INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS DE FERRITA DE COBALTO RECOBERTAS POR
3-AMINOPROPILTRIETOXISSILANO PARA USO COMO
MATERIAL HÍBRIDO EM NANOTECNOLOGIA**

RUTH LUQUEZE CAMILO

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:

Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto

SÃO PAULO

2006

Aos meus queridos e saudosos avós, Ruth e Gustavo, in memoriam, pela dedicação, pelo aconchego, pela ajuda, pelo carinho e pelo amor.

Aos meus queridos e amados Pais, Cecília e Hamilton pelo dom da vida, pelo exemplo de vida, pelos ensinamentos, pelo apoio incondicional, pela ajuda sincera, pelo incentivo constante, pela paciência extremosa e por todo amor compartilhado.

Aos meus amores, Rodrigo, Fernanda, Raquel e José Carlos, pelo apoio, pelo incentivo, pela paciência, pela dedicação, pela ajuda, por trazerem sentido e felicidade a minha vida e por me completarem.

Ao meu sogro José Camilo, in memoriam, a minha sogra Silvina, as minhas cunhadas Vera Lúcia e Maria de Lourdes, aos meus queridos sobrinhos Christine, Lysianne e Felipe Thiago e a minha sobrinha lindinha Camylla.

Dedico este trabalho com todo o meu amor, OBRIGADA!

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto, pelo privilégio da sua orientação, pelo seu exemplo, pela ajuda, pela confiança no meu trabalho, pela compreensão, pelo apoio durante as fases difíceis, e em especial, pela sua valiosa amizade.

À Prof^a. Dra. Mitiko Yamaura, pela co-orientação, por ter despertado em mim a vontade de realizar este trabalho, pelos constantes incentivos abrindo meus olhos nas fases difíceis, pelas sugestões e contribuições que muito me auxiliaram, pela paciência, e sem dúvida, pela sua valiosa amizade.

À Prof^a. Dra. Duclerc Fernandes Parra, pelo incentivo, pelo imenso apoio, pelas sábias sugestões, pelas contribuições preciosas que muito me auxiliaram, pela enorme ajuda e pela recente mais profunda amizade.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao seu Superintendente, Dr. Cláudio Rodrigues, pela oportunidade de crescer profissionalmente e do contínuo aprendizado.

Ao Centro de Química e Meio Ambiente, e aos seus Gerentes durante o desenvolvimento da tese, respectivamente, Dr. Ademar Benévolo Lugão e Dra. Maria Aparecida Faustino Pires, pela disponibilidade das instalações e laboratórios, além do incentivo e compreensão.

À Dra. Ana Copat Mindrisz, meu anjo da guarda, pelo apoio, pelo incentivo, pela ajuda incondicional e pela grande e valiosa amizade.

Ao Dr. Paulo Ernesto de Oliveira Lainetti, pelo constante incentivo, pelo apoio inestimável, pela confiança, pela ajuda valiosa, pela compreensão e por sua amizade.

À Dra. Fátima Maria Siqueira de Carvalho pelo apoio, pelo incentivo, pela ajuda e por sua amizade.

Ao Dr. Hélio Fernando Rodrigues Ferreto, pelo apoio, pela ajuda e pela amizade.

Ao Dr. Levi Sávio Rodrigues, pelo apoio, pela valiosa troca de informações, pelo companheirismo, pelo incentivo e pela amizade.

Ao MSc. João Coutinho Ferreira, pela paciência, pelo apoio, pelas palavras amigas e pela amizade.

Aos meus grandes amigos, Edson Takeshi Osaki e João Batista de Andrade, pelo apoio, ajuda, paciência, compreensão, carinho...obrigada, muitíssimo obrigada.

Aos colegas Brandão, Li, Pedrão, Renato, Ricardinho, Valdelei, e Valsir pela ajuda, incentivo, alegria, guloseimas, brincadeiras e boas risadas durante os momentos de descontração.

Ao Prof. Dr. Luis Carlos Sampaio de Lima do CBPF, cuja colaboração na realização das análises de magnetometria, foi imprescindível para a realização deste trabalho, pelo apoio, paciência...muito, muitíssimo obrigada.

Ao Prof. Dr. Nelson Batista de Lima do Laboratório de Difração de Raios-X, cuja colaboração valiosa na realização das análises de difração de raios-X, foi inestimável para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos pela ajuda, pelos ensinamentos e pela compreensão.

Aos colegas do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Varredura, Nildemar Aparecido M. Ferreira e Celso Vieira de Moraes, e ao colega Rene Ramos de Oliveira, do Laboratório de Difração de Raios X, pela ajuda, pela colaboração e pela paciência.

À Dra. Marycel Elena Barboza Contrim e Dra Elizabeth Sonoda Keiko Dantas, do Laboratório de Caracterização Química, pelo apoio nas análises de ICP-OES, obrigada.

A Dra. Vera Lúcia Ribeiro Salvador do Laboratório de Fluorescência de Raios-X, pela ajuda nas análises.

Ao Eleosmar Gasparin, do Laboratório de Polímeros, pelas análises de TGA/DTGA e DSC.

À Sandra Maria Cunha, do Laboratório de FTIR, pelas análises de infravermelho.

Ao Prof. Dr. Fernando Landgraf do IPT, pelos ensinamentos valiosos, pelo apoio, pela ajuda e colaboração nas análises de magnetometria no IPT.

Aos colegas MSc. David Brandão Filho e MSc. Jamil Mahmoud Said Ayoub pelos ensinamentos de informática e pela ajuda com os computadores.

A todos os colegas do CQMA, muito obrigada, pelo incentivo e pelo companheirismo durante todos esses anos.

Às colegas da secretaria Cida e Luiza pela ajuda e apoio.

Ao RENAMI (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces), pelo apoio financeiro, pelas viagens, pelos equipamentos, pela oportunidade de ampliar os conhecimentos e interagir com os colegas da rede.

À Prof^a. Dra. Maria Augusta Gonçalves Daroux, grande amiga e incentivadora que mesmo distante nunca deixou de me apoiar e incentivar.

Às queridas amigas, MSc. Izilda da Cruz de Araújo, MSc. Terezinha Akiko Kuada, Dra. Etusuko Ikeda de Carvalho e ao amigo MSc. Victor Haim Cohen pelo apoio constante, pelo incentivo, pela força e pela nossa grande amizade durante todos esses anos.

À Dra. Christina A. L. G. O. Forbicini, Dra. Sonia Lucia Baldochi e Dr. José Roberto Martinelli coordenadores do seminário de área pelo apoio e compreensão.

Às colegas da CPG, Ana, Ilze e Verinha, muito obrigada.

À Dra. Silvia Maria Soares Rodrigues por todo apoio, ajuda e paciência.

Às amigas Ana Izabel e Francisca Santiago Gomes pela ajuda, pelo apoio e pela paciência.

Aos colegas Claudinha, Paulinha e Fábio pela preciosa ajuda.

A “DEUS” por tudo o que sou, pelo milagre da vida, já que a vida é um espetáculo imperdível.

Espíritos Grandiosos

Há alguns anos, nas olimpíadas especiais de Seattle, nove participantes, todos com deficiência mental, alinharam-se para a largada da corrida dos 100 metros rasos. Ao sinal, todos partiram, não exatamente em disparada, mas com vontade de dar o melhor de si, terminar a corrida e ganhar. Um dos garotos tropeçou no asfalto, caiu e começou a chorar. Os outros oito ouviram o choro diminuíram o passo e olharam para trás. Então viraram e voltaram. Todos eles. Uma das meninas com Síndrome de Down ajoelhou, deu um beijo no garoto e disse:

- Pronto, agora vai sarar!

E todos os nove competidores deram os braços e andaram juntos até a linha de chegada. O estádio inteiro levantou e os aplausos duraram muitos minutos... Talvez os atletas fossem deficientes mentais... Mas com certeza, não eram deficientes espirituais....

"Isso porque, lá no fundo, todos nós sabemos, que o que importa nesta vida, mais do que ganhar sozinho é ajudar os outros a vencer, mesmo que isso signifique diminuir os nossos passos..."

"Procure ser uma pessoa de valor, em vez de procurar ser uma pessoa de sucesso"

Albert Einstein

Aos meus 11 "espíritos grandiosos", ANA, CLÁUDIA, COUTINHO, DUCLERC, FÁTIMA, HÉLIO, JOÃO, LAINETTI, LEVI, MITIKO e TAKESHI. Obrigada! Obrigada! Obrigada!

A vontade de se tornar algo melhor a cada dia é o que faz do ser humano uma máquina de sonhar.

Projetar idéias e desejos, lutar para transformar o que um dia foi um simples pensamento em uma situação real.

Nunca desistir de algo que se deseja muito e que se almeja fazer parte da vida.

O ser humano sonha!

Mas se ele apenas sonhasse nunca saberia do que é capaz, é preciso conquistar os sonhos.

Autor desconhecido

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS
DE FERRITA DE COBALTO RECOBERTAS POR
3-AMINOPROPILTRIETOXISSILANO PARA USO COMO
MATERIAL HÍBRIDO EM NANOTECNOLOGIA.**

Ruth Luqueze Camilo

RESUMO

Atualmente com o advento da nanociência e nanotecnologia, as nanopartículas magnéticas têm encontrado inúmeras aplicações nos campos da biomedicina, diagnóstico, biologia molecular, bioquímica, catálise, etc. As nanopartículas magnéticas funcionalizadas são constituídas de um núcleo magnético, envolvido por uma camada polimérica com sítios ativos, que podem ancorar metais ou compostos orgânicos seletivos. Estas nanopartículas são consideradas materiais híbridos orgânico-inorgânicos de grande interesse em aplicações comerciais devido à particularidade das propriedades obtidas. Entre as aplicações importantes podemos citar: tratamento por magnetohipertermia, carregadores de fármacos para áreas específicas do corpo, seleção de moléculas específicas, biossensores, melhoria da qualidade de imagens por RMN, etc. O trabalho foi desenvolvido em duas partes: 1) a síntese do núcleo constituído de nanopartículas superparamagnéticas de ferrita de cobalto e, 2) o recobrimento do núcleo por um polímero bifuncional o 3-aminopropiltriethoxissilano. Os parâmetros estudados na primeira parte da pesquisa foram: pH, concentração molar da base, tipo de base, ordem de adição dos reagentes, modo de adição dos reagentes, velocidade de agitação, concentração inicial dos metais, fração molar de cobalto e tratamento térmico. Na segunda parte estudou-se: o pH, a temperatura, o catalisador, a concentração do catalisador, o tempo de reação, a relação H₂O/silano, o tipo de meio, o agente umectante e a eficiência do recobrimento em relação ao pH. Os produtos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de emissão atômica (ICP-AES), espectroscopia por infravermelho (FTIR), análises termogravimétricas (TGA/DTGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e curvas de magnetização (MAV).

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC COBALT FERRITE
NANOPARTICLES COVERED WITH 3-AMINEPROPYLTRIETHOXYLANE
FOR USE AS HYBRID MATERIAL IN NANOTECHNOLOGY.**

Ruth Luqueze Camilo

ABSTRACT

Nowadays with the appear of nanoscience and nanotechnology, magnetic nanoparticles have been finding a variety of applications in the fields of biomedicine, diagnosis, molecular biology, biochemistry, catalysis, etc. The magnetic functionalized nanoparticles are constituted of a magnetic nucleus, involved by a polymeric layer with active sites, which ones could anchor metals or selective organic compounds. These nanoparticles are considered organic-inorganic hybrid materials and have great interest as materials for commercial applications due to the specific properties. Among the important applications it can be mentioned: magnetohyperthermia treatment, drugs delivery in specific local of the body, molecular recognition, biosensors, enhancement of nuclear magnetic ressonance images quality, etc. This work was developed in two parts: 1) the synthesis of the nucleus composed by superparamagnetic nanoparticles of cobalt ferrite and, 2) the recovering of nucleus by a polymeric bifunctional 3-aminepropyltriethoxysilane. The parameters studied in the first part of the research were: pH, hydroxide molar concentration, hydroxide type, reagent order of addition, reagent way of addition, speed of shake, metals initial concentrations, molar fraction of cobalt and thermal treatment. In the second part it was studied: pH, temperature, catalyst type, catalyst concentration, time of reaction, relation ratios of H₂O/silane, type of medium and the efficiency of the recovering regarding to pH. The products obtained were characterized using the following techniques X-ray powder diffraction (DRX), transmission electronic microscopy (MET), scanning electronic microscopy (MEV), spectroscopy of scatterbrained energy spectroscopy (DES), atomic emission spectroscopy (ICP-AES), themogravimetric analysis (TGA/DTGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and magnetization curves (VSM).

SUMÁRIO

Página

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
SUMÁRIO.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	10
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	11
3.1 Introdução ao magnetismo.....	11
3.1.1 Unidades e termos magnéticos.....	12
3.1.2 Tipos de comportamento magnético.....	13
3.1.3 Curva de histerese magnética.....	16
3.1.4 Domínios magnéticos.....	17
3.1.5 Anisotropia magnética.....	19
3.1.6 Superparamagnetismo.....	21
3.1.7 Teorias de Stoner-Wohlfarth e de Néel.....	22
3.1.8 Aplicações das nanopartículas magnéticas.....	25
3.1.8.1 Ferrofluidos.....	26
3.1.8.2 Estocagem de dados.....	27
3.1.8.3 Contraste para imagem por ressonância magnética.....	28
3.1.8.4 Hipertermia magnética.....	30
3.1.8.5 Separação magnética.....	32
3.1.8.6 Carregador de fármacos.....	33
3.1.8.7 Nanopartículas magnéticas em biologia.....	35
3.2 Ferritas.....	36
3.2.1 Propriedades cristalina e magnética das ferritas.....	37
3.2.2 Propriedades cristalina e magnética da ferrita de cobalto.....	40
3.3 Métodos de síntese para nanopartículas magnéticas.....	42
3.3.1 Moagem em moinho de bolas.....	44

3.3.2	Método sonoquímico.....	44
3.3.3	Método sol-gel.....	45
3.3.4	Microemulsão.....	47
3.3.4.1	Método das micelas reversas.....	47
3.3.4.2	Método da micela normal.....	48
3.3.5	Método de nucleação por decomposição térmica.....	49
3.3.6	Processo de coprecipitação.....	50
3.3.6.1	Comportamento dos íons Co^{2+} e Fe^{3+} em solução aquosa.....	50
3.4	Processo de recobrimento de superfícies.....	54
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	62
4.1	Reagentes.....	62
4.2	Soluções.....	62
4.2.1	Soluções de cloreto de Co^{2+} e Fe^{3+}	62
4.2.2	Soluções de NaOH, KOH ou NH_4OH	63
4.2.3	Soluções de 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES).....	63
4.3	Sínteses.....	63
4.3.1	Síntese das nanopartículas de CoFe_2O_4 via processo de coprecipitação.....	63
4.3.2	Recobrimento das nanopartículas de CoFe_2O_4 com APTES pelo método sol-gel.....	66
4.4	Técnicas de caracterização.....	67
4.4.1	Difração de raios X (“XRD”).....	67
4.4.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (“FTIR”).....	68
4.4.3	Microscopia eletrônica de transmissão (“TEM”).....	68
4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (“SEM”) e espectroscopia de energia dispersiva (“EDS”).....	68
4.4.5	Análises termogravimétricas (TGA e DTGA) e calorimetria exploratória diferencial (“DSC”).....	69
4.4.6	Espectrometria de emissão atômica (“ICP-OES”).....	69
4.4.7	Espectrometria de fluorescência de raios-X (“EDXRF”).....	69
4.4.8	Magnetometria de amostra vibrante (“VSM”).....	70
4.5	Procedimento experimental.....	70

4.5.1	Síntese do núcleo magnético de ferrita de cobalto por coprecipitação.....	70
4.5.1.1	Influência do pH de reação.....	70
4.5.1.2	Influência da temperatura de digestão.....	70
4.5.1.3	Influência do tempo de digestão.....	71
4.5.1.4	Influência da concentração molar de NaOH.....	71
4.5.1.5	Influência da ordem de adição dos reagentes.....	71
4.5.1.6	Influência da força da base e do pH de precipitação.....	71
4.5.1.7	Influência do modo de adição da base.....	72
4.5.1.8	Influência da concentração molar dos íons metálicos Co^{2+} e Fe^{3+} ..	72
4.5.1.9	Influência da velocidade de agitação.....	73
4.5.1.10	Influência da variação da fração molar do íon Co^{+2} ..	73
4.5.1.11	Influência do tratamento térmico.....	73
4.5.2	Recobrimento das nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 por $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Si-(OCH}_2\text{CH}_3)_3$ via processo sol-gel.....	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	77
5.1	Síntese das partículas magnéticas de CoFe_2O_4 por coprecipitação....	77
5.1.1	Influência do pH na formação da CoFe_2O_4	77
5.1.2	Influência da temperatura de digestão na formação da CoFe_2O_4	85
5.1.3	Influência do tempo de digestão do precipitado na formação da CoFe_2O_4	91
5.1.4	Influência da concentração de NaOH na síntese de CoFe_2O_4	95
5.1.5	Influência da ordem de adição dos reagentes na síntese da CoFe_2O_4	99
5.1.6	Influência do tipo de base (NH_4OH e KOH) e do pH de precipitação.....	103
5.1.7	Influência do modo de adição da solução alcalina.....	111
5.1.8	Influência da concentração molar inicial dos metais.....	114
5.1.9	Influência da velocidade de agitação no precipitado.....	123
5.1.10	Influência da variação da fração de mol de Co no precipitado.....	128
5.1.11	Influência do tratamento térmico no precipitado.....	133
5.2	Recobrimento das nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 por $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Si-(OCH}_2\text{CH}_3)_3$ via processo sol-gel.....	141

5.2.1	Espectros de absorção na região do infravermelho.....	141
5.2.2	Difratogramas de raios-X.....	152
5.2.3	Curvas de magnetização.....	152
5.2.4	Eficiência do recobrimento polimérico.....	157
6	CONCLUSÕES.....	160
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	165
	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	187

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1.1	Espacialização da escala nanométrica.....2
FIGURA 1.2	Esquema do mecanismo de funcionamento das nanopartículas magnéticas para a remoção de contaminantes.....7
FIGURA 1.3	Separação celular usando nanopartículas magnéticas.....9
FIGURA 3.1	Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de M versus H para as diferentes classes de materiais magnéticos.....15
FIGURA 3.2	Ilustração da curva de histerese magnética.....16
FIGURA 3.3	Esquema de uma parede de 180° (A) e da ordenação dos momentos em uma parede de domínios adjacentes (B).....18
FIGURA 3.4	Esquema de dois materiais ferromagnéticos exibindo estrutura de multidomínios (A) e de monodomínio (B).....19
FIGURA 3.5	Variação da coercividade intrínseca H_{ci} com o diâmetro das partículas e, as curvas de histerese correspondentes.....22
FIGURA 3.6	Representação esquemática da barreira de energia para magnetização reversa.....23
FIGURA 3.7	Diagrama da IBM mostrando o desenvolvimento em capacidade de estocagem e a redução física do tamanho dos discos rígidos.....28
FIGURA 3.8	Desenho de duas aplicações terapêuticas dos nanoimãs.....34
FIGURA 3.9	Representação esquemática de uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada.....37
FIGURA 3.10	Estrutura cristalina de uma célula unitária, cúbica de face centrada, do tipo espinélio.....39
FIGURA 3.11	Esquema da distribuição dos momentos magnéticos da CoFe_2O_441
FIGURA 3.12	Produtos que podem ser formados por meio da síntese pelo método sol-gel.....46
FIGURA 3.13	Estrutura geral de uma micela normal (a) e micela reversa (b)....47

FIGURA 4.1	Arranjo experimental do processo de obtenção de CoFe_2O_4 por coprecipitação e agitação magnética.....	64
FIGURA 4.2	Arranjo experimental do processo de obtenção de CoFe_2O_4 por coprecipitação e agitação com dispersor.....	64
FIGURA 4.3	Diagrama ilustrativo da rota de síntese das nanopartículas de CoFe_2O_4 via processo de coprecipitação.....	65
FIGURA 4.4	Diagrama ilustrativo do processo de recobrimento das nanopartículas de CoFe_2O_4 com APTES pelo método sol-gel.....	67
FIGURA 5.1	Foto ilustrativa da variação do volume dos precipitados em pH 9, 10, 11, 12, 13 e 14 com NaOH.....	78
FIGURA 5.2	Fotos ilustrativas da variação da cor, volume e susceptibilidade magnética dos precipitados em pH 9, 10, 11, 12, 13 e 14.....	78
FIGURA 5.3	Micrografias MET dos precipitados em pH de 9 a 14.....	79
FIGURA 5.4	Micrografias MET e espectros de EDS dos precipitados em pH de 9 a 14.....	80
FIGURA 5.5	Difratogramas de raios-X dos precipitados em pH de 9 a 14.....	81
FIGURA 5.6	Espectros de absorção na região do infravermelho dos precipitados em pH de 9 a 14.....	83
FIGURA 5.7	Curvas de TGA e DTGA dos precipitados em pH de 9 a 14.....	84
FIGURA 5.8	Curvas de magnetização dos precipitados em pH de 9 a 14.....	85
FIGURA 5.9	Foto dos precipitados após a digestão às temperaturas de 50, 88 e 98 °C.....	86
FIGURA 5.10	Micrografias MET dos precipitados após a digestão às temperaturas de 50, 88 e 98 °C.....	87
FIGURA 5.11	MEV e EDS dos precipitados após a digestão às temperaturas de 50 °C(A,A'), 88 °C(B,B') e 98 °C(C,C').....	88
FIGURA 5.12	DRX dos precipitados após a digestão às temperaturas de 50, 88 e 98 °C.....	88
FIGURA 5.13	FTIR dos precipitados após a digestão às temperaturas de 50, 88 e 98 °C.....	90
FIGURA 5.14	Curvas de TGA e DTGA, dos precipitados após a digestão às temperaturas de 50 e 98 °C.....	90

FIGURA 5.15	Curvas de magnetização dos precipitados após a digestão às temperaturas de 50, 88 e 98 °C.....	91
FIGURA 5.16	Curvas de magnetização dos precipitados após a digestão à temperatura de 50 °C e tempos de digestão de 3, 7 e 9 h.....	92
FIGURA 5.17	MEV e EDS dos precipitados após a digestão à temperatura de 50 °C e tempos de digestão de 3, 7 e 9 h.....	93
FIGURA 5.18	DRX dos precipitados após a digestão à temperatura de 50 °C e tempos de digestão de 3, 7 e 9 h.....	94
FIGURA 5.19	Curvas de magnetização dos precipitados após a digestão à temperatura de 98 °C e tempos de digestão de 10 e 30 min.....	94
FIGURA 5.20	DRX dos precipitados após a digestão à temperatura de 98 °C e tempos de digestão de 10 e 30 min.....	95
FIGURA 5.21	Foto dos precipitados formados com NaOH nas concentrações de 1, 5, 10 mol.L ⁻¹	95
FIGURA 5.22	MEV e EDS dos precipitados formados com NaOH nas concentrações de 1, 5, 10 mol.L ⁻¹	96
FIGURA 5.23	DRX dos precipitados formados com NaOH nas concentrações de 1, 5, 10 mol.L ⁻¹	97
FIGURA 5.24	Espectros de FTIR dos precipitados formados com NaOH nas concentrações de 1, 5, 10 mol.L ⁻¹	98
FIGURA 5.25	Curvas de magnetização dos precipitados formados com NaOH nas concentrações de 1, 5, 10 mol.L ⁻¹	99
FIGURA 5.26	Curvas de magnetização dos precipitados obtidos com a ordem de adição 2.....	100
FIGURA 5.27	Difratogramas de DRX dos precipitados obtidos com a ordem de adição 2.....	101
FIGURA 5.28	Microscopia MEV e EDS dos precipitados obtidos com a ordem de adição 2.....	101
FIGURA 5.29	FTIR dos precipitados obtidos com a ordem de adição 2.....	102
FIGURA 5.30	Amostras precipitadas com KOH 10 mol.L ⁻¹ em pH 11, 12 e 13.....	103
FIGURA 5.31	Amostras precipitadas com NH ₄ OH 10 mol.L ⁻¹ em pH 9, 10 e 11.....	103

FIGURA 5.32	Foto das alíquotas das soluções mãe e dos sobrenadantes, após 3 lavagens consecutivas dos precipitados com NH_4OH 10 mol.L^{-1} em pH 9, 10 e 11.....	104
FIGURA 5.33	Complexo do íon Co^{3+} em solução de NH_4OH 10 mol.L^{-1} e pH 11.....	105
FIGURA 5.34	MEV e EDS dos precipitados obtidos com KOH em pH 11, 12 e 13.....	106
FIGURA 5.35	MEV e EDS dos precipitados obtidos com NH_4OH em pH 9, 10 e 11.....	106
FIGURA 5.36	Difratogramas dos precipitados obtidos com NH_4OH em pH 9, 10 e 11.....	107
FIGURA 5.37	Difratogramas dos precipitados obtidos com KOH em pH 11, 12 e 13.....	108
FIGURA 5.38	Curva de histerese dos precipitados obtidos com KOH e NH_4OH	109
FIGURA 5.39	Gráfico do pH versus M dos precipitados obtidos com NaOH, KOH e NH_4OH	110
FIGURA 5.40	Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos precipitados obtidos com KOH em pH 11, 12 e 13.....	111
FIGURA 5.41	MEV e EDS dos precipitados obtidos com adição rápida da base (uma única vez).....	112
FIGURA 5.42	Curvas de magnetização dos precipitados obtidos com velocidades de adição da base, lenta (gota a gota) e rápida (tudo de uma vez).....	112
FIGURA 5.43	FTIR dos precipitados obtidos com velocidades de adição da base, lenta (gota a gota) e rápida (tudo de uma vez).....	113
FIGURA 5.44	DRX dos precipitados obtidos com velocidade de adição da base, lenta (gota a gota) e rápida (tudo de uma vez).....	113
FIGURA 5.45	MEV e EDS dos precipitados obtidos a partir de concentrações dos metais totais iniciais diferentes.....	114
FIGURA 5.46	Razão molar Co:Fe a partir dos valores obtidos por ICP-OES..	115
FIGURA 5.47	Curvas de magnetização dos precipitados obtidos a partir de concentrações dos metais totais iniciais diferentes.....	116

FIGURA 5.48	Curvas de magnetização dos precipitados em função do inverso do campo aplicado a partir de concentrações dos metais iniciais totais diferentes.....	119
FIGURA 5.49	DRX dos precipitados obtidos a partir de concentrações dos metais totais iniciais diferentes.....	120
FIGURA 5.50	FTIR dos precipitados obtidos a partir de concentrações dos metais totais iniciais diferentes.....	121
FIGURA 5.51	TGA e DTGA dos precipitados obtidos a partir de concentrações dos metais totais iniciais diferentes.....	122
FIGURA 5.52	MEV e EDS dos precipitados obtidos com velocidades de agitação diferentes.....	124
FIGURA 5.53	Difratogramas de raios-X dos precipitados obtidos com velocidades de agitação diferentes.....	125
FIGURA 5.54	FTIR dos precipitados obtidos com velocidades de agitação diferentes.....	126
FIGURA 5.55	Curvas TGA/DTGA dos precipitados obtidos com velocidades de agitação diferentes.....	127
FIGURA 5.56	Curvas de magnetização dos precipitados obtidos com velocidades de agitação diferentes.....	128
FIGURA 5.57	DRX dos precipitados obtidos com frações molares do íon Co^{2+} diferentes.....	130
FIGURA 5.58	Curvas de magnetização dos precipitados obtidos com frações molares do íon Co^{2+} diferentes.....	131
FIGURA 5.59	Variação da magnetização em 20 kOe dos precipitados obtidos com frações molares do íon Co^{2+} diferentes.....	131
FIGURA 5.60	FTIR dos precipitados obtidos com frações molares do íon Co^{2+} diferentes.....	133
FIGURA 5.61	MEV e EDS dos precipitados tratados termicamente às temperaturas de 300 e 900 °C.....	134
FIGURA 5.62	DRX da amostra C1 tratada termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C.....	135
FIGURA 5.63	DRX da amostra C4 tratada termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C.....	135

FIGURA 5.64	DRX da amostra V1 tratada termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C.....	136
FIGURA 5.65	DRX da amostra V4 tratada termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C.....	136
FIGURA 5.66	Variação dos diâmetros dos cristalitos das amostras C1, V1, C4 e V4, em função do tratamento térmico às temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C.....	137
FIGURA 5.67	Comportamento magnético das amostras C1 tratadas termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C.....	138
FIGURA 5.68	Comportamento magnético das amostras V1 tratadas termicamente a 300 °C por 10 e 30 min e 1h e, a 900 °C por 10 min e 1h.....	138
FIGURA 5.69	Comportamento magnético das amostras V4 tratadas termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C.....	139
FIGURA 5.70	FTIR das amostras V1 tratadas termicamente a 300 °C por 10 e 30 min e, a 900 °C por 10 min.....	140
FIGURA 5.71	Espectros de absorção na região de infravermelho da ferrita de cobalto e APTES.....	142
FIGURA 5.72	Espectros de absorção na região de infravermelho das amostras SAA1, SAA2, SAA3, SAA4, SAA5 e SAA6.....	143
FIGURA 5.73	Espectros de absorção na região de infravermelho das amostras SAA7, SAA8, SAA9, SAA10, SAA11 e SAA12.....	144
FIGURA 5.74	MEV e EDS das amostras SAA1, SAA2 e SAA3.....	148
FIGURA 5.75	MEV e EDS das amostras SAA4, SAA5 e SAA6.....	149
FIGURA 5.76	MEV e EDS das amostras SAA7, SAA8 e SAA9.....	150
FIGURA 5.77	MEV e EDS das amostras SAA10, SAA11 e SAA12.....	151
FIGURA 5.78	Difratogramas de raios-X das amostras SAA1, SAA2, SAA3, SAA4, SAA5, SAA6, SAA7, SAA8, SAA9, SAA10, SAA11 e SAA12.....	154
FIGURA 5.79	Curvas de magnetização das amostras SAA1, SAA2, SAA3, SAA4, SAA5 e SAA6.....	155
FIGURA 5.80	Curvas de magnetização das amostras SAA7, SAA8, SAA9, SAA10, SAA11 e SAA12.....	156

FIGURA 5.81	Foto do resultado da lixíviação ácida para as condições de silanização das amostras de SAA1 a SAA6.....	158
FIGURA 5.82	Foto do resultado da lixíviação básica para as condições de silanização das amostras de SAA1 a SAA6.....	159

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
TABELA 1.1	Exemplos de aplicações de N&N.....04
TABELA 3.1	Quantidades e unidades magnéticas.....13
TABELA 3.2	Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa.....38
TABELA 3.3	Classificação das ferritas quanto ao tipo e parâmetro de inversão.....39
TABELA 3.4	Propriedades magnéticas dos minerais.....40
TABELA 4.1	Reagentes usados nos procedimentos experimentais.....62
TABELA 4.2	Relação das amostras do estudo da influência da concentração molar inicial dos íons metálicos Co^{2+} e Fe^{3+} no precipitado obtido.....72
TABELA 4.3	Condições iniciais dos experimentos de silanização via processo sol-gel.....75
TABELA 4.4	Relação das variáveis do processo de silanização e as amostras silanizadas correspondentes.....76
TABELA 5.1	Valores de 2θ dos picos mais significativos dos padrões JCPDS das fases identificadas nas amostras e os pH correspondentes.....82
TABELA 5.2	Influência da ordem de adição dos reagentes no comportamento magnético das amostras.....99
TABELA 5.3	Valores de ICP-OES para Co e Fe nos sobrenadantes dos precipitados com NH_4OH 10 mol.L^{-1} em pH 9, 10 e 11.....104
TABELA 5.4	Dados de magnetização em 10 kOe, magnetização de saturação e diâmetro magnético da partícula.....128
TABELA 5.5	Composição da ferrita de cobalto a partir das análises de espectrometria de fluorescência de raios-X.....132
TABELA 5.6	Fases presentes nos precipitados das amostras C1, C4, V1 e V4 após tratamento térmico às temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C.....139

TABELA 5.7	Valores de magnetização de saturação M_s (emu.g^{-1}) das amostras de SAA1 a SAA12 em campo magnético de 20 kOe.	153
TABELA 5.8	Concentrações de Co e Fe encontrados nas soluções de lixívia ácida e básica.....	159

1 INTRODUÇÃO

A Nanociência e a Nanotecnologia (N&N) são consideradas, atualmente, como um dos mais fascinantes avanços nas tradicionais áreas do conhecimento e constituem um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados¹⁻².

Nano (do grego “anão”) é um prefixo usado na ciência para designar um bilionésimo; portanto um nanômetro (1 nm) corresponde a um bilionésimo de metro (10^{-9} m) (FIG. 1.1). Como referência comparativa, o diâmetro médio de um átomo é de 0,2 nm³, um vírus tem um tamanho variável de 10 a 100 nm, uma bactéria mede em torno de um milionésimo do metro, ou seja, 1000 nm e o diâmetro de um fio de cabelo humano corresponde a cerca de 30 mil nm.

Muitos consideram como ponto inicial da Nanotecnologia, a palestra proferida, em 1959, por Richard Feynman, Prêmio Nobel de Física, na qual ele sugeriu que um dia seria possível manipular átomos individualmente, uma idéia revolucionária na época. Como ilustração, Feynman desafiou a comunidade científica a diminuir em 25 mil vezes a página de um livro. Isto tornaria possível condensar, na cabeça de um alfinete, todas as páginas dos 24 volumes da Enciclopédia Britânica, abrindo assim as perspectivas de que muitas descobertas se fariam com a fabricação de materiais em escala nanométrica⁴.

O visionarismo de Feynman, contudo, somente se tornou realidade nos anos 80⁵ com o desenvolvimento dos assim chamados microscópios de varredura por sonda. De uma maneira geral esses microscópios mapeiam objetos de dimensões nanométricas por meio de uma agulha muito fina, construindo uma imagem com resolução em escala atômica. Esse acessório tornou possível manipular individualmente nada menos do que um átomo, a menor unidade possível de um elemento químico.

Dentre eles destacam-se os microscópios de tunelamento, de força atômica e de campo, que permitiram avanços relativos à manufatura molecular e atômica, ao ponto de em 1981³ dois cientistas da IBM em Zurique na Suíça, Heinrich Rohrer e Gerd Bining⁵, foram agraciados com o Prêmio Nobel por criarem o microscópio de varredura por tunelamento eletrônico e em 1990, Donald Eigler e Erhard Schweizer³, do laboratório da IBM em Almaden, Califórnia, manipulando 35 átomos do elemento químico xenônio, conseguiram escrever de modo preciso o logotipo IBM, sobre uma superfície de níquel.

Desde então, o domínio científico e tecnológico da escala nanométrica vem passando por um surto de crescimento graças às novas ferramentas de pesquisa e aos desenvolvimentos experimentais e teóricos. Disto resultam novos produtos e processos industriais em um ritmo extremamente acelerado. Estão surgindo classes inteiramente novas de dispositivos e sistemas micro e nanofabricados. Esta nova situação parece indicar um novo salto da civilização tecnológica, porque oferece oportunidades científicas e industriais que eram impensáveis até então⁶.

FIGURA 1.1 - Espacialização da escala nanométrica⁷.

A Nanotecnologia já encontra aplicações em praticamente todos os setores industriais e de serviços. Estas podem ser de grande escala como os

nanocompósitos poliméricos, produzidos a partir de *commodities* como os termoplásticos e as argilas, ao lado de produtos fabricados em quantidades reduzidas, mas com valor agregado elevado e criados para as tecnologias de informação e de telecomunicações.

Estima-se que, de 2010 a 2015, o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados em nanotecnologia será de um trilhão de dólares⁸.

Comportamentos em nanoescala não são necessariamente previstos a partir daqueles observados em escala macroscópica. As variações mais importantes são causadas não pela ordem de grandeza da redução no tamanho, mas pelos novos fenômenos observados, que são intrínsecos ou tornam-se dominantes em nanoescala. Estes fenômenos incluem confinamento em razão do tamanho, predominância de fenômenos de interface (em nanoescala, a relação superfície/volume é particularmente dominante) e fenômenos quânticos. Uma vez que se torne possível controlar as características de tamanho, será também possível o controle das propriedades do material e de funções de dispositivos muito além do conhecimento atual (ou mesmo de aspectos considerados não factíveis). A capacidade de criar estruturas de (ou reduzir para) dimensões em nanoescala conduz a materiais com propriedades únicas como nanotubos de carbono, fios e pontos quânticos, filmes finos, estruturas baseadas em DNA, nanodispositivos para liberação controlada de fármacos, materiais magnéticos com propriedade de superparamagnetismo, entre outros.

Por ser uma área relativamente recente, não há unanimidade quanto à abrangência da definição de Nanociência e Nanotecnologia (N&N). Na convergência com as nanociências, mudanças de paradigma já estão ocorrendo, e extrapolando os limites dimensionais do mundo clássico para entrar no domínio quântico dos átomos e moléculas, tão familiar aos químicos⁹. No entanto a (N&N), é uma área de pesquisa multidisciplinar, que abrange partes da química, da física, da biologia, etc. Alguns exemplos de aplicação estão relacionados na TAB. 1.1.

TABELA 1.1 – Exemplos de aplicações de N&N¹⁰.

INDÚSTRIAS	APLICAÇÕES
Indústria automobilística e aeronáutica	Materiais mais leves, pneus mais duráveis, plásticos não inflamáveis e mais baratos, etc.
Indústria eletrônica e de comunicações	Armazenamento de dados, telas planas, aumento na velocidade de processamento, etc.
Indústria química e de materiais	Catalisadores mais eficientes, ferramentas de corte mais duras, fluidos magnéticos inteligentes, etc.
Indústria farmacêutica, biotecnológica e biomédica	Novos fármacos baseados em nano-estruturas, conjunto para auto-diagnóstico, materiais para regeneração de ossos e tecidos, etc.
Setor de fabricação	Novos microscópios e instrumentos de medida, ferramentas para manipular a matéria a nível atômico, bioestruturas, etc.
Setor energético	Novos tipos de bateria, fotossíntese artificial, economia de energia ao utilizar materiais mais leves e circuitos menores, etc.
Meio-ambiente	Membranas seletivas, para remover contaminantes ou sal da água, novas possibilidades de reciclagem, desenvolvimento de materiais para remediação, criação dos “Lab on a chip” para detecção e quantificação de poluentes, etc.
Defesa	Detectores de agentes químicos e orgânicos, circuitos eletrônicos mais eficientes, sistemas miniaturizados de observação, tecidos mais leves, etc.

Quando se fala em N&N, os nanomateriais desempenham um papel muito importante, deixando de apresentar características típicas de sistemas tridimensionais¹¹⁻¹². Reduzindo-se uma dimensão da matéria, estamos falando dos filmes finos, bidimensionais, que passam a exibir novas propriedades decorrentes da escala nanométrica. Os fios nanométricos (unidimensionais) são resultado da redução de duas das três dimensões espaciais e podem ser exemplificados pelos nanofios metálicos e nanotubos de carbono¹³. Os nanotubos

de carbono são nada mais do que o enrolamento de um plano atômico de grafita chamado grafiteo.

Da redução das três dimensões, se chega às nanopartículas e pontos quânticos (“quantum dots”) sendo estes últimos, o que há de mais moderno como marcadores biológicos. Fazem parte deste grupo de materiais as nanopartículas magnéticas, das quais fazem parte as ferritas que apresentam comportamento superparamagnético e formam fluidos magnéticos nos quais as partículas e a fase líquida, movimentam-se como uma única fase.

As nanopartículas magnéticas podem exibir propriedades superparamagnéticas, característica única em escala nanométrica, isto é, apresentam magnetização apenas na presença de um campo magnético sem, contudo, permanecerem magnéticas, quando da remoção do mesmo. As nanopartículas magnéticas têm encontrado inúmeras aplicações nos campos da biomedicina¹⁴⁻¹⁵, diagnóstico¹⁶, biologia molecular¹⁷⁻¹⁹, bioquímica²⁰⁻²¹, catálise²²⁻²³, biossensores²⁴, etc.

Por meio de modificações químicas em sua superfície²⁵⁻²⁶, é possível atribuir uma variedade de aplicações às nanopartículas magnéticas. Pode-se relacionar sensoriamento de espécies, confinamento por meio de campos, intensificação de imagem em tomografia, transporte de fármacos e aplicações em magnetohipertermia.

As nanopartículas magnéticas funcionalizadas²⁷⁻²⁸ ou quimicamente modificadas são constituídas basicamente de um núcleo magnético, envolvido por uma camada polimérica com sítios ativos ou não, e que podem ancorar metais²⁹ ou compostos orgânicos seletivos. Estas partículas podem ser consideradas como materiais híbridos³⁰⁻³³, orgânico-inorgânicos, de grande interesse em aplicações comerciais devido à particularidade das propriedades obtidas, que não são encontradas nos materiais convencionais. Os materiais híbridos, orgânico-inorgânicos, tendem a ser uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais específicos, com uma ampla faixa de aplicações.

A produção de materiais híbridos, orgânico-inorgânicos, que agregam partículas magnéticas a polímeros tratados quimicamente para se comportarem de maneira hidrofóbica, faz parte do programa de meio ambiente³⁴⁻³⁵ do IPEN. Soma um charme nanotecnológico à química verde. Nesse tipo de processo, quando esse material é jogado na água do mar, ele repele a fase aquosa e agrega-se à fase orgânica, óleos e, como é magnético, pode ser retirado da água do mar por um campo magnético³⁴, facilitando assim a sua remoção no processo. Fornece ainda uma maneira simples e rápida de remover óleos, metais tóxicos³⁶⁻³⁷ ou radioativos³⁸⁻³⁹ de efluentes sob uma faixa ampla de condições químicas.

Em se tratando do ciclo do combustível nuclear é importante o gerenciamento dos locais nos quais os volumes de rejeitos⁴⁰⁻⁴¹ são grandes e as concentrações dos elementos transurânicos⁴² muito reduzidas. A descontaminação em níveis aceitáveis para descarte, sem causar danos à saúde da população, requer dos responsáveis tratamentos complexos e dispendiosos em função da radioatividade⁴³ e da alta toxicidade⁴⁴. As duas tecnologias mais utilizadas na separação de elementos transurânicos nas etapas de processamento do combustível nuclear⁴⁵ e do tratamento dos rejeitos são: a troca iônica e a extração por solventes. A complexidade do processo, aliada em alguns casos, aos custos excessivos, aos equipamentos pesados, ao inventário químico grande e associada às concentrações muito reduzidas dos contaminantes, tornam estas tecnologias muitas vezes ineficazes. Além do mais, elas geram quantidades significantes de rejeitos secundários indesejáveis e suas aplicações são limitadas em função das restrições técnicas e econômicas.

Dentro deste cenário vislumbrou-se a possibilidade de aplicar a técnica de separação que utiliza campo magnético, como uma alternativa para substituir as técnicas tradicionais. A separação magnética tem se destacado por ser um processo físico que separa constituintes de uma mistura com base na susceptibilidade magnética dos materiais.

No esquema da FIG. 1.2 descreve-se o mecanismo de funcionamento das partículas magnéticas recobertas por um polímero funcionalizado para uso

específico na remoção de contaminantes dos efluentes. O mecanismo tem início quando as partículas magnéticas são introduzidas em um recipiente contendo metais em baixas concentrações $\approx 10^{-4}$ a 10^{-8} mol.L⁻¹, que deverão ser removidos da solução de processo⁴⁶⁻⁴⁷ (a). Em seguida, ocorre a separação das partículas magnéticas carregadas com os íons metálicos, da solução resultante, em função da susceptibilidade magnética das partículas, quando um campo magnético é aplicado (b). A solução resultante isenta dos íons metálicos poderá ser reutilizada ou descartada no ambiente (c). As partículas superparamagnéticas que contêm os íons metálicos adsorvidos na sua superfície podem ser imobilizadas e armazenadas como rejeito, ou podem ser reutilizadas após a remoção dos íons metálicos da sua superfície (d). A reutilização ocorre após a adição de uma solução específica que reverte os íons metálicos de volta ao meio líquido (e). A aplicação de um campo magnético nesta etapa separa as partículas magnéticas da solução concentrada contendo os íons metálicos (f). A solução concentrada poderá ser armazenada, reutilizada ou descartada no ambiente (g). As partículas magnéticas sem metais estão prontas para serem reutilizadas em outro processo (h).

FIGURA 1.2 – Esquema do mecanismo de funcionamento das nanopartículas magnéticas para a remoção de contaminantes.

A tecnologia que utiliza nanopartículas magnéticas funcionalizadas vem sendo considerada uma inovação tecnológica com um potencial significativo na recuperação de metais, na descontaminação de efluentes, no tratamento de rejeitos, seja no processamento de materiais radioativos ou nos diferentes segmentos industriais⁴⁶⁻⁴⁷.

Atualmente, a nanotecnologia biomédica, na qual os bioengenheiros constroem partículas minúsculas combinando materiais inorgânicos e orgânicos, está assumindo a fronteira deste campo científico que progride em velocidade assustadora⁴⁸. Se por um lado está longe a viabilidade de construção de grande parte dos nanodispositivos imaginados, já é bastante plausível o uso de nanosistemas para veiculação de fármacos e tratamento de inúmeras doenças como os que se baseiam em lipossomas e nanopartículas. Esses sistemas tornam-se especialmente interessantes quando são constituídos por nanopartículas magnéticas⁴⁸. Um campo que se tem destacado é o transporte de fármacos por estas nanopartículas, que superam os medicamentos já existentes por apresentarem seletividade no sistema biológico. Dentre os vários tipos de nanopartículas⁴⁹ aplicadas nessas áreas de biotecnologia as magnéticas ocupam um lugar de destaque e são utilizadas e testadas em vários campos de aplicação. Entre as aplicações importantes das nanopartículas magnéticas na bionanotecnologia podemos citar: carregadores de fármacos⁵⁰⁻⁵⁴ para áreas específicas do corpo, tratamento por magnetohipertermia⁵⁵⁻⁶⁰ (magnetotermocitólise), separação e seleção de moléculas específicas⁶¹⁻⁶⁷, melhoria da qualidade de imagens por ressonância magnética nuclear⁶⁸⁻⁷³, etc. A associação das partículas magnéticas com os “quantum dots” também é um assunto de interesse, já que pode-se mapear sistemas biológicos in vivo associados a terapia.

Excelentes artigos de revisão têm abordado sob vários aspectos as aplicações biomédicas⁷⁴⁻⁷⁸ dos materiais magnéticos.

Na FIG. 1.3⁷⁹ é mostrado o mecanismo de separação celular utilizando-se estas nanopartículas magnéticas.

FIGURA 1.3 - Separação celular usando nanopartículas magnéticas⁷⁹.

Fora da área médica podemos citar várias indústrias que poderão se beneficiar com o desenvolvimento desta tecnologia: de cosméticos, de tintas, de revestimentos, de catalisadores, de galvanoplastia, de ourivesaria, ambiental, de autopeças, eletrônica, de papel, têxtil, de mineração, nuclear, metalúrgica dentre outras.

No IPEN, o grupo de nanomateriais magnéticos funcionalizados do CQMA vem desenvolvendo um trabalho exaustivo para dominar a tecnologia de preparação desses materiais e utilizá-los tanto na área ambiental como em áreas correlatas. A associação dos conhecimentos atuais em N&N com os conhecimentos anteriores, da fase do desenvolvimento de processos de separação do ciclo do combustível, indicam uma nova vertente dentro do programa de meio ambiente e de biotecnologia.

Por este motivo resolveu-se estudar criteriosamente o processo de obtenção de nanopartículas de ferrita cobalto buscando alicerçar conhecimentos para o desenvolvimento e aplicações destes nanomateriais em separações biológicas ou de poluentes ambientais, contribuindo dessa forma, com o cumprimento da missão deste Instituto, cujo compromisso está relacionado com a melhoria da qualidade de vida da população brasileira, produzindo conhecimentos científicos, desenvolvendo tecnologias, gerando produtos e serviços e formando recursos humanos nas áreas nuclear e correlatas.

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver uma metodologia para a obtenção de nanopartículas magnéticas funcionalizadas, compostas por um núcleo magnético de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), recoberto por um polímero bifuncional o 3-aminopropiltrietoxissilano $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$.

Os objetivos específicos incluem o controle de parâmetros da síntese do núcleo magnético, tais como: pH de reação, temperatura de digestão, tempo de digestão, concentração molar da base, tipo de base, ordem de adição dos reagentes, modo de adição dos reagentes, concentração inicial dos metais, velocidade de agitação, tratamento térmico, fração de mol de cobalto na ferrita, e avaliação de sua influência nas propriedades magnéticas e químicas dos nanomateriais resultantes. Para o estudo do recobrimento das nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto com o 3-aminopropiltrietoxissilano $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$, estudaram-se as seguintes variáveis: aquecimento, presença de agente umectante, tempo de reação, catalisador, tipo de solvente, relações molares $\text{H}_2\text{O}/\text{APTES}$ em tolueno e $\text{APTES}/\text{H}_2\text{O}$ para se estabelecer o processo de maior eficiência.

Neste trabalho deu-se ênfase ao estudo da influência do tamanho das partículas ($\phi < 100 \text{ nm}$), consideradas como nanopartículas, nas suas propriedades magnética e química obtidas, destinadas a estabelecer parâmetros para a síntese de nanopartículas superparamagnéticas com características especiais, o que detém a inovação deste trabalho. O trabalho pretende contribuir com a finalidade de orientar na escolha dos parâmetros a serem considerados no desenvolvimento de nanomateriais magnéticos com propriedades inusitadas para aplicação em diversas vertentes tecnológicas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Introdução ao magnetismo

Todas as substâncias sejam elas: sólidas, líquidas ou gasosas, mostram alguma característica magnética, em todas as temperaturas. Dessa forma, o magnetismo é uma propriedade básica de qualquer material⁸⁰.

Os materiais na natureza são formados a partir dos elementos químicos da tabela periódica e, cada elemento químico é único e, composto de prótons, neutros e elétrons, dos quais os prótons e os elétrons possuem cargas elétricas. O magnetismo é uma propriedade cuja natureza é de origem elétrica, e está relacionada com uma carga em movimento. As propriedades magnéticas dos materiais têm sua origem na estrutura eletrônica dos átomos. São dois os movimentos eletrônicos associados ao elétron e que podem explicar a origem dos momentos magnéticos: o movimento orbital do elétron ao redor do núcleo, e o movimento “spin” do elétron, ao redor do seu próprio eixo⁸¹.

Determinados materiais apresentam forças capazes de causar atração ou repulsão entre eles, isto é, apresentam propriedade magnética. A propriedade magnética pode ser entendida como a capacidade que um objeto tem de atrair ou repelir outros objetos e, está relacionada com a existência de dois pólos diferentes, localizados nas extremidades do material. Os dois pólos (norte e sul) ou dipolos magnéticos ocorrem sempre aos pares e podem ter alinhamento paralelo ou antiparalelo, sendo impossível separá-los⁸². Existe a uma força de origem quântica (força de troca ou supertroca) que tende a alinhar os momentos magnéticos de dois átomos vizinhos de forma paralela ou antiparalela. Assim, cada átomo dentro do material contribui individualmente para o momento magnético total⁸³.

3.1.1 Unidades e termos magnéticos

Como já sabemos o magnetismo vem do movimento do elétron, o momento magnético dos elétrons com movimento do “spin up” para cima é cancelado pelo momento magnético dos elétrons com “spin down” para baixo, deste modo, apenas os elétrons desemparelhados é que contribuem para o magnetismo.

Se um material é colocado em um campo magnético de intensidade H , os momentos atômicos individuais no material contribuem para a sua resposta ao campo magnético, a indução magnética B nos sistemas de unidade cgs (centímetro grama segundo) e SI (sistema internacional) é descrita abaixo⁸¹:

$$B = \mu_0(H + M) \quad [\text{SI}] \quad (3.1)$$

$$B = H + 4\pi M \quad [\text{cgs}] \quad (3.2)$$

em que μ_0 é a permeabilidade absoluta do vácuo e uma constante, M é a magnetização, definida como o soma de todos os momentos magnéticos elementares, e H é a intensidade do campo magnético. A magnetização nos materiais varia de intensidade, desde o material mais fraco (diamagnético) até o mais forte (ferromagnético).

A magnetização M pode ser descrita pela formula $M = m/V = n\mu_B/V$, em que m é o momento magnético total, que corresponde ao número total de átomos n que possuem elétrons desemparelhados multiplicado pelo momento magnético elementar μ_B (o magneton de Bohr), dividido pelo volume V , que ele ocupa^{81,84-86}.

Todos os materiais apresentam a propriedade denominada susceptibilidade magnética⁸¹, κ , definida como $\kappa = M/H$. Esta susceptibilidade é sem dimensão, como vemos na equação 3.2. Entretanto, ela pode ser expressa em termos de unidades, se M é tomada como emu.cm^{-3} então, κ tem unidades de $\text{emu.cm}^{-3}.\text{Oe}^{-1}$. Dividindo-se a susceptibilidade κ pela densidade do material, ρ ,

tem-se a suscetibilidade mássica, χ , definida como $\chi = \kappa/\rho$. A permeabilidade magnética μ é definida como, $\mu = B/H$, onde B é a indução magnética, e H o campo magnético. Alguns materiais exibem magnetização espontânea $M > 0$ mesmo sem um campo magnético externo^{81,84-86}.

As propriedades χ (susceptibilidade) e μ (permeabilidade) são parâmetros importantes que descrevem o comportamento magnético dos materiais. Na TAB. 3.1⁸⁷ apresentam-se as definições e unidades mais importantes das quantidades magnéticas^{81,84-86}.

TABELA 3.1 – Quantidades e unidades magnéticas⁸⁷.

Termos magnéticos	Símbolo	SI unidades	CGS unidades	Fator de conversão
Indução magnética	B	Tesla (T)	Gauss (G)	1 T = 10^4 G
Campo magnético	H	A.m ⁻¹	Oersted (Oe)	1 A.m ⁻¹ = $4\pi \cdot 10^{-3}$ Oe ⁻¹
Magnetização	M	A.m ⁻¹	emu.cm ⁻³	1 A.m ⁻¹ = 10^{-3} emu.cm ⁻³
Magnetização mássica	σ	Am ² .kg ⁻¹	emu.g ⁻¹	1 Am ² .kg ⁻¹ = 1 emu.g ⁻¹
Momento magnético	m	Am ²	emu	1 Am ² = 10^3 emu
Susceptibilidade volumétrica	κ	-----	-----	4π (SI) = 1 (cgs)
Susceptibilidade mássica	χ	m ³ .kg ⁻¹	emu.Oe ⁻¹ g ⁻¹	1 m ³ .kg ⁻¹ = 10^3 Oe ⁻¹ g ⁻¹ / 4π emu
Permeabilidade do vácuo	μ_0	H.m ⁻¹	-----	$4\pi \times 10^{-7}$ H.m ⁻¹ = 1 (cgs)

A=ampère;
cm=centímetro;
emu=unidade eletromagnética;
g=grama;
H=Henry;
kg=kilograma;
m=metro.

3.1.2 Tipos de comportamento magnético

A maioria dos materiais exibe magnetismo reduzido, e somente quando estão na presença de um campo magnético externo é que podemos classificá-los quanto aos tipos de interação e alinhamento entre os seus momentos de dipolo magnéticos. Os materiais diamagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos não possuem magnetização espontânea, ao contrário dos ferromagnéticos e

ferrimagnéticos que possuem magnetização espontânea ($M > 0$) abaixo da temperatura de Curie. Os materiais magnéticos são classificados em 5 categorias (FIG. 3.1): diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos, e o prefixo refere-se à natureza das interações de ligação entre os dipolos dentro do material^{81,84-87}.

❖ Materiais diamagnéticos^{81,84-87} – os átomos em campo magnético zero não possuem magnetização, porém, na presença de um campo magnético externo alinham-se no sentido oposto ao campo aplicado, apresentando valores reduzidos e negativos de susceptibilidade magnética $|\chi| \cong -10^{-6} < \chi < -10^{-5}$. Exemplos: vários metais, ex. Cu, Ag, Hg, Bi, Au, Be; a maioria dos não metais, ex. B, Si, P, S; gases nobres; muitos íons, ex. Na^+ , Cl^- e seus sais; moléculas diatômicas, ex. H_2 , N_2 ; água e a maioria dos compostos orgânicos;

❖ Materiais paramagnéticos^{81,84-87} – os átomos em campo magnético zero não possuem magnetização, isto é, os dipolos adjacentes não interagem entre si, estão orientados ao acaso, porém, na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética $|\chi| \cong 10^{-5} < \chi < 10^{-3}$. Exemplos: Alguns metais, ex. Cr, Mn, Al, Pt; alguns gases diatômicos, ex. O_2 , NO; íons de metais de transição e metais, sais e óxidos de terras raras;

❖ Materiais antiferromagnéticos^{81,84-87} – os átomos possuem momentos de dipolo permanentes, isto é, os momentos de dipolo adjacentes interagem entre si causando alinhamento antiparalelo, que só desaparece na temperatura de Néel, porém, na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética $|\chi| \cong 0 < \chi < 10^{-2}$. Exemplos: muitos compostos de metais de transição, ex. MnO, FeO, CoO, NiO, Cr_2O_3 , MnS, MnSe, CuCl_2 , FeCl_2 e muitos outros compostos orgânicos;

❖ Materiais ferromagnéticos^{81,84-87} – os átomos possuem momentos de dipolo permanentes que interagem entre si causando alinhamento paralelo, que só desaparece na temperatura de Curie, porém, quando na presença de um

campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores altos e positivos de susceptibilidade magnética $|\chi| \cong 10^{-2} < \chi < 10^6$. Exemplos^{81,84}: metais de transição, Fe, Co, Ni; terras raras, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm, ligas de elementos ferromagnéticos e algumas ligas de Mn, ex. MnBi, Cu₂MnAl.

❖ Materiais ferrimagnéticos^{81,84-85} - os átomos possuem momentos de dipolo permanentes que interagem entre si, causando alinhamento antiparalelo e desigual, e na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e sentido do campo aplicado, apresentando valores altos e positivos de susceptibilidade magnética $|\chi| \cong 10^{-2} < \chi < 10^6$. Exemplos: ferritas - $M^{2+}O \cdot Fe_2O_3$, na qual M poder Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Mg.

FIGURA 3.1 – Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de M versus H para as diferentes classes de materiais magnéticos^{81,84-87}.

3.1.3 Curva de histerese magnética

A curva de histerese completa (quando se leva o material até a saturação em ambos os sentidos do campo H) é uma espécie de resumo das propriedades magnéticas de um material ferromagnético ordenado, e é o que melhor caracteriza o material (FIG. 3.2)^{81,86-88}.

FIGURA 3.2 - Ilustração da curva de histerese magnética.

Quando um material ferromagnético é submetido a um ciclo de varredura de campo magnetizante H , ocorre um rearranjo da distribuição dos momentos magnéticos para manter reduzida a energia do sistema. Existem dois mecanismos relevantes que atuam para compensar o efeito do campo magnético externo: o movimento das paredes que separam os domínios e a rotação dos momentos. O primeiro, atua aumentando as regiões com as direções de magnetização mais alinhadas com o campo aplicado. Este processo acaba suprimindo as demais paredes de domínios. Quando este mecanismo não é mais possível, ocorre então, a rotação dos momentos magnéticos que tendem ao

alinhamento com o campo magnético externo. Estes processos são dissipativos, resultando na curva de histerese magnética B versus H . A área interna do ciclo de histerese representa a energia dissipada para realizar um ciclo de histerese. Este é um, entre os vários métodos possíveis, para determinar o valor das perdas magnéticas. Na FIG. 3.2 é mostrada uma curva típica de um material ferromagnético policristalino de alta permeabilidade, submetido a níveis elevados de indução sob regime de corrente alternada (CA). Alguns parâmetros importantes podem ser obtidos desta curva: campo coercivo (H_c), magnetização remanente (M_r), magnetização de saturação (M_s) e permeabilidade (B/H). Note que, inicialmente, a magnetização é nula a campo nulo. A curva interna (primeiro ramo) do primeiro quadrante é chamada de magnetização inicial, começando com uma inclinação que define a susceptibilidade inicial, χ_0 , e atingindo a magnetização de saturação M_s . A partir daí, observa-se a irreversibilidade da curva M versus H , com os demais ramos completando o “loop” de histerese. M_r é a magnetização remanente, ou simplesmente remanência, e H_c é o campo coercivo, ou coercividade⁸⁸.

3.1.4 Domínios magnéticos

Em materiais magnéticos macroscópicos, os domínios magnéticos ou grandes regiões com magnetização uniforme (mais de várias centenas de nanômetros em diâmetro) são separadas por paredes de domínios, que existem para reduzir a energia do sistema^{80-81,84-86}. A movimentação e nucleação das paredes de domínio minimizam a energia magnetostática⁸⁸ (FIG. 3.4).

Todos os sistemas físicos obedecem ao princípio da energia mínima⁸³, ou seja, o de procurar o estado de menor energia que seja compatível com as condições do sistema, portanto, os momentos atômicos de cada átomo ordenam-se de forma minimizar a energia total do sistema. A magnetização do material será sempre determinada pelo balanço dos diversos tipos de energia. Existem três energias importantes neste ordenamento^{81,88}: a energia das paredes de domínio (ou de troca) que está associada às diferentes configurações dos momentos magnéticos ao longo do volume da parede (que é mínima quando

estão alinhados na mesma direção); a energia magnetocristalina (ou de anisotropia) que está associada às direções preferenciais das magnetizações, ou melhor, as direções entre os momentos dos átomos e a rede cristalina (que é mínima quando os momentos estão alinhados com os eixos de menor energia de anisotropia), e a energia magnetostática, associada à criação de pólos magnéticos na superfície (que se reduz à medida que aparecem domínios magnéticos). O mínimo de energia é obtido com o aparecimento de subregiões denominadas de domínios magnéticos (multidomínio)^{81,88-89}.

Os grãos podem ser monodomínios, usualmente na faixa de 10 a 100 nm, ou multidomínios⁸⁸. Existe uma interface⁸¹, que separa dois domínios adjacentes com sentidos e direções diferentes, denominada de parede de domínio (FIG. 3.3).

FIGURA 3.3 – Esquema de uma parede de 180° (A) e da ordenação dos momentos em uma parede de domínios adjacentes (B)^{81,84-85,88}.

Dentro de cada domínio os momentos magnéticos apontam na mesma direção, mas de um domínio para o outro os alinhamentos têm orientações diferentes, o que “desmagnetiza” o material em escala macroscópica⁸⁰.

O processo de magnetização do material pode ocorrer de duas formas, por deslocamento das paredes de domínios magnéticos e/ou por rotação da magnetização local dentro dos domínios. A movimentação e nucleação das paredes de domínio minimizam a energia magnetostática. Quando as dimensões do material magnético diminuem a um tamanho crítico D_c , a quantidade de energia para produzir paredes de domínios torna-se maior do que a redução da

energia magnetostática tornando-o desfavorável para suportar domínios múltiplos⁸¹. Como consequência, apenas um monodomínio é formado e suportado, ocorrendo então a magnetização espontânea⁹⁰. No interior dessas partículas, o material magnético permanece espontaneamente magnetizado em uma só direção, o que leva a formação de um momento magnético gigante, ou “supermomento”. Neste caso, o momento magnético total pode ser representado por apenas um vetor (FIG. 3.4) (a soma de todos os momentos atômicos). Em um sistema de monodomínio, a reversão da magnetização já não ocorre através do movimento da parede de domínio, mas requer rotação coerente dos spins, resultando em grande coercividade⁹¹.

FIGURA 3.4 – Esquema de dois materiais ferromagnéticos exibindo estrutura de multidomínios (A) e de monodomínio (B).

3.1.5 Anisotropia magnética

O fenômeno da anisotropia magnética no caso mais simples é essencialmente a preferência que as amostras apresentam por se magnetizarem numa determinada direção⁸⁸⁻⁸⁹. Os materiais ferromagnéticos cristalinos não apresentam as mesmas propriedades magnéticas em todas as direções cristalinas. Existem diferentes tipos de anisotropia que afetam a quantidade de energia necessária para magnetizar o material⁸⁸. Um fator que pode afetar a forma da curva M vs H (B vs H), ou a forma do “loop” de histerese, é a anisotropia magnética. Existem várias espécies de anisotropia^{81,84-85,88}.

1. Anisotropia cristalina, (ou magnetocristalina).
2. Anisotropia de forma.
3. Anisotropia de tensão (magneto-elástica).
4. Anisotropia induzida por:
 - a. “annealing” (tratamento térmico) magnético;
 - b. Deformação plástica;
 - c. Irradiação.
5. Anisotropia de troca.

Destas somente a anisotropia magnetocristalina é intrínseca do material⁸⁸. Todas as outras são extrínsecas ou induzidas. Todas as anisotropias de 1 a 4b são importantes e qualquer uma pode se tornar predominante em condições especiais⁸¹.

A anisotropia de forma afeta a energia necessária para vencer a retulância geométrica da amostra ou das partículas que a compõem. O eixo de menor retulância, (normalmente o mais longo) necessita de menos energia para magnetizar. O formato esférico, por exemplo, não possui anisotropia de forma⁸⁸.

A anisotropia magnetocristalina é resultado do efeito das direções cristalográficas do material sobre a energia de magnetização. Nas estruturas cristalinas, os átomos podem se solidificar em 14 arranjos bem definidos. A estrutura típica para o ferro é cúbica. Por simetria, as direções menores do que $\langle 100 \rangle$ necessitam de um mínimo de energia de magnetização⁸⁸.

A anisotropia magnetoelástica é decorrente das deformações da estrutura cristalina provocadas pelas tensões mecânicas. Podem-se reduzir os efeitos danosos desta anisotropia mediante tratamentos térmicos, para aliviar as tensões mecânicas⁸⁸.

Apesar dos diferentes mecanismos formadores de anisotropias, seus efeitos são equivalentes sobre a energia necessária para magnetização. Pode-se expressá-las numa somatória definindo uma anisotropia total. Este termo simplesmente significa que a anisotropia magnética é importante em grãos

monodomínios, já que a maior ou menor dificuldade em reverter à direção de magnetização depende diretamente da medida desta propriedade^{81,88-89}.

3.1.6 Superparamagnetismo

Superparamagnetismo, um termo inventado por Bean⁸¹, é exclusivo a nanopartículas magnéticas. Quando o tamanho da nanopartícula magnética diminui abaixo de D_c (FIG. 3.5), que não é bem definido, ela se torna monodomínio, e neste intervalo de tamanho a coercividade alcança um valor máximo, H_{ci} . Com partículas de tamanho D_c , ou menores, o momento magnético se torna altamente influenciado por flutuação térmica. Abaixo do diâmetro crítico, D_{sp} , a coercividade é zero, novamente por causa do efeito térmico, que agora é forte o suficiente para desmagnetizar espontaneamente o conjunto de partículas anteriormente saturadas. Tais partículas são chamadas de superparamagnéticas^{81,89-90,92}. A competição entre as energias térmica e magnética determina se o material está no estado superparamagnético ou se ele está no chamado estado bloqueado⁸⁹.

Os momentos magnéticos atômicos das partículas superparamagnéticas, estão alinhados paralelamente numa só direção, não existe nenhuma histerese, ambas a magnetização residual (M_r) e o campo coercivo (H_c) são nulos. A susceptibilidade magnética destes materiais situa-se entre a dos ferromagnéticos e dos paramagnéticos^{81,89}.

Em sistemas superparamagnéticos, a temperatura em que os momentos são bloqueados, ou seja, são incapazes de relaxar é denominada temperatura de bloqueio, T_B . Acima de T_B , o momento pode alinhar-se com alguma direção cristalográfica e comportar-se como material paramagnético embora com momento muito maior^{81,84,90}. O critério para classificação do superparamagnetismo é: (1º) ausência de histerese acima da sua temperatura de bloqueio (T_B) e (2º) M vs. T deve sobrepor M vs. H/T . Como nos outros materiais magnéticos, o comportamento de magnetização das nanopartículas superparamagnéticas pode ser influenciado por fatores anisotrópicos tais como descritos no item 3.1.3.

FIGURA 3.5 – Variação da coercividade intrínseca H_{ci} com o diâmetro das partículas e, as curvas de histerese correspondentes^{81,87,92}.

3.1.7 Teorias de Stoner-Wohlfarth e de Néel

Uma das teorias mais reconhecidas que descreve as propriedades magnéticas de um conjunto de monodomínios de nanopartículas magnéticas não interagentes, com a forma de elipsóides alongados e anisotropia uniaxial é a teoria Stoner-Wohlfarth^{81,86,89-91}. A energia de uma partícula monodomínio pode ser descrita de forma simplificada:

$$E_A = K_a V \sin^2 \theta \quad (3.3)$$

Na qual E_A é a energia de ativação (barreira de energia), K_a é a energia de anisotropia da nanopartícula, V é o volume da nanopartícula e θ é o ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo fácil de magnetização da nanopartícula. Esquematicamente podemos representar⁹⁰ E_A como uma barreira efetiva de energia que separa dois estados de equilíbrio, ou melhor, o momento magnético tem duas posições equivalentes do ponto de vista energético, mas para passar de uma para a outra deve superar uma barreira de potencial de altura $K_a V$, correspondendo a diferentes direções cristalográficas (FIG. 3.6)⁹³.

FIGURA 3.6 - Representação esquemática da barreira de energia para magnetização reversa⁹³.

Existe um tipo de energia cuja tendência é a de desordenar os momentos e que os físicos denominam de energia térmica. Esta energia pode forçar que os momentos não fiquem em uma direção fixa o tempo todo, mas sim oscilando constantemente em todas as direções (flutuação térmica), desde que ela seja maior que a energia de anisotropia K_a a energia térmica é proporcional à temperatura absoluta, $k_B T$, na qual k_B é a constante de Boltzmann. Portanto, quando a temperatura é tal que $E_A = k_B T$, teremos energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia sem dificuldade, gerando flutuações muito rápidas dos momentos magnéticos em todas as direções de $\theta=0^\circ$ até $\theta=180^\circ$. Por regra geral, para partículas da ordem de 10 nm, à temperatura ambiente, cumpre-se a relação $k_B T \gg E_A$ e portanto as partículas flutuam em todas as direções⁹⁰.

Para temperaturas diferentes de zero Kelvin (-273°C), sempre haverá uma contribuição térmica para a energia da partícula, fazendo com que o momento magnético não fique parado, mas tente mudar de posição cerca de 10 bilhões de vezes por segundo⁹¹.

Se a temperatura da partícula for mantida muito baixa, a probabilidade de que ela salte a barreira de energia também será mínima. À medida que a temperatura sobe, aumenta a chance de ocorrência do salto. A altura da barreira de energia depende do tamanho da partícula magnética: quanto maior for esta, mais dificuldade o momento magnético terá de pular o obstáculo energético⁹¹.

Cada partícula tem um tempo de relaxação característico, que podemos definir como o “tempo de relaxação” (τ), que, em essência, é o tempo médio que a partícula leva para passar de um estado de equilíbrio a outro (de um vale a outro), revertendo o supermomento magnético⁹¹.

O tempo médio para o salto pode ser calculado pela fórmula de relaxação do momento magnético de uma partícula e depende da temperatura e do volume de maneira exponencial, e é descrito pela lei de Néel-Arrhenius⁹⁰⁻⁹¹:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_a V}{k_B T}\right) \quad (3.4)$$

Na qual k_B é a constante de Boltzmann, V é o volume da partícula, T é a temperatura, K_a é a constante de anisotropia magnética e τ_0 (frequência da magnetização de flutuação) depende somente e ligeiramente da temperatura. Relacionando esse conceito ao superparamagnetismo, se o tempo de medida é mais curto que τ então o momento é bloqueado, mas se o tempo de medida é mais longo que τ , os momentos não são mais bloqueados e as partículas se tornam superparamagnéticas⁹⁰⁻⁹¹. Os valores aceitos hoje em dia situam τ_0 em torno de 10^{-9} a 10^{-10} s^{81,84-86,90}, sendo usual se tomar como tempo τ_0 o valor 10^{-10} s. Este fator na definição do tipo de comportamento da partícula é extremamente importante porque o tempo de medida pode variar de 10^{-8} até 10^2 s, dependendo do tipo de experimento usado. Nesta pesquisa o tempo de medida usado foi de 1 s (10^0 s) e se tomou como tempo τ_0 o valor de 10^{-9} s.

Temperatura de bloqueamento é temperatura abaixo da qual as flutuações térmicas da magnetização se estabilizam. Tomando $\tau = 1$ s, $\tau_0 = 10^{-9}$ s, da equação 3.4 decorre que a temperatura de bloqueamento é:

$$T_B = \frac{K_a V}{21\kappa_B} \begin{cases} T > T_B & \text{superparamagnetismo}(M_r=H_c=0) \\ T < T_B & \text{equivalente ao ferromagnetismo} \end{cases} \quad (3.5)$$

Determinado o tipo de comportamento magnético das partículas, um valor aproximado do diâmetro crítico para partículas superparamagnéticas esféricas pode ser calculado a partir da seguinte expressão,

$$V_c \approx \frac{21k_B T}{K_a} \quad (3.6)$$

Na qual k_B é a constante de Boltzmann ($k_B=1,38.10^{-16}$ erg.K⁻¹)⁸¹, K_a é a constante de anisotropia ($K_{CoFe_2O_4}=20.10^5$ erg.cm⁻³)⁸¹, T é a temperatura absoluta ($T\approx 300$ K) e o tempo de medida magnética utilizado nos experimentos foi igual a 1s. O valor do diâmetro crítico calculado tomando-se por base esta expressão e nestas condições foi 9,4 nm (ou 94 Å).

Para partículas superparamagnéticas a função de Langevin^{81,90} descreve a relação entre a magnetização em uma dada temperatura e o campo magnético aplicado. O tamanho da partícula magnética pode ser calculado da curva de magnetização usando a seguinte expressão^{83-86,91}:

$$D_{mag} = \left(\frac{18k_B T (dM/dH)_0}{\pi \rho M_B M_S} \right)^{1/3} \quad (3.7)$$

na qual k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta em graus Kelvin, $(dM/dH)_0$ é a inclinação da curva de magnetização próxima da origem, ρ é a densidade da partícula de $CoFe_2O_4$ ($\rho = 5,29$ g.cm⁻³)⁸¹, M_S é a magnetização de saturação da partícula cujo valor é estimado a partir da extrapolação da curva de magnetização versos o inverso do campo aplicado ($1/H$) para $1/H=0$ e M_B é o valor da magnetização de tamanho “bulk”, ou tamanho macroscópico.

3.1.8 Aplicações das nanopartículas magnéticas

Atualmente com o advento da nanociência e nanotecnologia, que nos permite utilizar ferramentas mais acuradas de caracterização de materiais a níveis nanométricos, as nanopartículas e micropartículas magnéticas têm encontrado inúmeras aplicações nos campos da biomedicina, diagnose, biologia molecular, bioquímica, catálise, entre outros. Estes materiais são utilizados ora como partículas magnéticas ora como fluidos magnéticos. Estas partículas magnéticas apresentam também, potencialidade para seqüestrar metais por reação de complexação dos radionuclídeos provenientes do rejeito nuclear.

3.1.8.1 Ferrofluidos

Uma parte das aplicações cotidianas emprega nanopartículas magnéticas na forma de suspensão coloidal: são os chamados fluidos, ou líquidos magnéticos, atraídos pelo campo magnético gerado por ímãs⁹⁴. O que chamamos de fluido magnético, ou ferrofluido, é uma suspensão de “pequenas” (de cerca de 10 nm) partículas magnéticas suspensas em um líquido carregador apropriado⁹⁵⁻⁹⁶. É possível, por exemplo, controlar o movimento desses fluidos sem contato físico direto, com eles. A agitação térmica mantém as partículas suspensas, e a separação entre elas é conservada, pelas forças de repulsão eletrostática ou química. A suspensão das nanopartículas superparamagnéticas deve ser estável no tempo, inclusive quando submetida a forças magnéticas⁹⁴⁻⁹⁶.

Aplicam-se fluidos magnéticos na contenção de derrames de óleo no mar com barreiras magnéticas, ou selando vazamentos de rachaduras em tanques de materiais potencialmente perigosos, na separação de diversos tipos de material (lixo e óleo), no posicionamento de órgãos durante cirurgia abdominal e no desenvolvimento de amortecedores inteligentes⁹⁴.

No Brasil cresce o número de laboratórios que trabalham com objetivos ambiciosos relacionados à obtenção de dispositivos e técnicas de aplicação do nanomagnetismo em medicina. Nessa etapa, estão sendo desenvolvidos, caracterizados e aprimorados os materiais nanomagnéticos que serão os carregadores (de fármacos, moléculas ou de simples momento magnético) dentro do corpo humano, tanto no que se refere à funcionalização da superfície com moléculas de alta especificidade, quanto em relação às melhores propriedades das partículas magnéticas. No Instituto de Física da UnB, existe um grupo que pesquisa fluidos complexos, que estuda uma modificação do método de síntese conhecido como sol-gel para sintetizar fluidos de dupla camada elétrica^{48,94}.

No Instituto de física da USP, o grupo de fluidos complexos, estuda o chamado líquido ferronemático, isto é, a interação dos grãos de fluidos com micelas que constituem os cristais líquidos. No campus da USP de Ribeirão Preto, pesquisadores dos departamentos de Física e Clínica Médica trabalham no

desenvolvimento de novos agentes de contraste para imagens por ressonância magnética. O grupo interdisciplinar do departamento de Genética e Morfologia e do Instituto de Física, ambos da UnB, estudam as propriedades magnéticas e os efeitos biológicos de diversos fluidos biocompatíveis baseados em materiais magnéticos conhecidos como ferrites, visando a sua aplicação em magneto-hipertermia. Os pesquisadores estão desenvolvendo um protótipo de “aplicador” de campos magnéticos alternados de intensidade e frequências adequadas para a sua utilização *in vivo* com cobaias. Suas aplicações vão desde o disco rígido do computador pessoal até alto-falantes ou fones de ouvido, eles participam de forma importante, porém imperceptível, do nosso dia-a-dia⁹⁴.

3.1.8.2 Estocagem de dados

Hoje, na gravação magnética, as densidades de bits em discos de computadores aumentaram 100 mil vezes em menos de 40 anos, os discos magnéticos comerciais podem guardar alguns Gbits/cm² (FIG. 3.7). A tecnologia envolvida é muito delicada, pois altas densidades de bits exigem cabeças de leitura e de gravação muito próximas do disco. Partículas finas de óxido de ferro, às vezes com adição de cobalto, foram muito utilizadas como magneto permanente do disco de gravação. Hoje, a maioria dos discos de computador é feita de filmes metálicos, em geral de ligas a base de cobalto, com menos de 100 nm de espessura⁹¹.

Nos últimos anos, porém, uma nova tecnologia vem crescendo: os cabeçotes ativos, em geral baseados na mudança da resistividade elétrica de alguns materiais na presença de campos magnéticos (magnetorresistência). Constatou-se recentemente que a magnetorresistência gigante é muito maior em certos materiais nanométricos que em materiais convencionais, propriedade batizada de ‘magnetorresistência gigante’. Entre tais materiais estão estruturas complexas de filmes muito finos e materiais granulares constituídos de partículas magnéticas nanométricas imersas em metais comuns (Cu, Au e Ag)⁹⁰⁻⁹¹.

Outra tecnologia importante, a gravação magneto-óptica, pode atingir densidades de bits muito elevadas, pois os bits são gravados perpendicularmente

ao plano do filme magnético. Um filme magneto-óptico típico tem cerca de 25% de Tb, 65% de Fe, e 10% Co⁹¹.

FIGURA 3.7 - Diagrama da IBM⁹⁷ mostrando o desenvolvimento em capacidade de estocagem e a redução física do tamanho dos discos rígidos.

Outro campo que promete revolucionar o atual conceito de gravação e leitura magnética de dados diz respeito ao controle de certas propriedades do elétron. Até hoje todos os componentes eletrônicos só usam uma propriedade dos elétrons: a carga. Mas a descoberta da “magneto resistência gigante”, em 1988, abriu a possibilidade de controlar outra propriedade, o spin. Isso levou a uma série de idéias e protótipos baseados nas propriedades de correntes elétricas com elétrons que tenham apenas uma direção de spin. Essa nova tecnologia de ponta é conhecida como “eletrônica de spin”, ou “spintrônica”. Já existem protótipos de transistores e até memórias comerciais não-voláteis com essa tecnologia⁹⁰⁻⁹¹.

3.1.8.3 Contraste para imagem por ressonância magnética

Imagem por ressonância magnética (IRM) é uma poderosa técnica que faz mapas do corpo humano baseados no princípio de ressonância magnética nuclear. Ela é o resultado da diferença na intensidade do sinal que cada tecido produz em resposta ao pulso da radiofrequência¹⁴⁻¹⁵. Primeiramente, um campo

magnético forte é usado para polarizar parcialmente os momentos dos prótons. Um pulso de radio frequência (RF) é então aplicado para alterar o estado fundamental dos prótons e durante esse pulso, alguns dos fótons RF são absorvidos pelos prótons causando o “flip” (estado de energia mais alta) para o campo magnético. No final do pulso, os prótons relaxam voltando para um estado de energia mais baixa produzindo pequena quantidade de radiação eletromagnética e seu sinal é então registrado na bobina e convertido numa imagem. Os fatores que governam a técnica de IRM são basicamente: a densidade do próton e o tempo de relaxação magnética, é o desequilíbrio da densidade dos prótons, que ao ser detectado é registrado como imagem^{94,98-100}.

No campus da USP de Ribeirão Preto, pesquisadores trabalham atualmente no desenvolvimento de novos agentes de contraste para imagens por ressonância magnética. O uso desses agentes (fluidos magnéticos que ajudam na obtenção de melhores imagens, ministrados geralmente por via oral) é rotineiro, mas existem limitações quanto aos agentes disponíveis, relacionadas à toxicidade, absorção em tecidos e efetividade. O grupo liderado por Oswaldo Baffa propõe a utilização do açaí como agente de contraste alternativo, baseado nos efeitos dos íons paramagnéticos tais como ferro, cobalto e manganês contidos na polpa da fruta. Os primeiros estudos *in vivo* apresentaram resultados encorajadores no que se refere à homogeneidade do sinal, além das evidentes vantagens da ingestão de uma fruta natural, sem praticamente nenhum efeito de toxicidade no corpo humano⁹⁴.

É conhecido o fato de que, para desenvolver processos clinicamente confiáveis, é necessário o estudo prévio e o desenvolvimento do instrumental clínico capaz de medir as propriedades desejadas. Assim, se quisermos conhecer a forma em que as partículas ingeridas são retiradas e/ou eliminadas do organismo, devemos ser capazes de medir, em termos de localização tridimensional, concentração e estabilidade magnética, o processo completo de trânsito, desde a ingestão até a eliminação do material estudado. Pesquisadores da USP e da UNESP, estão finalizando os primeiros passos nessa direção, medindo em pacientes saudáveis o processo de desintegração dos “fármacos” (na realidade, uma mistura inócua de celulose com outros materiais inertes) após

a ingestão por via oral, utilizando tabletes de ferrita¹⁰¹ (óxido de ferro e manganês) de aproximadamente 100 nm⁹⁴.

O desenho de novos agentes de contraste para IRM tem interesse adicional e de importância crescente: a possibilidade de desenvolver materiais¹⁰² que sejam capazes, além de fornecer contraste adequado, de gerar calor necessário para destruir o tecido maligno quando um campo magnético alternado de baixa frequência é aplicado localmente. Isto poderá fazer com que o mesmo material¹⁰³⁻¹⁰⁴ (composto de nanopartículas magnéticas) e o mesmo equipamento de IRM (devidamente modificado para aplicação de campos alternados) sejam utilizados seqüencialmente para diagnóstico e terapia em uma única sessão⁹⁴.

A classe de agentes de contraste pertencente à família dos materiais superparamagnéticos tem demonstrado estabilidade para uso em IRM. Desde que as espécies superparamagnéticas não tenham histerese acima da temperatura de bloqueio, elas podem ser usadas como agentes de aumento para ressonância magnética que não mantem magnetização remanescente quando o campo magnético for retirado¹⁰².

De fato, atualmente o agente de contraste mais usado é composto de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro. Por exemplo, Feridex I.V, introduzido no mercado por Advanced Magnetix Inc¹⁰⁵, é usado para mapear fígado ou distúrbio vesicular.

3.1.8.4 Hipertermia magnética

A hipertermia é o procedimento terapêutico empregado para proporcionar aumento da temperatura em uma região do corpo que esteja afetada por uma neoplasia. Uma vez detectada a presença de células tumorais por sua associação com as partículas magnéticas (minúsculos ímãs difarçados de glóbulos vermelhos para enganar o sistema imunológico), pode-se fazer com que estas partículas comecem a vibrar pela ação de um campo magnético externo ao organismo. Essa vibração das partículas magnéticas dissipará o calor nas células

tumorais associadas, provocando sua lise e morte. O processo, conhecido como magnetotermocitólise (morte celular por calor gerado magneticamente), é, portanto, uma aplicação fantástica dos processos nanobiotecnológicos, pois leva à destruição específica de células cancerosas, sem afetar as células normais dos tecidos vizinhos^{48,94}.

Como o tamanho desses objetos é menor do que 50 nm, eles passarão através dos capilares e chegarão praticamente a qualquer órgão interno, fixando-se naqueles comprometidos por células tumorais. Uma vez fixos, a simples aplicação de um campo magnético externo oscilante (de modo análogo ao que é feito na técnica de ressonância magnética) elevará a temperatura das células malignas aderidas ao material magnético, acima do ponto inicial (42-46 °C) por cerca de 30 min, matando-as, mas deixando o restante do tecido normal intacto^{48,94,99}.

Há diversos modos de hipertermia: de capacidade de radiofrequência (RFCH), de microondas (MH), de corpo inteiro (WBH), de perfusão de isolamento hepático (IHPH) e mediante magnetismo (MMH). Geralmente, o processo envolve tratamento térmico de tecidos ou células com temperatura acima do ponto inicial (42-46 °C) por 30 min. Entretanto, todos com exceção do MMH correm os riscos de necrose em tecidos saudáveis devido às habilidades não específicas do alvo⁹⁸.

A hipertermia mediante magnetismo diz respeito ao uso de um campo magnético para localizar as nanopartículas ferromagnéticas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dentro da região alvo, mantendo o campo por uma duração específica. Foi encontrado que com 3 min e campo de força de 200-240 Oe, o aquecimento do tecido do nódulo linfático foi acima de 14 °C. Dois anos depois, foi demonstrado que com o aumento do campo de força para 470 Oe, foi realizada a necrose total do nódulo linfático. Desde então, numerosos estudos foram publicados usando diferentes nanopartículas de MMH tanto quanto diferentes métodos de entrega. Atualmente, a maioria das nanopartículas usadas em hipertermia é de partículas superparamagnéticas desde que possam gerar mais calor em campos magnéticos menores do que nanopartículas ferromagnéticas⁹⁸.

3.1.8.5 Separação magnética

O processo de separação e seleção de moléculas específicas contidas em grandes volumes de solução representa um grande problema para as ciências biológicas. O uso de colunas cromatográficas convencionais pode consumir muito tempo e é neste campo que o uso de adsorventes magnéticos ou magnetizáveis ganha importância. Neste procedimento, o adsorvente magnético é adicionado a uma solução ou suspensão com o alvo. Este se liga ao adsorvente magnético e o complexo é recolhido da suspensão por meio de um sensor magnético apropriado. O processo de separação pode ser acelerado até 35 vezes. Além disso, outra vantagem em se usar nanopartículas magnéticas em vez de micropartículas magnéticas é que elas permitem o preparo de suspensões que são estáveis em relação à sedimentação na ausência de um campo magnético aplicado^{48,94}.

Modificações magnéticas de técnicas padrão de imunensaio podem ser valiosas para a determinação de muitos compostos biologicamente ativos e de xenobióticos, possibilitando maior rapidez e maior reprodutibilidade. A marcação magnética de células e subsequente isolamento apresentam inúmeras possibilidades na área biomédica. (Especialmente importantes são os processos de: 1) detecção e remoção de células tumorais circulantes usando o procedimento imunomagnético; e, 2) a separação seletiva de CD34+ (células-tronco) que abre novas possibilidades para o transplante de células-tronco e manipulação genética do sistema hematopoético^{48,94}).

Em estudos da biomedicina, avaliações das entidades biológicas fora de seus ambientes nativos podem ser importantes. Na maioria das vezes isto é realizado com extrações múltiplas e processos de centrifugação. No processo, a concentração da amostra alvejada pode ser reduzida da concentração real. O método mais eficiente é usar separação magnética. Usando o grupo de ligação abundante comercialmente disponível, nanopartículas magnéticas podem ser acopladas aos sensores ou macromoléculas. A nanopartícula magnética resultante – complexo macromolecular pode então ser separado magneticamente

ou usado para reconhecer a parte complementar e em seguida ser separado magneticamente.

Biossensores de poluentes ainda não são possíveis com a tecnologia vigente e constituem um outro alvo da nanotecnologia. Aplicados a saúde pública, os biossensores poderiam levar a detecção de contaminantes bacterianos em alimentos, encontrar melhores formas de detectar baixos níveis de toxinas ou proporcionar diagnósticos laboratoriais mais rápidos^{48,94}.

3.1.8.6 Carregador de fármacos

A tecnologia de liberação controlada de fármacos representa uma das fronteiras da ciência, a qual envolve diferentes aspectos multidisciplinares e pode contribuir muito para o avanço da saúde humana. Os sistemas de liberação, freqüentemente descritos como “drug delivery systems”, oferecem inúmeras vantagens quando comparados a outros de dosagem convencional¹⁰⁶.

As evidências com estes sistemas são as seguintes:

- a) Maior eficácia terapêutica, com liberação progressiva e controlada do fármaco, a partir da degradação da matriz;
- b) Diminuição significativa da toxicidade e maior tempo de permanência na circulação;
- c) Natureza e composição variadas dos veículos e, ao contrário do que se poderia esperar, não há predomínio de mecanismos de instabilidade e decomposição do fármaco (bio-inativação prematura);
- d) Administração segura (sem reações inflamatórias locais) e conveniente (menor número de doses);
- e) Direcionamento a alvos específicos, sem imobilização significativa das espécies bioativas;
- f) Tanto substâncias hidrofílicas quanto lipofílicas podem ser incorporadas.

Estas novas estratégias para a veiculação incluem aplicações importantes da ciência de colóides, nas suas mais variadas formas (emulsões

múltiplas e inversas, micro e nanogéis, lipossomos, micro e nanopartículas biodegradáveis, micro e nanocápsulas)¹⁰⁶.

A utilização destes sistemas em liberação controlada de fármacos envolve um vasto campo de estudos e tem reunido muitos esforços, atualmente, na área de nanopartículas. Estes esforços estão representados pelas novas estratégias para a veiculação de ingredientes ativos, os quais incluem aplicações importantes da ciência de polímeros e de soluções de surfactantes e o preparo de espécies coloidais, administração de vacinas de DNA, além da utilização de técnicas transdérmicas¹⁰⁶.

Na FIG. 3.8 são mostradas duas aplicações terapêuticas possíveis dos nanoimãs. Carregados pelo corpo com a ajuda de um campo magnético, eles poderiam ser levados até células cancerosas e agitados por alterações sucessivas do campo. O processo geraria calor e mataria as células doentes (no alto, à esquerda). Em outro cenário, eles seriam agregados a um pacote que contém um fármaco e uma capa de polímero biodegradável. O campo magnético serviria para carregá-los até as células doentes, às quais entregariam o remédio com menor chance de erro (no alto, à direita)⁹⁴.

FIGURA 3.8 – Desenho de duas aplicações terapêuticas dos nanoimãs⁹⁴.

Muitos sistemas nanoparticulados estão sendo usados atualmente, eles, os baseados nas nanopartículas magnéticas assumem papel importante devido à já mencionada propriedade de serem conduzidas e retiradas em uma região específica do corpo por meio de gradiente de campo magnético externo^{48,94}.

Um bom exemplo são as aplicações no programa de nanotecnologia para o tratamento do câncer, desenvolvido conjuntamente pelo Instituto Nacional do Câncer e pela Nasa nos Estados Unidos. O objetivo é produzir dispositivos nanoscópicos capazes de diagnosticar, tratar e monitorar o progresso da terapia em uma única sequência clínica⁹⁴.

3.1.8.7 Nanopartículas magnéticas em biologia

A nanotecnologia biomédica produzirá avanços importantes no diagnóstico, terapia, biologia molecular e bioengenharia. Hoje é bastante plausível o uso de nanossistemas para a veiculação de fármacos, no tratamento de inúmeras doenças, como os que se baseiam em lipossomos e nanopartículas. Estes sistemas ficam especialmente interessantes se forem construídos a partir de nanopartículas magnéticas^{48,94}.

Além de conferir biocompatibilidade aos fluidos magnéticos, a cobertura das nanopartículas magnéticas com íons específicos, nucleotídeos, oligonucleotídeos, peptídeos, vitaminas, antibióticos, substratos análogos aos anticorpos possibilita inúmeras aplicações biomédicas^{48,94}.

O conceito de usar sistema de manipulação magnética com evasão mínima relacionada às aplicações médicas e biológicas vem desde os anos 50⁹⁸ e continuará a progredir. Há muitas situações subjacentes que devem ser resolvidas e otimizadas. Por exemplo, os carregadores magnéticos que levam drogas terapêuticas são freqüentemente administrados via intravenosa ou intra-arterial. Portanto, fatores tais como a taxa de fluxo do sangue, a concentração magnética da nanopartícula, o tempo de circulação e a profundidade do tecido terão importância no desenvolvimento dos carregadores magnéticos do futuro.

Outro fator importante é a agregação. É extremamente importante que a atração intrínseca das nanopartículas magnéticas não forme agregados ou possibilitem a coagulação. Entretanto, há modelos matemáticos envolvendo hidrodinâmica tanto quanto modelos seguros de tratamento de alvo específico, nenhum resolve todas as questões. Portanto, há amplo campo de aperfeiçoamento¹⁰⁶.

Muitas outras aplicações potenciais podem ser citadas: agente interruptor de fluxo sanguíneo nas cirurgias cardíacas, associação a radioisótopos para uso na braquiterapia, estudos da membrana celular, papel das forças mecânicas na transdução de sinais, regulação das funções celulares, incluindo o crescimento celular, proliferação, síntese protéica e expressão gênica, que sem sombra de dúvida, poderão levar ao mais abrangente dos sistemas nanoparticulados na área médica^{48,94}.

3.2 Ferritas

As substâncias ferrimagnéticas exibem magnetização espontânea significativa à temperatura ambiente. As substâncias ferrimagnéticas são compostos magnéticos que exibem os fenômenos da magnetização de saturação e da histerese. Sua magnetização espontânea desaparece acima de certa temperatura, T_c , a temperatura de Curie, e então elas passam a ter comportamento paramagnético⁸¹.

As substâncias ferrimagnéticas mais importantes são certos óxidos duplos de ferro e outro metal, chamados de **ferritas**. As ferritas são divididas cristalograficamente em quatro subgrupos: espinélio, magnetoplumbita, granadas e perovskita¹⁰⁷⁻¹⁰⁸. As ferritas magnéticas distribuem-se principalmente dentro de dois grupos com estrutura cristalina diferentes⁸¹:

- ❖ Cúbica – Estas têm a estrutura molecular geral $MO.Fe_2O_3$, onde M é um cátion metálico de valência 2+. A ferrita de cobalto $CoO.Fe_2O_3$ é classificada magneticamente como “hard”, mas todas as outras ferritas cúbicas são magneticamente “soft”.

- ❖ Hexagonal – A mais importante neste grupo é a ferrita de bário $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ que é classificada magneticamente como “hard”.

As ferritas são compostos iônicos, e suas propriedades magnéticas estão relacionadas com os íons magnéticos que elas contêm. O subgrupo das ferritas espinélio é de grande interesse tecnológico em razão das suas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas¹⁰⁸.

3.2.1 Propriedades cristalina e magnética das ferritas

As ferritas cúbicas^{81,109} são ditas ter estrutura do tipo espinélio. A fórmula geral de uma estrutura espinélio ideal é $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$ sendo considerada bastante complexa. Na estrutura espinélio cada célula unitária contém 8 moléculas de fórmula $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$ podendo ser representada como $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$, ou um total de $8 \times 7 = 56$ íons, por célula unitária. A estrutura espinélio, como dito anteriormente, é essencialmente cúbica, com íons de oxigênio formando uma estrutura de rede cúbica de face centrada (CFC) (FIG. 3.9) e com cátions divalentes magnéticos como, $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+})$ ^{81,109} e não magnéticos, $(\text{Ba}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+})$ ⁸¹ ocupando os espaços entre eles.

Os espaços são de dois tipos, um é chamado de sítio **tetraédrico** ou sítio **(A)**, porque nele o cátion está localizado no centro do tetraedro cujos vértices são ocupados pelos íons oxigênio. O outro é chamado de sítio **octaédrico** ou sítio **[B]**, porque nele os íons oxigênio circundam o cátion ocupando os vértices do octaedro^{81,109}.

FIGURA 3.9 – Representação esquemática de uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada.

As ferritas com estrutura do tipo espinélio podem apresentar algum grau de inversão (δ) devido à alta eletronegatividade do oxigênio, que promove ligações de caráter iônico forte com os cátions divalentes e trivalentes. Isso depende da distribuição iônica dos cátions, sendo então classificadas como estruturas espinélio ou espinélio normal - $X(Y)_2O_4$ ou $(X^{2+})[Y^{3+}Y^{3+}]O_4$ e, “espinélio inverso” - $Y(XY)O_4$ ou $(Y^{3+})[X^{2+}Y^{3+}]O_4$ (TAB. 3.2)⁸¹.

TABELA 3.2 – Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa⁸¹.

Tipo de sítio	Número disponível	Número ocupado	Espinélio normal	Espinélio inverso
Tetraédrico (A)	64	8	$8M^{2+}$	$8Fe^{3+}$
Octaédrico (B)	32	16	$16Fe^{3+}$	$8Fe^{3+}$ e $8M^{2+}$

Na estrutura espinélio normal (FIG. 3.10)⁸¹ os oito cátions divalentes X^{2+} ocupam os 8 sítios tetraédricos (A) e os cátions trivalentes Y^{3+} ocupam os 16 sítios octaédricos [B], dando origem a uma célula unitária de fórmula $A_8B_{16}O_{32}$ (que equivale a 8 unidades de AB_2O_4). Na estrutura espinélio inversa oito dos 16 cátions trivalentes Y^{3+} ocupam 8 sítios tetraédricos (A) e os 8 cátions divalentes X^{2+} e 8 cátions trivalentes Y^{3+} restantes ocupam os sítios octaédricos [B], resultando na célula unitária de fórmula $(Y^{3+}_8)[X^{2+}_8Y^{3+}_8]O_{32}$ que equivale a 8 unidades de $(Y^{3+})[X^{2+}Y^{3+}]O_4$.

A fórmula geral das ferritas é $(X^{2+}_{1-\delta}Y^{3+}_{\delta})[X^{2+}_{\delta}Y^{3+}_{2-\delta}]O_4^{2-}$, na qual o parâmetro δ indica o grau de inversão, para estrutura espinélio totalmente normal $\delta=0$ e para espinélio totalmente inversa $\delta=1$. O grau de inversão de uma ferrita depende do método de preparação e do tratamento térmico¹¹⁰⁻¹¹¹. Na TAB. 3.3 apresentam-se alguns exemplos de ferritas do tipo espinélio normal e inversa. Quando as ferritas contêm dois íons divalentes diferentes podem ser chamadas de estrutura espinélio mista. Exemplo: $(Ni,Zn)O.Fe_2O_3$ ⁸¹.

FIGURA 3.10 – Estrutura cristalina de uma célula unitária, cúbica de face centrada, do tipo espinélio⁸¹.

TABELA 3.3 - Classificação das ferritas quanto ao tipo e parâmetro de inversão^{81,111-115}.

Fórmula geral	Tipo	Sítio tetraédrico	Sítio octaédrico	Momento líquido $\mu_B/\text{molécula}$
MgO.Fe ₂ O ₃	quase inversa	$Mg^{2+}_0 Fe^{3+}_{4,5} \uparrow$	$Mg^{2+}_0 Fe^{3+}_{5,5} \downarrow$	1
MnO.Fe ₂ O ₃	quase normal	$Mn^{2+}_{0,8x5} Fe^{3+}_5 \uparrow$	$Mn^{2+}_{0,2x5} Fe^{3+}_5 \downarrow$	3
FeO.Fe ₂ O ₃	inversa	$\uparrow Fe^{3+}_5$	$\downarrow Fe^{2+}_4 Fe^{3+}_5 \downarrow$	4
CoO.Fe ₂ O ₃	inversa	$\uparrow Fe^{3+}_5$	$\downarrow Co^{2+}_3 Fe^{3+}_5 \downarrow$	3
NiO.Fe ₂ O ₃	inversa	$\uparrow Fe^{3+}_5$	$\downarrow Ni^{2+}_2 Fe^{3+}_5 \downarrow$	2
ZnO.Fe ₂ O ₃	normal	Zn^{2+}_0	$\uparrow Fe^{3+}_5 Fe^{3+}_5 \downarrow$	0
CuO.Fe ₂ O ₃	inversa	$\uparrow Fe^{3+}_5$	$\downarrow Cu^{2+}_1 Fe^{3+}_5 \downarrow$	1

Materiais ferrimagnéticos como as ferritas exibem magnetização espontânea e o somatório de todos os momentos magnéticos não é nulo. As ferritas são estruturas cristalinas compostas por grandes ânions O^{2-} (raio atômico $\sim 1,3 \text{ \AA}$) cercados por pequenos cátions M^{2+} (raio atômico $\sim 0,7$ a $0,8 \text{ \AA}$). Cada elétron desemparelhado no spin produz um momento magnético medido como 1 magneton Bohr⁸¹ ($1\mu_B$). Esse fenômeno se origina da chamada “interação de supertroca” entre os orbitais **3d** dos íons metálicos e os orbitais **2p** dos íons de oxigênio. A forma do orbital **p** do íon oxigênio sugere que a interação seja mais forte quando o ângulo de ligação metal-oxigênio for próximo de 180° . A interação de supertroca entre os sítios A e B (A-O-B) é forte e força o alinhamento dos spins, entretanto, as interações entre os sítios A-O-A ou B-O-B são fracas, e não resultam no alinhamento dos spins. As ferritas e os oxihidróxidos mais conhecidos podem ser vistos na tabela abaixo:

TABELA 3.4 – Propriedades magnéticas dos minerais¹¹⁶.

Minerais	Fórmula estrutural	Ordem magnética
Óxidos		
hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Antiferromagnética
maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ferrimagnética
magnetita	Fe_3O_4	Ferrimagnética
Oxihidróxidos		
goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Antiferromagnética
akaganeita	$\beta\text{-FeOOH}$	Antiferromagnética
lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$	Antiferromagnética
Ferroxyhyta	$\delta\text{-FeOOH}$	Ferrimagnética

3.2.2 Propriedades cristalina e magnética da ferrita de cobalto

Nanocristais magnéticos, e, em particular, nanocristais de ferrita de cobalto são de grande interesse, por causa das suas propriedades magnéticas, tais como: magneto-resistência e magneto-óptica, e das suas aplicações em ferrofluidos, dispositivos de estocagem magnética, carregador de fármacos e imagem por ressonância magnética¹¹⁷. A ferrita de cobalto conhecida como um material magnético “hard”, e também uma das candidatas para uso como meio de gravação de alta densidade. A CoFe_2O_4 tem alta coercividade (5400 Oe),

magnetização de saturação moderada (cerca de 80 emu.g^{-1}), uma notável estabilidade química e dureza macânica, necessária para uso como mídia de gravação de alta densidade¹¹⁸.

A CoFe_2O_4 é um material ferrimagnético que à temperatura ambiente apresenta estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio parcialmente inversa com a fórmula¹¹⁹ $(\text{Co}_{\delta}^{2+}\text{Fe}_{1-\delta}^{3+})[\text{Co}_{1-\delta}^{2+}\text{Fe}_{1+\delta}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, isto é, tem sido encontrado até 24 % dos íons Co^{2+} no sítio tetraédrico¹¹⁷, e o valor de δ depende do tratamento térmico. A razão de ocupação nos sítios, $\text{Fe(A)}/\text{Fe[B]}$, depende dos procedimentos na preparação. Ela varia¹¹⁹ de 0,61 a 0,87 para amostras resfriadas lentamente e rapidamente, respectivamente. O ferrimagnetismo da CoFe_2O_4 deve-se ao fato do antiferromagnetismo da interação de supertroca J_{AB} ser muito maior do que J_{BB} (FIG. 3.11). Neste caso os momentos magnéticos dos íons na posição **B** estão alinhados paralelamente na direção de uma magnetização líquida e antiparalelamente aos momentos da posição **A**.

Estrutura espinélio inversa (CoFe_2O_4) mag. líq. = $24 \mu_B$

FIGURA 3.11 – Esquema da distribuição dos momentos magnéticos da CoFe_2O_4 .

A ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 , a temperatura ambiente o diâmetro crítico de monodomínio (D_c) é da ordem de $700 \text{ \AA}$ (70 nm) e o diâmetro crítico superparamagnético (D_{sp}) é cerca de $100 \text{ \AA}$ (10 nm)¹²⁰⁻¹²³.

Magnetitas puras e substituídas são alguns dos espinélios mais extensivamente estudados, porém, certos aspectos das propriedades magnéticas

e elétricas não são ainda completamente conhecidos. A substituição de íons de ferro por outros cátions metálicos na estrutura da magnetita é responsável por variações nas propriedades magnéticas e estruturais¹²⁴.

3.3 Métodos de síntese para nanopartículas magnéticas

A ferrita de cobalto pode ser preparada por diversos métodos^{117,119}: microemulsão água em óleo¹²⁵⁻¹²⁸, microondas¹²⁹, moagem mecânica¹³⁰⁻¹³³, micela reversa¹³⁴⁻¹³⁷, sonoquímico^{119,138}, combustão¹³⁹, hidrólise forçada¹⁴⁰⁻¹⁴¹, coprecipitação^{123,142-148}, hidrotérmico¹⁴⁹⁻¹⁵⁰, complexiométrico¹⁵¹⁻¹⁵², pirólise¹⁵³⁻¹⁵⁴, sol-gel^{118,155-158}, etc. Recentemente, novas técnicas de decomposição de sais organo-metálicos à altas temperaturas foram usadas para obter nanopartículas de ferrita de cobalto com forma controlada e tamanhos altamente uniformes¹¹⁷.

Na preparação das nanopartículas magnéticas alguns parâmetros tais como: o tamanho, a cristalinidade, a morfologia e a uniformidade granulométrica são fatores importantes no comportamento físico e químico das partículas, afetando algumas das propriedades magnéticas como a magnetização de saturação (M_s) e o campo coercivo ou coercividade (H_c).

As ferritas preparadas pelo método de combustão¹³⁹ têm alta superfície específica e são semelhantes àquelas obtidas por outros métodos (sol-gel e reação em estado sólido) com relação ao parâmetro de rede e tamanho de partículas.

O pH influencia na preparação de partículas ultrafinas de CoFe_2O_4 preparadas pelo método de coprecipitação em meio alcalino^{142-143,146-147}. Foi verificado que a substituição isomórfica e a distribuição na rede cristalina de íons cobalto promovem mudanças significativas nos parâmetros de rede das magnetitas substituídas, em relação à magnetita não substituída e que, aparentemente, não ocorre nenhuma mudança estrutural que explique as variações dos parâmetros hiperfinos por defeitos estruturais¹²⁴.

A magnetização de saturação de pequenas partículas de CoFe_2O_4 diminui sob alto campo magnético aplicado¹⁴⁹. Esse fenômeno foi interpretado

devido à mudança na magnitude dos momentos magnéticos próximos à superfície em partículas não colineares de CoFe_2O_4 .

KIM *et al*¹⁶⁰ observaram que em ferritas de cobalto com Ni^{2+} ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$), obtidas pelo método cerâmico, ocorre migração de íons Co^{2+} do sítio octaédrico para o tetraédrico, ao passo que os íons Ni^{2+} substituem Fe^{2+} no sítio octaédrico. LENGLET & LEFEZ¹⁶¹ verificaram a distribuição dos cátions Co^{2+} e Co^{3+} em ferritas de cobalto e troca dos íons Co^{2+} do octaédrico para o sítio tetraédrico quando o íon Co^{3+} foi introduzido em CoFe_2O_4 , ainda ocorrendo um aumento na magnetização das partículas.

A substituição de ferro por terras raras (TR) em ferritas de cobalto ($\text{CoFe}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$) também tem sido investigada^{139,162-164} indicando um aumento na magnetização das partículas. Estudos de ferritas de cobalto, preparadas pelo método cerâmico convencional, com diferentes proporções de ferro e cobalto⁹³ evidenciaram a formação de ferritas com deficiência de oxigênio na estrutura e formação de hematita e de Co_3O_4 , após a queima a temperatura acima de 600 °C.

A CoFe_2O_4 preparada pelo método de coprecipitação convencional tem resultado em partículas de tamanho variando de 5 a 25 nm e sua magnetização de saturação, M_s , e coercividade, H_c , são cerca de 80 emu.g^{-1} e 550 Oe, respectivamente. As propriedades magnéticas fracas são devido à presença de uma grande fração de partículas superparamagnéticas. Apesar do desenvolvimento de uma variedade de rotas de síntese, a produção de ferrita de cobalto com tamanho e propriedades magnéticas desejáveis é ainda um desafio¹²⁷.

A ferrita de cobalto é o único tipo de ferrita espinel simples com constante de anisotropia cristalina positiva. A diminuição no tamanho da partícula leva a um aumento na fração não magnética localizada na superfície das partículas. Nas ferritas, a magnetização diminui com o aumento do tamanho das partículas, com a redução do tamanho a níveis nanométricos, a espessura da camada externa que não contribui com a magnetização total, passa a ser significativa.

3.3.1 Moagem em moinho de bolas⁹⁸

O método de moinho de bolas⁹⁸ é usado para a manufatura de dispersões de óxidos¹³⁰. O processo envolve mistura vigorosa do pó que é o material de partida e bolas do moinho em um recipiente por várias horas. A agitação violenta permite que o material de interesse seja esmagado entre as bolas do moinho durante a colisão das mesmas. A repetição sucessiva das colisões gera energia suficiente para produzir estruturas não equilibradas, usualmente em estado amorfo ou quase cristalino. Recentemente, esse tem sido empregado para sintetizar ferritas magnéticas tipo espinélio tais como ZnFe_2O_4 ¹³². Embora esse seja um método que possa produzir grandes quantidades de nanomateriais com custo eficiente, necessita de habilidade para produzir nanopartículas magnéticas monodispersas e cristalinas¹³¹⁻¹³³.

3.3.2 Método sonoquímico

Métodos ultrasônicos (sonoquímicos) utilizam radiação ultrasônica poderosa (20 kHz – 10 MHz) para se obter uma reação química⁹⁴. Várias teorias têm sido desenvolvidas para explicar como a irradiação ultrasônica pode romper ligações químicas, mas todas concordam que o evento principal na sonoquímica é a cavitação¹⁶⁵⁻¹⁶⁷ acústica: criação, crescimento e o colapso implosivo de bolhas de gás formadas em um líquido. Condições extremas são obtidas durante o colapso: temperaturas até 5000 K, pressões de cerca de 500 bar e taxas de resfriamento maiores do que 10^9 K.s^{-1} . Por causa deste efeito único de reação, o método ultrasônico tem uma taxa de reação rápida, condições de reação controláveis, capacidade para formar nanopartículas^{98,119,138} com formas uniformes, distribuição de tamanhos estreita e alta pureza. A taxa de resfriamento elevada impede a organização e cristalização dos produtos. Por esta razão, o comportamento em todos os casos com precursores voláteis e nos quais as reações em fase gasosa são predominantes, obtem-se produtos amorfos. Se, por outro lado, o precursor é um composto não volátil, a reação sonoquímica ocorre na fase líquida. Os produtos obtidos são algumas vezes amorfos e algumas vezes cristalinos¹⁶⁵⁻¹⁶⁷.

Vários métodos têm sido desenvolvidos para produzir nanopartículas. Entretanto, existem alguns tópicos relacionados à ciência de materiais e nanotecnologia nos quais o método sonoquímico provou ser superior as outras técnicas:

- ❖ Preparação de produtos amorfos (óxidos metálicos ou calcogênicos) sem necessidade de adição matriz de vidro para a obtenção de produto amorfo de tamanho nanométrico;
- ❖ Inserção de nanomateriais dentro de materiais mesoporosos¹³⁸;
- ❖ Deposição de nanopartículas sobre superfícies cerâmicas ou poliméricas¹³⁹;
- ❖ Formação de micro- e nanoesferas de proteínas.

O método sonoquímico permite a produção de materiais com altíssima pureza com base em um método comparativamente simples, evitando o uso de precursores gasosos ou tóxicos, e controle preciso da microestrutura do produto final.

Atualmente dentro deste tema estão sendo desenvolvidas as seguintes pesquisas:

- ❖ Síntese sonoquímica de calcogênios metálicos: estes compostos estão entre os mais populares nos últimos anos em virtude das suas excelentes propriedades semicondutoras, as quais os tornam úteis em detectores ópticos, células solares e meio de estocagem óptica;
- ❖ Preparação sonoquímica de nanopartículas metálicas e ligas;
- ❖ Síntese sonoquímica de óxidos monofásicos.

3.3.3 Método sol-gel⁹⁸

Independentemente da estratégia utilizada na preparação de um híbrido, o processo sol-gel é, indiscutivelmente, o mais empregado. O *sol* é constituído de suspensão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 10^3 nm) em um líquido e o *gel*, é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias polimiméricas (gel polimérico) que que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios³². As fases compreendidas como dispersa e

dispersante, estão distribuídas de forma homogênea no sistema. Como os colóides que compõem o *sol* têm tamanho entre $1\text{-}10^3$ nm o gel que eles formam podem apresentar dimensões de poros desde o tamanho nanométrico até o micrométrico^{98,169}. Além de ser um método controlável e prático para síntese de vidros e cerâmicas, a condição moderada de uma síntese *sol-gel*^{98,168} permite a preparação de outros materiais tais como filmes, monólitos, fibras, revestimentos, e de particular interesse, as nanopartículas (FIG. 3.12). O processo *sol-gel* usualmente utiliza soluções aquosas de sais inorgânicos (base inorgânica) ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos (base alcóxida).

FIGURA 3.12 - Produtos que podem ser formados por meio da síntese pelo método *sol-gel*¹⁶⁸.

Com a reação de policondensação, o gel é então envelhecido de modo que uma estrutura mais rígida seja desenvolvida¹⁶⁸. O gel é então seco por evaporação ou por meio de um processo de secagem supercrítica.

Embora o método *sol-gel* possa gerar nanopartículas uniformes, a diferença em taxas de hidrólise dos precursores pode resultar em não homogeneidade química e pode levar as altas temperaturas de cristalização e fases cristalinas indesejáveis¹⁷⁰⁻¹⁷¹. Dependendo do método de secagem usado, a

rachadura do gel e o encolhimento dos poros podem ocorrer, tornando difícil obter as nanopartículas no tamanho desejado.

3.3.4 Microemulsão⁹⁸

Um método considerado bom para sintetizar nanopartículas é a microemulsão que, pode ser definida como uma dispersão estável termodinamicamente de dois líquidos imiscíveis consistindo de microgotas de um ou de ambos os líquidos estabilizado por um filme de surfactante interfacial¹²⁵. A microemulsão pode ser classificada como: (fase reversa) quando a água é dispersa em óleo ou (fase normal) quando o óleo é disperso em água em ambos os tipos de microemulsão a quantidade de surfactante deve estar acima da concentração micelar crítica (CMC). O agregado de surfactantes forma micelas com 10-100 nm de diâmetro. Ambos os tipos de microemulsão (FIG. 3.13) (a) micela normal e (b) micela reversa podem gerar nanopartículas na faixa de tamanho de 2 a 100 nm^{98,127}.

FIGURA 3.13 - Estrutura geral de uma micela normal (a) e micela reversa (b)⁹³.

3.3.4.1 Método das micelas reversas⁹⁸

Micelas reversas são gotas de água em óleo estabilizadas por um surfactante no qual a terminação polar que é a parte hidrofílica fica para dentro da micela e a cadeia do óleo fica para fora, FIG. 3.13 (b). Essas micelas são essencialmente nanoreatores e esse processo tem sido usado para a produção de semicondutores com controle de tamanho e alta homogeneidade em

nanopartículas magnéticas tais como Fe_3O_4 e $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cu}$)^{98,125-126,134-136}. Esse método também permite fazer nanopartículas dopadas obtendo-se produtos tais como CoCrFeO_4 ¹²⁶ e, geralmente, envolve misturas de sais divalentes em uma solução surfactante. O tolueno é um outro solvente orgânico que adicionado lentamente favorece a formação de micelas reversas. Quando se atinge a formação total das micelas, uma base é adicionada na solução para precipitar as partículas e o volume é reduzido por refluxo sendo as partículas isoladas por centrifugação. O método das micelas reversas geralmente produz partículas de tamanho e homogeneidade controlados, propriedades estas de grande importância na síntese de nanopartículas.

O método mais utilizado para variação do tamanho de partículas magnéticas opera com o ajuste das razões de surfactante, água e solvente orgânico para obtenção de mudanças.

Embora muitas ferritas possam ser obtidas pelo método das micelas normais com sucesso, nunca foi reportada a síntese de CuFe_2O_4 e MnFe_2O_4 por este método apenas pelo método das micelas reversas¹⁷².

3.3.4.2 Método da micela normal

Na FIG. 3.13 (b) é mostrada uma estrutura geral de uma micela normal na qual a parte hidrofóbica da cadeia (óleo) está direcionada para o interior da micela e a terminação polar está orientada para o perímetro da micela. O método de micela normal tem sido aplicado com sucesso para preparar muitos sistemas de ferritas do tipo espinélio tais como óxido de ferro, ferrita de cobalto, e ferritas de cobalto dopadas com metais de transição ou lantanídeos¹⁷²⁻¹⁷⁴.

Geralmente os cátions metálicos são misturados como surfactante comumente undodecilsulfato de sódio (SDS ; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$) e estes são associados com os grupos da cabeça polar que estão acima da concentração crítica da micela. As moléculas do surfactante se agregam para formar as micelas separando metal da solução¹²⁶. A concentração crítica micelar para síntese por micelas normais é geralmente muito baixa com relação ao método de co-

precipitação, cerca de 1,5 mM. As nanopartículas são precipitadas com bases e isoladas por centrifugação seguida de secagem ao ar.

Concordando com o método das micelas reversas, este método oferece controle de tamanho das nanopartículas e para variar o tamanho da partícula podem ser feitos ajustes na concentração do surfactante, do sal metálico, da base e na temperatura. Rondinone, e colaboradores, demonstraram pelo modelo quimométrico quais parâmetros estão correlacionados com a mudança de tamanho nas nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4)¹⁷⁴.

3.3.5 Método de nucleação por decomposição térmica

Um melhor controle da distribuição do tamanho e da forma das nanopartículas magnéticas é um processo ainda em estudo. Os métodos de sínteses como sol-gel e microemulsão têm demonstrado bons resultados no controle da produção de partículas nanométricas. Entretanto nenhum dos métodos proporciona controle da forma. Recentemente Zhang and Song¹⁷⁵ bem como Sun e colaboradores¹⁷⁶ desenvolveram métodos para produzir partículas magnéticas com tamanho e forma controlados. A estratégia básica é sintetizar nanopartículas usando precursores metálicos coordenados em um processo não hidrofílico e então usar as partículas magnéticas resultantes como sementes para posteriores nucleações. Ajustando-se a concentração do precursor pode-se produzir nanocristais monodispersos com 3-9 nm, e dependendo do tamanho do germem estas partículas podem atingir até 20 nm¹⁷⁶. Desde que o crescimento mediante germens ocorra abaixo da temperatura de decomposição térmica, a taxa na qual ocorre o crescimento é o fator chave da forma resultante das nanopartículas. Por exemplo, a baixa taxa de aquecimento, uma ferrita de cobalto na forma cúbica é produzida, ao invés de uma ferrita de cobalto na forma esférica, esta obtida a taxa de aquecimento alta. As mudanças na forma têm sido atribuídas à taxa de aquecimento, disponibilidade dos cátions metálicos e crescimento seletivo direcional¹⁷⁵.

As aplicações de nanocristais monodispersos com forma controlada têm crescido muito e isto implica que MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Li}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Fe}$) pode ser

usada em dispositivos eletromagnéticos de alto desempenho e dispositivos spintrônicos¹⁷⁶. Estes nanocristais podem aumentar muito as bioaplicações atualmente disponíveis, eles devem ser hidrofílicos ou serem modificados superficialmente para terem comportamento hidrofílico. Foi mostrado por extração por solvente que nanocristais hidrofóbicos de Fe_3O_4 podem tornar-se hidrofílicos¹⁷⁶. Com o desenvolvimento corrente e progresso futuro será possível bioaplicações utilizando nanopartículas magnéticas com tamanho e forma controlados.

3.3.6 Processo de coprecipitação

O processo de síntese de nanopartículas por coprecipitação homogênea pode resultar em nanopartículas com um largo espectro de tamanho de 5-180 nm^{123,142-148}. O processo é relativamente simples e consiste na mistura de sais inorgânicos em ambiente aquoso seguido de precipitação com hidróxido¹⁷⁷⁻¹⁷⁹. O precipitado resultante é então digerido, filtrado e seco em estufa ou forno. Usando este método partículas magnéticas tais como Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 ¹⁸⁰ têm sido produzidas.

Atualmente existem vários métodos de preparação (vide item 3.3) para a obtenção de partículas de ferrita com tamanho nanométrico. Dentre eles o destaca-se o método de coprecipitação, freqüentemente utilizado na preparação de pós em vários sistemas. Este método apresenta inúmeras vantagens¹⁷⁷ tais como¹⁸¹: homogeneidade química, temperaturas de reação e sinterização baixas, partículas finas com distribuição de tamanho estreita, equipamento para produção de baixo custo, pós com boa reatividade, uniformes com fraca ou nenhuma aglomeração, economia de tempo, fácil ampliação de escala e custo baixo¹⁸⁰.

O processo de coprecipitação homogênea à temperatura ambiente, resulta na formação de sólidos, cristalinos ou amorfos, nos quais as propriedades químicas e magnéticas dependem das condições do processo no qual foram formados. Para garantir uma boa reprodutibilidade e um bom desempenho do produto final, o controle cuidadoso de algumas variáveis é muito importante. As variáveis^{142,144,180} que devem ser controladas com maior cuidado são: pH final da

solução de precipitação, tipo de ânion, ordem de adição dos reagentes, concentração dos metais, razão molar dos metais, temperaturas de precipitação e calcinação, velocidade de agitação, e outras. Estas variáveis¹⁷⁸ afetam de forma significativa a natureza, a homogeneidade, o tamanho, o comportamento magnético e a energia da superfície das partículas resultantes¹⁸⁰.

O método de coprecipitação consiste de dois processos: a nucleação (formação de centros de cristalização) e o crescimento subsequente das partículas¹⁸¹. As taxas relativas desses dois processos determinam o tamanho e a polidispersão das partículas obtidas. Colóides polidispersos são obtidos como resultado simultâneo da formação de novos núcleos e do crescimento das partículas formadas recentemente. Se a nucleação predomina o resultado é um número grande de partículas pequenas, entretanto, se o crescimento predomina o resultado será um número pequeno de partículas maiores. Uma menor dispersão do tamanho do colóide é obtida quando a taxa de nucleação é alta e a taxa de crescimento das partículas é baixa.

O controle do tamanho das partículas é estabelecido na etapa de coprecipitação, desta forma, para que os resultados sejam reprodutíveis é importante que as condições experimentais iniciais citadas acima sejam fixadas. É sabido que quanto maior a velocidade de agitação da solução, menor é o diâmetro médio das partículas. Este comportamento parece indicar que o mecanismo de crescimento das partículas em função da velocidade de agitação¹⁸² por reação de condensação química é dominante, sobretudo, pela difusão das nanopartículas através do meio, ao invés da difusão dos cátions aquosos na superfície das nanopartículas. Esta conclusão parece óbvia, uma vez que os cátions estão em toda parte na solução ao passo que as nanopartículas representam apenas uma fração pequena do volume.

Sob difusão normal¹⁸² o processo de crescimento das nanopartículas pode manter a mesma cinética de crescimento ao longo do caminho livre médio ao passo que sob difusão anômala a cinética de crescimento pode variar entre dois caminhos distintos, com velocidades de crescimento muito diferentes. Quando a velocidade de agitação aumenta, o tempo que as nanopartículas

gastam durante uma seqüência de deslocamentos curtos também aumenta, permitindo uma densidade mais elevada de locais de nucleação, com conseqüente redução do tamanho médio da partícula.

Na literatura química, o termo coprecipitação refere-se a uma contaminação do precipitado por cátions indesejáveis que normalmente são solúveis nas condições da precipitação dos cátions de interesse, aqueles que se deseja precipitar. Assim o coprecipitado é um componente que contamina o precipitado de interesse. Na área de ciências e engenharia de materiais, o termo coprecipitação é utilizado para designar o método de preparação de pós precursores, no qual a solução contendo a mistura de cátions é condicionada de tal maneira que estes precipitam juntos. Portanto, o método de coprecipitação, a rigor, é o da precipitação simultânea. Neste trabalho adotou-se o termo coprecipitação para designar o método de preparação de pós precursores como utilizado na área de ciência e engenharia de materiais¹⁸³.

Sabemos que a água é uma substância com características peculiares, que a tornam um ótimo solvente para sólidos iônicos cristalinos. A molécula de água possui uma pequena fração de carga negativa no oxigênio central, assim como pequenos resíduos de cargas positivas nos hidrogênios das extremidades, resultando num dipolo, ou melhor, em dois pólos positivos e num pólo negativo, já que a água é uma molécula angular. Isto faz da água uma substância polar, e em virtude desta característica, há uma força de atração chamada íon-dipolo entre uma das pontas da água e um íon de carga oposta. Dessa forma, as moléculas de água tendem a orientar qualquer tipo de íon, e permanecer dessa forma associadas com ele. Chamamos a isso de hidratação. O número de moléculas de água que estão mais diretamente relacionadas com o íon depende do tamanho do íon e da magnitude da sua carga¹⁸⁴.

Um tipo especial de hidrato acontece quando o cátion possui orbitais vazios, como no caso dos metais de transição os orbitais *d*, por exemplo, $\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$ e $\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5)$. Nesse caso, a água pode formar ligações covalentes dativas com os metais, e os íons hidratados são chamados de complexos, ou ainda melhor, de aquocomplexos – por exemplo, o $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e o $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ¹⁸⁵.

Sais de Co(II) quando em solução aquosa se hidratam rapidamente. As espécies hidratadas contidas nesta solução são as espécies octaédricas $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ em equilíbrio com pequenas quantidades das espécies tetraédricas $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ¹⁸⁵.

Sabe-se que os precursores desempenham um papel importante na síntese de óxidos mistos de metais de transição. Em muitos casos o uso de um tipo particular de precursor pode afetar a estrutura a nível molecular do material e, pode também, assegurar dispersão e homogeneidade altas. A composição dos precursores pode ser generalizada pela fórmula $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2][\text{X}^{\text{n}}]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, na qual $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Zn, Ni, Co, etc}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe, Al}$; $\text{X} = \text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$, etc. O mecanismo de decomposição térmica de tais precursores torna possível a preservação da estrutura dos elementos da fase inicial para a fase final, que é na maioria dos casos um óxido misto¹⁸⁶.

A produção de partículas de óxido de ferro espinélio por reação de precipitação entre um sal metálico e uma base não é direta^{130,141}. Acredita-se que ocorra um esquema de reações complexas no qual os cátions metálicos inicialmente precipitem na forma de hidróxidos poliméricos e, com o passar do tempo, estes hidróxidos sofrem desidratação para formar estruturas cristalinas de óxidos de ferro. O período de digestão é necessário para induzir a recristalização durante a coprecipitação. Duas reações especificamente é que levam os sais metálicos para óxidos metálicos, que são a hidrólise e a desidratação^{150,180}.

No método de coprecipitação acredita-se que inicialmente ocorra a formação de uma fase sólida intermediária, na qual teríamos a formação de hidróxidos e/ou oxihidróxidos dos metais, esta fase seria formada de partículas coloidais sólidas pela coprecipitação dos cátions metálicos no meio alcalino (etapa de coprecipitação).

O produto intermediário é aquecido na própria solução alcalina (digestão) para promover a transformação dos hidróxidos e/ou oxihidróxidos em ferrita de cobalto CoFe_2O_4 .

Sugere-se que, a equação 3.12 descrita abaixo, represente a reação estequiométrica final de formação da ferrita de cobalto.

Uma característica particular da síntese das ferritas pelo método de coprecipitação em comparação com a síntese do processo a alta temperatura, é que o produto contém certa quantidade de água associada (até 10 % em peso) mesmo depois de várias horas de aquecimento na solução alcalina.

Vários pesquisadores relatam o uso de reação à temperatura elevada e sugerem sua importância na obtenção de uma formação cristalina ótima. A cinética de formação investigada como uma função da temperatura sugere uma dependência da temperatura com o tempo na taxa de formação das espécies magnéticas. O período de indução para a formação de partículas magnéticas diminui com o aumento da temperatura. A investigação está apoiada na teoria da nucleação e do crescimento das partículas. Além do mais, os resultados indicam que a temperatura de formação não deveria exceder 343 K (70 °C), na qual a qualidade das partículas é afetada negativamente.

3.4 Processo de recobrimento de superfícies

A silanização foi inicialmente introduzida para modificar a superfície da sílica para uso na concentração de traços de metal, imobilização de membranas artificiais, reconhecimento molecular, separação cromatográfica, e preparação de biomoléculas. O polímero que servirá de suporte deve ter uma ligação efetiva com

a superfície dos óxidos metálicos, além de amplas possibilidades de reações em função da reatividade do grupo funcional no extremo oposto do polímero.

A química dos organosilanos é extremamente versátil, eles são chamados agentes de acoplamento porque permitem melhorias da adesão de materiais inorgânicos com orgânicos. Os silanos organofuncionalizantes mais utilizados são do tipo bifuncional cuja fórmula geral³¹ é $(Y)_n-Si-R-X_{(4-n)}$. A aplicabilidade destes silanos bifuncionais é determinada pelas reatividades dos seus grupos X ¹⁸⁷⁻¹⁸⁸ (Cl, CN, NH₂, COOH, PO₄, SH, CHCH₂, OCOCCH₂CH₃, OCH₂CHOCH₂), estando esta função no extremo da cadeia orgânica, em que **R** é normalmente formado por três grupos metilenos, ligados ao átomo de silício. Por outro lado, **Y** pode ser um haleto (**X**) ou mesmo um grupo amina (**NH₂**), porém o grupo alcóxido (**RO**) é mais comum de ser encontrado. Esse último aspecto é relevante do ponto de vista prático, porque os silanos com grupos alcóxidos reagem facilmente com substratos hidroxilados. Como resultado dessa reatividade, formam-se ligações covalentes entre as moléculas do silano e a superfície hidroxilada do suporte, neste caso específico o óxido, com conseqüente eliminação do álcool correspondente.

Outro aspecto importante está relacionado às duas extremidades da molécula de silano, que estando livres, podem sofrer modificações químicas, separadamente ou simultaneamente, dependendo das condições de reação. A reatividade do grupo trialcoxila, e a natureza específica do grupo funcional X ¹⁸⁹ são determinantes na utilização de certos silanos, que podem ser extensivamente variados, facilitando uma ampla aplicabilidade desses tipos de compostos. De um modo geral, após a imobilização na superfície do óxido, o novo material pode ser utilizado na extração de cátions metálicos de soluções aquosas ou não aquosas, catálise, trocadores iônicos, cromatografia, tratamento de efluentes, técnicas analíticas, ensaios de hormônio e enzimas, preparação de materiais luminescentes e pode ser utilizado também na área médica como ferrofluido.

Dentre os compostos de constituição simples, utilizados para a preparação de novos materiais via processo sol-gel, destacam-se os alcóxidos, sendo mais particularmente conhecidos os dos elementos Si, Al, Zr e Ti,

largamente empregados. Dentre os grupos alcóxidos mais comuns encontram-se o metóxi (OCH_3), o etóxi (OCH_2CH_3), o n-propóxi [$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$] e o séc-butóxi [$\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}_3$]. Por outro lado, um dos alcóxidos mais amplamente estudados é o tetraetilortossilicato, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, que recebe normalmente a sigla TEOS¹⁸⁸.

As reações químicas envolvidas num processo sol-gel convencional, baseado em derivados de alcóxidos, são^{32,170,187}:

1. Hidrólise do grupo alcóxido com formação de grupos reativos do tipo silanol.

2. Condensação do grupo silanol, que leva inicialmente à formação do sol e, eventualmente, ao gel.

Condensação aquosa

Condensação alcoólica

(onde R = metila, etila, iso-propila, propila)

Do mecanismo sol-gel apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo¹⁸⁷.

As reações de hidrólise e condensação ocorrem via substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício. Como os alcóxidos de silício possuem uma baixa reatividade (relativa aos alcóxidos metálicos), catalizadores ácidos (H_3O^+), básicos (OH^-) e/ou nucleofílicos (F^- , N-metilimidazol, hexametilfosforamida

– HMPA) são adicionados ao processo para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação¹⁸⁷.

A reação de hidrólise sob condições ácidas envolve a protonação do grupo alcóxido, seguida pelo ataque nucleofílico da água, para formar um intermediário penta-coordenado. A carga positiva sobre o grupo alcóxido confere a ele um caráter de um grupo de saída melhor. Sob condições básicas, acredita-se que o mecanismo envolva o ataque nucleofílico sobre o átomo de silício pelo ânion hidróxido para formar um intermediário penta-coordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido¹⁸⁷.

Os mecanismos de catálise ácida e básica são descritos abaixo¹⁷⁰.

CATÁLISE ÁCIDA¹⁶⁸

CATÁLISE BÁSICA¹⁶⁸

Hidrólise

Condensação

A natureza do catalisador, ácido ou básico, influencia fortemente a cinética de reação, assim como a estrutura final do gel. Se a hidrólise for catalisada por base, a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação, levando à formação de cadeias mais ramificadas no início do processo. Se a hidrólise for catalisada por ácido, a velocidade de condensação será maior que a da hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo^{32,168}.

O processo sol-gel¹⁸⁷ é relativamente complexo, envolvendo diversas variáveis, como: pH, tempo e temperatura de reação, natureza do catalisador, concentração dos reagentes, natureza e concentração do catalisador, razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$, tempo e temperatura de envelhecimento e secagem^{168,190}. Estas variáveis determinam as características finais dos materiais, incluindo a porcentagem de hidrólise e condensação de grupos reativos, densidade de reticulação, homogeneidade do produto, etc. Além disso, aditivos químicos podem ser usados para melhorar o processo e obter materiais com melhores propriedades. Tais

aditivos podem ser agentes estabilizantes ou agentes químicos controladores de secagem, que em muitos casos permitem a obtenção do produto na forma de um monolito livre de trincas.

O processo sol-gel pode ser facilmente reconhecido, já que se trata de uma rota de síntese de materiais na qual num determinado momento do processo ocorre uma transição do sistema sol para o sistema gel. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão na qual se promovem reações de polimerização. Neste caso, a gelatificação ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares.

O processo sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais e a dos alcóxidos. A reação de polimerização sol-gel pode ser dividida em duas etapas básicas¹⁹¹:

1. A hidrólise do grupo alcóxido com formação de grupos reativos do tipo silanol.

2. A condensação do grupo silanol que leva inicialmente à formação do sol e, posteriormente à formação do gel. (formação dos oligômeros)

3. Os oligômeros por meio de ligações de hidrogênio se ligam aos grupos OH do substrato.

Finalmente durante a secagem ou cura, uma ligação covalente é formada com o substrato concomitantemente com a perda de água.

A hidrólise e condensação de alcoóxidos de silício é um método relativamente barato e conveniente para a produção de silicatos, que podem ser finamente dispersos em diferentes matrizes poliméricas.

Encontra-se bem estabelecido que os catalisadores ácidos produzem estruturas mais lineares e fáceis de dispersar que os catalisadores alcalinos. Neste caso, estruturas mais ramificadas e condensadas são geradas, as quais não se dispersam bem em matrizes poliméricas. Em matrizes polares, como acrílicos, poli(imidas), poli(amidas), poli(vinil acetato) e poli(álcool vinílico), a presença de segmentos lineares ricos em grupos Si-OH favorece a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos carbonila e N-H destes polímeros, favorecendo a compatibilização entre as fases orgânica e inorgânica.

O processo sol-gel nas últimas décadas tem sido uma rota interessante na obtenção de materiais híbridos de natureza bastante diversificada. Dentre os diversos precursores explorados na geração de materiais que utilizam o processo sol-gel, encontram-se os agentes sililantes organofuncionalizados de fórmula geral (R'O)₃-Si-R-NH₂ que se caracterizam por possuírem dois grupos funcionais bastante reativos, o grupo amínico (-NH₂ e o grupo alcóxido (-OR')), neste estudo R' = -C₂H₅, ambos os grupos funcionais estão localizados na extremidade da cadeia do monômero, o 3-aminopropiltietoxissilano.

O grupo amíno identificado como a parte orgânica do organossilano é responsável pelas ligações com outros compostos orgânicos e, o grupo alcóxido é responsável pelas ligações entre os oligômeros e a superfície do substrato, normalmente uma matriz inorgânica que possua hidroxilas (OH) na superfície. As reações entre os oligômeros e a superfície do substrato, inicialmente são realizadas por forças intermoleculares, porém, por aquecimento elas evoluem em grande parte para ligações covalentes, reações estas de condensação com formação de H₂O como subproduto.

As propriedades físicas (isto é, área superficial específica, tamanho médio dos poros e sua distribuição) de um gel seco (o xerogel) dependem fortemente dos parâmetros utilizados no processo de solgel. A razão molar água/silano, a natureza e a concentração do catalisador e o tipo do precursor alcóxido são parâmetros específicos que afetam fortemente as velocidades relativas das reações de hidrólise e condensação, as quais, por sua vez, ditam as propriedades do material final. Em geral, preparações com baixo valor de pH e baixo teor de água produzem materiais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto preparações com valores altos de pH e altos teores de água produzem materiais mais porosos¹⁸⁷.

Sob condições de catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas. Isto leva à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem formam uma matriz de baixo volume de poro. Sob condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais, levam à formação de géis particulados que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade. A velocidade das reações de hidrólise e condensação é muito influenciada também pelo tamanho do grupo alcóxido, devido a fatores estéricos. O aumento no tamanho do grupo alcóxido e o maior número de ramificações diminuem a velocidade de hidrólise¹⁸⁷.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico (p.a.) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio. Na TAB. 4.1, encontra-se a relação dos reagentes utilizados e sua procedência.

TABELA 4.1 - Regentes usados nos procedimentos experimentais.

Reagentes	Fórmula molecular	Procedência
3-aminopropiltriethoxissilano	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	Merck
Ácido clorídrico fumegante 37%	HCl	Merck
Ácido etanóico (ácido acético glacial)	CH_3COOH	Merck
Cloreto de cobalto (II) hexahidratado	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Cloreto de ferro (III) hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Etol (álcool etílico)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck
Hidróxido de amônio (mín. NH_3 25%)	NH_4OH	Merck
Hidróxido de potássio	KOH	Merck
Hidróxido de sódio	NaOH	Merck
Metanol (álcool metílico)	CH_3OH	Merck
Toluol (tolueno)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Merck
1,2,3-propanotriol (glicerol)	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	Merck
Propanona (acetona)	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$	Merck

4.2 Soluções

4.2.1 Soluções de cloreto de Co^{2+} e Fe^{3+}

As soluções de cloreto de Co^{2+} e cloreto de Fe^{3+} foram preparadas à temperatura ambiente, a partir da dissolução de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com água destilada para a obtenção de uma solução $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ em Co^{2+} e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ em Fe^{3+} . O volume da solução estoque e das alíquotas utilizados normalmente nos experimentos foram 1 L e 100 mL, respectivamente.

O volume e a concentração molar inicial dos metais foram estabelecidos de acordo com as condições necessárias para a avaliação da influência das variáveis de processo na síntese da ferrita de cobalto.

4.2.2 Soluções de NaOH, KOH ou NH₄OH

As soluções alcalinas foram preparadas à temperatura ambiente, a partir da dissolução dos hidróxidos com água destilada para a obtenção das concentrações molares 1, 5 e 10 mol.L⁻¹.

4.2.3 Soluções de 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES)

As soluções de 3-aminopropiltrietoxissilano, abreviado de APTES, foram preparadas à temperatura ambiente, misturando-se sob agitação constante, H₂O destilada (ou tolueno), APTES e ácido acético glacial (ou HCl concentrado). As proporções entre os reagentes variaram de acordo com a definição do estudo. A solução silanizante corresponde a uma emulsão que promove a reação de polimerização via processo sol-gel.

4.3 Sínteses

4.3.1 Síntese das nanopartículas de CoFe₂O₄ via processo de coprecipitação

As sínteses por coprecipitação das nanopartículas de ferrita de cobalto foram realizadas utilizando-se inicialmente um arranjo experimental bastante simples (FIG. 4.1), composto por um béquer de 250 mL, um agitador magnético, um eletrodo de vidro-calomelano acoplado a um pHmetro analógico e uma bureta de 50 mL. Este arranjo experimental foi substituído a partir do estudo da influência da velocidade de agitação em razão da necessidade de velocidades superiores a ~2900 rpm. A modificação introduzida no arranjo experimental para o desenvolvimento deste trabalho, foi a substituição da haste de agitação por um dispersor (FIG. 4.2) que possui seis velocidades pré-fixadas de 6000, 10000, 14000, 18000, 22000 e 24000 rpm.

FIGURA 4.1 – Arranjo experimental do processo de obtenção de CoFe_2O_4 por coprecipitação e agitação magnética.

FIGURA 4.2 – Arranjo experimental do processo de obtenção de CoFe_2O_4 por coprecipitação e agitação com dispersor.

As partículas de CoFe_2O_4 foram preparadas à temperatura ambiente a partir da coprecipitação dos íons Co^{2+} e Fe^{3+} presentes na solução aquosa de cloretos em quantidades estequiométricas e numa relação molar $\text{Co}:\text{Fe}=1:2$. Uma solução alcalina foi adicionada gota a gota sob agitação constante até que o pH estabelecido no estudo fosse alcançado. As alíquotas utilizadas em quase todos os experimentos foram de 100 mL e a reação estequiométrica proposta pode ser vista a seguir:

Após a coprecipitação a suspensão permaneceu sob agitação por 1 h, findo este período a suspensão foi colocada em repouso para a sedimentação do precipitado. Esta etapa foi realizada com o auxílio de um ou mais ímãs permanentes colocados na parte inferior do béquer e o sobrenadante foi removido por transferência a vácuo.

A lavagem do precipitado teve início com a adição de H₂O destilada até o volume de 200 mL, seguida da agitação, sedimentação e aspiração do sobrenadante. Para assegurar que toda a base fosse removida, estabeleceu-se que o pH final do sobrenadante seria em torno de 7.

A secagem do precipitado foi realizada em estufa: o precipitado na forma de lama foi distribuído em placas de Petri na temperatura de ~70 °C por 24 h. O precipitado seco foi triturado em almofariz de ágata e guardado em frascos de vidro vedados. Na FIG. 4.3 é mostrado o processo de obtenção da ferrita de cobalto a ser utilizada como núcleo magnético.

FIGURA 4.3 – Diagrama ilustrativo da rota de síntese das nanopartículas de CoFe₂O₄ via processo de coprecipitação.

4.3.2 Recobrimento das nanopartículas de CoFe_2O_4 com APTES pelo método sol-gel

O processo sol-gel é bastante utilizado na obtenção de sílicas funcionalizadas com grupos orgânicos imobilizados na superfície. A vantagem deste método é sua versatilidade na obtenção de materiais com propriedades físico-químicas distintas tais como: área superficial, tamanho e forma das partículas, tamanho dos poros, grau de incorporação orgânica, além do baixo custo, da temperatura de processo reduzida e da simplicidade dos procedimentos experimentais.

O processo sol-gel tem início com a preparação da solução silanizante composta pelo solvente (H_2O ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), pelo catalisador (CH_3COOH ou HCl) e pelo monômero $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NSiO}_3$. A solução silanizante foi preparada em um béquer de 150 mL, sob agitação constante com um agitador magnético. As medidas de pH foram realizadas por um eletrodo de vidro-calomelano imerso na solução e acoplado a um pHmetro analógico.

A reação de silanização teve início com a adição de ~1 g de ferrita de cobalto na forma granulométrica, em um balão de três bocas e fundo redondo de 500 mL. Em seguida, sob agitação constante, adicionou-se gota a gota a solução silanizante. A mistura foi agitada a uma velocidade de ~2900 rpm por 2 h à temperatura ambiente, e por 3 h a temperatura controlada no intervalo de 90 a 95 °C. Em alguns experimentos, após o aquecimento de 3 h, adicionou-se à mistura 100 mL de glicerol (agente umectante) e a temperatura foi elevada sem controle até alcançar um valor em torno de 170 °C. Imediatamente, após a solução alcançar cerca de 170 °C o aquecimento foi interrompido e a solução permaneceu no balão até resfriar à temperatura ambiente. A solução foi então transferida para um béquer e a sedimentação das partículas magnéticas foi auxiliada por ímãs permanentes (“hard disk”) colocados na parte inferior do béquer. O processo de lavagem foi idêntico ao utilizado na síntese da ferrita de cobalto. Na FIG. 4.4 é mostrado o processo de recobrimento das nanopartículas de ferrita de cobalto com APTES pelo método sol-gel.

FIGURA 4.4 – Diagrama ilustrativo do processo de recobrimento das nanopartículas de CoFe_2O_4 com APTES pelo método sol-gel.

4.4 Técnicas de caracterização

4.4.1 Difração de raios X ("XRD")

Os difratogramas de raios-X dos compostos foram obtidos em um difratômetro D/MAX-2000 com auto-alinhamento, acoplado a um monocromador, PHA e a um sistema óptico totalmente automatizado, utilizando radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), a 20 kV e 40 mA, no intervalo de 2θ de 10° a 100° , a uma velocidade de varredura de 1° por minuto em etapas de $0,02^\circ$. Os tamanhos médios dos cristalitos foram calculados a partir da medida da largura a meia altura do pico que corresponde à linha de reflexão (311) do difratograma da ferrita de cobalto, usando a fórmula de Scherrer¹⁹².

$$d_{(311)} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\Delta \theta \cdot \cos \theta} \quad (4.2)$$

Na qual: $d_{(311)}$ é o diâmetro do cristalito

λ é o comprimento de onda dos raios-X em nm

$\Delta\theta$ é a largura a meia altura da linha em radianos na escala 2θ
 θ é o ângulo de difração.

4.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (“FTIR”)

Foram registrados espectros na região do infravermelho em dois espectrômetros distintos. Os equipamentos utilizados foram o Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet e o FTIR Bomem modelo MB-100. As amostras trituradas foram dispersas em KBr e prensadas na forma de pastilhas. Os espectros no infravermelho foram registrados no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras.

4.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (“TEM”)

As amostras trituradas foram dispersas em álcool e suspensas em banho de ultra-som. Uma gota da suspensão foi dispersa sobre uma lâmina de vidro e seca, em seguida foi recoberta com uma película de Formvar cuja secagem foi realizada em dessecador por 5 h a vácuo. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 200C de 200 kV.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (“SEM”) e espectroscopia de energia dispersiva (“EDS”)

As amostras trituradas foram dispersas em etanol e suspensas em banho de ultra-som. Cerca de 2 a 3 gotas da suspensão foram gotejadas sobre o porta amostra e metalizadas com ouro. A morfologia das amostras foi determinada por um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30, e as análises semi-quantitativas dos elementos com número atômico igual ou superior a 4 foram feitas por espectroscopia de energia dispersiva, LEO 440i, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

4.4.5 Análises termogravimétricas (TGA e DTGA) e calorimetria exploratória diferencial (“DSC”)

As análises de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (TGA e DSC) das amostras foram realizadas em uma termobalança Mettler Toledo com módulo TGA/SDTA 851^e acoplado a um controlador de fluxo de gases módulo TSO800GC1, com o software Star^e (gerenciador do sistema). As massas iniciais em torno de ~10 mg, foram aquecidas a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂ com vazão de 50 cm³.min⁻¹ utilizando-se cadinho de alumina.

4.4.6 Espectrometria de emissão atômica (“ICP-OES”)

As análises elementares quantitativas em µg.mL⁻¹ de Co e Fe nas amostras líquidas foram realizadas por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-OES), utilizando-se o Spectro Flame M 120 E da Spectro que dispõe de recursos em seu programa que permitem fazer uma escolha criteriosa das linhas de emissão a serem utilizadas para cada elemento. Utilizou-se o método da curva analítica na determinação dos elementos, por meio de soluções-padrão multi-elementares.

4.4.7 Espectrometria de fluorescência de raios-X (“EDXRF”)

Utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X para a determinação dos elementos Co e Fe em amostras de CoFe₂O₄, pelo método de ensaio direto de amostras não-destrutivo. Os metais foram calculados por um software que permite a análise quantitativa das amostras utilizando uma biblioteca de dados de raios-X que identifica diferentes metais sem a utilização de padrões. O espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva é um RAINNY – EDX–900HS da Shimadzu. A tensão do equipamento é de 50 kV e corrente de 1000 µA e com tubo de Rh.

4.4.8 Magnetometria de amostra vibrante (“VSM”)

As amostras trituradas foram pesadas e acondicionadas em cápsulas de gelatina, que foram introduzidas no porta-amostra de plástico fixado na parte inferior da haste do magnetômetro. As amostras pesavam em torno de 25 mg, limitadas pelo volume do porta-amostra. As curvas de magnetização das amostras foram obtidas em dois equipamentos distintos, o magnetômetro de amostra vibrante da Princeton Applied Research modelo 530 e campo magnético até 10 kOe, e o magnetômetro de amostra vibrante GLOBALMAG e campo magnético até 20 kOe. Os dados foram obtidos na temperatura de 300 K.

4.5 Procedimento experimental

4.5.1 Síntese do núcleo magnético de ferrita de cobalto por coprecipitação

4.5.1.1 Influência do pH de reação

Neste estudo as nanopartículas foram obtidas segundo o procedimento descrito no item 4.3.1 vide página 58. Utilizaram-se alíquotas de 100 mL da solução de Co^{2+} $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ e de Fe^{3+} $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ numa relação molar Co:Fe=1:2. Adicionou-se lentamente NaOH 5 mol.L^{-1} à temperatura ambiente e sob agitação, até atingir o pH final desejado. Os valores de pH estudados foram 9, 10, 11, 12, 13 e 14. Utilizou-se velocidade de agitação de 2900 rpm para todos os experimentos deste estudo.

4.5.1.2 Influência da temperatura de digestão

Em todos os experimentos utilizaram-se alíquotas com concentração molar dos metais, relação molar Co:Fe, concentração molar de NaOH, temperatura e velocidade de agitação idênticas ao item (4.5.1.1). O pH final neste estudo foi 12. A digestão da solução foi realizada em três temperaturas 50, 88 e 98 °C, por um período de 1 h. Durante o processo de digestão adicionou-se água destilada aquecida à mesma temperatura do processo.

4.5.1.3 Influência do tempo de digestão

Em todos os experimentos utilizaram-se alíquotas com concentração molar dos metais, relação molar Co:Fe, concentração molar de NaOH, temperatura e velocidade de agitação idênticas ao item (4.5.1.1). O pH final neste estudo foi 13. A digestão das soluções foi realizada às temperaturas de 50 e 98 °C, e para 50 °C observou-se os tempos de 3, 7 e 9 h e para 98 °C os tempos de 10 e 30 min.

4.5.1.4 Influência da concentração molar de NaOH

Em todos os experimentos utilizaram-se alíquotas com concentração molar dos metais, relação molar Co:Fe, temperatura e velocidade de agitação idênticas ao item (4.5.1.1). A solução de NaOH foi adicionada gota a gota até atingir pH 12, e os valores de NaOH estudados foram 1, 5 e 10 mol.L⁻¹.

4.5.1.5 Influência da ordem de adição dos reagentes

Em todos os experimentos utilizaram-se alíquotas com concentração molar dos metais, relação molar Co:Fe, concentração molar de NaOH, temperatura e velocidade de agitação idênticas ao item (4.5.1.1). Adicionou-se lentamente a solução contendo os íons metálicos, sobre um volume de NaOH calculado baseando-se nas condições idênticas (concentração molar e o pH) dos experimentos anteriores, nos quais a ordem de adição era inversa.

Para facilitar a compreensão do estudo foi estabelecido que a **ordem 1** de adição, corresponderia à adição da solução de NaOH sobre a solução aquosa contendo os íons metálicos, e que a **ordem 2** corresponderia à adição da solução aquosa contendo os íons metálicos sobre a solução de NaOH.

4.5.1.6 Influência da força da base e do pH de precipitação

Em todos os experimentos utilizaram-se alíquotas, relação molar Co:Fe, temperatura e velocidade de agitação idênticas ao item anterior (4.5.1.1).

As concentrações molares das soluções alcalinas de NaOH, KOH e NH_4OH foram 10 mol.L^{-1} , os pH de precipitação foram 11, 12 e 13 para NaOH e KOH, e 9, 10 e 11 para o NH_4OH . As soluções alcalinas foram adicionadas em processo lento gota a gota.

4.5.1.7 Influência do modo de adição da base

Em todos os experimentos utilizaram-se alíquotas com concentração molar dos metais, relação molar Co:Fe, temperatura e velocidade de agitação idênticas ao item (4.5.1.1). A solução de NaOH 10 mol.L^{-1} foi adicionada de uma só vez sobre a solução de íons metálicos. O volume de NaOH 10 mol.L^{-1} adicionado corresponde ao mesmo volume que foi usado no item 4.5.1.6 para o pH 13.

4.5.1.8 Influência da concentração molar dos íons metálicos Co^{2+} e Fe^{3+}

Neste estudo utilizaram-se sete valores de concentração molar para os íons Co^{2+} (0,005; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,25 e 0,5 mol.L^{-1}) e Fe^{3+} (0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0 mol.L^{-1}), porém a relação molar Co:Fe manteve-se constante em 0,5. A solução alcalina de NaOH 5 mol.L^{-1} foi adicionada gota a gota e sob agitação constante até atingir pH 13. A identificação das amostras em relação à variação das concentrações molares pode ser vistas na TAB. 4.2.

TABELA 4.2 – Relação das amostras do estudo da influência da concentração molar inicial dos íons metálicos Co^{2+} e Fe^{3+} no precipitado obtido.

Identificação	$\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (mol.L^{-1})	$\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (mol.L^{-1})
C1	0,005/0,01	0,015
C2	0,01/0,02	0,03
C3	0,05/0,1	0,15
C4	0,1/0,2	0,3
C5	0,25/0,5	0,75
C6	0,5/1,0	1,5
C7	0,025/0,05	0,075

4.5.1.9 Influência da velocidade de agitação

Em todos os experimentos utilizaram-se alíquotas com concentração molar dos metais, relação molar Co:Fe, concentração molar de NaOH e temperatura idênticas ao item (4.5.1.1). A solução de NaOH foi adicionada gota a gota até pH 13 e as velocidades de agitação estudadas foram 6000, 10000, 14000 e 18000 rpm. O processo de agitação foi realizado por um dispersor Quimis modelo Q-252-K28.

4.5.1.10 Influência da variação da fração molar do íon Co^{+2}

Neste estudo utilizaram-se cinco valores de fração molar, $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Fe})$, 0,2; 0,33; 0,4, 0,5 e 0,6 do íon cobalto, mantendo-se a concentração molar total $(\text{Co}+\text{Fe})$ em $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$. A solução de NaOH 5 mol.L^{-1} foi adicionada gota a gota e sob agitação constante até atingir pH 13.

4.5.1.11 Influência do tratamento térmico

As alíquotas do material precipitado utilizadas neste estudo foram retiradas da amostra C6, obtida no estudo da concentração item 4.5.1.8. As amostras tinham massas aproximadas de 1 g e foram calcinadas em mufla, separadamente, até atingirem as temperaturas estabelecidas para o estudo que foram 300, 500, 700 e 900 °C. Foram realizadas também as calcinação de três amostras, sendo duas à temperatura de 300 °C por 10 e 30 min, e uma a 900 °C por 10 min. O resfriamento das amostras, ocorreu de forma natural, com a exposição das amostras à temperatura ambiente.

4.5.2 Recobrimento das nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 por $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-Si-(OCH}_2\text{CH}_3)_3$ via processo sol-gel

Os estudos do recobrimento das nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto pelo 3-aminopropiltrietoxissilano via processo sol-gel foram realizados em um arranjo experimental composto de um balão de vidro PIREX de três bocas e fundo redondo de 500 mL, uma manta aquecedora com controle de temperatura

para balão de 500 mL, um termopar PT-100 acoplado a um controlador com indicação digital da temperatura, marca Shimaden e modelo SR71. O intervalo de temperatura controlado nos experimentos foi de 90 a 98 °C¹⁷⁸.

Neste estudo foram realizados doze experimentos de silanização identificados como SAA1 até SAA12, nos quais as concentrações dos reagentes e as condições do processo de silanização, para cada experimento foram descritas e podem ser vistas na TAB. 4.3.

Os experimentos de silanização nos permitiram verificar o efeito das variáveis de processo no material híbrido orgânico/inorgânico obtido via processo sol-gel. Na etapa de recobrimento as variáveis cujo conhecimento dos seus efeitos poderá ajudar a controlar e manipular as propriedades do material híbrido são: o modo de aquecimento (com controle de temperatura ou direto), o uso do agente umectante (glicerol), o tempo de silanização, a presença do catalisador, a natureza do catalisador, a natureza do solvente, a relação molar H_2O/Si , a presença de água no meio orgânico, a presença do catalisador em meio orgânico, o tempo de silanização, a presença de água, a relação molar APTES/ H_2O , e a natureza do meio sem catalisador. As variáveis bem como os experimentos envolvidos em cada estudo podem ser vistos na TAB. 4.4.

Para avaliar a eficiência do recobrimento das nanopartículas foi realizado um estudo a partir da lixívia das amostras por soluções ácidas de HCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 2) e soluções básicas de NaOH $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 10). Duas amostras do mesmo material de cerca de 25 mg cada, foram colocadas dentro de dois frascos de vidro, um contendo 25 mL da solução de pH=2 (lixiviação ácida) e o outro contendo 25 mL da solução de pH=10 (lixiviação básica). As amostras permaneceram nas soluções por 24 h e após este período, os sobrenadantes foram filtrados e as alíquotas foram analisadas por ICP-OES para verificar a presença de ferro e cobalto na solução.

TABELA 4.3 – Condições iniciais dos experimentos de silanização via processo sol-gel.

C6 1,5 mol.L⁻¹	m (g)	t_{agit} (h) s/Δ	t_{agit} (h) c/Δ	catalisador (mL)	solvente (mL)	glicerol (mL)	pH
SAA1	1,0006	2	3 h (90-100) °C	C ₂ H ₄ O ₂ v~5	H ₂ O 90	----	4,5
SAA2	1,0002	2	1:24 h (direto)	C ₂ H ₄ O ₂ v~5	H ₂ O 90	----	4,5
SAA3	1,0000	2	3 h (90-100) °C	C ₂ H ₄ O ₂ v~5	H ₂ O 90	100	4,5
SAA4	1,0005	1	3 h (90-100) °C	HCl v~5	H ₂ O 90	100	4,5
SAA5	1,0000	2	3 h (90-100) °C	----	H ₂ O 90	100	10,9
SAA6	1,0005	1:21	2 h (90-100) °C	C ₂ H ₄ O ₂ v~1,5	C ₆ H ₅ CH ₃ 90	100	4,5
SAA7	1,0001	2	3 h (90-100) °C	C ₂ H ₄ O ₂ v~5	C ₆ H ₅ CH ₃ =90 H ₂ O=1	100	4,5
SAA8	1,0004	2	3 h (90-100) °C	----	C ₆ H ₅ CH ₃ 90	100	10,9
SAA9	1,0000	2	3 h (90-100) °C	C ₂ H ₄ O ₂ v~27,5	H ₂ O 90	100	4,5
SAA10	1,0004	2	3 h (90-100) °C	C ₂ H ₄ O ₂ v~5	H ₂ O 40	100	4,5
SAA11	1,0000	6	2:44 h (90-100) °C	C ₂ H ₄ O ₂ v~5	H ₂ O 90	----	4,5
SAA12	1,0001	6	2:44 h (90-100) °C	HCl v~4	H ₂ O 90	----	4,5

APTES(mL) = 10, exceto para SAA9 = 50

TABELA 4.4 – Relação das variáveis do processo de silanização e as amostras silanizadas correspondentes

Variáveis do processo de silanização	Amostras silanizadas
Modo de aquecimento	SAA1 e SAA2
Uso do agente umectante	SAA3 a SAA10
Tempo de silanização	SAA1 e SAA11
Presença do catalisador	SAA3 e SAA5; SAA6, SAA7 e SAA8
Natureza do catalisador	SAA3 e SAA4; SAA11 e SAA12
Natureza do solvente	SAA3 e SAA6
Relação molar H ₂ O/APTES em tolueno	SAA6 e SAA7
Relação APTES/H ₂ O	SAA3, SAA9 e SAA10

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese das partículas magnéticas de CoFe_2O_4 por coprecipitação

A obtenção das nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas com 3-aminopropiltrietoxissilano foi dividida em duas etapas: a síntese e a caracterização do núcleo magnético, juntamente com a avaliação das suas propriedades magnéticas e o recobrimento do núcleo magnético com o 3-aminopropiltrietoxissilano. O recobrimento tem a função de proteger o núcleo de ferrita em relação à lixívia do meio e de funcionalizar as partículas para que desempenhem o papel preestabelecido

O controle das propriedades das partículas é estabelecido na etapa de formação das mesmas, ou seja, na coprecipitação. Desta forma, para que os resultados sejam reprodutíveis, e as partículas apresentem as propriedades desejadas, é imprescindível que as condições experimentais iniciais sejam estabelecidas e fixadas.

5.1.1 Influência do pH na formação da CoFe_2O_4

Neste estudo as partículas foram obtidas segundo o procedimento descrito no item 4.5.1.2. O pH da solução durante o processo de precipitação tem uma influência direta na natureza do produto¹⁹³⁻¹⁹⁴. Os precipitados obtidos apresentaram aspectos diversos com a variação do pH.

Estas observações baseiam-se nas características físicas tais como volume, cor, e também na altura atingida pelo precipitado na parede do béquer, quando exposto a um campo magnético externo de um ímã permanente (ímã de um *hard disk* de computador). Na FIG. 5.1 observa-se que houve variação no volume dos precipitados e na FIG. 5.2 observa-se a mudança da intensidade da cor e da susceptibilidade magnética dos precipitados. A redução do volume e a

alteração da cor de marrom avermelhado para marrom escuro indicam que em pH menor tem-se quantidade maior de hidróxidos e oxihidróxidos (cor marrom avermelhado, flocos e não magnéticos) e menor de ferrita de cobalto (cor preta, pó e magnéticas). Este argumento parece encontrar fundamento quando se observa a altura atingida pelo precipitado na parede do béquer, que qualitativamente corresponde à susceptibilidade magnética do material, quando exposto a um ímã permanente.

A avaliação qualitativa visual dos precipitados indicou tratar-se de uma mistura¹⁹³⁻¹⁹⁴ provavelmente de hidróxidos mistos $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$, oxihidróxidos $\alpha\text{-FeOOH}$ e CoFe_2O_4 , que têm o volume reduzido, a susceptibilidade magnética aumentada e o percentual de ferrita de cobalto aumentado quando do aumento do pH.

FIGURA 5.1 - Foto ilustrativa da variação do volume dos precipitados em pH 9, 10, 11, 12, 13 e 14 com NaOH.

FIGURA 5.2 - Fotos ilustrativas da variação da cor, volume e susceptibilidade magnética dos precipitados em pH 9, 10, 11, 12, 13 e 14.

Na FIG. 5.3 são mostradas as micrografias eletrônicas de transmissão dos materiais obtidos em pH diferentes. Elas mostram que os materiais precipitados em pH diferentes apresentam-se como aglomerados de partículas compostas de fases amorfa, na sua grande maioria, e cristalina com tamanhos nanométricos. Embora a falta de nitidez das fotos tenha dificultado a determinação precisa do tamanho das nanopartículas, observa-se que os aglomerados formados por estas são menores que 200 nm.

FIGURA 5.3 – Micrografias MET dos precipitados em pH de 9 a 14.

As micrografias eletrônicas de varredura FIG. 5.4 para os materiais obtidos com a variação do pH apresentaram morfologia não homogênea composta por aglomerados de partículas da ordem de 2 μm contendo fases amorfa e cristalina, para todos os pH estudados. A heterogeneidade de forma das partículas foi atribuída a alta energia de atração superficial das nanopartículas.

As análises por EDS permitem a imediata identificação dos elementos químicos e o mapeamento da distribuição dos elementos por região no material, gerando mapas composicionais dos elementos desejados. Elas são consideradas quantitativas na região correspondente as micrografias, porém, para a amostra como um todo, devemos considerá-la como semiquantitativa. Com o intuito de

identificar os elementos presentes e estabelecer uma relação atômica entre eles, optou-se por realizar análises de EDS. O método apresenta limitações da análise pelo Z médio da região ionizada, já que somente os elementos com Z superior a 4 são detectados e quantificados por essa técnica.

FIGURA 5.4 - Micrografias MET e espectros de EDS dos precipitados em pH de 9 a 14.

Através das análises dos elementos Co e Fe por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) foi possível fazer uma avaliação da composição elemental dos materiais sintetizados com pH diferentes. De acordo com esses espectros foram encontradas as razões atômicas 0,61 e 0,53, que correspondem às composições $\text{Co}_{1,14}\text{Fe}_{1,86}\text{O}_x$ e $\text{Co}_{1,04}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_x$, para os pH 12 e 13, respectivamente.

Os precursores resultantes da reação de precipitação foram caracterizados por meio de difração de raios X, para identificação das fases

presentes e medidas do tamanho médio do cristalito pelo alargamento do pico de difração de maior intensidade (311) da fase majoritária, usando a fórmula de Scherrer¹⁹².

Na FIG. 5.5 são mostrados os difratogramas de raios-X das amostras obtidas por precipitação nos pH 9, 10, 11, 12, 13 e 14 e, na TAB. 5.1 encontram-se identificadas as fases e os valores 2θ dos picos correspondentes aos padrões JCPDS.

FIGURA 5.5 - Difratogramas de raios-X dos precipitados em pH de 9 a 14.

A comparação entre os valores dos picos centrados em 2θ nos difratogramas das amostras com os padrões JCPDS das fases identificadas na TAB 5.1, mostram que em todas as composições foram identificados picos de difração característica da fase majoritária com estrutura tipo espinélio CoFe_2O_4 (JCPDS # 22-1086). Picos correspondentes ao NaCl (JCPDS # 5-628) e a outras fases com linhas de difração bastante próximas às da CoFe_2O_4 foram consideradas como fases secundárias de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS # 39-1346), $\alpha\text{-FeOOH}$ (JCPDS # 29-713) e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (JCPDS # 22-346) que podem estar presentes em menor proporção já que os picos são alargados e a resolução das linhas espectrais apresentaram muito ruído.

TABELA 5.1 - Valores de 2θ dos picos mais significativos dos padrões JCPDS das fases identificadas nas amostras e os pH correspondentes

NaCl JCPDS 5-628	$\alpha\text{-FeOOH}$ JCPDS 29-713	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ JCPDS 39-1346	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ JCPDS 22-346	CoFe_2O_4 JCPDS 22-1086
27,33	17,8	30,24	18,47	18,29 111
31,69	21,22	35,63	30,81	30,08 220
45,45	26,32	43,28	35,02	35,44 311
56,48	33,24	53,73	40,99	37,06 222
66,23	34,7	57,27	43,04	43,06 400
75,30	36,06	62,93	52,55	53,45 422
83,97	36,65	90,23	57,56	56,97 511
	39,98		62,73	62,59 440
	41,19			74,01 533
	53,24			
	59,02			
pH 9, 10 e 11	pH 12 e 13	pH 9, 10, 11, 12, 13 e 14	pH 9, 10, 11, 12, 13 e 14	pH 9, 10, 11, 12, 13 e 14

Verificou-se que a quantidade de fase secundária é inversamente proporcional ao aumento do pH, acima do pH 13 a presença da fase $\alpha\text{-FeOOH}$ não foi mais observada. A quantidade de CoFe_2O_4 aumentou com o aumento do pH, isto pode ser comprovado pela melhor identificação no formato dos picos e nos valores de 2θ . A forma e largura dos picos indicaram que a cristalinidade e o tamanho médio dos cristalitos aumentaram^{178,195} com o aumento do pH, e no caso das outras fases a situação foi inversa, havendo uma diminuição na intensidade

das mesmas. Utilizando a fórmula 4.2 foi possível calcular o diâmetro médio do cristalito no plano (311), os valores encontrados foram 5; 7,3; 10,2; 10,2; 11,6 e 8,6 para os materiais obtidos nos pH 9, 10, 11, 12, 13 e 14, respectivamente. Nas amostras de pH 12 e 13 há evidências da presença de goetita α -FeOOH (JCPDS 29-713).

Na FIG. 5.6 são mostrados os espectros na região do infravermelho dos precipitados obtidos em diferentes valores de pH. Os espectros mostraram bandas largas e intensas atribuídas ao estiramento ν_{OH} na região de $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, e deformações angulares δ_{HOH} na região de $1624\text{ a }1628\text{ cm}^{-1}$. Duas bandas em $902\text{ e }801\text{ cm}^{-1}$ foram observadas e atribuídas às vibrações angulares Fe-O-H na α -FeOOH típicas da fase goethita¹⁹⁶⁻²⁰¹. Bandas largas de intensidade média atribuídas ao estiramento ν_1 foram detectadas na região de $662\text{ a }613\text{ cm}^{-1}$. Também, foram observadas bandas de estiramento ν_2 na região de $467\text{ a }457\text{ cm}^{-1}$ de intensidade muito fraca. A ferrita de cobalto^{161,202-203,205} pode ser caracterizada pela banda de (ν_1) $\sim 575\text{ cm}^{-1}$.

FIGURA 5.6 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos precipitados em pH de 9 a 14.

As bandas fortes em $1490\text{ e }1340\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas à água de cristalização dentro da rede cristalina da ferrita de cobalto.

Na FIG. 5.7 são mostradas as curvas termogravimétricas de TGA e DTGA das amostras preparadas variando-se o pH das soluções finais de precipitação. O primeiro evento térmico ocorreu no intervalo de 35 a 120 °C e está associado à desidratação das amostras, com inflexão na curva de TGA. O segundo evento está associado à inflexão da curva de DTGA entre 120 e 269 °C, que corresponderia às prováveis transformações dos hidróxidos e/ou oxihidróxidos¹⁸² em CoFe_2O_4 ¹³⁵ e, também, ao início da cristalização da CoFe_2O_4 . O terceiro evento entre 260 e 600 °C pode ser atribuído à perda de água estrutural¹⁴⁵. Acima de 600°C não deveria haver perda de massa, já que teríamos apenas a finalização do processo de cristalização, porém, observou-se uma inflexão bastante intensa da curva de DTGA em torno de 818 °C (P.F. NaCl= 800 °C), que corresponde à presença de NaCl¹³³ (P.F.=810 °C) formado durante a reação como subproduto e presente no precipitado nos pH 9, 10 e 11, em decorrência da lavagem incompleta, este resultado confirma a afirmação feita na avaliação dos difratogramas de raios-X.

FIGURA 5.7 – Curvas de TGA e DTGA dos precipitados em pH de 9 a 14.

As curvas termogravimétricas TGA indicam que as maiores perdas de massa ocorreram em pH mais baixos, estas perdas são relativas à H_2O adsorvida na superfície e na rede cristalina, a presença de hidróxidos e/ou oxihidróxidos.

As curvas de magnetização apresentadas na FIG. 5.8 exibem comportamento magnético típico de material superparamagnético, isto é, não existem valores significativos de coercividade e de magnetização remanescente. A magnetização aumentou com o aumento do pH, exceto para o pH 14 no qual observou-se a redução da magnetização.

FIGURA 5.8 – Curvas de magnetização dos precipitados em pH de 9 a 14.

Este resultado corrobora com os difratogramas da FIG. 5.5, e sugere que as reduções da cristalinidade devem-se à formação de hidróxidos solúveis, exemplo $\text{Co}(\text{OH})_2$, no excesso de íons hidroxila, que deixaram de contribuir para a formação da ferrita de cobalto.

5.1.2 Influência da temperatura de digestão na formação da CoFe_2O_4

O material obtido após a precipitação não está totalmente convertido na forma do produto final desejado, CoFe_2O_4 , como observado no estudo anterior item 5.1.1. A transformação do material obtido em ferrita requer uma etapa de tratamento térmico²⁰⁵⁻²⁰⁷ para completar a desidratação e a cristalização. O precipitado foi aquecido na própria solução alcalina (digestão) para se obter a ferrita de cobalto pura. Na FIG. 5.9 é mostrada a fotografia contendo os precipitados após a etapa de digestão por 1h nas temperaturas de 50, 88 e 98 °C.

FIGURA 5.9 – Foto dos precipitados após a digestão às temperaturas de 50, 88 e 98 °C.

Pode-se observar na FIG. 5.9 que o volume ocupado pelo material após o tratamento de digestão tornou-se bastante reduzido, diminuindo com o aumento da temperatura de digestão. Este comportamento demonstra que o efeito da temperatura no material precipitado é significativo, sendo a temperatura responsável pela transformação das fases hidróxido e oxihidróxido do precipitado para a fase ferrita^{118-119,121,133,139,142,149,151,154,155}.

As micrografias desse estudo (FIG. 5.10) revelaram que os precipitados são aglomerados, compostos de fases amorfa (região mais clara) e cristalina (região mais escura) e que a cristalinidade, aumentou com o aumento da temperatura. O valor médio estimado do tamanho da partícula por MET foi calculado por comparação com o tamanho da escala de 200 nm, e apenas para a temperatura de 98 °C, porque neste caso tem-se uma distribuição relativamente homogênea das partículas e predominância da fase cristalina. O valor calculado do diâmetro médio das partículas para a temperatura de 98 °C foi ≈ 15 nm. Comparando-se as micrografias MET dos materiais após a digestão observa-se um aumento na cristalinidade com a elevação da temperatura. A predominância da fase cristalina pode ser observada pela quantidade e regularidade dos pontos escuros em relação aos pontos claros.

Os resultados de MEV (A, B e C) e EDS (A', B' e C') das amostras após 1 h de digestão nas temperaturas de 50, 88 e 98 °C são mostrados na FIG. 5.11. As micrografias indicaram que os materiais obtidos apresentam morfologia não homogênea na forma de aglomerados de partículas nanométricas

compostas de fases amorfa e cristalina e com tamanho médio de aglomerado menor do que 100 nm. Comparando-se as MEV das amostras tratadas termicamente com as MEV das amostras sem tratamento térmico Fig 5.5, observa-se que a temperatura favorece o aumento do tamanho dos grãos; isto pode ser visto pelo aumento no diâmetro dos cristalitos.

FIGURA 5.10 – Micrografias MET dos precipitados após a digestão às temperaturas de 50, 88 e 98 °C.

A análise dos elementos Co e Fe por EDS (FIG. 5.11), indicou que as razões atômicas Fe:Co encontradas para as temperaturas de 50, 88 e 98 °C foram: 0,51; 0,52 e 0,53; respectivamente. Com base nestes valores sugeriu-se que as composições aproximadas sejam $\text{Co}_{1,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_x$, $\text{Co}_{1,04}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_x$ e $\text{Co}_{1,02}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_x$, para as temperaturas de 50, 88 e 98 °C, respectivamente.

Na FIG. 5.12 são mostrados os difratogramas de raios-X dos precipitados após a digestão por 1h nas temperaturas de 50, 88 e 98 °C. Comparando-se os valores 2θ dos picos dos difratogramas obtidos com os dos padrões JCPDS da CoFe_2O_4 (JCPDS 22-1086) e da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 39-1346) descritos na TAB. 5.1, podemos afirmar a presença da fase, CoFe_2O_4 , confirmada pela linha de difração do plano (111)²⁰⁶⁻²⁰⁷ do ângulo 2θ igual a 18,29°. Esta linha é característica do difratograma da fase espinélio da CoFe_2O_4 , porém não podemos garantir que ela seja a única fase presente, porque ambas as fases CoFe_2O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ possuem estrutura tipo espinélio e linhas de reflexão bastante próximas²⁰⁷.

FIGURA 5.11 - MEV e EDS dos precipitados após a digestão às temperaturas de 50 °C (A, A'), 88 °C (B, B') e 98 °C (C, C').

FIGURA 5.12 - DRX dos precipitados após a digestão às temperaturas de 50, 88 e 98 °C.

O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir da medida da largura a meia altura no pico que corresponde à linha de reflexão (311) do difratograma da ferrita de cobalto. Os valores dos cristalitos (D_{311}) calculados para

cada uma das temperaturas de digestão foram 15,1; 21,7 e 20,7 nm para as temperaturas de 50, 88 e 98 °C, respectivamente. O aumento da cristalinidade como foi observado nas MET pode ser confirmado pelos DRX quando se observa a alteração na intensidade dos picos, que se tornaram mais definidos com o aumento da temperatura.

Na FIG. 5.13 são mostrados os espectros de FTIR das amostras tratadas às temperaturas de 50, 88 e 98 °C. As bandas na região de 3000 a 3500 cm^{-1} com máximo em 3400 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento ν_{OH} da água^{205,208-209}. A banda em $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ segundo Waldron²⁰³, é característica das vibrações da deformação angular da água $\delta_{\text{H-O-H}}$. e que foram observadas neste material em $\sim 1625 \text{ cm}^{-1}$. A maghemita pode ser caracterizada pelas bandas 580 cm^{-1} (ν_1), que é atribuída à deformação Fe-O nos sítios tetraédricos e octaédricos. A fase ferrita de cobalto presente no material é caracterizada pela banda de estiramento em 598 cm^{-1} com ombro em 460 cm^{-1} . Segundo Lenglet¹⁶¹⁹ e colaboradores, este resultado corresponde a uma partícula com forma esférica. No presente trabalho, estas bandas foram observadas na região de 580 a 598 cm^{-1} . O aumento da temperatura de digestão afeta a natureza das fases presentes e o conteúdo de água no precipitado. Esta afirmação baseia-se na redução da intensidade da banda de estiramento da água em $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$, que está relacionada com a água presente no material, e com o aumento da intensidade da banda de 598 cm^{-1} , que corresponde à fase ferrita presente no material.

As curvas de TGA e DTGA do precipitado após a etapa de digestão às temperaturas de 50 e 98 °C são mostradas na FIG. 5.14. Verificou-se que as perdas de massa totais para as condições de 50 e 98 °C foram 17,15 % e 20,28 %, respectivamente e os percentuais correspondentes aos resíduos finais foram 82,85 % para a condição de 50 °C e 79,72 % para 97 °C. A maior perda de massa sugere que a transformação dos hidróxidos e dos oxihidróxidos para ferrita foi maior no precipitado obtido na condição de 98 °C.

FIGURA 5.13 - FTIR dos precipitados após a digestão às temperaturas de 50, 88 e 98 °C.

FIGURA 5.14 - Curvas de TGA e DTGA, dos precipitados após a digestão às temperaturas de 50 e 98 °C.

As curvas de magnetização mostradas na FIG. 5.15 indicaram que as amostras obtidas nas temperaturas de 88 e 98 °C possuem histerese, isto é, os valores da coercividade e da magnetização remanescente são significativos, sugerindo que as amostras são ferrimagnéticas. No caso da amostra obtida à

temperatura de 50 °C, a curva de magnetização exibe um comportamento típico de um material superparamagnético, isto é, não há coercividade e nem magnetização remanescente.

A temperatura de 98 °C foi a que favoreceu a formação de precipitados com maior magnetização, rendimento em CoFe_2O_4 e cristalinidade.

FIGURA 5.15 - Curvas de magnetização dos precipitados após a digestão às temperaturas de 50, 88 e 98 °C.

5.1.3 Influência do tempo de digestão do precipitado na formação da CoFe_2O_4

Após os resultados obtidos no estudo anterior (item 5.1.2) da influência da temperatura de digestão para 1 h de aquecimento, estabeleceu-se que o estudo da influência do tempo de digestão seria realizado com os dois melhores resultados, 50 e 98 °C. À temperatura de 50 °C obteve-se a condição de superparamagnetismo e à temperatura de 98 °C o maior valor de magnetização a 10 kOe. Assim, pensando-se em obter um material com magnetização elevada e sem histerese ($M_r=0$ e $H_c=0$), determinou-se que os tempos de digestão seriam 3, 7 e 9 h para a temperatura de 50 °C e 10 e 30 min para a temperatura de 98 °C.

Na FIG. 5.16 observa-se que, para a temperatura de 50 °C, a magnetização se reduziu com o aumento do tempo de digestão, e ocorreram dois tipos de comportamento magnético, o ferrimagnético para a amostra de 3 h e o superparamagnético para as amostras de 7 e 9 h. A redução da magnetização com o tempo de digestão sugere que tenha ocorrido ao longo do tempo a formação de fases não magnéticas ou a dissolução de parte da fase magnética formada.

FIGURA 5.16 – Curvas de magnetização dos precipitados após a digestão à temperatura de 50 °C e tempos de digestão de 3, 7 e 9 h.

Os resultados de MEV das amostras após 3, 7 e 9 h de digestão na temperatura de 50 °C são mostrados na FIG. 5.17. As microscopias indicam que os materiais obtidos são aglomerados não homogêneos constituídos de fases amorfa e cristalina, com tamanho médio de aglomerados menores do que 100 μm .

A análise dos elementos Co e Fe por EDS (FIG. 5.17), indicou que as razões atômicas Co:Fe encontradas para os tempos de digestão de 3, 7 e 9 h à temperatura de 50 °C foram: 0,52; 0,54 e 0,52, respectivamente. Tomando-se por base estes valores sugeriu-se que as composições aproximadas seriam

$\text{Co}_{1,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_x$, $\text{Co}_{1,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_x$ e $\text{Co}_{1,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_x$, para os tempos de digestão 3, 7 e 9 h, respectivamente.

FIGURA 5.17 – MEV e EDS dos precipitados após a digestão à temperatura de 50 °C e tempos de digestão de 3, 7 e 9 h.

Os difratogramas de raios-X das amostras obtidas à temperatura de digestão de 50 °C (FIG. 5.18) nos tempos de 3, 7 e 9 h, indicaram que elas são na sua grande maioria amorfas e que os cristalitos nos tempos de digestão de 7 e 9 h têm tamanhos muito reduzidos. Dentre as amostras, a que apresentou cristalinidade superior e pico mais estreito foi a do tempo de digestão de 3 h.

Na FIG. 5.19 observa-se que as amostras obtidas à temperatura de digestão de 98 °C com tempos de 10 e 30 min possuem forma e dimensões praticamente idênticas, exceto por uma redução mínima nos valores de magnetização para o tempo de 30 min, porém esta pequena diferença está dentro do erro do aparelho que é de 5 %. O comportamento magnético das amostras foi típico de material ferrimagnético.

Os difratogramas de raios-X das amostras correspondentes à temperatura de digestão de 98 °C e tempos de 10 e 30 min (FIG. 5.20) são praticamente idênticos no que diz respeito à cristalinidade bastante elevada, a

composição das fases presentes e ao tamanho dos cristalitos. É possível identificar a presença de três fases distintas: CoFe_2O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

FIGURA 5.18 – DRX dos precipitados após a digestão à temperatura de 50 °C e tempos de digestão de 3, 7 e 9 h.

FIGURA 5.19 - Curvas de magnetização dos precipitados após a digestão à temperatura de 98 °C e tempos de digestão de 10 e 30 min.

FIGURA 5.20 - DRX dos precipitados após a digestão de à temperatura de 98 °C e tempos de digestão de 10 e 30 min.

5.1.4 Influência da concentração de NaOH na síntese de CoFe_2O_4

O estudo da influência^{122-123,178} da concentração de NaOH para formação da ferrita de cobalto mostrou que quanto maior a concentração do hidróxido de sódio maior a densidade do precipitado da fase CoFe_2O_4 formada, com pH fixo em ~12, o que pode ser visto na FIG. 5.21.

FIGURA 5.21 – Foto dos precipitados formados com NaOH nas concentrações de 1, 5 e 10 mol.L^{-1} .

As microscopias eletrônicas de varredura FIG. 5.22 indicaram que as amostras são aglomerados de partículas com tamanhos superiores a 200 nm compostas de fases amorfa e cristalina. A análise dos elementos Co e Fe por EDS (FIG. 5.22), indicaram que as razões atômicas Co:Fe encontradas para as concentrações de NaOH 1, 5 e 10 mol.L^{-1} foram: 0,55; 0,61 e 0,51, respectivamente. Estes resultados correspondem às composições aproximadas

de $\text{Co}_{1,06}\text{Fe}_{1,94}\text{O}_x$ para $\text{NaOH } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{Co}_{1,14}\text{Fe}_{1,86}\text{O}_x$ para $\text{NaOH } 5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Co}_{1,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_x$ para $\text{NaOH } 10 \text{ mol.L}^{-1}$.

FIGURA 5.22 – MEV e EDS dos precipitados formados com NaOH nas concentrações de 1, 5 e 10 mol.L⁻¹.

Os materiais obtidos a partir da precipitação com diferentes concentrações do hidróxido de sódio foram caracterizados por meio de difração de raios-X, para identificação das fases presentes e obtenção das medidas do tamanho médio de cristalito, utilizando-se a fórmula de Scherrer¹⁹², pelo alargamento do pico de difração de maior intensidade da fase majoritária, CoFe_2O_4 (FIG. 5.23).

Comparando-se os valores 2θ dos picos dos difratogramas obtidos com os dos padrões JCPDS da CoFe_2O_4 (JCPDS 22-1086) e da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 39-1346), verificou-se a presença da fase majoritária, CoFe_2O_4 , pela linha de difração do plano (111)²⁰⁶⁻²⁰⁷ ângulo 2θ igual a $18,64^\circ$ linha característica da CoFe_2O_4 e que não é observada no difratograma da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, porém não se pode garantir que ela seja a única fase presente¹⁸⁹. Como comentado anteriormente ambas as fases CoFe_2O_4 (JCPDS 22-1086)¹¹⁹ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 39-1346) possuem estrutura tipo espinélio e linhas de reflexão bastante próximas.

A ferrita obtida com concentração de NaOH 5 mol.L⁻¹, apresentou características mais cristalinas embora haja evidências da presença de fases minoritárias como a goetita α -FeOOH (JCPDS 29-713).

FIGURA 5.23 - DRX dos precipitados formados com NaOH nas concentrações de 1, 5 e 10 mol.L⁻¹.

Utilizando a fórmula da equação 4.2 foi possível calcular o diâmetro médio do cristalito no plano (311), os valores encontrados foram 7,07; 8,03 e 8,26 para as concentrações de NaOH 1, 5, 10 mol.L⁻¹ respectivamente.

A forma e largura dos picos indicaram que a cristalinidade e o tamanho médio dos cristalitos aumentaram para a concentração de NaOH 5 mol.L⁻¹.

Na FIG. 5.24 apresentam-se os espectros na região do infravermelho da ferrita de cobalto obtida variando-se a concentração de NaOH. Os espectros mostraram bandas largas e intensas atribuídas ao estiramento ν_{OH} na região ²⁰⁸⁻²¹³ de ~ 3385 cm⁻¹, e deformações angulares δ_{HOH} na região de ~ 1627 cm⁻¹. Uma banda de intensidade média em 901 cm⁻¹ e um ombro em 933 cm⁻¹ foram observados e atribuídos as vibrações angulares Fe-O-H na α -FeOOH ^{189,196-199} típicas da fase goetita. Bandas largas de intensidade média atribuídas ao estiramento $\nu_{M_O-O-M_t}$ foram detectadas na região ²⁰⁸⁻²¹³ de 662 a 613 cm⁻¹.

Também, foram observadas bandas de estiramento $\nu_{\text{M}_0\text{-O}}$ na região de 467 a 457 cm^{-1} de intensidade muito fraca. A ferrita de cobalto pode ser caracterizada pelas bandas^{161,202,205} de $(\nu_1) \sim 575 \text{ cm}^{-1}$.

FIGURA 5.24 - Espectros de FTIR dos precipitados formados com NaOH nas concentrações de 1, 5 e 10 mol.L^{-1} .

O estudo da influência da concentração molar de NaOH sobre o comportamento magnético e das amostras para um valor de pH igual a 12, pode ser visto na FIG. 5.25. Todas as amostras apresentaram comportamento típico de materiais superparamagnéticos. Os valores da magnetização em 10 kOe das amostras, aumentou com o aumento da concentração molar de NaOH, sendo 4,66; 5,18 e 7,28 emu.g^{-1} para os valores de 1, 5 e 10 mol.L^{-1} , respectivamente. O valor da magnetização de saturação foi obtido através do gráfico de M versus $1/H$, no qual a extrapolação para $1/H = 0$ dá o valor de M_s .

Os valores de magnetização de saturação encontrados foram 4,31; 4,83 e 7,05 emu.g^{-1} para as ferritas obtidas com concentrações de NaOH iguais a 1, 5 e 10 mol.L^{-1} . Os diâmetros obtidos para as partículas estudadas foram 17,6, 17,42 e 15,69 nm que estão dentro da margem de erro do diâmetro crítico de magnetização.

FIGURA 5.25 – Curvas de magnetização dos precipitados formados com NaOH nas concentrações de 1, 5 e 10 mol,L⁻¹.

5.1.5 Influência da ordem de adição dos reagentes na síntese da CoFe₂O₄

Para facilitar a compreensão do estudo da influência da ordem de adição foi estabelecido que a **ordem 1**, corresponderia à adição da solução de NaOH sobre a solução aquosa contendo os íons metálicos, e que a **ordem 2** corresponderia à adição da solução aquosa contendo os íons metálicos sobre a solução de NaOH. O efeito da influência¹⁸⁰ da **ordem de adição (1 e 2)** dos reagentes no comportamento magnético das amostras, apresentadas nas FIG. 5.25 e 5.26 e na TAB. 5.2.

TABELA 5.2 – Influência da ordem de adição dos reagentes no comportamento magnético das amostras

NaOH	1 mol.L ⁻¹	5 mol.L ⁻¹	10 mol.L ⁻¹
	M (emu.g ⁻¹)	M (emu.g ⁻¹)	M (emu.g ⁻¹)
Ordem 1	4,66	5,18	7,28
Ordem 2	5,04	4,95	3,85

FIGURA 5.26 – Curvas de magnetização dos precipitados obtidos com a ordem de adição 2.

A TAB. 5.2 e as curvas de magnetização da FIG. 5.25 mostram que, para a ordem de adição 1, o aumento da concentração molar do agente precipitante favorece a formação de partículas de tamanhos maiores, portanto, maior magnetização. Na ordem de adição 2 os valores de magnetização foram muito próximos, sendo um pouco menor no caso da concentração de 10 mol.L⁻¹, o que significa que a inversão da ordem de adição favorece a formação de partículas de tamanhos menores, portanto, menor magnetização, quando comparamos os dois resultados, 7,28 emu.g⁻¹ (ordem 1) com 3,85 emu.g⁻¹ (ordem 2).

Na FIG. 5.27 são mostrados os difratogramas das amostras obtidas com a ordem de adição 2.

Observou-se que os difratogramas das amostras preparadas com a **ordem 1** (FIG. 5.23), apresentaram picos mais estreitos e no caso da concentração 5 mol.L⁻¹, mais definidos; isto significa que as partículas têm tamanhos maiores em relação às da ordem 2. Comparando-se os valores de 2θ dos picos nos difratogramas de ordem 1, supõe-se que as fases presentes devam ser γ -Fe₂O₃, CoFe₂O₄, Fe(OH)₃ para todas as concentrações de NaOH, porém no caso de NaOH 5 mol.L⁻¹ tem-se 2θ (21,22°) que corresponderia à presença da

α -FeOOH. No caso da ordem 2 os picos são mais largos e indefinidos que os da ordem 1, as fases possíveis seriam γ -Fe₂O₃, CoFe₂O₄ e Fe(OH)₃. Acredita-se que a adição da solução de metais sobre a solução do agente precipitante, favoreça a formação de compostos amorfos com tamanhos reduzidos, por causa do excesso de íons hidroxila presentes na solução que levaria à formação rápida dos hidróxidos.

FIGURA 5.27 – Difratogramas de DRX dos precipitados obtidos com a ordem de adição 2.

Na FIG. 5.28 são mostrados os resultados de MEV e EDS para as amostras obtidas com a ordem de adição 2.

FIGURA 5.28 – Microscopia MEV e EDS dos precipitados obtidos com a ordem de adição 2.

As microscopias MEV apresentam amostras amorfas (fase predominante) e cristalina, com composições semi-qualitativas próximas entre si, porém as razões Co:Fe foram 0,53, 0,54 e 0,53, para as concentrações de NaOH 1, 5 e 10 mol.L⁻¹, respectivamente.

Na FIG. 5.29 são mostrados os FTIR das amostras obtidos para a ordem de adição 2. Observa-se que os gráficos das amostras obtidas com NaOH 1, 5 e 10 mol.L⁻¹ possuem bandas semelhantes acima de 1250 cm⁻¹, a banda de ~3780 cm⁻¹, característica da vibração de estiramento simétrico do grupo (OH), a banda larga em 3355 cm⁻¹ assinala água de hidratação, uma banda larga entre 3200 e 3400 cm⁻¹ corresponde ao modo de estiramento O-H dos grupos hidroxila não dissociados. As bandas²⁰⁸⁻²¹⁰ no intervalo de 1340 a 1550 cm⁻¹ correspondem à água de coordenação incorporada dentro da rede. A goetita α -FeOOH não tratada¹⁹⁵ possui bandas¹⁶¹ em 650(média), 796(forte), 890(forte), 1386(média) e 1644(fraca) cm⁻¹ e a lepidocrocita não tratada^{196,215} γ -FeOOH possui bandas vibracionais¹⁴⁵ do grupo –OH em 1150, 1020 e 750 cm⁻¹, assim as bandas¹⁴⁵ de 1068, 929 e 850 cm⁻¹ presentes nos FTIR das amostras podem estar relacionadas com a provável presença das fases γ -FeOOH e α -FeOOH. Bandas¹⁴⁵ em 1100 cm⁻¹ e 730 cm⁻¹ são características para as vibrações das bandas M-OH e M-OH₂ de complexos polinucleares¹⁴⁵ e a de 950 cm⁻¹ para o grupo –OH de oxihidróxidos.

FIGURA 5.29 – FTIR dos precipitados obtidos com a ordem de adição 2.

5.1.6 Influência do tipo de base (NH_4OH e KOH) e do pH de precipitação.

No estudo da influência do tipo de solução alcalina, observou-se que, todos os precipitados obtidos com KOH e NH_4OH possuíam aspecto de flocos de cor marrom escura e apresentavam comportamento magnético reduzido quando na presença de um ímã forte. Nos experimentos com KOH 10 mol.L^{-1} (FIG. 5.30), os sobrenadantes um dia após o experimento eram límpidos e os volumes dos precipitados praticamente idênticos.

Entretanto, quando se utilizou NH_4OH 10 mol.L^{-1} , uma base fraca, os sobrenadantes dos experimentos com pH 9, 10 e 11, após um dia repouso (FIG. 5.31) sofreram alteração na composição e na cor, passando de incolor no dia da precipitação para vermelha um dia após a precipitação, indicando que houve oxidação do complexo¹⁸⁵ de Co^{2+} para Co^{3+} e dissolução de cobalto, a cor vermelha é atribuída aos íons hidratados octaédricos¹⁸⁵ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Observou-se que a intensificação da cor vermelha do sobrenadante aumentou com o aumento do pH, conseqüentemente, a concentração do íon Co^{2+} aumentou no sobrenadante e diminuiu na fase precipitada.

FIGURA 5.30 - Amostras precipitadas com KOH 10 mol.L^{-1} em pH 11, 12 e 13.

FIGURA 5.31 - Amostras precipitadas com NH_4OH 10 mol.L^{-1} em pH 9, 10 e 11.

Devido esta alteração no comportamento das ferritas precipitadas com NH_4OH , resolveu-se analisar a concentração de cobalto e ferro nos sobrenadantes. As alíquotas analisadas foram retiradas das soluções mãe e dos sobrenadantes após três lavagens subsequentes, perfazendo-se quatro alíquotas para cada pH. Na FIG. 5.32 é mostrada a foto das alíquotas para os pH 11, 10 e 9. Os valores de Co e Fe foram obtidos por ICP-OES e estão apresentados na TAB. 5.3.

FIGURA 5.32 – Foto das alíquotas das soluções mãe e dos sobrenadantes, após 3 lavagens consecutivas dos precipitados com NH_4OH 10 mol.L^{-1} em pH 9, 10 e 11.

TABELA 5.3 – Valores de ICP-OES para Co e Fe nos sobrenadantes dos precipitados com NH_4OH 10 mol.L^{-1} em pH 9, 10 e 11.

Identificação do sobrenadante	Base	pH	Co ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
antes da 1ª lavagem	NH_4OH	11	346,5	0,301
após a 1ª lavagem	NH_4OH	11	105,6	0,035
após a 2ª lavagem	NH_4OH	11	26,7	<0,033
após a 3ª lavagem	NH_4OH	11	3,01	0,030
antes da 1ª lavagem	NH_4OH	10	51,8	0,037
após a 1ª lavagem	NH_4OH	10	7,81	0,037
após a 2ª lavagem	NH_4OH	10	0,558	<0,03
após a 3ª lavagem	NH_4OH	10	0,089	0,033
antes da 1ª lavagem	NH_4OH	9	3,57	0,077
após a 1ª lavagem	NH_4OH	9	0,572	0,044
após a 2ª lavagem	NH_4OH	9	0,700	0,033
após a 3ª lavagem	NH_4OH	9	0,451	0,031
antes da 1ª lavagem	KOH	13	<0,05	0,036
antes da 1ª lavagem	KOH	12	<0,05	<0,03
antes da 1ª lavagem	KOH	11	0,05	<0,03

Ainda analisando os resultados apresentados na TAB. 5.3, pode-se afirmar que a concentração de ferro nos sobrenadantes manteve-se praticamente a mesma independente da base utilizada e do pH de precipitação, exceto no sobrenadante da 1ª lavagem. Observou-se que a maior quantidade de ferro e, especialmente, de cobalto no sobrenadante, foi encontrada quando o pH final de precipitação foi 11, sugerindo que houve dissolução das espécies de cobalto, devido à complexação dos íons Co^{2+} com os íons NH_3 formando um complexo (FIG. 5.33) de cor característica¹⁸⁵. Os íons de Fe^{3+} dissolvidos sofreram rapidamente precipitação em meio básico como hidróxido.

FIGURA 5.33 – Complexo do íon Co^{3+} em solução de NH_4OH 10 mol.L⁻¹ e pH 11.

Nas FIG. 5.34 e 5.35 apresentam-se as micrografias eletrônicas de varredura e análises de EDS para os materiais precipitados com KOH e NH_4OH respectivamente. As micrografias das ferritas obtidas com KOH apresentam morfologia heterogênea e aglomerados com tamanhos menores do que 20 μm , para todos os pH de KOH estudados (FIG. 5.34). Já para o material precipitado com NH_4OH observa-se que a morfologia é mais homogênea e o tamanho dos aglomerados é menor. A falta de homogeneidade nas amostras foi atribuída ao processo de moagem pouco eficiente.

Por meio das análises dos elementos Co e Fe por espectroscopia de raios-X por energia dispersa (EDS) foi possível fazer uma avaliação da composição elementar dos materiais sintetizados com diferentes hidróxidos e pH finais da solução de precipitação. De acordo com esses espectros foram encontradas as razões atômicas de 0,52, 0,54 e 0,65 para KOH com pH das soluções 11, 12 e 13 respectivamente, e de 0,51, 0,52 e 0,32 para NH_4OH com pH das soluções 9, 10 e 11 respectivamente. Com base nesses dados sugeriram-se as seguintes composições para os materiais obtidos: $\text{Co}_{1,02}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_x$,

$\text{Co}_{1,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_x$ e $\text{Co}_{1,18}\text{Fe}_{1,82}\text{O}_x$ para KOH e pH 11, 12 e 13 respectivamente e $\text{Co}_{1,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_x$, $\text{Co}_{1,02}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_x$ e $\text{Co}_{0,72}\text{Fe}_{2,28}\text{O}_x$ para NH_4OH e pH 9, 10 e 11, respectivamente. Pode-se afirmar então que a relação molar 1:2 ideal da ferrita de cobalto é favorecida em pH mais baixo para essas duas bases estudadas.

FIGURA 5.34 – MEV e EDS dos precipitados obtidos com KOH em pH 11, 12 e 13.

FIGURA 5.35 – MEV e EDS dos precipitados obtidos com NH_4OH em pH 9, 10 e 11.

Os pós-resultantes da reação de precipitação foram caracterizados por meio de difração de raios-X, para identificação das fases presentes e medidas do tamanho médio de cristalito pelo alargamento do pico de difração de maior intensidade da fase majoritária, usando a formula de Scherrer¹⁹² descrita na equação 4.2.

Observou-se que os difratogramas das amostras preparadas com NH_4OH 10 mol.L^{-1} (FIG. 5.36) e KOH (FIG. 5.37), apresentaram fases amorfa e cristalina. Os picos das amostras precipitadas tanto com NH_4OH em pH 9 e 10 quanto com KOH em pH 10, 11 e 12, apresentaram linhas de difração com valores em 2θ de 11° e 23° . Estas linhas devem corresponder à fase denominada de “green rust”¹⁹⁴, $\text{Fe}^{2+}_{3,6}\text{Fe}^{3+}_{0,9}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})_9$ com padrão JCPDS (13-88), como não existe possibilidade de formação do Fe^{2+} a partir do Fe^{3+} sob as condições da presente reação, o padrão similar de difração do “green rust” pode ser atribuído ao composto no qual tem-se a mesma estrutura cristalina, porém os Fe^{2+} daqueles sítios serão substituídos pelo Co^{2+} , isto é, $\text{Co}^{2+}_{3,6}\text{Fe}^{3+}_{0,9}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})_9$, não magnético visto que o aumento da sua intensidade reduz a magnetização do precipitado. A fase característica da estrutura tipo espinélio da CoFe_2O_4 também está presente nos difratogramas de todas as amostras na forma de picos largos e não bem definidos.

FIGURA 5.36 - Difratogramas dos precipitados obtidos com NH_4OH em pH 9, 10 e 11.

FIGURA 5.37 - Difratomogramas dos precipitados obtidos com KOH em pH 11, 12 e 13.

Utilizando a fórmula 4.2 foi possível calcular a partir difratogramas dos precipitados o diâmetro médio do cristalito no plano (400) cujos valores encontrados para KOH foram 4, 4 e 4; para os pH 11,12 e 13, e para os precipitados obtidos com NH_4OH foram 4, 4, e 3, para os pH 9, 10 e 11 respectivamente.

As curvas de magnetização para KOH e NH_4OH mostradas nas FIG. 5.38 demonstram que os materiais obtidos com as duas bases estudadas e seus respectivos pH foram superparamagnéticos. As magnetizações para campo de 10 kOe para a ferrita obtida com KOH foram 3,97; 2,97 e 4,43 emu.g^{-1} para pH 11, 12 e 13, respectivamente. Para o precipitado obtido com o NH_4OH , o maior valor de magnetização foi em pH 9, (5,00 emu.g^{-1}) e o menor em pH 11 (1,74 emu.g^{-1}), condição em que houve maior dissolução dos metais (TAB. 5.3). Os valores de magnetização obtidos com NH_4OH para os pH 10 e 11, foram baixos em função das perdas de Co e Fe que deixaram de contribuir para a formação da ferrita de cobalto, formando espécies que não possuem magnetização.

O maior valor de magnetização obtido com NH_4OH foi em pH 9, e o menor com NH_4OH e pH 11, condição em que houve maior dissolução dos metais.

FIGURA 5.38 – Curva de histerese dos precipitados obtidos com KOH e NH_4OH .

Calculando-se a magnetização de saturação pela extrapolação da reta nos gráficos de M versus $1/H$ encontraram-se os valores de 4,56; 2,73 e 1,50 para os pH 9, 10 e 11, respectivamente.

Na FIG. 5.39 é mostrada a influência da força da base na magnetização do precursor obtido. As espécies de Fe e Co que não possuem magnetização, por exemplo, os oxihidróxidos e os hidróxidos formados durante o processo de precipitação são responsáveis pela redução da magnetização do material obtido. Na FIG. 5.39 é mostrado o aumento do pH da reação de precipitação para o NH_4OH reduziu de forma acentuada a magnetização do precipitado obtido; no caso do KOH o aumento do pH reduziu e, em seguida, elevou o valor da magnetização do precipitado. O pH comum às três bases foi 11, e com base neste valor há uma predominância do NaOH como agente precipitante tanto no valor da magnetização do material obtido como da predominância da fase CoFe_2O_4 e da cristalinidade.

FIGURA 5.39 - Gráfico do pH versus M dos precipitados obtidos com NaOH, KOH e NH₄OH.

Na FIG. 5.40 são mostrados os espectros na região do infravermelho dos precipitados obtidos em diferentes valores de pH para precipitação da ferrita com KOH. Os espectros mostraram bandas largas e intensas atribuídas ao estiramento ν_{OH} na região de $\sim 3390\text{ cm}^{-1}$, e deformações angulares δ_{HOH} na região de $\sim 1628\text{ cm}^{-1}$. Foram observadas também duas bandas^{201,208,213} em 1475 e 1352 cm^{-1} atribuídas a $\nu_{CO_3^{2-}}$, que evidenciam a adsorção de CO₂ nas partículas inorgânicas aqui estudadas. Duas bandas^{196,201,204,210,213} em 902 e 801 cm^{-1} foram observadas e atribuídas às vibrações angulares Fe-O-H na $\alpha\text{-FeOOH}$ ²⁰⁴ típicas da fase goetita. Bandas largas de intensidade média atribuídas ao estiramento $\nu_{1M_O-O-M_t}$ foram detectadas na região de 613 a 609 cm^{-1} . Também, foram observadas bandas de estiramento ν_{2M_O-O} na região de 488 a 463 cm^{-1} de intensidade muito pequena. A ferrita de cobalto pode ser caracterizada pelas bandas^{161,197,203,205} de (ν_1) $\sim 575\text{ cm}^{-1}$.

FIGURA 5.40 – Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier dos precipitados obtidos com KOH em pH 11, 12 e 13.

5.1.7 Influência do modo de adição da solução alcalina

A adição lenta da base sobre a solução de íons metálicos pode ocasionar a precipitação separada desses íons. Alguns pesquisadores afirmam que a adição lenta da base cria regiões de heterogeneidade com as espécies de ferro hidratadas, que conduzem à formação de compostos de ferro não magnéticos.

A MEV (FIG. 5.41) da amostra obtida quando se adiciona a solução precipitante de uma só vez mostrou que o precipitado era um aglomerado composto de fases cristalina e amorfa. A análise qualitativa dos elementos Co e Fe por EDS (FIG. 5.41), indicaram que a razão atômica Co:Fe encontrada foi 0,53 que corresponde à composição aproximada de $\text{Co}_{1,46}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_x$.

FIGURA 5.41 – MEV e EDS dos precipitados obtidos com a adição rápida da base (uma única vez).

As curvas de magnetização das amostras obtidas com a adição lenta (gota a gota) e rápida (de uma única vez) da solução precipitante de NaOH 10 mol.L⁻¹ até pH 13, podem ser vistas na FIG. 5.42. A magnetização em 10 kOe foi maior para adição por gotejamento lento, porém, ambos os modos de adição produziram amostras que apresentavam comportamento típico de materiais superparamagnéticos. Os valores de magnetização das amostras em um campo magnético de 10 kOe foram muito próximos, sendo 6,41 emu.g⁻¹ para o modo de adição lento e 5,59 emu.g⁻¹ para uma adição única.

FIGURA 5.42 – Curvas de magnetização dos precipitados obtidos com velocidades de adição da base, lenta (gota a gota) e rápida (tudo de uma vez).

Os espectros obtidos a partir das análises por FTIR (FIG. 5.43) das amostras com velocidades de adição diferentes, lenta ou rápida, apresentaram comportamentos praticamente idênticos. A ferrita de cobalto pode ser caracterizada pela banda de 598 cm^{-1} . O intervalo entre as bandas 1340 a 1550 cm^{-1} corresponde à água de coordenação incorporada à rede cristalina¹⁴⁵. O intervalo de 1350 a 1640 cm^{-1} é característico das vibrações de deformação (ν_2) angular H-O-H. A banda 3400 cm^{-1} está relacionada com a água presente no material.

FIGURA 5.43 – FTIR dos precipitados obtidos com velocidades de adição da base, lenta (gota a gota) e rápida (tudo de uma vez).

Os difratogramas FIG. 5.44 confirmam que a adição da base gota a gota produz partículas maiores, isto ficou evidenciado pela largura dos picos, ligeiramente mais estreitos.

FIGURA 5.44 – DRX dos precipitados obtidos com velocidades de adição da base, lenta (gota a gota) e rápida (tudo de uma vez).

5.1.8 Influência da concentração molar inicial dos metais

As análises de MEV e EDS foram realizadas com o objetivo de avaliar a morfologia e de estimar a razão molar Co:Fe nas amostras em função da variação da concentração molar inicial dos metais. Os resultados de MEV e EDS podem ser vistos na FIG. 5.45.

As MEV (FIG. 5.45) indicaram que as amostras eram aglomerados de partículas nanométricas compostas de fases amorfa e cristalina. As análises de EDS identificaram os elementos presentes nas amostras e, a razão atômica estimada de Co:Fe para as concentrações molares iniciais de C2, C3, C4 e C6 que foram: 0,49; 0,51; 0,54 e 0,54, respectivamente. Os resultados correspondem às composições aproximadas de $\text{Co}_{0,99}\text{Fe}_{2,01}\text{O}_x$, $\text{Co}_{1,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_x$, $\text{Co}_{1,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_x$ e $\text{Co}_{1,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_x$, para as concentrações molares totais de 0,03; 0,15; 0,3 e 1,5 mol.L^{-1} , e estão próximos da razão atômica 1:2, ideal para se obter CoFe_2O_4 com estrutura tipo espinélio.

FIGURA 5.45 – MEV e EDS dos precipitados obtidos a partir de concentrações dos metais totais iniciais diferentes.

Realizaram-se análises de ICP-OES para determinação quantitativa dos metais Co e Fe, a fim de avaliar qual das concentrações molares iniciais favoreceria a razão molar Co:Fe=1:2, que privilegiaria a formação de ferrita com

estrutura espinélio. Os resultados obtidos por ICP-OES podem ser vistos na FIG. 5.46. O gráfico indica que os valores de concentrações molares iniciais das amostras C1, C4, C5 e C6 são os que mais se aproximam do valor ideal de $\text{Co:Fe}=0,5$. Estes resultados correspondem às composições aproximadas de $\text{Co}_{0,99}\text{Fe}_{2,01}\text{O}_x$, $\text{Co}_1\text{Fe}_2\text{O}_x$, $\text{Co}_{0,99}\text{Fe}_{2,01}\text{O}_x$ e $\text{Co}_{1,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_x$.

FIGURA 5.46 – Razão molar Co:Fe a partir dos valores obtidos por ICP-OES.

O comportamento magnético das amostras em relação à variação da concentração molar inicial¹⁸¹ dos metais pode ser visto na FIG. 5.47. Os resultados mostram que a magnetização diminui ligeiramente com o aumento da concentração molar total inicial dos metais de 0,015 a 1,5 mol.L⁻¹ até 0,2 aumentando a partir disso com aumento da concentração. Sabe-se que o aumento da concentração dos reagentes aumenta o número de espécies por unidade de volume; diminui o caminho percorrido entre elas; aumenta a frequência de colisões, o número de choques efetivos, a velocidade de reação e, conseqüentemente, aumenta a formação (nucleação) de grãos e o diâmetro correspondente. No início, quando a concentração dos reagentes é muito diluída a quantidade e o diâmetro das espécies formadas são bastante reduzidos.

FIGURA 5.47 - Curvas de magnetização dos precipitados obtidos a partir de concentrações dos metais totais iniciais diferentes.

Estudos com materiais nanocristalinos de dimensões da ordem de 15 nm ou menor têm demonstrado que as propriedades destes materiais são alteradas quando comparadas com materiais de dimensões superiores, esta alteração está relacionada com a alta razão superfície/volume. A redução do tamanho a dimensões nanométricas altera as propriedades físicas e magnéticas das partículas, isto é, modifica fatores tais como: a tensão da rede cristalina, a orientação dos “spins” da superfície, a energia de ativação, a energia anisotrópica, o balanço entre as forças de atração (Van der Waals e dipolo magnético) e de repulsão (estérica e eletrostática) das partículas. Neste estudo após o processo de precipitação não foi realizado qualquer tratamento das cargas elétricas da superfície para evitar a aglomeração das partículas. Supõe-se que o comportamento magnético apresentado pelas amostras C1 e C2 seja consequência da alta energia da superfície ocasionada pela dimensão reduzida o, que favorece a formação dos aglomerados (“clusters”).

As partículas superparamagnéticas possuem dimensões inferiores ao diâmetro crítico (D_c) para uma dada temperatura e tempo de medida. Abaixo do diâmetro crítico a coercividade é zero, nesta condição a energia térmica é grande

o suficiente para desmagnetizar espontaneamente a magnetização de saturação formada pela somatória dos “spins” da partícula. Visualmente as curvas de magnetização das amostras C1, C2, C3 e C4 (FIG 5.47), parecem indicar que elas exibem comportamento típico de material superparamagnético, não há histerese. Os valores de magnetização das amostras C1 e C4 estão muito próximos e dentro do erro do equipamento (5 %), o mesmo acontece com os valores das amostras C2 e C3 que também estão muito próximos e dentro do mesmo erro. Todos estes valores são inferiores ao valor da amostra C6. A curva de magnetização da amostra C6 possui histerese, neste caso o valor de coercividade e de magnetização remanescente são significativos, caracterizando esta amostra como um material ferrimagnético.

Os diâmetros “magnéticos” calculados a partir da função de Langevin para as amostras C1, C2, C3 e C4, foram 9; 8; 9 e 13 nm, respectivamente. Comparando-se estes valores com o valor do diâmetro crítico²¹⁴ ($D_c=9,40$ nm), podemos, a princípio, afirmar que as amostras C1, C2 e C3 são superparamagnéticas, já que estes valores são inferiores ao diâmetro crítico, diferentemente da amostra C4.

Os resultados mostraram que a variação da concentração total dos metais modifica o comportamento magnético do material, que se comporta ora como superparamagnético ora como ferrimagnético, dependendo da concentração molar inicial. A mudança no comportamento magnético está associada ao diâmetro da partícula, se ele for menor que o diâmetro crítico (D_c) ela certamente será superparamagnética, caso contrário será ferrimagnética.

É importante destacar que o diâmetro calculado pela equação de Langevin^{81,84-88}, é chamado diâmetro “magnético” porque entram no cálculo apenas as espécies que possuem momento magnético. Existem duas possíveis fontes de erro no cálculo: a heterogeneidade da composição do material e a desordem magnética dos “spins” da superfície, estes fatores geralmente fazem com que o valor calculado seja inferior ao diâmetro obtido por microscopia eletrônica de transmissão.

Os gráficos da magnetização M versus o inverso do campo aplicado ($1/H$) para cada uma das concentrações estudadas podem ser vistos na FIG. 5.48.

Supõe-se que o comportamento magnético apresentado pelas amostras C1 e C2 seja consequência da alta energia da superfície ocasionada pela dimensão reduzida e, que favorece a formação dos aglomerados (“clusters”).

Os resultados de DRX para as amostras C1, C2, C3, C4, C5 e C6 em relação ao aumento da concentração molar inicial dos metais pode ser visto na FIG. 5.49.

Os difratogramas (FIG. 5.49) revelaram que a variação da concentração molar inicial tem influência marcante na formação da fase desejada. Os resultados indicam que em concentrações menores os íons estão muito afastados dificultando a precipitação simultânea (coprecipitação) dos íons Fe^{3+} e Co^{2+} , consequentemente, a formação da ferrita de cobalto e favorecendo a formação de espécies individuais hidrolisáveis, que predominam como fases amorfas. Quando as concentrações dos íons Fe^{3+} e Co^{2+} são elevadas tem-se o aumento da frequência de colisões, da velocidade de reação, do tamanho da partícula, da magnetização, etc.

FIGURA 5.48 – Curvas de magnetização dos precipitados em função do inverso do campo aplicado a partir de concentrações dos metais iniciais totais diferentes.

FIGURA 5.49 – DRX dos precipitados obtidos a partir de concentrações dos metais totais iniciais diferentes.

Na FIG. 5.50 são mostrados os espectros de FTIR obtidos para as amostras C1, C2, C3, C4, C5 e C6 em relação ao aumento da concentração molar inicial dos metais.

Observa-se na FIG. 5.50 que a ferrita de cobalto pode ser identificada em todas as amostras pela presença da banda de 598 cm^{-1} com ombro em 460 cm^{-1} . Todas as amostras contêm água de hidratação caracterizado pela banda $\delta(\text{H}_2\text{O})$ de $\approx 1630\text{ cm}^{-1}$ deformação angular H-O-H na região de 1600 a 1650 cm^{-1} . O intervalo entre 1350 a 1640 cm^{-1} que corresponde à água de coordenação incorporada dentro da rede cristalina, praticamente não é visível na amostra C5. O pico de 3380 cm^{-1} e a existência de muitos ombros neste intervalo mostra a existência de algumas espécies poliméricas que se formaram por meio de ligações de hidrogênio. A amostra C5 como mostra o difratograma de raios-X, contém NaCl identificado pelo padrão JCPDS (TAB. 5.1), mas este resultado não

pode ser confirmado por TGA/DTGA porque a temperatura máxima da análise foi 550 °C e a temperatura de fusão do NaCl é 801 °C.

FIGURA 5.50 – FTIR dos precipitados obtidos a partir de concentrações dos metais totais iniciais diferentes.

Na FIG. 5.51 são mostradas as análises de TGA e DTGA das amostras preparadas a partir de concentrações molares dos metais diferentes. A maior perda de massa ocorreu com a amostra C5, de 18,98 %, este percentual mais elevado deve estar relacionado com a presença de NaCl na amostra, que reteve

maior quantidade de H_2O por ser um composto higroscópico. As amostras C1, C2, C3, C4 e C6, possuem dois eventos térmicos: o primeiro evento no intervalo de temperatura de ~ 56 a ~ 130 °C que está relacionado com a desidratação da amostra, o segundo evento no intervalo de temperatura de ~ 130 a ~ 315 °C que está relacionado com a decomposição do precipitado, início da cristalização da $CoFe_2O_4$ e perda da H_2O estrutural.

FIGURA 5.51 – TGA e DTGA dos precipitados obtidos a partir de concentrações dos metais totais iniciais diferentes.

5.1.9 Influência da velocidade de agitação no precipitado

A redução do tamanho médio das partículas quando a velocidade de agitação¹⁸² aumenta, pode indicar que o processo de crescimento é especialmente dominado pela difusão das nanopartículas no meio, ao invés da difusão dos cátions através da superfície para dentro das partículas. Os resultados mostram que a magnetização diminui ligeiramente com o aumento da concentração molar inicial dos metais, item 5.1 voltando a subir com a continuidade do aumento da concentração. Como se sabe o aumento da velocidade aumenta a homogeneização da mistura, aumenta o caminho percorrido entre as partículas, diminui a frequência de colisões, o número de colisões produtivas, a velocidade de reação e conseqüentemente, diminui a formação (nucleação) de grãos e o diâmetro correspondente. As velocidades estudadas foram 6000(V1), 10000(V2), 14000(V3) e 18000(V4) rpm.

Na FIG. 5.52 são mostradas as micrografias eletrônicas de varredura dos materiais obtidos com a variação da velocidade apresentaram morfologia heterogênea composta por aglomerados de partículas da ordem de 20 μm contendo fases amorfa e cristalina, para todas as velocidades de agitação estudadas. A heterogeneidade de forma das partículas foi atribuída à alta energia de atração superficial das nanopartículas favorecida possivelmente pelo aquecimento no processo de secagem na estufa e por uma moagem pouco eficiente (almofariz) após a secagem do material. Foi possível também observar qualitativamente que as nanopartículas obtidas com variação da velocidade de agitação são mais cristalinas que amorfas.

Os resultados de EDS indicam os elementos presentes e um valor aproximado das suas percentagens. As razões atômicas Co:Fe encontradas nas amostras do estudo com as velocidades de 6000, 10000 e 14000rpm foram: 0,52; 0,51 e 0,51 respectivamente. Estas razões atômicas correspondem às composições aproximadas de $\text{Co}_{1,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_x$, $\text{Co}_{1,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_x$ e $\text{Co}_{1,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_x$, para as velocidades de 6000, 10000 e 14000rpm, respectivamente. Estes valores estão muito próximos da razão atômica 1:2 ideal para se obter CoFe_2O_4 com estrutura tipo espinélio. Comparando-se estes dados com os obtidos para

precipitação com velocidade de ~ 2900 rpm , pH 13 na FIG. 5.4, no qual a relação Co:Fe foi de 0,53, pode-se afirmar que a velocidade de agitação durante o processo de precipitação favorece a relação molar 1:2.

FIGURA 5.52 - MEV e de EDS dos precipitados obtidos com velocidades de agitação diferentes.

Nos difratogramas de raios-X usando o método do pó FIG. 5.53, foram identificados picos de difração bem definidos em todas as velocidades de agitação analisadas, característicos da fase majoritária com estrutura tipo espinélio CoFe_2O_4 e também picos correspondentes a pequenas quantidades das fases secundárias $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeO(OH)}$, e Fe(OH)_3 .

Comparando-se os valores de 2θ dos picos dos difratogramas das amostras vistos na FIG. 5.53 com os padrões JCPDS, podemos afirmar que a CoFe_2O_4 está presente em todas as amostras, plano (111) e que outras fases²⁰⁶⁻²⁰⁷ com linhas de difração bastante próximas às da CoFe_2O_4 podem estar presentes em menor proporção, já que os picos são alargados em virtude do tamanho da partícula.

Utilizando a fórmula 4.2 foi possível calcular o diâmetro médio do cristalito no plano (311), no qual os valores encontrados foram 4,2; 8,5; 8,7 e 12 nm para as velocidades de agitação de 6000, 10000, 14000 e 18000 rpm

respectivamente. A forma e largura dos picos indicaram que a cristalinidade diminuiu com o aumento da velocidade de agitação na precipitação.

FIGURA 5.53 - Difratogramas de raios-X dos precipitados obtidos com velocidades de agitação diferentes.

Os resultados de FTIR correspondentes ao estudo da velocidade de agitação (FIG. 5.54) mostram que os espectros de FTIR são muito semelhantes, o que significa que a velocidade de agitação para o intervalo de velocidades estudadas não influenciou na composição das fases formadas. Os espectros mostraram bandas largas e intensas atribuídas ao estiramento ν_{OH} na região de $\sim 3380\text{ cm}^{-1}$, e deformações angulares δ_{HOH} na região de 1622 cm^{-1} . Duas bandas em 902 e 801 cm^{-1} foram observadas e atribuídas às vibrações angulares Fe-O-H na $\alpha\text{-FeOOH}$ típicas da fase goetita. Bandas largas de intensidade média atribuídas ao estiramento $\nu_{1M_O-O-M_t}$ foram detectadas na região de 593 cm^{-1} . Também, foram observadas bandas de estiramento ν_{2M_O-O} na região de 516 cm^{-1} de intensidade forte.

FIGURA 5.54 - FTIR dos precipitados obtidos com velocidades de agitação diferentes.

Na FIG. 5.55 são mostradas as curvas termogravimétricas de TGA e DTGA das amostras preparadas variando-se a velocidade de agitação durante a precipitação. Os precipitados tiveram perdas de massa próximas: 18,54; 25,41; 17,21 e 17,07 %, para as velocidades V1, V2, V3 e V4, respectivamente. Todos os precipitados apresentaram um pico de inflexão endotérmico na curva de DTGA com máximo abaixo de 90 °C, correspondente à desidratação da amostra. O segundo evento térmico iniciou por volta de 325 °C, e está relacionado com as prováveis transformações dos hidróxidos e/ou oxihidróxidos em CoFe_2O_4 e, também, ao início da cristalização da CoFe_2O_4 .

FIGURA 5.55 - Curvas TGA/DTGA dos precipitados obtidos com velocidades de agitação diferentes.

Na FIG 5.56 são mostradas as curvas de magnetização para as velocidades de 6000, 10000, 14000 e 18000 rpm, obtidas nos estudos da influência da velocidade. Visualmente as curvas de magnetização não possuem histerese caracterizando o material como de comportamento superparamagnético. O comportamento encontrado mostra que a magnetização diminui com o aumento da velocidade de agitação, exceto para a velocidade de 18000 rpm (TAB. 5.4).

Observou-se que quanto maior for a velocidade de agitação, menor será o tamanho da partícula formada, porém, quanto menor é o tamanho da partícula maior é a sua energia de superfície e maior será a capacidade de se aglomerar. O valor da magnetização de saturação foi obtido por meio do gráfico do gráfico de M versus $1/H$ e pode ser visto na TAB. 5.4. O comportamento superparamagnético é observado em partículas com diâmetro abaixo do diâmetro crítico de magnetização que para a ferrita de cobalto neste trabalho foi de

~9,4 nm. Os diâmetros obtidos para as partículas estudadas em diferentes velocidades de agitação são menores do que 6nm e estão dentro do limite de diâmetro crítico de magnetização para partículas superparamagnéticas.

FIGURA 5.56 – Curvas de magnetização dos precipitados obtidos com velocidades de agitação diferentes.

TABELA 5.4 - Dados de magnetização em 10 kOe, magnetização de saturação e diâmetro magnético da partícula

Velocidade (rpm)	M_{10kOe} ($emu.g^{-1}$)	M_s ($emu.g^{-1}$)	D_{mag} (nm)
2900	10.81	13,65	5,24
6000	8,27	9,60	5,31
10000	8,16	9,49	5,18
14000	6,84	8,00	3,94
18000	9,72	11,54	4,85

5.1.10 Influência da variação da fração de mol de Co no precipitado

Neste experimento verificou-se a influência do aumento da fração de mol de cobalto $[Co/(Co+Fe)]$ na solução de metais. O estudo tem por finalidade

verificar se o aumento de moles de cobalto tem influência no comportamento magnético e na composição química do material obtido.

A ferrita de cobalto é considerada uma ferrita com estrutura espinélio inversa (item 3.2.1), porém na realidade é uma estrutura mista, na qual os íons de Co^{2+} preenchem preferencialmente os sítios octaédricos, e os íons de Fe^{3+} distribuem-se igualmente entre os sítios tetraédricos e octaédricos. Os spins dos sítios tetraédricos estão numa posição inversa (180°) em relação aos spins dos sítios octaédricos, acredita-se que haja uma composição que favoreça a obtenção de uma estrutura com magnetização líquida elevada. O que se quer verificar é qual a melhor fração de moles de cobalto que possibilitaria obter uma ferrita de cobalto pura, porém, com a maior magnetização possível, sem que seja necessário aumentar o tamanho da partícula. A ferrita de cobalto dentre as ferritas é a que possui anisotropia magnetocristalina mais elevada; isto se deve à presença de cobalto na estrutura. Assim o aumento de íons Co^{2+} em relação aos íons de Fe^{3+} na solução deve favorecer o preenchimento dos sítios octaédricos com cobalto de modo a aumentar o valor da magnetização.

Utilizaram-se os valores de fração de moles de 0,2; 0,33; 0,4; 0,5 e 0,6 e manteve-se constante a concentração molar total em metais (Co+Fe) igual a $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$. A solução de NaOH 5 mol.L^{-1} foi adicionada gota a gota até pH 13 e sob agitação constante de $\sim 2900 \text{ rpm}$.

Os difratogramas da FIG.5.57 mostraram que para a fração de moles 0,2 o precipitado contém fases amorfa e cristalina sendo a fase amorfa predominante e os picos bastante indefinidos, as frações de moles 0,33, 0,4 e 0,5 tiveram comportamento muito semelhante em termos das fases presentes, porém a fração 0,5 apresentou picos mais intensos e com melhor definição, ficando bem evidente a presença de CoFe_2O_4 . O valor de 0,6 apresentou comportamento semelhante ao valor de 0,5, porém, neste caso além da CoFe_2O_4 , observou-se que o difratograma possui as linhas de difração com valores de 2θ de 11° e 23° que corresponde ao padrão do $\text{Fe}^{2+}_{3,6}\text{Fe}^{3+}_{0,9}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})_9$ (JCPDS 13-88), que por semelhança corresponde à fase $\text{Co}^{2+}_{3,6}\text{Fe}^{3+}_{0,9}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})_9$. Esta amostra possui picos intensos e bem definidos, e como a amostra 0,5 possui maior cristalinidade.

Na FIG. 5.58 são mostradas as curvas de magnetização correspondentes aos cinco valores de mol de Co de 0,2; 0,33; 0,4; 0,5 e 0,6. Os valores de 0,2; 0,33 e 0,4 apresentaram comportamento de material ferrimagnético, a magnetização remanescente e a coercividade diminuíram com o aumento da fração de moles de Co, ao passo que a magnetização em 20 kOe, aumentou com o aumento da fração de moles. Os valores de 0,5 e 0,6 correspondem a materiais com comportamento superparamagnético, mas a magnetização maior em 20 kOe ocorreu com a amostra de valor 0,5 (FIG. 5.59).

FIGURA 5.57 – DRX dos precipitados obtidos com frações molares do íon Co^{2+} diferentes.

Este estudo confirmou que o aumento de íons de Co favoreceu o preenchimento dos sítios octaédricos com Co de modo a aumentar o valor de magnetização. Porém, acima da relação 0,5 o valor de magnetização diminuiu, indicando que existe uma relação máxima de $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Fe})$ em que é verificado esse comportamento.

Na TAB. 5.5 apresentam-se as relações Co/Fe e as composições de ferrita de cobalto obtidas a partir das análises de Fe e Co no precipitado por espectrometria de raios-X. A composição é considerada aproximada apesar de a precisão e exatidão do método, porque no cálculo a única fase considerada foi a ferrita de cobalto.

FIGURAS 5.58 - Curvas de magnetização dos precipitados obtidos com frações molares do íon Co^{2+} diferentes.

FIGURA 5.59 – Variação da magnetização em 20 kOe dos precipitados obtidos com frações de molares do íon Co^{2+} diferentes.

TABELA 5.5 – Composição da ferrita de cobalto a partir das análises de espectrometria de fluorescência de raios-X.

Co/(Co+Fe)	Espectrometria de fluorescência de raios-X	Co/Fe
0,2	Co _{0,41} Fe _{2,59} O ₄	0,16
0,33	Co _{1,03} Fe _{1,97} O ₄	0,52
0,4	Co _{1,20} Fe _{1,80} O ₄	0,67
0,5	Co _{1,52} Fe _{1,48} O ₄	1,03
0,6	Co _{1,87} Fe _{1,13} O ₄	1,65
C6	Co _{1,04} Fe _{1,96} O ₄	0,53

Na FIG. 5.60 são mostrados os espectros na região do infravermelho dos precipitados obtidos com frações de moles de Co iguais a 0,2; 0,33; 0,4; 0,5 e 0,6. Os espectros mostraram bandas largas na região entre 2400 a 3850 cm⁻¹ intensas atribuídas ao estiramento simétrico (ν_1) e assimétrico (ν_2) da ligação OH, exceto para a fração de moles 0,5. O intervalo de 1350 a 1640 cm⁻¹, é característico para as deformações angulares (ν_2) de H-O-H. As bandas no intervalo de 1340 a 1550 cm⁻¹ correspondem à água de coordenação incorporada dentro da rede espinélio, a fração 0,5 possui os picos nesta região bastante reduzidos ou inexistentes, como é o caso da banda de ~1477 cm⁻¹. Este aspecto nos mostra que a relação 0,5 favoreceu a formação de um precipitado mais puro em ferrita de cobalto. A banda de 1500 cm⁻¹ poderia corresponder à água molecular da primeira esfera de coordenação dos íons Fe³⁺. Bandas largas de intensidade média atribuídas ao estiramento ν_1 foram detectadas na região de 662 a 613 cm⁻¹. As bandas em 2925 e 2853 cm⁻¹ correspondem ao estiramento $\nu(\text{Me-OH})$. A ferrita de cobalto pode ser caracterizada pelas bandas de alta frequência do grupo tetraédrico (ν_1) 575 cm⁻¹.

FIGURA 5.60 – FTIR dos precipitados obtidos com frações molares do íon Co^{2+} diferentes.

5.1.11 Influência do tratamento térmico no precipitado

As alíquotas utilizadas neste estudo foram retiradas das amostras V1, V4, C1 e C4 obtidas nos estudos da velocidade de agitação e da concentração molar dos reagentes. As amostras tinham massas de aproximadamente 1 g e foram aquecidas por 1 h em mufla, até atingirem as temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C, definidas para o estudo do tratamento térmico. Realizou-se também o estudo do aquecimento das amostras às temperaturas de 300 °C por 10 e 30 min, e de 900 °C por 10 min. O resfriamento em todos os experimentos foi natural ao ar.

Na FIG. 5.61 são mostradas as micrografias eletrônicas de varredura das amostras após o tratamento térmico às temperaturas de 300 e 900 °C possuem grãos de tamanhos variados, porém, em comparação com o tamanho de 5 μm da escala, a amostra tratada a 300 °C possui grãos menores do que a tratada a 900 °C. Ambas possuem partes amorfa e cristalina sendo a cristalinidade maior na amostra de 900 °C.

A relação atômica entre as espécies metálicas nos materiais tratados termicamente foi calculada a partir das análises por EDS. As composições de $\text{Co}_{0,99}\text{Fe}_{2,01}\text{O}_x$ e $\text{Co}_{0,97}\text{Fe}_{2,03}\text{O}_x$, foram obtidas após o tratamento térmico das amostras às temperaturas de 300 e 900 °C e podem ser vistas na FIG. 5.61.

FIGURA 5.61 – MEV e EDS dos precipitados tratados termicamente às temperaturas de 300 e 900 °C.

Nas FIG. 5.62, 5.63, 5.64 e 5.65 têm-se os difratogramas de raios-X obtidos após o tratamento térmico às temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C, das amostras C1, C4, V1 e V4, respectivamente.

FIGURA 5.62 – DRX da amostra C1 tratada termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C.

FIGURA 5.63 – DRX da amostra C4 tratada termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C.

FIGURA 5.64 – DRX da amostra V1 tratada termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C.

FIGURA 5.65 – DRX da amostra V4 tratada termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C.

Os difratogramas das amostras C1, C4, V1 e V4 mostram que independentemente da amostra analisada, a cristalinidade e o rendimento de conversão dos precursores em CoFe_2O_4 , aumentam com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Analisando-se os difratogramas observa-se que na amostra C1 à temperatura de 900 °C tem-se a presença de goetita e na amostra V1 a presença de NaCl.

Comparando-se os difratogramas das amostras C1, C4, V1 e V4 nas temperaturas estudadas, observou-se que o aumento da temperatura do tratamento térmico aumentou a cristalinidade e o diâmetro das partículas, como pode ser constatado na FIG. 5.66.

FIGURA 5.66 – Variação dos diâmetros dos cristalitos das amostras C1, V1, C4 e V4, em função do tratamento térmico às temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C.

As curvas de magnetização para as amostras C1 tratadas termicamente por 1h às temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C podem ser vistas na FIG. 5.67. A amostra C1 obtida a 300 °C foi a única que apresentou comportamento superparamagnético; as outras obtidas a temperaturas maiores se comportaram como material ferrimagnético.

As amostras V1 tratadas termicamente a 300 °C por 1 h, 10 e 30 min (FIG. 5.68) tiveram comportamento superparamagnético independente do tempo de aquecimento, contudo quando a amostra V1 foi aquecida a 900 °C por 10 min

e 1 h, ela se comportou como material ferrimagnético. O aumento da temperatura do tratamento térmico exerce maior influência sobre a cristalinidade e o rendimento em ferrita. Nesta temperatura a redução do tempo de aquecimento não alterou o comportamento magnético da amostra,

FIGURA 5.67 – Comportamento magnético das amostras C1 tratadas termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C.

FIGURA 5.68 – Comportamento magnético das amostras V1 tratadas termicamente a 300 °C por 10 e 30 min e 1h e, a 900 °C por 10 min e 1 h.

A amostra V4 foi tratada termicamente às temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C (FIG. 5.69), igualmente a amostra C1 apenas o material tratado a 300 °C teve comportamento superparamagnético.

FIGURA 5.69 – Comportamento magnético das amostras V4 tratadas termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C.

As comparações entre os padrões JCPDS e os valores dos picos centrados em 2θ nos difratogramas das amostras C1, C4, V1 e V4, após o tratamento térmico às temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C podem ser vistos na TAB. 5.6.

TABELA 5.6 - Fases presentes nos precipitados das amostras C1, C4, V1 e V4 após tratamento térmico às temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C.

T/°C	C1	C4	V1	V4
300	CoFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄ NaCl	CoFe ₂ O ₄
500	CoFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄
700	CoFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄ NaCl	CoFe ₂ O ₄
900	CoFe ₂ O ₄ FeOOH	CoFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄ NaCl	CoFe ₂ O ₄

Na FIG. 5.70 são mostrados os espectros na região do infravermelho das amostras V1 obtidas após o tratamento térmico às temperaturas de 300 °C 10 e 30 min e 900 °C por 10 min. Os espectros de IR para a amostra V1 à temperatura de 300 °C por 10 e 30 min, possuem bandas largas na região entre 2400 a 3850 cm^{-1} intensas atribuídas ao estiramento simétrico (ν_1) e assimétrico (ν_2) da ligação OH, com pico em $\sim 3380 \text{ cm}^{-1}$. O intervalo de 1350 a 1640 cm^{-1} , é característico para as deformações angulares (ν_2) de H-O-H. As bandas no intervalo de 1340 a 1550 cm^{-1} correspondem à água de coordenação incorporada dentro da rede espinélio, a amostra com tempo de aquecimento de 10 min possui o pico nesta região, porém na amostra de 30 min o pico é praticamente inexistente. Esse comportamento também é observado na amostra de temperatura de 900 °C. A ferrita de cobalto pode ser caracterizada pelas bandas de alta frequência do grupo tetraédrico (ν_1) 590 cm^{-1} que é característico do estiramento Fe-O da ferrita de cobalto. Baseando-se nas medidas de magnetização e comparando-se os espectros de infravermelho, verificou-se que o aumento da temperatura favoreceu a formação de ferrita de Co com maior cristalinidade e com menor porcentagem de oxihidróxidos presentes.

FIGURA 5.70 – FTIR das amostras V1 tratadas termicamente a 300 °C por 10 e 30 min e, a 900 °C por 10 min.

5.2 Recobrimento das nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 por $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Si-(OCH}_2\text{CH}_3)_3$ via processo sol-gel.

As características e propriedades do recobrimento via processo sol-gel, depende de uma série de fatores que afetam a taxa de hidrólise e as reações de condensação, são eles: o pH, a temperatura e o tempo de reação, as concentrações dos reagentes, a concentração e a natureza do catalisador, a razão molar $\text{H}_2\text{O/Si}$, o tempo e a temperatura de envelhecimento e a secagem. Dentre estes fatores os mais importantes são: o pH, a concentração e a natureza do catalisador, a razão molar $\text{H}_2\text{O/Si}$ e a temperatura.

Um aspecto importante no procedimento de silanização é o método de desidratação utilizado, pois ele pode afetar a adsorção ou as ligações covalentes entre o polímero e a superfície das nanopartículas magnéticas. Esta associação é acompanhada pelo aquecimento do polímero na presença de um agente umectante miscível com ambos os solventes a água e o solvente orgânico (tolueno). O glicerol²¹⁶, com ponto de ebulição de cerca de 290 °C é um agente umectante adequado. O aquecimento do sistema no intervalo de 160-170 °C, tem dois propósitos, assegurar a evaporação da H_2O (P.E.=100 °C) e do solvente orgânico (tolueno P.E.= 110,6 °C, preservando o polímero o APTES, cujo ponto de ebulição é de 223 °C, além disso, a presença do glicerol previne a agregação ou acúmulo e a ligação cruzada das nanopartículas que é um problema inerente de outras técnicas de silanização, na qual a desidratação é conduzida por aquecimento até a secura.

Neste estudo foram realizados 12 experimentos de silanização cujas variáveis estudadas estão descritas na TAB. 4.3. e os resultados das análises para caracterização estão ilustrados nas figuras a seguir.

5.2.1 Espectros de absorção na região do infravermelho

A FIG. 5.71 são mostrados os espectros na região de infravermelho das materiais primas a ferrita de cobalto^{161,197,203,205} e o APTES²¹⁷⁻²²³ utilizados. A ferrita de cobalto^{203,205} é caracterizada pelas duas fortes bandas de absorção na

região de 575-580 a 370-374 cm^{-1} relativas às ligações Fe-O e Co-O. O composto APTES é caracterizado pelas bandas de absorção na região de 3423^{219,222} e 1622¹⁷⁰-1600 cm^{-1} assinadas pelos grupos amino¹⁹⁰ -NH₂, bandas na região de 2938²¹⁹-2921²¹⁹ a 2881 cm^{-1} correspondentes aos grupos alquil¹⁷⁰ -CH e bandas na região de 1200^{190,218,220} a 900²¹⁷ cm^{-1} assinadas pelos grupos Si-O-H do etóxi e pelos grupos amino

FIGURA 5.71 - Espectros de absorção na região de infravermelho de ferrita de cobalto e APTES.

Do processo de silanização da ferrita de cobalto com APTES obtiveram-se as ferritas de cobalto silanizadas representadas pelos espectros de absorção na região do infravermelho ilustradas nas FIG. 5.72 e 5.73. Em todos os espectros observa-se a incorporação das nanopartículas de ferrita de cobalto no APTES. Comparando-se os espectros com os da FIG. 5.71, observa-se que a banda da região de 1200 a 900 cm^{-1} , assinada pelos grupos Si-O-C, desapareceu e surgiu um ombro na região de 970 a 900 cm^{-1} , correspondente à banda de absorção das ligações Fe-O-Si, Co-O-Si e Si-O-H, ao lado da banda relativa ao Fe-O e Co-O em 575 cm^{-1} da ferrita de cobalto^{161,197,203,205}. Este fato observado é a evidência de recobrimento da ferrita de cobalto pelo processo de silanização.

FIGURA 5.72 - Espectros de absorção na região de infravermelho das amostras SAA1, SAA2, SAA3, SAA4, SAA5 e SAA6.

FIGURA 5.73 - Espectros de absorção na região de infravermelho das amostras SAA7, SAA8, SAA9, SAA10, SAA11 e SAA12.

Analizando os espectros das amostras SAA1 e SAA2 segundo a classificação da TAB. 4.4 observou-se que o aquecimento direto na SAA2, logo após um menor tempo de silanização em relação ao da SAA1, favoreceu a saída de H₂O e/ou de NH₂ livre²²², observado pela diminuição da banda em 1624 cm⁻¹, em relação à banda do SiOH¹⁹⁰ em ~1525 cm⁻¹ e CH₂¹⁹⁰ adjacente ao Si em ~1413 cm⁻¹.

Nas amostras de SAA3 a SAA10 utilizou-se o agente umectante glicerol para evitar a desidratação e, portanto, a aglomeração das nanopartículas durante o processo de digestão. Neste estudo, independentemente de outras variáveis consideradas, verificou-se em todas as amostras uma quantidade maior de moléculas de água e/ou NH₂, caracterizada pela intensa banda em ~1620 cm⁻¹, em relação às bandas adjacentes na região de 1550 a 1350 cm⁻¹. Por outro lado, este aumento na relação citada pode significar o contrário, isto é, pode indicar que ocorreu uma diminuição das percentagens de grupos Si-OH favorecendo o processo de recobrimento por polimerização. Pelos espectros observa-se também que a presença de glicerol aumentou a percentagem de grupos -CH caracterizados pelas bandas na região de 2950 a 2800 cm⁻¹.

Com relação ao tempo de silanização observado entre as amostras SAA1 e SAA11 verificou-se somente um aumento nas bandas relacionadas aos grupos alquila -CH na região^{190,222} de 2950 a 2800 cm⁻¹ para SAA11.

Comparando as amostras SAA3 e SAA5 que foram preparadas em meio aquoso com catalisador ácido e sem catalisador, respectivamente, não foi observado diferença entre os espectros de absorção, indicando que o próprio meio aquoso atuou como catalisador. Entretanto, em amostras SAA6 e SAA8 que foram preparadas em meio tolueno com e sem catalisador, respectivamente, observou-se uma intensa banda na região dos alquil em ~2900 cm⁻¹ e na região dos etóxi¹⁹⁰ Si-O-C em 1041 cm⁻¹, indicando que o meio tolueno foi desfavorável para o processo de polimerização. A amostra SAA7, que foi polimerizada em tolueno na presença de um mínimo de água e maior quantidade de catalisador, em relação ao SAA6 apresentou um espectro de absorção muito semelhante aos espectros obtidos de processos efetuados em meio aquoso/glicerol. Porém, nota-

se a presença dos etóxi em $\sim 1045\text{ cm}^{-1}$, indicando que a polimerização não foi completada.

Entre as amostras SAA3 e SAA4 e SAA11 e SAA12 foi verificado a natureza do catalisador no processo de silanização. Entre as amostras SAA3 e SAA4 que foram preparadas na presença de glicerol não foi observada qualquer diferença significativa com relação aos ácidos utilizados como catalisador; porém, entre as amostras SAA11 e SAA12 que foram preparadas sem o glicerol, o ácido forte como catalisador intensificou a banda²¹⁹ correspondente à ligação metal-O-Si observado em 903 cm^{-1} , e a banda correspondente à H_2O e/ou NH_2 em 1622 cm^{-1} . Posteriormente, na análise por EDS foi verificado que a amostra SAA12 apresentou maior porcentagem de Si em relação aos metais Fe e Co, atribuído à maior quantidade de APTES utilizado no processo de silanização.

Analisando a natureza do solvente, se água ou tolueno, entre as amostras SAA3 e SAA6, observaram-se bandas intensas na região de $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ e 1050 cm^{-1} indicando uma maior quantidade de grupos alquil e grupos Si-O-C na amostra SAA6, preparada em tolueno. Em princípio, isto é uma indicação de que o meio tolueno é desfavorável em relação ao meio aquoso. Esta observação tinha sido verificada e constatada, anteriormente, no estudo de com e sem catalisador, em amostras SAA6 e SAA8.

No estudo de relação molar H_2O /APTES entre as amostras SAA6 e SAA7 em meio tolueno, verificou-se uma banda intensa na região de 1054 cm^{-1} relativa à ligação etóxi Si-O-C²²¹ na amostra SAA6, a qual foi preparada com maior quantidade de silano e sem H_2O . Este fato leva-nos a concluir que maior quantidade de silano não significa uma melhora no processo de silanização e que o diferencial é o meio aquoso. Por outro lado, quando o meio reacional é aquoso, como nas amostras SAA3 e SAA10, para mesma quantidade de silano, verificou-se que a quantidade de H_2O não influencia na obtenção do produto final de silanização, segundo os espectros de absorção muito semelhantes obtidos para as duas amostras. Entretanto, segundo a análise por EDS, observou-se a retenção de maior porcentagem de Si em relação aos metais Fe e Co para a amostra SAA10 que foi sintetizada em um volume menor de água. Para a amostra

SAA9, a qual foi preparada em meio aquoso com maior quantidade de catalisador, também, com base no espectro de absorção, não foi observado diferença em comparação com as amostras SAA3 e SAA10.

A análise dos espectros de absorção na região do infravermelho mostrou que o meio reacional de tolueno não é apropriado para o recobrimento das nanopartículas de ferrita de cobalto. A ausência de glicerol na reação de recobrimento indicou a presença de grupos SiOH^{223} e Si-CH_2 em quantidades maiores do que nas amostras obtidas utilizando o glicerol. Esta observação não implica necessariamente que o processo de recobrimento da ferrita foi prejudicial na ausência de glicerol²¹⁷. Outro aspecto importante observado a partir dos espectros foi que a água funcionou como catalisador dispensando o uso de um ácido no processo de recobrimento da ferrita com APTES pelo método de sol-gel.

Da FIG. 5.74 a FIG. 5.77, as micrografias mostraram produtos de nanopartículas silanizadas, provenientes das variáveis estudadas, com aspecto muito semelhante entre eles, como aglomerados de nanopartículas de tamanhos variados. Apesar de a magnitude diferente utilizada entre as micrografias percebe-se que as amostras SAA3 e SAA6 apresentaram uma morfologia porosa. Comparando os espectros obtidos por EDS verificou-se que nas amostras SAA5, SAA7, SAA8 e SAA10 houve um ligeiro aumento na proporção de Si em relação ao Fe, e a amostra SAA12 apresentou a maior porcentagem de Si em relação ao Fe.

FIGURA 5.74 - MEV e EDS das amostras SAA1, SAA2 e SAA3.

FIGURA 5.75 - MEV e EDS das amostras SAA4, SAA5 e SAA6.

FIGURA 5.76 - MEV e EDS das amostras SAA7, SAA8 e SAA9.

FIGURA 5.77 - MEV e EDS das amostras SAA10, SAA11 e SAA12.

5.2.2 Difractogramas de raios-X

Comparando os difratogramas obtidos para os produtos de silanização ilustrados na FIG. 5.78 constatou-se, de um modo geral, a formação de ferrita de cobalto com estrutura espinélio e de tamanho nanométrico em todas as amostras, independentemente das variáveis estudadas, porém, com uma pequena variação no grau de cristalinidade entre uma amostra e outra. A variação no grau de cristalinidade reflete proporcionalmente no grau de magnetização para amostras de uma mesma composição, ou seja, quanto maior o grau de cristalinidade maior o valor de magnetização de saturação para amostras contendo as mesmas espécies químicas e na mesma proporção. Entretanto, neste estudo das variáveis do processo de silanização a composição das amostras variou, observado nos espectros de absorção na região de infravermelho, de maneira que, não foi comparado o grau de cristalinidade das ferritas de cobalto com a magnetização observada.

5.2.3 Curvas de magnetização

As curvas de magnetização foram obtidas, ilustrados nas FIG. 5.79 e 5.80, para avaliar o grau de magnetização de cada amostra em relação as variáveis estudadas, independentemente da cristalinidade. Considerou-se somente qual a variável do processo que proporcionou um produto com melhores características de propriedades magnéticas buscadas neste trabalho. Na TAB. 5.7 apresentam-se os valores aproximados de magnetização de saturação obtidos a partir da curva de magnetização no campo de 20 kOe. Baseando-se nestes valores, observou-se que as amostras SAA3, SAA6 e SAA9 atingiram os mais altos valores de magnetização de saturação, sendo o maior da amostra SAA9, no valor de 21 emu.g^{-1} . As amostras SAA4, SAA 5, SAA 7 e SAA 10 apresentaram um valor de magnetização de saturação muito próximos, ao redor de 17 a 18 emu.g^{-1} . As amostras SAA1, SAA 2, SAA11 e SAA15 apresentaram os mais baixos valores de magnetização, sendo no valor de 15 emu.g^{-1} para SAA2 e SAA12 e no valor de 10 emu.g^{-1} para SAA1 e SAA11. Analisando estes resultados com as variáveis estudadas descritas na TAB. 5.7 (variáveis utilizadas no

processo de silanização) verificou-se que os menores valores de magnetização foram obtidos pelas amostras sintetizadas sem o glicerol. Este fato indica que a ausência de glicerol no processo de silanização favoreceu a formação de espécies não magnéticas que modificaram a superfície da ferrita de cobalto diminuindo a propriedade magnética por grama de produto silanizado. A diferença na composição do produto silanizado foi também constatada entre os espectros de absorção na região de infravermelho.

Um alto valor de magnetização de saturação indica que houve menor variação na superfície da ferrita com a polimerização. Entre as amostras que apresentaram maiores valores de magnetização de saturação, a amostra SAA6 foi sintetizada em meio tolueno e de acordo com o seu espectro de absorção não ocorreu uma boa polimerização. As amostras SAA3 e SAA9 foram sintetizadas em meio aquoso e, maior quantidade de catalisador em relação ao volume total. Esta condição provavelmente formou uma camada polimérica não uniforme sobre a superfície da ferrita, de forma que houve pequena variação na superfície e, portanto, diminuindo pouco o valor de magnetização.

TABELA 5.7 - Valores de magnetização de saturação M_s (emu.g^{-1}) das amostras de SAA1 a SAA12 em campo magnético de 20 kOe.

SAA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
M_s	10	15	21	18	18	21	17	17	25	17	10	15

FIGURA 5.78 - Difratoigramas de raios-X das amostras SAA1, SAA2, SAA3, SAA4, SAA5, SAA6, SAA7, SAA8, SAA9, SAA10, SAA11 e SAA12.

FIGURA 5.79 - Curvas de magnetização das amostras SAA1, SAA2, SAA3, SAA4, SAA5 e SAA6.

FIGURA 5.80 - Curvas de magnetização das amostras SAA7, SAA8, SAA8, SAA10, SAA11 e SAA12.

5.2.4 Eficiência do recobrimento polimérico

A eficiência do recobrimento baseia-se em dois fatores importantes, a proteção efetiva do núcleo magnético pela camada polimérica, que por sua vez tem dupla função, a de formar uma barreira contra a lixívia da solução de processo e reduzir a atração entre as partículas impedindo a formação de aglomerados; o segundo fator, o mais importante diz respeito à funcionalidade da partícula, isto é, obter partículas com o maior número possível de sítios ativos, por centímetro cúbico de material.

Após a caracterização das ferritas de cobalto silanizadas obtidas a partir de várias condições de processo sol-gel, efetuou-se a verificação da eficiência do recobrimento quanto à ação de lixívia com solução de HCl 0,01 mol.L⁻¹, pH 2, e com solução de NaOH 0,01 mol.L⁻¹, pH 10. Após 24 h de contato entre as ferritas recobertas com APTES e as soluções, separadamente, analisou-se o teor de Fe e Co nas soluções, por ICP-OES. A foto ilustrada na FIG. 5.81 mostra o resultado do estudo da lixívia ácida e na FIG. 5.82 tem-se o resultado da lixívia básica, para as amostras de SAA1 a SAA6. Visualmente, comparando-se a coloração da solução de contato, verificou-se que para as amostras SAA3 e SAA6 o recobrimento foi ineficiente visto que as mesmas sofreram ataque ácido, e a amostra SAA6 sofreu ataque básico. Porém pela TAB. 5.8, verificou-se que as amostras de SAA1 a SAA6 sofreram ataque de solução de HCl e somente a amostra SAA6 sofreu também ataque de NaOH. As amostras que sofreram maior ataque por lixiviação foram aquelas sintetizadas na presença de glicerol, o agente umectante. Este composto atua também como surfactante, de modo que mantém as nanopartículas de ferrita de cobalto dispersas na solução reacional evitando a formação de aglomerados. As nanopartículas dispersas possuem uma área superficial muito maior do que os aglomerados. Assim, o ataque ácido observado nestas amostras (SAA3 a SAA6) sugere que a quantidade de APTES utilizada não foi suficiente para que ocorresse um recobrimento uniforme em toda extensão da grande área de contato, provocando falhas e tornando o núcleo magnético de ferrita de cobalto susceptível ao ataque ácido. A amostra SAA6, que também sofreu ataque básico,

foi sintetizada em meio reacional de tolueno e de acordo com o espectro de absorção indicou que não houve uma polimerização eficiente. Visivelmente observa-se que a solução de NaOH em contato com a amostra SAA6 contém as ferritas de cobalto, confirmada pelos teores de Fe e Co encontrados por ICP-OES. As curvas de magnetização analisadas anteriormente já indicavam que as respectivas amostras não possuíam um bom recobrimento baseado nos altos valores de magnetização de saturação destas amostras.

Do estudo da lixívia realizado em amostras de SAA1 a SAA6 foi possível verificar que as condições de síntese utilizadas para as amostras SAA1 e SAA2 são as mais favoráveis para obtenção de nanopartículas de ferrita de cobalto silanizadas com APTES. As duas amostras apesar de possuírem valores de magnetização baixos em relação às demais, são mais resistentes à lixiviação ácida e não sofreram lixiviação básica, o que indica que os processos de polimerização foram muito mais eficientes, do ponto de vista de recobrimento. Entretanto para garantir a funcionalidade destas amostras em aplicações em várias áreas de nanobiotecnologia e meio ambiente é necessário verificar a potencialidade dos grupos amino $-NH_2$ e $-OH$ presentes na superfície das mesmas.

FIGURA 5.81 - Foto do resultado da lixiviação ácida para as condições de silanização das amostras de SAA1 a SAA6.

FIGURA 5.82 - Foto do resultado da lixiviação básica para as condições de silanização das amostras SAA1 a SAA6.

TABELA 5.8 - Concentrações de Co e Fe encontrados nas soluções de lixívia ácida e básica.

	HCl 0,01 mol.L ⁻¹ pH=2		NaOH 0,01 mol.L ⁻¹ pH=10	
	Co	Fe	Co	Fe
C6	33,6	8,34	0,417	0,603
SAA1	5,49	2,80	<0,071	<0,020
SAA2	4,46	3,21	<0,071	<0,020
SAA3	18,8	7,22	<0,071	0,065
SAA4	17,9	3,60	<0,071	<0,020
SAA5	22,1	3,03	<0,071	<0,020
SAA6	17	7,17	0,146	0,145

6 CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta dados experimentais da obtenção de ferrita de cobalto segundo um estudo criterioso fundamentado na variação dos parâmetros de síntese do núcleo magnético e do recobrimento das partículas com um organosilano, o 3-aminopropiltrietoxissilano, cuja função é proteger as partículas ao mesmo tempo em que anexa grupos funcionais para aplicações específicas. Foram vários os parâmetros aqui estudados e os resultados obtidos proporcionaram uma investigação detalhada do processo de síntese que, como proposto em nosso objetivo, propiciou o uso de ferramentas para estabelecer parâmetros importantes na síntese de novos produtos, destinados a aplicações variadas e específicas, posteriormente.

O estudo da influência do pH final da reação de coprecipitação para os pH de 9, 10, 11, 12, 13 e 14, com solução de NaOH, indicou que os precipitados com as características desejadas, tais como pureza, magnetização e cristalinidade, foram obtidos em pH mais elevado, no caso do pH igual a 13, os produtos secundários de reação tais como os hidróxidos e oxihidróxidos tiveram a formação suprimida.

A temperatura de digestão é um dos parâmetros importantes quando se deseja obter ferritas com maior magnetização, pureza e cristalinidade. O aumento da temperatura de digestão é responsável pelas etapas de hidrólise e desidratação das espécies intermediárias, com isso obtém-se um produto com maior magnetização, cristalinidade e pureza. Entende-se como pureza a obtenção de um produto com maior quantidade da espécie desejada, no caso, CoFe_2O_4 embora se tenha observado mudanças no comportamento magnético do material. Neste caso houve, juntamente com o aumento da magnetização, o aumento da coercividade e remanescência.

O aumento do tempo de digestão, parâmetro importante na síntese da CoFe_2O_4 , ocasionou a redução da magnetização, cristalinidade e pureza do precipitado. Esta condição desfavorável foi mais acentuada no caso do estudo à temperatura de 50 °C, nos quais os tempos foram bem maiores que os estudados na temperatura de 98 °C. Pode-se então concluir que embora o processo térmico seja necessário o controle do seu tempo dependendo da temperatura de digestão, é fundamental do ponto de vista da magnetização.

A concentração da base é um parâmetro importante quando se pretende controlar a composição do precipitado. Dentre as concentrações de NaOH estudadas, 1, 5 e 10 mol.L⁻¹ a concentração de 5 mol.L⁻¹ foi a que apresentou maior cristalinidade e conteúdo da fase majoritária, CoFe_2O_4 , apesar disso, sua magnetização de 5,18 emu.g⁻¹ foi cerca de ~30 % menor em relação à de 7,28 emu.g⁻¹ obtida para concentração de NaOH 10 mol.L⁻¹. Isto provavelmente ocorreu porque esta condição favoreceu a formação da goetita (α -FeOOH) que é um oxihidróxido, portanto, não magnético, diminuindo o número de partículas magnéticas por unidade de volume na concentração de 5 mol.L⁻¹.

O estudo da ordem de adição dos reagentes mostrou que quando a ordem de adição é invertida (*ordem 2*), se obtiveram partículas de tamanhos menores, e resultados de magnetização em 10 kOe mais baixos e muito próximos para todas as concentrações de NaOH estudadas. Os resultados de DRX e FTIR confirmaram que a inversão da ordem de adição favorece a formação de compostos amorfos tais como α -FeOOH, γ -FeOOH, $\text{Co}^{2+}_{3,6}\text{Fe}^{3+}_{0,9}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})_9$ com tamanhos de partículas reduzidos que diminuem a magnetização do material obtido.

Do estudo do tipo de base e da concentração destas, concluiu-se que a escolha da base é um fator importante na formação das espécies formadas. Bases fracas como o NH_4OH usada neste estudo favoreceram a formação de complexos estáveis de Co o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]_2^{4+}$, e de fases amorfas tais como $\text{Co}^{2+}_{3,6}\text{Fe}^{3+}_{0,9}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})_9$, α -FeOOH, γ -FeOOH cuja presença foi confirmada pelos resultados de FTIR e DRX. O pH 11 favoreceu a formação do complexo de cobalto com NH_3 solúvel em meio básico. Os íons de Fe^{3+} dissolvidos sofreram

rapidamente precipitação em meio básico como hidróxido, formando o composto “green rust”, $\text{Co}^{2+}_{3,6}\text{Fe}^{3+}_{0,9}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})_9$.

O KOH e NaOH por serem bases mais fortes, não favoreceram a formação do complexo de Co. Quando se compara a magnetização dos precipitados obtidos com NH_4OH e KOH vê-se que a magnetização diminui com o aumento do pH para as duas bases, porém, os maiores valores de magnetização ocorreram com o NH_4OH devido à pureza da fase majoritária formada. Quando a comparação foi entre as bases fortes, NaOH e KOH em pH igual a 13 e concentração igual a 5 mol.L^{-1} , vê-se que o NaOH produz espécies mais cristalinas e magnéticas.

O parâmetro da influência do modo de adição da solução de reagentes (ordem 1), não tem praticamente influência no produto obtido, pode-se concluir que o modo de adição lenta (gota a gota) favoreceu o aumento do tamanho das partículas, aumentando então a magnetização do material embora de um fator muito baixo.

A concentração inicial da solução de metais é um parâmetro importante, porque tem influência na composição e no comportamento magnético dos precipitados. O comportamento magnético do material obtido variou de superparamagnético, abaixo da concentração estudada de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, para ferrimagnético acima desta concentração. A cristalinidade e a pureza aumentaram com o aumento da concentração molar inicial, ao passo que a quantidade de perda de massa, provavelmente pelo conteúdo de H_2O e de espécies hidrolisáveis diminuiu com o aumento da concentração molar dos reagentes. O diâmetro do cristalito bem como a magnetização aumentou com o aumento da concentração molar.

A variação da velocidade de agitação mostrou ser um parâmetro fundamental no que diz respeito ao tamanho da partícula que se quer obter. No processo de precipitação, quanto maior a velocidade de agitação menor é o diâmetro da partícula formada, porém, quanto menor for este diâmetro, maior será a energia da superfície e, neste caso, a formação de aglomerados é favorecida.

As espécies formadas não sofreram alteração com o aumento da velocidade, quanto ao comportamento da magnetização, observou-se que ela inicialmente diminuiu com o aumento da velocidade e a partir do valor de 14000 rpm ela começou a aumentar, este comportamento foi idêntico ao verificado com o diâmetro magnético da partícula.

O aumento da fração de mol de cobalto na solução de metais mostrou que este parâmetro é preponderante no comportamento magnético e na composição das espécies formadas. A cristalinidade, a pureza e a magnetização aumentaram com o aumento da fração de mol de Co, até um valor em que começa a ocorrer a formação de outra espécie não magnética que reduz a magnetização do material. O comportamento magnético também varia com o aumento da fração correspondente a um material ferrimagnético e pouco cristalino, e passa a ser superparamagnético e muito cristalino, quando se aumenta a fração de mols de Co.

O estudo do tratamento térmico dos precipitados mostrou que a cristalinidade e o diâmetro das partículas aumentaram com o aumento da temperatura do tratamento térmico (independente das condições de partida). O comportamento magnético foi alterado, à temperatura de 300°C o material se comportou como superparamagnético, mas a partir de 500°C o comportamento passou a ser de material ferrimagnético. Os espectros na região de infravermelho mostraram que, mesmo com a temperatura elevada de 900°C, ainda existe a presença de água de cristalização remanescente na rede cristalina da estrutura espinélio.

Os resultados obtidos nesta pesquisa indicam que as melhores condições para se obter uma partícula superparamagnética, com magnetização e cristalinidade maiores possíveis, são as seguintes: o pH 13, a concentração de NaOH 5 mol.L⁻¹, a ordem de adição 1, a concentração molar total inicial dos reagentes de 0,3 mol.L⁻¹, a velocidade de 18000 rpm, a fração de mols de cobalto de 0,5 e o tratamento térmico até à temperatura de 300 °C.

Neste estudo todas as partículas obtidas pelo método de coprecipitação foram consideradas nanométricas ($\phi \ll 100$ nm) e os parâmetros de síntese a serem estabelecidos estarão diretamente ligados à aplicação a ser definida ao material.

Das variáveis estudadas no processo de recobrimento das nanopartículas de ferrita de cobalto com 3-aminopropiltrietoxissilano, os aspectos importantes a serem ressaltados são: 1) o meio reacional mais favorável foi a água; 2) a água funcionou como catalisador e portanto não há necessidade de adicionar um ácido ao meio reacional; 3) para a relação APTES/CoFe₂O₄ utilizada neste trabalho, não se deve utilizar glicerol como agente umectante; e finalmente, 4) a silanização manteve as características magnéticas das ferritas de cobalto, porém reduzindo o seu valor de magnetização de saturação por massa de produto silanizado por causa da formação de espécies não magnéticas contribuindo no valor da massa final. Os aspectos citados não garantem a boa funcionalidade do produto silanizado em aplicações variadas e específicas. Portanto, este trabalho terá continuidade com estudos futuros que consistem na verificação da potencialidade das ferritas de cobalto silanizadas com relação aos grupos funcionais acoplados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 PIRES, T.C. (Ed.), **Parcerias Estratégicas/Centro de Gestão e Estudos Estratégicos**, n.18, Brasília: CGEE, 2004.
- 2 ARLINGTON, V.A. **Nanotechnology grand challenge in the environment: research planning workshop report. Vision for nanotechnology R&D in the next decade, 2003**, National Science and Technology Council Committee on Technology Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering and Technology. Disponível em: <<http://www.chem.ox.ac.uk/nanotemp/info.html>>. Acesso em 21 jun. de 2006.
- 3 CHAVES, A. **Nanociência & Nanotecnologia. Nanociência e nanotecnologia.** Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm>> 6 p. Acesso em: 21 jun. 2006.
- 4 FEYNMAN, R.P. **There's plenty of room at the bottom.** In: ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, 29 dez 1959, California Institute of Technology (Caltech). Eng. Sci. Califórnia: Caltech, fev 1960. Disponível em: <<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>> Acesso em: 20 jun. 2006.
- 5 SILVA, C.G. **Nanociência & Nanotecnologia. O que é nanotecnologia?** Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano10.htm>> 4 p. Acesso em 21 jun. 2006.
- 6 CGEE CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Consulta Delphi em Nanociência e Nanotecnologia/NanoDelphi**, Relatório Final, Brasília: CGEE, 2005.
- 7 NATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY COUNCIL (NSTC). **Nanotechnology: Shaping the world atom by atom.** Washington: NSTC, 1999. Washington: NSTC Disponível em: <<http://www.ostp.gov/nstc/html/iwgn/IWGN.Public.Brochure/IWGN.Nanotechnology.Brochure.pdf>> 12 p., Acesso em: 21 jun. 2006.

- 8 NATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY COUNCIL (NSTC). ***The National Nanotechnology Initiative National Nanotechnology Initiative/Strategic plan***. Washington: NSTC, 2004. 31 p. Disponível em: <[http://www.nano.gov/NNI Strategic Plan 2004.pdf](http://www.nano.gov/NNI_Strategic_Plan_2004.pdf)> Acesso em: 21 jun. 2006.
- 9 TOMA, H.E. ***Química e nanotecnologia: uma grande parceria***. Editorial, Universidade de São Paulo, Disponível em: <http://jbcs.sbq.org.br/jbcs/2005/vol16_n3B/00-editorial-16-3B.pdf> Acesso em: 16 mai. 2006
- 10 NATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY COUNCIL (NSTC). ***Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report***, Washington: NSTC, 1999.
- 11 TOMA, H.E. A nanotecnologia das moléculas. ***Química Nova na Escola***, v. 21, p. 3-9, 2005.
- 12 TOMA, H.E. ***O mundo nanométrico: A dimensão do novo século***. São Paulo: Oficina de Textos, 104 p., 2004.
- 13 TOMA, H.E.; ARAKI, K. Nanociência e nanotecnologia. O gigantismo e promissor mundo do muito pequeno. ***Ciência Hoje***, v. 37(217), p. 24-31, jul 2005.
- 14 PANKHURST, Q.A.; CONNOLLY, J.; JONES, S.K.; DOBSON, J.; Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. ***J. Phys D: Appl. Phys***, v. 36, p. R167-R181, 2003.
- 15 TARJAT, P.; MORALES, M. del P.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; GONZÁLEZ-CARREÑO, T.; SERNA, C.J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. ***J. Phys D: Appl. Phys***, v. 36, p. 182-197, 2003.
- 16 MEGENS, M.; PRINS, M. Magnetic biochips: a new option for sensitive diagnostics. ***J. Magn. Magn. Mater.***, v. 293, p. 702-708, 2005.
- 17 GRÜTTNER, C.; TELLER, J. New types of silica-fortified magnetic nanoparticles as tools for molecular biology applications. ***J. Magn. Magn. Mater.***, v. 194, p. 8-15, 1999.
- 18 PRODĚLALOVÁ, J.; RITTICH, B.; ŠPANOVÁ, A.; PETROVÁ, K.; BENEŠ, M.J. Isolation of genomic DNA using magnetic cobalt ferrite and sílica particles. ***Journal of Chromatography A***, v. 1056, p. 43-48, 2004.

- 19 FELINTO, M.C.F.C.; PARRA, D.F.; LUGÃO, A.B.; BATISTA, M.P.; HIGA, O.Z.; YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; RIBELA, M.T.C.P.; SAMPAIO, L.C. Magnetic polymeric microspheres for protein adsorption. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 236, p. 495-500, 2005.
- 20 KLEM, M.T.; YOUNG, M.; DOUGLAS, T. Biomimetic magnetic nanoparticles **Mater Today**, v. 8(9), p. 28-37, 2005.
- 21 HILDEBRAND, H.F.; BLANCHEMAIN, N.; MAYER, G.; CHAI, F.; LEFEBVRE, M.; BOSCHIN, F. Surface coatings for biological activation and functionalization of medical devices. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 6318-6324, 2006.
- 22 PHAN, N.T.S.; JONES, C.W. Highly accessible catalytic sites on recyclable organosilane-functionalized magnetic nanoparticles: An alternative to functionalized porous silica catalysts. **J. Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 253, p. 123-131, 2006.
- 23 SILVA, J.B.; DINIZ, C.F.; LAGO, R.M.; MOHALLEM, N.D.S. Catalytic properties of nanocomposites based on cobalt ferrites dispersed in sol-gel silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, p. 201-204, 2004.
- 24 FUENTES, M.; MATEO, C.; GUISÁN, J.M.; FERNÁNDEZ-LAFUENTE, R. Preparation of inert magnetic nano-particles for the directed immobilization of antibodies. **Biosens. Bioelectron.**, v. 20(7), p. 1380-1387, 2005.
- 25 ARAKAKI, L.N.H.; AIROLDI, C. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. **Química Nova**, v. 22(2), p. 246-253, 1999.
- 26 CHONG, A.S.M.; ZHAO, X.S. Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials. **J. Phys. Chem. B**, v. 107(46), p. 12650-12657, 2003.
- 27 YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; FELINTO, M.C.F.C. Synthesis and performance of organic-coated magnetic particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p.152-156, 2002.
- 28 YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; SAMPAIO, L.C; MACÊDO, M.A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H.E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. **J. Magn. Mater.**, v. 279, p. 210-217, 2004.

- 29 AIROLDI, C.; FARIAS, R.F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Quím. Nova**, v. 23(4), p. 496-503, 2000.
- 30 ESTEVES, A.C.C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Quím. Nova**, v. 27(5), p. 798-806, 2004.
- 31 SHEA, K.J.; LOY, D.A. Bridged polysilsesquioxanes. Molecular-engineered hybrid organic-inorganic materials. **Chem. Mater.**, v. 13(10), p. 3306-3319, 2001.
- 32 JOSÉ, N.M.; PRADO, L.A.S.A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Quím. Nova**, v. 28(2), p. 281-288, 2005.
- 33 FONSECA, M.G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossicatos com organossilanos. **Quím. Nova**, v. 26(5), p. 699-707, 2003.
- 34 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN). M. Yamaura; A.P.G. de Souza; M. Hamaguchi; R.L. Camilo. **Biomassa modificada**. BR PI Pat. 0403075-3, 2004.
- 35 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN). M. Yamaura; R.L. Camilo; L.C.S. Lima. **Nanomateriais superparamagnéticos e processo para obtenção**. BR PI Pat. 0302329-0, 2003.
- 36 KAMINSKI, M.D.; NUÑEZ, L.; VISSER, A.E. Evaluation of extractant-coated ferromagnetic microparticles for the recovery of hazardous metals from waste solution. **Separation Science and Technology**, v. 34(6&7), p. 1103-1120, 1999.
- 37 KAMINSKI, M. D.; NUÑEZ, L. Extractant-coated magnetic particles for cobalt and nickel recovery from acidic solution. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 194. p. 31-36, 1999.
- 38 AMBASHTA, R.D.; WATTAL, P.K.; SINGH, S.; BAHADUR, D. Nano-aggregates of hexacyanoferrate (II)-loaded magnetite for removal of cesium from radioactive wastes. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 267, p. 335-340, 2003.
- 39 NUÑEZ, L.; KAMINSKI, M.D. Transuranic separation using organophosphorus extractants adsorbed onto superparamagnetic carries. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 194, p. 102-107, 1999.

- 40 NUÑEZ, L.; BUCHHOLZ, B.A.; KAMINSKI, M.; AASE, S.B.; BROWN, N.R.; VANDEGRIFT, G.F. Actinide separation of high-level waste using solvent extractants on magnetic microparticles. ***Separation Science and Technology***, v. 31(10), p. 1393-1407, 1996.
- 41 EBNER, A.D.; RITTER, J.A.; PLOEHN, H.J.; KOCHEN, R.L.; NAVRATIL, J.D. New magnetic field-enhanced process for the treatment of aqueous wastes. ***Separation Science and Technology***, v. 34(6&7), p. 1277-1300, 1999.
- 42 KAMINSKI, M.D.; LANDSBERGER, S.; NUÑEZ, L.; VANDEGRIFT, G.F. Sorption capacity of ferromagnetic microparticles coated with CMPO. ***Separation Science and Technology***, v. 32(1-4), p. 115-126, 1997.
- 43 KAMINSKI, M.D.; NUÑEZ, L.; POURFARZANEH, M.; NEGRI, C. Cesium separation from contaminated milk using magnetic particles containing crystalline silicotitanates. ***Separation and Purification Technology***, v. 21, p. 1-8, 2000.
- 44 NUÑEZ, L.; VANDEGRIFT, G.F. Plutonium and americium separation using organophosphorus extractant absorbed onto ferromagnetic particles. ***Separation Science and Technology***, v. 32(10), p. 115-126, 1997.
- 45 NGOMSIK, A.-F.; BEE, A.; DRAYE, M.; COTE, G.; CABUIL, V. Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review. ***C. R. Chimie.***, v. 8, p. 963-970, 2005.
- 46 NUÑEZ, L.; KAMINSKI, M.D.; VISSER, A.E. **Evaluation of extractant coated ferromagnetic microparticles for the separation of actinides and hazardous metals from acidic waste solutions.** Pollution Prevention Opportunity Assessment Report, Argonne National Laboratory, p. 1-16, sep 2002.
- 47 BUCHHOLZ, B.A.; NUÑEZ, L.; VANDEGRIFT, G.F. Radiolysis and hydrolysis of magnetically assisted chemical separation particles. ***Separation Science and Technology***, v. 31(14), p. 1933-1952, 1996.
- 48 LACAVA, Z.G.M.; MORAIS, P.C. **Universia Brasil – Aplicações biomédicas de nanopartículas magnéticas.** 2004. <http://www.universia.com.br/html/materia/materia_fcif.html> 7 p. Acesso 21 jun. 2006.
- 49 GUPTA, A.K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. ***Biomaterials***, v. 26, p. 3995-4021, 2005.

- 50 NEUBERGER, T.; SCHÖPF, B.; HOFMANN, H.; HOFMANN, M.; VON RECHENBERG, B. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a new drug delivery system. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 293, p. 483-496, 2005.
- 51 BERGEMANN, C.; MÜLLER-SCHULTE, D.; OSTER, J.; BRASSARD, L., LÜBBE, A.S. Magnetic ion-exchange nano- and microparticles for medical, biochemical and molecular biological applications. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 194, p. 45-52, 1999.
- 52 OLIVEIRA, A.G.; SCARPA, M.V.; CORREA, M.A.; CERA, L.F.R.; FORMARIZ, T.P. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. **Quím. Nova**, v. 27(1), p. 131-138, 2004.
- 53 SUN, H.; YU, J.; GONG, P.; XU, D.; ZHANG, C.; YAO, S. Novel core-shell magnetic nanogels synthesized in an emulsion-free aqueous system under UV irradiation for targeted radiopharmaceutical applications. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 294, p. 273-280, 2005.
- 54 SOPPIMATH, K.S.; AMINABHAVI, T.M.; KULKARNI, A.R.; RUDZINSKI, W.E. Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices. **Journal of Controlled Release**, v. 70, p. 1-20, 2001.
- 55 BRUSENTOV, N.A.; GOGOSOV, V.V.; BRUSENTOVA, T.N.; SERGEEV, A.V.; JURCHENKO, N.Y.; KUZNETSOV, A.A.; KUZNETSOV, O.A. SHUMAKOV, L.I. Evaluation of ferromagnetic fluids and suspensions for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of MX11 sarcoma cells in vitro. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 225, p.113–117, 2001.
- 56 JORDAN, A.; SCHOLZ, R.; WUST, P.; FÄHLING, H.; FELIX, R. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 201, p. 413–419, 1999.
- 57 JORDAN, A.; SCHOLZ, R.; MAIER-HAUFF, K.; JOHANNSEN, M.; WUST, P.; NADOBNY, J.; SCHIRRA, H.; SCHMIDT, H.; DEGER, S.; LOENING, S.; LANKSCH, W.; FELIX, R. Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 225, p. 118–126, 2001.
- 58 BABINCOVÁ, M.; LESZCZYNSKA, D.; SOURIVONG, P.; ČIČMANEC, P.; BABINEC, P. Superparamagnetic gel as a novel material for eletromagnetically induced hyperthermia. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 225, p. 109–112, 2001.

-
- 59 GANGOPADHYAY, P.; GALLET, S.; FRANZ, E.; PERSOONS, A.; VERBIEST, T. Novel superparamagnetic core(shell) nanoparticles for magnetic targeted drug delivery and hyperthermia treatment. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 41(10), p. 4194- 4196, 2005.
- 60 PARK, S.I.; HWANG, Y.H.; LIM, J.H.; KIM, J.H.; YUN, H.I.; KIM, C.O. Biological and thermic effects of magnetic fluids for photodynamic therapy and hyperthermia. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 304, e403-e405, 2006.
- 61 SON, S.J.; REICHEL, J.; HE, B.; SCHUCHMAN, M.; LEE, S.B. Magnetic nanotubes for magnetic-field-assisted bioseparation, biointeraction, and drug delivery. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, p. 7316-7317, 2005.
- 62 YIU, H.H.P.; WRIGHT, P.A.; BOTTING, N.P.; Enzyme immobilisation using SBA-15 mesoporous molecular sieves with functionalised surfaces. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymac**, v. 15, p. 81-92, 2001.
- 63 XU, H.; WU, H.; HUANG, F.; SONG, S.; LI, W.; CAO, Y.; FAN, C. Magnetically assisted DNA assays: high selectivity using conjugated polymers for amplified fluorescent transduction. **Nucleic Acids Research**, v. 33(9), 1-7, 2005.
- 64 YOZA, B.; MATSUMOTO, M.; MUTSUNAGA, T. DNA extraction using modified bacterial magnetic particles in the presence of amino silane compound. **Journal of Biotechnology**, v. 94, p. 217-224, 2002.
- 65 FUENTES, M., MATEO, C., RODRIGUEZ, A., CASQUEIRO, M., TERCERO, J.C., RIESE, H.H., FERNÁNDEZ-LAFUENTE, R., GUISÁN, J.M. Detecting minimal traces of DNA using DNA covalently attached to superparamagnetic nanoparticles and direct PCR-ELISA. **Biosens. Bioelectron.**, v. 21(8), p. 1574-1580, 2006.
- 66 SIEBEN, S.; BERGEMANN, C.; LÜBBE, A.; BROCKMANN, B.; RESCHELEIT, D. Comparison of different particles and methods for magnetic isolation of circulating tumor cells. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 225, p. 175-179, 2001.
- 67 NAKAGAWA, T.; TANAKA, T.; NIWA, D.; OSAKA, T.; TAKEYAMA, H.; MATSUNAGA, T. Fabrication of amino silane-coated microchip for DNA extraction from whole blood. **Journal of Biotechnology**, v. 116, p. 105-111, 2005.
- 68 KIM, E.H.; LEE, H.S.; KWAK, B.K.; KIM, B-K. Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 289, p. 328-330, 2005.

- 69 KIM, D.K.; ZHANG, Y.; VOIT, W.; RAO, K.V.; KEHR, J.; BJELKE, B.; MUHAMMED, M. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for bio-medical applications. **Scripta Mater.**, v. 44(8/9), p. 1713-1717, 2001.
- 70 PORTET, D.; DENIZOT, B.; RUMP, E.; LEJEUNE, J.-J.; JALLET, P. Nonpolymeric coatings of iron oxide colloids for biological use as magnetic resonance imaging contrast agents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 238, p. 37-42, 2001.
- 71 MATHIEU, J.B.; SOULEZ, G.; MARTEL, S. Potential applications of untethered microdevices in the blood vessels within the constraints of an MRI system. **IEEE Engineering in Medicine and Biology**, Shanghai, China, p. 4850-4853, sept. 2005.
- 72 SHIEH, D.-B.; CHENG, F.-Y.; SU, C.-H.; YEH, C.-S.; WU, M.-T.; WU, Y.-N.; TSAI, C.-Y.; WU, C.-L.; CHEN, D.-H.; CHOU, C.-H. Aqueous dispersions of magnetite nanoparticles with NH_3^+ surfaces for magnetic manipulations of biomolecules and MRI contrast agents. **Biomaterials**, v. 26, p. 7183-7191, 2005.
- 73 ALEXIOU, C.; ARNOLD, W.; HULIN, P.; KLEIN, R.J.; RENZ, H.; PARAK, F.G.; BERGEMANN, C.; LÜBBE, A.S. Magnetic mitoxantrone nanoparticle detection by histology, X-ray and MRI after magnetic tumor targeting. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 225, p. 187-193, 2001.
- 74 MORNET, S.; VASSEUR, S.; GRASSET, F.; VEVERKA, P.; GOGGIO, G.; DEMOURGUES, A.; PORTIER, J.; POLLERT, E.; DUGUET, E. Magnetic nanoparticle design for medical applications. **Prog. Solid State Chem.**, v. 34 (2-4), p. 237-247, 2006.
- 75 SAYED, Z.M.; TELANG, S.D.; RAMCHAND, C.N. Application of magnetic techniques in the field of drug discovery and biomedicine. **BioMagnetic Research and Technology**, v. 1(2), p. 1-8, 2003.
- 76 LU, H.; YI, G.; ZHAO, S.; CHEN, D.; GUO, L.-H.; CHENG, J. Synthesis and characterization of multi-functional nanoparticles possessing magnetic, up-conversion fluorescence and bio-affinity properties. **J. Mater. Chem.**, v. 14, p. 1336-1341, 2004.
- 77 ITO, A.; SHINKAI, M.; HONDA, H.; KOBAYASHI, T. Review. Medical application of functionalized magnetic nanoparticles. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 100(1), p. 1-11, 2005.
- 78 BAHADUR, D.; GIRI, J. Biomaterials and magnetism. **Sadhana**, v. 28(3&4), p. 639-656, 2003.

- 79 BIOCAT. **Magnetofection: A new transfection technology**. Disponível em: <<http://www.biocat.de/cgi-bin/adm/prod.pl?prod=sm10200-oz>> Acesso em: 20 jun. 2006.
- 80 SINNECKER, J.P. Materiais magnéticos doces e materiais ferromagnéticos amorfos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22(3), p. 396-405, 2000.
- 81 CULLITY, B.D. **Introduction to magnetic materials**. Addison Wesley Publishing Company, 1972.
- 82 **Criando um ímã**. Disponível em: <<http://www.fc.unesp.br/experimentosdefisica/ele14.htm>> 4 p. Acesso em: 14 fev. 2006.
- 83 GOYA, G. **Superparamagnetismo**. 5 p. Disponível em: <<http://macbeth.if.usp.br/~goya/spm.htm>> Acesso em 16 mar. 2006.
- 84 JILES, D. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. Chapman&Hall, 1991.
- 85 JAKUBOVICS, J.P. **Magnetism and magnetic materials**. 2nd ed. Institute of Materials, 165 p., London, 1994.
- 86 KLABUNDE, K.J. **Nanoscale materials in chemistry**. SORENSEN, C.M.: CRC, 2001. Cap. 6, Magnetism, p. 189-221, 2001.
- 87 MOSKOWITZ, B.M. **Hitchhiker's guide to magnetism**. http://geo.umn.edu/orgs/irm/hg2m/hg2m_a/hg2m_a.html 3 p. Acesso 16 mar. 2006.
- 88 **Conceitos básicos sobre o ferromagnetismo**. Disponível em: <<http://sites.uol.com.br/lancarot/intro.html>> Acesso em 03 out. 2001.
- 89 GUIMARÃES, A.P. Propriedades magnéticas de sistemas granulares. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22(3), p. 382-386, 2000.
- 90 KNOBEL, M. Partículas finas: superparamagnetismo e magnetorresistência gigante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22(3), p. 387-395, 2000.
- 91 KNOBEL, M. Os superpoderes dos nanomagnetos. *Ciência Hoje*, v. 27(159), p. 32-38, 2000.

- 92 Ordem magnética. Aspectos macroscópicos. Disponível em: <<http://www.if.ufrgs.br/~magusmao/FIP10604/texto16/texto16.html>> Acesso em: 16 jun. 2006
- 93 **Superparamagnetic effect.** Disponível em: <<http://idefix.physik.uni-konstanz.de/albrecht/bilder/superpara.jpg>> Acesso em: 8 mai. de 2006.
- 94 KNOBEL, M.; GOYA, G.F. **Ferramentas magnéticas na escala do átomo. Scientific American Brasil**, p. 58-66, 2004.
- 95 HOLM, C.; WEIS, J.-J. The structure of ferrofluids: A status report. Current Opinion in **Colloid & Interface Science**, v. 10, p. 133-140, 2005.
- 96 ODENBACH, S. Ferrofluids – magnetically controlled suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 217, p. 171-178, 2003.
- 97 Disponível em: Fonte <<http://www.pcguide.com/ref/hdd/hist-c.html>> Acesso em: 8 mai. 2006.
- 98 HEINTZ, E.L.-H. **Surface biological modification and cellular interactions of magnetic spinel ferrite nanoparticles.** 2004. Tese (Doutorado) – Georgia Institute Technology, Georgia.
- 99 LACAVA, Z.G.M.; MORAIS, P.C. **Nanociência & Nanotecnologia. Nanobiotecnologia e saúde.** Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano15.htm>> 3 p. Acesso em: 21 mar. 2006.
- 100 MARINELLI, E.R.; NEUBECK, R.; SONG, B.; WAGLER, T.; RANGANATHAN, R.S.; SUKUMARAN, K.; WEDEKING, P.; NUNN, A.; RUNGE, V.; TWEEDLE, M. Synthesis and evaluation of macrocyclic gadolinium chelates as hepatospecific MRI agents. **Academic Radiology**, v. 9(suppl 1), p. S251-S254, 2002.
- 101 REINL, H.M.; PELLER, M.; HAGMANN, M.; TURNER, P.; ISSELS, R.D.; REISER, M. Ferrite – enhance MRI monitoring in hyperthermia. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 23, p. 1017-1020, 2005.
- 102 LESLIE-PELECKY, D.L.; RIEKE, R.D. Magnetic properties of nanostructured materials. **Chem. Mater.** v. 8(8), p. 1770-1783, 1996.
- 103 WANG, X.; GU, H.; YANG, Z. The heating effect of magnetic fluids in an alternating magnetic field. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 293, p. 334-340, 2005.

- 104 MORAIS, J.P.M.G.; AZEVEDO, R.B.; SILVA, L.P.; LACAVA, Z.G.M.; BÁO, S.N.; SILVA, O.; PELEGRINI, F.; GANSAU, C.; BUSKE, N.; SAFARIK, I.; SAFARIKOVA, M.; MORAIS, P.C. Magnetic resonance investigation of magnetic-labeled baker's yeast cells. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 272-276, p. 2400-2401, 2004.
- 105 Berlex Imaging - Feridex® Contrast Agent. Disponível em: <<http://www.berleximaging.com/html/feridex/index.html>> Acesso em: 14 abr. de 2006.
- 106 DURÁN, N.; AZEVEDO, M.M.M. **O que é nanobiotecnologia? Atualidades e perspectivas**. Instituto de Química, UNICAMP, 2003.
- 107 LELIS, M.F.F. **Ferritas dopadas com níquel ou cobalto: síntese, caracterização e ação catalítica na oxidação do monóxido de carbono**. Tese (doutorado) Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.
- 108 Ionic Crystals. Disponível em: <http://www.techfak.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html> Acesso em: 26 nov. de 2001.
- 109 NGO, A.T. BONVILLE, P.; PILENI, M.P. Spin canting and size effects in nanoparticles of nonstoichiometric cobalt ferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 89(6), p. 3370-3376, 2001.
- 110 PARK, S.I.; VINH, L.K.; KIM, J.H.; KIM, C.O. On the characterization of magnetic and nanometric $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_3$ composites. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 304, p. e409-e411, 2006.
- 111 REJANDRA, M.; PULLAR, R.C.; BHATTACHARYA, A.K.; DAS, D.; CHINTALAPUDI, S.N.; MAJUMDAR, C.K. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 powders prepared at room temperature: variation with crystallite size. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 232, p. 71-83, 2001.
- 112 ZUO, X.; BARBIELLINI, B.; VITTORIA, C. Calculation of exchange constants in manganese ferrite (MnFe_2O_4). **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 272-276, p. 306-311, 2004.
- 113 YOKOYAMA, M.; SATO, T.; OHTA, E.; SATO, T. Magnetization of cadmium ferrite prepared by coprecipitation. **J. Appl. Phys.** v. 80(2), p. 1015-1019, 1996.

- 114 PRADHAN, S.K.; BID, S.; GATESHKI, M.; PETKOV, V. Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline magnesium ferrite prepared by ball milling. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, p. 224-230, 2005.
- 115 GAMES, J.A.; SOUSA, M.H.; SILVA, G.J.; TOURINHO, F.A.; MESTINIK-FILHO, J.; ITRI, R.; AZEVEDO, G.M.; DEPEYROT, J. Cation distribution in copper ferrite nanoparticles of ferrofluids: A synchrotron XRD and EXAFS investigation. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 300, p. e213-e216, 2004.
- 116 HARRIS, L.A. **Polymer stabilized magnetite nanoparticles and poly(propylene oxide) modified styrene-dimethacrylate networks**. Tese (doutorado) Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 2002.
- 117 TIROSH, E.; SHEMER, G.; MARKOVICH, G. Optimizing cobalt ferrite nanocrystal synthesis using a magneto-optical probe. **Chem. Mater.**, v. 18, p. 465-470, 2006.
- 118 LEE, J.G.; PARK, J.Y.; OH, Y.-J.; KIM, C.S. Magnetic properties of CoFe_2O_4 thin films prepared by a sol-gel method. **Journal of Applied Physics**, v. 84(5), p. 2801-2804, 1998.
- 119 SHAFI, K.V.P.M.; GEDANKEN, A.; PROZOROV, R.; BALOGH, J. Sonochemical preparation and size-dependent properties of nanostructured CoFe_2O_4 particles. **Chem. Mater.**, v. 10, p. 3445-3450, 1998.
- 120 MASHEVA, V.; GRIGOROVA, M.; VALKOV, N.; BLYTHE, H.J.; MIDLARZ, T.; BLASKOV, V.; GESHEV, J.; MIKHOV, M. On the magnetic properties of nanosized CoFe_2O_4 . **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 196-197, p. 128-130, 1999.
- 121 GRIGOROVA, M.; BLYTHE, H.J.; BLASKOV, V.; RUSANOV, V.; PETKOV, V.; MASHEVA, V.; NIHTIANOVA, D.; MARTINEZ, L.M.; MUÑOZ, J.S.; MIKHOV, M. Magnetic properties and mössbauer spectra of nanosized CoFe_2O_4 powders. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 183, p. 163-172, 1998.
- 122 CHINNASAMY, C.N.; JEYADEVAN, B.; PERALES-PEREZ, O.; SHINODA, K.; TOHJI, K.; KASUYA, A. Growth dominant co-precipitation process to achieve high coercivity at room temperature in CoFe_2O_4 nanoparticles. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 38(5), p. 2640-2642, 2002.

- 123 CHINNASAMY, C.N.; SENOUE, M.; JEYADEVAN, B.; PERALES-PEREZ, O.; SHINODA, K.; TOHJI, K. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, p. 80-83, 2003.
- 124 PERSOONS, R.M.; De GRAVE, E.; VANDENBERGHE, R.E. Mössbauer study of Co- substituted magnetites. **Hyperfine Interactions**, v. 54, p. 655-660, 1990.
- 125 PILLAI, V.; SHAH, D.O. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 163(1-2), p. 243-248, 1996.
- 126 VESTAL, C.R.; ZHANG, J.Z. Magnetic spinel ferrite nanoparticles from microemulsions. **Int. J. of Nanotechnology**, v. 1(1-2), p. 240-263, 2004.
- 127 MOUMEN, N.; PILENI, M.P. New syntheses of cobalt ferrite particles in the range 2-5 nm: comparison of the magnetic properties of the nanosized particles in dispersed fluid or in powder form. **Chem. Mater.**, v. 8, p. 1128-1134, 1996.
- 128 LI, Y.; PARK, C.W. Particle size distribution in the synthesis of nanoparticles using microemulsions. **Langmuir**, v. 15(4), p. 952-956, 1999.
- 129 BENSEBAA, F.; ZAVALICHE, F.; ECUYER, P.L.; COCHRANE, R.W.; VERES, T. Microwave síntesis and characterization of Co-ferrite nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 104-110, 2004.
- 130 DING, J.; LIU, X.Y.; WANG, J.; SHI, Y. Ultrafine ferrite particles prepared by coprecipitation/mechanical milling. **Mater. Lett.**, v. 44, p. 19-22, 2000.
- 131 NICOARA, G.; FRATILOIU, D.; NOGUES, M.; DORMANN, J.L.; VASILIU, F. Ni-Zn ferrite nanoparticles prepared by ball milling. **Material Science Fórum**, v. 235, p. 145-150, 1997.
- 132 GOYA, G.F.; RECHENBERG, H.R. Microstructural and magnetic properties of mechanosynthesized ferrites. **Material Science Forum**, v. 302(3), p. 406-410, 1999.
- 133 SHI, Y.; DING, J.; YIN, H. CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by the mechanochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 308, p. 290-295, 2000.

- 134 SEIP, C.T.; CARPENTER, E.E.; O'CONNER, C.J.; JOHN V.T.L., S. Magnetic properties of a series of ferrite nanoparticles synthesized in reverse micelles. **IEEE Trans. Magn.**, v. 34(4), p. 1111-1113, 1998.
- 135 MOUMEN, N.; PILENI, M.P. Control of the size of cobalt ferrite magnetic fluid. **J. Phys. Chem.**, v. 100(5), p. 1867-1873, 1996.
- 136 PILENI, M.P. Fabrication and properties of nanosized material made by using colloidal assemblies as templates. **Cryst. Res. Technol.**, v. 33(7-8), p. 1155-1186, 1998.
- 137 MOUMEN, N.; VEILLET, P.; PILENI, M.P. Controlled preparation of nanosize cobalt ferrite magnetic particles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 149(1-2), p. 67-71, 1995.
- 138 SRIVASTAVA, D.N.; PERKAS, N.; SEISENBAEVA, G.A.; KOLTYPIN, Y.; KESSLER, V.G.; GEDANKEN, A. Preparation of porous cobalt and nickel oxides from corresponding alkoxides using a sonochemical technique and its application as a catalyst in the oxidation of hydrocarbons. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 10, p. 109, 2003.
- 139 YAN, C.-H., XU, Z.-G., CHENG, F.-X., WANG, Z.-M., SUN, L.-D., LIAO, C.-S.; JIA, J.-T. Nanophased CoFe_2O_4 prepared by combustion method. **Solid State Communications**, v. 111, p. 287-291, 1999.
- 140 HANH, N.; QUY, O.K.; THUY, N.P.; TUNG, L.D.; SPINU, L. Synthesis of cobalt ferrite nanocrystallites by the forced hydrolysis method and investigation of their magnetic properties. **Physics B**, v. 327, p. 382-384, 2003.
- 141 AMMAR, S., HELFEN, A., JOUINI, N., FIÉVET, F., ROSENMAN, I., VILLAIN, F., MOLINIÉ, P., DANOT, M. Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. **J. Mater. Chem.**, v. 11, p. 186-192, 2001.
- 142 KIM, Y.; KIM, D.; LEE, C.S. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. **Phys. B**, v. 337, p. 42-51, 2003.
- 143 SATO, T.; IJIMA, T.; SEKI, M.; INAGAKI, N. Magnetic properties of ultrafine ferrite particles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 65, p. 252-256, 1987.

-
- 144 CHEN, Y.-F.; SHEEN, S.-R. Coprecipitation synthesis of a superconductor via multi-precipitants. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 47(2), p. 307-314, 2000.
- 145 BUJOREANU, V.M.; SEGAL, E. On the dehydration of mixed oxides powders coprecipitated from aqueous solutions. **Solid State Sciences**, v. 3, p. 407-415, 2001.
- 146 LI, J.; DAI, D.; ZHAO, B.; LIN, Y.; LIU, C. Properties of ferrofluid nanoparticles prepared by coprecipitation and acid treatment. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 4, p. 261-264, 2002.
- 147 TOURINHO, F.A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. **Journal of Materials Science**, v. 25, p. 3249-3254, 1990.
- 148 TOURINHO, F.A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids. **Progress in Colloid & Polymer Science**, v. 79, p. 128-134, 1989.
- 149 MENDELOVICI, E.; VILLALBA, R.; SAGARZAZU, A. Distinctive cobalt ferrites prepared by the thermal-transformation alkoxide route. **Thermochimica Acta**, v. 318, p. 51-56, 1998.
- 150 COTE, L.J.; TEJA, A.S.; WILKINSON, A.P.; ZHANG, Z.J. Continuous hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles. **Fluid Phase Equilibria**, v. 210, p. 307-317, 2003.
- 151 THANG, P.D.; RIJNDERS, G.; BLANK, D.H.A. Spinel cobalt ferrite by complexometric synthesis. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 295, p. 251-256, 2005.
- 152 MONTEMAYOR, S.M.; GARCÍA-CERDA, L.A.; TORRES-LUBIÁN, J.R. Preparation and characterization of cobalt ferrite by the polymerized complex method. **Mater. Lett.**, v. 59, p. 1056-1060, 2005.
- 153 KIM, S.H.; LIU, B.Y.; ZACHARIAH, M.R. Synthesis of nanoporous metal oxide particles by a new inorganic matrix spray pyrolysis method. **Chem. Mater.**, v. 14, p. 2889-2899, 2002.
- 154 LIU, X.-M.; FU, S.-Y.; XIAO, H.-M.; HUANG, C.-J. Synthesis of nanocrystalline spinel CoFe_2O_4 via a polymer-pyrolysis route. **Physics B**, v. 370, p. 14-21, 2005.

- 155 ZHANG, S.; DONG, D.; SUI, Y.; LIU, Z.; WANG, H.; QIAN, Z.; SU, W. Preparation of core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica by sol-gel process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 415, p. 257-260, 2006.
- 156 LEE, J.-G.; PARK, J. Y., KIM, C. S. Growth of ultra-fine cobalt ferrite particles by a sol-gel method and their properties. **J. Mater. Sci.**, v. 33, p. 3965-3968, 1998.
- 157 HUANG, X.-H; CHEN, Z.-H Preparation of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites by sol-gel method. **Journal of Crystal Growth**, v. 271, p. 287-293, 2004.
- 158 HUANG, X.-H.; CHEN, Z.-H. Sol-gel preparation and characterization of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ nanocomposites. **Solid State Communications**, v. 132, p. 845-850, 2004.
- 159 BERKOWITZ, A.E., LAHUT, J.A., JACOBS, I.S., LEVINSON, M.L.; FORESTER, D.W. Spin pinning at ferrite-organic interfaces. **Physical Review Letter**, v. 34, p. 594-597, 1975.
- 160 KIM, C.S., LEE, S.W., PARK, J.Y.; OH, Y.J. Atomic migration in Ni-Co ferrite. **J. Appl. Phys.**, v. 79(8), p. 5428-5430, 1996.
- 161 LENGLET, M.; LEFEZ, B. Infrared optical properties of cobalt (II) spinels. **Solid State Communications**, v. 98(8), p. 689-694, 1996.
- 162 CHENG, F.; PENG, Z.; LIAO, C.; XU, Z.; GAO, S.; YAN, C.; WANG, D.; WANG, J. Chemical synthesis and magnetic study of nanocrystalline thin films cobalt spinel ferrites. **Solid State Communications**, v. 107(9), p. 471-476, 1998.
- 163 CHENG, F.; LIAO, C.S.; KUANG, J.; XU, Z.; YAN, C. Nanostructure magneto-optico thin films of rare earth (RE = Gd, Td, Dy) doped cobalt spinelby sol-gel synthesis. **Journal of Applied Physics**, v. 85(5), p. 2782-2786, 1999.
- 164 CHENG, F.; JIA, J.T.; XU, Z.G.; ZHOU, B.; LIAO, C.S. Microstruture, magnetic, and magneto-optico properties of chemical syntesis Co-RE (RE = Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ferrite nanocrystalline films. **Journal of Applied Physics**, v. 85(5), p. 2727-2732, 1999.
- 165 161st CSO MEETING, 15-16, mar., Belgrado, Sérvia&Montenegro. **Electroc ceramics from Nanopowders Produced by Innovative Methods – ELENA**. COST 539, 30 p., 2005.

- 166 MARTINES, M.A.U.; DAVOLOS, M.R.; JÚNIOR, M.J. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Quím. Nova**, v. 23(2), p. 251-256, 2000.
- 167 VIJAYAKUMAR, R.; KOLTYPIN, Y.; FELNER, I.; GEDANKEN, A. Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe_3O_4 particles. **Materials Science and Engineering**, v. 286A, p. 101-105, 2000.
- 168 BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. **Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic Press, San Diego, California, 1990.
- 169 HENCH, L.L.; WEST, J.K. The sol-gel process. **Chem. Rev.**, v. 90(1), p. 33-72, 1990.
- 170 NASSAR, E.J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Quím. Nova**, v. 25(1), p. 27-31, 2002.
- 171 GHOSH, N.N.; PRAMANIK, P. Aqueous sol-gel synthesis of nanosized ceramic composite powders with metal-formate precursors. **Materials Science and Engineering C**, v. 16(1-2), p. 113-117, 2001.
- 172 LIU, C.; ZOU, B.; RONDINONE, A.J. Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 122(26), p. 6263-6267, 2000.
- 173 KAHN, M.L.; ZHANG, J.Z. Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles doped with lanthanide ions. **Appl. Phys. Lett.**, v. 78(23), p. 3651-3653, 2001.
- 174 RONDINONE, A.J.; SAMIA, A.C.S.; ZHANG, Z.J. A chemometric approach for predicting the size of magnetic spinel ferrite nanoparticles from the synthesis conditions. **J. Phys. Chem. B**, v. 104(33), p. 7919-7922, 2000.
- 175 SONG, O.; ZHANG, Z.J. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126(19), p. 6164-6168, 2004.
- 176 SUN, S.; ZENG, H.; ROBINSON, D.B.; RAOUX, S.; RICE, P.M.; WANG, S.X.; G., L.J. Monodisperse MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles. **Am. Chem. Soc.**, v. 126(1), p. 273-279, 2004.

- 177 BLASKOV, V.; PETROV, V.; RUSANOV, V.; MARTINEZ, LI. M.; MARTINEZ, B.; MUÑOZ, J.S.; MIKHOV, M. Magnetic properties of nanophase CoFe_2O_4 particles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 162, p. 331-337, 1996.
- 178 KIM, D.K.; ZHANG, Y.; VOIT, W.; RAO, K.V.; MUHAMMED, M. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron nanoparticles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 225, p. 30-36, 2001.
- 179 SATO, T.; ISHIBASHI, S.; KIMIZUKA, T.; YAMAUCHI, G.; OSHIMAN, K.-I., Synthesized ultrafine magnetic minerals and their suppressive effect on the growth of turfgrass mold. **Int. J. Miner. Process.**, v. 62, p. 95-110, 2001.
- 180 JANASI, S.R., EMURA, M., LANDGRAF, F.J.G.; RODRÍGUEZ, D. The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 238, p. 168-172, 2002.
- 181 AUZANS, E.; ZINS, D.; BLUMS, E.; MASSART, R. Synthesis and properties Mn-Zr ferrite ferrofluids. **J. Mater. Sci.**, v. 34, p. 1253-1260, 1999.
- 182 MORAIS, P.C.; GARG, V.K.; OLIVEIRA, A.C.; SILVA, L.P.; AZEVEDO, R.B.; SILVA, A.M.L., LIMA, E.C.D. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 225, p. 37-40, 2001.
- 183 CHIEKO, Y. **Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia por precipitação estabilizada com MgO e aplicação no sistema $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Y}_2\text{O}_3$** . 2004. Tese (doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 184 **A água e os eletrólitos**. Disponível em:
<<http://inorgan221.ig.unesp.br/quimgeral/respostas/eletrolitos.html>> Acesso em: 8 mai. de 2003.
- 185 GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**, Bergamon Press, 1ª ed., 1984.
- 186 UZUNOVA, E.; KLISSURSKI, D.; MITOV, I. E STEFANOV, P. Cobalt-Iron hydroxide carbonate as a precursor for the synthesis of high-dispersity spinel mixed oxides. **Chem. Mater.**, v. 5, p. 576-582, 1993.
- 187 ALFAYA, A.A.S.; KUBOTA, L.T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Quím. Nova**, v. 25(5), p. 835-841, 2002.

- 188 AIROLDI, C.; FARIAS, R.F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Quím. Nova**, v. 27(1), p. 84-88, 2004.
- 189 XU, Z.; LIU, Q.; FINCH, J.A. Silanation and stability of 3-aminopropyl triethoxy silane on nanosized superparamagnetic particles: I. Direct silanation. **Applied Surface Science**, v. 120, p. 269-278, 1997.
- 190 WHITE, L.D.; TRIPP, C.P. Reaction of (3-aminopropyl)dimethylethoxysilane with amine catalysts on silica surfaces. **J. Colloid and Interface Sci.**, v. 232, p. 400-407, 2000.
- 191 LIU, Z.; LI, Z.; ZHOU, H.; WEI, G.; SONG, Y.; WANG, L. Immobilization and condensation of DNA with 3-aminopropyltriethoxysilane studied by atomic force microscopy. **Journal of Microscopy**, v. 218, p. 233-239, 2005.
- 192 CULLITY, B. D. **Elements of X-rays diffraction**. Addison Wesley Publishing Company, 1972.
- 193 SESIGUR, H.; ACMA, E.; ADDEMIR, O.; TEKIN, A. The preparation of cobalt-modified magnetic iron oxide. **Materials Research Bulletin**, v. 31(12), p. 1581-1586, 1996.
- 194 SUGIMOTO, T.; SHIMOTSUMA, Y.; ITOH, H. Synthesis of uniform cobalt ferrite particles from a highly condensed suspension of β -FeOOH and β -Co(OH)₂ particles. **Powder Technol.**, v. 96, p. 85-89, 1998.
- 195 AQUINO, R.; TOURINHO, F.A.; ITRI, R.; LARA, M.C.F.L.; DEPEYROT, J. Size control of MnFe₂O₄ nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 252, p. 23-25, 2002.
- 196 RUAN, H.D.; FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T.; DUONG, L. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation. II. Effect of aluminium substitution on the behavior of hydroxyl units. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 58, p. 479-491, 2002.
- 197 NASRAZADANI, S. The application of infrared spectroscopy to a study of phosphoric and tannic acids interactions with magnetite (Fe₃O₄), goethite (α -FeOOH) and lepidocrocite (γ -FeOOH). **Corrosion Science**, v. 39(10-11), p. 1845-1859, 1997.
- 198 BETANCUR, J.D.; BARRERO, C.A.; GRENECHE, J.M.; GOYA, G.F. The effect of water content on the magnetic and structural properties of goethite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 369, p. 247-251, 2004.

- 199 ŠARIĆ, A.; MUSIĆ, S.; NOMURA, K.; POPOVIĆ, S. Microstructural properties of Fe-oxide powders obtained by precipitation from FeCl_3 solutions. **Materials Science and Engineering B**, v. 56, p. 43-52, 1998.
- 200 ŠARIĆ, A.; MUSIĆ, S.; NOMURA, K.; POPOVIĆ, S. FT-IR and ^{57}Fe mössbauer spectroscopic investigation of oxide phases precipitated from $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solutions. **Journal of Molecular Structure**, v. 480-481, p. 633-636, 1999.
- 201 RUAN, H.D.; FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T. The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 57, p. 2575-2586, 2001.
- 202 GABAL, M.A.; EL-BELLHI, A.A.; ATA-ALLAH, S.S. Effect of calcination temperatura on Co(II) oxalate dihydrate-iron(II) oxalate dehydrate mixture DTA-TG, XRD, mössbauer, FT-IR and SEM studies (Part II). **Materials Chemistry and Physics**, v. 81, p. 84-92, 2003.
- 203 WALDRON, R.D. Infrared spectra of ferrites. **Physical Review**, v. 99(6), p. 1727-1735, 1955.
- 204 KREHULA, S.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Synthesis of acicular $\alpha\text{-FeOOH}$ particles at a very high pH. **Mater. Lett.**, v. 54, p. 108-113, 2002.
- 205 SILVA, J.B.; BRITO, W.; MOHALLEM, N.D.S. Influence of heat treatment on cobalt ferrite powders. **Materials Science and Engineering B**, v. 112, p. 182-187, 2004.
- 206 REJANDRA, M.; PULLAR, R. C.; BHATTACHARYA, A. K.; DAS, D.; CHINTALAPUDI, S. N. AND MAJUMDAR, C. K. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 powders prepared at room temperature: variation with crystallite size. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 232, p. 71-83, 2001.
- 207 LI, S.; JOHN, V.T.; O' CONNOR, C.; HARRIS, V.; CARPENTER, E. Cobalt-ferrite nanoparticles: structure, cation distributions, and magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, v. 87(9), p. 6223-6225, 2000.
- 208 NYQUIST, R.A.; KAGEL, R.O. **Infrared Spectra of Inorganic Compounds**. V. 4, Academic Press, 1997.
- 209 RAMESH, S.; FELNER, I.; KOLTYPIN, Y.; GEDANKEN, A. Reaction pathways at the iron-microspherical silica interface: Mechanistic aspects of the formation of target iron oxide phases. **J. Mater. Res.**, v. 15(4), p. 944-950, 2000.

- 210 KATOH, M.; ORIHARA, M.; MORIGA, T.; NAKABAYASHI, I.; SUGIAMA, S.; TANAKA, S. In situ XRD and in situ IR spectroscopic analyses of structural change of goethite in methane oxidation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 156, p. 225-229, 2001.
- 211 PEREZ, O.P.; TOHJI, K.; UMETSU, Y. Ambient-temperature synthesis of metal-bearing ferrites: how and why? **Journal of Alloys and Compounds**, v. 290, p. 129-136, 1999.
- 212 SUBBANNA, G.N.; SUDAKAR, C.; KUTTY, T.R.N. Precipitation of acicular hydrogoethite (α -FeOOH. x H₂O; 0.1< x <0.22) using morphology controlling cationic additives. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 43-50, 2002.
- 213 POZAS, R.; OCAÑA, M.; MORALES, M.P.; SERNA, C.J. Uniform nanosized goethite particles obtained by aerial oxidation in the FeSO₄-Na₂CO₃ system. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 254, p. 87-94, 2002.
- 214 LI, X.; KUTAL, C. Synthesis and characterization of superparamagnetic Co_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 349, p. 264-268, 2003.
- 215 SUDAKAR, C., SUBBANNA, G.N., KUTTY, T.R.N. Effect of anions on the phase stability of γ -FeOOH nanoparticles and the magnetic properties of gamma-ferric oxide derived from lepidocrocite. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 64, p. 2337-2349, 2003.
- 216 LIU, X.; MA, Z.; XING, J.; LIU, H. Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica nanospheres. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 270, p.1-6, 2004.
- 217 PRADO, A.G.S.; FARIA, E.A.; PADILHA, P.M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Quím. Nova**, v. 28(3), p. 544-547, 2005.
- 218 LENZA, R.F.S.; VASCONCELOS, W.L. Síntese de membranas cerâmicas via método sol-gel utilizando TEOS e N,N-dimetilformamida. **Quím. Nova**, v. 25(6), p. 893-896, 2002.
- 219 SHEN, X.-C.; FANG, X.-Z.; ZHOU, Y.-H.; LIANG, H. Synthesis and characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane-modified superparamagnetic magnetite nanoparticles. **Chemistry Letters**, v. 33(11), p. 1468-1469, 2004.
- 220 WU, P.; XU, Z. Silanation of nanostructured mesoporous magnetic particles for heavy metal recovery. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 816-824, 2005.

-
- 221 ALKAN, M.; TEKIN, G.; NAMLI, H. FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes. ***Microporous and Mesoporous Materials***, v. 84, 75-83, 2005.
- 222 MA, M.; ZHANG, Y.; YU, W.; SHEN, H.-Y.; ZHANG, H.-Q.; GU, N. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. ***Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects***, v. 212, p. 219-226, 2003.
- 223 HOOK, D.J.; VARGO, T.G.; GARDELLA Jr., J.A.; LITWILER, K.S.; BRIGHT, F.V. Silanization of radio frequency glow discharge modified expanded poly(tetrafluoroethylene) using (aminopropyl)triethoxysilane. ***Langmuir***, v. 7, p. 142-151, 1991.

PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para dar continuação ao trabalho desenvolvido durante o doutorado pretende-se:

- 1 A partir das nanopartículas magnéticas obtidas CoFe_2O_4 – APTES funcionalizar as mesmas com grupamentos quelantes que possam extrair metais, fazendo o reconhecimento das mesmas.
- 2 Estudar a eficiência da funcionalidade das nanopartículas recobertas com organossilano.
- 3 Utilizar as nanopartículas como carregadores de polímeros para estudar as alterações nas propriedades físicas, ópticas e mecânicas dos mesmos, para aplicação como sensores.
- 4 Estudar a síntese de outros núcleos magnéticos para serem utilizados para os mesmos fins e estudar outros métodos de síntese para comparar com o método estudado no trabalho.
- 5 Utilizar as nanopartículas acima citadas para fabricação de materiais para uso em remediação.
- 6 Utilizar as nanopartículas magnéticas estudadas para aplicações na área de biotecnologia.
- 7 Escrever e submeter os dados na forma de publicações a revistas internacionais.