



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DIVISÃO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA

WAGNER DELMONDES MARTINS

**DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMETRICA DE FLUIDOS MAGNÉTICOS
USANDO MEDIDAS DE DENSIDADE**

Brasília – DF

2019



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DIVISÃO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA

WAGNER DELMONDES MARTINS

**DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMETRICA DE FLUIDOS MAGNÉTICOS
USANDO MEDIDAS DE DENSIDADE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade de Brasília – Instituto de Química
como requisito para obtenção de grau de bacharel
em Química Tecnológica.
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique de Sousa.

Brasília – DF

2019



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DIVISÃO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA

WAGNER DELMONDES MARTINS

**DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMETRICA DE FLUIDOS MAGNÉTICOS
USANDO MEDIDAS DE DENSIDADE**

BANCA EXAMINADORA

Dr. Marcelo Henrique de Sousa – Presidente

MSc. Atailson Oliveira da Silva – Membro

Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez – Membro

Brasília – DF

2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus **pais, irmãos, amigos, professores**, a minha esposa **Graziele** e a minha filha **Nathaly**, que de uma forma ou de outra estiveram envolvidos neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **Deus**, por ter me contemplado com o dom da vida dando-me saúde, força e sabedoria. Essencial para realizar todos os meus objetivos.

Aos meus pais **Auri Martins Hayne** e **Maria de Lourdes Delmondes Martins**, pelo apoio e financiamento durante o início de minha caminhada acadêmica, mesmo com algumas dificuldades.

A minha esposa **Graziele da Silva Delmondes Martins**, pelo carinho, compreensão e dedicação.

A minha filha **Nathaly da Silva Delmondes Martins**, pelo amor incondicional.

Aos meus **amigos**, que com a amizade sincera tornou a minha formação acadêmica mais divertida, eliminando a monotonia dos estudos.

Aos professores do **Instituto de Química** e da **Faculdade de Ceilândia FCE/UnB**, em especial ao professor **Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez** que aceitou fazer parte da banca deste trabalho, mesmo que de última hora.

Ao doutorando **Atailson Oliveira da Silva**, pela participação na banca e pelo fornecimento de material que enriqueceram este trabalho.

Ao meu orientador **Dr. Marcelo Henrique de Sousa**, pela sábia orientação.

A **Universidade de Brasília** e **Faculdade de Ceilândia FCE/UnB**, pelo apoio e disponibilidade de equipamentos.

A **Dutos Química Ltda** pela compreensão e liberações necessárias.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente participaram da elaboração deste trabalho.

EPÍGRAFE

Tudo concorre para o bem daqueles
que amam a Deus.
Bíblia Sagrada - Romanos 8,28.

RESUMO

Os colóides formados por nanopartículas magnéticas constituem uma classe de materiais da nanotecnologia que vem sendo aplicada também na nanobiotecnologia com o uso de nanopartículas biocompatíveis aplicada à medicina. Como a estabilidade e a aplicação do Sol (colóide constituído de partículas sólidas dispersas em um meio de dispersão líquido) depende das características físico-químicas e vários fatores contribuem para a natureza global do sistema coloidal, principalmente, para sua estabilidade como: dimensões e forma das partículas dispersas, propriedades físicas e físico-química das partículas e as interações partícula-partícula e partícula-solvente. Uma análise rápida e com exatidão é extremamente importante durante o processo de preparação de várias substâncias, principalmente durante a síntese de fluidos magnéticos que apresentam menor estabilidade quando comparadas com as soluções. Nesse sentido, faz necessário um estudo para determinar a fração volumétrica ϕ de fluidos magnéticos, de forma rápida e barata. Para tanto, realizamos a análise da densidade de fluidos magnéticos a base de Fe_3O_4 , CoFe_3O_4 e revestidas com prata ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ e $\text{CoFe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$), como uma estimativa para aferição da fração volumétrica dos fluidos, sendo obtida com o uso de densímetro, aparato de baixo custo. Os índices de correlação obtidos indicaram que a fração volumétrica ϕ de fluidos magnéticos pode ser determinada pela análise do fluido no densímetro, por meio de uma análise simples e de boa sensibilidade instrumental, que são necessárias para respostas rápidas durante as sínteses e testes preliminares de fluidos magnéticos.

Palavras-chave: *fração volumétrica, nanopartículas, fluidos magnéticos, densidade.*

ABSTRACT

Colloids formed by magnetic nanoparticles are a class of nanotechnology materials that have also been applied in nanobiotechnology with the use of biocompatible nanoparticles applied to medicine. As the stability and application of the sol (colloid consisting of solid particles dispersed in a liquid dispersion medium) depends on the physical chemical characteristics and several factors contribute to the global nature of the colloidal system, mainly for its stability such as: dimensions and shape of the dispersed particles, physical and physical chemical properties of the particles and the particle-particle and particle-solvent interactions. A rapid and accurate analysis is extremely important during the process of preparation of various substances, especially during the synthesis of magnetic fluids that have less stability when compared with the solutions. In this sense, a study is needed to determine the volumetric fraction ϕ of magnetic fluids, quickly and cheap. In order to do so, we performed analysis of the density of magnetic fluids consisting of Fe_3O_4 , CoFe_3O_4 and silver ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ and $\text{CoFe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$) based on Fe_3O_4 , CoFe_3O_4 , as an estimation for the volumetric fraction of the fluids being obtained with the use of a densimeter, a low-cost apparatus. The correlation indices obtained indicate that the volumetric fraction of magnetic fluids can be determined by the analysis of fluid in the densimeter, a low-cost apparatus and good instrumental sensitivity required for rapid responses during synthesis and preliminary tests of magnetic fluids.

Keywords: *volumetric fraction, nanoparticles, magnetic fluids, density.*

SUMÁRIO

	Pág
1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1 Referencial teórico.....	10
1.1.1 Magnetismo.....	10
1.1.2 Fluidos Magnéticos.....	12
1.1.3 O estado coloidal.....	14
1.1.4 Aplicações de fluidos magnéticos.....	15
1.1.5 Estrutura cristalina.....	17
1.1.6 Difração de Raios-X (DRX).....	18
1.1.7 Densidade.....	19
1.1.8 Densímetro Anton Paar DMA 4500DMA.....	20
1.2 Objetivos.....	21
1.2.1 Geral.....	21
1.2.2 Específicos.....	21
2. DESENVOLVIMENTO.....	22
2.1 Método.....	22
2.2 Resultados e discussão.....	31
2.3 Conclusões.....	34
2.4 Sugestões para trabalhos futuros.....	34
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35

1. INTRODUÇÃO

1.1 Referencial Teórico

1.1.1 Magnetismo

As primeiras observações do fenômeno de magnetismo são atribuídas aos gregos em meados de 800 a.C. Os gregos observaram que certas rochas, que hoje conhecemos como magnetita (Fe_3O_4), atraíam pedaços de ferro. Em 1269, Pierre de Maricourt, mapeou as direções de uma agulha colocada em diversos pontos sobre a superfície esférica de um ímã natural. Descobriu que as direções definiam curvas, que passavam por dois pontos diametralmente opostos, que denominou pólos do ímã, e independentemente da sua forma e de tamanho, tem dois pólos, o pólo norte e o pólo sul, que exercem forças, um sobre o outro. Isto é, os pólos de mesmo nome se repelem, e os pólos de nomes opostos se atraem. O fluxo associado ao campo magnético se define de maneira semelhante à que se adotou para definir o fluxo elétrico, onde as linhas de campo magnéticas formam curvas fechadas, com origem no pólo norte e fim no pólo sul, obedecendo à lei de Gauss* do magnetismo¹⁻³.

As forças mútuas entre esses momentos de dipolo magnético, e as respectivas interações com um campo magnético externo, têm importância fundamental no entendimento do comportamento dos materiais magnéticos. As propriedades magnéticas das substâncias se devem a interação do momento angular com uma propriedade quântica do elétron, seu *spin*^{**}, que pode ser interpretado, classicamente, como o resultado da rotação do elétron. Como o elétron tem carga, o *spin* está associado a um momento magnético, o qual se comporta como uma minúscula agulha magnética, tendendo a se alinhar na

*Afirma que o fluxo magnético através de qualquer superfície fechada é sempre nulo¹: $\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A} = 0$

**Termo em inglês que significa girar em torno de si mesmo.

direção do campo magnético a que está submetido. Em alguns átomos o *spin* total é nulo, pois os elétrons ocupam os orbitais, satisfazendo o princípio de Linus Pauling. Entretanto, para certos elementos da tabela periódica, o *spin* total é diferente de zero, fazendo com que o átomo tenha um momento magnético permanente. Este é o caso dos elementos do grupo de transição do ferro, como níquel, manganês, ferro e cobalto¹⁻⁴.

Descrevemos cinco categorias de materiais, os paramagnéticos e os ferromagnéticos que apresentam átomos com momentos de dipolo magnético permanentes, produzido por elétrons desemparelhados, os diamagnéticos são aqueles cujos átomos não têm momento magnético permanentes e os antiferromagnéticos e os ferrimagnéticos que apresentam momento magnéticos antiparalelo.

As substâncias ferromagnéticas como o ferro, o cobalto e o níquel são fortemente magnéticos, têm momentos magnéticos atômicos que tendem a se alinhar paralelamente uns aos outros, mesmo na presença de um campo magnético externo fraco.

Todos os materiais ferromagnéticos contêm regiões microscópicas denominadas domínios*. Numa amostra desmagnetizada, os domínios estão orientados ao acaso, de modo que o momento magnético resultante é nulo. Quando a amostra é colocada num campo magnético externo, os domínios tendem a se alinhar com o campo, o que provoca a formação de uma amostra magnetizada. Quando o campo externo for removido, a amostra pode reter uma magnetização efetiva na direção do campo original. Na temperatura ambiente, a agitação térmica não é suficientemente intensa para perturbar a orientação privilegiada dos momentos magnéticos¹⁻³.

*Região onde todos os momentos magnéticos estão alinhados, estes domínios têm volume de ordem de 10^{-12} até 10^{-8} m³ e contêm de 10^{17} a 10^{21} átomos¹.

As substâncias paramagnéticas têm momento magnético pequeno, que se deve à presença de átomos com momentos magnéticos permanentes que, na ausência de um campo magnético externo, estão alinhados ao acaso.

Uma substância diamagnética é aquela cujos átomos não têm momentos de dipolo magnético permanentes. Quando um campo magnético externo for aplicado a uma substância diamagnética há a indução de um fraco momento de dipolo magnético, na direção oposta à do campo aplicado. Embora o efeito do diamagnetismo esteja presente em todos os materiais, é um efeito fraco diante dos efeitos do paramagnetismo ou do ferromagnetismo^{1, 32}.

Os materiais ferrimagnéticos, possuem momentos magnéticos que se alinham antiparalelamente e apresentam magnetização resultante não nula na ausência de campo magnético externo até certa temperatura, pois acima da temperatura de Néel se tornam paramagnéticos^{1, 32}.

Os materiais antiferromagnéticos possuem momentos magnéticos de mesma magnitude alinhados antiparalelamente e na ausência de campo externo, apresentando magnetização resultante igual a zero abaixo da temperatura de Néel e acima dessa temperatura também exibem propriedades paramagnético^{1, 32}.

Ainda quanto aos materiais magnéticos, o superparamagnetismo é um fenômeno que depende das dimensões do material magnético. Assim, à medida que o tamanho do material é reduzido, a configuração de multidomínios é induzida para a formação de monodomínios. Em uma faixa específica da escala nanométrica, a nanopartícula apresenta uma característica magnética análogas às dos paramagnéticos, porém com um momento magnético efetivo muito maior³¹⁻³⁷.

1.1.2 Fluidos magnéticos

As primeiras tentativas de preparação de um fluido magnético surgiram na década de 30, partículas não metálicas de magnetita, reduzidas a dimensões

micrométricas, foram colocadas em suspensão em solventes orgânicos, na tentativa de se preparar um fluido estável, com propriedades magnéticas. Contudo, as dimensões das partículas não permitiram uma boa estabilidade ao sistema coloidal.

Somente a partir da década de 60, um método do tipo *top down*, que consistia na moagem de magnetita na presença de surfactantes e a sua posterior solubilização em um meio apolar, que as primeiras suspensões de materiais magnéticos estáveis num líquido carreador tiveram sucesso, passando a ser conhecidas como ferrofluidos ou fluidos magnéticos (MF). Até então, os processos de preparação de fluidos magnéticos eram trabalhosos, dispendiosos e longos por exigir toda uma tecnologia de moagem. Além disso, era complicado obter certa homogeneidade em tamanho para as partículas, necessária à estabilização do colóide. A partir dos anos 70, um novo método de produção de partículas magnéticas, a síntese química direta, veio revolucionar a preparação dos fluidos. As partículas podiam ser obtidas agora de forma versátil e rápida, possibilitando o monitoramento de sua natureza, tamanho e polidispersão, tornando o processo mais interessante do ponto de vista comercial.

No final dos anos 70, Massart³ desenvolveu um método do tipo *bottom-up*, que consiste na coprecipitação e posterior peptização eletrostática das partículas de magnetita, também sintetizadas quimicamente, em meio aquoso, pela criação de uma densidade de carga na superfície das mesmas. No entanto o sistema não tinha grande estabilidade, devido à oxidação da magnetita. Em 1987 este processo de oxidação foi forçado antes das partículas serem colocadas em suspensão, o que incrementou a estabilidade do fluido.

No final da década de 80, utilizando o mesmo princípio e introduzindo modificações, Tourinho³ propôs um processo de preparação química de ferrofluidos à base de outros tipos de ferrita. Foram elaborados ferrofluidos bastante estáveis à base de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) e de manganês (MnFe_2O_4), conseguindo amostras altamente concentradas.

Assim os métodos de preparação de fluidos magnéticos foram aprimorados e aperfeiçoados, surgindo fluidos a bases de outras ferritas com (ZnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e CuFe_2O_4), biofluidos* magnético, buscado a aplicação dos fluidos nos diversos setores e campos tecnológicos de última geração³⁻⁸.

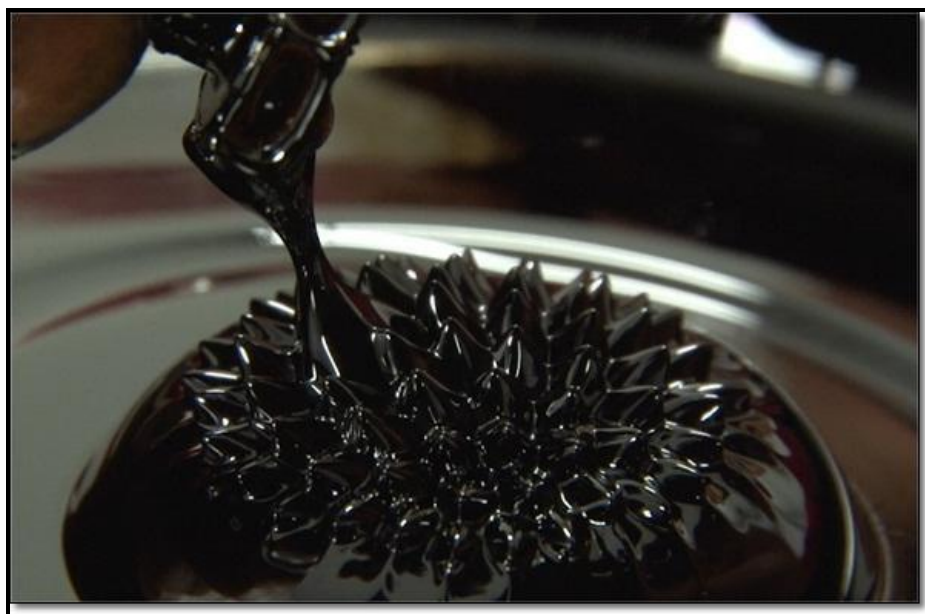


Figura 1. Fluido magnético sob ação de um campo magnético¹⁴.

1.1.3 O estado coloidal

O estado coloidal se distingue por certo intervalo do tamanho das partículas entre 1 e 1000 nm, em um solvente⁹. As leis da física e da química que descrevem o comportamento da matéria, tanto do ponto de vista macroscópico como microscópico, podem igualmente ser aplicadas ao estado coloidal. O aspecto característico da ciência dos colóides reside na importância relativa atribuída às suas várias propriedades físico-químicas. Os fatores que mais contribuem para a natureza global de um sistema coloidal são: dimensões e forma,

*Colóides com partículas magnéticas biologicamente ativas³.

propriedades físicas e físico-química das partículas, interações partícula-partícula e partícula-solvente^{9-11, 15}.

A característica essencial, comum a todas as dispersões coloidais, é a grande relação área/volume para as partículas envolvidas. Na superfície de separação entre a fase dispersa e o meio de dispersão, manifestam-se fenômenos de superfície características, tais como efeitos de adsorção e dupla camada elétrica; tais fenômenos são de grande importância na determinação de propriedades físicas, e da estabilidade do sistema como um todo.

Os colóides podem ser classificados em duas grandes classes: os liófilos (que têm uma grande afinidade pelo solvente) e liófilos (pouca afinidade pelo solvente), dependendo do modo que as moléculas do solvente se dispõem imediatamente na superfície das partículas.

As condições de estabilidade do Sol de um fluido magnético são praticamente as mesmas dos sistemas coloidais simples com um adicional de forças atrativas entre as partículas, que devem ser controladas mediante tratamento de superfície^{3, 9-11,15}.

A estabilidade de um fluido é dada pela resultante das energias de forças atrativas e repulsivas entre as partículas, que pode ser assegurada de várias maneiras: introdução de uma camada de agentes tensoativos nas superfícies das partículas, de maneira que haja um impedimento estérico-mecânico entre essas; criação de uma dupla camada elétrica nas superfícies das partículas, de forma que as cargas geradas introduzam uma repulsão eletrostática entre essas; e modelos mistos de repulsão eletrostática e estérica^{3, 9-11,15}.

1.1.4 Aplicações de fluidos magnéticos

Um dos objetivos da nanotecnologia é desenvolver drogas cuja ação possa ser melhor compreendida. Com isso pretende-se controlar a sua capacidade de inibir ou promover ligações com moléculas presentes na membrana celular.

Imagine uma molécula solúvel cuja conformação espacial permita neutralizar o efeito de uma dada molécula (enzima, toxina, bactéria, anticorpo, etc.) que pode ser nociva ao organismo. As duas moléculas se reconheceriam mutuamente e se combinariam. Depois disso a molécula potencialmente nociva deixaria de ser ativa. Medicamentos desse tipo podem vir a ser consideravelmente mais seguros e eficazes¹⁶⁻²¹.

As nanopartículas magnéticas biocompatíveis constituem uma nova linha de ação da nanotecnologia aplicada à medicina. Em um deles, o carreamento de drogas que devem atuar em um ponto específico do corpo humano, por exemplo, no cérebro ou em tumor. É considerada uma valiosa técnica para otimizar a liberação controlada de drogas, onde o fármaco* é integrado em nanopartículas magnéticas e administrado ao paciente. Com a utilização de um campo magnético externo, e utilizando-se alguma técnica que permita visualizar o trajeto das partículas no corpo, o médico as direciona até o local desejado, onde a droga é liberada. Assim, são obtidas altas concentrações da droga no local desejado sem que elas se disseminem por todo o corpo e acometam outras células e órgãos¹⁶⁻²¹.

Outro processo conhecido com magnetohipertermia, consiste no aumento de temperatura em uma região do corpo que esteja afetada por uma neoplasia. Seu funcionamento se baseia no fato de que a temperatura de 41-42°C tem o efeito de destruir diretamente as células tumorais, uma vez que estas são menos resistentes a aumentos bruscos de temperatura do que as células normais circunvizinhas. Como essas partículas são ímãs minúsculos, quando um campo magnético oscilante é aplicado na região do tumor, elas oscilam acompanhado o campo externo. Isso gera um aquecimento da região^{18, 19}.

Atualmente estão sendo desenvolvidas algumas drogas extremamente eficientes baseadas em partículas nanométricas. Pretende-se que elas circulem no

*Substância ativa com ação farmacológica comprovada e utilizada no diagnóstico, na prevenção ou no tratamento de doenças humanas ou animais²⁰.

sangue e sejam adsorvidas seletivamente por células cancerosas, por exemplo, mesmo no estado sólido. A seletividade dessas drogas reduz drasticamente efeitos colaterais indesejáveis.

As nanopartículas também podem ser empregadas na indústria, isto é, a presença de ferritas na composição de um fluido magnético, na forma de partículas, faz com que o mesmo absorva também radiação eletromagnética numa ampla faixa de microondas. Isto possibilita a elaboração de tintas do tipo compósito, com finalidades bélicas como na pintura antirradar que torna os aviões invisíveis. Da mesma forma, podem ser utilizadas no revestimento interior de fornos microondas, como forma de garantir um isolamento adequado³.

Outro material a base de nanopartícula que vem sendo bastante estudado para resolver questões ambientais, constitui os compósitos magnéticos que podem ser usados para adsorver contaminantes de efluentes industriais e, após a adsorção, podem ser separados por um simples processo magnético²⁰.

1.1.5 Estrutura cristalina

Uma gama de minerais e muitos dos óxidos a base de ferro possuem estrutura cristalina do tipo espinélio que possuem fórmula geral do tipo AB_2X_4 . Em geral, o ânion é o Oxigênio e formam um empacotamento denso cúbico de face centrada, enquanto os íons de ferro (Fe^{2+} na ferrita de ferro) ou cobalto (Co^{2+} na ferrita de cobalto) e ferro (Fe^{3+}) preenchem os espaços vazios entre os oxigênios. O sítio tetraédrico (sítio A) consiste dos íons trivalentes de Fe (Fe^{3+}) cercado por quatro oxigênios^{24, 29, 31, 32}.

O sítio octaédrico (sítio B) é composto de íons trivalentes de ferro e bivalentes de ferro ou cobalto (Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Co^{2+}) cercados por seis oxigênios que formam um arranjo octaédrico.

A rede cristalina é formada por 32 oxigênios que estão em contato direto entre si, contendo 64 sítios tetraédricos (sítios A) e 32 sítios octaédricos (sítios B).

Desses apenas 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos são efetivamente ocupados pelos cátions metálicos^{24, 29, 31, 32}. A estrutura cristalina é apresentada na **Figura 2** a seguir.

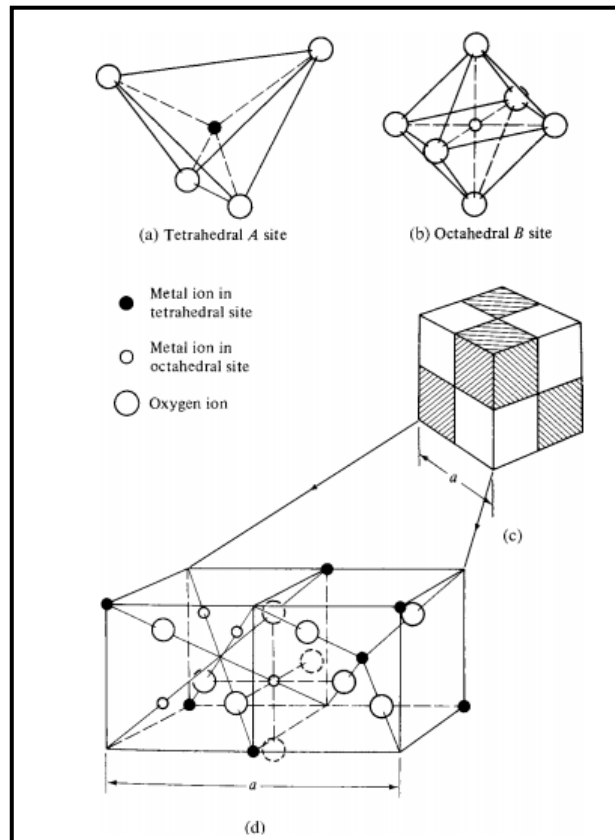


Figura 2. Estrutura cristalina da ferrita de ferro e cobalto. (a) Representação do sítio A (tetraédrico). (b) Representação do sítio B (octaédrico). (c) Estrutura cúbica com parâmetro de rede a . (d) Representação dos sítios A e B na estrutura.²⁸

1.1.6 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica analítica que permite determinar a natureza de sólidos, por meio da interação da radiação eletromagnética com a estrutura cristalina. Na determinação de estruturas cristalinas por raios X, um feixe de onda eletromagnética altamente energética e de curtos comprimentos de onda, incide sobre um material sólido. Uma fração desse feixe, se espalha em todas as direções pelos elétrons que estão associados a

cada átomo ou íon que se encontra em sua trajetória. Então o feixe difratado em certas direções específicas produz um padrão de difração característico de uma determinada rede cristalina e de sua periodicidade no sólido obtendo assim, conhecimento sobre as propriedades dos sólidos^{24, 29, 31, 32}.

Assim, se o sólido tem estrutura periódica ordenada, ocorrerá uma interferência construtiva das ondas difratadas e os picos da radiação espalhada possibilita a identificação das distâncias interplanares (d_{hkl}) considerando a lei de Bragg, que relaciona o ângulo de difração (θ), o comprimento de onda (λ) da radiação e as distâncias interplanares (d_{hkl}) de uma família de planos reticulares $\{hkl\}$ ^{24, 29, 31, 32} por meio da **Equação 1**, ilustrado geometricamente na **Figura 3**.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \text{(Equação 1)}$$

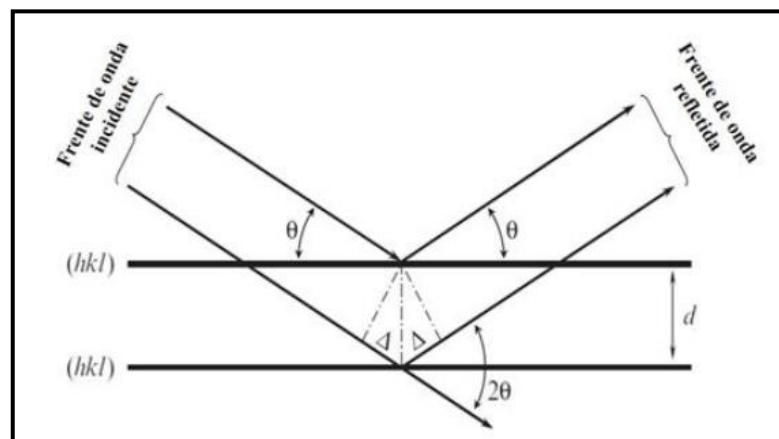


Figura 3. Ilustração geométrica da Lei de Bragg²⁹.

1.1.7 Densidade

Densidade (ρ) é uma propriedade específica de cada material que, dependendo do foco, pode auxiliar na identificação de uma substância. Essa grandeza pode ser expressa da seguinte forma: A densidade (ou massa específica) é a relação entre a massa (m) e o volume (v) de determinado material (sólido, líquido ou gasoso)^{15, 22-24}.

A determinação da densidade é de suma importância para conhecer a natureza das interações que ocorrem em coloides. Assim, o estudo desse método é bastante importante já que a determinação da fração volumétrica ϕ de fluidos magnéticos é bastante laboriosa, imprecisa em alguns casos e envolvendo técnicas indiretas de dosagens caras, pouco acessíveis e com etapas de tratamento da amostra, que favorecem erros durante a aferição como na análise em ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry)^{7, 8}.

Nesse caso, a utilização de um densímetro, equipamento de baixo custo, já é suficiente para determinar, com boa precisão, as densidades das diversas alíquotas e, assim aferir a fração volumétrica ϕ dos Fluidos magnéticos.

1.1.8 Densímetro Anton Paar DMA 4500DMA

Para as medidas de densidade dos Fluidos magnéticos foi utilizado um densímetro de oscilação mecânica da marca Anton Paar (Modelo DMA 4500), conforme apresentado na **Figura 4**, que apresenta resolução de $1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$, faixa de operação entre 0 e 3 g/cm^3 , faixa de pressão até 10 Bar, faixa de temperatura entre 0 e 100°C , quantidade mínima de amostra de 1 mL e tempo de análise de 30 segundos²⁵⁻²⁷.



a)



b)

Figura 4. a) Vista do Densímetro 4500DMA. b) Representação do tubo “U” e da oscilação.

A densimetria eletrônica é uma técnica instrumental que mede a frequência de oscilação eletrônica de uma amostra líquida numa célula de vidro em formato de “U”, tendo como referências as densidades da água e do ar. Quando ocorre a injeção da amostra dentro desse tubo em “U”, a densidade da amostra altera a frequência e, conseqüentemente, o período de oscilação do tubo, devido à variação da massa do tubo oscilador²⁵⁻²⁷.

Para o cálculo de densidade, considera-se um sistema equivalente a um representado por um corpo de massa m , que é suspenso por uma mola de constante c e seu volume é preenchido por uma amostra de densidade ρ .

1.2 Objetivos

1.2.1 Geral

Determinar a fração volumétrica ϕ dos Fluidos magnéticos por meio da análise da densidade do Sol.

1.2.2 Específicos

- Acompanhar a síntese de fluidos magnéticos a base de Fe_3O_4 , CoFe_3O_4 , e revestidas com prata ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ e $\text{CoFe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$);
- Acompanhar a caracterização dos fluidos por meio da interpretação dos difratogramas de DRX;
- Analisar a densidade dos fluidos magnéticos em diferentes diluições;
- Verificar a relação entre a densidade dos fluidos magnéticos e sua respectiva fração volumétrica ϕ ;

2. DESENVOLVIMENTO

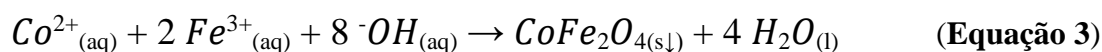
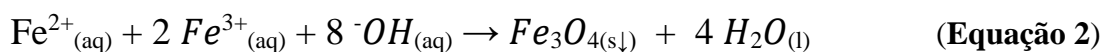
2.1 Método

Os fluidos magnéticos de nanopartículas estudados neste trabalho foram sintetizados pelo método mais moderno^{3, 4}, o de síntese química. O método *bottom-up* é o mais rápido e versátil e consequentemente mais econômico, visto que, vários parâmetros podem ser monitorados durante o processo de síntese, bem como natureza da partícula, o diâmetro e polidispersão em tamanho, estado de superfície das partículas entre outros. Nesse trabalho específico, foram utilizados os cátions de Fe^{+2} , de Co^{+2} , e de Fe^{+3} sintetizados pela técnica *bottom-up*, a partir da policondensação química obtida pela coprecipitação de cátions de metais em meio alcalino obtendo os fluidos de Fe_3O_4 e $CoFe_2O_4$.

Para dispersões das nanopartículas em água foi preciso explorar e modificar sua carga superficial, para que as repulsões eletrostáticas permitam a obtenção de soluções estáveis.

Assim, para que o coloide fosse estável, as partículas foram agitadas e tratadas repetidas vezes até que a força iônica seja suficientemente pequena para permitir a dispersão das nanopartículas, tendo finalmente um nanocoloide magnéticos estável.

As reações químicas que representam esse processo são:



Os esquemas de síntese dos fluidos Fe_3O_4 e $CoFe_2O_4$ são apresentados nas **Figuras 5 e 6** a seguir.



Figura 5. Esquema da síntese do fluido de ferro, Fe_3O_4 .

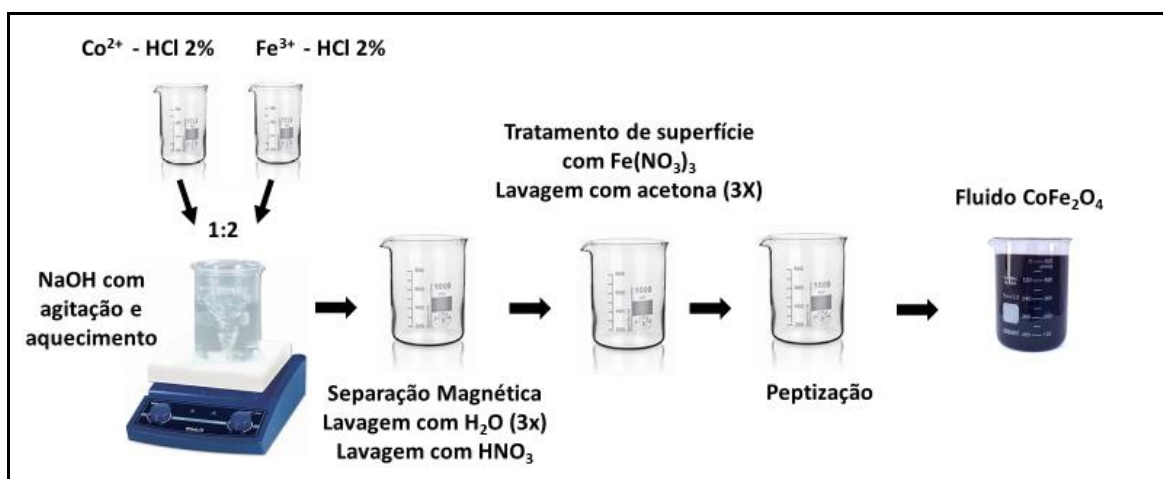


Figura 6. Esquema da síntese do fluido de cobalto, CoFe_2O_4 .

Como as nanopartículas de prata atraíram um grande interesse nos últimos anos porque eles podem ser aplicados para eletrônicos, óptica, catálise e bactericida, também foram avaliadas no decorrer do trabalho as nanopartículas de Fe_3O_4 e CoFe_3O_4 , revestidas com prata e obtendo os fluídos magnéticos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ e de $\text{CoFe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$.

O processo de síntese dos fluídos funcionalizados com prata segue praticamente o mesmo esquema dos fluídos de ferro e cobalto. Contudo, o tratamento de superfície com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ é substituído pelo tratamento com AgNO_3 e Glucose para redução da prata na superfície das nanopartículas conforme apresentado nos esquemas a seguir.



Figura 7. Esquema da síntese do fluido de ferro funcionalizada com prata, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$.

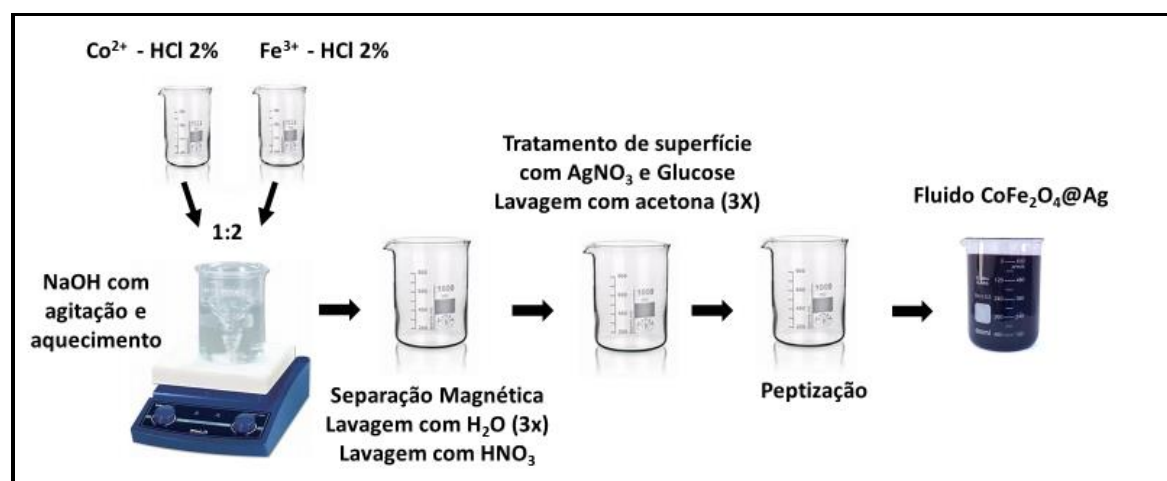


Figura 8. Esquema da síntese do fluido de cobalto funcionalizada com prata, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$.

Após síntese dos fluídos, a fração volumétrica ϕ das amostras foram calculadas por meio da secagem de uma alíquota de 2 mL, da aferição da massa de nanopartícula residual e da utilizando da densidade de $5,24 \text{ g/cm}^3$ para o sólido a base de Fe_3O_4 e da densidade de $5,29 \text{ g/cm}^3$ para o sólido a base de CoFe_2O_4 obtendo os seguintes resultados.

Tabela 01. Valores das massas das nanopartículas e das frações volumétricas ϕ .

Amostras	Massa de nanopartícula	ϕ
Fe_3O_4	0,0238 g	0,2271 %
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$	0,0512 g	0,4885 %
CoFe_2O_4	0,2291 g	2,1654 %
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$	0,1122 g	1,0605 %

Com o objetivo caracterizar os fluidos sintetizados, uma alíquota das amostras foi seca e devidamente preparada para análise no difratômetro de raio X, RIGAKU, com radiação K_{α} do cobre ($\lambda = 0,15418$ nm).

Conforme observados nos difratogramas a seguir, as ferrita de Fe_3O_4 e de CoFe_2O_4 apresentaram picos semelhantes aos apresentados na literatura³⁵⁻³⁹ já destacando os planos característicos dos principais picos, o que confirma que as sínteses foram conduzidas da forma correta e com formação de partículas com características cristalinas.

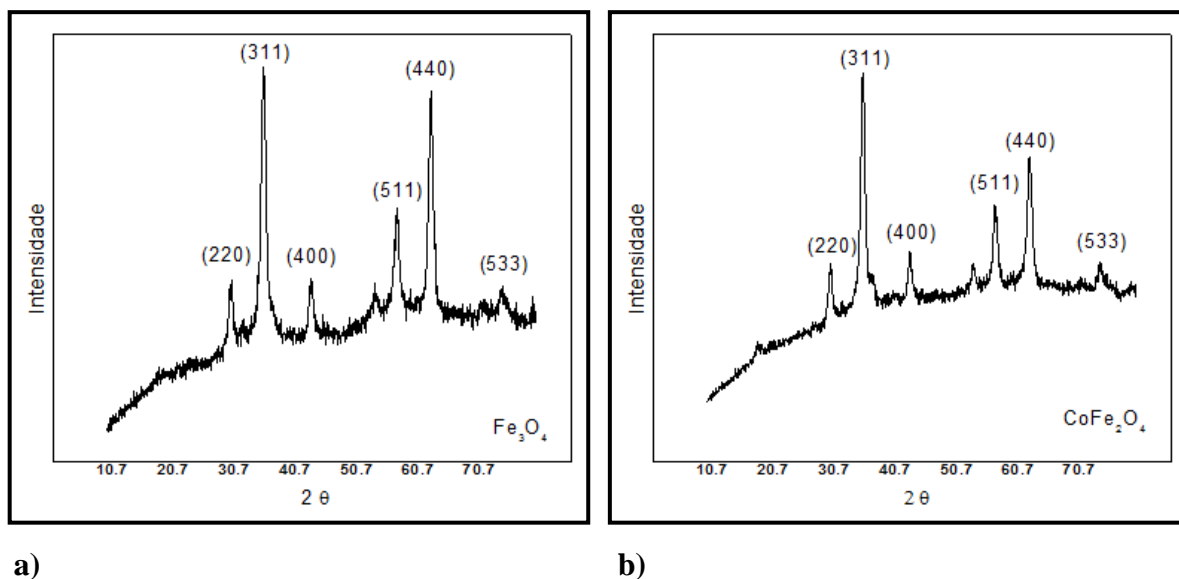


Figura 9. a) Difratogramas DRX do Fe_3O_4 com identificação dos principais planos. b) Difratogramas DRX do CoFe_2O_4 com identificação dos principais planos.

As ferrita revestidas com prata de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ e de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ também foram analisadas no difratômetro de raio X (**Figura 10**) e também apresentaram picos semelhantes aos apresentados na literatura³⁵⁻³⁹. Conforme destaque apresentado no próprio difratograma, no $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$, os picos de prata foram facilmente identificados, visto sua maior intensidade.

Já no difratograma do $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$, os picos de prata não se apresentaram de forma intensa, o que pode estar relacionado com alguma falha na

formação do *core-shell*. Mas, foi possível sua identificação na tabela de picos, onde destacamos os picos característicos conforme detalhado na **Figura 11**, na sequência.

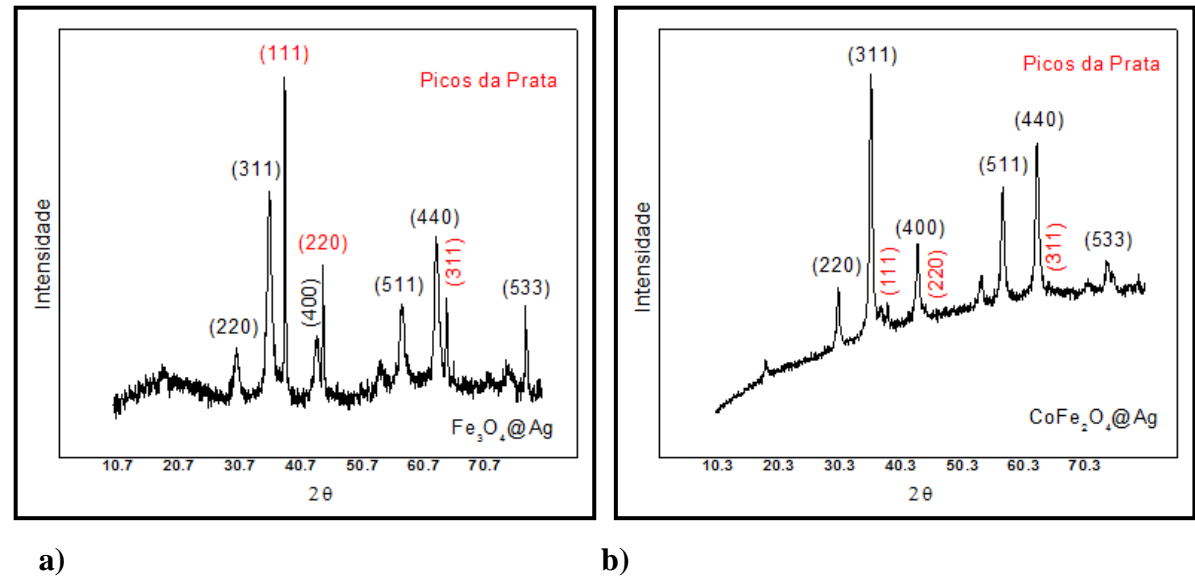


Figura 10. a) Difratoformas DRX do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ com identificação dos principais planos da prata. b) Difratoformas DRX do $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ com identificação dos principais planos da prata.

CSM Peak List				
Page 1 of 1		Date: Monday, July 16, 2018		
2 theta	Height	Width	Confidence	Matches
17.864	173	0.813	99.9%	
29.960	755	0.800	100%	
32.369	265	0.643	100%	
35.093	1335	0.813	100%	
38.024	241	0.798	99.9%	
42.922	809	0.826	100%	
53.276	151	0.812	97.6%	
56.942	884	0.821	100%	
59.687	191	0.638	99.1%	
62.304	535	0.862	100%	
74.311	301	0.816	100%	

Figura 11. Tabelas dos picos do $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ com destaque dos principais planos da prata.

O tamanho médio das nanopartículas foi calculado com base na equação de Scherrer (**Equação 4**) utilizando a meia altura do pico de maior intensidade, correspondente ao plano (311).

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde K é uma função da forma geométrica da partícula, no caso admite-se uma geometria esférica com valor de 0,9 como boa aproximação, λ é o comprimento de onda do raio-X incidente (0,15418 nm), θ é o ângulo referente ao pico mais intenso, no caso o plano (311) e β é a largura a meia altura corrigida conforme **Equação 5**.

$$\beta = \sqrt{\beta_{amostra}^2 - \beta_{padrão}^2} \quad (\text{Equação 5})$$

Considerando os dados constantes na **Tabela 02**, os diâmetros obtidos foram 8,35, 9,47, 10,07 e 13,82 nm para as amostras de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$, CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$, respectivamente.

Tabela 02. Valores de 2θ e de β usados para calcular o diâmetro das nanopartículas.

Amostras	2θ	β	d_{DRX}
Fe_3O_4	35,169	0,9990	8,35
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$	35,440	0,8815	9,47
CoFe_2O_4	35,160	0,8284	10,07
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$	35,093	0,6035	13,82

Para avaliar a densidade dos fluídos em diluições diferentes, procedemos com a diluição das ferritas em água purificada tipo Milli-Q obtidas no equipamento LS Logen Scientific - Super Series.

Como para análise de densidade no equipamento são necessários apenas 1,0 mL de amostra e o seu volume ainda pode ser recuperado. Para proceder com os estudos e ter uma certa margem de segurança, utilizamos seis pontos de diluição das quatro amostras com volume total de 2,0 mL, que estão dispostos na **Tabela 3** a seguir:

Tabela 3: Pontos de diluição utilizados e os respectivos volumes da amostra e de água Milli-Q.

Pontos utilizados	Volume de amostra	Volume de água Milli-Q
1,0	2,0 mL	-
0,8	1,6 mL	0,4 mL
0,6	1,2 mL	0,8 mL
0,4	0,8 mL	1,2 mL
0,2	0,4 mL	1,6 mL
0,0	-	2,0 mL



a)



b)

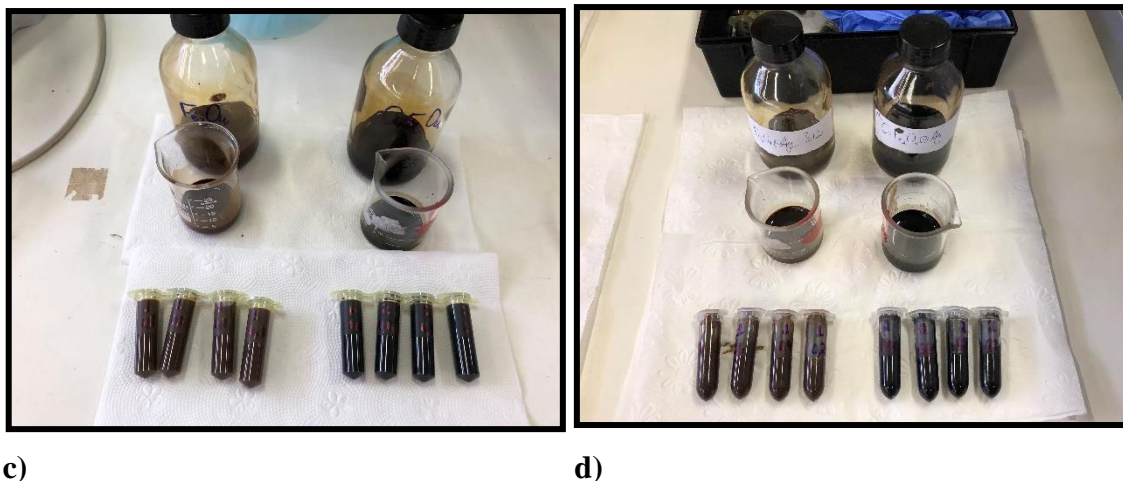


Figura 12. **a)** Vista da bancada de trabalho e materiais utilizados. **b)** Detalhe do procedimento de diluição dos fluidos. **c)** Vista dos fluidos utilizados de Ferro (Fe_3O_4), de Cobalto (CoFe_2O_4) e suas diluições. **d)** Vista dos fluidos recobertos com Ag ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$) e suas diluições.

Para garantir correta aferição, o densímetro Anton Paar foi ligado de forma prévia para propiciar estabilidade do equipamento. Em seguida, para retirar possíveis resíduos dentro do tubo “U” e com auxílio de uma seringa de 5,0 mL foi realizada a inserção de água purificada Milli-Q em quantidade suficiente para limpeza do tubo.

Após identificar estabilidade da temperatura e das leituras iniciais de densidade da água purificada Milli-Q, as amostras foram inseridas com auxílio de uma seringa de 3,0 mL.

Com o intuito de minimizar os erros, as análises foram conduzidas em ordem crescente de concentração, ou seja, do ponto 0,0 até o ponto 1,0 para cada fluido. No intervalo dos pontos também foi realizada a limpeza do tubo com inserção de água purificada Milli-Q em quantidade suficiente para limpeza do tubo.

Já no intervalo das amostras o cuidado na limpeza foi maior. Neste caso, também foi realizado a inserção de cetona e fluxo de ar para retirada dos resíduos da amostra anterior.



Figura 13. Vista do procedimento de inserção das amostras.

Os resultados obtidos nas aferições são apresentados nas **Tabelas 4, 5, 6 e 7** detalhadas a seguir e incluindo o acompanhamento da temperatura e da gravidade específica. Nessa última, a gravidade é relativa, e o resultado é obtido comparando com a referência interna do equipamento.

Tabela 4: Tabela dos resultados obtidos durante as aferições das ferritas de Fe_3O_4 .

Resultados obtidos para o fluido de Ferro (Fe_3O_4)			
Pontos utilizados	Densidade (g/cm^3)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Gravidade específica
1,0	1,04351	20,11	1,04542
0,8	1,03485	20,02	1,03675
0,6	1,02567	20,05	1,02754
0,4	1,01654	20,05	1,01838
0,2	1,00725	20,04	1,00908
0,0	0,99822	20,02	1,00003

Tabela 5: Tabela dos resultados obtidos durante as aferições das ferritas de CoFe_2O_4 .

Resultados obtidos para o fluido de Cobalto (CoFe_2O_4)			
Pontos utilizados	Densidade (g/cm^3)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Gravidade específica
1,0	1,07075	20,05	1,07269
0,8	1,05466	20,01	1,05654
0,6	1,03962	20,01	1,04149

0,4	1,02804	20,02	1,02989
0,2	1,01214	20,07	1,01398
0,0	0,99821	20,07	0,99973

Tabela 6: Tabela dos resultados obtidos durante as aferições das ferritas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$.

Resultados obtidos para o fluido de Ferro recoberto com Ag ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$)			
Pontos utilizados	Densidade (g/cm^3)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Gravidade específica
1,0	1,01844	20,04	1,02028
0,8	1,01419	20,05	1,01602
0,6	1,01011	20,05	1,01195
0,4	1,00618	20,07	1,00801
0,2	1,00213	20,06	1,00395
0,0	0,99823	20,00	1,00003

Tabela 7: Tabela dos resultados obtidos durante as aferições das ferritas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$.

Resultados obtidos para o fluido de Ferro recoberto com Ag ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$)			
Pontos utilizados	Densidade (g/cm^3)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Gravidade específica
1,0	1,03368	20,01	1,03555
0,8	1,02943	20,02	1,03128
0,6	1,02133	20,02	1,02318
0,4	1,01332	20,03	1,01515
0,2	1,00610	20,02	1,00792
0,0	0,99827	20,02	1,00007

2.2 Resultados e discussão

Após obtenção dos dados, os resultados foram plotados em um gráfico com auxílio do programa Excel para avaliar a linearidade da densidade nas diferentes diluições e as respostas das curvas analíticas dos fluidos magnéticos foram boas, dentro do esperado, com ótimos coeficientes de correlação (r), conforme detalhado na **Figura 14**.

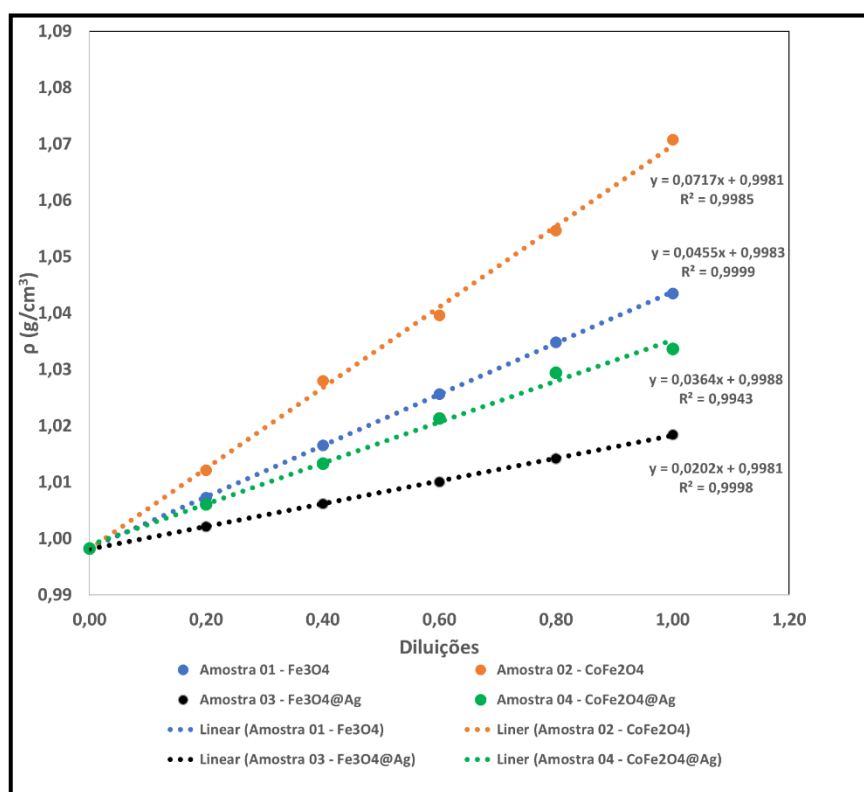


Figura 14. Gráfico da relação da densidade das amostras de fluidos com as diluições.

Avaliando o gráfico, identificamos que o fluido magnético de CoFe₂O₄ apresentou maior densidade que a do fluido de magnetita Fe₃O₄, o que pode indicar maiores interações e maior estado de agregação entre as nanopartículas de CoFe₂O₄.

Quanto aos fluidos magnéticos recobertos com Ag identificamos em ambos os casos redução no valor de densidade. Tal fato pode indicar redução das interações quando as nanopartículas são tratadas com camada de prata. Neste caso, os fluidos tratados com prata apresentam menores densidades quando comparados com seus respectivos fluidos sem tratamento.

Para relacionar a densidade mensuradas nos fluidos com as frações volumétricas ϕ das amostras em cada ponto de diluição as frações volumétricas ϕ foram calculadas utilizando a **Equação 6**, onde, FD é o fator de diluição utilizado em cada ponto.

$$\Phi_{Diluida} = \frac{1}{FD} \Phi_{Amostra} \quad (\text{Equação 6})$$

Em seguida, os dados foram novamente plotados conforme verificado na **Figura 15** para avaliar a relação da densidade nas diferentes frações volumétricas ϕ e as respostas das curvas analíticas dos fluidos magnéticos foram boas, dentro do esperado, com ótimos coeficientes de correlação (r),

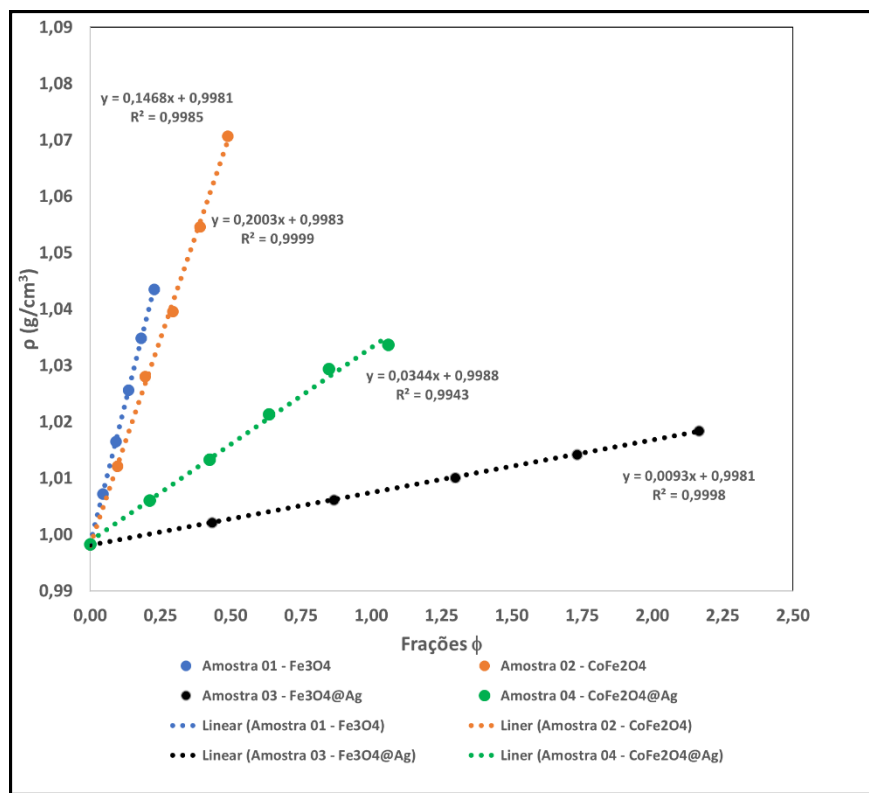


Figura 15. Gráfico da relação da densidade das amostras de fluídos com as frações ϕ .

Ainda avaliando o gráfico, identificamos que os fluídos magnéticos de Fe₃O₄ e de CoFe₂O₄ apresentaram comportamento gráfico próximos, com maiores influencia na densidade em pequenas variações da fração volumétrica ϕ . Por outro lado, os fluídos magnéticos recobertos com Ag identificamos em ambos os casos, menores influências na densidade.

2.3 Conclusões

Este trabalho mostrou que a densidade de fluidos magnéticos, a base de Fe_3O_4 e CoFe_3O_4 e as revestidas com Ag ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$), podem ser determinada pela introdução direta do colóide no densímetro para aferir as frações volumétricas ϕ , possibilitando uma análise rápida e de boa sensibilidade instrumental, que são necessárias para respostas rápidas durante as sínteses e testes preliminares de fluidos magnéticos.

2.4 Sugestões para Trabalhos Futuros

Nos últimos anos, uma enorme quantidade de estudos vem sendo feito no sentido de concretizar as novas ideias que surgem na área de nanotecnologia, destacamos nesse trabalho as nanopartículas magnéticas, e virtude de sua ampla aplicabilidade.

Para alcançar uma resposta rápida e confiável desse material sem tratamentos prévios e minimizando diversos erros. Sugerimos que se estude uma modelagem para relacionar as respostas de densidade dos fluidos com as principais propriedades do coloide, minimizando assim a desestabilização do fluido, utilizando menor quantidade da amostra, tendo menor tratamento da amostra, diminuindo a quantidade de resíduos por análises, otimizando o método e, como consequência, obter uma análise com exatidão, precisão e sensibilidade instrumental.

Este trabalho pode ser utilizado como alicerce para o desenvolvimento de novos métodos de análise direta de outros materiais contendo nanopartículas para obter uma estimativa das frações volumétricas ϕ das amostras. Nesse sentido, destacamos a grande importância de que se continue um estudo profundo nesse material, desde a concretização de métodos cada vez mais eficazes para análise

desse material, como na análises de ferritas a base de outros metais ou biofuncionalizada, ou suspensões em geral e ainda no sentido de buscar cada vez mais aplicações nos diversos setores tecnológicos, industriais e biomédicas.

Para os fluidos recobertos, é necessário aprofundar um estudo para confirmar a formação do *core-shell* e identificar sua morfologia, o que pode ser obtido mediante a análise por Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SERWAY, R. A.: **Física: Eletricidade, Magnetismo e Ótica**, v.3, 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992.

[2] REZENDE, S. M.: **Nanotecnologia e nanociência: Nanomagnetismo**, Com ciência, 2002. Disponível em:<<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano14.htm>>. Acesso em: 25 mar 2019.

[3] SOUSA, M. H.: **Proprietes magnetiques et magneto-optiques de fluides magnetiques a base de nanoparticules de ferrites de nickel, de cuivre et de zinc**, these de doctorat. L'Universite de Brasília. 2003. 189p.

[4] SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; DEPEYROT, J.; SILVA, G. J.; LARA, M. C. F. L.: **New electric doublé-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures**. J. Phys Chem. B, vol.105, no.6, p.1168-1175, 2001.

[5] VESTAL, C. R.; SONG, Q.; ZHANG, Z. J.: **Effects of interparticle interactions upon the magnetic properties of CoFe₂O₄ and MnFe₂O₄**

nanocrystal. J. Phys Chem. B, vol.108, no.47, p.18222-18227, 2004.

[6] VESTAL, C. R.; ZHANG, Z. J.: **Synthesis and magnetic characterization of Mn and Co spinel ferrite-silica nanoparticles with tunable magnetic core.** Nano Letters, vol.3, no.12, p.1739-1743, 2003.

[7] MARTINS, W. D.: **Análise de nanopartículas magnéticas por espectroscopia de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado ICP OES.** UCB. Prof. Orient.: Dr.Luiz Fabrício Zara. 2006.

[8] SOUSA, M. H.; E. S. Lins.; TOURINHO, F. A.; DEPEYROT, J.; MARTINS, W. D.; ZARA, L. F.; CASTRO, C.F. de S.; CASTRO, G. R. **Slurry sample injection for determination of ferrite nanocolloids chemical composition by ICP spectrometry.** NSTI, v. 4, p. 393-396, 2007.

[9] JUNIOR M. J.; VARANDA, L. C.: **O mundo dos colóides.** Química nova na escola, n. 9, p. 9-13, maio, 1999. Disponível em:< <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc09/quimsoc.pdf> > Acesso em 18 abr 2019.

[10] MATUSIAK J.; GRZĄDKA E.: **Stability of colloidal systems – a review of the stability measurements methods.** VOL. LXXII, 1 SECTIO AA, 2017.

[11] PINHEIRO, G. B. **Avaliação das metodologias de determinação da densidade para coloides magnéticos.** 55 f. il. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

[12] SILVA, A. O. da. **Investigação das condições de funcionalização de nanopartículas magnéticas (CoFe₂O₄) com ácidos aminocarboxílicos.** xviii

,160 f., il. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Nanobiotecnologia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

[13] ARAUJO, D. C. **Líquidos magnéticos funcionalizados concentrados: Compressão osmótica e estrutural local do coloide**. 62 f., il. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

[14] KARASINSKIEM, V. **Testamos o ferrofluido**. Tecmundo. 2012 Disponível em: <<https://www.tecmundo.com.br/area-42/22986-area-42-testamos-o-ferrofluido-video-.htm>> acesso em: 15 mai 2019.

[15] JEFFREY, H.; BASSETT, J.; DENNEY, R. C.: **Vogel: Análise Química Quantitativa**, 5 ed, Rio de Janeiro: LTC, 1992.

[16] SILVA, S. L. F.: **Estudo do efeito de aditivos macrocíclicos éteres coroa e ciclodextrinas na termodinâmica de micelização dos SDS**. Dissertação de mestrado. UNICAMP. 1998. disponível em; <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtls000129077.pdf>> acesso em 20 abr 2019.

[17] NITSCHKE, M; PASTORE, G. M.: **Biosurfactantes: propriedades e aplicações**. *Quím. Nova*. São Paulo, vol. 25, n. 5, p.772-776, 2002. disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000500013&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 20 abr 2019.

[18] VALADARES, E. C.; CHAVES, A. S.; ALVES, E. G.: **Aplicações da Física Quântica: Do transistor à nanotecnologia**, 1 ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005.

- [19] DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C.: **NANOTECNOLOGIA: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplo de aplicação.** 1 ed, São Paulo: ArtLiber, 2006.
- [20] PERGHER, S. B. C; OLIVEIRA, L. C. A; SMANIOTTO, A; PETKOWICZ, D I.: **Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água.** *Quím. Nova*, vol.28, no.5, p.751-755, 2005.
- [21] SCHERER, C.; FIGUEIREDO, N. A. M. **Ferrofluids: Properties and Applications.** *Brazilian Journal of Physics*, vol. 35, no. 3A, September, 2005
- [22] HARRIS, D. C.: **Análise Química Quantitativa**, 5 ed, Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- [23] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.: **Fundamentos de Química Analítica**, 8 ed, São Paulo: Thomson, 2006.
- [24] CRUZ, C. J. D. Da. **Síntese Botton Up de Nanopartículas magnéticas Core-Shell do tipo Γ -Fe₂O₃@Cofe₂O₄ visando aplicações em magneto-hipertermia.** Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina, 2013.
- [25] AUZANS, E.; ZINS, D.; BLUMS, E.; MASSART, R. **Synthesis and properties of MnZn ferrite ferrofluids.** *Journal of Materials Science*, v. 34, p. 1253-1260, 1999. Disponível em <https://www.researchgate.net/publication/251177543_Synthesis_and_properties_of_Mn-Zn_ferrite_ferrofluids> em 02 jun 2019.
- [26] BITTENCOURT, S. S. **Estudo experimental e modelagem de propriedades volumétrica de soluções líquidas binárias contendo acetonitrila**

e aminas a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica. Dissertação (Mestrado) – Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2011.

[27] Anton Paar GmbH, **Medidor de densidade: DMA™ 4500 M.** Austria/Europe. Disponível em <<https://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/detalhes/medidor-de-densidade-dmatm-4500-m/>> em 28 mai 2019.

[28] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, A John Wiley & Sons. Inc., NJ, 2009.

[29] PECHARSKY, Vitalij; ZAVALIJ, Peter. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials.** Springer Science & Business Media, 2008.

[30] SCAPIM, L. C. M. et al. **Síntese e caracterização de nanomagnetita pelo processo de coprecipitação.** The Journal of Engineering and Exact Sciences, v. 3, n. 8, p. 1182-1191, 2017.

[31] JESUS, A. C. B. de. **Síntese e caracterização de nanoestruturas Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ para estudos com hipertermia magnética.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Sergipe, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, 2018.

[32] SZLACHETK, Í. O. **Multifuncionalização de nanopartículas de CoFe_2O_4 pela incorporação da Prata na sua superfície: Síntese e caracterização.** Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Instituto de Física, 2015.

[33] SANTOS, C. M. B. **Efeito da variação do processo de síntese nas propriedades estruturais de nanoparículas de CoFe_2O_4 .** Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Instituto de Física, 2008.

[34] NERIS, A. de M. **Atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ obtidos pelo método pechini modificado**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, Centro de ciências exatas e da natureza, Departamento de Química, 2014.

[35] FERREIRA, T. A. S. et al. **Structural and morphological characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 spinels prepared by a coprecipitation method**. Solid State Sciences, v. 5, n. 2, p. 383-392, 2003.

[36] GUIVAR, Juan Adrián Ramos et al. **Structural and magnetic properties of monophasic maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanocrystalline powder**. Advances in Nanoparticles, v. 3, n. 03, p. 114, 2014.

[37] LEAL, Elvia. **Avaliação da formação do híbrido $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ e sua performance na imobilização da GOx**. Revista Matéria, v. 23, n. 1, 2018.

[38] ROUTRAY, Krutika L.; SANYAL, Dirtha; BEHERA, Dhrubananda. **Dielectric, magnetic, ferroelectric, and Mossbauer properties of bismuth substituted nanosized cobalt ferrites through glycine nitrate synthesis method**. Journal of Applied Physics, v. 122, n. 22, p. 224104, 2017.

[39] FERNANDEZ, C. P. et al. **Sinterização ultra-rápida de pós submicrométricos de CoFe_2O_4 por micro-ondas**. Cerâmica, v. 60, n. 353, p. 57, 2014.