácido, impedindo sua dissolução. A camada superficial rica em ferro com o núcleo de CoFe₂O₄ é a base para o modelo *core-shell* (núcleo-superfície).¹

3.4 Peptização das nanopartículas (etapa 3)

Após a etapa 2b a força iônica é muito grande para permitir a peptização das nanopartículas. Para serem obtidas soluções coloidais estáveis é necessário realizar sucessivas lavagens com uma mistura de acetona/água para diminuir a força iônica. Após vários tratamentos desse tipo, a força iônica diminui e é suficientemente pequena para permitir a dispersão das nanopartículas dentro de uma solução com pH de aproximadamente 2.

Após todos esses processos de elaboração do ferrofluido foram realizadas medidas de dosagem química por dicromatometria, espectrometria de absorção atômica e medidas de difração de raios X com o objetivo de se caracterizar do ponto de vista químico e estrutural as amostras.

3.5 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X permite obter parâmetros referentes à estrutura cristalina e diâmetro das partículas.¹ Essa técnica é utilizada pois todas as propriedades de um sólido cristalino vêm da sua estrutura cristalina.⁵ Cada sólido cristalino apresenta um padrão característico de difração de raios X, que pode ser utilizado para definir a sua estrutura, ou seja, os átomos ficam empacotados juntos formando um estado cristalino, logo a distância, o ângulo e o tamanho dos átomos pode determinar o composto.⁵

Essa técnica é constituída pela interação da radiação eletromagnética e a estrutura cristalina, onde as dimensões específicas são comparáveis com os comprimentos de onda da radiação. A periodicidade da rede cristalina induz a existência de um feixe difratado (interferência construtiva) dentro de certas direções do espaço e essas direções são características da estrutura cristalina.¹

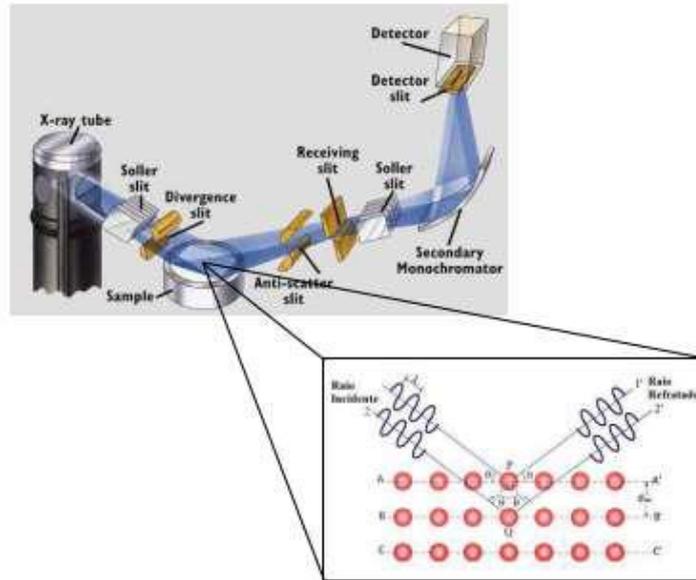


Figura 8: Esquema demonstrativo do funcionamento de um difratômetro de raios X e a ação da radiação sobre uma estrutura cristalina.¹⁴

A relação entre o ângulo de difração θ , o comprimento de onda da radiação (λ) e as distâncias interplanares da estrutura d_{hkl} são dadas pela lei de Bragg:¹²

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3)$$

onde n é a ordem de interferência.

As distâncias interplanares, obtidas por meio da expressão acima (sendo necessário o ângulo de difração e o comprimento de onda) junto com a intensidade relativa dos picos de difração permite avaliar e comparar os valores junto as tabelas JCPDS/ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards/International Centre of Diffraction Data*) para a ferrita de cobalto. Esse método permite a indexação dos picos característicos associados às famílias de planos reticulares (h, k, l) da estrutura cristalina. No caso de estruturas de simetria cúbica, como no caso das ferritas do tipo espinélio, a distância inter-reticular está relacionada de maneira simples com os índices de Miller:

$$D_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4)$$

3.6 Dicromatometria

A dicromatometria é uma técnica de titulação empregada para determinar a concentração desconhecida de uma solução. A solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) é utilizada como agente oxidante para a determinação de substâncias presentes na forma reduzida na amostra a ser analisada, as vantagens de se utilizar o $K_2Cr_2O_7$ é que ele é estável em meio ácido, não se decompõem com a luz e pode coexistir na presença de íons cloreto, porém a desvantagem é que o reagente é colorido.⁵

Após a síntese foram realizadas as análises das duas amostras de fluido magnético através da técnica de dicromatometria, para determinar a concentração de ferro. Essa técnica foi utilizada para posteriormente direcionar o preparo da amostra para a análise por espectrometria de absorção atômica.

Após realizado o processo de dicromatometria foi realizado um cálculo para se descobrir a concentração de ferro nas amostras:

$$C_{Fe} = \frac{6 (Vol_{méd} \cdot C_1)}{Vol_{amostra}} \quad (5)$$

onde C_{Fe} é a concentração de ferro, $Vol_{méd}$ é a média do volume de dicromato de potássio utilizado, C_1 é a concentração do dicromato de potássio e $Vol_{amostra}$ é o volume do ferrofluido usado.

3.7 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica que identifica uma espécie atômica a partir da radiação que esta absorve ao passar de seu estado fundamental para o estado excitado,¹⁴ quando um átomo recebe energia, seus elétrons tendem a ir para uma eletrosfera de maior nível energético, indo para um estado excitado, porém esse estado dura um certo tempo, pois esse estado é instável, então o elétron tende a retornar ao seu estado fundamental (decaí), liberando energia (radiação).

Logo neste processo se tem um feixe de radiação policromática com algumas frequências amenizadas quando passa em átomos no estado gasoso, essas frequências são específicas de cada elemento, que corresponde ao fóton (que é a diferença de energia entre o estado excitado e fundamental do átomo).¹⁴ Portanto a técnica é baseada na estimulação elétrica

e térmica dos átomos da amostra, onde um cátodo emite fótons com comprimento de onda característico, proveniente de um material com nível energético conhecido. O feixe que emerge da fonte é modulado por um disco recortador contendo um espelho semi-refletor. Parte da radiação eletromagnética emitida passa por um queimador (atomizador) de alta temperatura, enquanto a outra parte é utilizada como feixe de referência.⁵

Durante o processo, as duas fontes de emissão geram um padrão de interferência, essa interferência é dirigida para um detector que gera duas correntes, uma contínua proveniente da chama e outra alternada oriunda do feixe original modulado, posteriormente esses sinais são separados e somente a corrente alternada chega ao computador apresentando a absorção, esse método permite identificar mais de 22 metais e mais de 70 elementos químicos.⁵

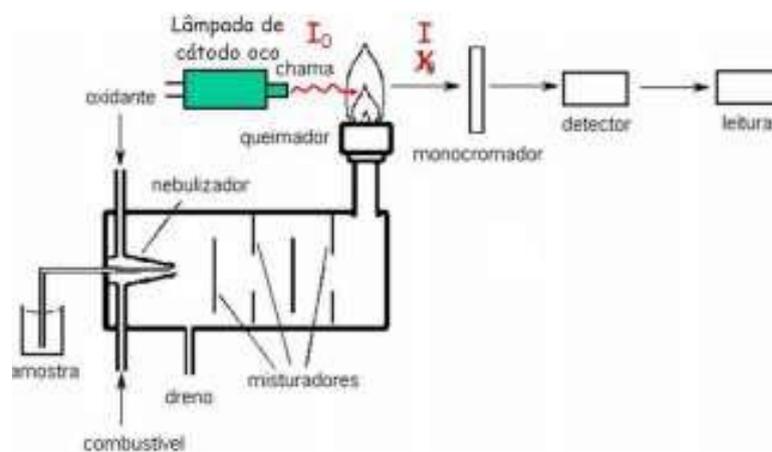


Figura 9: Esquema de funcionamento do aparelho de absorção atômica.⁵

3.8 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia - EDX ou EDS

Consiste em uma técnica espectroscópica que analisa as interações eletromagnéticas entre a radiação e a matéria, assim a caracterização ocorre devido ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma única estrutura atômica,¹⁵ com essa técnica é possível realizar a caracterização estequiométrica de uma amostra.¹⁶

Nessa técnica inicialmente os elétrons estão em repouso, ou seja, estão em seu estado fundamental dentro da amostra, posteriormente um feixe de elétrons incide sobre a amostra e os elétrons mais externos dos átomos são excitados, mudando de nível energético (vão para um maior nível de energia), quando esses elétrons voltam para seu estado fundamental eles liberam

a energia que foi absorvida, emitindo um comprimento de onda no espectro dos raios X. Como cada átomo possui uma energia diferente dos demais, é possível determinar os elementos presentes na amostra analisada.¹⁵

Após cada análise é possível calcular a fração molar do metal divalente para as amostras, utilizando a equação abaixo:¹⁵

$$\chi_M = \frac{[M^{+2}]}{[M^{+2}] + [Fe^{+3}]} \quad (6)$$

onde M é a concentração do metal (no caso das amostras elaboradas e estudadas, o metal divalente é o cobalto) e Fe é a concentração de ferro.¹⁵

A teoria aponta que o valor ideal da fração molar é 0,33, pois esse resultado indica que para cada malha elementar existe um terço de metais divalentes,¹⁵ porém esta razão estequiométrica dificilmente é alcançada, esse valor sempre é inferior devido a ação do ácido que inicia na etapa 2a e continua na 2b, essa ação ácida causa uma dissolução parcial das nanopartículas. Além disto, após a etapa 2b a fração volumétrica tende a diminuir ainda mais, pois no tratamento hidrotérmico com nitrato férrico há a incorporação de íons Fe^{3+} (enriquecimento superficial de ferro nas nanopartículas).¹⁵

3.9 Modelo núcleo-superfície de composição química: Cálculo da fração volumétrica

Algumas propriedades dos fluidos magnéticos dependem da concentração de nanopartículas por unidade de volume.¹⁵ A concentração das nanopartículas normalmente é expressa em função da fração volumétrica, que é dada por:

$$\phi = \frac{\sum V_{NPS}}{V_{FM}} \quad (7)$$

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

Durante as sínteses das amostras de fluidos magnéticos foram obtidas nanopartículas do tipo *core-shell*, sendo formadas por um núcleo de composição química relativa à estequiometria da ferrita de estrutura espinélio,¹⁵ que possui uma camada superficial rica em ferro (maguemita) e tem o núcleo de $CoFe_2O_4$. Diante disso, o diâmetro total da nanopartícula é dado pela soma do

diâmetro do núcleo (D_c) mais duas vezes a espessura (e) da camada superficial, como é ilustrado na figura a abaixo:¹⁵

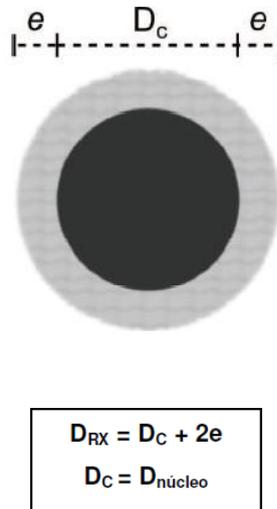


Figura 10: Espessura da camada superficial no modelo *core-shell*.¹⁵

Logo a fração volumétrica das nanopartículas (ϕ_p) é expressa pela soma das frações volumétricas do núcleo (ϕ_c) e da superfície (ϕ_s).¹⁵

$$\phi_p = \phi_c + \phi_s \quad (8)$$

Onde:

$$\phi_c = [M^{+2}] \cdot V_M^c \quad (9)$$

$$\phi_s = 0.5 \left([Fe^{+3}] - 2[M^{+2}] \right) V_M^s \quad (10)$$

Onde, V_M são os volumes molares de cada material (núcleo e superfície).

Sendo assim, o ϕ_p definido a partir das dosagens químicas dos íons metálicos se os volumes molares são conhecidos. O volume molar do material do núcleo é o volume molar da ferrita mista associada.¹⁵

Por esse modelo, ainda é possível determinar a espessura da camada de ferro (e) através da seguinte equação:¹⁵

$$e = \frac{d_{RX}}{2} \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\phi_c / \phi_p} - 1 \right) \frac{n_c}{n_s} + 1 \right]^{-\frac{1}{3}} \right\} \quad (11)$$

Onde, d_{RX} é o diâmetro médio das nanopartículas em nanômetros, ϕ_c é a fração volumétrica referente ao núcleo, ϕ_p é a fração volumétrica da partícula, n_c é o número de átomos por malha no núcleo e n_s é o número de átomos por malha na superfície.¹⁷

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização estrutural das nanopartículas

4.1.1 Difração de raios X

Foi realizado o experimento de difração de raios X com o intuito de caracterizar os materiais sintetizados com as bases hidróxido de sódio e metilamina. As medidas foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química IQ/UnB.

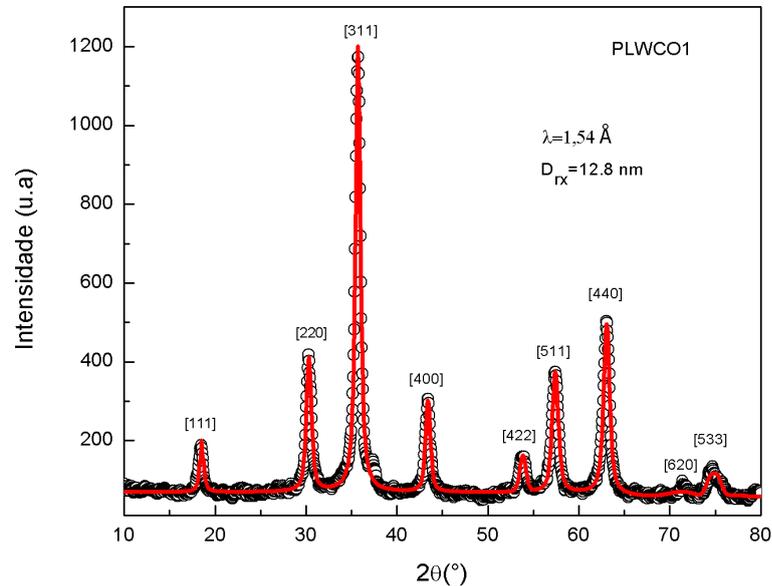


Figura 11: Difratoograma da amostra de ferrita de cobalto elaborada em hidróxido de sódio.

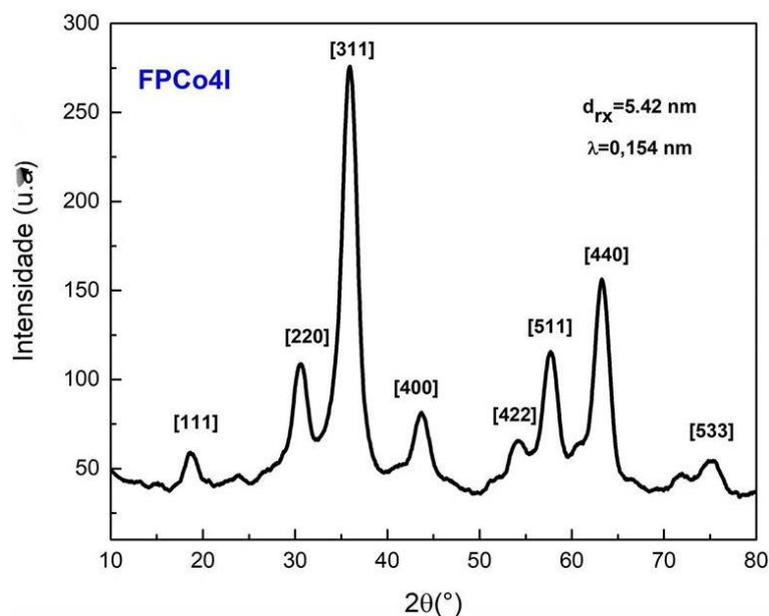


Figura 12: Difratograma da amostra de ferrita de cobalto elaborada em metilamina.

Ao analisar os difratogramas, observa-se que os valores dos picos de difração indicam a formação da estrutura cristalina do tipo espinélio nas amostras elaboradas, de acordo com os índices de Miller, descrito na seção 3.5.

Ao analisar o pico de maior intensidade ([311]) foi obtido o diâmetro cristalino médio, pois a maior resolução minimiza os erros. O fluido magnético sintetizado em hidróxido de sódio apresentou um diâmetro cristalino médio de 12,8 nm, enquanto o fluido magnético sintetizado em metilamina apontou um diâmetro médio de 5,2 nm.

Ao analisar os valores de d_{RX} das ferritas de cobalto foi observada uma variação no diâmetro médio das nanopartículas, o que está relacionado com a natureza da base utilizada na síntese. Pois a utilização de bases fracas, como a metilamina nessa pesquisa, favorece a nucleação, o que gera nanopartículas menores, já em bases fortes, como o hidróxido de sódio, favorece o crescimento cristalino, gerando nanopartículas maiores, como foi comprovado nos resultados de d_{RX} . Portanto o controle do diâmetro das nanopartículas ocorre na etapa de coprecipitação hidrotérmica e depende do pH da síntese como demonstrado acima.

Logo conclui-se que o controle do diâmetro das nanopartículas ocorre na etapa de coprecipitação hidrotérmica (etapa 1) e depende do pH da síntese,¹⁵ ou seja, o diâmetro médio das nanopartículas no ferrofluido está diretamente relacionado a base utilizada na síntese, pois a base determina o pH da solução.

Dessa forma, foi atingido o objetivo do trabalho, que é a elaboração de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de cobalto com diâmetros controlados através da síntese em dois diferentes tipos de base (hidróxido de sódio e metilamina).

4.2 Caracterização química das nanopartículas

4.2.1 Dosagem química por espectrometria de absorção atômica

A composição química das partículas e a fração volumétrica dos fluidos magnéticos são expressas em função das concentrações molares dos cátions metálicos, que são determinadas por análises químicas como a dicromatometria e a espectrometria de absorção atômica (AAS).¹⁵

Foram realizadas medidas em um espectrômetro de absorção atômica, esse equipamento fornece as concentrações em ppm (partes por milhão) dos metais da amostra analisada. A partir dessas concentrações em ppm é realizado um cálculo, que considera a massa molar de cada metal, para obter a concentração em mol/L e assim é possível calcular a estequiometria e comparar se essa estequiometria obtida experimentalmente condiz com a teórica. Também é possível calcular a fração volumétrica de acordo com o item 3.9.

Amostra	d_{RX} (nm)	χ_M	ϕ_p (%)	ϕ_c (%)	ϕ_s (%)	ϕ_c/ϕ_p	ϕ_s/ϕ_p	e (nm)
PLWCo1	12,8	0,27	4,79	3,84	0,95	0,80	0,20	0,54
FPCo4	5,42	0,18	2,90	1,53	1,37	0,53	0,47	0,56

Tabela 1: Resultados das dosagens químicas por AAS para as amostras de fluidos magnéticos elaboradas em hidróxido de sódio (PLWCo1) e em metilamina (FPCo4).

Na tabela acima, d_{RX} representa o diâmetro das nanopartículas em nm, χ_M é a fração molar em metal divalente, onde o resultado mostra que para cada malha elementar existe um terço de metais divalente (tem como valor ideal 0,33 para uma ferrita estequiométrica), e é a espessura da camada rica em ferro, ϕ_p é a fração volumétrica da partícula, ϕ_c é a fração volumétrica referente ao núcleo e ϕ_s é a fração volumétrica relativa a superfície, ϕ_c/ϕ_p representa a porcentagem do núcleo em toda partícula e ϕ_s/ϕ_p representa a porcentagem da superfície em toda a partícula.

De acordo com a tabela 1, o parâmetro χ_M possui valores menores do que o esperado (0,33 para uma ferrita estequiométrica), isso indica que durante a etapa 2a tem a ação ácida, onde ocorre a dissolução parcial das nanopartículas, e na etapa 2b o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico gera um enriquecimento em ferro da nanopartícula, e esses dois fatores consequentemente diminuem o valor do χ_M .¹⁵

Portanto, deduz-se que essa camada superficial enriquecida em ferro tem posse de maior parte do volume das nanopartículas, isso infere diretamente no tamanho das nanopartículas, pois quando se tem uma partícula com menor diâmetro maior será a razão superfície/volume, ou seja maior será o enriquecimento de ferro e consequentemente menor será a fração molar (χ_M) do metal divalente¹⁵. Isso fica evidenciado nos dados da tabela 1, que mostra que a partícula com maior diâmetro (PLWCo1, sintetizada em NaOH) tem 20% de camada superficial rica em ferro do volume total da partícula, enquanto a partícula com diâmetro menor (FPCO4, sintetizada em CH₃NH₂) tem 47% de camada superficial rica em ferro do volume total da partícula, o que condiz com a teoria.

Ainda de acordo com os dados da tabela 1, observa-se que há um aumento na espessura da camada superficial rica em ferro, consequência da diminuição do tamanho das nanopartículas, que por sua vez isso ocorre em decorrência da base. Logo percebe-se que a relação superfície/volume fica maior em partículas menores, essas considerações indicam que haverá um maior enriquecimento de ferro e como consequência tem-se uma menor fração molar em metal divalente χ_M .¹⁵

As aplicações do fluido magnético depende diretamente da estabilidade das nanopartículas sintetizadas, e essa estabilidade depende do diâmetro delas, porém existe um diâmetro limite para essas partículas, esse limite é chamado de diâmetro crítico, se a partícula estiver “abaixo deste valor a partícula torna-se um monodomínio (apenas um domínio) e acima a partícula é um multidomínio (múltiplos domínios)”,¹⁵ ou seja, abaixo do diâmetro crítico as nanopartículas se comportam como um único domínio magnético.¹⁵ O domínio nada mais é que a “diminuição da energia magnetostática, através da formação de domínios”¹⁵, ou seja, é um processo que visa diminuir a energia nas nanopartículas.

Como a base influencia diretamente no tamanho das nanopartículas do ferrofluido, ela também influencia na dispersão coloidal (estabilidade), pois as nanopartículas devem ser pequenas (menor que o diâmetro crítico) para dispersarem, se as partículas forem grandes (maiores que o diâmetro crítico), elas iram precipitar e consequentemente não irão dispersar.

4.2.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia – EDX ou EDS

Foram separadas três alíquotas durante a elaboração dos dois ferrofluidos, após as etapas 1, 2a e 3, todas as medidas de espectroscopia de raios X por dispersão em energia foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química ID/UnB. E os resultados são apresentados na tabela 2:

Amostra	Etapas de		% Fe +		
	síntese	% Fe	% Co	%Co	χ_M
PLWCo1	1	64,822	32,968	97,79	0,33
PLWCo1	2a	67,000	32,378	99,378	0,32
PLWCo1	3	71,981	27,676	99,657	0,27
FPCO4	1	64,350	32,047	96,397	0,33
FPCO4	2a	68,167	31,318	99,485	0,31
FPCO4	3	80,293	18,464	98,757	0,18

Tabela 2: Porcentagens dos metais presentes nas alíquotas das amostras e a fração molar correspondente à cada etapa.

De acordo com a tabela, verifica-se que nas duas sínteses houve uma diminuição da fração molar (χ_M) da etapa 1 para as demais etapas, como foi citado acima (4.2.1) isso ocorre por causa da ação do ácido na etapa 2a e do tratamento hidrotérmico na etapa 2b. Quando o resultado é 0,33 significa que se tem uma ferrita estequiometricamente homogênea, esse resultado representa que para cada malha elementar existe um terço de metais divalentes.¹⁵

Ainda de acordo com a tabela, nota-se que a % Fe + % Co nunca chega a 100%, isso mostra que existe muito pouco de produto secundário, porém em ambas as sínteses, é após a etapa 2a que essa porcentagem mais se aproxima do 100%, isso ocorre porque nessa etapa, há a ação do ácido que destrói boa parte desses produtos secundários.

Também pode-se deduzir que em ambas as sínteses há um aumento na porcentagem de ferro e uma diminuição na porcentagem de cobalto, isso ocorre devido ao enriquecimento da camada superficial de ferro nas nanopartículas, que ocorre na etapa 2b.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram realizadas com sucesso as sínteses químicas dos fluidos magnéticos a base de nanopartículas de ferritas de cobalto. Posteriormente, foram realizadas medidas de difração de raios X e obtidos os difratogramas para as amostras, e assim feita a caracterização estrutural das nanopartículas, sendo confirmado que as duas amostras possuem estrutura do tipo espinélio, o que permite definir o tamanho médio cristalino (síntese em NaOH = 12,8 nm e a síntese em CH₃NH₃ = 5,42), foi verificado e comprovado a influência da base na variação do tamanho médio das nanopartículas, onde a síntese realizada com a base mais forte (NaOH) gera nanopartículas maiores e a síntese realizada com a base mais fraca (CH₃NH₃) resulta em nanopartículas menores.

Para a caracterização química das nanopartículas foram realizadas medidas de espectrometria de absorção atômica e a espectrometria de fluorescência de raios X (EDX), o que permitiu calcular a fração volumétrica, a estequiometria e o tamanho do núcleo e a espessura da superfície das nanopartículas de acordo com o modelo *core-shell*.

Atualmente vários métodos vêm sendo utilizados na elaboração do fluido magnético, como o método hidrotérmico, de coprecipitação, sol-gel, sol-gel/combustão, a reação de combustão, entre outros. Esse trabalho mostrou que o método utilizado (coprecipitação hidrotérmica) se mostra muito eficiente na síntese de ferrofluidos.

Neste contexto os resultados apresentados nesse trabalho podem auxiliar futuras pesquisas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RODRIGUES, P. C. de S.; *Elaboração e caracterização de nanocoloides magnéticos em elevadas frações magnéticas*. Dissertação – Brasília: Universidade de Brasília, 2010.
- [2] MATHEW, D. S.; JUANG, R. S. *An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions*. Chemical Engineering Journal, v. 129, p. 51-65, 2007.
- [3] TARTAJ, P.; MORALES, M. del P.; VERDAGUER, S. V.; CARREÑO, T. G.; SERNA, C. J. *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*.

Journal of Physics D: applied physics, v. 36, p. 182-197, 2003.

- [4] FERREIRA, M. de A.; *Caracterização eletroquímica de coloides magnéticos visando aplicações nanotecnológicas e nanobiotecnológicas*. Dissertação – Brasília: Universidade de Brasília, 2010.
- [5] PINHEIRO, G. B.; *Avaliação das metodologias de determinação da densidade para coloides magnéticos*. Dissertação – Brasília: Universidade de Brasília, 2016.
- [6] CAMPOS, A. F. C.; *Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos: uma abordagem eletroquímica*. Tese – Brasília: Universidade de Brasília, 2006.
- [7] BERKOVSKI, B; BASHTOVOU, V; *Magnetic Fluids and Applications Handbook*. Begell House, Wallingford (1996).
- [8] WOLHFART, E. P. *Ferromagnetic Materials*, Vol III, Nort-Holland Publishing Company: Amsterdam, 1982.
- [9] BITTER, F. *Phys. Rev.* 1932, 41, 507.
- [10] ELMORE, W. C. *Phys. Rev.* 1938, 54, 309.
- [11] ROSENSWEI, R. *Ferrohydrodynamics*, Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1985.
- [12] MASSART, R. *IEEE Trans. on Magn.* 1981, 17, 1247.
- [13] BENEDITO, L. E. C.; *Elaboração, caracterização físico-química e condução elétrica AC de nanocolóides do tipo EDL-MF à base de ferrita de cobalto*. Dissertação – Brasília: Universidade de Brasília, 2010.
- [14] CHARPEMAN, L. S.; *Elaboração de nanopartículas de $MnFe_2O_4@y-FeO_3$ monodispersas em reator de hidrometalurgia seguida de dispersão em meio coloidal*. Dissertação – Brasília: Universidade de Brasília, 2016.
- [15] RODRIGUES, P. C. de S.; *Elaboração de nanopartículas de ferritas do tipo $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@y-Fe_2O_3$, visando à elaboração de novos fluidos magnéticos para aplicações*

em hipertermia. Tese – Brasília: Universidade de Brasília, 2016.

- [16] SOARES, V. P. *Elaboração de modelo “core-shell” químico de nanopartículas de ferrita do tipo $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ E $\gamma-Fe_2O_3$* . Trabalho de conclusão de curso – Brasília: Universidade de Brasília, 2013.
- [17] MARINHO, E. P. *Síntese, caracterização físico-química e eletroquímica de dispersões coloidais magnéticas do tipo EDL (Electric Double Layered) a base de ferrita de espinélio $[(M_{1-x}^{2+}M_x^{3+})_A(M_{2-x}^{3+}M_x^{2+})_B]O_4^{2-}$* . Tese – Brasília: Universidade de Brasília, 2011.