



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ - UFC
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PAULO VICTOR FERREIRA PINTO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE
COBALTO PELO DO MÉTODO SOL-GEL
PROTÉICO UTILIZANDO GELATINA COMO
PRECURSOR ORGÂNICO E CARACTERIZAÇÃO
MAGNÉTICA E ESTRUTURAL**

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. JOSÉ MARCOS SASAKI

FORTALEZA - CEARÁ
NOVEMBRO 2011

PAULO VICTOR FERREIRA PINTO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE
COBALTO PELO DO MÉTODO SOL-GEL
PROTÉICO UTILIZANDO GELATINA COMO
PRECURSOR ORGÂNICO E CARACTERIZAÇÃO
ESTRUTURAL E MAGNÉTICA**

Monografia submetida à Coordenação
do Curso de Física, da Universidade
Federal do Ceará, como requisito
parcial para graduação em Física.

Área de concentração: Física da matéria
condensada.

Orientador: Professor Dr. José Marcos
Sasaki

FORTALEZA - CEARÁ
NOVEMBRO 2011

PAULO VICTOR FERREIRA PINTO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE
COBALTO PELO DO MÉTODO SOL-GEL
PROTÉICO UTILIZANDO GELATINA COMO
PRECURSOR ORGÂNICO E CARACTERIZAÇÃO
ESTRUTURAL E MAGNÉTICA**

Monografia submetida à Coordenação do curso de Bacharelado em Física, Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para graduação em Física.

Aprovada em 01/12/2011.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)

Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Nizomar de Sousa Gonçalves

Instituto Federal de Educação Tecnológica- IFCE

Prof. Marcos Antônio Araújo Silva

Universidade Federal do Ceará - UFC

Dedico este trabalho em memória de meu tio e grande amigo Tiago Alves Ferreira que sempre me deu forças para continuar seguindo por este caminho.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a Deus que me deu forças para prosseguir nas várias vezes em que passei por dificuldades.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki que além de me orientar neste trabalho me mostrou que o caminho a ser seguido nem sempre é o mais curto e a este posso dizer que devo muito, não só pelas oportunidades que me deu, mas pelos ensinamentos repassados através destes anos em que trabalhei no laboratório.

Ao grande amigo Prof. Nizomar de Sousa Gonçalves que sempre me guiou, não só neste trabalho, mas também na vida, e é um exemplo de vitória.

Aos grandes amigos do laboratório que também não poderia esquecer: Joel (cabeção), Erandir, Núbia, Vegner, Yuri, Edipo, Thiago, Cleison, Elvis, Diego e Renan.

Aos que passaram pelo laboratório: Paulo Victor (PV1), Luelc (Lulu), Zilma, Joelma, Joseane, Daniel, Rafael, Gilberto e Ricardo.

Ao professor Marcos Antônio Araújo Silva pela presença na banca avaliadora.

Ao prof. Dr. Pedro Kiyohara da Universidade de São Paulo (USP) que contribuiu com este trabalho realizando as medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Ao Prof. Dr. João Maria Soares da UERN pelas medidas de magnetização.

Aos grandes amigos de turma que contribuíram para o meu bem estar e que conseguiram concluir o curso: Fernando Wellisson, Rilder, Bruno Gondim, David, Chico Bento, César, Calebe e Tede.

Aos grandes amigos que passaram por esse curso e eu também não poderia esquecer: Ricardo, Ivan, Erivaldo e Djou.

Ao Reginaldo da banquinha e ao Cleiton da cantina da física que me ajudaram a lutar, com um bom café, contra o sono diurno nas aulas e nos momentos de estudo.

Aos vários professores do departamento de física da Universidade Federal do Ceará (UFC) que contribuíram para minha formação profissional e intelectual.

A todos os funcionários do departamento que contribuíram para um ambiente de conveniência agradável.

À Fundação Cearense de apoio a Pesquisa (Funcap) e a DotLib pelo apoio financeiro.

A Gelita® que cedeu um dos principais materiais utilizado neste trabalho que foi a gelatina.

A toda minha família, principalmente meu avós que me deram grande apoio nesta conquista.

À minha grande namorada e companheira Héliida pelos ótimos momentos vividos até hoje e pelo apoio nas decisões mais difíceis.

E finalmente aos meus pais, que foram os pilares para o meu crescimento intelectual e sem eles eu não seria nada. Foi meu pai quem investiu no meu aprendizado e foi minha mãe a principal fonte de inspiração para este trabalho, pois sua perseverança pela vida foi o combustível para minha alma.

"Toda a generalização é uma hipótese."
(Jules Henri Poincaré)

Resumo

Neste trabalho foi empregado o método sol-gel protéico na síntese de nanopartículas de ferita de cobalto CoFe_2O_4 e sua caracterização através de difração de raios X e medidas de magnetização. Na síntese foi-se usado gelatina como precursor orgânico. A resina obtida no processo foi separada em pequenas quantidades e calcinada em diferentes temperaturas durante o tempo de 4h e rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Os padrões de difração de raios X foram submetidos ao processo de identificação da fase obtida e ao método de refinamento de Rietveld onde foram obtidos os parâmetros da cela cristalográfica, os parâmetros micro-estruturais e o tamanho médio de partícula. As medidas de magnetização foram utilizadas para investigar as propriedades magnéticas das nanopartículas. A magnetização remanescente e coercividade foram obtidas a partir dessas medidas. Foi realizada também uma microscopia eletrônica de transmissão da amostra calcinada a 400°C .

Abstract

This work will be presented the sol-gel method for protein synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its characterization by X-ray diffraction and magnetization measurements. For the synthesis of nanoparticles was used gelatin as organic precursor. The resin obtained in the process was divided into small quantities and calcined at different temperatures during 4h and ramp $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$. The X-rays diffraction patterns were subjected to the phase identification and from use of Rietveld method were obtained lattices parameters, and the average particle size. The magnetization measurements of samples were obtained for all when subjected to an external magnetic field. The remnant magnetization and coercivity were obtained from these measures. Also, transmission electron microscopy for the sample calcined at 400°C was obtained.

Sumário

1 - Introdução.....	11
1.1 - Nanomateriais e suas características	11
1.2 - Ferritas	14
2 – Fundamentos teóricos.....	16
2.1 – Propriedades magnéticas da matéria	16
2.2 – Difração de raios X	21
3 – Procedimentos experimentais.....	27
3.1 – Síntese de nanopartículas pelo método sol-gel protéico	27
3.2 – Calcinação e lavagem.....	28
3.3 – Caracterização	30
4 – Resultados.....	32
4.1 – Difratogramas.....	32
4.2 – Microscopia eletrônica de Transmissão (MET).....	34
4.2 – Medidas de magnetização	35
5 – Conclusão e Perspectivas	37
7 – Referências	38

1-Introdução

1.1 - Nanomateriais e suas características

A Nanociência e Nanotecnologia (N&N) são hoje uns dos temas de maior destaque no estudo da matéria condensada. Essa é a ciência interessada no estudo de materiais na escala nanométrica (10^{-9}m). Só para se ter uma noção, esse tamanho é, aproximadamente, 100 mil vezes menor que o diâmetro de um fio de cabelo. A tabela 1.1 mostra exatamente a comparação de tamanho entre vários objetos conhecidos da natureza.

Tabela 1.1 – Comparação de tamanhos.

Átomo (H)	0,1 nm
DNA	2 nm
Proteínas	5-50 nm
Vírus	75-100 nm
Bactérias	1000-10000 nm
Células brancas	10 000 nm

Características bem diferentes das observadas em materiais com tamanho macroscópico são observadas quando estes estão em escala de nanômetros. Um exemplo bem conhecido da literatura é o fato do ouro exibir cores diferentes quando encontrado na forma de nanopartículas, devido a transições entre as bandas eletrônicas que acomodam os elétrons superficiais [1]. Esse efeito é denominado efeito quântico de tamanho (*Quantum size effect*). Existem outras propriedades físicas que também são fortemente dependentes do tamanho, dentre estas se destacam as propriedades magnéticas.

Materiais magnéticos na forma de nanoestruturas desempenham um papel de destaque na tecnologia moderna, pois eles são fundamentais na construção de vários equipamentos eletrônicos e sua utilização tem ganhado bastante impulso em várias outras áreas da ciência como, por exemplo, nas diversas aplicações na física-médica [2]. O termo *magnético* está ligado diretamente aos materiais que eram frequentemente

observados pelos gregos na antiga região da magnésia por exibirem um comportamento bem peculiar e muito pouco conhecido naquela época. Além de atrair uns aos outros atraíam também vários objetos de ferro. Segundo a história, foi Tales de Mileto o primeiro a tentar explicar o fenômeno. Esses materiais são o que nós conhecemos hoje por *magnetita*, um minério de ferro comumente encontrado em várias regiões do mundo. Mas como explicar as propriedades desse material em uma época onde nem existia ainda a idéia de átomo? A resposta veio então somente em 1820 com Hans Christian Oersted, muitos séculos depois dessas primeiras observações. Ele finalmente consolidava ali uma íntima relação entre a eletricidade e o magnetismo.

O momento magnético de cada elemento da tabela periódica está relacionado com a sua configuração eletrônica. Portanto, se imaginarmos todos os átomos em um material como tendo momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ apontando para certa direção do espaço podemos rapidamente perceber que esse possui momento magnético líquido como sendo a soma de todos os momentos atômicos individuais e portanto não depende de um campo magnético externo. Um exemplo bem conhecido e citado anteriormente é a magnetita (Figura 1.1). Esses materiais são chamados ferromagnéticos e geralmente são compostos de três principais elementos: Fe, Co, Ni.



Figura 1.1 - Magnetita

Os materiais magnéticos podem ser divididos em vários domínios, cada um desses domínios tendo momento de dipolo magnético apontando para alguma região do espaço. Em alguns materiais com dimensões macroscópicas que não possuem magnetização espontânea todos esses domínios se encontram com os momentos magnéticos desalinhados com relação aos outros e, portanto, o momento magnético efetivo desse material se anula como um todo. É por isso que esse material acaba não

apresentando campo magnético efetivo. Já em materiais na ordem de 10nm a 100nm, que é justamente a dimensão dos domínios magnéticos, esse momento de dipolo magnético se torna evidente. Podemos concluir que as propriedades magnéticas de certos materiais podem mudar de acordo com o tamanho de partícula.

Existe também uma íntima relação entre as propriedades dos materiais e a razão da área superficial pelo volume de cada partícula [3]. Para partículas grandes essa razão acaba sendo pequena e os efeitos são desprezíveis. Já para partículas pequenas esses efeitos são bem significativos, o que faz com que o material tenha novas características antes não observadas em escalas macroscópicas. Devemos tratar os átomos da superfície de forma diferente dos átomos mais internos, isso porque eles sofrem menos interação com outros átomos vizinhos. Vejamos a figura abaixo:

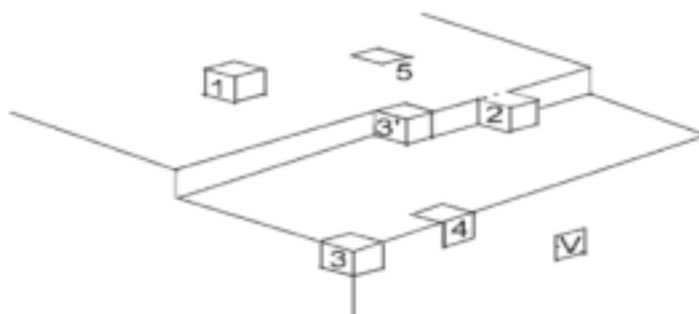


Figura 1.2 – Ilustração do número de coordenação dos átomos (cubos enumerados) de um cristal

Podemos fazer uma ilustração a partir da idéia de que os átomos podem ser representados como cubos enumerados em um cristal na figura 1.2. Vemos que o cubo-1 tem interação direta apenas com uma de suas faces (face inferior). Já o cubo-2 tem interação direta com duas faces (face inferior e uma face lateral). Da mesma forma, cada um desses átomos é enumerado de acordo com o número de faces em contato direto com outros átomos do cristal. O número de vizinhos mais próximos ligados a cada átomo é chamado *número de coordenação*. Fica bem mais fácil perceber porque os átomos da superfície são menos fortemente ligados e por isso são bem mais energéticos que os átomos mais internos do *bulk*. A prova disso é que os átomos da superfície derretem primeiro em um processo de fusão. É, também, fácil perceber que o cubo que seria mais fortemente ligado seria aquele em que todas as suas faces estariam em contato com outros vizinhos do *bulk*. Vale lembrar que essas ligações seriam basicamente devidas a forças de Coulomb.

1.2 - Ferritas

Ferritas são materiais que possuem propriedades que dificilmente serão encontradas em materiais magnéticos metálicos [4]. A maioria desses óxidos metálicos apresenta características ferrimagnéticas (classe de materiais magnéticos que possui características intermediárias entre ferromagnéticos e antiferromagnéticos). Foram muito utilizadas na produção de núcleos de transformadores, Betamax, super-8, fitas K7, fitas VHS e encontradas também em cabeçotes de gravação e execução dessas fitas. Elas são hoje encontradas em um amplo campo de aplicações e contribuem bastante para o desenvolvimento da eletrônica moderna. Têm sido muito utilizadas na área de telecomunicações, principalmente na área de telefonia celular (produção de antenas absorvedoras de radiação eletromagnética [5]).

As ferritas possuem a estrutura do mineral *espinélio* $MgAl_2O_4$. Portanto, para uma ferrita composta de dois metais A e B a *distribuição catiônica* pode ser dada por:

$$(A_{1-x}B_x)_{\text{Tt}} [A_xB_{2-x}]_{\text{Oct}} O_4,$$

onde x é o chamado parâmetro de inversão. A figura abaixo mostra o sítio tetraédrico e octaédrico em uma cela de estrutura espinélio.

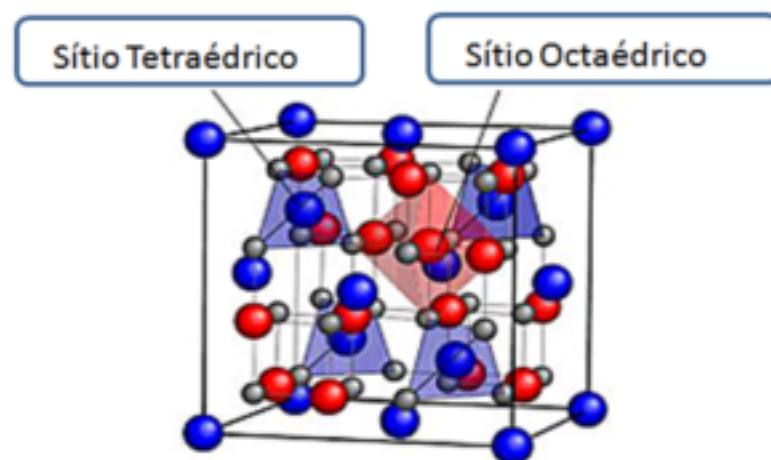


Figura 1.3: Sítios Tetrahédricos (azul) e sítios octahédricos (vermelho) de uma estrutura espinélio. As esferas cinzas representam os átomos de oxigênio da estrutura.

A ferrita de cobalto é um material com estrutura espinélio e sua distribuição catiônica pode ser dada por $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{\text{Tet}} [\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}]_{\text{Oct}} \text{O}_4$. Os espinélios são classificados como normal $x=0$, espinélio inverso $x=1$ e espinélio parcialmente inverso, $0 < x < 1$. Nesse caso cátions divalentes e trivalentes ocupam tanto os sítios tetraédricos como os sítios octaédricos.

Há também inúmeras aplicações relacionadas ao uso de nanopartículas de ferrita de cobalto. Dentre elas o uso em catálise [6], transporte de drogas para locais específicos do corpo [7], remoção de óleo na superfície de água, melhoramento de imagem por ressonância magnética e etc.

Existem vários métodos de produção desses materiais que vêm sendo desenvolvidos ao longo das últimas décadas. Esses métodos buscam reduzir a energia utilizada no processo de formação desses nanocristais e também diminuir o número de substâncias tóxicas oriundas desse processo. O método sol-gel protéico [8,9] é um dos métodos que tem ganhado destaque justamente pelo fato de ter baixo custo e devido a sua menor toxicidade se comparado com outros métodos convencionais.

Neste trabalho o método sol-gel utilizando gelatina como precursor orgânico será utilizado no intuito de se obter nanopartículas de ferrita de cobalto com controle de tamanho e das propriedades magnéticas visando também uma maior economia na síntese desse material.

2 – Fundamentos teóricos

2.1- Propriedades magnéticas da matéria e nanomagnetismo

Seja a magnetização $\mathbf{M}$ definida como a densidade de momentos de dipolo magnéticos por unidade de volume [10], e o potencial vetor de um simples dipolo dado por $A(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{m} \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2}$, onde μ_0 é a permeabilidade no vácuo e R a distância do dipolo para o ponto de observação. Encontram-se através da substituição de $\mathbf{m}$ por $\mathbf{M}(\mathbf{r})dV$ os seguintes resultados (Apêndice A):

$$\mathbf{J}_b = \nabla \times \mathbf{M} \quad (2.1)$$

$$\mathbf{K}_b = \mathbf{M} \times \hat{\mathbf{n}}. \quad (2.2)$$

Onde $\mathbf{J}_b$ e $\mathbf{K}_b$ são as densidades de corrente ligante volumétrica e superficial do material respectivamente. Se o campo total devido à magnetização do meio é gerado por essas densidades de corrente ligante mais o campo devido ao restante da corrente, podemos definir a corrente total num meio por $\mathbf{J} = \mathbf{J}_b + \mathbf{J}_f$ onde $\mathbf{J}_f$ é definida como a densidade de corrente livre do material. Se substituirmos na lei de Ampère a nova definição de $\mathbf{J}$ temos:

$$\frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \mathbf{B}) = \mathbf{J} = \mathbf{J}_b + \mathbf{J}_f = (\nabla \times \mathbf{M}) + \mathbf{J}_f$$

$$\nabla \times \left(\frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \right) = \mathbf{J}_f.$$

Portanto $\mathbf{H}$ é definido como:

$$\mathbf{H} \equiv \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}. \quad (2.3)$$

Dessa forma a lei de Ampère modificada torna-se

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_f. \quad (2.4)$$

Seja $\mathbf{H}$ um campo externo aplicado a um pedaço de material com permeabilidade μ . Logo $\mathbf{B}$ é proporcional a $\mathbf{H}$ e a igualdade é válida quando

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}. \quad (2.5)$$

Substituindo em (2.3), temos:

$$\mathbf{H} = \frac{\mu \mathbf{H}}{\mu_0} - \mathbf{M}$$

$$\mathbf{M} = \left(\frac{\mu}{\mu_0} - 1 \right) \mathbf{H}$$

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}, \quad (2.6)$$

onde o fator χ_m é definido como a susceptibilidade magnética e é uma propriedade que depende do material. Vale lembrar que a susceptibilidade é constante apenas para materiais lineares e quando o campo $\mathbf{H}$ não é muito intenso. Alguns resultados conhecidos da literatura mostram que χ_m também depende da temperatura [11].

Como vimos, em um meio linear a magnetização do material é mantida por um campo externo $\mathbf{H}$. Materiais *ferromagnéticos* não se comportam, em geral, de forma linear com relação ao campo magnético externo aplicado de modo que a susceptibilidade e a permeabilidade magnética do meio dependem do campo externo e da história magnética da amostra, ou seja, do modo como ela foi preparada. Esses materiais são empregados em várias aplicações que necessitam de campos magnéticos permanentes, como nas aplicações da eletrônica para armazenamento de dados e ímãs para alto-falantes. A figura 2.1 mostra a curva de histerese para um material ferromagnético sujeito a ação de um campo magnético externo. Nota-se que nos ferromagnéticos, em geral, todos os momentos magnéticos de cada domínio ficam alinhados na direção do campo externo quando o campo possui certo valor. Podemos dizer que a magnetização nesse ponto é máxima e é chamada magnetização de saturação $\mathbf{M}_s$. Quando o campo externo é retirado, o material permanece magnetizado e chamamos essa de magnetização remanescente $\mathbf{M}_R$.

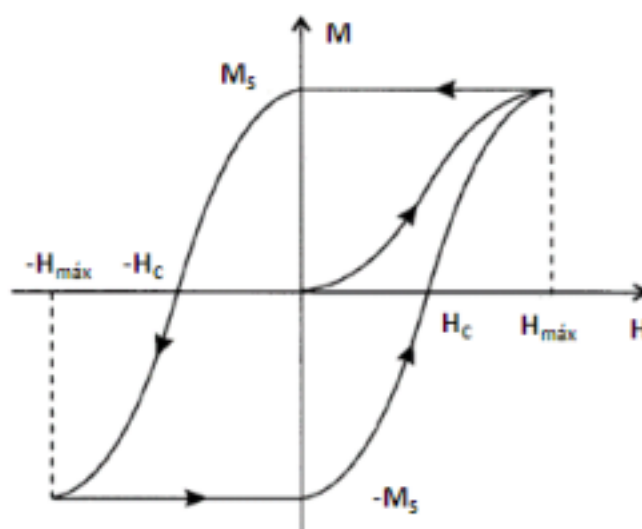


Figura 2.1 – Gráfico da histerese para materiais ferromagnéticos.

Ao contrário dos materiais ferromagnéticos temos os *diamagnéticos* que também possuem magnetização apenas na presença de um campo externo e tem todos os dipolos alinhados na direção contrária ao campo aplicado. Ou seja, seu momento magnético líquido aponta na direção contrária ao campo externo. Materiais *paramagnéticos* possuem seus dipolos desalinhados na ausência de campo externo, mas se alinham na presença do campo. Para alguns materiais o alinhamento dos momentos magnéticos dos átomos se dá na direção contrária quando submetidos a um campo externo. Esses materiais continuam com os momentos magnéticos atômicos alinhados antiparalelamente ao campo mesmo depois deste ser retirado e são conhecidos como *anti-ferromagnéticos*.

Materiais que tem comportamento intermediário entre ferromagnéticos e anti-ferromagnéticos são conhecidos como *ferri-magnéticos*. Esses materiais possuem maior parte dos dipolos magnéticos alinhados na direção do campo externo e outra pequena parte alinhada na direção contrária. Logo, é fácil perceber que seu momento magnético líquido não é tão grande quanto nos ferromagnéticos. Esses materiais não são condutores e são usados como absorvedores de radiação eletromagnética, principalmente na faixa de microondas, que é o caso das ferritas.

Existe ainda uma classe de materiais magnéticos onde estes são um caso bem particular para a N&N, os *superparamagnéticos*. O comportamento magnético de nanopartículas é, em geral, fortemente dependente do tamanho [12]. Partículas muito pequenas são, geralmente, formadas por um simples domínio e depois de certo tamanho

crítico D_c , esse monodomínio acaba se dividindo em multidomínios, que na maioria das vezes exibem uma configuração de vortex, um arranjo onde as magnetizações locais são alinhadas tangencialmente a círculos. Isso acontece porque o sistema tende a evoluir para uma configuração mínima de energia.

Deixe-nos considerar uma partícula monodomínio com anisotropia uniaxial, sob a influência de um campo magnético externo aplicado antiparalelamente a direção inicial de magnetização. A magnetização aponta inicialmente para a direção ao longo do eixo de anisotropia magnetocristalina que neste caso definiremos no eixo z . Esta é a configuração mínima de energia neste estágio. Existe também outra configuração mínima de energia de anisotropia no qual a magnetização aponta para a direção oposta. Esses dois mínimos são separados por uma barreira de energia que tem que ser superada para inverter a magnetização. Na ausência de um campo aplicado a barreira de energia corresponde a $E_B = KV$, onde K é a constante efetiva de anisotropia uniaxial e V é o volume da partícula. Se as partículas têm certo volume crítico V_c a energia térmica $K_B T$ será comparada a esta barreira de energia. Portanto, nessa condição as partículas se comportarão como superparamagnéticas. Tal nome surge do fato dessas partículas terem momento magnético muito maior que os momentos paramagnéticos atômicos individuais. Essas partículas terão duas orientações possíveis e seu momento magnético médio será zero.

Se tomarmos um conjunto de partículas idênticas (ensemble) com $T \neq 0\text{ K}$ e campo magnético externo nulo $H = 0$ em um instante $t = 0$ a magnetização irá evoluir com o tempo, uma vez que irá haver transições ativadas termicamente entre os dois mínimos de energia. Portanto a magnetização irá variar exponencialmente com o tempo da seguinte forma:

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{1}{\tau_0} M e^{-\frac{KV}{K_B T}} = \frac{M}{\tau}, \quad (2.7)$$

onde τ é o tempo de relaxamento, ou inverso da frequência de comutação e τ_0 é o inverso da frequência de tentativas para quebrar a barreira de energia através da influência de energia térmica.

Isso nos dá então o seguinte resultado:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_B}{K_B T}}, \quad (2.8)$$

que é conhecido como a lei de Néel–Arrhenius.

Utilizando técnicas macroscópicas de medida de magnetização M , o tempo de medida é tomado como $t_m = 100\text{s}$. Se o tempo de relaxação τ é menor que t_m a magnetização espontânea é zero e a partícula é dita estar em um regime superparamagnético. Se ocorre o oposto, ou seja, τ é maior que t_m , a partícula está em um regime de bloqueio e a magnetização não nula é observada. Logo a partícula é ferromagnética ou ferrimagnética.

A dependência da temperatura da magnetização de um conjunto de partículas no regime superparamagnético é descrito pela função de Langevin (2.11). Sua derivação segue dos mesmos passos usados para obter a expressão da magnetização de um ensemble de átomos paramagnéticos, ou seja, essa função é um análogo clássico da função de Brillouin.

A diferença é que a função de Brillouin leva em consideração a quantização do momento angular e a função de Langevin não, visto que o momento angular de uma partícula é a soma das contribuições de um grande número de átomos. Logo, todo valor entre $-\mu_J$ e μ_J da projeção μ_z ao longo de z de será permitido. O momento magnético total formará um ângulo θ com a direção do campo magnético externo $\mathbf{H}$ nesse limite clássico. A projeção do momento magnético ao longo de z é dada por:

$$\mu_z = \mu \cos \theta. \quad (2.9)$$

Fazendo a média sob θ e desenvolvendo os cálculos chegamos à seguinte equação:

$$\langle \mu_z \rangle = \mu L(x), \quad (2.10)$$

com $x = \frac{\mu_B}{K_B T}$ e a função de Langevin dada por

$$L(x) = \cosh x - \frac{1}{x}. \quad (2.11)$$

2.2- Difração de raios X

Raios X são ondas eletromagnéticas com um comprimento de onda no intervalo entre 0,01 e 1,0 nm. Sua descoberta é atribuída ao físico alemão W. C. Röntgen no ano de 1895 quando ele passou a estudar raios catódicos e verificou que um papel pintado com platino-cianeto de bário, na mesma mesa em que ficava o tubo, fluorecia mesmo o tubo estando completamente coberto. Röntgen percebeu que os raios X tinham propriedades semelhantes às da luz visível, mesmo ainda sem saber que a luz se tratava de uma onda eletromagnética. Vale lembrar que radiação eletromagnética também tem características corpusculares e em razão do comportamento partícula-onda da radiação eletromagnética pode-se dar duas interpretações complementares: uma com respeito ao aspecto corpuscular da radiação (fótons) e outra com respeito ao aspecto ondulatório. Na teoria geométrica da difração de raios X leva-se em conta apenas o comportamento ondulatório. Considera-se fótons com certa energia de Planck dada por:

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2.12)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e λ é o comprimento de onda da radiação.

Graficamente podemos representar uma onda eletromagnética (figura 2.2) como sendo um campo elétrico oscilando perpendicularmente a um campo magnético também oscilante. A distância entre dois vales (ou cristas) consecutivos do campo elétrico é o comprimento de onda eletromagnético λ .

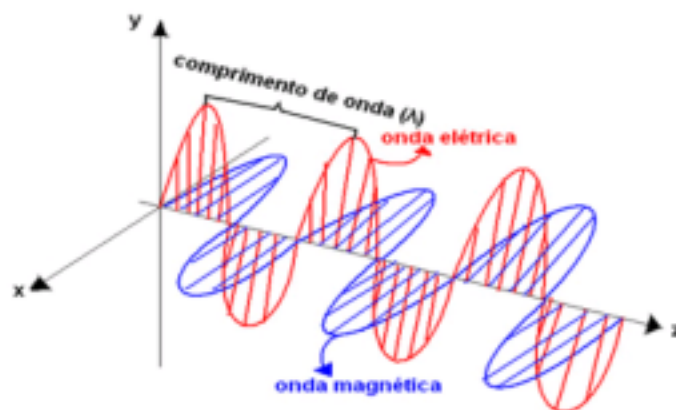


Figura 2.2 – Onda eletromagnética.

A teoria do eletromagnetismo nos diz que radiação eletromagnética é produzida quando uma partícula carregada é acelerada ou desacelerada. A maioria dos difratômetros de raios X ainda utiliza tubos de raios catódicos para produção de raios X. Neles a radiação é gerada a partir da desaceleração de elétrons. Um tubo de raios catódicos (figura 2.3) consiste num tubo de vidro com dois terminais (ânodo e cátodo), um em cada extremidade, o qual é aplicado uma diferença de potencial entre eles para acelerar elétrons do cátodo até o ânodo. Esses elétrons são provenientes do aquecimento de um filamento que fica próximo ao cátodo. O tubo é também ligado a uma bomba de vácuo.

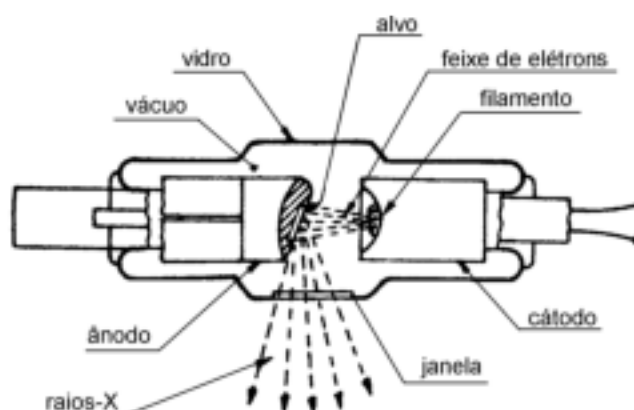


Figura 2.3- Tubo de raios catódicos.

Próximo ao ânodo existe uma chapa metálica, geralmente de cobre, e é nessa chapa que os elétrons com alta energia colidem (desacelerando) gerando assim raios X (radiação de freamento de Bremsstrahlung). Essa radiação é produzida quando o elétron passa próximo ao núcleo de um átomo de cobre. Este interage com os outros elétrons do átomo e faz com que um elétron da camada K seja ejetado do átomo na forma de fotoelétron (figura 2.4). O átomo, então, fica com uma vacância (ionizado) na camada K que é logo preenchida por um elétron mais externo do átomo liberando energia na forma de um fóton de raios X. Essa energia corresponde à energia de transição entre duas camadas eletrônicas.

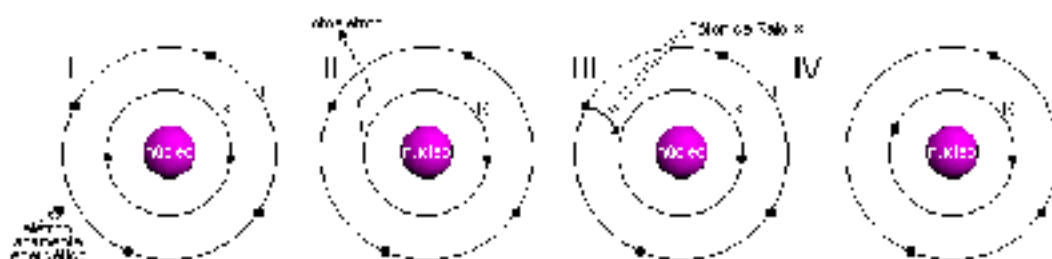


Figura 2.4 – Esquema da produção de raios X.

Quatro anos antes da descoberta dos raios X, a teoria completa dos grupos espaciais foi publicada e a possibilidade de se usar cristais como redes de difração natural foi sugerida por Max Von Laue em 1912, pois a teoria de grupos espaciais descreve a simetria em cristais perfeitos. Ele mostrou que os efeitos observados quando se incidiam feixes de raios X em cristais poderiam ser interpretados como sendo devido à difração de ondas eletromagnéticas em uma rede tridimensional. Experimentos subsequentes mostraram que esta idéia estava correta. Assim a descoberta feita por Von Laue deu prova convincente da natureza ondulatória dos raios X e da periodicidade da estrutura cristalina.

Uma rede de difração linear pode ser convenientemente definida como uma linha reta onde o poder de dispersão é uma função periódica da posição [13], ou seja, $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + L_1 \mathbf{a}_1)$, onde L_1 é um número inteiro e $\mathbf{a}_1$ é o período que mede a separação do vetor dos pontos equivalentes da vizinhança. Uma onda plana de radiação eletromagnética monocromática incidente sobre a rede será espalhada em todas as direções por um diferencial de linha. Devido à natureza periódica do poder de dispersão por unidade de comprimento da rede a difração máxima ocorre em direções onde a diferença de caminho é igual a um número inteiro do comprimento de onda. Essa formulação elementar da difração leva a seguinte expressão:

$$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{k}_{H_1} - \mathbf{k}_0) = H_1, \quad (2.13)$$

onde $\mathbf{k}_0$ é o vetor de onda da onda incidente e $\mathbf{k}_{H_1}$ o da onda difratada, ou seja, $\mathbf{k}_0 = \frac{1}{\lambda} \mathbf{u}_0$ e $\mathbf{k}_{H_1} = \frac{1}{\lambda} \mathbf{u}_{H_1}$ onde $\mathbf{u}_0$ e $\mathbf{u}_{H_1}$ são os vetores unitários ao longo da direção de incidência e de difração máxima e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Para o caso tridimensional, temos que o poder de dispersão é dado por:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + L_1 \mathbf{a}_1 + L_2 \mathbf{a}_2 + L_3 \mathbf{a}_3). \quad (2.14)$$

Todas as propriedades físicas de cristais são representadas por funções periódicas deste tipo e a rede cristalina pode servir como uma rede de difração tridimensional. Quando dois dos três inteiros L_1, L_2 e L_3 são mantidos constantes e o terceiro é permitido assumir todos os valores possíveis, uma rede linear é obtida. Em razão de encontrar difração máxima para tais redes tridimensionais, os vetores da rede devem simultaneamente satisfazer a condição (2.13) para cada um dos componentes da rede.

Logo:

$$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{k}_{H_1 H_2 H_3} - \mathbf{k}_0) = H_1 \quad (2.15)$$

$$\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{k}_{H_1 H_2 H_3} - \mathbf{k}_0) = H_2 \quad (2.16)$$

$$\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{k}_{H_1 H_2 H_3} - \mathbf{k}_0) = H_3. \quad (2.17)$$

Estas são as três equações de Laue, onde os três inteiros H_1, H_2, H_3 são associados com cada difração máxima. Utilizando a abreviação $\mathbf{k}_H \equiv \mathbf{k}_{H_1 H_2 H_3}$ temos que:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{k}_H - \mathbf{k}_0) &= \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{B}_H \\ (\mathbf{k}_H - \mathbf{k}_0) &= \mathbf{B}_H, \end{aligned} \quad (2.18)$$

onde $\mathbf{B}_H \equiv H_1 \mathbf{b}_1 + H_2 \mathbf{b}_2 + H_3 \mathbf{b}_3$ e $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ é o vetor recíproco a $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. A equação (2.18) é equivalente as equações (2.15), (2.16) e (2.17) e pode ser chamada de equação de vetores de Laue. O vetor $\mathbf{B}_H$ é normal à sequência de planos da rede espacial e a magnitude dele é a distância entre essa sequência de planos no espaço recíproco. H_1, H_2 e H_3 são os índices de Miller de uma família de planos da rede cristalina. Desde que $|\mathbf{k}_H| = |\mathbf{k}_0| = \frac{1}{\lambda}$, a equação de vetores de Laue expressa o fato de que os vetores $\mathbf{k}_H$ e $\mathbf{k}_0$ são os lados de um losango no qual $\mathbf{B}_H$ é uma das diagonais como mostrado na figura 2.5 abaixo.

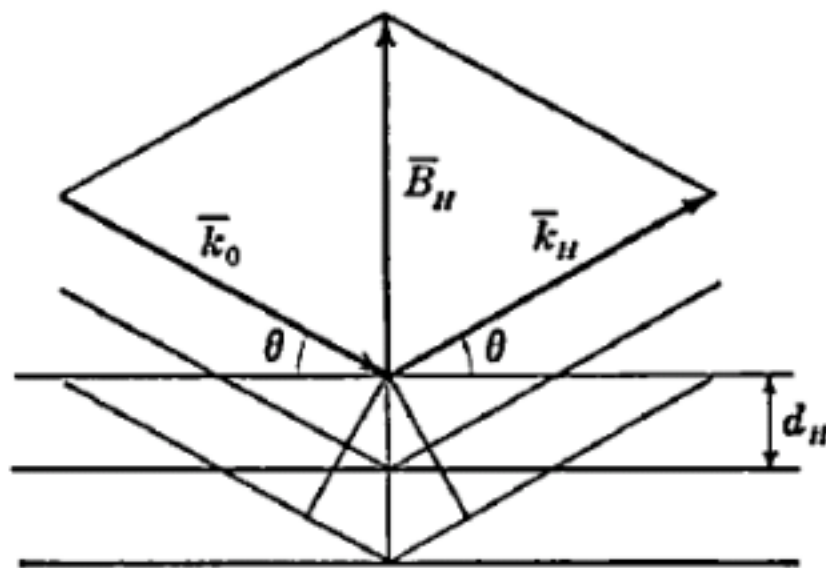


Figura 2.5- Vetores de onda incidente ($\mathbf{k}_H$) e difratada ($\mathbf{k}_0$) fazem ângulos iguais com $\mathbf{B}_H$.

Pode-se considerar o feixe difratado como sendo a reflexão do feixe incidente sob a família de planos normais a $\mathbf{B}_H$ mas com uma condição: o feixe refletido é produzido apenas para valores específicos do vetor de onda incidente. Esses valores discretos são facilmente encontrados igualando as magnitudes nos dois lados de (2.18). A magnitude do lado esquerdo é dada por $\frac{2}{\lambda} \sin \theta_B$ onde $2\theta_B$ é o ângulo de espalhamento. Desse modo o ângulo θ_B é complementar ao ângulo de incidência ou reflexão e é conhecido como ângulo de Bragg. A magnitude do lado direito é dada por $\frac{1}{d_H}$ ou $\frac{n}{d_h}$ onde $H_i \equiv nh_i$, $i = 1, 2, 3$, e portando $d_H = \frac{d_h}{n}$, onde d_h é a distância entre dois planos da rede e n é um fator inteiro. Logo concluímos que:

$$\frac{2}{\lambda} \sin \theta_B = \frac{n}{d_h}, \quad (2.19)$$

que é conhecida como equação de Bragg da difração.

A determinação do arranjo atômico em cristais é o problema básico da estrutura cristalina. É adequado falar, portanto, que o estudo da geometria através dos efeitos de difração pode contribuir para a solução desse problema. Essa questão é facilmente respondida desde que os vetores $\mathbf{B}_H$ sejam as únicas quantidades da equação de vetores de Laue que são relacionados à estrutura do cristal. Nós podemos, a partir desse estudo, determinar os vetores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, ou seja, o grupo de translação e os três inteiros H_1, H_2 e H_3 os quais caracterizam os vários máximos de difração. A fim de encontrar como os átomos estão distribuídos na rede é necessário, entretanto, ir além das propriedades puramente geométricas do fenômeno de difração e investigar a intensidade com que os fótons de raios X são espalhados.

O vetor que dá a direção de propagação da onda no espaço, ou seja, o vetor paralelo a $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ é o vetor de onda $\mathbf{k}_0$ o qual é o vetor de onda incidente da equação de Laue. Utilizando a forma complexa temos as expressões para os campos:

$$\tilde{\mathbf{E}} = \tilde{E}_0 e^{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \hat{\mathbf{n}} \quad (2.20)$$

$$\tilde{\mathbf{B}} = \frac{1}{c} \tilde{E}_0 e^{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} (\widehat{\mathbf{k}_0} \times \hat{\mathbf{n}}) = \frac{1}{c} \widehat{\mathbf{k}_0} \times \tilde{\mathbf{E}}, \quad (2.21)$$

onde ω é a frequência angular e $\widehat{\mathbf{k}_0}$ é o vetor unitário na direção de propagação da onda.

Quando uma onda eletromagnética interage com algum meio, este meio se polariza e os dipolos gerados oscilam de acordo com a frequência da onda incidente, considerando-se

que a frequência natural de oscilação do elétron é baixa se comparada com a frequência da onda incidente. De acordo com a teoria eletromagnética, quando um dipolo oscila, ele gera uma onda eletromagnética com intensidade de espalhamento de um simples elétron dada pela média do vetor de Poynting dessa onda eletromagnética gerada, logo temos que:

$$I = \langle S \rangle = I_0 \left(\frac{e^2 \sin \varphi}{mc^2 R} \right)^2, \quad (2.22)$$

onde $I_0 = \frac{c}{8\pi} E^2$, e é a carga do elétron, φ é o ângulo entre o vetor momento de dipolo elétrico e o vetor de onda k na direção do ponto de observação, m é a massa do elétron e R a posição do ponto de observação.

O pó do material a ser investigado é composto de vários cristais de pequenas dimensões que possuem planos que dependem dos índices h_1, h_2 e h_3 citados acima, também conhecidos como índices de Miller (hkl). A intensidade relativa para cada família de planos da rede é dada pela seguinte expressão [14]:

$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right), \quad (2.23)$$

onde é p o fator de multiplicidade, θ o ângulo de Bragg e F é o chamado fator de estrutura. O fator de estrutura F é definido da seguinte forma:

$$F = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}, \quad (2.24)$$

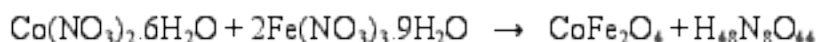
onde f_n é o fator de espalhamento atômico, (hkl) são os índices de Miller relacionados com cada plano da rede cristalina e (u_n, v_n, w_n) são as respectivas posições de cada átomo.

3-Procedimentos experimentais

3.1 – Síntese de nanopartículas pelo método sol-gel protéico

O método sol-gel [15] é baseado na reação de polimerização inorgânica. É composto por um sol que é uma dispersão estável composta de partículas coloidais em um solvente, que com o aumento da energia do sistema tende a evoluir para uma configuração tridimensional, e um gel que, como o próprio nome já diz, é composto por algum polímero que dá consistência gelatinosa a solução. O método sol-gel protéico utilizado neste trabalho é um variante do método sol-gel convencional, mas é a gelatina que funciona como uma rede tridimensional rígida de cadeias poliméricas. Os sais usados nessa síntese foram o nitrato de cobalto hexa-hidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o nitrato de ferro nona-hidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, todos da marca Sigma-Aldrich.

Para a obtenção da ferrita de cobalto usou-se a seguinte reação:



As massas molares de cada um dos sais foram calculadas e para a obtenção de 10g de ferrita de cobalto calculou-se as seguintes quantidades mostradas na tabela 2.1 abaixo.

Tabela 3.1 – Quantidade de reagentes a ser usado na reação

CoFe_2O_4 (para 10 gramas) + $\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_{44}$	
Reagente (Massa Molar)	Quantidade de sal a ser usado(g)
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (291,03476)	12,40
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_9$ (403,99934)	34,44

A quantidade de gelatina da marca Gelita® a ser usada na reação é dada pela metade da soma das quantidades dos sais também usados na reação.

A gelatina foi dissolvida em certa quantidade de água a aproximadamente 70°C em constante agitação. Da mesma forma foram dissolvidos os dois sais em beckers separados.

Depois de dissolvidos os sais e a gelatina misturaram-se a solução de gelatina e a solução de nitrato de cobalto. Depois de um pouco de agitação acrescentou-se a solução contendo nitrato de ferro dissolvido. Nesta fase a solução tomou uma aparência pastosa que foi submetida a agitação. Em seguida esta solução final foi levada à estufa (em torno de 100°C) e permaneceu por aproximadamente 48 horas, período em que toda a água foi evaporada e alguns gases da reação foram eliminados. Passados 48 horas a solução apresentou uma aparência esponjosa e essa resina é denominada *puff*. A resina foi macerada e mantida em ambiente livre de umidade para posterior calcinação. O fluxograma abaixo (Figura 3.2) mostra todas as etapas de obtenção e caracterização das nanopartículas de ferrita de cobalto CoFe_2O_4 .



Figura 3.2 – Processo de síntese e caracterização de nanopartículas de CoFe_2O_4 .

3.2 – Calcinação e lavagem

A resina obtida na síntese foi pesada em pequenas quantidades e essas amostras foram posteriormente calcinadas em um forno rotativo[16] de resistência a diferentes temperaturas. As amostras foram calcinadas com um tempo de 4 h, rampa de 10°C/min com temperaturas de 400, 600, 800 e 1000°C.

Após calcinação as amostras foram submetidas ao processo de peroxidação, ou seja, foram colocadas em solução de peróxido de hidrogênio durante 1 hora. Em seguida lavadas com água destilada, centrifugadas e secas em estufa por 24 horas a 100°C.

3.3 – Caracterização

As amostras foram submetidas à análise de difração de raios X e posteriormente ao refinamento pelo método de Rietveld [17] onde foram obtidos os parâmetros da cela cristalográfica e o tamanho médio de partícula. Utilizou-se um equipamento da marca Panalytical; modelo Xpert Pro MPD; radiação de $\text{CoK}\alpha_1$; 40KV/30mA. Todas elas foram investigadas em um mesmo intervalo angular 2θ de 15° a 120° com um passo de 0.013 graus (2θ) tempo de contagem de 100 segundos por passo. A identificação da fase foi feita com o software X'Pert HighScore Plus [18] que mostrou presença de única fase em todas as amostras. O grupo espacial ao qual a ferrita de cobalto pertence é o $Fd\bar{3}m$ (cúbico) com origem II. Depois de identificada a fase buscou-se a ficha cristalográfica da fase obtida na identificação através do banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [19]. A caracterização estrutural do material foi feita através do software DBWS Tools [20] versão 2.3 que utiliza o método de Rietveld para o refinamento. Este método é uma poderosa ferramenta bastante utilizada na análise estrutural de amostras cristalinas e seu modelo estrutural inclui vários parâmetros, entre os quais: os parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais, parâmetros da intensidade. Os parâmetros estruturais incluem as posições atômicas (x , y e z), os parâmetros de cela cristalográfica (**a**, **b** e **c**), os ângulos entre os vetores da cela (α , β e γ), o número de ocupação atômico e etc.

O método de Rietveld consiste em ajustar o padrão de difração obtido experimentalmente pelo método dos mínimos quadrados [21] onde a função a ser minimizada é dada por:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2, \quad (4.1)$$

em que n é o número de planos experimentais, w_i é desvio para cada ponto da intensidade dado por $\frac{1}{y_i}$, y_i é a intensidade observada no i -ésimo ponto e y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo ponto. A intensidade calculada y_{ci} para uma fase no difratograma é composta de várias outras funções.

$$y_{ci} = S_t \sum_k L_{PK} |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}, \quad (4.2)$$

onde S_t é o fator de escala, k o índice de Miller para reflexão de Bragg, L_{PK} a função de polarização de Lorentz, F_K o fator de estrutura, ϕ a função do perfil de reflexão, P_K a função de orientação preferencial, A o fator de absorção e y_{bi} e a intensidade do background.

O tamanho médio de partícula foi calculado através da equação de Scherrer [22] dada por:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.3)$$

onde D_{hkl} é o diâmetro médio das partículas, K é uma constante que depende da forma das partículas e normalmente é colocado igual a 1, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura a meia altura do pico de difração e θ o ângulo de incidência.

4 – Resultados

4.1 – Difratogramas

Através do refinamento de Rietveld foram obtidos os parâmetros de cela cristalográfica **a**, **b** e **c** (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Parâmetros de cela cristalográfica obtidos no refinamento.

400°C	600°C	800°C	1000°C
a = b = c =	a = b = c =	a = b = c =	a = b = c =
8,3794 Å	8,3902 Å	8,3959 Å	8,3970 Å

A figura 4.1 mostra os padrões de difração para amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

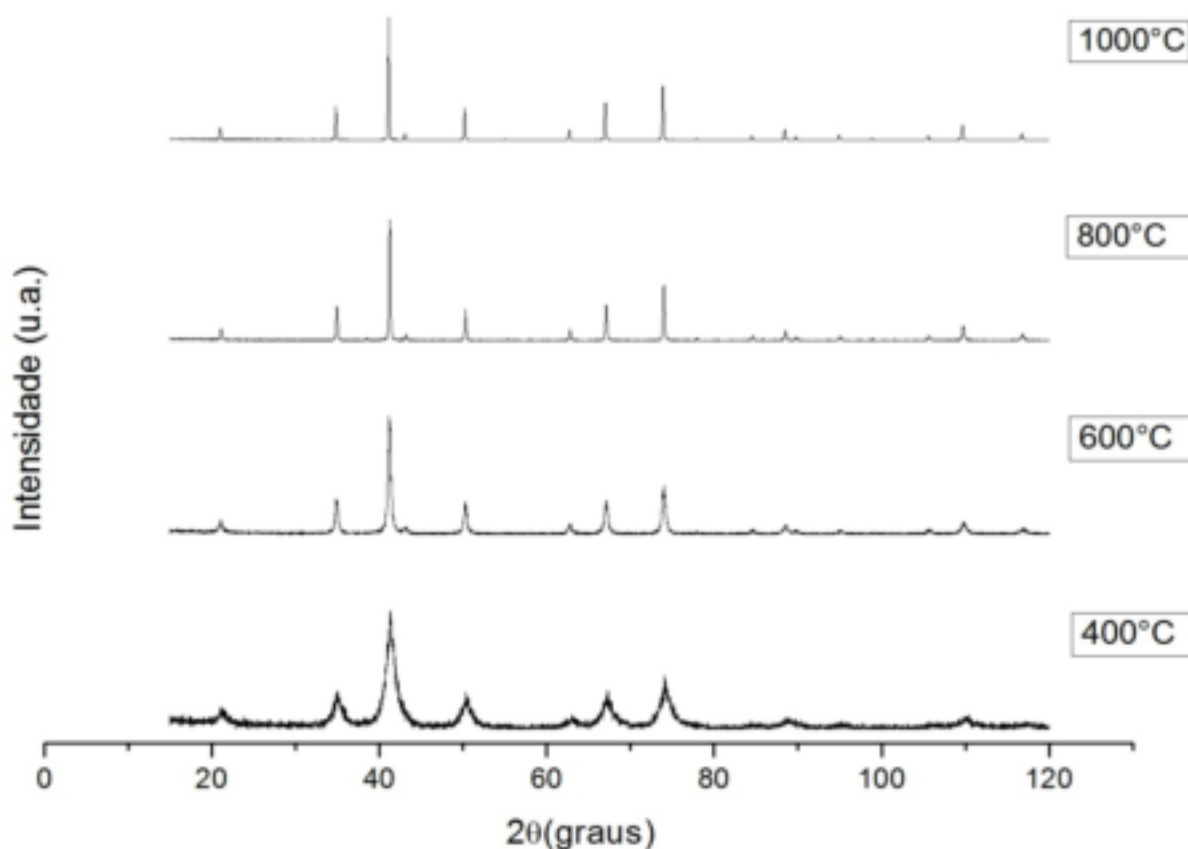


Figura 4.1 – Difratogramas das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

É fácil perceber que à medida que se aumenta a temperatura de calcinação das amostras de ferrita de cobalto, a largura dos picos de difração diminui. Isso implica um aumento no tamanho das partículas diretamente proporcional a temperatura de calcinação.

A tabela 4.2 mostra o tamanho médio de partícula para diferentes temperaturas de calcinação.

Tabela 4.2 – Tamanho médio de partícula para diferentes temperaturas de calcinação.

Amostra	Tamanho de partícula(nm)
	Scherrer
400 °C	8.0 ± 0.1
600°C	32.0 ± 0.1
800°C	91 ± 5
1000°C	130 ± 10

4.2 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas apenas para a amostra calcinada a 400°C. Pode-se perceber uma grande distribuição de tamanhos para as partículas, mas em média essas nanopartículas têm diâmetro em torno de 10 a 15 nm, concordando com os resultados calculados pela equação de Scherrer.

A Figura 4.2 abaixo feita por microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostra os nanocristais de ferita de cobalto CoFe_2O_4 da amostra calcinada a 400°C.

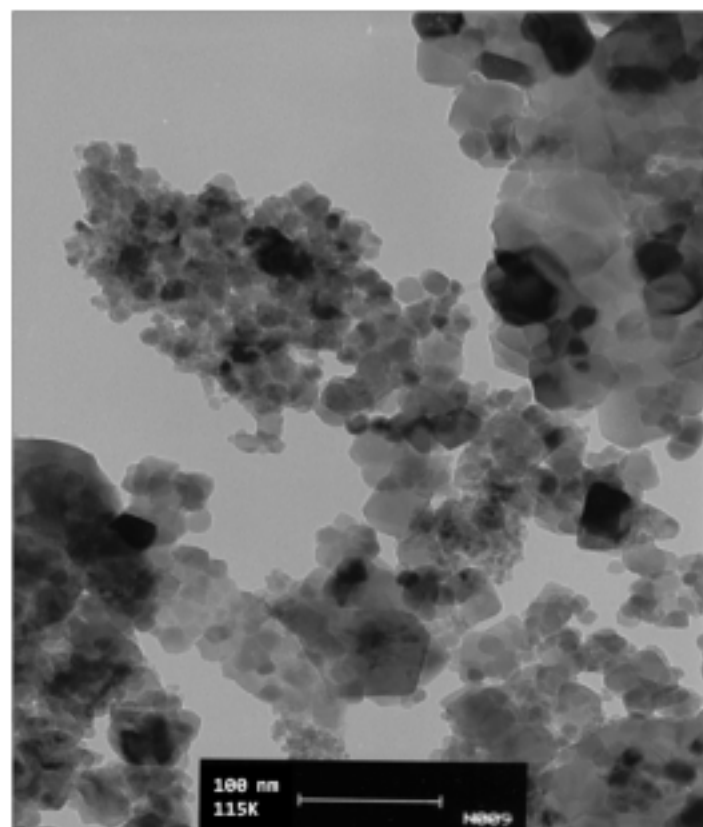


Figura 4.2- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra calcinada a 400°C.

4.3 – Medidas de magnetização

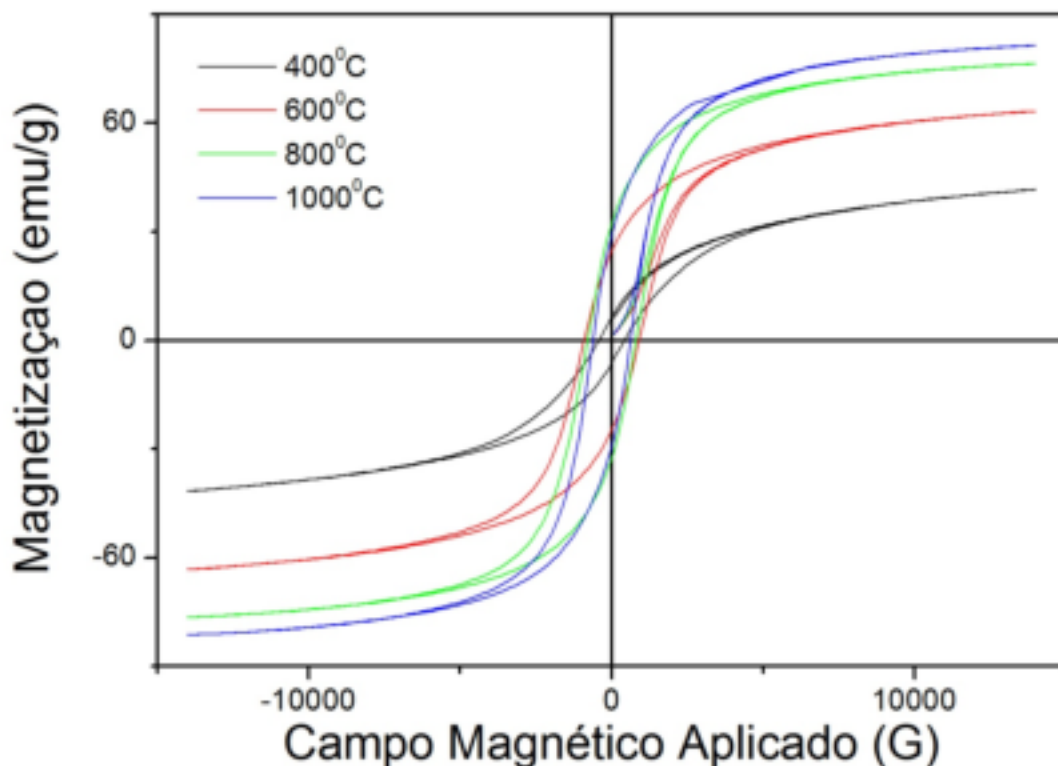


Figura 4.3 – Medidas de magnetização das ferritas calcinadas em diferentes temperaturas.

As medidas de magnetização foram realizadas a temperatura ambiente e mostraram um comportamento ferromagnético das ferritas calcinadas a diferentes temperaturas. Todas as curvas de histerese (Figura 4.3) mostraram uma magnetização remanescente bem menor que a magnetização de saturação. Nenhuma das amostras apresentou comportamento superparamagnético, visto da literatura [23] que essa propriedade está ligada a partículas com tamanho médio de partícula em torno de 5nm para a ferrita de cobalto, pois nessa faixa de tamanho a energia térmica do meio é suficiente para quebrar a barreira de energia magnetocristalina deste material. Os respectivos valores para a coercividade H_c , magnetização de saturação M_s e magnetização remanescente M_r para as amostras com diferentes tempos de calcinação são mostrados na tabela 4.3 abaixo.

Tabela 4.3 – Respetivos valores obtidos nas medidas de magnetização para amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

	400°C	600°C	800°C	1000°C
H_c (G)	415	910	790	620
M_s(emu/g)	40	65	75	80
M_R (emu/g)	6	25	32	30

Como vimos, quanto maior a temperatura de calcinação, maior o tamanho médio das partículas e, portanto, percebe-se que é maior também a magnetização remanescente.

5 – Conclusão e Perspectivas

O processo de síntese através do método sol-gel protéico utilizando-se gelatina como precursor orgânico apresentou resultados satisfatórios na obtenção de nanopartículas de ferrita de cobalto CoFe_2O_4 . Todas as amostras apresentaram fase única e o uso de temperaturas de calcinação relativamente baixas foi um fator importante se compararmos com os métodos convencionais, o que significa um menor custo no processo de obtenção de nanopartículas. O uso do forno rotativo também foi importante para homogeneização das amostras.

Os difratogramas das ferritas calcinadas em diferentes temperaturas mostraram um estreitamento nos picos de difração, apontando um crescimento das partículas diretamente proporcional ao aumento da temperatura de calcinação. Este fato é evidente na expressão de Scherrer para o cálculo de tamanho de partícula. Isso mostra que o método tem certo controle no crescimento de nanopartículas.

As medidas magnéticas apontaram um comportamento ferrimagnético para todas as amostras e é fácil perceber que a magnetização remanescente aumenta com o crescimento das partículas. Esse efeito tem implicações importantes na tecnologia de armazenamento de informação. O superparamagnetismo não foi observado em nenhuma das amostras.

Deverá se dar continuidade as sínteses pelo método sol-gel protéico fixando-se a temperatura e variando agora o tempo de calcinação. O tempo de resfriamento também deve ser um parâmetro a ser estudado no processo de síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto.

Acredita-se que com a diminuição da temperatura de calcinação e consequentemente a formação de partículas menores possa-se obter nanopartículas superparamagnéticas de ferrita de cobalto.

Um estudo detalhado da interação dessas nanopartículas com organismos vivos deve ser realizado mostrando a toxicidade do material.

6– Referências

- [1] H. S. ZHOU, I. HONMA, AND H. KOMIYAMA; Controlled synthesis and quantum-size effect in gold-coated nanoparticles. **Physical review B**, Vol. 50 (1994), n.16, p.12054.
- [2] S. RANA, A. GALLO, R.S. SRIVASTAVA, R.D.K. MISRA; On the suitability of nanocrystalline ferrites as a magnetic carrier for drug delivery. Functionalization, conjugation and drug release kinetics. **Acta Biomaterialia**, vol. 3 (2007), p. 233-242.
- [3] RODUNER, EMIL; **Nanosopic Materials: Size-Dependent Phenomena**. Institute of Physical Chemistry, University of Stuttgart, Stuttgart, Germany, (2006).
- [4] GOLDMAN, ALEX. **Modern Ferrite Technology**, 2nd ed. Pittsburgh, PA, USA (2006).
- [5] A. C. C. MIGLIANO, C. A. REIS DE FREITAS, F. C. LOURENÇO DE MELO; Características de Absorção da Radiação Eletromagnética em Revestimentos Planos à Base de Ferritas de Mg-Mn. **Revista Científica Periódica**, vol. 5, n.2 (2002).
- [6] ÂNGELA PINHEIRO MARTINS, JOSÉ EDUARDO DE OLIVEIRA, JOSÉ RENATO DE O. LIMA, YUSSRA ABDUL GHANI, MIGUEL JAFELICCI JR., RAFAEL ADMAR BINI; Atividade de Ferrita de Cobalto na Síntese de Biodiesel-Luso de Banho e Sonda de Ultrassom, **33º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (2009).
- [7] ASAHI TOMITAKA, MINHONG JEUN, SEONGTAE BAE, AND YASUSHI TAKEMURA; Evaluation of Magnetic and Thermal Properties of Ferrite Nanoparticles for Biomedical Applications, **Journal of Magnetism** 16(2), 164-168 (2011).
- [8] N. A. S. NOGUEIRA; “Sinterização de nanopartículas de NiAl_2O_4 por gelatina comestível”, **Dissertação de mestrado**, UFC, 2005.
- [9] J. C. A. MENEZES, M. A. MACÊDO; Filmes Finos de LiMn_2O_4 via Processo Sol-Gel Protéico; **Scientia Plena**, pág. 23 (2005).
- [10] GRIFFITHS, DAVID.; **Introduction to electrodynamics 3rd ed.** Upper Saddle River, New Jersey (1999).
- [11] REIF F., Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, Ed. McGraw Hill (1965).
- [12] GUIMARÃES, ALBERTO P.; **Principles of Nanomagnetism**, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Rio de Janeiro - RJ, Brasil/Brazil (2009).

- [13] ZACHARIASEN, WILLIAM H.; **Theory of X Rays Diffraction in Crystals** 2nd ed., Ernest DeWitt Burton Professor of Physics, University of Chicago (1967).
- [14] B. D. CULLITY; **Elements of X Ray Diffraction** 2nd ed, Addison-Wesley Publishing Company, Inc University of Notre Dame (1978).
- [15] M. A. MACEDO, J. M. SASAKI, **Brazilian Patent** (2002), 0203876-5.
- [16] CARVALHO, J. A.; CONSTRUÇÃO DE UM FORNO TUBULAR ROTATIVO UTILIZANDO LÂMPADAS HALÓGENAS PARA A SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS, **Tese de Mestrado** UFC 2011.
- [17] H.M RIETVELD; **Acta Crystallographica** 22(1967) 151.
- [18] PHILIPS ANALYTICAL B.V. **X'Pert HighScore**. Almelo, The Netherlands. Koninklijke Philips Electronics N.V., 2001.
- [19] RENAULT, N.; BAFFER, N.; HUBER, M.; **ICSD: Inorganic Crystal Structure Database**, 1972.
- [20] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA-SANTOS, C. O. "DEVELOPMENT OF A GRAPHIC INTERFACE FOR THE RIETVELD REFINEMENT USING DBWS". **J. of Applied Crystallography**, 33, 1189 (2000).
- [21] R. A. YOUNG, ALLEN C. LARSON, C.O. PAIVA-SANTOS; **User's Guide For DBWS Tools Rietveld Analysis Of X-Ray And Neutron powder Diffraction Patterns**, School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA (2000).
- [22] A. L. PATTERSON; The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, **Physical Review**, vol. 56, p. 978 (1939).
- [23] M. ESHRAGHI A, P. KAMELI; Magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by thermal treatment of ball-milled precursors, **Current Applied Physics**, vol. 11, p. 476-481 (2011).

Apêndice A

Seja a magnetização definida como:

M = momento de dipolo magnético por unidade de volume.

Seja o potencial vetor de um momento de dipolo é dado por $A(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{m} \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2}$, onde μ_0 é a permeabilidade no vácuo e R a distância do dipolo para o ponto de observação.

Em um objeto magnetizado, cada elemento de volume dV' transporta um momento de dipolo MdV' , onde o potencial vetor total é dado por:

$$A(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}') \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} dV'. \quad (\text{A.1})$$

Substituindo a seguinte identidade $\nabla' \left(\frac{1}{R} \right) = \frac{\hat{\mathbf{R}}}{R^2}$ na equação acima, temos:

$$A(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \left[\mathbf{M}(\mathbf{r}') \times \nabla' \left(\frac{1}{R} \right) \right] dV'. \quad (\text{A.2})$$

Usando a seguinte regra do produto, $\nabla' \times (f\mathbf{A}) = f(\nabla' \times \mathbf{A}) - \mathbf{A} \times (\nabla' f)$, ficamos com a seguinte expressão:

$$A(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \int \frac{1}{R} [\nabla' \times \mathbf{M}(\mathbf{r}')] dV' - \int \nabla' \times \left[\frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}')}{R} \right] dV' \right\}. \quad (\text{A.3})$$

O segundo termo pode ser substituído por uma integral de superfície se fizermos algumas manipulações no teorema de divergência, logo obtemos:

$$A(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \int \frac{1}{R} [\nabla' \times \mathbf{M}(\mathbf{r}')] dV' - \oint \frac{1}{R} [\mathbf{M}(\mathbf{r}') \times d\mathbf{a}] \right\}. \quad (\text{A.4})$$

Assim, as seguintes quantidades são definidas como as densidades de corrente ligante volumétrica e superficial:

$$\mathbf{J}_b = \nabla' \times \mathbf{M}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.5})$$

$$\mathbf{K}_b = \mathbf{M}(\mathbf{r}) \times \hat{\mathbf{n}}. \quad (\text{A.6})$$