

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
Programa de Pós-Graduação em Física

Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de Ferro  
e de Grafite Magnética Fluida (GMF)

Nicolau Silva de Souza

**São Carlos - Setembro de 2008**

Nicolau Silva de Souza

Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de Ferro  
e de Grafite Magnética Fluida (GMF)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fernando M. Araújo-Moreira

**São Carlos - Agosto de 2008**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S729sc

Souza, Nicolau Silva de.

Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro e de grafite magnética fluida (GMF) / Nicolau Silva de Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

90 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Nanopartículas. 2. Grafite. 3. Magnetita. 4. Fluídos complexos. 5. Sol-Gel. I. Título.

CDD: 532 (20<sup>a</sup>)

**Nicolau Silva de Souza**

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

**Aprovado em: 05 de Setembro de 2008**

**BANCA EXAMINADORA**



*Prof. Dr. Fernando Manuel Araujo Moreira (orientador)*  
*Universidade Federal de São Carlos – DF*



*Dr. Lionel Fernal Gamarra Contreras*  
*Instituto Israelita de Ensino e Pesquisa Albert Einstein*



*Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli*  
*Universidade Federal de São Carlos- DEMA*

## Resumo

Tendo como motivação a aplicabilidade das nanopartículas magnéticas o presente trabalho tem como objetivos principais estudar as características físico-químicas das nanopartículas magnéticas, a base de óxido de ferro, e partículas de grafite magnético fluido. O desenvolvimento do trabalho se deu em três etapas: 1) síntese das nanopartículas magnéticas a base de óxido de ferro pelos métodos de sol-gel e co-precipitação; 2) síntese das partículas de grafite magnética fluida; 3) caracterização estrutural, microestrutural e magnética das amostras obtidas.

A caracterização morfológica das nanopartículas de óxido de ferro, usando a técnica de MEV-FEG, mostrou que amostras obtidas via sol-gel apresentam maior aglomeração dos pós, impossibilitando que uma análise qualitativa de seu tamanho fosse realizada. Já as amostras obtidas pelo método da co-precipitação encontraram-se, por análise qualitativa, uma estimativa da distribuição média do diâmetro em torno de 11nm, cujo valor, calculado através da técnica de DRX, está na ordem de 7,5nm. Mediante as curvas de magnetização, esfriamento com campo zero (ZFC) e esfriamento com campo aplicado (FC) foi observada uma transição para o estado de bloqueio para as amostras sintetizadas por sol-gel  $T_B \approx (39 \pm 1)K$  e para co-precipitação  $T_B \approx (179 \pm 1)K$ . Medidas de magnetização em função do campo mostraram que os materiais têm comportamento superparamagnético, confirmado por meio de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

A caracterização morfológica das partículas de grafite magnética fluida, usando a técnica de TEM, revelaram que as partículas estão aglomeradas, sendo possível estimar que as partículas apresentam diâmetro médio em torno de 10 nm. Este valor obtido surpreende, já que não existe na literatura atual nenhum trabalho que mostre um tamanho tão reduzido para partículas de grafite. A caracterização estrutural da grafite magnética fluido foi realizada através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho, onde foi observado a presença de moléculas do surfactante (CTAB) na superfície da grafite magnético fluido. Acredita-se que tal mudança proporciona a sua estabilidade em solução aquosa; Mediante medidas de magnetização em função do campo realizado, observou-se um comportamento ferromagnético típico. Já as medidas de magnetização à ZFC das

amostras, permitem concluir que, após o tratamento químico, a grafite apresenta uma magnetização a temperatura ambiente, e que a suspensão, não prejudicou em nada a sua magnetização.

As análises dos resultados e a escolha do método de síntese foram essenciais para validar os resultados obtidos junto à literatura existente. No caso das nanopartículas de óxido de ferro pode-se observar o comportamento superparamagnético em todas as amostras. No entanto, as características estruturais apresentaram uma dependência referente ao método de síntese empregado. Já no caso das partículas de grafite magnético, o processo de magnetização foi realizado através de reação de oxidação-redução controlada em fase de vapor, com rigoroso controle de atmosfera. Depois de magnetizado, foi realizado o processo inédito de síntese do grafite magnético fluido, inicialmente em uma suspensão aquosa, de modo que a magnetização obtida não se foi prejudicada.

## Abstract

In this work were studied the physical properties of magnetic nanoparticles, based on iron oxide, and magnetic graphite fluid particles. The work was developed in three steps: 1) synthesis of the magnetic nanoparticles of iron oxides by the sol-gel and co-precipitation methods, 2) synthesis of the magnetic graphite fluid particles, 3) structural, microstructural and magnetic characterization of the samples.

The morphological properties of the iron oxide nanoparticles, by the MEV-FEG images, showed that the samples obtained by sol-gel technique have a large tendency to create powder agglomerates. By the way, the samples obtained by co-precipitation showed a mean powder diameter 11nm, calculated from the micrographs images. Although, the same value, obtained from the XRD pattern, and diffraction peaks intensity are  $\sim 1.5$  nm. From the magnetization curves, zero field cooling (ZFC), field cooling (FC), it was possible to see a phase transition for the locked-state at  $T_b \approx (39 \pm 1)K$  for the sample obtained by sol-gel, and at  $T_b \approx (179 \pm 1)K$  for the sample obtained by co-precipitations. The magnetization values as a function of the applied field showed a superparamagnetic behavior, ensured by the electronic paramagnetic resonance (EPR).

The morphological characterization of the magnetic fluid graphite, by the TEM images, also showed an agglomerate state, but it was possible to estimate a mean diameter  $\sim 10$ nm. This unpublished value is much smaller than the observed on the literature. The structural characterization of the magnetic fluid graphite, obtained by infrared spectroscopy, showed that the surfactant particles (CTAB) still present on the magnetic fluid graphite surface. The surfactant particles are the responsible for the solution stability;

From the magnetization measurements, as a function of the field, the graphite particles showed a typical ferromagnetic behavior. The (ZFC) magnetization measurements showed that the graphite particles have a non-null magnetization at room temperature, and the aqueous suspension doesn't have influence on the magnetization behavior.

The obtained results according to the synthesis way agree with the results showed in the literature. For the iron oxide nanoparticles it has been observed the superparamagnetic behavior in all the samples. The structural properties are ruled according to the synthesis process. On the other hand, for the magnetic graphite fluid particles, the magnetization process was made by the oxi-reduction method controlled on the vapor phase, with controlled atmosphere. After the magnetization process, was obtained by the first time the synthesis of the magnetic graphite fluid, initially on water suspension, with the magnetization properties unchanged.



*Dedico esse trabalho ao meu meu filho  
Vinicius, aos meus pais Luiz e Angelina, e  
a minha noiva Renata*

## **Agradecimentos**

A minha mãe que sempre me incentivou e apoiou em todas as minhas escolhas. Ao meu pai pelos conselhos, que as vezes pareciam estranhos, mas sempre eram para o meu bem.

Ao meu filhão pelo amor incondicional, e pela paciência de esperar por nossos encontro.

A minha noiva Renata, que se mostou uma companheira maravilhosa e compreensiva, principalmente nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando M. Araujo-Moreira, com quem tem sido um prazer trabalhar, por ser um orientador competente e uma pessoa exemplar, agradeço pela confiança em mim depositada, pelo apoio desde o início deste trabalho, e em especial pela sua amizade.

Ao Prof. e amigo Dr. Claudio Antonio Cardoso pelas medidas magnéticas, e também pelas inumeras e frutíferas conversas e por ter se mostrado um grande amigo.

Ao Prof. e amigo Dr. Lionel Fernel Gamarra Contreras que desde a minha graduação na UEL, tem me apoiado e incentivado, mas em especial por estar sempre disposto a ajudar no desenvolvimento desse trabalho.

A todos os professores do Departamento de Física da UFSCAR, que participaram de minha formação acadêmica.

Aos meus amigos de longa data, Mário Marcelini, Diego, Gustavo, Paulo José Mauro, Gustavo Nicolodelli e Fausto, que nas horas difíceis sempre se mostraram companheiros.

A família da república Tanagrelha, Rodrigo, Clayton, Michell, Wellington (Well), Adriano, Thomas e em especial a Turca e Cicarelli.

Aos alunos da pós em física que se tornaram meus amigos, mas em especial ao Ériton, Cecília, Victor, Leonélio, Fernando, David, Ariano e Fábio, que me ajudarão muito nesse trabalho com inumeras conversas, e conselhos.

Enfim, à todas as pessoas que me ajudaram e que por um lapso de memória posso ter me esquecido de mencionar.

# Sumário

<b>Sumário .....</b>	<b>1</b>
<b>Índice de figuras .....</b>	<b>3</b>
<b>Índice de tabelas .....</b>	<b>5</b>
<b>1 - Introdução .....</b>	<b>6</b>
<b>2 - Objetivos .....</b>	<b>8</b>
<b>3 – Fundamentos teóricos .....</b>	<b>9</b>
3.1.1 - <i>Propriedades Magnéticas da Matéria</i> .....	9
3.1.2 - <i>Tipos de Materiais Magnéticos</i> .....	11
3.1.3 - <i>Curva de magnetização</i> .....	16
3.1.4 – <i>Superparamagnetismo</i> .....	18
3.1.4.1 - <i>Fenomenologia do Superparamagnetismo</i> .....	21
3.2 - <i>Aplicações das nanopartículas magnéticas</i> .....	23
3.2.1 - <i>Aplicações tecnológicas e industriais</i> .....	23
3.2.2 - <i>Aplicações ambientais</i> .....	23
3.2.3 - <i>Aplicações biomédicas</i> .....	24
3.3 – <i>Composição das nanopartículas magnéticas</i> .....	28
3.3.1 - <i>Ferritas</i> .....	28
3.3.1.1 - <i>Estrutura espinélio</i> .....	29
3.3.1.2 - <i>Magnetita</i> .....	31
3.3.1.3 - <i>Maghemita</i> .....	31
3.3.2 - <i>Grafite</i> .....	32
3.3.2.1 - <i>Estrutura cristalina</i> .....	32
3.3.2.2 - <i>Propriedades Superficiais</i> .....	34
3.3.3 <i>Grafite magnética</i> .....	37
<b>4. Materiais e Métodos .....</b>	<b>41</b>
4.1 - <i>Métodos de síntese das ferritas</i> .....	41
4.1.1 - <i>Processo de co-precipitação</i> .....	41
4.1.2 - <i>Processo sol-gel</i> .....	43
4.2 – <i>Métodos de suspensão da grafite</i> .....	45
4.3 - <i>Técnicas de caracterização</i> .....	47
4.3.1- <i>Difração de raios-xX (DRX)</i> .....	47
4.3.2 - <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	50
4.3.3- <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i> .....	51
4.3.4 - <i>Magnetometria de S.Q.U.I.D.</i> .....	53
4.3.5- <i>Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)</i> .....	54
4.3.6- <i>Espectroscopia de infravermelho</i> .....	56
<b>5 - Procedimento experimental de preparação das amostras .....</b>	<b>59</b>
5.1 - <i>Reagentes</i> .....	59
5.2 - <i>Síntese das amostras</i> .....	60
5.2.1 - <i>Síntese das amostras de óxido de ferro via sol-gel</i> .....	60
5.2.2 - <i>Síntese das amostras de óxido de ferro via co-precipitação</i> .....	62
5.2.3 - <i>Síntese das amostras de grafite magnética fluida</i> .....	63

<b>6. Resultados e Discussão .....</b>	<b>68</b>
6.1 - <i>Caracterização das amostras de óxido de ferro</i> .....	68
6.1.1 - <i>Caracterização morfológica</i> .....	68
6.1.2 - <i>Caracterização estrutural</i> .....	69
6.1.3 - <i>Caracterização Magnética</i> .....	71
6.2 - <i>Caracterização das amostras de grafite magnética fluida</i> .....	76
6.2.1 - <i>Caracterização estrutural</i> .....	76
6.2.3 - <i>Caracterização magnética</i> .....	78
<b>7- Conclusões e perspectivas.....</b>	<b>81</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>84</b>

## Índice de figuras

<b>Figura 3.1-</b> Esquemas representativos de cada tipo de comportamento magnético .....	12
<b>Figura 3.2-</b> Esquemas representativos de: (a) estrutura de domínios e da polarização em um material ferromagnético, (b) parede de domínio entre dois domínios adjacentes e (c) uma parede de domínios de 180° .....	15
<b>Figura 3.3</b> – Ilustração da orientação dos dipolos magnéticos em função do campo <b>H</b> para diferentes materiais, bem como as curvas de <b>M</b> versus <b>H</b> , à temperatura ambiente.....	16
<b>Figura 3.4</b> – Ilustração representativa do ciclo de histerese magnética juntamente com a representação esquemática da orientação dos momentos de dipolo magnético .....	18
<b>Figura 3.5</b> -Ilustração de comportamento magnético de um multidomínio em <b>(A)</b> e monodomínio em <b>(B)</b> .....	20
<b>Figura 3.6</b> – Variação dos domínios magnéticos e da coercividade em função do diâmetro ( <b>D</b> ) da partícula e as respectivas curvas de histerese.....	21
<b>Figura 3.7</b> – Figura representativa da equação 10, mostrando a barreira de energia para que exista a reversão do momento magnético.....	22
<b>Figura 3.8</b> – Fotografia de um equipamento de ressonância magnética nuclear (RNM).....	25
<b>Figura 3.9-</b> Aplicações terapêuticas de nanopartículas magnéticas.....	26
<b>Figura 3.10</b> -Esquema da magnetohipertermia, mostrando a seqüência de procedimentos e suas conseqüências.....	28
<b>Figura 3.11-</b> Representação esquemática de uma estrutura espinélio.....	30
<b>Figura 3.12</b> – Esquema representativo da estrutura hexagonal da grafite .....	33
<b>Figura 3.13</b> - Esquema representativo da estrutura robomédrica da grafite.....	33
<b>Figura 3.14</b> - Variação da distancia de intercamadas com a porcentagem grafítica.....	34
<b>Figura 3.15</b> - Possíveis dos grupos funcionais nas arestas de carbono: grupos carboxilas (a) podem resultar em anidridos carboxílicos (b) se esses grupos são adjacentes. Os grupos carbonilas (C=O), numa vizinhança próxima com grupos hidroxila (OH) ou carboxilas (COOH), podem se condensar em grupos lactona (c) ou formar lactóis (d) Grupos hidroxila (e) e carbonila (f) podem estar isolados. Grupos carbonilas também podem estar arranjados como quinomas (g). Finalmente, o oxigenio pode estar substituindo um átomo de carbono da estrutura (h).....	35
<b>Figura 3.16</b> - Curvas de energia potencial ( <b>U</b> ) em função da distancia de separação ( <b>D</b> ) para a interação das partículas de grafite em soluções com diferentes pHs e com forças iônicas.....	37
<b>Figura 3.17</b> – (a) Curvas de magnetização mostrando o efeito do tratamento químico sobre o grafite; (b) detalhe da curva de magnetização vs. temperatura para a amostra tratada, mostrando a temperatura de Curie em torno de $T \approx 203$ K.....	39
<b>Figura 3.18</b> – Conjunto de imagens bi e tridimensionais de microscopia de força atômica/força magnética simultâneas da mesma região ( $10 \mu m \times 10 \mu m$ ) ao redor de uma das cavidades produzidas pelo ataque químico. Claramente, se observa que não há correlação entre topografia (imagem esquerda) e as trilhas magnéticas (imagem direita).....	39
<b>Figura 3.19-</b> Perfil resultante do corte sobre as linhas amarelas mostradas na Figura 2, correspondentes a topografia (direita) e sinal magnético (esquerda). A periodicidade das trilhas magnéticas é claramente observada.....	40
<b>Figura 4.1</b> – Produtos que podem ser formados por meio da síntese pelo PSG .....	44
<b>Figura 4.2</b> - Ilustração dos planos de reflexão para o efeito de Braag.....	58
<b>Figura 4.3</b> – Princípio de funcionamento do MEV em (a) e feixe de elétrons em (b).....	51
<b>Figura 4.4</b> – Esquema de funcionamento do TEM em comparação com microscópio ótico.....	52
<b>Figura 4.5</b> – Forma de linha de um espectro de RPE.....	56
<b>Figura 4.6</b> – Reflectância difusa: <b>a</b> = radiação incidente, <b>b</b> = radiação refletida difusamente, <b>c</b> = capa da cela de plástico, <b>d</b> = janela e <b>e</b> = cela de armazenamento da amostra.....	51
<b>Figura 5.1</b> – Foto representativa do arranjo experimental do processo de obtenção de nanopartículas de óxido de ferro por sol-gel.....	61
<b>Figura 5.2</b> -Fluxograma do método de sol-el.....	62

<b>Figura 5.3</b> – Foto representativa da amostra pronta para secagem.....	63
<b>Figura 5.4</b> – Cadinhos utilizados para o processo de magnetização da grafite magnético.....	64
<b>Figura 5.5</b> – Fotos do forno utilizado na fabricação da amostra de grafite ferromagnético.....	64
<b>Figura 5.6</b> – Fotos do forno aberto com uma barquinha posicionada.....	65
<b>Figura 5.7</b> - Amostra apresentando áreas de grafite modificada (regiões opacas) ao longo de toda a superfície.....	65
<b>Figura 5.8</b> – Ponta ultrasonica modelo CV33.....	66
<b>Figura 5.9</b> – Foto representativa da solução de grafite magnética fluido.....	67
<b>Figura 6.1</b> – Micrografia FEG da amostra FF2 com resolução de 200 nm em (a) e 100 nm em (b).....	68
<b>Figura 6.2</b> – Micrografia FEG da amostra H1 com resolução de 200 nm em (a) e 100 nm em (b).....	69
<b>Figura 6.3</b> – Difratoograma de raio -x da amostra FF2.....	70
<b>Figura 6.4</b> – Difratoograma de raio -x da amostra H1, evidenciando a magnetita.....	70
<b>Figura 6.5</b> – Difratoograma de raio -x da amostra H1, comparando com a fase da maghemita.....	71
<b>Figura 6.6</b> – Medidas de magnetização à ZFC com campo aplicado de 50 OE da amostra FF2.....	72
<b>Figura 6.7</b> - Medidas de magnetização à ZFC e FC com campo aplicado de 50 OE da amostra H1.....	72
<b>Figura 6.8</b> – Ciclos de histerese da amostra FF2 a 5 K, 60K e 120K.....	73
<b>Figura 6.9</b> – ciclos de histerese da amostra H1 a 5 K, 60K.....	73
<b>Figura 6.10</b> – Espectro de EPR do ferrofluido FF2 à temperatura ambiente.....	75
<b>Figura 6.11</b> – Espectro de EPR do ferrofluido H1 à temperatura ambiente.....	76
<b>Figura 6.12</b> – Espectroscopia na região de infravermelho.....	77
<b>Figura 6.13</b> – Ampliação da espectroscopia na região de infra vermelho em R3.....	77
<b>Figura 6.14</b> – Micrografia TEM da amostra H1 com resolução de 100 nm em (a) e 50 nm em (b e (c).....	78
<b>Figura 6.15</b> – (a) Curvas de magnetização mostrando o efeito do tratamento químico de G1 e Gfm2 sobre o grafite, e comparando com a fita que serviu de porta amostra; (b) detalhe da curva de magnetização vs. temperatura para a amostra tratada, mostrando a temperatura de Curie em torno de $T \approx 125$ K e 250k .....	79
<b>Figura 6.16</b> - Magnetização em função do campo magnético nas temperaturas de 5 e 150K com campos magnéticos de ate 30 kOe.....	80

## Índice de tabelas

<b>Tabela 1-</b> <i>Símbolos e unidades das grandezas mais comuns envolvidas no estudo do magnetismo.....</i>	<i>11</i>
<b>Tabela 2-</b> <i>Valores de diâmetro crítico <math>D_c</math> para alguns materiais .....</i>	<i>19</i>
<b>Tabela 3 -</b> <i>Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa.....</i>	<i>302</i>
<b>Tabela 4-</b> <i>Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais.....</i>	<i>59</i>
<b>Tabela 5-</b> <i>Parâmetros de EPR obtidos da figura 6.10.....</i>	<i>75</i>

## 1 - Introdução

O advento da eletrônica e das tecnologias a ela relacionada foram um dos principais responsáveis pelas transformações econômicas e sociais ocorridas no final do século XX. Em particular, o desenvolvimento da micro-tecnologia e nanotecnologia foi o resultado de uma série de investimentos em pesquisa básica e aplicada nos países industrializados. Como consequência, esses países passaram a concentrar a maior parte do conhecimento científico e tecnológico e, por conseguinte, têm, hoje, uma grande vantagem na economia em relação aos demais.

Em particular, ao se tratar de aplicações de micro- e nanotecnologia as atenções são especialmente voltadas para a ciência de materiais. Dentro da enorme variedade de materiais se destaca o papel importantíssimo que os *materiais magnéticos* têm desempenhado atualmente. Eles possuem aplicações num grande número de produtos e processos industriais nos mais variados setores que vão desde dispositivos com funções muito simples, como pequenos ímãs permanentes usados para fechaduras de móveis e utensílios até inúmeros componentes sofisticados utilizados nas indústrias eletro-eletrônica, computacional e médica.

Como aplicação destaca-se a nanotecnologia biomédica, a qual está assumindo a fronteira deste campo científico que progride em velocidade assustadora. Pretende-se com o avanço da nanotecnologia biomédica produzir avanços relevantes no diagnóstico médico, terapêutica, biologia molecular e bioengenharia. Se por um lado ainda está longe a viabilidade de construção de grande parte dos nanodispositivos imaginados, hoje é bastante plausível o uso de nanossistemas para a veiculação de drogas e tratamento de inúmeras doenças, como os que se baseiam em lipossomos e nanopartículas [1-2]. Estes sistemas ficam especialmente interessantes quando são construídos a partir de nanopartículas magnéticas [1-2].

Além disso, as nanopartículas magnéticas têm um grande potencial para aplicações em diversas vertentes tecnológicas. Podem ser utilizadas para fabricar nanocompósitos magnéticos, preparar fluído magnéticos e magnetolipossomas, estando estes na forma de colóides ultra-estáveis.

O objetivo principal deste trabalho é realizar um estudo criterioso sobre o processo de obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas (ferrofluido),



buscando “alicerçar” conhecimentos para o desenvolvimento de grafite magnética fluida, já que o carbono é o principal elemento em todos os organismos vivos conhecidos, viabilizando, então, futuras aplicações nas áreas biomédicas e eletroeletrônicas.

## 2 - Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo obter grafite magnético fluido (GMF), similarmente ao já conhecido ferrofluido (FF). Os procedimentos experimentais foram baseados nos métodos de síntese clássicos do FF composto de nanopartículas magnéticas de magnetita. Os controles dos parâmetros de obtenção foram essenciais para a obtenção das nanopartículas com as propriedades magnéticas e químicas desejadas. Finalmente, essas técnicas de obtenção do FF, foram adaptadas ao grafite magnético, visando à obtenção de GMF. Tanto o FF quanto o GMF foram caracterizados do ponto de vista morfológico, quanto estrutural e magnético.

### 3 – Fundamentos teóricos

#### 3.1.1 - Propriedades Magnéticas da Matéria

Quando um campo magnético,  $\vec{H}$ , é aplicado a um material, o sinal de resposta é escrito em termos da indução magnética  $\vec{B}$ . A relação entre  $\vec{B}$  e  $\vec{H}$  é uma propriedade intrínseca de cada sistema e, em alguns casos, ela pode ser linear (como no caso do vácuo) ou se relacionarem de uma maneira mais complexa, que envolve as propriedades do sistema físico em questão. No geral, esta relação, no sistema internacional (SI), pode ser escrita através de duas contribuições para a indução magnética em um meio material: uma que surge naturalmente do campo magnético  $\vec{H}$  (igual a  $\mu_0\vec{H}$ ), e outra contribuição relacionada às propriedades dos materiais em termos da magnetização  $\vec{M}$  (igual a  $\mu_0\vec{M}$ ) [3-4-5]:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo.

Como é usual na literatura, a palavra campo magnético se refere à indução magnética ( $\vec{B}$ ), de modo que se diferencia da intensidade do campo magnético ( $\vec{H}$ ). No sistema CGS, os campos  $\vec{B}$  e  $\vec{H}$  são relacionados através de [6-7]:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (2)$$

Já em relação à magnetização ( $\vec{M}$ ) é possível escrevê-la em termos do momento de dipolo magnético  $\vec{m}$  (que tem origens no momento angular orbital e no momento angular de spin atômico) por unidade de volume:

$$\vec{M} = \sum_i \frac{\vec{m}_i}{V_i} \quad (3)$$

Observa-se empiricamente que a magnetização  $\vec{M}$  é proporcional a  $\vec{H}$  através da grandeza adimensional  $\chi$ , susceptibilidade magnética (medida da resposta magnética de um meio sob a ação de um campo magnético de intensidade  $\vec{H}$ ) [3-7]:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (4)$$

O foco principal no estudo das propriedades magnéticas de materiais consiste na determinação de  $\chi$  e de sua dependência, se houver, com a temperatura e valor do campo  $\vec{H}$ . No caso especial em que a magnetização é diretamente proporcional ao campo pode se determinar a susceptibilidade através da magnetização estática ( $\vec{M}$ ) e dividindo-a pelo campo aplicado ( $\vec{H}$ ):

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (5)$$

A susceptibilidade também pode ser expressa em termos da susceptibilidade específica ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ), obtida através da divisão do momento magnético pela massa, e relaciona-se com a susceptibilidade por volume através de  $\chi_g = \frac{\chi}{\rho}$ , onde  $\rho$  é a densidade [3-7].

Por fim, pode se caracterizar a resposta magnética de um meio através de sua permeabilidade magnética, que é denotada por  $\mu$ , onde:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (6)$$

Na tabela 1 apresentam-se as algumas unidades e símbolos magnéticos mais importantes tanto no sistema SI quanto no sistema CGS.

**Tabela 1-** Símbolos e unidades das grandezas mais comuns envolvidas no estudo do magnetismo [8]:

Termos Magnéticos	Símbolo	Unidades SI	Unidades CGS	Fatos de conversão
Indução magnética	B	Tesla (T)	Gauss (G)	$1T = 10^4G$
Campo magnético	H	$A.m^{-1}$	Oersted (Oe)	$1Am^{-1} = 4\pi.10^{-3}Oe^{-1}$
Magnetização	M	$A.m^{-1}$	$emu.cm^{-3}$	$1Am^{-1} = 10^{-3}emu.cm^{-3}$
Susceptibilidade magnética	$\chi$	$m^3.kg^{-1}$	$emu.Oe^{-1}g^{-1}$	$1m^3.kg^{-1} = 10^3 Oe^{-1}g^{-1}/4\pi emu$
Permeabilidade do vácuo	$\mu_0$	$H.m^{-1}$	-----	$4\pi.10^{-7} H.m^{-1} = 1(cgs)$

### 3.1.2 - Tipos de Materiais Magnéticos

A susceptibilidade magnética, assim como a magnetização e suas dependências com a temperatura e campo magnético, podem fornecer informações importantes sobre os tipos de acoplamentos entre os momentos magnéticos de um dado material. Magneticamente, os materiais podem ser classificados em cinco grandes grupos, mostrados na Figura 3.1 [9].

- **Diamagnéticos** – nesta classe de materiais a magnetização tem direção oposta ao campo magnético aplicado, de modo que o valor de  $\chi$  é negativo. Neste caso, ao se aplicar um campo  $\vec{H}$  o valor de  $\vec{B}$  será menor na região do material magnético que externamente. A origem do diamagnetismo é baseada na *lei de Lenz* [9]: o momento de dipolo magnético proveniente das correntes induzidas por um campo aplicado se opõe a esse campo. No caso de um material diamagnético perfeito, como um supercondutor, todo o fluxo magnético de seu interior é excluído, de modo que para tais materiais  $\vec{B} = 0$  e  $\chi = -1$ . No entanto, em materiais diamagnéticos não supercondutores o valor de  $\chi$  é geralmente de ordem inferior a  $10^{-5}$ . No caso do vácuo, não há magnetização e  $\chi = 0$  [9-10].



- **Paramagnéticos** – em materiais paramagnéticos os átomos contêm momentos de dipolo magnético permanente. Neste caso, quando é aplicado um campo magnético externo de intensidade  $\vec{H}$ , os momentos de dipolo tendem a se orientar paralelamente a esse campo. Como a energia total é menor quando os momentos de dipolo magnético ( $\mu$ ) são paralelos ao campo, este tipo de orientação é preferida. Como consequência, cria-se um campo magnético “extra” que é somado ao campo aplicado  $\vec{H}$ , de modo que a susceptibilidade é positiva. Nestes casos, os efeitos diamagnéticos são comparativamente desprezíveis. Em sistemas físicos não ideais, a tendência dos dipolos magnéticos se orientarem na direção do campo é contrariada pela agitação térmica natural dos dipolos magnéticos, que tende a tornar a direção dos dipolos magnéticos aleatória, de modo que a susceptibilidade deverá ser dependente da temperatura e seu valor será dado pela relação de intensidades entre a energia térmica  $KT$  e a energia de interação magnética  $\mu \cdot \vec{B}$ . A tendência é que a susceptibilidade decresça em função do aumento da temperatura, Curie observou que para campos fracos e temperaturas não muito baixas têm-se:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (7)$$

onde  $C$  é uma constante positiva característica do material paramagnético particular conhecida como *lei de Curie* [7-10<sup>10</sup>].

- **Ferromagnéticos** – este grupo é caracterizado pela existência de uma magnetização espontânea em pequenas regiões do material, denominadas de domínios (que podem estar orientados ao acaso uns em relação aos outros [7-9]), tal que esta persiste mesmo na ausência de um campo magnético  $\vec{H}$  externo. Os processos de magnetização em materiais ferromagnéticos estão intimamente ligados à estrutura magnética que existe dentro do material. Entende-se por estrutura magnética a descrição da forma como a magnetização esta distribuída pelo volume do material. Nos materiais ferromagnéticos ideais a magnetização espontânea varia com a temperatura e atinge um valor máximo a  $T=0K$  e tende a zero a uma temperatura  $T_C$ , denominada *temperatura de Curie* ferromagnética.

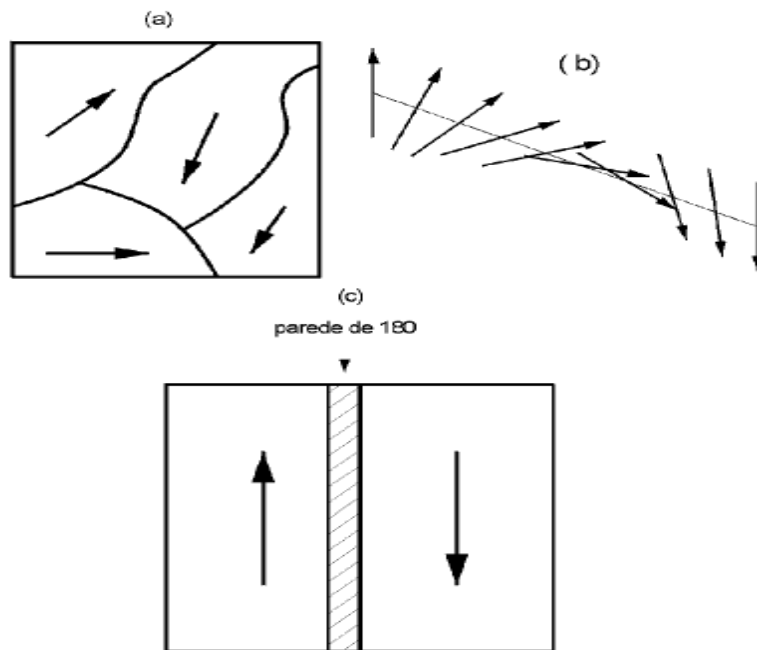
Além disso, para temperaturas superiores a  $T_C$ , esses materiais tornam-se paramagnéticos e apresentam uma susceptibilidade magnética dada pela relação:

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)}. \quad (8)$$

Esta é uma relação de Curie modificada, na qual  $\chi$  não é definida para temperaturas inferiores a  $T_C$  quando o material ferromagnético tem uma magnetização permanente.

Embora se saiba que materiais ferromagnéticos exibem magnetização espontânea, na natureza é encontrado materiais ferromagnéticos que se apresentam em um estado completamente desmagnetizado. A explicação deste fenômeno foi realizada por Weiss em 1929 [11], através da introdução do conceito de domínios magnéticos. Segundo Weiss, o interior de um material ferromagnético pode estar dividido em várias pequenas regiões magnetizadas, chamadas de domínios magnéticos. Em cada domínio a intensidade da magnetização é a mesma, mas as direções podem ser diferentes. A Figura 3.2(a) ilustra a idéia de domínios magnéticos. Como se pode perceber, a fronteira entre dois domínios adjacentes, chamada de parede de domínio (Figura 3.2(b), faz com que a magnetização não muda de forma brusca [7], mas de forma suave, envolvendo vários momentos magnéticos. No caso especial, quando dois domínios adjacentes têm direções completamente opostas de magnetização, a parede que os divide é chamada de parede de  $180^\circ$  conforme ilustra a Figura 3.2(c) [12]. Através da dinâmica dos domínios magnéticos, os processos de magnetização em materiais ferromagnéticos podem ocorrer basicamente através do deslocamento das paredes de domínios magnético e/ou por rotação da magnetização local dentro dos domínios. As mudanças na magnetização, em ambos os casos, dependem fortemente dos defeitos no material.





**Figura 3.2-** Esquemas representativos de: (a) estrutura de domínios e da polarização em um material ferromagnético, (b) parede de domínio entre dois domínios adjacentes e (c) uma parede de domínios de 180° [122].

- **Antiferromagnéticos** – nessa classe de materiais a interação de troca\* força átomos vizinhos a assumir orientações de “spins antiparalelos”. Por exemplo, como ocorre em muitos compostos de materiais de transição tais como:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeCl}_2$  e muitos outros compostos orgânicos. Tais materiais apresentam dessa forma um magnetismo efetivo externo muito pequeno, ou mesmo nulo. Quando aquecidos suficientemente tornam-se paramagnéticos, e a interação de troca deixa de ser dominante. A temperatura em que um material sofre a transição de fase de antiferromagnético para paramagnético é denominada de *temperatura de Néel* [7-10-9-10].

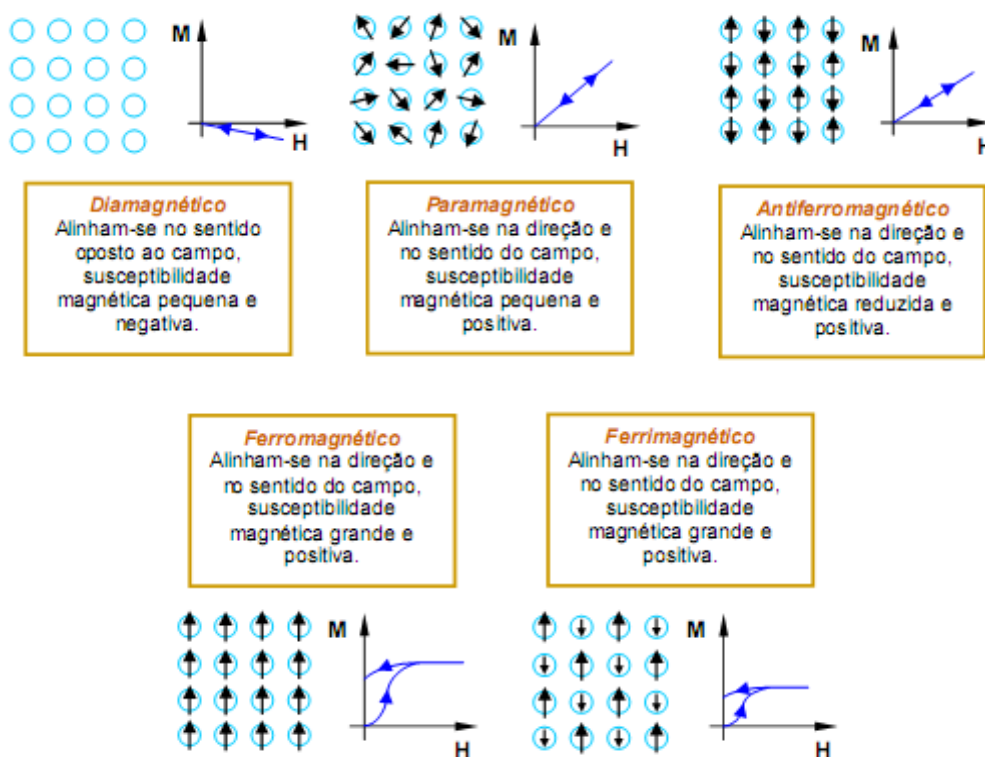
- **Ferrimagnéticos** – substâncias ferrimagnéticas possuem dois tipos diferentes de íons magnéticos, como por exemplo na ferrite de níquel, onde os dois íons são  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Nestes materiais existe também uma interação antiferromagnética de troca, que orienta os momentos de dipolos magnéticos “antiparalelamente”, porém, como existem íons dos dois tipos, com módulos diferentes de momento de dipolo magnético, a magnetização resultante não é nula. Os efeitos magnéticos externos resultantes são intermediários entre o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo, e neste caso também a interação de

\* Interação entre spins atômicos responsáveis pelo estabelecimento da ordem magnética.

troca desaparece se o material for aquecido acima de certa temperatura característica [7-8-9-12].

### 3.1.3 - Curva de magnetização

O gráfico de  $\vec{M}$  ou  $\vec{B}$  versus  $\vec{H}$  é denominado curva de magnetização, e permite estudar diversas características magnéticas do material. A Figura 3.3 ilustra tais curvas de  $\vec{M}$  em função de  $\vec{H}$ , assim como também ilustra o fenômeno de orientação dos momentos de dipolo magnético, para diferentes materiais.



**Figura 3.3** – Ilustração da orientação dos dipolos magnéticos em função do campo  $\vec{H}$  para diferentes materiais, bem como as curvas de  $\vec{M}$  versus  $\vec{H}$ , à temperatura ambiente [3-7-13].

No exemplo da Figura 3.3, para os materiais diamagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos, é preciso campos de alta intensidade para provocar pequenas variações na magnetização e na ausência de campo externo a magnetização volta a ser nula. Ademais, para os materiais diamagnéticos, a dependência de  $\vec{M} - \vec{H}$  é negativa. Por outro lado, observa-se também que nos materiais antiferromagnéticos a dependência entre o campo  $\vec{H}$  e magnetização  $\vec{M}$  é positiva sendo a susceptibilidade e a permeabilidade correspondente positiva. Já

nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, observa-se que a aplicação de pequenos campos provoca uma magnetização de grande magnitude [3-7-15] e, que essa magnetização se satura ( $M_s$ , magnetização de saturação) para certo valor de campo  $\vec{H}$  aplicado. Neste caso, tanto a susceptibilidade quanto a permeabilidade magnética possuem grandes magnitudes e são positivas. Para o caso de materiais ferro- ou ferrimagnéticos a curva representativa de  $\vec{M}$  versus  $\vec{H}$  ( $\vec{B}$  versus  $\vec{H}$ ) se apresenta como forma de histerese. Maiores detalhes das curvas de histerese magnética são representados na figura 3.4.

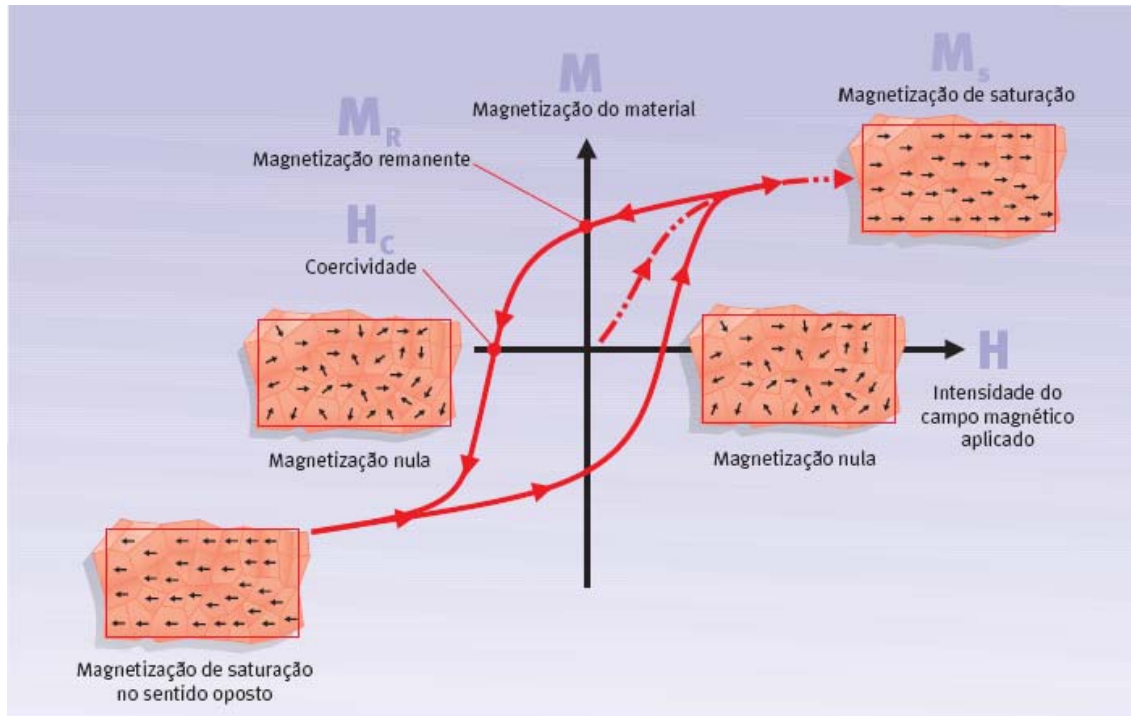
O ciclo completo de histerese de um material magnético é obtido através da resposta da magnetização devido à aplicação de um campo magnético externo. Na figura 3.4, para um campo inicialmente nulo, o ordenamento aleatório dos momentos de dipolos magnéticos resulta em uma magnetização efetiva nula. Se o campo externo for aumentado gradativamente (linha tracejada), o valor da magnetização resultante aumenta até um determinado valor de ( $M_s$ ). Já no caso de redução do campo externo o valor da magnetização resultante diminui, mas, na ausência de aplicação de campo o valor da magnetização não volta a ser novamente zero, como no caso inicial. Neste caso, quando  $\vec{H} = 0$  a magnetização possui um valor conhecido como magnetização remanente ( $M_r$ ) ou simplesmente remanência. Se o sentido do campo  $\vec{H}$  é, então, invertido e vai sendo aumentado, determina-se o campo reverso necessário para fazer com que a magnetização retorne ao valor nulo denominado de campo coercivo ou coercividade ( $H_c$ ). Se o valor do campo continua sendo aumentado, o material, novamente, alcança o valor de saturação, mas no sentido inverso. Quando campo é reduzido novamente se completa o ciclo de histerese ferromagnética do material [14].

Na Figura 3.4 também está esquematizado o comportamento dos domínios ferromagnéticos em diferentes etapas da curva de histerese. Para magnetização nula os domínios estão alinhados aleatoriamente enquanto que para a magnetização de saturação eles têm uma direção preferencial.

Exclu

Exclu

Form  
ArialForm  
Arial



**Figura 3.4** – Ilustração representativa do ciclo de histerese magnética juntamente com a representação esquemática da orientação dos momentos de dipolo magnético.

No caso de partículas pequenas de sólidos magnéticos as propriedades magnéticas são marcadas por efeitos quânticos, mas ainda não são totalmente compreendidos, de modo que não se torna possível uma representação esquemática. A estrutura local, e as propriedades magnéticas de materiais de tamanhos nanométricos são significativamente diferentes daqueles que correspondem ao “*bulk*”. Por exemplo, os precipitados nanométricos de Fe, Co e Ni passam a ter comportamento superparamagnético ao invés de ferromagnético como o correspondente em “*bulk*” [15].

#### 3.1.4 – Superparamagnetismo

Nos anos mais recentes o fenômeno do superparamagnetismo, termo proposto por Bean [7-16], é característico de sistemas ferromagnéticos muito pequenos, e tem atraído atenção especial, devido as suas inúmeras aplicações em diversas áreas das quais se destacam a medicina e a micro- e nanotecnologia. Sistemas magnéticos nanoscópicos são formados por grãos ou aglomerados magnéticos cujo tamanho é da ordem de poucos nanômetros, tanto na forma sólida (chamados sólidos granulares) ou na forma líquida (chamados ferrofluidos).

No caso de sólidos granulares, a matriz que abriga os grãos magnéticos pode ser isolante ou condutora, cristalina ou amorfa, e pode conter mais de uma fase para os diferentes tipos de materiais. Deste modo, as propriedades físicas dos sistemas formados por nanomagnetos podem ser produzidas ou modificadas de acordo com o interesse científico ou tecnológico específico.

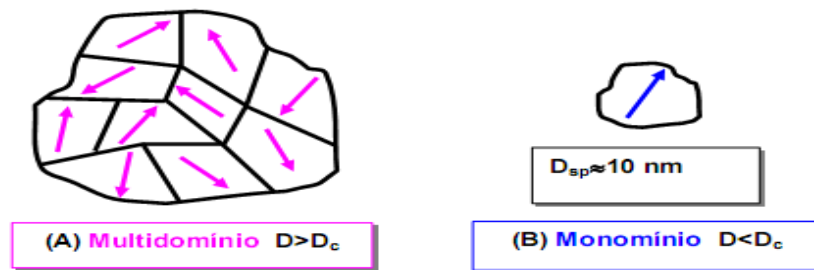
Obviamente, os sistemas nanoscópicos são muito mais complicados de serem estudados em relação aos sistemas de uma única partícula, já que se deve considerar a contribuição de muitas partículas com diferentes tamanhos e formas, além das possíveis interações entre elas. No caso de partículas suficientemente próximas, o campo magnético gerado por uma delas poderá influenciar as propriedades das partículas vizinhas mais próximas, de modo que se faz necessário considerar todas as possíveis interações [17].

Se as dimensões do material considerado são reduzidas, na ordem de nanômetros, os domínios magnéticos serão forçados a se concentrarem em um volume reduzido, aumentando assim a densidade e a “repulsão” entre eles. Devido a esta proximidade, pode se considerar, no total, que todos os domínios estão “fundidos” em um único, gerando o que se conhece como uma partícula monodomínio. O tamanho para o qual um material nanoestruturado passa de multi-domínio para mono-domínio depende de cada material. Ele é conhecido como tamanho crítico, e para o caso de partículas esféricas, chama-se diâmetro crítico  $D_c$  [18]. A tabela 2 mostra alguns valores de diâmetros críticos para alguns materiais.

**Tabela 2-** Valores de diâmetro crítico  $D_c$  para alguns materiais [19]:

Material	$D_c$ (nm)
Co	70
Fe	14
Ni	55
MnBi	480
$Fe_3O_4$	128
$\gamma - Fe_2O_3$	166
$CrO_2$	200
$SmCo_5$	1600
$Nd_2Fe_{14}B$	200

Quando as dimensões do material magnético diminuem abaixo de  $D_c$ , a quantidade de energia para produzir paredes de domínios torna-se maior do que a redução da energia magnetostática desfavorecendo a manutenção do multidomínios [7]. Em um sistema de monodomínio, a reversão da magnetização se dará pela rotação coerente dos spins e não pelo movimento das paredes de domínio que não mais existirão [17]. Como o tamanho das partículas é normalmente menor que o domínio magnético de um material ferromagnético comum, a partícula se comporta como um único átomo em um monodomínio magnético para a partícula [18-20] como mostra a Figura 3.5.



**Figura 3.5** - Ilustração de comportamento magnético de um multidomínio em (A) e monodomínio em (B).

O tamanho do diâmetro crítico pode ser estimado segundo a equação 9 [21]

$$D_c = \frac{35(K_a A)^{1/2}}{(u_0 M_s^2)} \quad ((9))$$

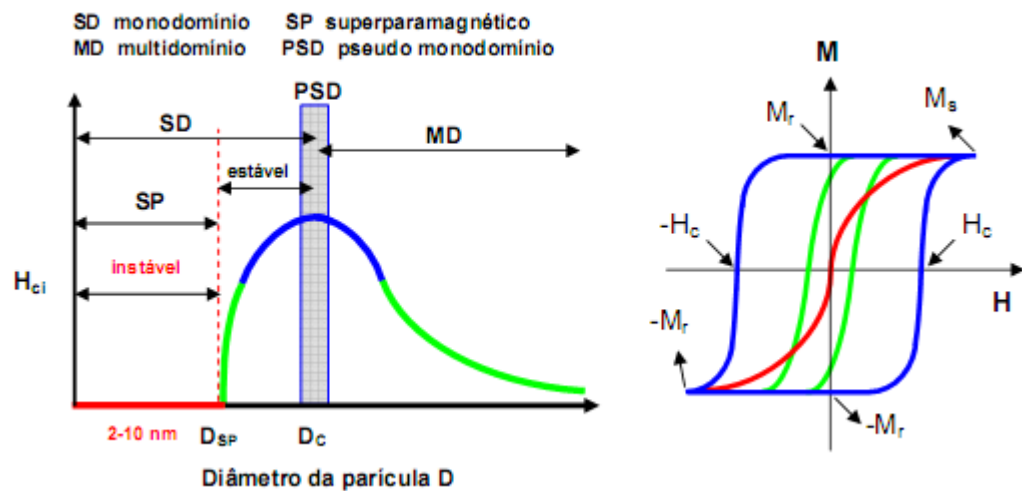
onde  $K_a$  é a densidade de anisotropia do material,  $A$  é a densidade da troca de energia,  $u_0$  é a permeabilidade no vácuo e  $M_s$  é a magnetização de saturação.

Em sistema superparamagnéticos, a temperatura na qual os momentos são incapazes de relaxar, é conhecida como temperatura de bloqueio,  $T_B$ . Acima da  $T_B$ , os momentos podem alinhar-se em alguma direção cristalográfica comportando-se como um material superparamagnético, com momentos cada vez maiores, na medida em que se eleva a temperatura [7-7-22].

Com partículas do tamanho  $D_c$ , ou menores, os momentos magnéticos são extremamente influenciados por flutuação térmica. Como consequência do efeito térmico a coercividade é zero e a magnetização é instável. Tais partículas são

denominadas superparamagnéticas. A competição entre as energias térmica e magnética determina se a amostra está no estado superparamagnético ou no estado bloqueado [7-8-17-23].

A classificação de um material como superparamagnético pode ser feita através da Figura 3.6 e usando alguns critérios tais como: (1) ausência do ciclo de histerese acima da temperatura de bloqueio, ou seja, a remanência e a coercividade são nulas; (2)  $M$  vs.  $T$  deve coincidir com a curva  $M$  vs.  $H/T$  [24]. Vale ressaltar que a susceptibilidade magnética destes materiais situa-se entre a dos ferromagnéticos e dos paramagnéticos [7-8].



**Figura 3.6** – Variação dos domínios magnéticos e da coercividade em função do diâmetro ( $D$ ) da partícula e as respectivas curvas de histerese [7-9].

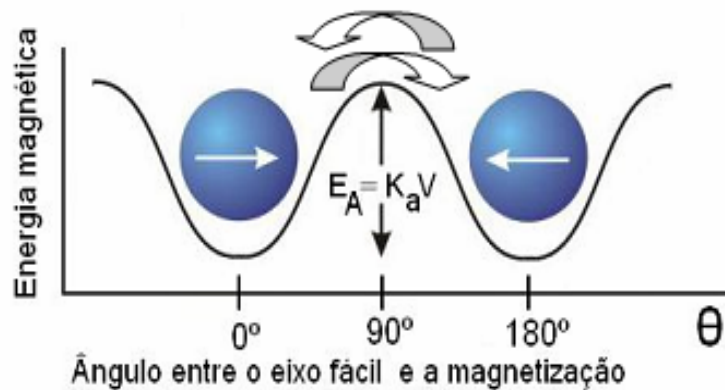
#### 3.1.4.1 - Fenomenologia do Superparamagnetismo

Se considerarmos uma partícula com um único domínio, ou monodomínio, e com anisotropia uniaxial, a energia potencial  $E_A$  pode ser escrita através da teoria de Stoner-Wohlfarth, como [7-8-25]:

$$E_A = K_a V \sin^2 \theta \quad (10)$$

onde,  $K_a$  é a energia de anisotropia da nanopartícula,  $V$  é o volume da nanopartícula e  $\theta$  é o ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo de maior

facilidade de magnetização. Assim, o momento magnético tem duas posições equivalentes, do ponto de vista energético, mas para passar de uma para outra deve atravessar uma barreira de potencial de altura  $K_a V$ , conforme figura 3.7 [26-27]. O valor da altura da barreira de potencial é proporcional aos sistemas cristalográficos e às possíveis direções cristalográficas como mostra a Figura 3.7.



**Figura 3.7** – Figura representativa da equação 10, mostrando a barreira de energia para que exista a reversão do momento magnético.

Como se sabe, a existência da energia térmica (proporcional à temperatura absoluta,  $K_B T$ , onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann) cria a tendência de desordenar os momentos, de modo que os momentos de dipolo não ficam em uma direção fixa o tempo todo, mas sim oscilando constantemente (flutuação térmica). No caso que a temperatura é tal que  $E_A = K_B T$ , tem-se energia térmica suficiente para ultrapassar a barreira de energia ( $K_a V$ ) sem dificuldade, gerando flutuações muito rápidas dos momentos magnéticos em todas as direções, desde  $\theta = 0^\circ$  até  $\theta = 180^\circ$ .

Por regra geral, partículas da ordem de 10 nanômetros, à temperatura ambiente, cumpre-se a relação  $k_B T \gg E_A$ , de modo que as partículas flutuam em todas as direções [17,27]. Essas flutuações podem ser de até dez bilhões de giros por segundo e, portanto, o momento magnético efetivo observado é muito pequeno ou praticamente nulo. Para estas condições, diz-se que o sistema está em um estado chamado superparamagnético. Porém, ao diminuir a temperatura do sistema para regiões próximas ao zero absoluto, gradualmente passa-se para um estado onde não é possível “saltar” entre os estados de energia ( $\theta = 0^\circ$  para  $\theta = 180^\circ$ ), e



nesse caso diz-se que o sistema se encontra no estado bloqueado [27]. Desse modo, a competição entre as energias térmicas e magnéticas determina o estado do material, entre o superparamagnético ou o estado Bloqueado (ordenado).

### *3.2 - Aplicações das nanopartículas magnéticas*

Nesta sessão serão apresentadas algumas aplicações para as nanopartículas magnéticas.

#### *3.2.1 - Aplicações tecnológicas e industriais*

- **Construção de alto-falantes de alta performance:** neste caso as nanopartículas magnéticas desempenhariam três funções simultâneas: a) Conduzir o calor para fora da bobina que gera o movimento. b) Manter a bobina em posição concêntrica em relação ao imã. c) Amortecer com maior eficiência o movimento oscilante [4].

- **Obtenção de tintas para impressoras:** ao se adicionar partículas magnéticas de aproximadamente 1nm, mesmo que em baixa concentração, os caracteres impressos possuirão certo momento magnético que podem ser identificados com tecnologias análogas às dos discos rígidos de computadores, abrindo a possibilidade de serem utilizados para detecção de baixa precisão, por exemplo, em leitores de código de barras [23].

#### *3.2.2 - Aplicações ambientais*

- **Contenção de derramamentos de óleo no mar:** funcionando como barreiras magnéticas, ou selando vazamentos de rachaduras em tanques de materiais potencialmente perigosos, já que é possível controlar o movimento desses fluidos magnéticos sem contato físico direto [23].

### 3.2.3 - Aplicações biomédicas

■ **Ressonância magnética nuclear (RNM):** a ressonância magnética nuclear tem se tornado o método não invasivo mais poderoso para o diagnóstico e pesquisa médica. Este método é o resultado da diferença na intensidade do sinal que cada tecido produz em resposta ao pulso da radiofrequência [28-29]. Baseada no comportamento diferente dos prótons de diferentes tecidos, esse método fornece uma imagem das estruturas anatômicas as quais podem ser mais bem destacadas pelo uso de agentes de contraste. As nanopartículas superparamagnéticas representam uma classe alternativa de agentes de contraste para ressonância magnética nuclear, com vantagens do ponto de vista físico, pois destacam o comportamento dos prótons de diferentes tecidos [30-31] permitindo, assim, obter mais detalhes a respeito de órgãos em seres vivos. 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 retirado [32]. A susceptibilidade magnética da solução está associada ao tamanho das nanopartículas, especialmente das menores do que 10 nm [33] e tal propriedade esta diretamente relacionada ao grau de contraste promovido pelas nanopartículas magnéticas durante o exame. Na figura 3.8 temos a imagem de um aparelho de ressonância magnética nuclear. Atualmente os agentes de contraste mais usados são compostos de nanopartículas superparamagnética de óxido de ferro, que é utilizado como um meio para detecção de doenças hepáticas. O uso desses agentes (fluidos magnéticos que ajudam na obtenção de melhores contrastes, ministrados geralmente via intravenosa) é rotineiro, mas existem limitações quanto aos agentes disponíveis, relacionadas à toxicidade, absorção em tecidos e efetividade. No campus da USP em Ribeirão Preto - São Paulo, pesquisadores do Departamento de Física e Matemática e do Departamento de Clínica Médica, liderados por Oswaldo Baffa propõem a utilização da "*Eutrepe oleracea*" (açai) 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, além das evidentes vantagens da ingestão de uma fruta natural, sem praticamente nenhum efeito de toxicidade no corpo Humano [34]. Os

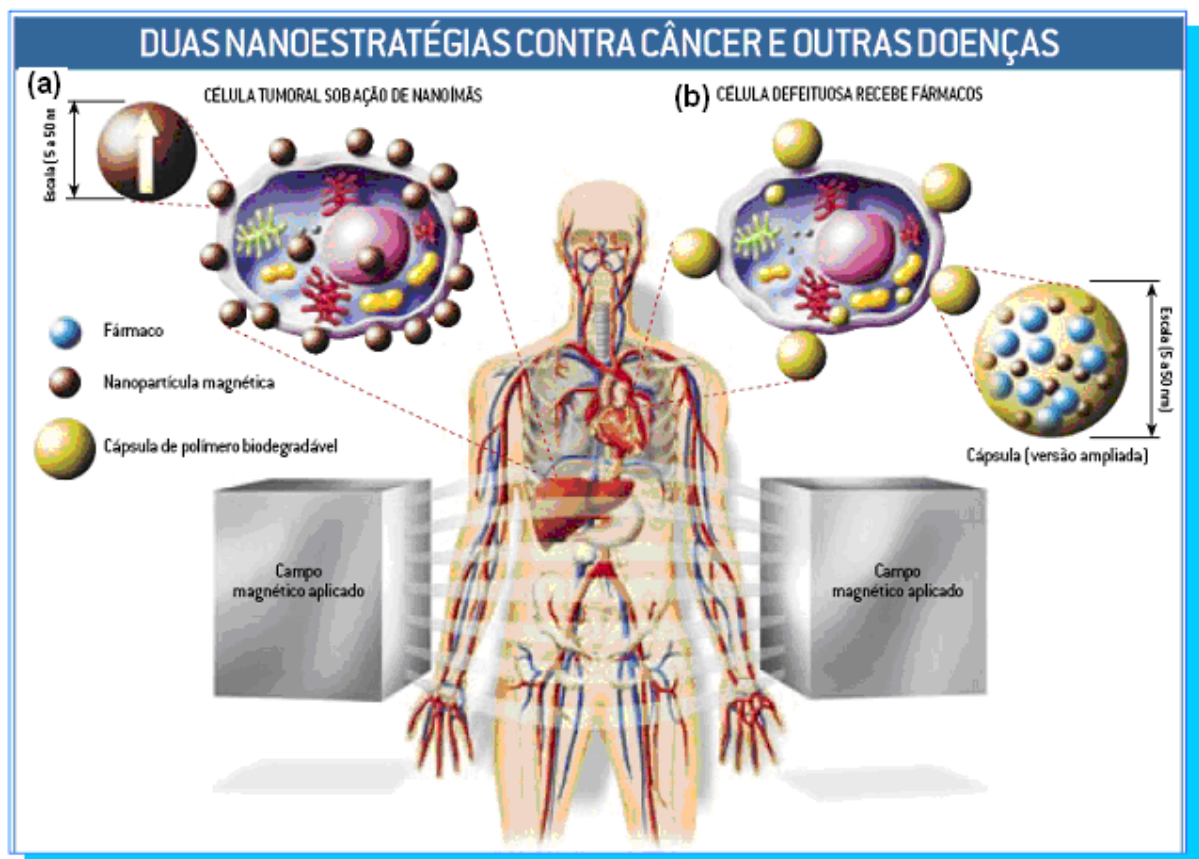
novos agentes de contraste para *RNM* além de fornecer contraste adequado, são capazes de gerar calor necessário para destruir o tecido maligno quando um campo magnético alternado de baixa frequência é aplicado no local. Isto poderá fazer com que o mesmo material [34-35] (composto de nanopartículas magnéticas) e o mesmo equipamento de *RNM* como mostra a Figura 3.8 (devidamente modificado para aplicação de campos alternados) sejam utilizados sequencialmente para diagnóstico e terapia de câncer em uma única sessão [35].



**Figura 3.8** – Equipamento de ressonância magnética nuclear (*RNM*) [36].

■ **Carregador de fármacos:** sistemas nanoparticulados são considerados como uma técnica valiosa para aperfeiçoar a liberação controlada de drogas [37]. A miniaturização de um sistema carreador de drogas até a escala nanométrica permite boa estabilidade, absorção e transferência tissular quantitativa excelente, e, assim, a esperada atividade farmacodinâmica. Além disso, os efeitos colaterais e as reações por corpo estranho podem ser evitados, simultaneamente à obtenção de tolerância local e sistêmica. Tais propósitos podem ser atingidos ao liberar a dose correta da droga especificamente nos tecidos ou nas células-alvo, sem sobrecarregar o organismo com doses massivas, o que é verdadeiro, sobretudo, para drogas com efeitos colaterais graves, como os quimioterápicos para câncer. Muitos sistemas nanoparticulados estão sendo usados atualmente [38-39] e, entre eles, os baseados nas nanopartículas magnéticas assumem papel importante em virtude da propriedade de serem conduzidos e retidos em uma região específica do corpo por

meio de gradiente de campo magnético externo [40]. Com o objetivo de aumentar a especificidade, o conjugado NPM “nanopartícula magnética-droga” pode ser associado com uma outra molécula capaz de reconhecer e se ligar especificamente ao sítio alvo. Tais moléculas podem ser anticorpos, proteínas, lectinas, hormônios, entre outros. No carregamento de drogas, o uso de nanopartículas magnéticas favorece o transporte pelo sistema capilar dos órgãos e tecidos, evitando a embolia dos vasos [41]. Na Figura 3.9 são mostradas duas aplicações terapêuticas possíveis dos nanoímãs. Carregados pelo corpo com a ajuda de um campo magnético, eles poderiam ser levados até células cancerosas e agitados por alterações sucessivas do campo. Ema (a) processo geraria calor e causaria a lise das células doentes. Em (b), 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 [34].



**Figura 3.9-** Aplicações terapêuticas de nanopartículas magnéticas [34].

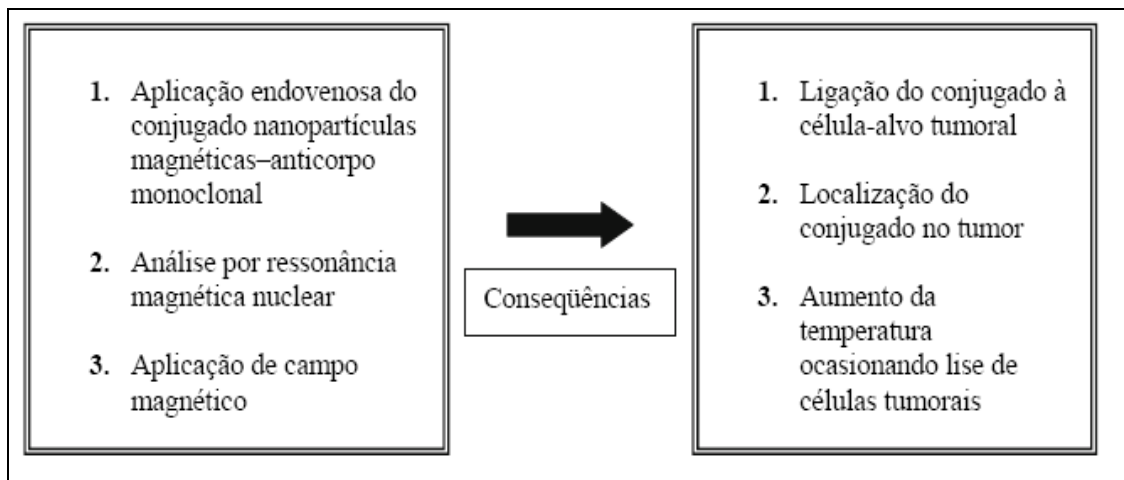
▪ **Hipertermia Magnética:** é o procedimento terapêutico empregado para proporcionar aumento de temperatura em uma região do corpo que esteja afetada por uma neoplasia, com o objetivo de causar a lise das células, principalmente as cancerosas. Seu funcionamento se baseia no fato de que a temperatura de 41- 46°C tem o efeito de destruir diretamente as células tumorais, uma vez que estas são menos resistentes a aumentos bruscos de temperatura do que as células normais circunvizinhas [41]. O aumento de temperatura requerido pela hipertermia pode ser atingido, entre outros métodos [42], pelo uso de nanopartículas magnéticas. Quando submetidas à ação de um campo magnético externo de frequência alternada (AC), as nanopartículas magnéticas começam a vibrar dissipando calor nas células tumorais associadas, provocando sua lise e a sua morte [43]. O uso de nanopartículas magnéticas (monodomínios magnéticos) é preferível às micropartículas (multidomínios magnéticos) já que as nanopartículas magnéticas respondem mais eficientemente a campos externos AC e absorvem mais energia [40]. O processo, de magnetohipertermia também conhecido como magnetotermocitolise (morte celular por calor gerado magneticamente), é, portanto, uma aplicação fantástica dos processos nanobiotecnológicos, pois leva a destruição específica de células cancerosas, sem causar nenhum dano as células saudáveis dos tecidos vizinhos [34]. No processo de magnetohipertermia, as nanopartículas magnéticas (NPM) biocompatíveis podem ser associadas a anticorpos monoclonais (AcM) específicos para proteínas da membrana de células tumorais [41] como mostra a Figura 3.10. O conjugado NPM-AcM, quando administrado, potencializa o contraste de imagens de ressonância magnética, possibilitando que metástases sejam localizadas de forma mais eficiente e precoce [44]. Após absorção pelas células cancerígenas, as nanopartículas magnéticas são submetidas a um campo magnético, o que resulta na elevação local da temperatura e subsequente lise da célula tumoral. Alternativamente, as nanopartículas magnéticas podem ser atraídas e retidas na região do tumor pelo uso de gradientes de campo magnético externo ou ainda serem injetadas diretamente no tumor [42]. Qualquer que seja a forma de condução das nanopartículas magnéticas ao tumor, é viável a localização do aquecimento ao tecido tumoral, minimizando danos aos tecidos normais circunvizinhos, o que faz da magnetohipertermia uma técnica promissora para tratamento de cânceres diversos [45].

Form  
Arial

Exclu

Exclu

Exclu



**Figura 3.10** - Esquema da magnetohipertermia, mostrando a seqüência de procedimentos e suas conseqüências.

### 3.3 – Composição das nanopartículas magnéticas

Nesta sessão será apresentada uma breve discussão sobre ferritas, que são um dos materiais de estudo deste trabalho, dando destaque a duas composições à base de óxido de ferro: a magnetita e maghemita, muito usados como agentes de contraste. Também será mostrado com maior ênfase os materiais grafite e grafite magnético, que são a proposta inovadora deste trabalho, como o objetivo de usá-los como novos agentes de contraste.

#### 3.3.1 - Ferritas

As ferritas são materiais ferrimagnéticos que exibem magnetização espontânea à temperatura ambiente. Elas apresentam histerese magnética com apreciáveis valores de magnetização de saturação, e sua magnetização espontânea desaparece acima da temperatura de Curie  $T_C$ , tornando-se um material paramagnético, como visto na sessão 3.1.2 [7].

As ferritas são óxidos que podem ser representados pela fórmula química  $Fe_2^{3+}O_3M^{2+}O$ , onde  $M^{2+}$  é um cátion divalente de um material metálico, óxidos mistos, (Co, Ni, Mn, Cu, Zn e Cd), ou óxidos puros para  $M = Fe$ .

Cristalograficamente, as ferritas, podem ser divididas em quatro grupos, isoestruturais [46-47-48]:

- **Espinélios:** com fórmula geral  $AB_2O_4$  e com simetria cúbica;
- **Magnetoplumbitas:** com fórmula geral  $RFe_{12}O_{19}$  e com simetria hexagonal, onde  $R = Ba, Sr, Pb$ ;
- **Granadas (granets):** com fórmula geral  $A_3B_2(SiO_4)_3$ , em que  $A = Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}$  ou  $Ca$  e  $B = Al, Fe^{3+}$ , ou  $Cr$  e com simetria cúbica;
- **Perovskitas:** com fórmula geral  $ABO_3$  e com simetria cúbica, monoclínica ou ortorrômbica.

Dos subgrupos citados, o de maior interesse para o desenvolvimento deste trabalho é o subgrupo das ferritas espinélio (magnetita e maghemita) em razão das suas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas [7-12-47].

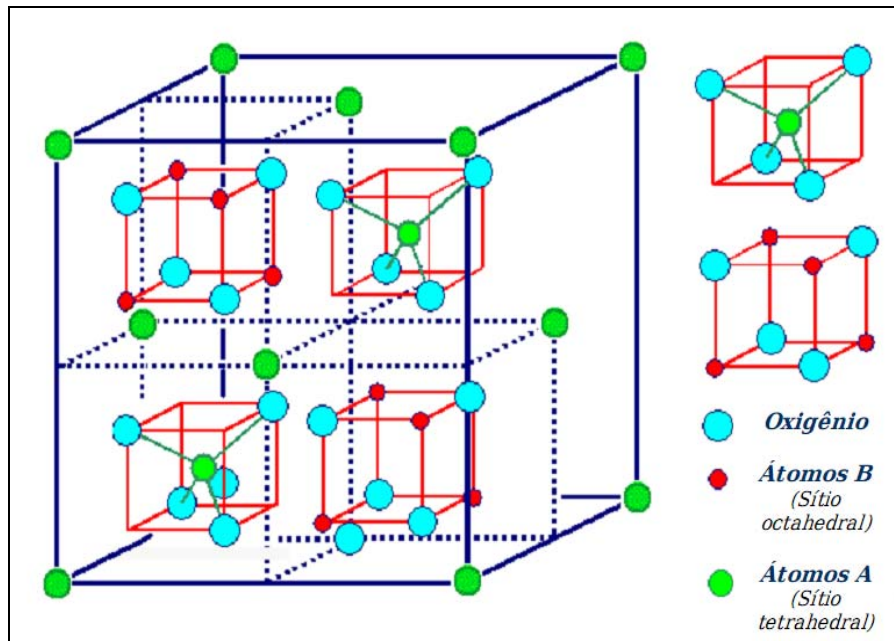
Exclu

### 3.3.1.1 - Estrutura espinélio

A denominação espinélio vem do mineral spinel ( $MgAl_2O_4$ ) para óxidos cuja fórmula geral é  $AB_2O_4$  [7-49], onde  $A$  e  $B$  são cátions metálicos de diferentes valências. Os espinélios constituem uma classe de compostos que possuem uma grande variedade de propriedades e aplicações tecnológicas.

Na estrutura espinélio cada célula unitária contém oito unidades da fórmula básica  $AB_2O_4$ , podendo ser representada como  $A_8B_{16}O_{32}$ , ou um total de  $8 \times 7 = 56$  íons por célula unitária [7]. Os sítios  $A$  são chamados de sítios tetraédricos, pois, nestes sítios, o cátion está localizado no centro de um tetraedro cujos vértices são ocupados pelos íons de oxigênio, ao passo que os sítios  $B$ , são chamados de sítios octaédricos, pois os íons oxigênio circundam o cátion ocupando os vértices de um octaedro. Ao todo são 32 íons de oxigênio e 24 cátions na célula unitária, ou seja, oito cátions em coordenação  $A$  e 16 em coordenação  $B$ . A estrutura cristalina é cúbica de faces centradas, com constante de rede tipicamente da ordem de oito

angstroms [7-49]. A Figura 3.11 representa esquematicamente a estrutura de um espinélio.



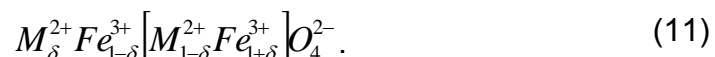
**Figura 3.11-** Representação esquemática de uma estrutura espinélio [50].

Dependendo do tipo de íons que ocupam os sítios classifica-se o espinélio como **normal** e **inverso** (ver tabela 3). Na estrutura normal, os cátions metálicos divalentes  $M^{2+}$  ocupam os sítios tetraédricos, e os cátions  $Fe^{3+}$  ocupam os sítios octaédricos, dando origem a uma célula unitária de fórmula geral  $A_8B_{16}O_{32}$ . Porém, na estrutura inversa, a metade dos cátions de  $Fe^{3+}$  se localizam no sítio A e o restante juntamente com os cátions  $M^{2+}$  são distribuídos no sítio B.

**Tabela 3 - Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa [3]:**

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

Para caracterizar detalhadamente a estrutura espinélio é necessário fornecer o grau de inversão [7]. A fórmula química que descreve esse grau é dada por:





onde os cátions nos sítio *B* estão em colchete. Para a estrutura espinélio normal  $\delta = 0$ , e para a inversa,  $\delta = 1$ . Geralmente o grau de inversão de uma ferrita depende do método de preparação e do tratamento térmico [48].

### 3.3.1.2 - Magnetita

A magnetita apresenta uma estrutura espinélio invertida, onde os íons  $Fe^{2+}$  e metade dos íons  $Fe^{3+}$  estão distribuídos no cristal nos sítios octaédricos, enquanto a metade restante do íons  $Fe^{3+}$  ocupam os sítios tetraédricos [51]. A magnetita é representada pela expressão  $Fe_3O_4$  como fórmula ideal e sistema de cristalização cúbico, com parâmetro de rede  $a_0 = 8,394 \text{ \AA}$  [52].

Partículas de magnetita são compostas por cristais suficientemente pequenos para que os spins estejam orientados em monodomínios, desse modo, exibem o fenômeno do superparamagnetismo (para temperaturas acima de 78K [53 - 54]), e a magnetização de saturação a temperatura ambiente é de  $M_s = 70-80 \text{ emu/g}$ .

### 3.3.1.3 - Maghemita

A maghemita  $\gamma-Fe_2O_3$  é obtida por meio de um processo de oxidação (natural ou induzido) da magnetita. Além disso, se houver uma variação da temperatura do meio, a magnetita pode sofrer uma transição de fase, originando uma fase mais estável, a hematita  $\alpha-Fe_2O_3$  [55].

Tanto a magnetita quanto a maghemita, apresentam o mesmo tipo de estrutura, onde os oxigênios formam uma estrutura cúbica de empacotamento (CCP). A maghemita diferentemente da magnetita, não apresenta variedade de  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , e o *Fe* aparece unicamente com valência 3+. A relação entre os sítios A e B é de 0,6:1, e a magnetização de saturação à temperatura ambiente é de  $M_s = 91-92 \text{ emu/g}$  [53-55].

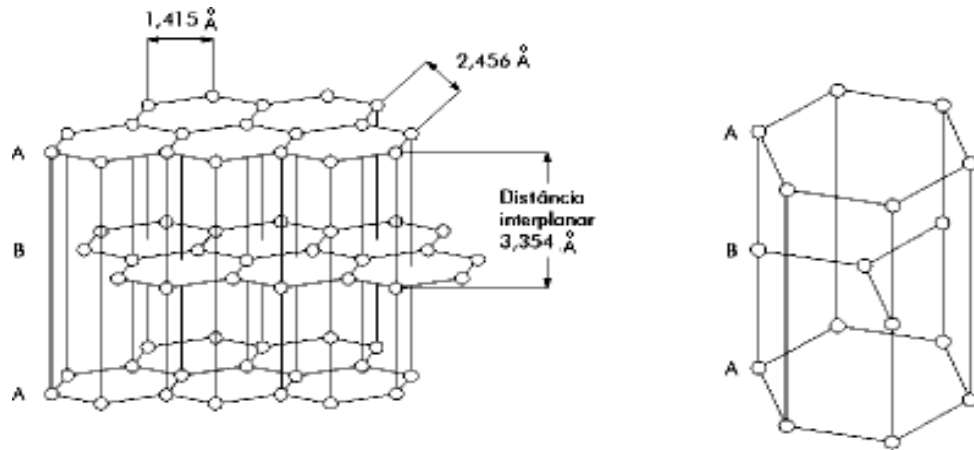
### 3.3.2 - Grafite

A grafite é uma das formas alotrópicas do carbono, tal como o carvão e o diamante. A grafite pode ser classificado como natural ou sintético, apresentando estrutura cristalina semelhante, porém com tamanho de cristalitos variados e, conseqüentemente, diferentes propriedades físicas e químicas, que também podem ser relacionadas à presença de impurezas. A grafite é um excelente condutor de calor e eletricidade, exibe resistência ao ataque químico e ao choque térmico e possui baixa molhabilidade por vidros e metais (exceto aço e ferro fundido) a altas temperaturas. Além disso, é compressível, maleável, altamente refratário em atmosfera inerte, biocompatível e com um ponto de fusão de aproximadamente 3650°C [56]. Essas características tornam a grafite um material com grande potencial para aplicações em diversas áreas.

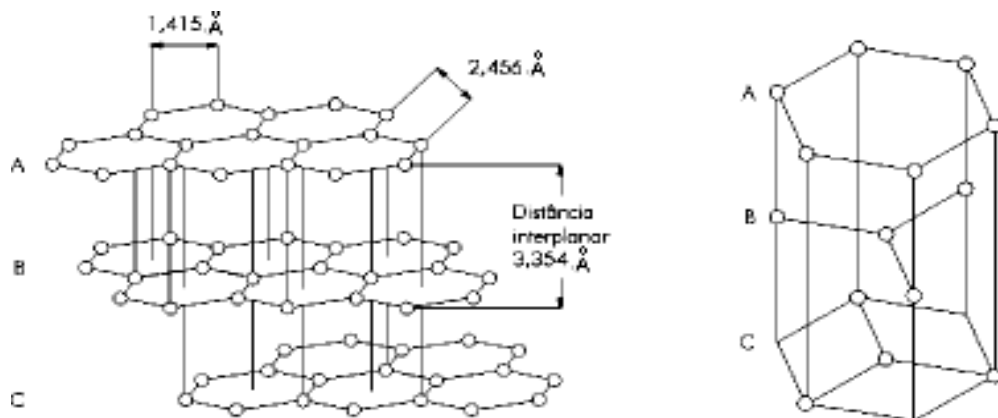
#### 3.3.2.1 - Estrutura cristalina

A grafite normalmente apresenta uma estrutura cristalina na forma hexagonal, mas, em grafites naturais, pequenas proporções da forma romboédrica também podem ser encontradas. Na estrutura hexagonal as camadas são arranjadas numa seqüência do tipo ABAABA (Figura 3.12), enquanto que na estrutura romboédrica uma seqüência do tipo ABCABC é formada (Figura 3.13). A transformação estrutural entre a forma hexagonal e a forma romboédrica pode ser realizada por processos mecânicos e térmicos. O processo de moagem aumenta a porcentagem de grafite com estrutura romboédrica, devido provavelmente à aplicação de tensões mecânicas durante esse processo. O aquecimento acima de 2000 °C transforma a estrutura romboédrica em estrutura hexagonal, sugerindo que a última seja mais estável [5657]. Em ambas as formas, o cristalito de grafite é constituído por camadas ou planos paralelos de anéis benzênicos ( $C_6$ ) condensados, com cada átomo de carbono ligado a três átomos de carbonos vizinhos num ângulo de 120°. A distância C-C no anel benzênico é ~ 1,4 Å e a largura de cada anel benzênico é ~ 2,4 Å. A pequena distância entre átomos vizinhos na mesma camada é uma conseqüência da forte ligação de caráter covalente entre eles. Por outro lado, a ligação entre

átomos de camadas paralelas é fraca em virtude da atuação predominante de forças secundárias de Van der Waals [57].



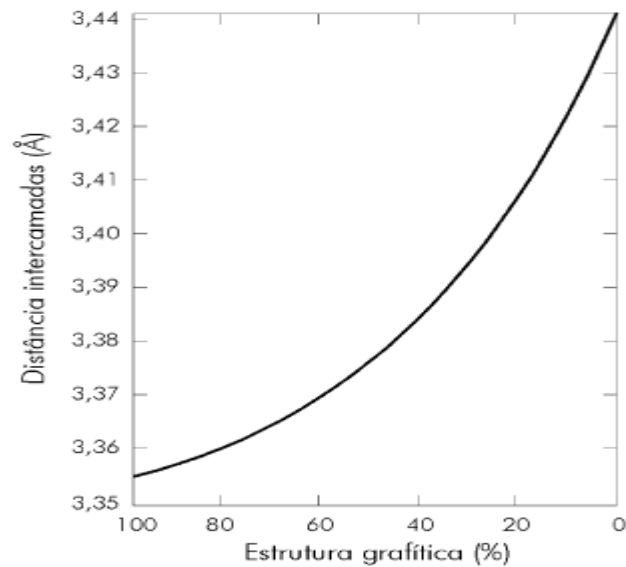
**Figura 3.12** – Esquema representativo da estrutura hexagonal da grafite [57].



**Figura 3.13** - Esquema representativo da estrutura romboédrica da grafite [57].

Uma consequência da clivagem no plano basal, e da ausência de qualquer ligação direcional entre os planos, é a alta flexibilidade do grafite, o que resulta na sua habilidade de ser curvado, sem fraturar. A superior condutividade térmica e o menor coeficiente de expansão térmica de refratários contendo grafite também favorecem o aumento da resistência ao choque térmico desses materiais.

Os planos paralelos da estrutura de grafite são empilhados mantendo uma distância de 3,354 Å entre si, a qual aumenta para estruturas “não gráficas”, como mostra a Figura 3.14.



**Figura 3.14** - Variação da distancia de intercamadas com a porcentagem grafítica [57].

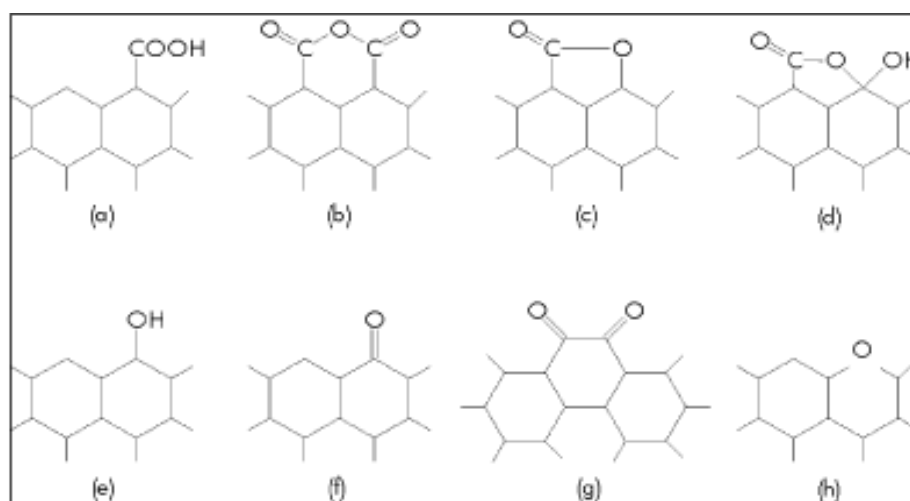
### 3.3.2.2 - Propriedades Superficiais

Pelo fato das ligações primárias entre os átomos de carbono do grafite atuarem apenas no plano basal da sua estrutura cristalina, não há geração de ligações insatisfeitas entre os átomos, quando esta estrutura é seccionada em planos paralelos ao plano basal. Como consequência, as lamelas de grafite originadas após a ruptura das forças secundárias entre os planos basais apresentam energia superficial na região das faces significativamente inferior à de outros materiais, em que ligações insatisfeitas são originadas na superfície (como é o caso dos óxidos). Essa característica é o que diferencia o grafite de diversos outros materiais, tornando-o uma matéria-prima singular e de bastante interesse em diversas aplicações.

Como resultado da sua baixa energia superficial, o grafite apresenta reatividade muito baixa e uma difícil molhabilidade por materiais aquosos, orgânicos, ou por escórias de processos metalúrgicos. Então, pode-se dizer que o seu valor reduzido de energia superficial atenua significativamente a necessidade das partículas reagirem ou serem “molhadas” por outros materiais a fim de minimizar a energia livre do sistema.

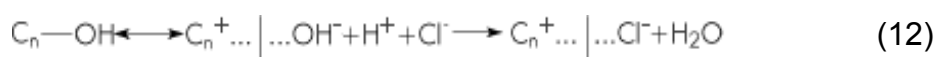
Embora a reatividade do grafite seja derivada essencialmente das arestas do cristal, defeitos pontuais na região da face, tais como vacâncias, também podem

atuar como sítios ativos da estrutura. As ligações incompletas nas arestas das camadas de carbono se assemelham às ligações insatisfeitas presentes na superfície da maioria dos óxidos e são saturadas principalmente por oxigênio e hidrogênio, resultando em diferentes grupos funcionais, cujas estruturas estão representadas na Figura 3.15. Tais grupos funcionais têm um pronunciado efeito nas propriedades superficiais de carbonos, pois constituem sítios ativos que tem alta afinidade pela água (sítios hidrofílicos) e que aumentam a reatividade do material.

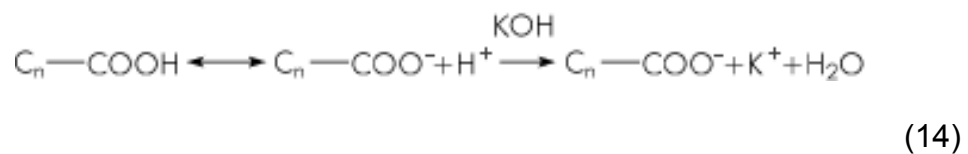
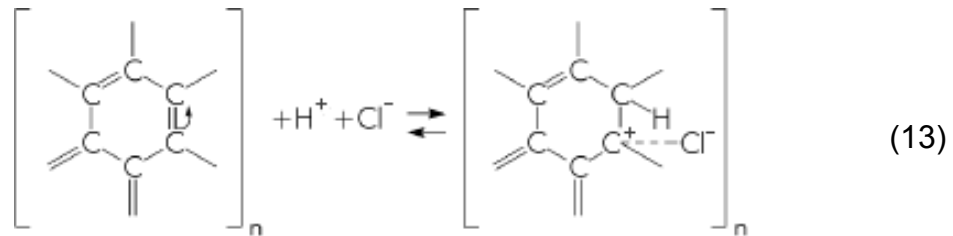


**Figura 3.15** - Possíveis dos grupos funcionais nas arestas de carbono: grupos carboxilas (a) podem resultar em anidridos carboxílicos (b) se esses grupos são adjacentes. Os grupos carbonilas (C=O), numa vizinhança próxima com grupos hidroxila (OH) ou carboxilas (COOH), podem se condensar em grupos lactona (c) ou formar lactóis (d) Grupos hidroxila (e) e carbonila (f) podem estar isolados. Grupos carbonilas também podem estar arranjados como quinomas (g). Finalmente, o oxigenio pode estar substituindo um átomo de carbono da estrutura (h) [58].

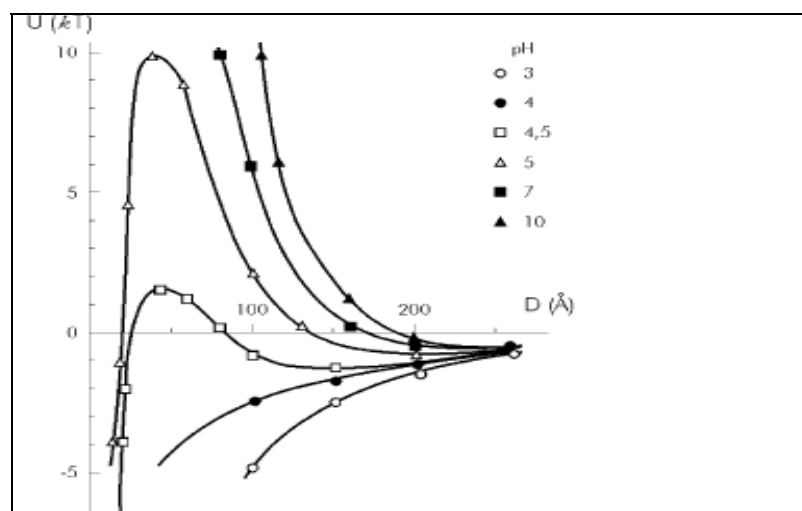
De acordo com Moraru *et al.* [59], em valores de pH abaixo do ponto isoelétrico podem ocorrer dois mecanismos distintos de geração de cargas positivas nas partículas de grafite: dissociação iônica e troca do íon negativo adsorvido (equação 12); e adição de um próton ( $H^+$ ) ao anel benzênico no plano basal, resultando numa carga positiva em posição orto com relação ao sítio de adição (equação 12) [59]. Por outro lado, a ionização dos grupos funcionais como os carboxílicos (equação 13) presentes nas arestas é favorecida em meio básico e as partículas de grafite tornam-se carregadas negativamente nesta condição [59].



onde,  $C_n^+ \dots \frac{1}{2} \dots Cl^-$  representa a superfície do grafite carregada positivamente com a presença de contra-íons adsorvidos.



Dessa forma, a estabilidade das suspensões de grafite também varia com o pH da suspensão, como sugerido pelas curvas de energia potencial de interação entre duas partículas de grafite, com pH de ponto isoelétrico igual a 2,5, em função da distância de separação entre elas (Figura 3.16). Para valores de pH acima de 5,0, a dispersão do sistema é favorecida, devido à barreira de repulsão eletrostática ( $>10$  kT) existente entre as partículas de grafite. Quando o pH é reduzido para valores abaixo de 5,0, a altura da barreira de energia diminui rapidamente, favorecendo a coagulação das partículas.



**Figura 3.16** - Curvas de energia potencial ( $U$ ) em função da distancia de separação ( $D$ ) para a interação das partículas de grafite em soluções com diferentes pHs e com forças iônicas [59].

### 3.3.3 Grafite magnética

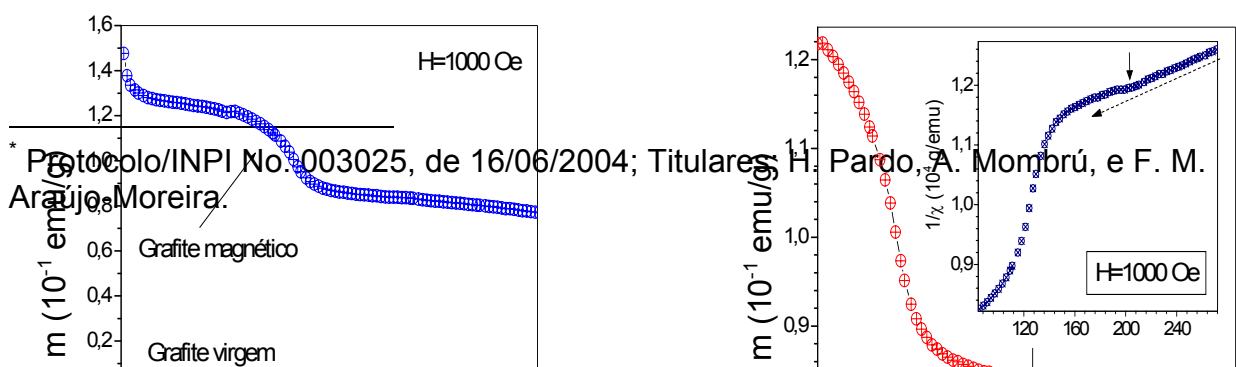
Apesar de que já foram registrados centenas de artigos na literatura internacional especializada, e mais dezenas de patentes registradas relacionadas com a produção e verificação de comportamento ferromagnético em materiais carbonosos [60], este é, ainda, um assunto de grande interesse. As razões físicas que fundamentariam a não-ocorrência de ferromagnetismo no carbono são bem conhecidas e podem ser resumidas como [61]: (a) o estado do *singlet* que leva a existência do antiferromagnetismo em pares de radicais orgânicos é energeticamente mais favorável; (b) “*spins*” não-emparelhados em substâncias orgânicas praticamente não interagem entre eles, pois eles estão separados por enormes fragmentos de material com *spin* total nulo; (c) em geral a tentativa de juntar os spins dos radicais orgânicos resulta numa reação química que cancela esse efeito e que tem como resultado um novo material ainda com “*spin*” total nulo.

Nos últimos anos, este campo de investigação tem sido renovado pelas descobertas de novas formas alotrópicas de carbono, em particular, após a verificação de ferromagnetismo no sal de transferência de carga [62]  $[\text{TDAE}]^+\text{C}_{60}$  e nos fullerenos polimerizados [63-64]. Por outro lado, outros trabalhos [65-66] têm reportado a existência de “*loops*” de magnetização associados à ferromagnetismo fraco em amostras de grafite pirolítico (HOPG, *highly-oriented pyrolytic graphite*). Entretanto, dois trabalhos, científicos, demonstraram que a obtenção de carbono magnético é absolutamente possível. No primeiro desses trabalhos, Esquinazi *et al.* [67] reportam a indução de ordem magnética através da irradiação de prótons numa amostra de grafite HOPG. Após a irradiação, o material exhibe ordem magnética estável mesmo em temperatura ambiente. No segundo desses dois trabalhos, Rode *et al.* [68] reporta a síntese, através de um processo de “*laser ablation*” de alta potência, de uma nova forma alotrópica do carbono chamada de nano-espuma, que exhibe comportamento ferromagnético até 90K. Estes dois trabalhos mostram o aparecimento incontestável de ordem magnética (i.e. magnetização espontânea). Em todos os casos, o cuidadoso estudo microscópico indicou que esse ferromagnetismo se origina na forma de ilhas magnéticas espalhadas numa matriz não-magnética. Nesse sentido, têm sido propostos vários mecanismos como sendo responsáveis pelo aparecimento dessa magnetização espontânea, tais como átomos

com hibridização  $sp^2$ - $sp^3$  alternados, magnetismo induzido, e magnetismo em escala atômica causado por imperfeições estruturais.

A viabilidade tecnológica da obtenção de carbono magnético a temperatura ambiente e em quantidades macroscópicas abre, sem nenhuma dúvida, novas e enormes possibilidades tecnológicas em engenharia, medicina e biologia, como sendo o único material magnético bio-compatível, já que o carbono é o principal elemento em todos os organismos vivos conhecidos.

Pesquisadores do DF/UFSCar através de colaboração internacional iniciada em 2000 com a Universidade da República do Uruguay (UDELAR) reportaram uma nova rota química que permite a obtenção de grafite magnético estável, com temperatura de Curie ao redor dos 203 K, evidenciando forte caráter magnético, mesmo à temperatura ambiente. Recentemente, dois trabalhos relativos ao assunto foram por eles publicados na revista “*Physica Review B (Rapid Communications) e Carbon*” [69]. A Figura 3.17.a mostra as curvas de magnetização exibindo o efeito do tratamento químico sobre o grafite, assim como o detalhe da curva de magnetização vs. temperatura para a amostra tratada, mostrando a temperatura de Curie em  $T_C \approx 203$  K Figura 3.17.b. O “*inset*” na Figura 3.17.b mostra o cálculo de  $T_C$ , através da curva de  $1/\chi$  vs. temperatura. Este processo, livre de qualquer tipo de contaminação, é incomparavelmente mais econômico que aqueles similares até agora utilizados por se tratar de rota química que opera em parâmetros de temperatura e pressão padrão, e o processo de patenteamento foi iniciado em 2004\*.



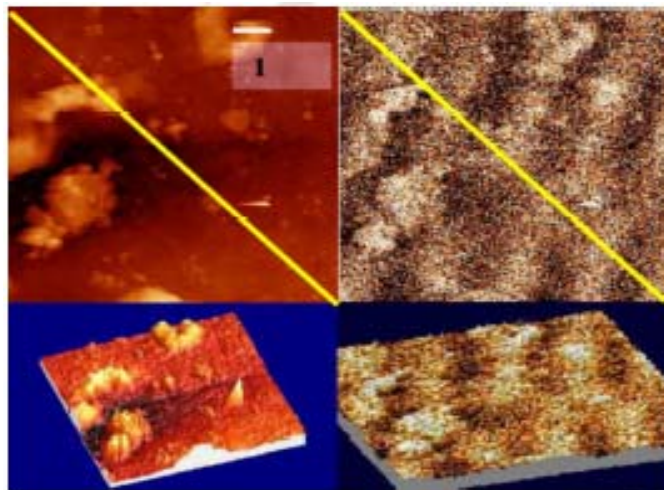


(a)

(b)

**Figura 3.17** – (a) Curvas de magnetização mostrando o efeito do tratamento químico sobre o grafite; (b) detalhe da curva de magnetização vs. temperatura para a amostra tratada, mostrando a temperatura de Curie em torno de  $T \approx 203$  K.

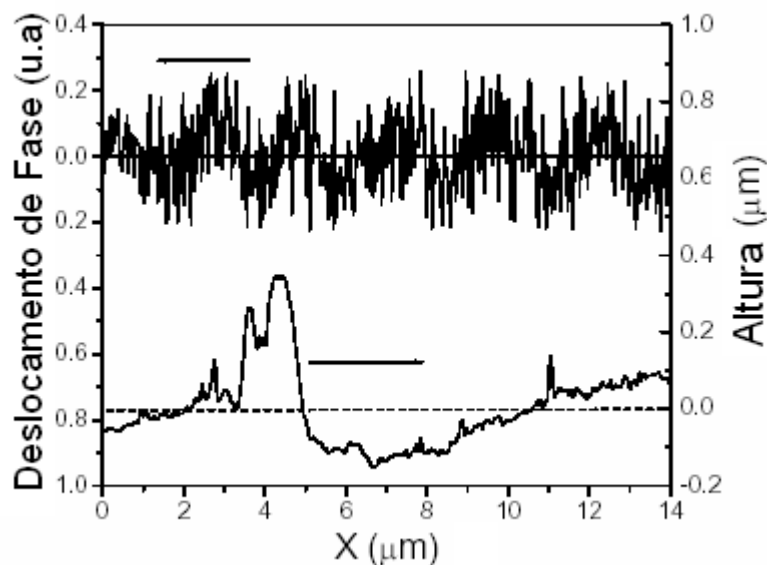
A análise da amostra de grafite magnético pelas técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e de força magnética (MFM), são apresentados na Figura 3.18. Nela se observa claramente as trilhas magnéticas de largura aproximada de  $1 \mu\text{m}$ . Na Figura 3.19 é mostrado o perfil correspondente a topografia e ao sinal magnético.



(a)

(b)

**Figura 3.18** – Conjunto de imagens bi e tridimensionais de microscopia de força atômica/força magnética simultâneas da mesma região ( $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ) ao redor de uma das cavidades produzidas pelo ataque químico. Claramente, se observa que não há correlação entre topografia (a) e as trilhas magnéticas (b).



**Figura 3.19-** Perfil resultante do corte sobre as linhas amarelas mostradas na Figura 2, correspondentes a topografia (direita) e sinal magnético (esquerda). A periodicidade das trilhas magnéticas é claramente observada.

Estudos realizados por Coey *et al.* [70] em grafite proveniente de um meteorito contendo minerais com impurezas de ferro, mostraram que a magnetização total excede o valor teórico em mais de 150%, mesmo superestimando a possível contribuição de impurezas. Sendo que mais da metade do volume do meteorito é composto por grafite, acredita-se que esse valor inesperadamente alto da magnetização seja decorrente da presença de grafite ferromagnético, e cujo valor de momento magnético médio por átomo de carbono vale  $0,05 \mu_B$ . A dependência com a temperatura da magnetização de saturação indica que existem diversas transições de fase relacionadas com o ferro e os seus óxidos. Este efeito pode ter a sua origem em condições especiais de formação, dopagem química e ainda de impacto mecânico, que teriam levado a formação de um grande número de defeitos na estrutura do grafite.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1 - Métodos de síntese das ferritas

As nanopartículas de ferritas podem ser preparadas por diversas técnicas físicas e químicas ou, uma mistura das duas. As rotas físicas incluem a redução de tamanho por meio de moagem de partículas micrométricas [71-72], a de deposição de vapor [73] e sonoquímico [74]. Entre os métodos químicos destacam-se a coprecipitação por meio de hidrólise alcalina em meio aquoso [75-76], microemulsão [77] e micelas reversas [78] e o sol-gel [77].

As amostras de ferritas estudadas neste trabalho foram produzidas por coprecipitação e sol-gel. Também será tratada a adsorção de agentes ativos na superfície do grafite, resultado das interações energeticamente favoráveis entre as espécies superficiais do sólido e as espécies adsorventes [79], já que o objetivo final deste trabalho será a obtenção de grafite magnético fluido.

Inicialmente será apresentado as principais técnicas de preparação das ferritas, seguido dos procedimentos de preparação do grafite e finalizando com as técnicas de caracterização das amostras obtidas.

#### 4.1.1 - Processo de co-precipitação

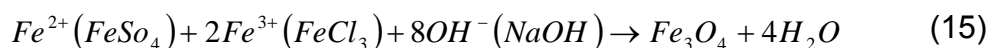
Na literatura química, o termo co-precipitação refere-se a uma contaminação do precipitado por cátions indesejáveis que normalmente são solúveis nas condições da precipitação dos cátions de interesse. Na área engenharia de materiais, o termo co-precipitação é utilizado para designar o método de preparação de pós precursores, no qual a solução contendo a mistura de cátions é condicionada de tal modo que estes precipitam juntos. Desse modo, neste trabalho adotou-se o termo co-precipitação para designar o método de preparação de pós precursores cuja a precipitação ocorre simultaneamente, como designado na área de engenharia de materiais [80].

Esse processo é um método de baixo custo e conveniente para preparação de nanopartículas em grandes quantidades. Ele oferece um processo alternativo de baixa temperatura em relação aos outros métodos convencionais [81]. Esse método

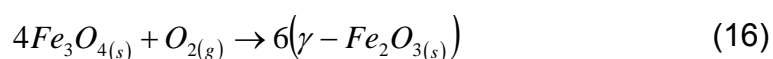
pode produzir partículas pequenas, de alta pureza, além disso, o ajuste do tamanho das nanopartículas depende das condições de preparação tais como: o pH das soluções, a temperatura da reação, o tempo decorrido desde que o precipitado foi preparado, a velocidade de agitação, a concentração de íons, o tipo da base usada (NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH), estas variáveis afetam de forma significativa a natureza, a homogeneidade, o tamanho, o comportamento magnético e a energia da superfície das partículas resultantes [81-82].

No processo de obtenção da magnetita, emprega-se usualmente uma solução aquosa de NH<sub>4</sub>OH, adicionada gota a gota sobre uma solução contendo os íons ferro II e ferro III. Após a reação de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, ocorre a formação de uma fase dispersa (colóide), que coagula quando aquecida, resultando em uma massa gelatinosa marrom-avermelhada que fica em suspensão. O material é mantido em estufa até secagem, pulverizado e passado em peneira [83].

Segue um exemplo de reação de coprecipitação de magnetita em meio aquoso [83]:



De acordo com a termodinâmica desta reação, espera-se a precipitação completa da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> entre pH 9 e 14, enquanto se mantém uma razão molar de Fe<sup>3+</sup> : Fe<sup>2+</sup> em 2:1. A maghemita pode ser obtida a partir da oxidação da magnetita segundo a reação:



Usualmente, a solução de hidróxido de sódio é adicionada à solução dos íons metálicos sob agitação e a temperatura de ebulição. Após o processo de precipitação, as nanopartículas são lavadas em água para remover os contra-íons que não estão ligados na superfície da amostra, obtendo-se em (15) um precipitado de nanopartículas de magnetita de cor preta.

Uma característica particular da síntese das ferritas seguindo esse método é que o produto contém certa quantidade de água associada (até 10% em peso) mesmo depois de várias horas de aquecimento da solução alcalina. Outra característica que vale a pena destacar é que a temperatura de formação não deve exceder 343K (70°C), na qual a qualidade das partículas é afetada negativamente [80-83].

#### 4.1.2 - Processo sol-gel

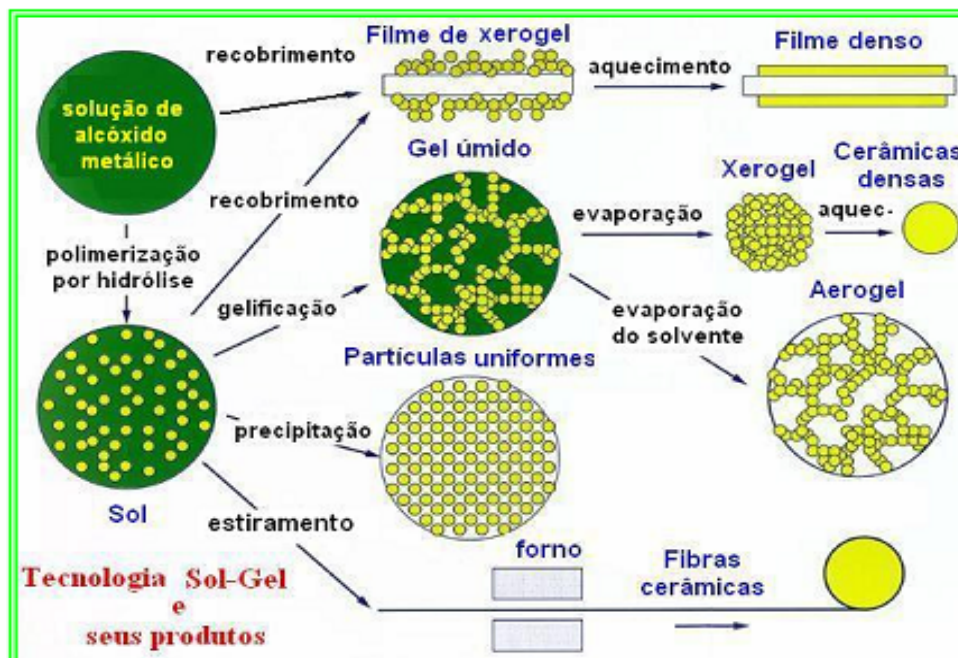
Independentemente da estratégia utilizada na preparação de um híbrido, o processo sol-gel (PSG) é, indiscutivelmente, uma importante rota para síntese química de óxidos metálicos. O *sol* pode ser definido como uma suspensão de partículas coloidais (1 a 100nm) dispersa numa fase líquida, enquanto que o termo *gel* define uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza o solvente formando um estado intermediário entre um sólido e um líquido. A definição mais estrita de um PSG deve incluir a passagem de um *sol* a um *gel*, que é caracterizado por uma estrutura infinita de rede tridimensional distribuída uniformemente numa fase líquida. Ampliando essa definição de *sol-gel*, pode-se considerar dentro desta categoria uma grande variedade de processos para preparação de materiais inorgânicos que partem de soluções. Seguimos a classificação realizada por Kakihana [84], onde todo processo químico que tem como resultado um material sólido ou um líquido altamente viscoso, sem precipitação é chamado de sol-gel.

Durante as últimas décadas, houve um crescimento significativo no interesse pelo PSG. Esta motivação deve-se ao fato de que os materiais obtidos por este método apresentam alta pureza, homogeneidade, e temperaturas de processamento muito inferiores, quando comparados com aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de revestimentos, como o PVD (Physical Vapor Deposition) e o CVD (Chemical Vapor Deposition).

Sol-gel é um processo de várias etapas que envolvem processos químicos e físicos, associados à hidrólise e polimerização de precursores inorgânicos ou organometálicos, à secagem e à densificação. De um modo geral, utiliza-se um sistema de três componentes: um precursor, um solvente e um catalisador ácido ou

básico. A escolha do precursor adequado vai depender de fatores como as propriedades desejadas para o material final, disponibilidade e custo. O controle das diversas variáveis do PSG envolve um conhecimento básico em diversas áreas da química inorgânica, orgânica, físico-química, organometálicos, polímeros, colóides.

Uma característica importante do PSG é a possibilidade de controle de todas as etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto final, possibilitando um melhor controle do processo global, e a possibilidade de se obter materiais com as características e propriedades planejadas. Por exemplo, controle do volume de poros e distribuição do tamanho de poros, a síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânico, densificação de sólidos inorgânicos a baixas temperaturas, produção de matérias em diferentes formas físicas [85] etc. Além de ser um método controlável e prático para síntese de vidros e cerâmicas, a condição moderada de síntese por PSG permite a preparação de outros materiais tais como filmes, fibras, revestimento e de particular interesse, as nanopartículas [86] (Figura 4.1).



**Figura 4.1** – Produtos que podem ser formados por meio da síntese pelo PSG [86].

As principais desvantagens associadas a esse procedimento são os altos custos de alguns precursores, longos tempos de processamento e, algumas vezes, difícil reprodutibilidade, e 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 [86].

#### 4.2 – Métodos de suspensão da grafite

Em meio aquoso, o grafite apresenta inferior dispersibilidade do que os óxidos, carbetos e outros materiais. No processo de dispersão, a fase líquida deve inicialmente molhar a superfície externa do material e também substituir o ar contido no interior dos aglomerados de partículas. Tais aglomerados são então quebrados com auxílio de agitação mecânica, expondo a superfície de cada partícula ao líquido. Dessa forma, as superfícies tornam-se disponíveis para a atuação dos aditivos e conseqüente estabilização.

A reduzida molhabilidade do grafite impede que haja uma adequada dispersão e homogeneização das partículas do material e pode comprometer o comportamento reológico de suspensões contendo essa matéria-prima.

Diversos métodos de tratamento da superfície têm sido estudados com o objetivo de melhorar a molhabilidade e a dispersão das partículas de grafite em suspensão aquosa. Uma das técnicas utilizadas envolve a adsorção de agentes ativos na superfície ou a cobertura da superfície por uma espécie hidrofílica.

A adsorção de agentes ativos na superfície resulta das interações energeticamente favoráveis entre as espécies superficiais do sólido e as espécies adsorventes. Várias interações tais como atração eletrostática, ligação covalente, ligação de hidrogênio, interações não polares e interações laterais entre as espécies adsorvidas, podem contribuir para os processos de adsorção [87].

Os principais agentes ativos na superfície utilizados para melhorar a molhabilidade e a dispersão das partículas de grafite em suspensão aquosa são os surfactantes. O surfactante é um composto orgânico que contém na mesma molécula dois grupos estruturais diferentes, um solúvel em água (grupo polar ou hidrofílico) e o outro insolúvel em água (grupo apolar ou hidrofóbico). O balanço entre o número de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos determina a solubilidade do surfactante em água e a sua capacidade de alterar a molhabilidade dos materiais. Esse balanço é usualmente estimado através do parâmetro HLB (hydrophilic-hydrophobic balance value), estabelecido segundo a equação (17). Surfactantes que

apresentam valor de HLB entre 12 e 15 são normalmente mais adequados para aumentar a molhabilidade das partículas.

$$\text{HLB} = \Sigma(\text{grupos hidrofílicos}) - \Sigma(\text{grupos hidrofóbicos}) + 7 \quad (17)$$

Os surfactantes são classificados em aniônicos, catiônicos e não-iônicos, de acordo com a ionização do seu grupo polar. Os grupos hidrofílicos em surfactantes aniônicos tornam-se carregados negativamente em solução aquosa, como é o caso dos carboxilatos, sulfonatos, sulfatos e fosfatos. Por outro lado, os grupos hidrofílicos em surfactantes catiônicos tornam-se carregados positivamente em solução aquosa, como por exemplo as aminas. Já um surfactante não-iônico não produz carga quando dissolvido ou disperso em meio aquoso. A solubilidade desse tipo de surfactante deve-se a grupos hidroxilas e cadeias de grupos oxietileno [-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-]. Os grupos apolares dos surfactantes iônicos e não-iônicos são quase sempre hidrocarbonetos [59].

Um surfactante muda as propriedades de uma suspensão na qual é dissolvido devido à adsorção na interface sólido-líquido, orientação das moléculas adsorvidas, formação de agregados de moléculas na solução e orientação das moléculas nos agregados. A adsorção do surfactante em uma superfície sólida está associada com o decréscimo da tensão interfacial sólido/meio de dispersão e a redução do ângulo de molhabilidade [59]. Isso é possível pelo fato dos surfactantes associarem em uma mesma molécula grupos funcionais que apresentam elevada afinidade pelo meio líquido e grupos compatíveis com a superfície do sólido. Essas características possibilitam reduzir a energia interfacial entre sólidos hidrofóbicos (como o grafite) e a água, atenuando a tendência de aglomeração desses materiais em meio aquoso.

A adsorção de surfactantes não-iônicos em superfícies sólidas ocorre basicamente através de ligações de hidrogênio. Neste caso, as interações laterais entre as moléculas adsorvidas são muito fortes devido à ausência de repulsão eletrostática [59].

A maioria dos estudos referente à atuação de surfactantes sobre a superfície hidrofóbica de carbonos envolve a adsorção superficial da espécie não iônica em solução aquosa. O tipo de surfactante não-iônico mais utilizado tem a estrutura formada por cadeias hidrofílicas de óxido de polietileno (EO) e cadeias hidrofóbicas de grupos alquila, geralmente expressa por: C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>OH. A princípio,



ambas as cadeias podem se adsorver na superfície do sólido. No caso dos carbonos, devido às características predominantemente apolares da sua superfície, tem sido verificado que a adsorção ocorre via cadeias alquila enquanto a cadeia de EO se projeta para a solução.

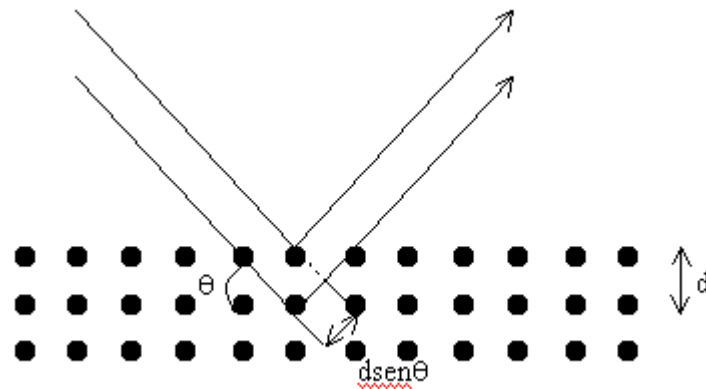
### *4.3 - Técnicas de caracterização*

Em função de sua natureza coloidal, dificuldades técnicas são encontradas na caracterização físico-química das nanopartículas. A caracterização das suspensões engloba a avaliação morfológica e estrutural, a distribuição de tamanho de partícula, a magnetização.

A seguir faremos uma breve apresentação das técnicas utilizadas neste trabalho e dos equipamentos utilizados.

#### *4.3.1-Difração de raios-xX (DRX).*

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão W. Röntgen, por volta de 1912, Max von Laue concebeu a possibilidade de realizar desses raios-x, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional, da mesma maneira que outras formas de radiação eletromagnética, para se observar a difração de raios-x, tais ondas devem encontrar barreiras que são da ordem de seus comprimentos de onda ( $1\text{\AA}$ ), como mostra a Figura 4.2. Para isto W.L.Bragg, incidiu um feixe de raios-x num cristal, uma vez que cristais apresentam separação atômica da ordem de ângstroms. As condições necessárias para a DRX são: (1) o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e (2) os centros espalhados devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular [88-89].



**Figura 4.2** – Ilustração dos planos de reflexão para o efeito de Braag.

Quando se incide raios-x em um cristal com um ângulo  $\theta$ , uma fração deste feixe é espalhada pelos átomos superficiais, e o restante penetra na segunda camada de átomos, onde novamente uma fração da radiação é espalhada e, assim, sucessivamente. Com a ocorrência acumulativa deste espalhamento temos o efeito de difração. Com a diferença de caminho óptico (caminho que os raios-x percorrem) dentro de um cristal com espessura  $d$  e as condições para que ocorra a difração, obtém-se que [89]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (18)$$

onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-x,  $\theta$  é o ângulo entre o feixe de raios-x e o plano cristalino e  $d$  é a distância interplanar. A equação (1) é conhecida como lei de Bragg e desempenha papel fundamental no uso da difração de raios-x para estudos cristalográficos.

O difratômetro de raios-x é um equipamento cujo feixe de raios-x difratado, após atingir a superfície plana de uma amostra, é detectado por um contador Geiger. O contador move-se com uma velocidade constante em um arco de círculo, cujo centro coincide com o centro da amostra, registrando graficamente, em posição e intensidade, os ângulos de difração nos ângulos correspondentes à lei de Bragg [90].

A técnica de difração de (DRX) será utilizada para determinar as fases constituintes do material trabalhado bem como determinar os parâmetros de rede, e o tamanho das partículas.

Os tamanhos médios dos cristalinos ( $D_{DRX}$ ) foram calculados a partir da medida da meia altura do pico, usando a fórmula de Scherrer [93].

$$D_{DRX} = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta_{\beta}} \quad (19)$$

onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\theta_{\beta}$  é o ângulo onde a intensidade é máxima,  $K$  é uma constante (0,89) e  $\beta$  é a metade da largura do pico de difração. Neste trabalho o difratograma foi ajustado utilizando a função de Voigt para calcular a largura máxima na metade da altura (FWHM). Portanto o valor de  $\beta$  pode ser determinado pela seguinte equação:

$$\beta = (\beta_{obs}^2 - b^2)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

sendo  $\beta_{obs}$  o FWHM que é observado pela amostra e  $b$  o FWHM da amostra padrão.

Contudo a análise quantitativa das fases em materiais por DRX podem ocorrer alguns problemas [93].

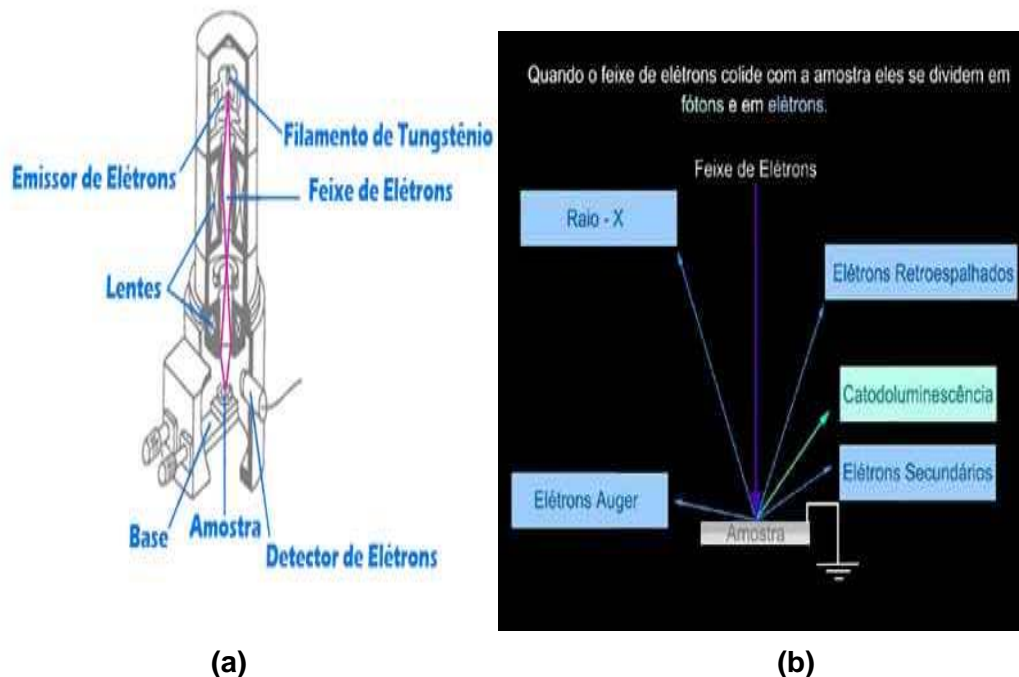
- pouca penetração dos raios-x na amostra pode fazer com que as análises sejam representativas somente da superfície do material;
- moagem para preparação da amostra pode originar transformações de fase; e
- superposição de picos pode causar problemas na análise do difratograma.

As medidas de difração de raios-x foram realizadas no Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC) da Universidade Federal de São Carlos do qual o grupo de materiais e dispositivos (GMD) é associado. O equipamento utilizado consiste de um difratômetro D5000 da Siemens, equipado com um monocromador de grafite de alv de  $\text{CuK}\alpha$  com comprimento de onda de 1.54054 Å.

#### 4.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um instrumento poderoso que permite observar a área da superfície de um substrato dentro de uma escala de  $1 \text{ cm}^2$  a  $1 \text{ }\mu\text{m}^2$ . Isto corresponde a um aumento de 10 a 100.000 vezes [91 - 92]. Com o auxílio do microscópio eletrônico, por exemplo, é possível observar uma superfície rugosa através do contraste de relevo, as diferentes fases na região estudada e estimar o tamanho das mesmas; portanto, o MEV permite observar e caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos heterogêneos.

No MEV, os elétrons são gerados por um dispositivo chamado canhão de elétrons. No canhão de elétrons convencional, os elétrons são gerados pelo aquecimento resistivo de um filamento de tungstênio em forma de V usando uma fonte de alta tensão. No microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG), os elétrons são gerados por um arame de monocristal de tungstênio onde é aplicado um forte campo elétrico na ponta do tungstênio. O MEV-FEG deve ser operado com vácuo melhor do que  $10^{-10}$  torr, a fim de se obter emissão de elétrons estáveis com um feixe bem colimado, da ordem de 1 a 2 nm [92]. Isso permite trabalhar com tensão de operação mais baixa e com melhor resolução do que o microscópio eletrônico convencional. A tensão de operação é a tensão de aceleração dos elétrons que pode variar de 1 kV até 40 kV e, quanto maior a tensão de aceleração, mais fino torna-se o feixe de elétrons, o que resulta em uma melhor resolução. A Figura 4.3 mostra a representação esquemática de um microscópio MEV e também a representação do feixe de elétrons.



**Figura 4.3** – Princípio de funcionamento do MEV em (a) e feixe de elétrons em (b) [92].

A caracterização morfológica foi realizada no Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC) da Universidade Federal de São Carlos, utilizando-se um microscópio FEG-VP Zeiss Supra 35.

#### 4.3.3- Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

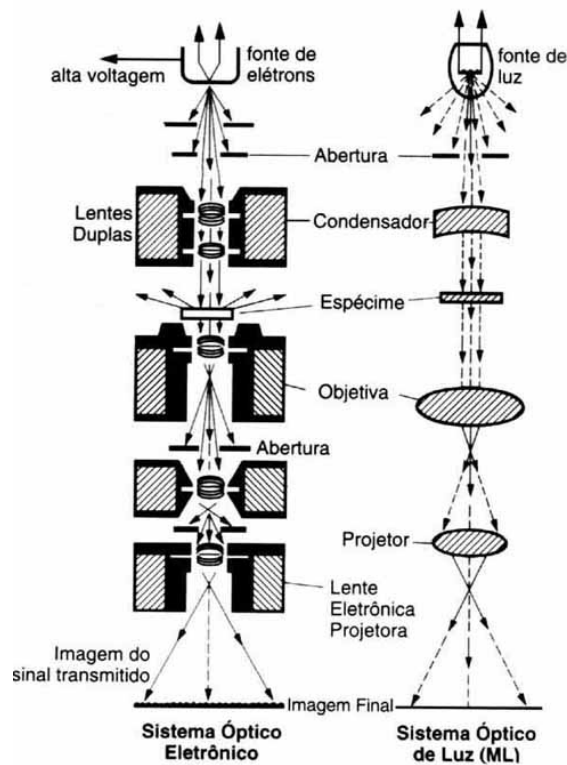
Na caracterização das amostras de grafite a técnica de escolha é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Esta técnica mostra-se insubstituível no estudo da morfologia dos materiais carbonosos, bem como na detecção de partículas metálicas incorporadas a amostra, esse tipo de microscopia permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase.

O TEM possui sistemas de iluminação e vácuo que produz feixes de elétrons de alta energia (energia cinética), que ao incidir sobre uma amostra de tecido ultrafina (na espessura de nanômetro), fornece imagens planas, imensamente ampliadas, possuindo a capacidade de aumento útil de até 2nm [91–92]. Um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. O sistema de vácuo remove o ar e outras moléculas de

gás da coluna do microscópio, evitando assim que ocorra erosão do filamento e propiciando a formação de uma imagem com excelente qualidade e contraste. A imagem é projetada em um anteparo fluorescente, que poderá ser redirecionada para uma chapa fotográfica para registro, ou ainda a imagem pode ser captada por um sistema computadorizado de captação de imagens.

Grande parte dos átomos das estruturas celulares tem baixo número atômico e muito pouco contribui para a formação da imagem. O emprego de substâncias que contêm átomos pesados, como ósmio, chumbo e urânio permitem obter um contraste entre as estruturas celulares, contribuindo para uma melhor imagem. Então, por fim, a imagem é também uma resultante da absorção diferenciada de elétrons por diversas regiões da amostra, seja por variação de espessura, seja por interação com átomos de maior ou menor número atômico.

Em microscopia eletrônica de transmissão a imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado numa superfície. A Figura 4.4 apresenta um microscópio eletrônico de transmissão esquemático em comparação com o esquema de um microscópio ótico



**Figura 4.4** – Esquema de funcionamento do TEM em comparação com microscópio ótico.

As medidas de TEM foram realizadas no *Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais* (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos. Utilizando um microscópio Philips CM – 120.

#### 4.3.4 - Magnetometria de S.Q.U.I.D.

S.Q.U.I.D é a sigla definida como *Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica* e é o sensor mais sensível disponível para campos magnéticos e gradientes de campos magnéticos. Consiste de dois supercondutores separados por uma pequena camada isolante ou metal (comumente chamada de barreira, com uma espessura menor à de 10 Å), formando uma junção Josephson (JJ). Esta estrutura, JJ, foi predita por Brian Josephson em 1962 [93], mostrando que para uma voltagem zero a supercorrente<sup>†</sup> é dada por:

$$I_s = I_c \text{Sen}(\Delta\phi) \quad (21)$$

onde  $\Delta\phi$  é a diferença de fase das funções de onda nos dois supercondutores, e  $I_c$  é a corrente crítica, que é a máxima corrente onde o material permanece ainda no estado supercondutor [97]. Josephson prediz também que, se uma voltagem  $V$  é mantida no material, essa diferença de fase muda:

$$\frac{d\Delta\phi}{dt} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (22)$$

Daí se obtém como resultado uma corrente alternada de amplitude  $I_c$  com uma frequência  $\nu = \frac{2eV}{h}$ . Assim, a energia  $h\nu$  é igual à energia do par de Cooper que *tunela* a barreira. Existe um terceiro efeito observado em JJ. Verifica-se que, quando um campo magnético constante é aplicado perpendicularmente a um anel supercondutor que contém duas JJ, efeitos de interferência fazem com que a

<sup>†</sup> No estado supercondutor, os portadores são denominados de pares de Cooper, que se encontram num estado quântico macroscópico descrito por  $\psi(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)| e^{i\phi(\vec{r}, t)}$

supercorrente total dependa da intensidade do campo magnético. Este efeito, que permite medir pequenos campos magnéticos, é justamente aquele utilizado no dispositivo S.Q.U.I.D. Esse dispositivo pode ser configurado como um magnetômetro o qual serve para medir pequenos campos magnéticos, como por exemplo, medir campos magnéticos de organismos em vivo, devido a sua grande sensibilidade deste sensor (S.Q.U.I.D  $10^{-15}$  T, campo magnético terrestre  $10^{-10}$  T e campo magnético do cérebro  $10^{-13}$  T) [94].

Considerando o caso em que a amostra é submetida a um campo magnético. Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ( $M_v$  vs  $H$ ) e varreduras térmicas da magnetização com resfriamento sem campo aplicado (ZFC) são realizadas no estudo das propriedades magnéticas [94].

A caracterização magnética por magnetometria de S.Q.U.I.D foi realizada no instituto de física Gleb Wataghin (IFGW), no laboratório de materiais e baixas temperaturas.

#### 4.3.5- Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A técnica espectroscópica de RPE se baseia na absorção de radiação eletromagnética por sistemas de átomos, íons ou moléculas paramagnéticas, com ao menos um elétron desemparelhado, em presença de um campo magnético externo que resulta no desdobramento dos seus níveis de energia degenerados[95].

Este método espectroscópico permite detectar íons paramagnéticos entre os quais  $Fe^{3+}$ , que possui uma configuração eletrônica  $3d^5$  onde todos os seus cinco spins estão acoplados ( $S=5/2$  e momento orbital nulo). Como o  $Fe^{3+}$  é um íon com número ímpar de elétrons desemparelhados, a degenerescência dos dupletos somente pode ser levantada por um campo magnético e a ressonância paramagnética pode se então observada.

Os níveis de energia de um sistema paramagnético sujeito à aplicação de um campo magnético externo são representados pelo seguinte Hamiltoniano:

$$H_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}. \quad (23)$$



O sub-índice Z refere-se ao modo como usualmente este Hamiltoniano é chamado: Zeeman e o momento magnético é dado por  $\vec{\mu} = \hbar l$ .

Da mecânica quântica sabe-se que os operadores  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  assumem apenas valores discretos em termos de  $\hbar$  (constante de Planck) [96]. Sendo assim, os níveis de energia dados pela equação 20 também assumirão valores discretos. Como exemplo, considere o cálculo para o caso mais simples, de um elétron livre com momento angular zero ( $\vec{L}=0$ ), os níveis de energia serão determinados pela degenerescência de spins, a qual é dada por:

$$\text{Degenerescência} = (2S+1). \quad (24)$$

Assim, para  $S = 5/2$ , pela aplicação de  $\vec{H}$  a degenerescência do spin será quebrada em dois níveis com valores distintos de energia, sendo eles:

$$U_+ = m_s g_e \beta H = \frac{5}{2} g \beta H \quad (25)$$

$$U_- = m_s g_e \beta H = -\frac{5}{2} g \beta H \quad (26)$$

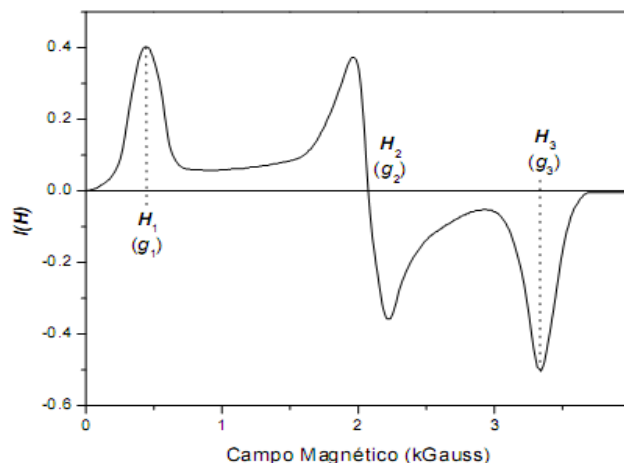
onde  $m_s$  é o número quântico de spin ( $\pm 5/2$ ),  $\beta$  representa o magnéton de Bohr,  $\vec{L}$  o operador para o momento angular orbital,  $\vec{S}$  o operador de spin, enquanto  $g_e$  é definido como o fator g do elétron livre (ou ainda como fator de separação espectroscópica) Conseqüentemente a diferença de energia entre estes dois níveis será:

$$\Delta U = U_+ - U_- = \Delta m_s g_e \beta H \Delta m_s = g_e \beta H \quad (27)$$

onde  $\Delta U = h\nu$ , temos:

$$g = \frac{h\nu}{\beta H} \quad (28)$$

Costuma-se expressar as posições das linhas de RPE de forma independente de microondas e do campo magnético (Figura 4.5)



**Figura 4.5** – Forma de linha de um espectro de RPE para pós particulados.

As medidas magnéticas mediante a técnica de RPE foram realizadas no Instituto de Física da USP.

#### 4.3.6- Espectroscopia de infravermelho

O estudo da espectroscopia está dividido em espectroscopia de emissão e de absorção. Um espectro é obtido por análise espectroscopia de alguma fonte de luz. Este fenômeno é causado primariamente por excitação de átomos, através de meios térmicos ou elétricos; a absorção de energia provoca a promoção de elétrons do estado normal a um estado de maior energia que apresenta um curto tempo de vida depois, voltam eles ao estado menos excitado ou normal, e a energia absorvida é devolvida em forma de luz.

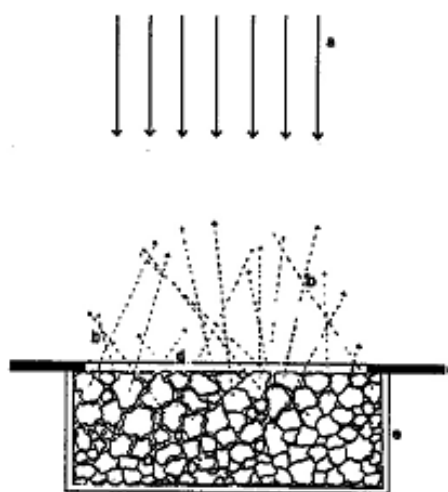
A radiação infravermelha promove transições na molécula, entre os níveis de energia rotacional e vibracional, a partir do menor estado de energia eletrônica. Numa molécula diatômica tem-se apenas vibração de estiramento podendo-se aplicar a lei de Hook e a frequência vibracional  $\eta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) é dada por:

$$\eta = 1/2\pi c(f / \mu)^{1/2} \quad (29)$$

Neste trabalho utilizou a técnica de reflectância difusa (DRIFT), técnica essa que tem sido utilizada como pratica de rotina na região do infravermelho médio, oferecendo inúmeras vantagens [97].

A reflexão difusa ocorre em superfícies não totalmente planas, podendo o substrato ser contínuo ou fragmentado (na forma de pó). Neste processo de reflexão o feixe incidente penetra a superfície da amostra interagindo com a matriz, retornando à superfície da mesma, após absorção parcial e múltiplos espalhamentos, conforme ilustrado pela Figura 4.6.

Na reflexão difusa, a radiação incidente entra em contato com as partículas da amostra, excitando de modo vibracional a molécula a ser analisada, tendo um espalhamento em todas as direções sendo conseqüentemente atenuada. Com isto a radiação que sofre a reflexão difusa fornece informações qualitativas e quantitativas, sobre a natureza química da amostra.



**Figura 4.6** – Reflectância difusa: **a** = radiação incidente, **b** = radiação refletida difusamente, **c** = capa da cela de plástico, **d** = janela e **e** = cela de armazenamento da amostra [98].

É importante salientar que a radiação que retorna de forma difusa de um substrato é geralmente muito inferior em magnitude que a radiação incidente, em função disso, a maior parte dos acessórios de reflexão difusa apresentam esquemas óticos que visam concentrar a radiação, para posteriormente a mesma ser focada sobre o sistema de detecção dos instrumentos.

Do ponto de vista da análise quantitativa, além das anomalias que podem ser atribuídas à presença do fenômeno da reflexão especular, merece ainda destaque o

efeito que os diferentes tamanhos de partículas podem ter sobre o espectro. A reflectancia é, portanto obtida comparando-se a quantidade medida com uma referencia, tal como brometo de potássio(KBr) e sulfato de magnésio ( $\text{BaSO}_4$ ) [100].

As medidas de espectroscopia na região do infra-vermelho foram realizadas no Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC) da Universidade Federal de São Carlos. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Blucher.

## 5 - Procedimento experimental de preparação das amostras

Neste capítulo serão apresentados os métodos experimentais utilizados nas sínteses tanto do ferrofluido como na grafite magnético fluido bem como a síntese das amostras.

### 5.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico (p.a) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio. Na tabela 4, encontra-se a relação dos reagentes utilizados bem como sua procedência.

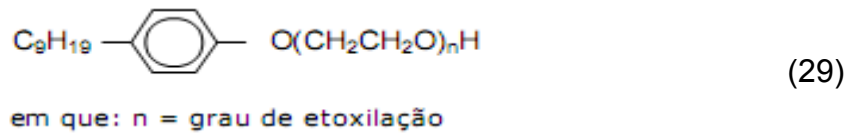
**Tabela 4-** reagentes utilizados nos procedimentos experimentais.

Reagentes	Fórmula molecular	Procedência
Acetona	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Qhemis
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	Qhemis
Butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	J T Beker
Cloreto de ferro (III) hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	J T Beker
Cloreto de ferro (II) tetra hidratado	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	J T Beker
CTAB	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	Aldrich
Etileno Glicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	Qhemis
Grafite	$\text{C}_6$	Fluka
Hidróxido de amônio (30%)	$\text{NH}_4\text{OH}$	Synth
Hidróxido de sódio	$\text{NaOH}$	Merk
Rexex 95		Chemco

Dentre os reagentes utilizados daremos atenção especial ao Renex 95 e ao CTAB que são surfatantes ou detergentes que, na presença de água, têm a característica de formar agregados micelares. Surfatantes induzem a desestruturação de outros agregados como bicamadas sendo, por isso, usados para ruptura celular ou solubilização de lipídios e proteínas de membrana.

▪ **RENEX 95** que é composto por tensoativos não-iônicos, resultantes da reação de nonilfenol com um número variável de moléculas de óxido de eteno (EO). O número médio de moles de EO contidos na cadeia determina produtos com propriedades de aplicação diferenciadas. Este produto apresenta HBL.

A linha RENEX pode ser representada pela seguinte fórmula geral:



Suas principais vantagens são boa estabilidade química em ampla faixa de pH, temperatura e compatibilidade com outros agentes tensoativos aniônicos e catiônico, além de não ser tóxico.

- **CTAB** (brometo de cetil trimetil amônio) é um surfactante catiônico que em solução aquosa, apresentam carga positiva. São aminas primárias, secundárias ou terciárias, ou sais de amônio quaternário utilizados na indústria têxtil e de fertilizantes, no revestimento de estradas (asfalto), em amaciantes de roupas e condicionadores de cabelo.

## 5.2 - Síntese das amostras

### 5.2.1 - Síntese das amostras de óxido de ferro via sol-gel

A síntese pelo procedimento de sol-gel das nanopartículas de óxido de ferro foi realizada utilizando um arranjo experimental bem simples (Figura 5.1), composto por um béquer, um agitador magnético, uma barrinha magnética, e um termômetro, além de um pHmetro digital (que não esta na figura 5), essa amostra foi nomeada FF2.

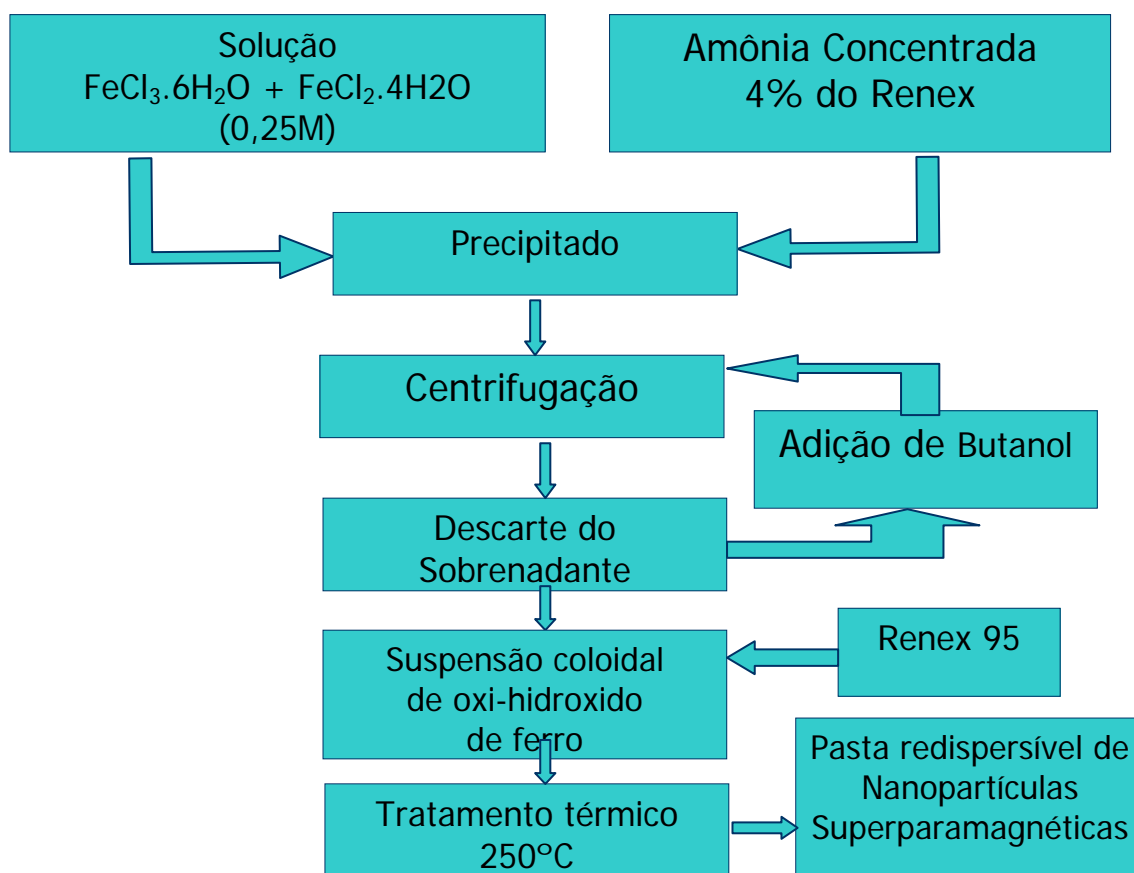


**Figura 5.1** – Foto representativa do arranjo experimental do processo de obtenção de nanopartículas de óxido de ferro por sol-gel.

Para a síntese das nanopartículas, foi dissolvido 2,0 mmol de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 4 mmol de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , em 28 ml de butanol, aquecida a  $60^\circ\text{C}$ , à velocidade constante de agitação por 10 min. Nesta solução foram adicionados 1,6ml do surfactante não iônico renex 95, resultando em 4% de surfactante em volume.

A reação de precipitação do oxi-hidróxido de ferro foi realizada pela adição lenta de uma solução alcalina de amônia, contendo aproximadamente 1,6 ml, até que o pH ficasse em torno de 6 a 7. O precipitado obtido foi lavado com uma solução de butanol e renex cm a finalidade de eliminar ao máximo o eletrólito cloreto de amônia da suspensão. O processo de lavagem foi realizado utilizando uma centrífuga a 6000rpm. Após cinco lavagens observou-se que não se conseguia separar facilmente a parte líquida da sólida, indicando que o precipitado estava no estado de uma solução coloidal. Deste modo obtivemos um, ao qual foi adicionando 2ml de do surfactante com a finalidade de se estabilizar a suspensão.

Em seguida o sol foi colocado em uma estufa a  $130^\circ\text{C}$  onde decorrido duas horas evaporando assim o butanol, obtivemos uma solução líquida escura e viscosa que apresenta que é redispersa em água. Finalmente realizou-se um tratamento térmico a  $250^\circ\text{C}$  durante obtendo assim um pó escuro de nanopartículas superparamagnéticas a base de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A Figura 9 mostra o esquema do procedimento experimental:



**Figura 5.2** - Fluxograma do método de sol-gel

### 5.2.2 - Síntese das amostras de óxido de ferro via co-precipitação

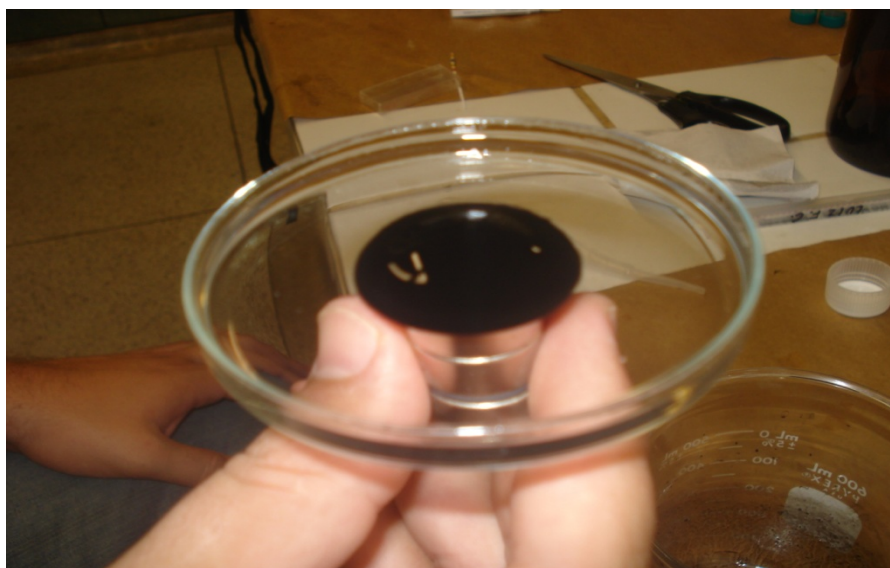
A síntese pelo procedimento de co-precipitação das nanopartículas de óxido de ferro foi realizada utilizando o mesmo arranjo experimental que para o método de sol-gel, a amostra obtida por esse método foi nomeada H1.

Para essa síntese, dissolvemos 2,0 mmol de FeCl<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O e 4 mmol de FeCl<sub>2</sub>4H<sub>2</sub>O, em 30 ml de água, aquecida a 80°C, à velocidade constante de agitação, por 10 min. Adicionou-se nesta mistura uma solução contendo 5ml de H<sub>2</sub>O e 1,298 g de hidróxido de sódio 1,0 mol/L, com pH igual a 12, sob aquecimento e constante agitação mecânica, quando ocorreu a precipitação de um sólido de cor preta. A suspensão resultante foi deixada sob aquecimento e agitação por quinze minutos e, após este tempo, a suspensão foi colocada em repouso para a



sedimentação do precipitado. Esta etapa foi realizada com o auxílio de três ímãs permanentes.

Após a precipitação foi descartado o sobrenadante e o sólido foi lavado e centrifugado a 6000 rpm até as águas de lavagem apresentassem pH 7. Após a última lavagem foi adicionado etileno glicol e colocado em um recipiente (Figura 5.3) tampado com papel feltro com a finalidade de facilitar a secagem, que foi realizada a temperatura ambiente.



**Figura 5.3** – Foto representativa da amostra pronta para secagem.

O precipitado seco foi triturado em almofariz de ágata e guardado em frascos vedados, análise que será discutida no capítulo 6.

### 5.2.3 - Síntese das amostras de grafite magnética fluida

A magnetização das amostras de grafite foi realizada através de reação de oxidação-redução controlada em fase de vapor, em atmosfera inerte de Argônio (Ar) e com temperatura de 1200 °C. O processo utilizou três barquinhas (cadinhos): uma contendo a grafite em pó (Fluka 50870) e as outras duas contendo o óxido de cobre (CuO). O óxido de cobre foi depositado num cadinho mais alto (15 mm) que o cadinho utilizado para o carbono/grafite (3mm). Os cadinhos utilizados são mostrados na Figura 5.4, onde se observa que o óxido de cobre se transformou em cobre metálico após o processo.



**Figura 5.4** – Cadinhos utilizados para o processo de magnetização da grafite magnético.

O forno designado para a preparação das amostras de grafite magnético (Figura 5.5) é exclusivo para este procedimento, eliminando assim a possibilidade de contaminação por outros experimentos.



**Figura 5.5** – Forno utilizado na fabricação da amostra de grafite ferromagnético.

Para a preparação das amostras é medido o comprimento do tubo e dos cadinhos e realizado cálculos de forma que eles fiquem posicionados no centro do forno (local onde tem a menor flutuação de temperatura e onde está localizado o termostato do forno, dando mais segurança na medida da temperatura).

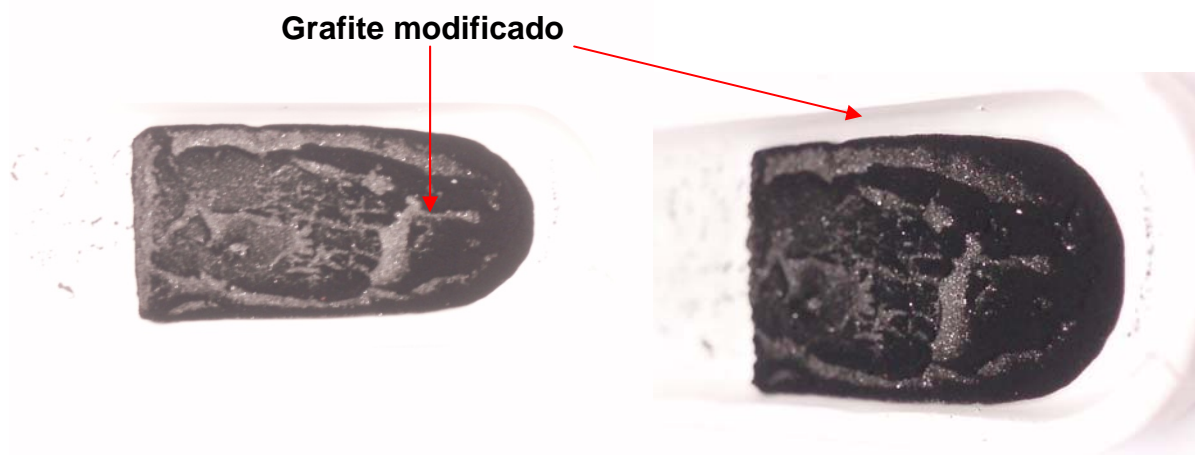
Então eles são introduzidos no forno com auxílio de régua de alumínio. Com as barquinhas posicionadas é inserido no forno malhas de fibras de vidro enroladas em um pedaço de metal nas entradas do tubo para melhor vedação térmica como

mostra a figura 5.6 e só então o forno é fechado e iniciado o processo de limpeza da atmosfera. Essa limpeza é feita com auxílio de uma bomba de vácuo e da introdução de argônio diversas vezes, para garantir que a magnetização da grafite não se deve a um catalisador qualquer presente no gás atmosférico e para termos maior controle sobre o processo. Só então é iniciado o processo de aquecimento do forno e monitoramento do processo com o auxílio do computador.



**Figura 5.6** – Forno aberto com uma barquinha posicionada.

A figura 5.7 mostra uma amostra obtida da forma descrita. Nota-se a presença de grafite modificada (região opaca) sobre toda a superfície da matriz de grafite original (região brilhante).



**Figura 5.7** - Amostra apresentando áreas de grafite modificada (regiões opacas) ao longo de toda a superfície.

Após a obtenção da grafite magnética foi realizada a suspensão desta, denominada (Gfm2). Tal suspensão foi realizada dissolvendo 5,9 mg de grafite em 5 ml de acetona e adicionado 6,8 mg de CTAB, e levados a uma ponta ultra sônica por 1 min com intervalos de pulso de 1seg e frequência de 60 hz obtendo assim uma solução homogênea. O processo de lavagem foi realizado utilizando uma centrífuga a 6000rpm

Após cinco lavagens com acetona para tirar o excesso de surfactante, foi adicionado água ao sólido e a amostra foi levada novamente a uma ponta ultra sônica (Figura 5.8) por 1 min com intervalos de pulso de 1seg e amplitude de 60 Hz obtendo assim uma solução homogênea e estável.



**Figura 5.8** – Ponta ultrasonica modelo CV33 .

Após deixar essa amostra em observação por 3 dias e observar que não havia ocorrido precipitação como mostra a Figura 5.9, ela foi seca a temperatura ambiente. Após a secagem observou-se com o auxílio de um ímã que a amostra apresentava uma boa magnetização comparada com a da grafite antes de passar por esse processo. A confirmação desse resultado vai ser discutida na sessão de análise magnética do material.



**Figura 5.9** – Foto representativa da solução de grafite magnética fluido.

## 6. Resultados e Discussão

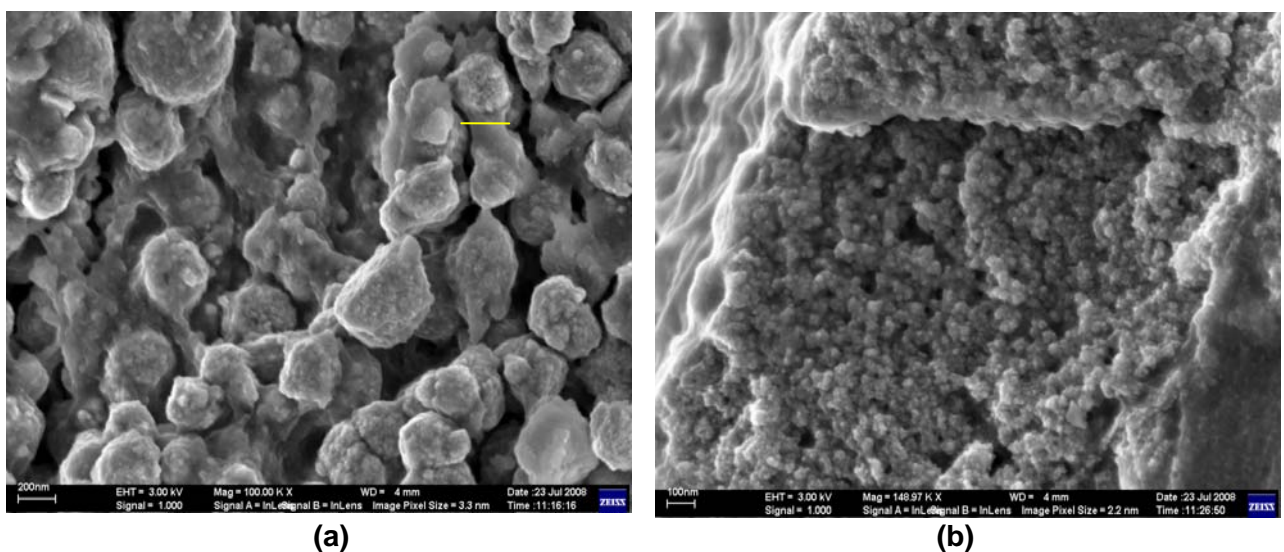
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes ao estudo das amostras sintetizadas, onde em um primeiro momento será feita a caracterização das amostras de óxido de ferro e posteriormente das amostras de grafite magnético fluido.

### 6.1 - Caracterização das amostras de óxido de ferro

As amostras de óxido de ferro foram caracterizadas morfológicamente por microscopia eletrônica de Varredura (MEV) com canhão (FEG), estruturalmente por DRX, e magneticamente por Magnetometria de S.Q.U.I.D e RPE.

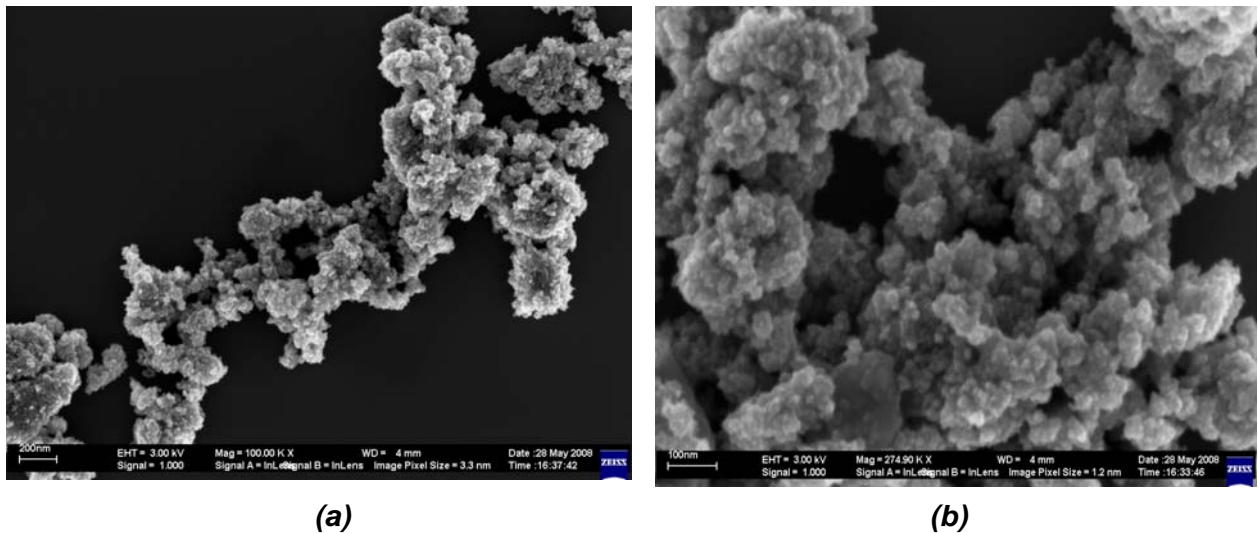
#### 6.1.1 - Caracterização morfológica

A imagem direta na Figura 6.1, obtida por microscopia de varredura, evidencia que: as partículas estão aglomeradas na imagem (a), e estão menos aglomeradas na imagem (b), ainda é possível fazer uma estimativa do diâmetro médio das partículas da amostra FF2 esta em torno de 12 nm, comparado com o fator de escala fornecido pelo microscópio.



**Figura 6.1** – Micrografia FEG da amostra FF2 com resolução de 200 nm em (a) e 100 nm em (b).

A imagem direta no nível de partícula por FEG evidencia que as partículas estão aglomeradas e que o diâmetro médio das partículas da amostra H1 esta em torno de 11 nm, após a secagem, como observado na Figura 6.2.

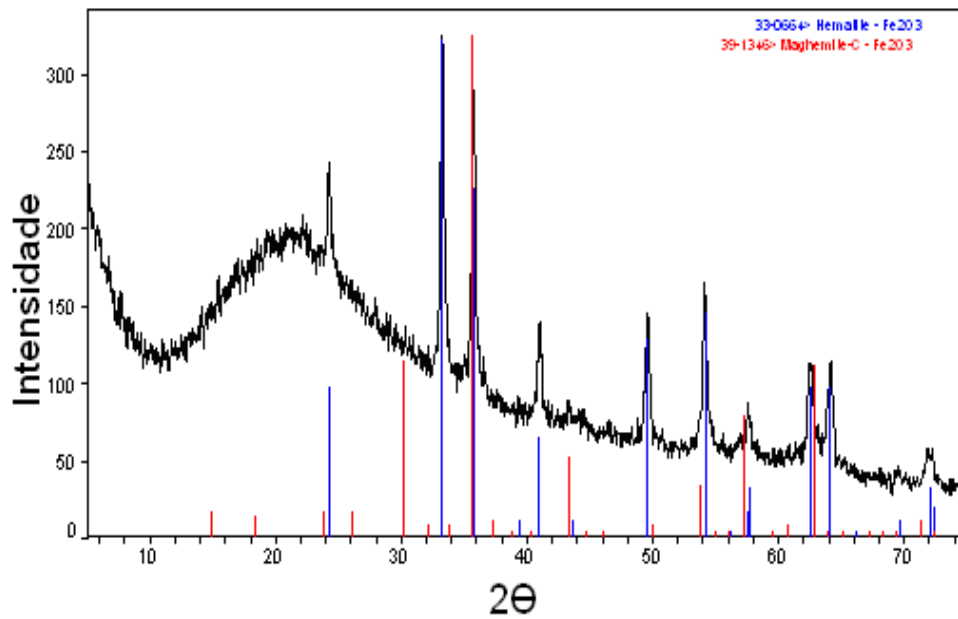


**Figura 6.2** – Micrografia FEG da amostra H1 com resolução de 200 nm em (a) e 100 nm em (b).

### 6.1.2 - Caracterização estrutural

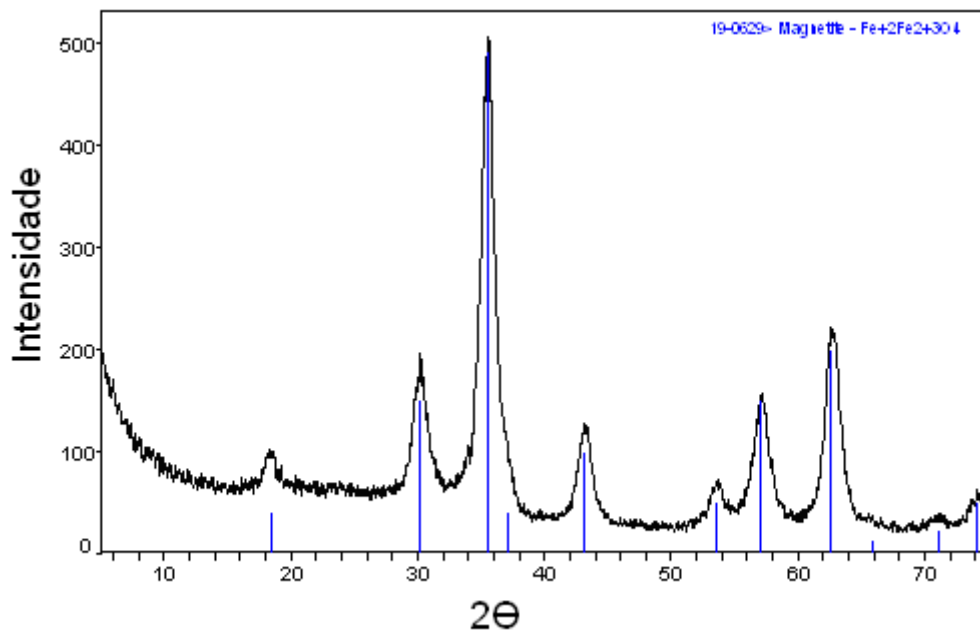
Para a identificação das fases presentes os sais precursores resultantes da reação de precipitação foram caracterizados por meio de DRX. Nas figuras abaixo temos a análise das amostras obtidas via sol-gel (FF2) e por co-precipitação (H1).

Na Figura 6.3 o resultado obtido por DRX evidenciou uma região amorfa grande com picos centrados em  $2\theta$  onde a posição dos picos e a fase correspondente são escolhidos como parâmetros iniciais. A Figura 6.3 evidencia os picos devido a presença de hematita e maghemita, não descartando a presença de magnetita, pelo fato de não haver diferenças estruturais evidentes.



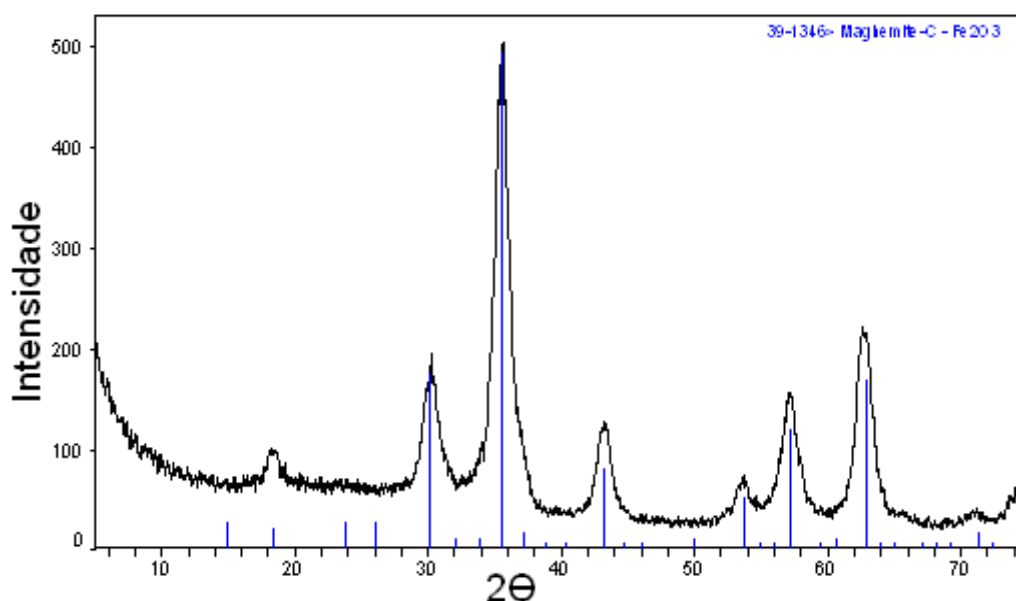
**Figura 6.3** – Difratoograma de DRX da amostra FF2

As Figuras 6.4 e 6.5 mostram o resultado de DRX para a amostra H1, evidenciando os picos devido à uma fase bem definida da magnetita, não descartando a presença de maghemita, pelo fato de não haver diferenças estruturais evidentes, e descartando a presença de hematita.



**Figura 6.4** – Difratoograma de raio-x da amostra H1, evidenciando a magnetita.





**Figura 6.5** – Difratoograma de raio-x da amostra H1, comparando com a fase da maghemita.

Contudo podemos notar que a amostra H1 sintetizada via coprecipitação não utilizando álcool, foi a mais satisfatória devido ao fato de termos obtido apenas a magnetita de forma mais evidente. Devido ao fato de a amostra FF2 não ter apresentado uma fase definida não foi possível determinar o seu diâmetro médio pela fórmula de Scherrer (equação 18), já para a amostra H1 foi possível onde o diâmetro médio encontrado foi  $D_{XRD} = 7,5$  nm, confirmando que a microscopia tinha fornecido que era em torno de 11 nm, embora a microscopia não tenha ficado muito nítida devido a aglomeração das partículas.

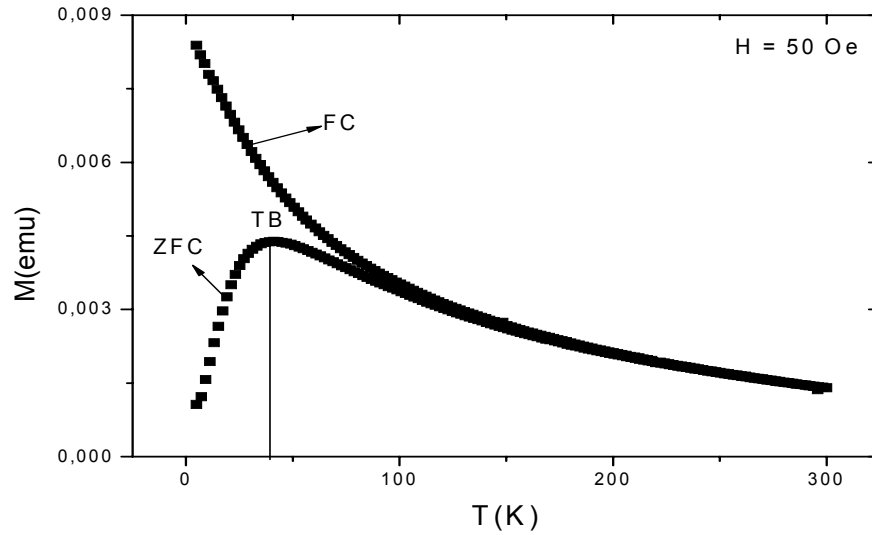
### 6.1.3 - Caracterização Magnética

A caracterização magnética das nanopartículas de óxido de ferro foi realizada através de (a) magnetometria de S.Q.U.I.D e (b) de RPE.

#### (a) Magnetometria de S.Q.U.I.D

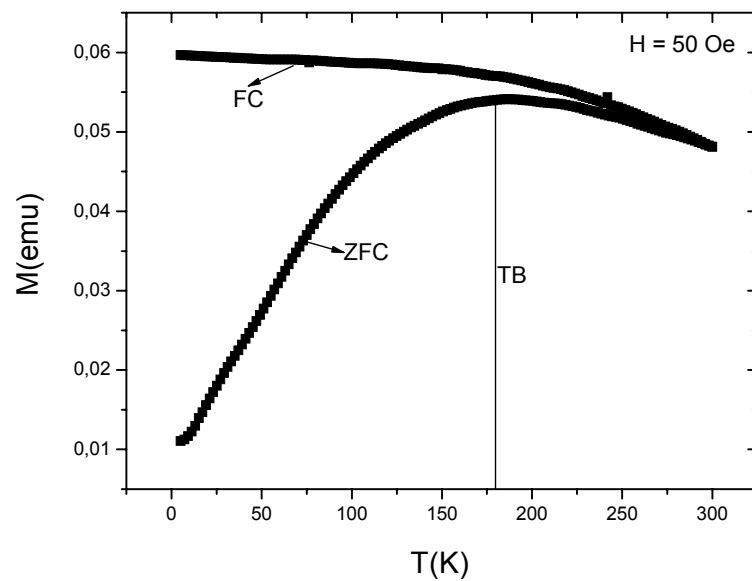
A partir das medidas de magnetometria, foram obtidas as curvas da magnetização das amostras FF2 e H1, tomadas nos modos de resfriamento sem campo aplicado (*Zero Field Cooled* – ZFC) e esfriado com campo magnético (*Field Cooled* – FC). O intervalo de temperatura foi entre 5 e 300 K aplicando um campo magnético de 50 Oe em todas as medidas. Na Figura 6.6 observa-se os resultados

da amostra FF2 em que a amostra apresentou comportamento superparamagnético à temperatura ambiente indicando a transição para o estado de bloqueio  $T_B \approx 39K$ .



**Figura 6.6** – Medidas de magnetização à ZFC com campo aplicado de 50 OE da amostra FF2.

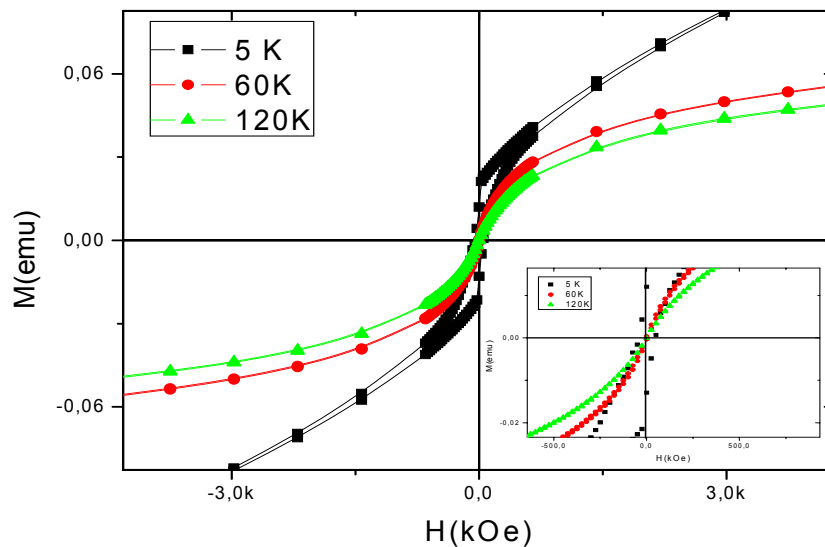
Na figura 6.6 observa-se os resultados da amostra H1 em que a amostra apresentou comportamento superparamagnético à temperatura ambiente indicando a transição para o estado de bloqueio  $T_B \approx 179K$ .



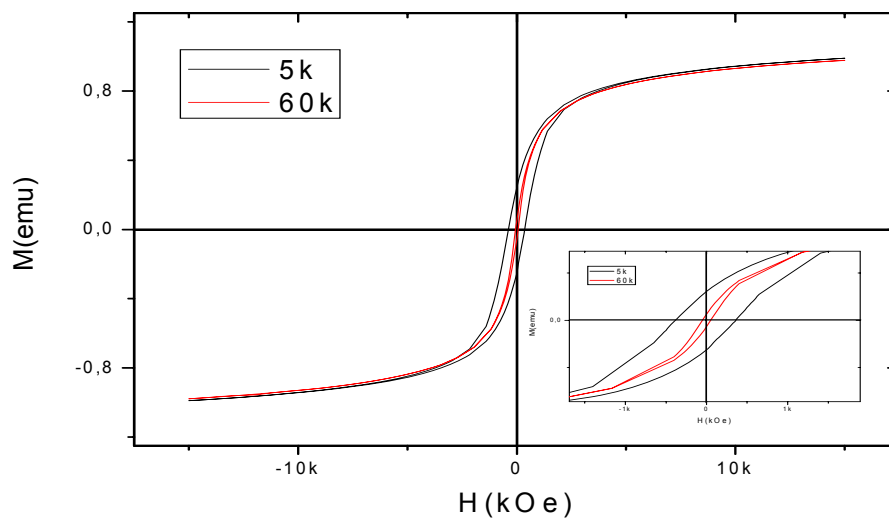
**Figura 6.7** - Medidas de magnetização à ZFC e FC com campo aplicado de 50 OE da amostra H1.

Comparando as Figuras 6.6 e 6.7, notamos uma diferença significativa da temperatura de bloqueio, devido ao fato das amostras terem sido sintetizadas por métodos distintos como discutidos nas sessões 5.2.1 e 5.2.2.

Nas Figuras (6.8 e 6.9) temos a magnetização em função do campo magnético para as amostras FF2 e H1 respectivamente, onde se mostra o ciclo de histerese para diferentes faixas de temperatura.



**Figura 6.8** – Ciclos de histerese da amostra FF2.



**Figura 6.9** – Ciclos de histerese da amostra H1.

A Figura 6.9 mostra que quando a temperatura é diminuída para 5 K, a magnetização da amostra aumenta com ciclos de histerese simétricos, e que com o

aumento da temperatura para valores maiores que  $T_B$  ( $T_B \approx 39K$ ), tais como 60 K e 120 K observa-se que se tem uma transição de comportamento ferromagnético para comportamento superparamagnético com a ausência de remanescência e coercividade. Já na figura 6.9 não foram feitas medidas acima de  $T_B$  que nesse caso é de aproximadamente 179 K, como visto na figura 6.5, devido a falta de disponibilidade de tempo de uso da máquina (SQUID). Contudo é possível observar que a histerese esta diminuindo com o aumento de temperatura de 5 K para 60 K com uma pequena remanescência coercividade, caminhando também para uma transição de comportamento ferromagnético para comportamento superparamagnético.

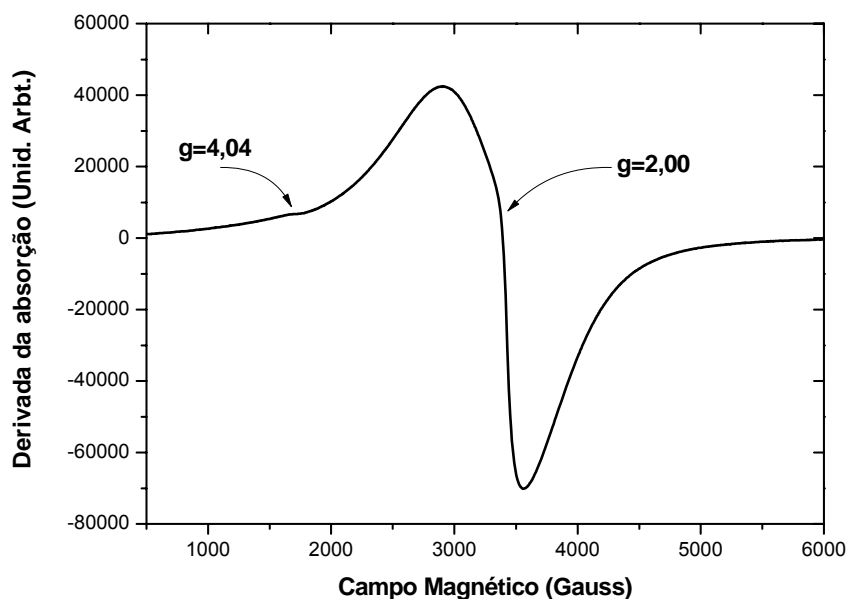
### **(b) RPE**

Outra das técnicas usadas para estudar as propriedades magnéticas foi o RPE sendo esta importante para a determinação do superparamagnetismo nas amostras.

O espectro RPE obtido a temperatura ambiente da amostra FF2 (Figura 6.10) evidenciou duas linhas de ressonância cujos parâmetros são mostrados na tabela 5. Observa-se que a ressonância principal ( $g=2$ ) provem dos spins do  $Fe^{+3}$  que interagem entre si, apresentando um comportamento superparamagnético [99] que caracteriza a presença de aglomerados. Este sinal consistente de uma forte absorção ligeiramente assimétrica, cuja grande largura é atribuída à forte interação entre os íons de Fe (cluster de íons  $Fe^{+3}$  aglomerados por uma forte interação de troca). A interação de troca entre spins alinhados antiparalelamente faz com que exista um alargamento nas linhas de ressonância, sendo que este alargamento depende da concentração dos íons ferro.

Uma segunda linha adicional é observada, porém, com pequena intensidade, sugerindo a presença de traços  $Fe^{+3}$  ( $g=4,0$ ) em forma de íons isolados aprisionados entre átomos de oxigênio, em sítios que podem apresentar simetria local tetraédrica ou octaédrica, correspondente ao ferro paramagnético e podem surgir pela existência do complexo paramagnético do  $Fe^{+3}$  na amostra ou devido a flutuações térmicas do eixo da anisotropia de partícula magnética [104].

A ressonância em  $g = 4,3$  evidencia distorções rômbricas do campo cristalino em torno de um campo local com simetria tetraédrica ou octaédrica [100].



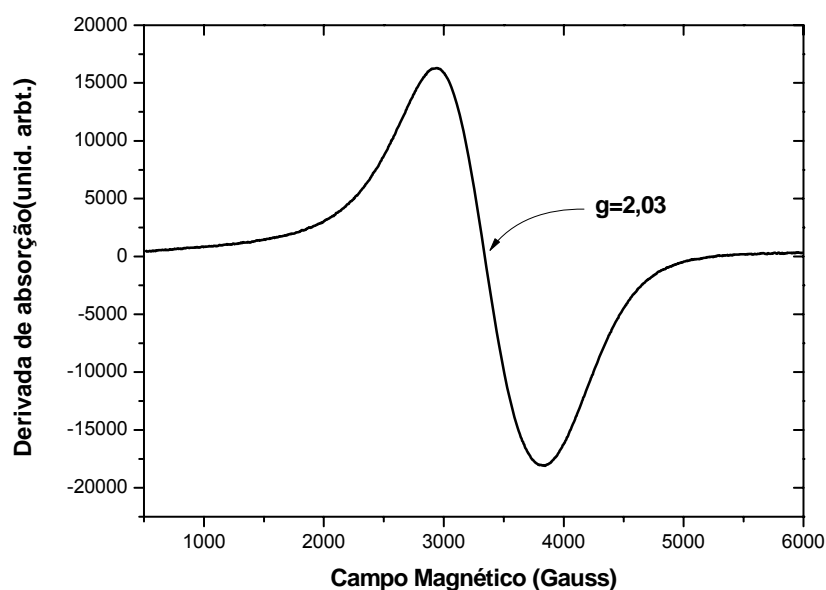
**Figura 6.10** – Espectro de RPE do ferrofluido FF2 à temperatura ambiente.

**Tabela 5** Parâmetros de EPR obtidos da figura 6.10.

	$H_{res}$ (Gauss) ( $f=9,4727\text{GHz}$ )	$\Delta H_{pp}$ (Gauss)	Fator-g
<b>Ressonância 1</b>	$3383 \pm 7$	$677 \pm 4$	$2,0005 \pm 0,0001$
<b>Ressonância 2</b>	$1684,3 \pm 0,6$	$20 \pm 2$	$4,0406 \pm 0,0001$

$\Delta H_{pp}$ : Largura de linha pico a pico

Na amostra H1, como mostra a Figura 6.11 só foi evidenciado a ressonância em  $g=2,0$  que provem dos spins do  $\text{Fe}^{+3}$  que interagem entre si, apresentando um comportamento superparamagnético. Não apresentando portanto íons isolados aprisionados entre átomos de oxigênio, em sítios que podem apresentar simetria local tetraédrica ou octaédrica, correspondente ao ferro paramagnético.



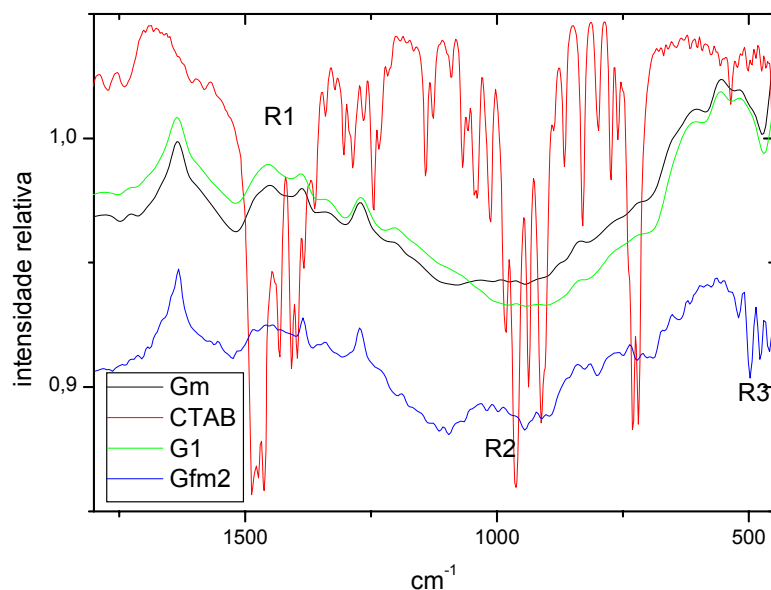
**Figura 6.11** – Espectro de EPR do ferrofluido H1 à temperatura ambiente

## 6.2 - Caracterização das amostras de grafite magnética fluida

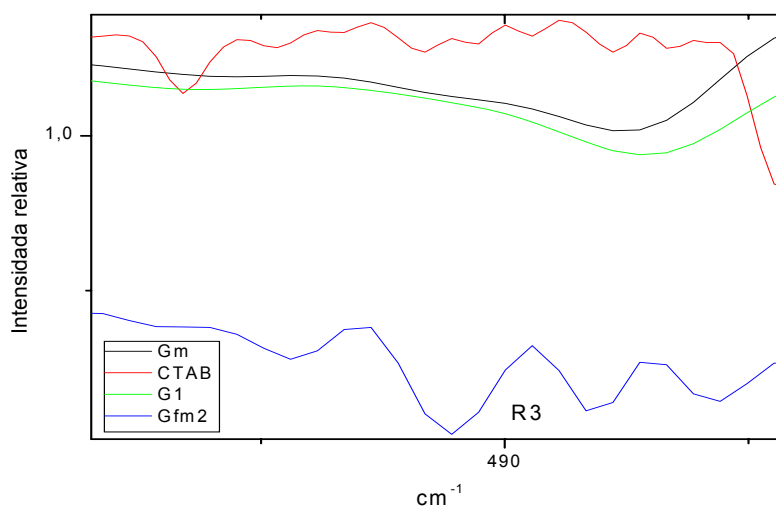
As amostras de grafite magnético fluido foram caracterizadas estruturalmente por espectroscopia de infra-vermelho, morfologicamente por FEG e magneticamente por Magnetometria de S.Q.U.I.D.

### 6.2.1 – Caracterização estrutural

Para avaliar a presença de moléculas na superfície do grafite magnético fluido foi realizada uma espectroscopia na região do infravermelho em um espectrofotômetro Blucher, usando técnica de reflectância difusa (DRIFT). Para esta caracterização, amostras de grafite foram secas a vácuo, em temperatura de 60 °C por 6 horas. A Figura 6.12 mostra as bandas características do surfactante utilizado na suspensão (CTAB), do grafite sem tratamento (G1), do grafite magnético (Gm) e do grafite magnético fluido (Gfm2). Pode-se observar que a grafite (Gfm2) apresenta modificação na sua banda em relação a Gm e G1 devido a aparição de grupos funcionais do CTAB, principalmente em nas regiões R1, R2 e R3, que são melhor visualizados na Figura 6.13 que correspnde a ampliação da R3.



**Figura 6.12** – Espectroscopia na região de infravermelho das amostras Gm, CTAB, G1 e Gfm2.

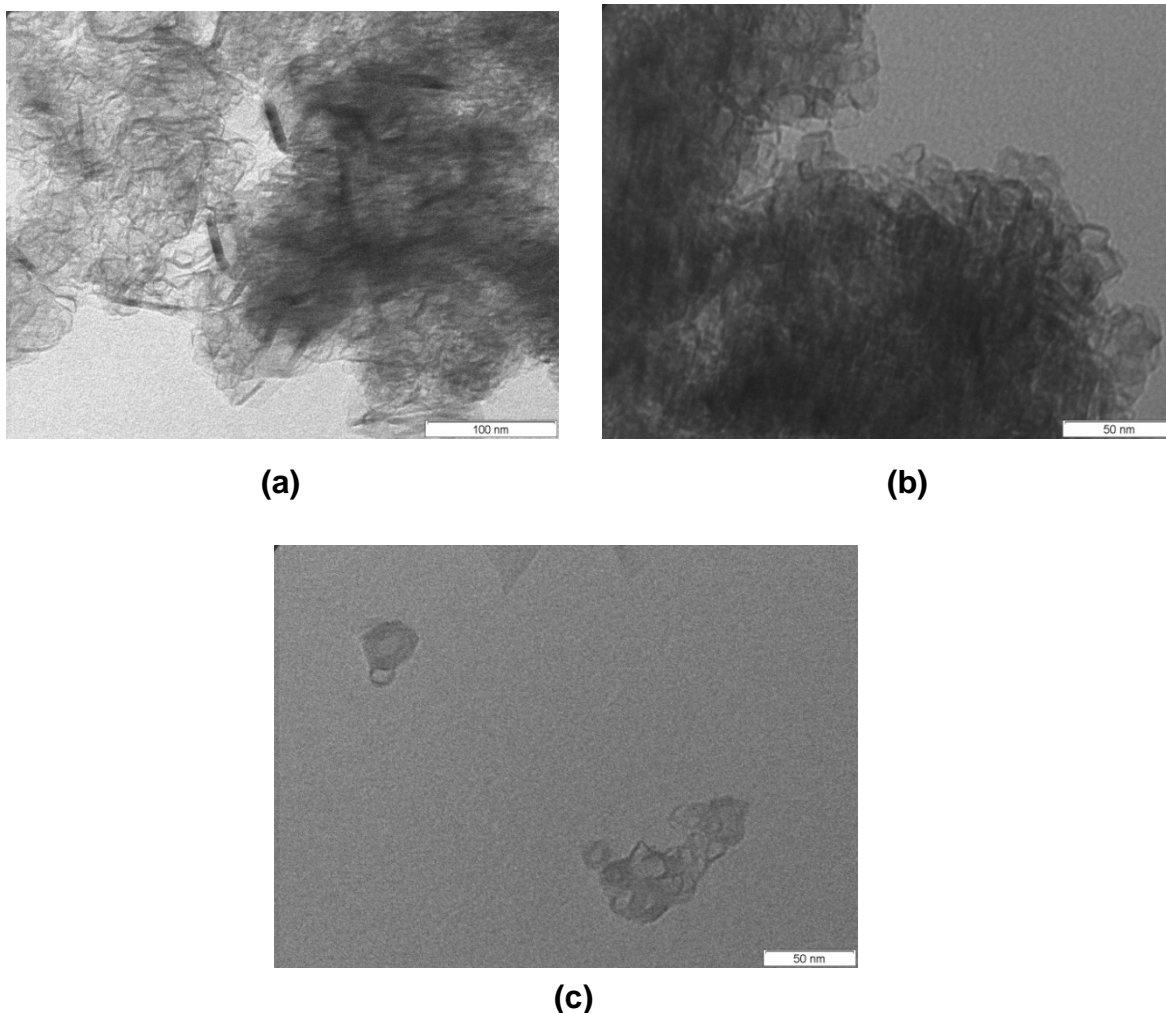


**Figura 6.13** – Ampliação da espectroscopia na região de infravermelho em R3.

### 6.2.2 - Caracterização morfológica

As micrografias desse estudo com grafite magnético fluido, Figura 6.14, revelam que as partículas estão aglomeradas e que o valor médio estimado da distância entre os carbonos no anel benzênico não podem ser calculados por comparação com a escala devido a essa aglomeração. A análise da TEM mostra

também que apesar de o grafite ter sofrido tratamentos químicos a sua morfologia não foi alterada, e comparando o tamanho da escala em (c) com o tamanho da partícula é possível estimar que a partícula apresenta  $\sim 10$  nm.



**Figura 6.14** – Micrografia TEM da amostra H1 com resolução de 100 nm em (a) e 50 nm em (b e c).

### 6.2.3 - Caracterização magnética

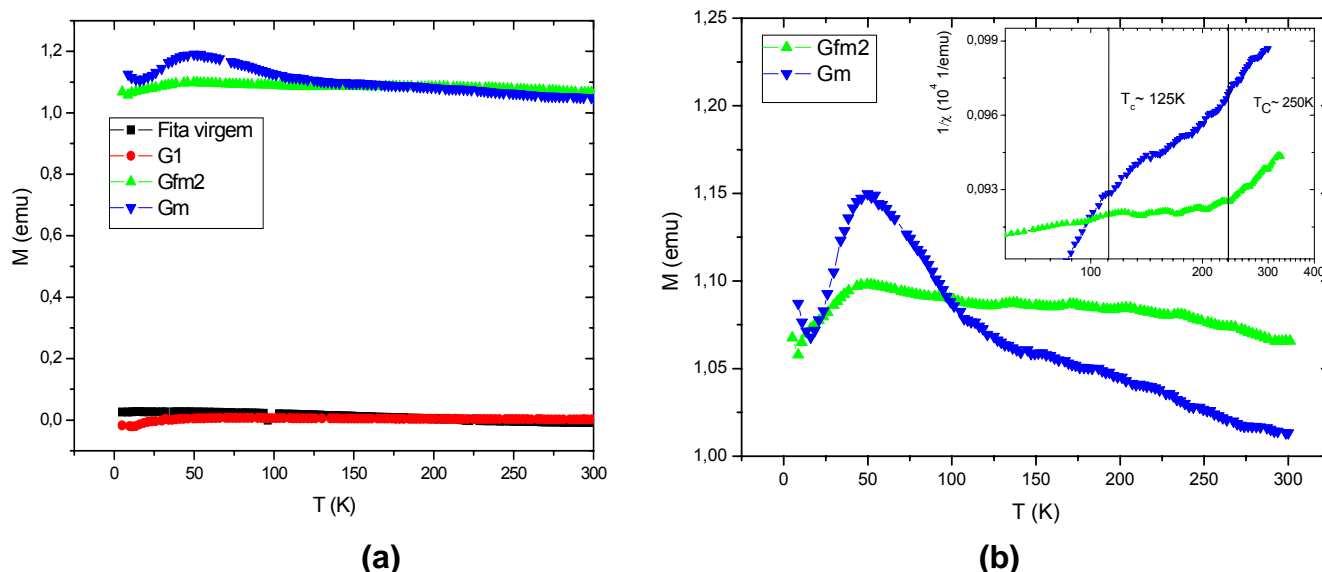
A caracterização magnética das partículas de grafite magnética foi analisada através de magnetometria de S.Q.U.I.D.

A partir dessas medidas, foram obtidas as curvas da magnetização das amostras de grafite pura G1, da grafite magnetizada via rota química Gm, bem como da amostra que foi suspensa em água Gfm2, tomadas nos modos de resfriamento sem campo aplicado (*Zero Field Cooled* – ZFC), não sendo realizadas no modo de esfriado com campo magnético (*Field Cooled* – FC), pois não se julgou necessário



devido a não apresentação de uma transição de fase significativa. A Figura 6.15 mostra o resultado ZFC das amostras G1, Gfm2 e Gm, bem como a medida magnética da fita adesiva que foi utilizada como porta-amostra. O intervalo de temperatura foi entre 5 e 300 K, aplicando um campo magnético de 1000 Oe em todas as medidas.

Como mostra a Figura 6.15 a fita não apresenta uma magnetização que possa interferir nas medidas. Analisando essa medida concluímos que o grafite puro (G1) não apresenta um comportamento ferromagnético, mas sim diamagnético típico desse material, na sua forma primitiva. Após o tratamento químico, as amostras apresentam curvas de magnetização exibindo um comportamento ferromagnético. Observa-se também que a suspensão do grafite magnético (gfm2) continua com magnetização estável (a), assim como o detalhe da curva de magnetização vs. temperatura para a amostra tratada, mostrando a temperatura de Curie em  $T_C \approx 125$  e 250 K (b). No *inset* mostramos  $T_C$ , através da curva de  $1/\chi$  vs. temperatura.



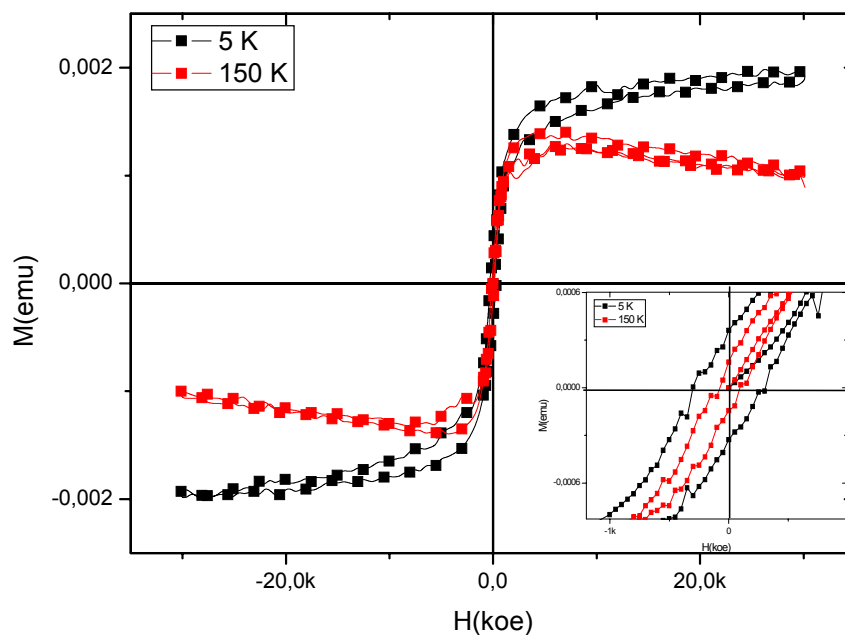
**Figura 6.15** – (a) Curvas de magnetização mostrando o efeito do tratamento químico de G1 e Gfm2 sobre o grafite, e comparando com a fita que serviu de porta amostra; (b) detalhe da curva de magnetização vs. temperatura para a amostra tratada, mostrando a temperatura de Curie em torno de  $T \approx 125$  K e 250k .

Portanto as curvas ZFC das amostras Gm, Gfm2, permitem concluir que, após o tratamento químico a grafite apresenta uma magnetização a temperatura ambiente, e que a sua suspensão aquosa, não afetou em nada a sua magnetização. O fato da curva da Gfm2 estar dando a impressão que o material possivelmente ficou mais magnético que a Gm, não é verdadeira devido ao erro experimental na

determinação de sua massa, visto que esse novo matéria (Gfm2) é muito leve dificultando a medida de sua massa de forma bem precisa.

Também, o fato do grafite ser muito leve e poder ter se perdido durante o manuseio para coloca-lo no porta amostra, pode ter sido outra fonte de erro.

O comportamento da magnetização em função do campo magnético (curvas MxH) foi estudado para a amostra Gfm2 nas temperaturas de 5 e 150K com campos magnéticos de ate 30 kOe.



**Figura 6.16** - Magnetização em função do campo magnético nas temperaturas de 5 e 150K com campos magnéticos de ate 30 kOe.

A Figura 6.16 mostra que a histerese não desaparece com o aumento de temperatura restando ainda valores não nulos d magnetização remanente ( $M_r$ ) e uma coercividade ( $H_c$ ). Conseqüentemente, podemos concluir que o material apesar de apresentar um  $H_c$  pequeno ( $H_c \approx 338$  e  $200$  Oe) para as temperaturas de 5 e 150 k respectivamente, ainda não apresenta comportamento superparamagnético como no caso dos óxidos de ferro, e sim ferromagnético, muito provavelmente, a causa disso seja devido ao maior tamanho das partículas do GMF comparado com o FF.

## 7- Conclusões e perspectivas

Os resultados obtidos no presente trabalho e suas discussões permitem as seguintes conclusões:

- Através dos procedimentos experimentais adotados foi possível sintetizar nanopartículas magnéticas a base de óxido de ferro pelos métodos de sol-gel e co-precipitação além de partículas de grafite magnética fluido estaveis com excelentes propriedades magnéticas;
- A caracterização morfológica das nanopartículas de óxido de ferro, usando a técnica de MEV-FEG, mostrou que amostras obtidas via sol-gel apresentam maior aglomeração dos pós, impossibilitando que uma análise qualitativa de seu tamanho fosse realizada. Já as amostras obtidas pelo método da co-precipitação encontrou-se, por análise qualitativa, uma estimativa da distribuição média do diâmetro em torno de 11nm, cujo valor, calculado através da técnica de DRX, está na ordem de 7,5nm;
- Embora a técnica de DRX não permitiu identificar de forma precisa as fases formadas por óxido de ferro, foi possível identificar na amostra preparada por sol-gel a formação das fases magnetitas e maghemitas ou hematitas. Já na amostra obtida por co-precipitação ocorreu à formação da fase única do tipo magnetita;
- Através das medidas de magnetização em função do campo, ambas as amostras de óxido de ferro mostraram que o material tem um comportamento típico superparamagnético, justificado pelos baixos valores de coercitividade obtidos pelas curvas de histerese para temperaturas  $T > T_B$ . Os valores de  $T_B$  foram obtidos através dos dados de magnetização à ZFC. Para as amostras sintetizadas por sol-gel  $T_B \approx (39 \pm 1)K$  e para co-precipitação  $T_B \approx (179 \pm 1)K$ . Esta diferença entre os valores de temperatura esta relacionada com os tamanhos médios das partículas e com as diferentes fases dos materiais obtidos;

- Através da técnica de RPE foi possível concluir que ambas as amostras exibem uma forte interação entre spin alinhados antiparalelamente ( $g=2,0$ ), confirmando que os materiais estão no estado superparamagnético;
- Já no caso das partículas de grafite magnética, o processo de magnetização foi realizado através de reação de oxidação-redução controlada em fase de vapor, com rigoroso controle de atmosfera inerte de Argônio (Ar) e com temperatura de 1200 °C. Depois de magnetizado, foi realizado o processo inédito de síntese da grafite magnético fluido, inicialmente em uma suspensão de acetona e finalmente em água, de modo que a magnetização obtida não se foi prejudicada;
- A caracterização morfológica das partículas de grafite magnética fluida, usando a técnica de TEM, revelaram que as partículas estão aglomeradas, e que o valor médio estimado da distância entre os carbonos no anel benzênico da grafite não podem ser calculados. Através desta técnica também foi possível observar que apesar de a grafite ter sofrido tratamentos químicos a sua morfologia não foi alterada. Foi possível estimar que as partículas apresentam diâmetro médio em torno de 10 nm. Este valor obtido surpreende, já que não existe na literatura atual nenhum trabalho que mostre um tamanho tão reduzido para partículas de grafite;
- A caracterização estrutural da grafite magnética fluido foi realizada através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho, onde foi observada a presença de moléculas do surfactante (CTAB) na superfície da grafite magnético fluido. Se observou também que a grafite magnética fluido (Gfm2) apresenta modificação na sua banda estrutural em relação à grafite na sua forma primitiva e magnética. Acredita-se que tal mudança proporciona a sua estabilidade em solução aquosa;
- Através das medidas de magnetização em função do campo realizado nas amostras de grafite magnética e grafite magnética fluido, observou-se um comportamento ferromagnético típico. Já as medidas de magnetização à ZFC das amostras, permitem concluir que, após o tratamento químico, a grafite apresenta

uma magnetização a temperatura ambiente, e que a suspensão feita em acetona, CTAB e água, não prejudicou em nada a sua magnetização.

- Devido ao fato do processo de síntese da grafite magnética fluida ser inédito, faz-se necessário um estudo mais criterioso das suas propriedades magnéticas, morfológicas e estruturais, que serão possivelmente focos de estudos posteriores já que não puderam ser realizadas nesse trabalho de mestrado, devido à complexidade do assunto e ao tempo reduzido.

## Referências Bibliográficas

---

- 1 ALEXIOUL, A. P. et al. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, n. , 187-193, 2001.
- 2 LÜBBE, A. S. *et al.* **Cancer Res.**, v. 56 , p. 4686, 1996.
- 3 NUSSENZVEIG, H. M. **Física básica**. Rio de Janeiro: Edgar Blücher , 1997.
- 4 GOYA, G. **Superparamagnetismo**. Disponível em: <<http://macbeth.if.usp.br/~goya/spm.htm>>. Acesso em: 22.10. 2006.
- 5 CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials**. Massachusetts: Addison Wesley , 1972.
- 6 REITZ, J. R. **Fundamentos da teoria eletromagnética**. Rio de Janeiro: Campos, 1982.
- 7 GUIMARÃES, A. P. **Manetismo e ressonância magnética em sólidos** Rio de Janeiro: Editora, ano.
- 8 MOSKOWITZ, B. M. **Hitchhiker's guide to magnetism**. Disponível em: <[http://geo.umn.edu/orgs/irm/hg2m/hg2m\\_a/hg2m\\_a.html](http://geo.umn.edu/orgs/irm/hg2m/hg2m_a/hg2m_a.html)>. Acesso em: 30.05. 2006.
- 9 MATTIS, D. C. **The theory of magnetism made simple: an introduction to physical concepts and to some useful mathematical methods**. New Jersey: World Scientific, 2006. p.565.
- 10 MIRANDA, J. **Introdução ao geomagnetismo**. Lisboa: Centro de Geofísica da Universidade de Lisboa.
- 11 WEISS, P J. Phys. Radium. Paris 6, 661 (1907)..
- 12 SINNECKER, J. P. Materiais magnéticos doces e materiais ferromagnéticos amorfos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, Set. 2000.
- 13 SPALDIN, N. A. **Magnetic materials: fundamentals and device application**. Cambridge: Cambridge University Press, 2003. p. 1-23, 42-88,107-122.
- 14 KNOBEL, M. Aplicações do magnetismo **CIÊNCIA HOJE** • vol. 36 • nº 215, p. 18-26, 2005.(Falta Autor, Título do artigo, página)
- 15 KHANA, S. N. **Handbook of Nanophase materials**. New York: Marcel Dekker, 1997. p. 1.
- 16 BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. **J. Appl. Phys.**, v. 30, p. 120, 1959.

- 
- 17 KNOBEL, M. Partículas finas: superparamagnetismo e magnetorresistência gigante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 387, 2000.
- 18 SUPERPARAMAGNETISMO. Disponível em: <<http://www.fmt.if.usp.br/~goya/spm.htm>>. Acesso em: 20 dez. 2007.
19. KRONMULLER, H. Micromagnetic background of hard magnetic materials. In: F. Grand-jean e G.J. Long (Ed.). **Supermagnets, Hard Magnetic Materials**. Amsterdã: Kluwer Academic, 1990. p. 461.
- 20 RIBEIRO, G. A. P. Título do artigo. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 299, 2000.
- 21 KITTEL, C. **Theory of Ferromagnetic Domains in Films Small Particles**. Physical Review, v.70, p.965, 1946
- 22 JILES, D. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. New York: Chappman & Hall, 1991.
- 23 KNOBEL, M. Os superpoderes dos nanomagnetos. **Ciência Hoje**, v. 27, n. 159, p. 32-38, 2000.
- 24 LESLIE-PELECKY, D. L.; RIEKE, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. **Chemical of Materials**, v. 8, p. 1770, 1996.
- 25 KLABUNE, K. J. **Nanoescale materials in chemistry**. In: SORENSEN, C. M. CRC, 2001. Cap. 6, Magnetism, p. 189-221, 2001.
- 26 **Supeparamagnetic effect**. Disponível em: <<http://idefix.physik.unikonstanz.de/albrech/bilder/superpara.jpg>>. Acesso em: 11 fev. 2008.
- 27 MYDOSH, J. A. **Spin glasses: an experimental introduction**. London: Taylor & Francis, 1993.
- 28 PANKHURST, Q. A.; et al. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. R167-R181, 2003.
- 29 TARJAT, P. et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. R182-R197, 2003.
- 30 DENIZOT, B. et al. **Journal of Colloid and Interface Science**, p.209, 1999.
- 31 GRUBNIC, S. et al. Comparative efficacy of and sequence for two oral contrast agents used during MR imaging. **AJR American Journal of Roentgenol**, v. 173, p. 173, 1999.
- 32 LESLIE-PELECKY, D. L.; RIEKE, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. **Chem. Mater**, v. 8, n. 8, p.1770-1783, 1996.

- 
- 33 WANG, Y. X.; HUSSAIN, S. M.; KRESTIN, G. P. Superparamagnetic iron contrast agents: physical characteristics and applications in MR images. **European Radiology**, v. 11 p. 2319, 2001.
- 34 KNOBEL, M.; GOYA, G. F. **Ferramentas magnéticas na escala do átomo**. Scientific American Brasil, p. 58-66, 2004.
- 35 WANG, Y. X.; GU, H.; YANG, Z. The heating effect of magnetic fluids in an alternating magnetic field. **Jornaul of Magnetism and Magnetism Materials**, v. 293, p. 334-340, 2005.
- 36 Brasil-Neto, J.. Máquinas de Ressonância Nuclear Magnética Mais Seguras e Baratas à Vista. Disponível em: <<http://sadato.hypermart.net/weblog/2006/05/>> Acesso em: 10 mar. 2008.
- 37 SPEISER, P. P. Nanoparticles and liposomes: a state of the art. **Methods Find Exp Clin Pharmacol**, v. 13, p. 337-342, 1991.
- 38 KUMAR, N.; RAVIKUMAR, M. N. V.; DOMB, A. J. Biodegradable block copolymers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 53, p. 23-44, 2001.
- 39 KAWAGUCHI, H. Functional polymer microspheres. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 1171-1210, 2000.
- 40 LÜBBE, A. S.; ALEXIOU, C.; BERGEMANN, C. Clinical applications of magnetic drug targeting. **Journal of Surgical Research**, v. 95, p. 200-206, 2001.
- 41 LACAIVA, Z. G. M.; MORAIS, P. C. Aplicações Biomédicas de Nanopartículas. **Revista Parcerias Estratégicas**, n. 18, p. 73-86, 2004.
- 42 YANASE, M. et al. Intracellular hyperthermia for cancer using magnetite cationic liposomes: an in vivo study. **Cancer Science**, v. 89, p. 463-469, 1998.
- 43 HIERGEIST, R. et al. Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia, **Journal of Magnetism and Magnetism Materials**, v. 201, p. 420-422, 1999.
- 44 SCHÜTT, W. et al. New methods for investigation of blood biomaterial interaction. **Artificial Organs**. v. 19, n. 8, p. 847-851, 1995.
- 45 GEDES, M. H. A. et al. Proposal of a magnetohyperthermia system: preliminary biological tests. **Journal of Magnetism and Magnetism Materials**, v. 272-276, p. 2406, 2004.



- 
- 46 MUSIC, S. Mössbauer effect in magnetic oxides. In: VERTES, A.; HOMONNAY, Z. (Ed.). **Mössbauer spectroscopy of sophisticated oxides**. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1997.
- 47 LELIS, M. F. F. **Ferritas dopadas com níquel ou cobalto: síntese, caracterização e ação catalítica na oxidação do monóxido de carbono**. Tese - Departamento de Química - Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. 2003.
- 48 **Ionic cCrystals**. Disponível em: [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_en/kap\\_2/basics/b2\\_1\\_6.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html). Acesso em: 9 abr. 2008.
- 49 NGO, A. T.; BONVILLE, P.; PILINI, M. P. Spin canting and sinze effects in nanoparticles of nonstoichiometric cobalt ferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 6, p. 3370-3376, 2001.
- 50 MORRISH, A. H. **The physical principles of magnetism**. New York: John Wiley & Sons, 1965.
- 51 BANERJEE, S. K. **Magnetic propriertis of Fe-Ti Oxides**. In **Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance**. D.H, Lindsley (ED). Mineralogic Societ of America. Review in Mineralogy, Washington, v.25, p. 107, 1991.
- 52 ANAD, R. R.; GILKES, R. J. Mineralogical and chemical properties of weathered magnetic grains from lateritic saprolite. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 10J316, 2005.
- 53 WANG, Y. X.; HUSSAIN, S.; KRESTIN, G. Superparamagnetic iron contrast agents: physicochemical characteristics and applications in MR imaging. **European Radiology**, v. 11, p. 2319, 2001.
- 54 MORUP, S. Mössbauer spectroscopy studies suspensions of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microcrystals. **Journal of Magnetism and Magnetism Materials**, v. 40, p. 163, 1983.
- 55 FERGUSON, G. A.; HASS, M. Magnetic structure and vacancy distribution In by neutron diffraction. **Physical Review Lett**, v. 112, n. 4, p. 1130-1131, 1958.
- 56 KENAN, W. Why graphite. **Ceramic Engineering and Science Proceedings Ceram Eng Sci Pro**, v. 16, n. 1, p. 178-180, 1995.
- 57 OTHMER, D. F; MCKETTA, J. J. **Encyclopedia of chemical technology**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1964. p. 304-327.
- 58 BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994.

- 
- 59 MORARU, V. N. et al. Effects of pH and ionic strength of electrolyte solutions on the z-potential, stability, and rheological properties of aqueous graphite dispersions **Colloid J. USSR**, v. 42, n. 5, p. 738-743, 1980.
- 60 MAKAROVA, T. **Magnetic Properties of Carbon Structures. Semiconductors**, v. 38, n. 6, p. 615–638, 2004.
- 61 MILLER, J. S. (Ed.). **Magnetism: molecules to materials**. New York: 2002. 4 v.
- 62 ALLEMAND, P. M et al. Organic molecular soft ferromagnetism in a fullerene C/sub 60/. **Science**, v. 253, p. 301, 1991.
- 63 MAKAROVA, T. L et al. Magnetic carbon. **Nature**, v.413, 716–718 (2001);corrigendum 436, 1200 (2005).
- 64 WOOD, R. A. et al. Ferromagnetic fullerene. **J.Phys.: Condens. Matter**, v. 14, p. L385, 2002..
- 65 KOPELEVICH, Y. et al. Ferromagnetic- and Superconducting-Like Behavior of Graphite, **Journal of Low Temperature Physics**, v. 119, p. 691, 2000.
- 66 ESQUINAZI, P. et al. Ferromagnetism in oriented graphite samples, **Physical Review B** v. 66, p. 24429, 2002.
- 67 ESQUINAZI, P. et al. Induced Magnetic Ordering by Proton Irradiation in Graphite. **Physical Review Lett**, v. 91, p. 227201, 2003.
- 68 RODE, A. V. et al. Unconventional magnetism in all-carbon nanofoam. **Physical Review B**, v. 70, 2004.
- 69 W. Mombrú, F. M. Araújo-Moreira, and O. F. de Lima; *Fabrication and physical properties of stable room temperature ferromagnetic graphite*; **Carbon** **44**, 565-569 (2006).
- 70 COEY, J. M. D. VENKATESANN, M.; FITZGERALD, C. B. Ferromagnetism of a graphite nodule from the Canyon Diablo meteorite. **Nature**, v. 420, p. 156, 2002.
- 71 ROSENSWEIG, R.E. **Ferrohydrodynamics**. New York: Dover, 1985.
- 72 CHINNASAMY, C. N. Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Physical Review B**, v.63, n.18, p.184-108, May, 2001.
- 73 GLAVEE, G. N. et al. Clusters of immiscible metals-iron lithium nanoscale bimetallic particle synthesis and behavior under thermal and oxidative treatments. **Chemistry and Materials Science**, v. 3, p. 967-976, 1991.
- 74 SHAFI, K. V. P. M.; GEDANKEN, A.; BALGH, J. Sonochemical preparation and size-dependent properties of nanostructured CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles. **Chemistry and Materials Science**, v. 10, p. 3445-3450, 1998.

- 
- 75 MORAIS, P. C.; Synthesis and characterization of size controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetism Materials**, v. 225, p. 37-40, abr. 2001.
- 76 VAN EWIJK, G. A.; VROEGE, F. J.; PHILIPSE, A. P. Convenient preparation methods for magnetic colloids. **Journal of Magnetism and Magnetism Materials**, v. 201, p. 31-33, jul. 1999.
- 77 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. **Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase**, v. 104, p. 7919-7922, ago. 2000.
- 78 PÉRES, J. A. L. et al. Advances in the preparation of magnetic nanoparticles by the microemulsion method. **Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase**, v. 101, p. 8045-8047, out. 1997.
- 79 SOMASUNDARAN, P., KRISHNAKUMAR, S. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n. 123-124, p. 491-513, 1997.
- 80 CHIEKO, Y. **Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com MgO e aplicação no sistema  $ZrO_2 - MgO - Y_2O_3$** . Tese Doutorado – Instituto de Pesquisa Energética Nucleares, São Paulo, 2004.
- 81 SUN, J. et al. Synthesis and characterization of biocompatible  $Fe_3O_4$  nanoparticles. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 80, p. 333-341, fev. 2007.
- 82 AQUINO, R. et al. Size control of  $MnFe_2O_4$  nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **Journal of Magnetism and Magnetism Materials**, v. 252, p. 23-25, nov. 2002.
- 83 LI, J.-M. et al. Interface effects on magnetoresistance and magnetic-field-reduced Raman scattering in magnetite. **Physical Review B**, v. 61, p. 6876-6878, fev. 2000.
- 84 KAKIHANA, M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Chemistry and Materials Science**, v. 6, p. 5-55 Jan. 1996.
- 85 ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompositos de matriz polimérica: estratégias de síntese de matérias híbridos. **Química Nova**, v. 27, p. , Sept./Oct. 2004 .
- 86 BRINKER C. J; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**,. San Diego: Academic Press, 1990.

- 
- 87 SOMASUNDARAN, P.; KRISHNAKUMAR, S. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n. 123-124, p. 491-513, 1997.
- 88 TIPLER, P. A.; LLEWELLYN. **Física moderna**. Rio de Janeiro: LTC 2001. p. 91.
- 89 SHOOG, D.; HOLLER, F.; NIEMAN, T. A. **Principio de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- 90 CULLITTY, B. D. **Elements of X-Ray diffraction**, 2. ed. Massachusetts, Addison Wesley, 1978.
- 91 VERHOEVEN, J. D. **Fundamentals of physical metallurgy**. New York: John Wiley & Sons, New York (1975) Capítulo 2.
- 92 GOLDSTEIN, J. I. et al.. **Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis**. 2. ed. New York: 1992.
- 93 JOSEPHSON, B. D. Possible new effects in superconductive tunnelling. **Physics Letters**. v. 1, p. 251, 1962.
- 94 ANDERSON, P. W.; ROWELLI, J. M. Tunneling Between Superconductors. **Physical Review Letters** t, v. 10, p. 230, 1962.
- 95 WEIL, J. A.; BOLTON, J. R.; WERTZ, J. E. **Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications**. New York: Wiley Interscience, 1994.
- 96 COHEN-TANNOUDJLI, C.; DIU, B.; LALOCE, F.; HERMANN. **Quantum mechanics**. France: John Wiley & Sons, 1977.
- 97 COLEMAN, P. B. **Practical sampling techniques for infrared analysis**. London: CRC, 1993.
- 98 OLINGER, J. M.; GRIFFITHS, P. R. Quantitative Effects of an Absorbing Matrix on Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra **Anal. Chem**, v. 60, p. 2427-2435, 1988
- 99 SHARMA, V. K.; WALKEDNER, F. Superparamagnetic and ferromagnetic resonance of ultrafine  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles in ferrofluid. **Journal of Applied Physics**, v. 48, p. 4298, 1977.
- 100 MOON, D. W.; AITKEN, J. M.; MAC CRONE, R. K.; CIELOSZYK, G. S. Magnetic properties and structure of  $x[\text{iron(III)oxide}]_x(1-x)[\text{barium oxide, 4 boron oxide}]_1$ . Glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 16, p. 91, 1975.