Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

Faculdade de Ciências Exatas e Naturais – FANAT

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Antônia Veruska Benevides Pinheiro

NANOCOMPÓSITO DE $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$/Ag: SÍNTESE E PROPRIEDADES FÍSICAS

Mossoró-RN

2015

Antônia Veruska Benevides Pinheiro

NANOCOMPÓSITO DE $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$/Ag: SÍNTESE E PROPRIEDADES FÍSICAS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA

Orientador: Prof. Dr. João Maria Soares

Coorientador: Dr. Rodolfo Bezerra da Silva

Mossoró-RN

2015

Catalogação da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

Pinheiro, Antonia Veruska Benevides
Nanocomposito de $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$/Ag: síntese e propriedades físicas. / Antonia Veruska Benevides Pinheiro. – Mossoró, RN, 2015.

82 p.
Orientador: Prof. Dr. João Maria Soares

Dissertação (Mestrado em Física). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Faculdade de Ciências Exatas e Naturais. Programa de Pós-graduação em Física

1. Ferrita de cobalto. 2. Prata - Liga ferro-cobalto. 3. Nanocompósitos. 4.Nanopartículas. I. Soares, João Maria II.Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

UERN/BC CDD 530.12

Bibliotecária: Jocelania Marinho Maia de Oliveira – CRB 15 319

Antônia Veruska Benevides Pinheiro

NANOCOMPÓSITO DE $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$/Ag: SÍNTESE E PROPRIEDADES FÍSICAS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA

Aprovada em 10/09/2015

Banca Examinadora

Prof. Dr. João Maria Soares

Orientador

UERN

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández

Examinador externo

UFPE

Prof. Dr. Marco Antonio Morales Torres

Examinador interno

UFRN

.

Dedico esta dissertação à minha mãe Celeste(in memoriam), pois foi por ela toda a minha força para sempre continuar a caminhada. Dedico também ao meu pai Ronaldo, por todo o amor e por me incentivar a independência. Dedico aos meus irmãos, por sempre estarem perto mesmo estando longe. Por ultimo e não menos importante, dedico a Lucas meu amado sobrinho, que me fez ver o quão doce é a vida em apenas um olhar.

"A persistência é o menor caminho do êxito"

*(**Charles Chaplin**)*

Agradecimentos

Meu primeiro agradecimento é a Deus, pela vida.

Agradeço ao meu pai e a minha mãe (in memoriam), pelos ensinamentos e por sempre incentivarem a mim e aos meus irmãos a sermos fortes e vencermos as batalhas.

À minha Vó por todo amor dedicado a mim.

Ao professor Dr. João Maria Soares pela orientação, confiança e conhecimento.

Ao meu co-orientador Dr. Rodolfo Bezerra da Silva, pela orientação, paciência e incentivo.

Aos professores Dr. Marco Antonio Morales Torres e Dr. Eduardo Padrón Hernandéz, pelas discussões e contribuições a esse trabalho.

Aos meus irmãos Mari, Ronaldo, Elionaldo, Maria Eduarda e Thiago, pela cumplicidade sempre.

Ao meu amado companheiro Thiago Targino, por todo apoio, amor e por acreditar sempre que sou capaz.

Ao meu querido amigo Rair Macêdo, por me incentivar a iniciar na pesquisa científica e aos inúmeros atos de amizade enesquecíveis.

Aos meus colegas do mestrado, da graduação, por me ajudarem quando necessário, por trocas de conhecimento e por todos momentos vividos.

Aos meus colegas do Lamop, em especial a Ernani pela parceria nesse trabalho, a Holanda pela parceria durante a minha inicição científica, a Ozivan por todos os ensinamentos e a Elvis por toda a paciência para tirar minhas dúvidas em sínteses e demais.

Ao Prof. Thomas Dumelow, por todo o apreço comigo nas fases boas e ruins da minha jornada acadêmica.

À equipe de professores do mestrado e da graduação pelos ensinamentos.

Aos meus amigos e amigas, Paulo Vitor, Vanessa Amaral, Núbia, Daniele, Mackson, Marcos Vínicius, Ícaro, Adriano, Vanessa Marques, Mayara, Meirielle, Nina e Ana, pela

amizade.

Aos meus demais familiares, em especial Tia Joana, Simone, Isadora Benevides, Regina e meus queridos cunhados Isabella, Jefferson e Letícia.

À minha sogra Ivaneide, por toda atenção comigo e pelos incentivos.

Ao meu amado CÃOpanheiro fiel Madruguinha, que sempre me recebe com toda a felicidade que consegue demonstrar.

Ao Departamento de Física, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, RN, Brasil.

À Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Ensino Superior (CAPES) que foi agente financiador deste trabalho.

Resumo

Usando o método de co-precipitação de sais de ferro, cobalto e sais de prata dissolvido em uma solução do biopolímero quitosana, foram produzidas amostras do nanocompósito de ferrita de cobalto e prata variando os seus percentuais, $(CoFe_2O_4)_{100-X}Ag_X$ $(37 \leq X \leq 67)$. Estes nanocompósitos foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos em atmosfera redutora de H_2, sob uma temperatura de 300° C, variando o tempo de redução. Nanopartículas com estrutura núcleo-casca de $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$ foram obtidas com este tratamento térmico. A série de amostras dos nanocompósitos preparadas foram analisadas através de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), difratometria de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e magnetometria de amostra vibrante (VSM). Resultados de DRX mostraram a formação das fases cristalinas de $CoFe_2O_4$, $CoFe_2$ e Ag, todas com simetria cúbica e grupos espaciais: Fd-3m:1, Im-3m e Fm-3m, respectivamente. Os parâmetros de rede das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ diminuem com o percentual de prata. O diâmetro médio das nanopartículas de ferrita de cobalto variaram entre $4,3$ e $5,9$ nm. As nanopartículas de $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$ tiveram tamanho médio variando de 32 a 70 nm, a espessura da casca de $CoFe_2$ variou entre 12 e 30 nm. Micrografias de MEV mostraram que a prata possui dois tamanhos médios de partículas distintos em cada nanocompósito. A temperatura de bloqueio (T_B), coercitividade e magnetização de campo máximo de $CoFe_2O_4$ aumentaram com a diminuição da concentração de prata. Gráficos de Henkel e de δM mostram que as interações magnéticas presentes entre partículas de $CoFe_2O_4$ são dipolares e de troca. Nas nanopartículas de $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$ também foi observada interações tipo exchange-spring, devido ao acoplamento magnético entre o núcleo e a casca. O fenômeno de exchange-bias foi observado para todas as amostras medidas em baixa temperatura. Transição tipo vidro de spin foi observada através da curva field-cooling na amostra com nanopartículas de $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$ com tamanho médio de $32,6$ nm com $7,8$ nm de núcleo de $CoFe_2O_4$ e

$12,4$ nm de espessura de $CoFe_2$.

Palavras-chave: Ferrita de cobalto, Prata, liga ferro-cobalto, nanocompósitos, nanopartículas, propriedades magnéticas.

Abstract

We used the method of co-precipitation of silver and iron salts and cobalt dissolved in a solution of biopolymer chitosan, Cobalt ferrite and silver nanocomposites were synthesized of different concentrations $(CoFe_2O_4)_{100-X}Ag_X$ $(37 \leq X \leq 67)$. These nanocompósites were subjected to different thermal treatments in an hydrogen atmosphere H_2 at a 300° C with varying reduction times. Nanoparticles with core-shell structure of $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$ was obtained with this thermal treatment. The series samples of prepared nanocompsites were studied using x-ray spectroscopy (XRF), x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample magnetometry (VSM). XRD results showed the formation of crystalline phases of $CoFe_2O_4$, $CoFe_2$ and Ag, all with cubic symmetry and space groups: Fd-3m:1, Im-3m and Fm-3m, respectively. The crystal parameters of $CoFe_2O_4$ nanoparticles decrease with silver percentage. The average diameter of the cobalt ferrite nanoparticles varied from $4,3$ to $5,9$ nm. Nanoparticles of $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$ has average size ranging from 32 to 70 nm, the thickness of the shell $CoFe_2$ ranged from 12 to 30 nm. SEM micrographs showed that the silver nanoparticles had two different average sizes particle in each nanocomposite. The blocking temperature (T_B), coercivity and maximum magnetization field the $CoFe_2O_4$ increased with the decrease of the silver concentration. δM plots show that the magnetic interactions between $CoFe_2O_4$ particles are dipolar and exchange. In nanoparticle the $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$ was also observed exchange-spring type interactions due to magnetic coupling between the core and the shell. The exchange-bias phenomenon was observed for all samples measured at low temperature. Spin glass transition was observed in the field-cooling MxT curve in the sample with nanoparticles $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$ with an average size of 32.6 nm, 7.8 nm core of $CoFe_2O_4$ and 12.4 nm shell of $CoFe_2$.

Keywords: Ferrite of cobalt, silver, iron-cobalt alloy, nanocomposites, nanoparticles, magnetic properties.

Sumário

Lista de Tabelas **i**

Lista de Figuras **iv**

Introdução **1**

1 Revisão Bibliográfica **4**

1.1 Ferritas 4

1.1.1 Ferrita de Cobalto $CoFe_2O_4$ 6

1.2 Liga Ferro Cobalto $Fe_{1-x}Co_x$ 7

1.3 Estrutura Core/Shell tipo $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$ 8

2 Modelos e Fenômenos Magnéticos **10**

2.1 Modelo de Stoner Wohlfarth 10

2.2 Exchange Bias 11

2.3 Medidas de M_d - M_r e δM 13

2.4 Gráficos δM 14

3 Procedimento Experimental e Métodos de Caracterização **17**

3.1 Materiais utilizados 17

3.2 Síntese das amostras de $(CoFe_2O_4)_{(100-x)}Ag_x$ pelo método de coprecipitação 18

3.3 Redução térmica das amostras em atmosfera de H_2 22

3.3.1 Redução térmica das amostras em atmosfera de H_2 por 30 minutos 23

3.3.2 Redução térmica das amostras em atmosfera de H_2 por 90 minutos 24

3.4 Técnicas para medidas de caracterização estrutural 25

3.4.1 Difração de Raios-X 25

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura 29

3.4.3 Fluorescência de Raios-X 31
3.5 Técnicas de medidas de Magnetização 34
3.5.1 Sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS®) 34
3.5.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) 34

4 Resultados e Discussões **38**
4.1 Resultados Estruturais 38
4.1.1 Espectrometria de Flourescência de Raios-X 38
4.1.2 Difratometria de raios-X 39
4.1.3 Microscopia eletrônica de Varredura 47
4.2 Medidas Magnéticas 50
4.2.1 Medidas de ZFC-FC 50
4.2.2 Medidas de MxH à temperatura ambiente 55
4.2.3 Medidas de MxH 10K 60
4.2.4 Medidas de Md/Mr em temperatura ambiente 67
4.2.5 Medidas de Md/Mr a 10K 71

5 Conclusões **74**

Referências Bibliográficas **76**

Lista de Tabelas

1.1 Classificação de algumas ferritas quanto ao arranjo cristalino. 5
1.2 Temperatura de Curie de alguns elementos e ferritas. 6

3.1 Relação de reagentes utilizados. 18
3.2 Concentração dos elementos nas amostras. 19
3.3 Massa dos Nitratos. 20

4.1 Concentração dos elementos. 39
4.2 Resultados dos Refinamentos Rietveld de todas as amostras. 46
4.3 Peso (%) das amostras. 47
4.4 Dados das Medidas de MxH Ambiente. 59
4.5 Dados das Medidas de MxH a 10K. 66

Lista de Figuras

1.1 Representação esquemática de uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (FONTE: Marcelo F. Moreira, Estrutura cristalina dos metais). 5

1.2 Distribuição dos momentos magnéticos da $CoFe_2O_4$. 7

1.3 Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da liga Fe-Co [30]. 8

2.1 Diagrama da configuração de spins e sua curva de magnetização [35], [36]. . 12

2.2 Esquema de medida das curvas de remanência $M_r(H)$ e $M_d(H)$. 13

2.3 Curvas de remanência para um sistema idealizado de partículas monodomínio sem interação e com anisotropia uniaxial. [40]. 15

2.4 Plot de Henkel para um sistema idealizado de partículas monodomínio sem interação e com anisotropia uniaxial. 16

3.1 Esquema de mistura das soluções. 21

3.2 Sequência da síntese. 22

3.3 Forno Tubular do LAMOp - UERN. 23

3.4 Rampa de redução 30 minutos. 24

3.5 Rampa de redução 90 minutos. 25

3.6 Difração de Raios-X. 26

3.7 Difratômetro de raios-X do Lamop - UERN. 28

3.8 Representação esquemática dos componentes do Microscópico de Varredura. 30

3.9 Microcópico eletrônico de varredura do LAMOp - UERN. 31

3.10 representação da emissão de raios-X.(Fonte: Manual ARL 9900 Intellipower Series, Nº AA83654-02, Thermo Fisher Scientific, 2007). 32

3.11 Espectrometro de flourescência de raios-X do Lamop - UERN. 33

3.12 Modelo do PPMS utilizado UFRN (FONTE: Manual Quantum Design, PPMS DynaCool). 35

3.13 Esquema do funcionamento do VSM. 36
3.14 VSM do LAMOP - UERN 37

4.1 Difratogramas de raios-X das amostras (a) $CFOAg_{67}$, (b) $CFOAg_{57}$ e (c) $CFOAg_{38}$ 40
4.2 Difratogramas de raios-X das amostras (a) $CFOAg_{67}$, (b) $CFO@CF1Ag_{67}$ e (c) $CFO@CF2Ag_{67}$ 41
4.3 Difratogramas de raios-X das amostras (a) $CFOAg_{57}$, (b) $CFO@CF1Ag_{57}$ e (c) $CFO@CF2Ag_{57}$ 42
4.4 Difratogramas de raios-X das amostras (a) $CFOAg_{38}$, (b) $CFO@CF1Ag_{38}$ e (c) $CFO@CF2Ag_{38}$ 43
4.5 Refinamento usando apenas uma fase de Ag 44
4.6 Refinamento de DRX da amostra $CFO@CF2Ag_{38}$ (a) gráfico experimental e ajuste, fases refinadas de (b) Ag1 e Ag2, (c) $CoFe_2O_4$ (d) $CoFe_2$ 45
4.7 Medida de microscopia eletrônica de varredura (SEM) pra amostra $CFOAg_{67}$ 48
4.8 Medida de microscopia eletrônica de varredura (SEM) pra amostra $CFO@CF1Ag_{67}$ 49
4.9 Medida de microscopia eletrônica de varredura (SEM) pra amostra $CFO@CF2Ag_{67}$ 49
4.10 Histograma dos tamanhos das partículas $CoFe_2O_4@CoFe_2$ 50
4.11 Medidas de ZFC/FC das amostras, (a)$CFOAg_{67}$, (b)$CFOAg_{57}$ e (c)$CFOAg_{38}$. 52
4.12 Relação entre a temperatura de bloqueio (T_B) e os parâmetros de rede das partículas. 53
4.13 Medida de ZFC/FC da amostra $CFO@CF1Ag_{67}$. 54
4.14 Medida de ZFC/FC da amostra $CFO@CF2Ag_{67}$. 54
4.15 Medidas de MxH ambiente para as amostras (a) $CFOAg_{67}$ e $CFOAg_{57}$ feitas no PPMS, (b) $CFOAg_{67}$, $CFOAg_{57}$ e $CFOAg_{38}$ feitas no VSM. 56
4.16 Medidas de MxH à temperatura ambiente das amostras $CFOAg_{67}$, $CFO@CF1Ag_{67}$ e $CFO@CF2Ag_{67}$ 57
4.17 Medidas de MxH à temperatura ambiente das amostras $CFOAg_{57}$, $CFO@CF1Ag_{57}$ e $CFO@CF2Ag_{57}$ 58
4.18 Medidas de MxH à temperatura ambiente das amostras $CFOAg_{38}$, $CFO@CF1Ag_{38}$ e $CFO@CF2Ag_{38}$ 59
4.19 Medida de MxH da amostra $CFOAg_{67}$ resfriada com campo. 60
4.20 Comportamento H_c e H_{eb} da amostra $CFOAg_{67}$. 61

4.21 MxH à 4 K CFOAg$_{67}$. 62
4.22 Medidas de MxH à 10 K das amostras CFO@CF1Ag$_{67}$ e CFO@CF2Ag$_{67}$. . 62
4.23 Medida da amostra CFO@CF2Ag$_{67}$ a 300K e à 4K resfriado com campo. . 63
4.24 Medidas de MxH a 10 K das amostras CFOAg$_{57}$, CFO@CF1Ag$_{57}$ e CFO@CF2Ag$_{57}$ 64
4.25 Medidas de MxH a 4 K resfriada com e sem campo e MxH à 300K da amostra CFOAg$_{57}$. 65
4.26 Medidas de MxH a 10K das amostras CFOAg$_{38}$, CFO@CF1Ag$_{38}$ e CFO@CF2Ag$_{38}$ 65
4.27 Medidas feitas a Temperatura ambiente(a) Curvas de remanência inversa, M$_{d(H)}$, versus a remanência direta, M$_{r(H)}$, para várias amostras, (b) Evolução das curvas de δM para várias amostras. 68
4.28 (a) Curvas de remanência inversa, M$_{d(H)}$, versus a remanência direta, M$_{r(H)}$, para várias amostras, (b) Evolução das curvas de δM para várias amostras 70
4.29 Medidas feitas a 300 K (a) Curvas de M$_{d(H)}$ - M$_{r(H)}$, para várias amostras, (b) Evolução das curvas de δM. 71
4.30 Medidas feitas a 300 K (a) Curvas de remanência inversa, M$_{d(H)}$, versus a remanência direta, M$_{r(H)}$, para várias amostras, (b) Evolução das curvas de δM para várias amostras 73

Introdução

Em 29 de dezembro de 1959, Feynman proferiu a palestra no encerramento do encontro da Sociedade Americana de Física, que naquele ano foi organizado pelo Instituto de Tecnologia da Califórnia. "Há muito espaço lá embaixo" foi o título que o físico norte-americano escolheu para sua palestra, com a perspectiva de que poderíamos produzir objetos já existentes em escalas muito menores. Tal provocação levantada pelo físico Feynman, fez surgir o interesse em maneiras de se preparar materiais (compostos) com tamanho na ordem de nanômetros, que supostamente poderiam dar contribuições científicas e tecnológicas enormes aos sistemas utilizados naquela época. Outro ponto levantado por Feynman foi a possibilidade de projetar e criar novos materiais, com propriedades físicas e químicas previamente determinadas, mediante a manipulação direta de átomos. O seu questionamento foi: "O que aconteceria se pudéssemos dispor os átomos um por um da forma como desejamos?" [1]. O que ele acreditava era que se ao invés de fazer uso de minerais "brutos", trabalhássemos com certos arranjos de átomos, teríamos uma variedade incrível de novos materiais com a junção das propriedades que as substâncias podem ter e diferentes coisas poderiam serem feitas com eles. Esse discurso foi considerado o ponto de partida da nanociência.

Embora este discurso tenha sido em 1959, apenas em 1974 o termo nanotecnologia foi criado pelo professor da Tokyo Science University, o japonês Norio Taniguchi [2]. Ele cunhou esse nome para descrever processos controlados na escala nanométrica, como a deposição atômica e outros métodos. Finalmente, no ano de 2000 a nanotecnologia começou a ser desenvolvida em laboratórios e as pesquisas aumentaram significativamente, tanto que hoje é o centro das atenções em várias áreas da ciência.

O termo "nanopartícula" refere-se a um objeto com dimensões aproximadamente entre 1 e 100 nanômetros (nm) [3], equivalente a cerca de 100 átomos. A síntese de nanopartículas tem como expectativa a produção de um material uniforme (com domínio da

morfologia, do tamanho e da distribuição do tamanho de partícula), reprodutível e cujas propriedades (físicas e químicas) sejam controladas. Diante deste cenário, vem-se surgindo constantemente novas formas de síntese de nanopartículas, com cada vez mais controle de tamanho e formas. Devido a esse controle de produção, uma das áreas que mais se beneficia com essas caraterísticas é a de magnetismo. Hoje em dia se consegue produzir partículas de tamanhos da ordem de nanômetros com características magnéticas bem mais relevantes do que materiais encontrados na forma de *Bulk* (grande). Estas nanopartículas magnéticas podem ser sintetizadas por vários métodos (e.g., química e física) com tamanhos controláveis.

Os fatores que determinam as propriedades das nanopartículas magnéticas são tanto tamanho quanto a forma, "quanto mais próxima da forma esférica e maior a uniformidade de tamanho, maior será a eficiência na aplicabilidade destas nanopartículas" [4], então é de suma importância o controle do tamanho e a distribuição do mesmo para as nanopartículas durante a síntese.

Surgindo como uma nova classe de materiais, os nanocompósitos apresentam propriedades diferenciadas quando comparadas à suas fases constituintes separadamente. Os nanocompósitos são materiais que incorporam partículas nanométricas numa matriz de material normal, sendo considerado um material multifásico que exibe propriedades das fases que as constituem. O resultado da adição de nanopartículas é uma melhoria drástica nas propriedades que podem incluir resistência mecânica, dureza, condutividade eléctrica ou térmica e magnéticas. Pretende-se com esses nanocompósitos, que uma melhor combinação de propriedades das fases constituintes seja alcançada.

Os nanocompósitos magnéticos (NM's) compostos por materiais magnéticos e não-magnéticos, como óxidos de ferro e prata tem atraído uma grande atenção na área da biomedicina, em especial no tratamento de células cancerígenas [5], [6], [7]. Uma das aplicações das nanopartículas magnéticas (NPM's) é com o transporte de fármacos para o tratamento de câncer. Nanopartículas magnéticas podem aquecer tecidos tumorais in vivo sob campos magnéticos AC externos e induzir morte das células cancerígenas. Este método terapêutico tem sido considerado eficaz e avançou-se em fases de testes clínicos, [8], [9]. Entretanto, estudos detalhados mostraram que para o tratamento do tumor deve ser injetada uma alta concentração de NPM's para obter a dose térmica clinicamente necessária devido à complicada transferência de calor in vivo e da limitada eficiência térmica

das NPM's [10], [11]. A fim de diminuir a dose dessas NPM's e aumentar o efeito mortal nas células cancerígenas, o tratamento por hipertermia usando nanopartículas magnéticas (NPM's) necessitam de agentes termo-sensíveis para aumentar a sua termo-sensibilidade nas células cancerosas. Recentes estudos de nanopartículas em radiossensibilidade de células cancerosas mostraram que as nanopartículas de prata podem aumentar a eficiência na morte dessas células no tratamento por radiação [12], [13], [14], [15].

Alguns trabalhos nessa vertente [16], [17], [18], produziram nanocompósitos magnéticos usando a prata como separador magnético. Outros trabalhos fizeram um estudo de nanocompósitos com estrutura core/shell [19], [20], [21]. Em particular, a fase $CoFe_2O_4$ é conhecida como um material magneticamente duro com alta coercividade e magnetização de saturação moderada. Por outro lado, a fase da liga $CoFe_2$ é conhecida como um material magneticamente mole e apresenta uma alta magnetização de saturação e baixa coercividade. Desta forma, a alta coercividade da $CoFe_2O_4$ é combinada com a alta magnetização de saturação da liga $CoFe_2$ resultando em um nanocompósito do tipo $CoFe_2O_4/CoFe_2$.

O presente trabalho teve como objetivo, a síntese do nanocompósito $CoFe_2O_4@CoFe_2/Ag$, a fim de estudar as interações existentes entre partículas de $CoFe_2O_4$ e interações entre o núcleo ($CoFe_2O_4$) e a casca ($CoFe_2$).

A estrutura desse trabalho está organizada da seguinte forma: Primeiramente é feita uma introdução do que será mostrado em todo o trabalho. No Capítulo 1 são discriminadas as principias características dos materiais estudados. No Capítulo 2 é mostrado alguns conceitos relevantes sobre os fenômenos magnéticos que serão úteis para o entendimento dos resultados obtidos nesse trabalho. No Capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais e as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões, e por último, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

1.1 Ferritas

As ferritas são óxidos, em geral magnéticos, são compostos constituídos por Fe e outros metais. As ferritas são do grupo ferrimagnético, que exibem magnetização à temperatura ambiente. Esta magnetização desaparece quando o composto é aquecido até uma determinada temperatura (temperatura de Curie), fazendo com que este material adquira propriedades paramagnéticas [22]. As ferritas são classificadas em quatro grupos, o que as classificam é a sua estrutura cristalina, como: hexagonal (ex: $BaFe_{12}O_{19}$), granadas(ex: $Y_3Fe_5O_{12}$), perovskita(ex: $YFeO_3$) e espinéio(ex: $CoFe_2O_4$).

Um dos seus subgrupos, o espinélio, apresenta um grande valor tecnológico, devido a suas diferenciadas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas. A célula unitária da estrutura de espinélio é constituída de oito formulas mínimas do tipo AB_2O_4, de modo que cada célula unitária possui 32 íons de oxigênio, 8 cátions divalentes e 16 cátions trivalentes, resultando assim em 64 posições possíveis para os cátions nos sítios tetraédricos e 32 nos octaédricos. A estrutura espinélio é essencialmente cúbica, com íons de oxigênio formando uma estrutura de rede cúbica de face centrada (CFC) (ver figura 1.1) e com cátions divalentes magnéticos como, (Mg^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}), e não magnéticos ocupando o espaço entre eles [23].

A estrutura espinélio pode-se apresentar de maneiras diferentes, normal, invertida ou mista, dependendo da sua distribuição de cátions. Na estrutura espinélio normal a distribuição dos íons é feita de tal forma que os divalentes ocupam as posições tetraédricas (A), e os íons trivalentes ocupam as posições octaédricas (B). Já na espinélio inverso os

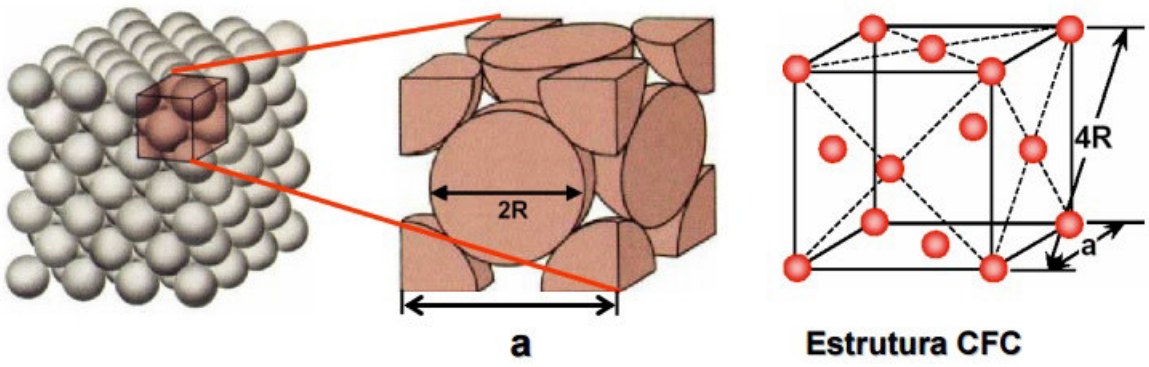

Figura 1.1: Representação esquemática de uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (FONTE: Marcelo F. Moreira, Estrutura cristalina dos metais).

íons divalentes tem preferência pelos sítios octaédricos, enquanto que os íons trivalentes ocupam, na mesma proporção, os sítios octaédricos e tetraédricos [4]. Na Tabela 1.1 podemos observar a classificação de algumas ferritas quanto ao tipo de arranjo cristalino (espinélio normal ou inverso).

Tabela 1.1: Classificação de algumas ferritas quanto ao arranjo cristalino.

Formula Geral	Tipo
$MnFe_2O_4$	Normal
$ZnFe_2O_4$	Normal
$FeFe_2O_4$	Inverso
$CoFe_2O_4$	Inverso

As ferritas são classificadas magneticamente como ferrimagnéticas, como citado anteriormente. Os materiais ferrimagnéticos possuem dois tipos diferentes de íons magnéticos que se orientam antiparalelamente. A magnetização resultante não é nula devido aos íons serem diferentes. A resultannte magnética é geralmente inferior à do ferromagnetismo, e outra diferença entre esses materias é que a condutividade elétrica é muito pequena nos ferrimagnéticos [24]. Quando o material é submetido a uma temperatura superior à Temperatura de Curie (T_c), ele perde o ordenamento ferrimagnético e passa a se comportar como um paramagnético, acima desta temperatura o material não apresenta magnetização efetiva. Esta temperatura depende do tipo de material magnético. A Tabela 1.2 mostra as temperaturas de Curie (T_c) para algumas Ferritas.

Tabela 1.2: Temperatura de Curie de alguns elementos e ferritas.

Composto	Temperatura (° C)
Níquel	358
Gadolínio	16
Cobalto	1131
Ferro	770
$MnFe_2O_4$	141
$ZnFe_2O_4$	500
$CoFe_2O_4$	520

As ferritas podem ser classificadas como "moles" ou "duras", representando um comportamento modificado na curva de histerese. As magneticamente moles, além de possuírem propriedades magneticas adequadas, elas são isolantes, exibindo altas resistividades elétricas. Isso é bom para aplicações eletrônicas, que envolvem frequências elevadas. Já as magnéticamente duras são mais usadas em imãs permanentes.

1.1.1 Ferrita de Cobalto $CoFe_2O_4$

A ferrita de cobalto apresenta a fórmula química $CoFe_2O_4$, pertence ao grupo espacial Fd-3m e tem estrutura cristalina cúbica de face centrada do tipo espinélio parcialmente inversa, como podemos observar na formula:

$$(Co_{\delta}^{2+}Fe_{1-\delta}^{3+}O_4)[Co_{1-\delta}^{2+}Fe_{1+\delta}^{3+}]O_4^{2-} \tag{1.1}$$

Essa expressão é obtida em temperatura ambiente. Nela encontramos até 24% dos íons Co^{2+} no sítio tetraédrico, e o valor de δ (grau de inversão), depende do tratamento térmico. O grau de inversão é devido à alta eletronegatividade do oxigênio em relação aos íons metálicos na estrutura, tendo em vista que favorece ligações de caráter iônico forte com os cátions divalentes e trivalentes [25]. A ocupação dos sítios tetraédricos, Fe(A)/Fe(B), depende dos métodos de preparação, variando de $0,61$ a $0,87$ para amostras resfriadas lentamente e rapidamente, respectivamente [26]. Na $CoFe_2O_4$ o ferrimagnetismo surge devido ao fato do antiferromagnetismo da interação de supertroca J_{AB} ser muito maior

do que J_{BB}, onde os momentos magnéticos dos íons na posição B estão alinhados paralelamente na direção de uma magnetização líquida e antiparalelamente aos momentos da posição A, ver na Figura 1.2.

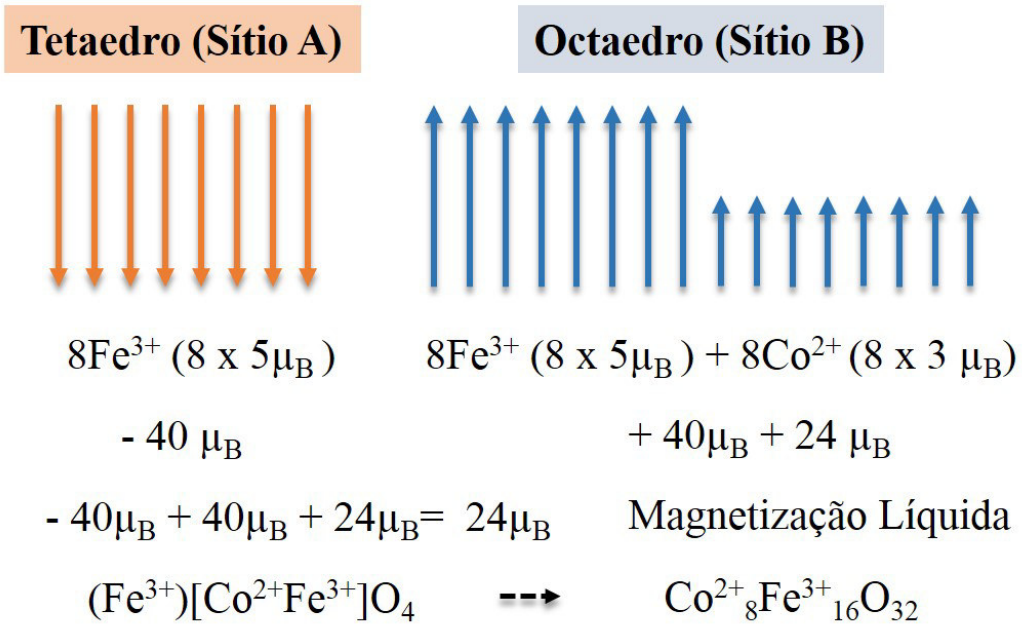

Figura 1.2: Distribuição dos momentos magnéticos da $CoFe_2O_4$.

A ferrita de cobalto apresenta propriedades magnéticas diferenciadas e é bastante estudada. Ela é a única entre as ferritas de estrutura cristalina cúbica que é magneticamente dura [27]. Esta propriedade, juntamente com a sua grande estabilidade física e química, faz das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ adequadas para aplicações como, carregadores de fármacos, imagem por ressonância magnética, hipertermia magnética e é também uma forte candidata para o uso em gravações de alta densidade [4]. O caráter magnético das partículas utilizadas para a gravação de mídia depende crucialmente do tamanho, forma e pureza dessas nanopartículas [28]. Estas partículas devem ser monodomínio, de fase pura, que tem elevada coercividade e magnetização média. É um material ferrimagnético com spins ao longo da direção [110], dependendo do método de síntese [29].

1.2 Liga Ferro Cobalto $Fe_{1-x}Co_x$

As ligas de $Fe_{1-x}Co_x$ (ferro-cobalto) são materiais magneticamente moles. Essas ligas metálicas de $Fe_{1-x}Co_x$ apresentam uma alta magnetização de saturação, alta temperatura de Curie e baixa anisotropia magnetocristalina comparado com outros materiais [25].

A liga metálica $Fe_{1-x}Co_x$ bulk, à temperatura ambiente, apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e parâmetro de rede 2,86 Å, (ver Figura 1.3) para $x = 0 - 73\%$ de cobalto enquanto que para maiores concentrações de cobalto é observado a estrutura cúbica de face centrada (CFC). O diâmetro mínimo crítico onde, a partir do qual, as partículas passam a ser superparamagnéticas é de aproximadamente 4 nm [30].

Estes materiais apresentam uma forte dependência entre as propriedades magnéticas, a composição e o tamanho das partículas. A magnetização de saturação, por exemplo, para um material bulk, tem uma forte dependência com a composição e apresenta um valor máximo de aproximadamente 240 emu/g a temperatura ambiente, para 35% de cobalto.

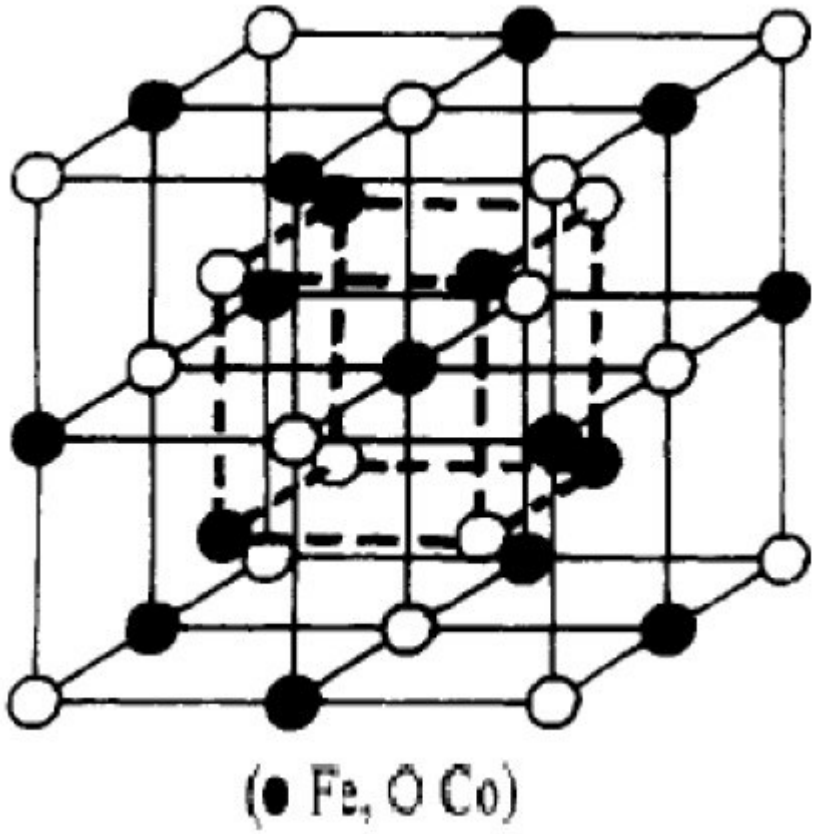

Figura 1.3: Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da liga Fe-Co [30].

1.3 Estrutura Core/Shell tipo $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$

A necessidade de melhorar algumas propriedades magnéticas usando nanopartículas de núcleo-revestimento tem inspirado uma área de grande interesse científico e tecnológico [31].

Por seu nome, as partículas com núcleo e camadas são uma classe de partículas que contêm um núcleo e um invólucro. O núcleo e a casca podem ser diferentes materiais ou os mesmos materiais com estruturas diferentes.

Dentre os óxidos metálicos magnéticos nanoparticulados que podem ser usados neste tipo de estrutura, destacam-se as ferritas cúbicas, especialmente aquelas contendo ferro trivalente. Esses materiais incorporam uma série de características que os tornam competitivos como base material para a construção de sistemas mais complexos e dedicados a diferentes aplicações [4]. Apresentam composição química e estrutural estáveis em atmosfera ambiente e em uma ampla faixa de temperaturas acima da ambiente, são ferrimagnéticos com temperaturas de Curie bem acima da ambiente e apresentam magnetização de saturação relativamente elevadas.

É possível, produzir nanocompósitos altamente cristalinos de $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$ onde a fase magneticamente mole é a $CoFe_2$ e a magneticamente dura é a $CoFe_2O_4$, provenientes de uma mesma fase inicial, para uso em ímãs permanentes de alto desempenho e dispositivos de armazenamento de dados [20].

Capítulo 2

Modelos e Fenômenos Magnéticos

Os nanocompósitos em geral podem ser formados por pelo menos dois tipos de nanopartículas com propriedades físicas e químicas diferentes, como por exemplo: magnética/não-magnética, ferromagnética (FM)/antiferromagnética (AFM), magnética/condutor-não-magnética, entre outras. As propriedades magnéticas das nanopartículas no regime de tamanho monodomínio podem ser analisadas usando o modelo de Stoner Wohlfarth. Quando essas nanopartículas têm diferentes propriedades magnéticas, como: AFM-FM, FM-Ferrimagnético, AFM-Ferrimagnético, AFM-Superparamagnético, elas podem apresentar interações magnéticas do tipo exchange-bias, exchange-spring, vidro de spin, interações dipolares e de troca. Algumas técnicas e procedimentos experimentais podem ser usados para obter alguns parâmetros magnéticos que caracterizam estes comportamentos magnéticos, como serão mostrados nas próximas seções.

2.1 Modelo de Stoner Wohlfarth

O primeiro modelo empregado para descrever o magnetismo de pequenas partículas foi desenvolvido por Stoner e Wohlfarth (1948) [32], e é usado ainda hoje. Neste tratamento, as partículas são consideradas elipsoides monodomínio homogêneas. O modelo de Stoner-Wohlfarth corresponde à abordagem micromagnética mais simples, que despreza o termo de troca na função energia total e as interações entre partículas.

A energia de cada um destes elipisoides na presença de um campo H, que forma um ângulo α com a direção de fácil magnetização da partícula, a qual forma um ângulo θ com

o momento magnético, é dada por:

$$E = KVsen^2\theta - \mu M_B H cos(\alpha - \theta) \tag{2.1}$$

onde E é a energia magnética, K é a constante de anisotropia magnética da nanopartícula, V é o volume da nanopartícula, θ é o ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo de fácil magnetização da nanopartícula e M_B é a magnetização a campo máximo. O eixo de anisotropia aqui coincide com o eixo maior do elipsoide. O mecanismo físico que da origem à anisotropia pode ser a interação dipolar (anisotropia de forma) ou um efeito combinado da anisotropia cristalina e a anisotropia de forma, ao longo do mesmo eixo.

Com H= 0, a magnetização aponta ao longo do eixo de anisotropia; com um campo magnético não-nulo, a magnetização gira e o problema é reduzido a uma configuração planar ($\theta = \pi/2$).

Minimizando a energia em função de θ, obtemos a magnetização versus H para cada valor do ângulo θ e de H. Somando sobre todos os ângulos, obtêm-se a curva de magnetização de um conjunto de partículas, a qual apresenta (a T = 0 K) um valor da remanência igual à metade da magnetização de saturação M_s.

2.2 Exchange Bias

O fenômeno "exchange bias"(EB) foi observado pela primeira vez em 1956 por Meiklejohn e Bean [33], [34] em sistemas de nanopartículas de Co com superfícies oxidadas, caracterizando um sistema núcleo camada. Eles atribuíram a esse fenômeno uma anisotropia magnética unidirecional ("exchange anisotropy") gerada pela interação entre os spins do cobalto, que é ferromagnético (FM), e os spins da superfície oxidada (óxido de cobalto - CoO), que é antiferromagnética (AFM), quando as partículas são resfriadas desde uma temperatura inicial T_i ($T_N < T_i < T_C$) até uma temperatura final $T_f < T_N$, considerando $T_C > T_N$ (T_N é a temperatura de Néel do AFM e T_C é a temperatura de Curie do FM).

Nogués et al [35], [36] fizeram uma ilustração considerando que se resfriarmos um determinado material, com interface AF-FM, na presença de um campo magnético estático, a partir de uma temperatura superior à temperatura de Néel (T_N) e inferior à temperatura de Curie (T_C), iremos observar o fenômeno de Exchange Bias. Assim, nesta faixa de temperatura, quando aplicamos um campo magnético capaz de saturar a camada FM alinhando os momentos com o campo, os spins da camada AF permanecem desordenados,

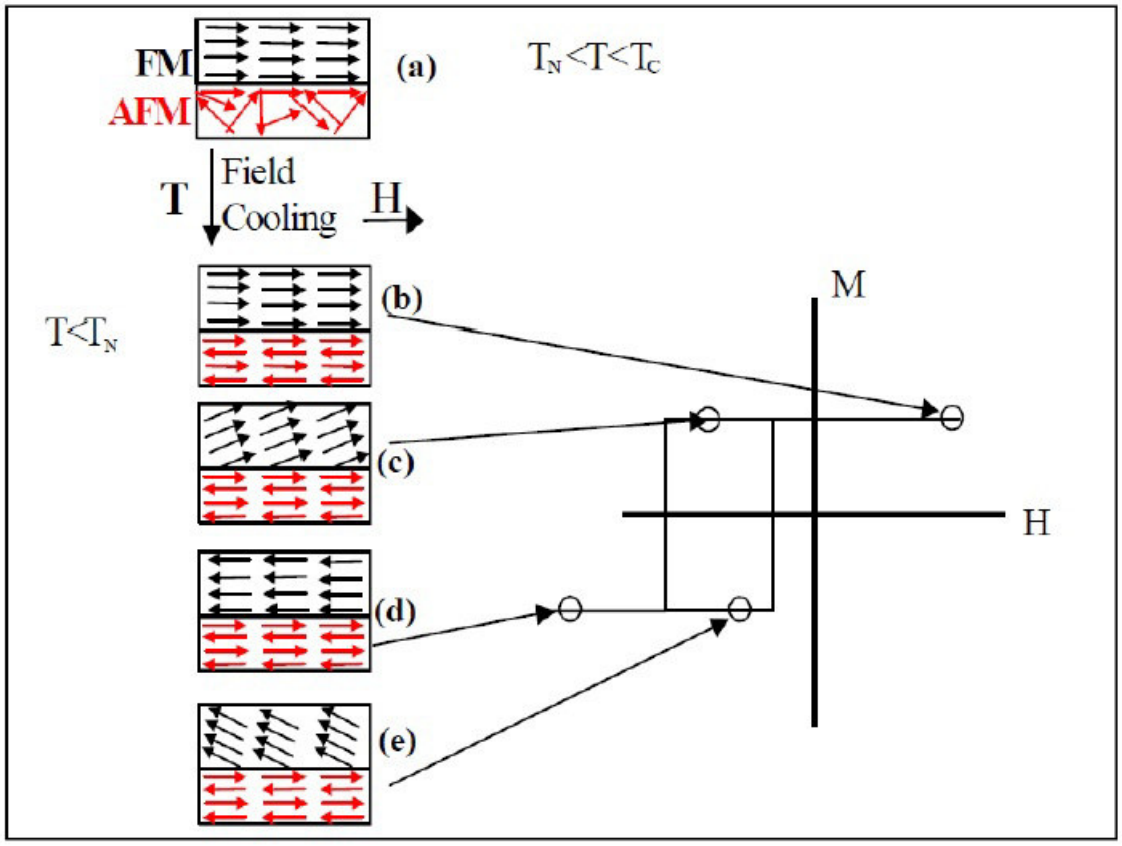

Figura 2.1: Diagrama da configuração de spins e sua curva de magnetização [35], [36].

como nos mostra a Figura 2.1 (a). Mantendo o campo magnético e resfriando o sistema a uma temperatura menor do que a temperatura de Néel, os spins da interface alinham-se também FM, porém devido as interações com o restante da rede AF, resultará em uma magnetização nula, como nos mostra a Figura 2.1 (b). Após a inversão do campo, os spins do material FM iniciam uma rotação, como a camada AF é magneticamente dura, os spins AF permanecem em sua configuração atual, desta forma, os spins AF da interface exercerão um torque sobre os spins FM como nos mostra a F

igura 2.1 (c), fazendo com que exista uma anisotropia unidirecional, devido esta configuração estável adquirida pela interface. A partir disso, podemos concluir que será necessário um campo maior para inverter completamente os spins da fase AF do que o campo necessário para retornar a posição inicial, provocando assim o característico deslocamento da curva de histerese. Vale ressaltar que, este modelo fenomenológico se baseia nas seguintes suposições: os spins AF permanecem inalterados mesmo com a aplicação do campo, o eixo dos spins AF é paralelo aos FM e a interface entre as duas fases é perfeitamente paralela.

2.3 Medidas de M_d - M_r e δM

Diferentemente das medidas de magnetização, as medidas de remanência dependem da história magnética do sistema. As curvas de remanência magnética: M_r (curva de remanência direta, medida partindo do estado desmagnetizado e normalizada pela remanência de saturação) e M_d (curva de remanência inversa, medida partindo do estado previamente saturado e também normalizada pela remanência de saturação) [37], [38], são usadas principalmente para investigar materiais particulados usados como mídia de gravação. Ambas são medidas no intervalo $0 < \mathrm{H} < H_{max}$.

A medida de M_r começa a partir do estado desmagnetizado da amostra (magnetização nula), como ilustrado na Figura 2.2, e a curva pode ser obtida simultaneamente com a curva de magnetização inicial: é aplicado um campo magnético H_1 e medida a magnetização: é retirado o campo e medido a remanência que é relacionada com este campo H_1: é aplicado um campo maior H_2 e medido a magnetização: é retirado o campo e medido a remanência relacionada com este campo H_2: e assim sucessivamente até o campo máximo. Ao graficar-se os valores de remanência contra os valores de campo (H) obtém-se a curva $M_r(H)$.

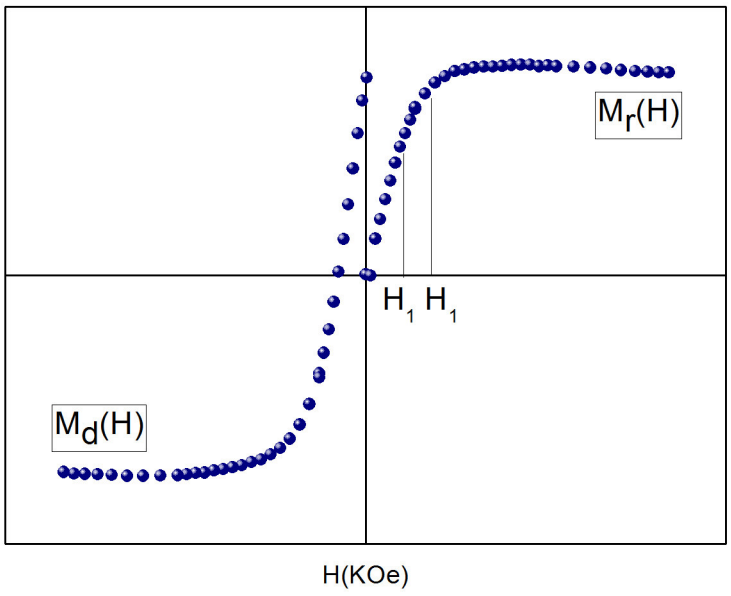

Figura 2.2: Esquema de medida das curvas de remanência $\mathrm{M}_r(\mathrm{H})$ e $\mathrm{M}_d(\mathrm{H})$.

A medida de $M_d(H)$ começa a partir do estado saturado da amostra: é aplicado um campo magnético inverso (no outro sentido) e medido a magnetização, é retirado o campo e medido a remanência relacionada com este campo: é aplicado um campo inverso maior e medido a magnetização; é retirado o campo e medido a remanência relacionada com este campo; e assim sucessivamente até o campo máximo inverso. Existe um campo para o qual a remanência é nula, chamado o campo coercivo da remanência (H_r). Ao graficar-se os valores de remanência contra os valores de campo (H) obtém-se a curva M_d .

Uma técnica baseada nestas curvas, o gráfico de δM [38], vem sendo usada por ser muito sensível a pequenas mudanças nas curvas de remanência produzidas por interações entre as regiões magnéticas da amostra. Entretanto, a forma dos gráficos de interação depende muito do processo de desmagnetização.

2.4 Gráficos δM

A maioria dos métodos usados para estimar os efeitos das interações magnéticas em materiais particulados e em multicamadas com anisotropia uniaxial são baseados na relação de Stoner-Wohlfarth [32]:

$$M_d(H) = 1 - 2M_r(H) \tag{2.2}$$

onde $M_r(H)$ e $M_d(H)$ são as magnetizações remanentes, normalizadas pela remanência de saturação, e H é o campo externo aplicado. Na derivação dessa relação, não se fazem considerações particulares sobre a distribuição de orientações das partículas. Assim, esta equação tanto é válida para um conjunto de partículas isotrópicas bem como para um de partículas orientadas. As considerações que limitam sua validade são as seguintes:

- Deve-se ter partículas uniaxiais monodomínio, porque considera-se a existência de exatamente dois mínimos de energia equivalentes com magnetização oposta para cada partícula.

- As partículas devem ser não-interagentes, pois como explora-se a simetria dos ciclos de uma partícula, que somente existe se não há interação com campo somada ao campo externo.

Uma curva exemplificando o comportamento das curvas de remanência de tal sistema é apresentada na Figura 2.3. Esta representação torna a relação clara. Como cada partícula

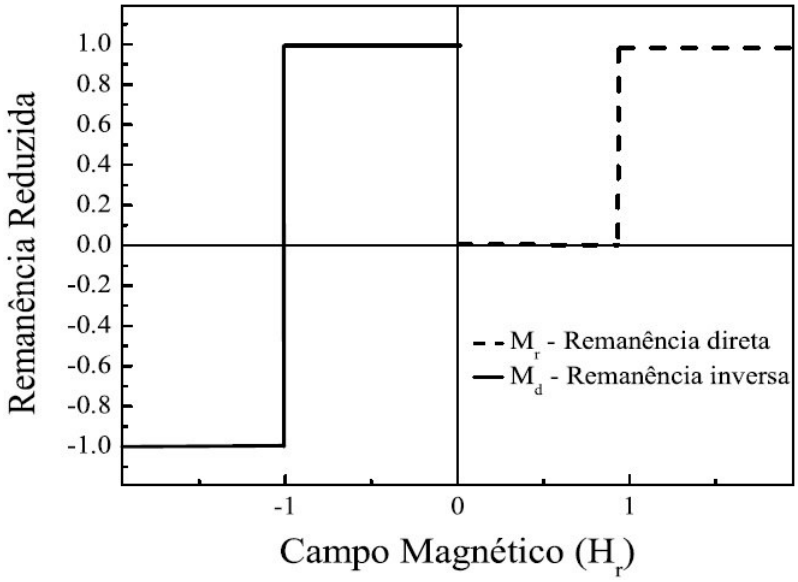

Figura 2.3: Curvas de remanência para um sistema idealizado de partículas monodomínio sem interação e com anisotropia uniaxial. [40].

tem apenas dois valores possíveis de remanência (1 ou -1), são apenas duas regiões a serem consideradas: $H < H_r$ e $H > H_r$, e em ambas a solução é a mesma.

Henkel [37] foi o primeiro a notar que para o caso de partículas com anisotropia uniaxial, a variação experimental de $M_r(H)$ com $M_d(H)$ mostra gráficos com curvaturas tanto positivas quanto negativas. O gráfico para o caso de partículas sem interação, desmagnetizada pela aplicação de um campo alternado ou termicamente, corresponde a um gráfico linear com inclinação -2, como pode ser visto na Figura 2.4. Desvios do comportamento linear em vários campos podem ser convenientemente representados por gráficos de δM, definido por Kelly et al. [38] como:

$$\delta M(H) = M_d(H) - 1 + 2M_r(H) \tag{2.3}$$

O significado físico de δM pode ser visto como segue. A fração das partículas invertidas em $M_r(H)$ num campo aplicado é $P_I = M_r(H)$, a fração das partículas invertidas em $\mathrm{M}_d(\mathrm{H})$ é $P_D = 0,5(1 - M_d(H))$. A comparação entre estas expressões e a Eq. 2.3 pode ser vista como:

$$\delta M = 2(P_I - P_D) \tag{2.4}$$

Assim δM é duas vezes a diferença entre o número de partículas invertidas na magnetização e o número de partículas invertidas na desmagnetização.

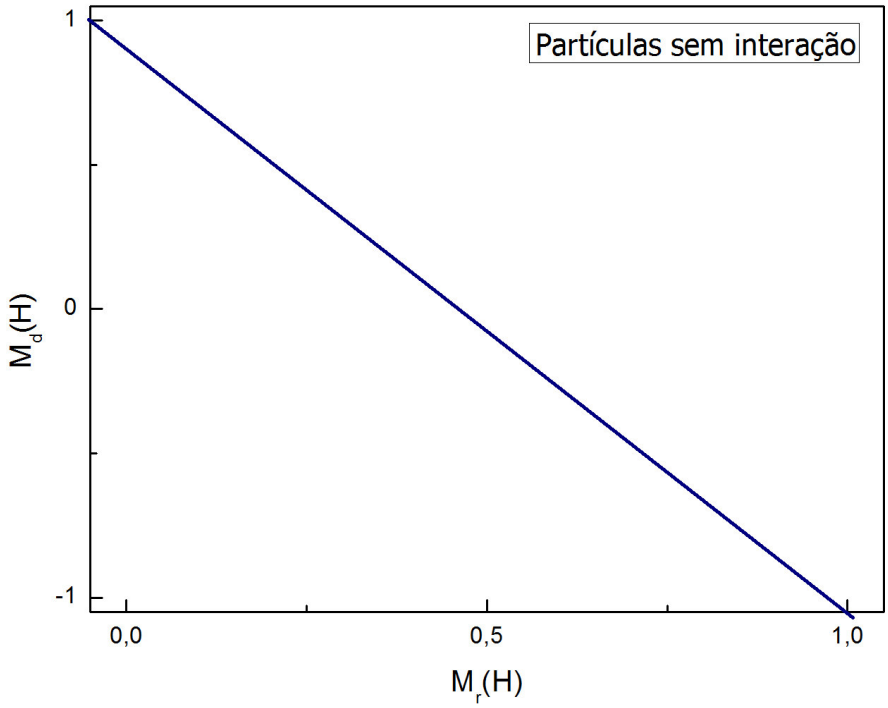

Figura 2.4: Plot de Henkel para um sistema idealizado de partículas monodomínio sem interação e com anisotropia uniaxial.

Baseando-se no trabalho Kelly et al. [38], Zeng e Sun [39] mostraram que para um conjunto de nanopartículas de FePt os picos negativos de δM estão associados a interações interpartículas do tipo dipolar. Entretanto, os picos positivos de δM em função do campo aplicado são devidos a interações interpartículas do tipo troca.

Capítulo 3

Procedimento Experimental e Métodos de Caracterização

Nesse capítulo é apresentada a preparação dos nanocompósitos estudados neste trabalho, assim como as técnicas de caracterização utilizadas no Laboratório de Análise Magnética e Óptica (LAMOp) da UERN. A técnica de síntese utilizada foi o método de coprecipitação. Para a caracterização física foram usados os seguintes equipamentos: espectrômetro de raios-X, difratômetro de raios-X, magnetômetro de amostra vibrante, PPMS (Physical property measurement system) e microscópico eletrônico de varredura (MEV). Ao final deste capítulo é dada uma breve descrição sobre o funcionamento de cada um deles.

3.1 Materiais utilizados

Na síntese foram usados vários reagentes para as soluções, todos apresentando um elevado grau de pureza, sendo assim utilizados como sais de partida. Na Tabela 3.1 encontram-se os reagentes utilizados, bem como sua origem e massa molar.

Tabela 3.1: Relação de reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula molecular	Massa molar	Procedência
Ácido acético glacial	CH_3COOH	60,04 g/mol	Química moderna
Álcool etílico	C_2H_6	46,06 g/mol	Synth
Nitrato de cobalto hexa-hidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291,03 g/mol	Sigma aldrich
Nitrato de ferro nano-hidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404,00 g/mol	Sigma aldrich
Nitrato de Prata	$AgNO_3$	169,87 g/mol	Sigma aldrich

3.2 Síntese das amostras de $(CoFe_2O_4)_{(100-x)}Ag_x$ pelo método de coprecipitação

As amostras foram preparadas pelo método de coprecipitação de sais de ferro, cobalto e de prata usando a técnica de reação por coordenação iônica em um meio polimérico. A síntese foi realizada a partir de uma solução de partida, que por questões de organização e de ilustração será chamada de Solução I. Essa Solução I, é composta pelos sais metálicos e o biopolímero quitosana. A quitosana atua como molde organizador que condiciona baixo grau de dispersão e ausência de aglomerados [40]. O solvente utilizado foi uma solução de 2 % de ácido acético em água destilada. A solução de ácido acético a 2 % foi inicialmente preparada e reservada.

A preparação da Solução I foi iniciada separando 125 ml da solução de 2 % de ácido acético em água destilada em um béquer. Em seguida a mesma foi colocada no agitador magnético e aos poucos foram adicionados os sais metálicos, representados na sequência por nitrato de prata, nitrato de cobalto e por último nitrato de ferro. No total, 10 g de sais foram depositados na solução que por sua vez, ficou durante 30 minutos no agitador magnético até solubilizar. Após a solubilização dos sais, aos poucos a quitosana foi acrescentada a Solução I. Essa solução ficou sob agitação magnética por 24 h.

Foram produzidas 3 amostras variando a concentração da Ferrita e da Prata. Na Tabela 3.2 estão descritas as concentrações calculadas para os nitratos para cada amostra.

Tabela 3.2: Concentração dos elementos nas amostras.

Amostra	$CoFe_2O_4$ (%)	Ag (%)
$CFOAg_{67}$	10	90
$CFOAg_{57}$	30	70
$CFOAg_{38}$	50	50

Para determinarmos as massas dos sais necessárias para cada amostra, usamos a seguinte estequiometria:

A proporção deve ser

$$2Fe : 1Co$$

multiplicando as proporções pela massa molar de cada nitrato, obtemos:

$$2Fe = 2 \cdot 404,00\ g/mol = 808,00\ g/mol$$

$$1Co = 1 \cdot 291,04\ g/mol = 291,03\ g/mol$$

$$2Fe + 1Co = 1099,03\ g/mol$$

O cálculo das massas dos nitratos é mostrado a seguir, para a amostra com 90% de Ag.

Amostra $CFOAg_{67}$ – $(CoFe_2O_4)_{10}$ Ag_{90} :

Essa amostra tem apenas 10% de Ferrita, o seu restante é composto pela prata, então para sabermos os valores em massa a ser pesado para a síntese, multiplicamos o valor da massa molar do nitrato de ferro e de cobalto, obedecendo a proporção, por $0,1$ da prata por $0,9$ como segue:

$$2Fe + 1Co = 1099,03\ g/mol \cdot (0,1) = 109,903\ g/mol$$

$$Ag = 169,87\ g/mol \cdot (0,9) = 152,88\ g/mol$$

somando os dois temos o total de

$$262,783\ g/mol$$

para um total de 10 g de sais totais, temos:

$$\frac{10g}{262,783g/mol} = 0,038\ mol$$

Agora multiplicando esse fator em mol pela porcentagem das massas molares encontramos o valor em g a ser pesado:

$$Ag : 0,038\ mol \cdot (152,88)\ g/mol = 5,809\ g$$

$$2Fe + 1Co : 0,038\ mol \cdot (109,903)\ g/mol = 4,176\ g$$

Assim, já temos o valor em g da Ag, mas a quantidade de Fe e Co ainda precisa ser calculado. O procedimento é o seguinte:

$$2Fe\ (808,00\ g/mol) + 1Co\ (291,03\ g/mol) = 1099,03\ g/mol - 100\%$$

$$808,00\ g/mol - -2Fe$$

$$2Fe = 73,51\%$$

$$1Co = 26,49\%$$

Então, a quantidade em Fe e Co será:

$$Fe = 73,51\% = 3,069\ g$$

$$Co = 26,49\% = 1,107\ g$$

O cálculo das massas dos nitratos para as demais amostras segue o mesmo raciocínio. A Tabela 3.3, resume as massas dos nitratos para cada amostra utilizada.

Tabela 3.3: Massa dos Nitratos.

Amostra	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$AgNO_3$
$CFOAg_{67}$	$1,107\ g$	$3,069\ g$	$5,809\ g$
$CFOAg_{57}$	$1,921\ g$	$5,332\ g$	$2,615\ g$
$CFOAg_{38}$	$2,329\ g$	$6,463\ g$	$1,358\ g$

Após o preparo da Solução I, uma segunda solução (Solução II) foi preparada para receber a Suloção I. Em um béquer foi adicionado 450 ml de água deionizada e em seguida, esse béquer foi colocado em banho maria com água e gelo para que 90 g de Hidróxido

de sódio fosse dissolvido. Por último $12,50\ ml$ de glutardialdeído foi acrescentado a essa Solução II. Esse béquer com a Solução II foi colocado em banho maria a 70°C. Com o auxílio de um gotejador, a Solução I foi adicionada na Solução II, formando precipitados circulares, o processo pode ser visualizado na Fig. 3.1. Após toda a precipitação da

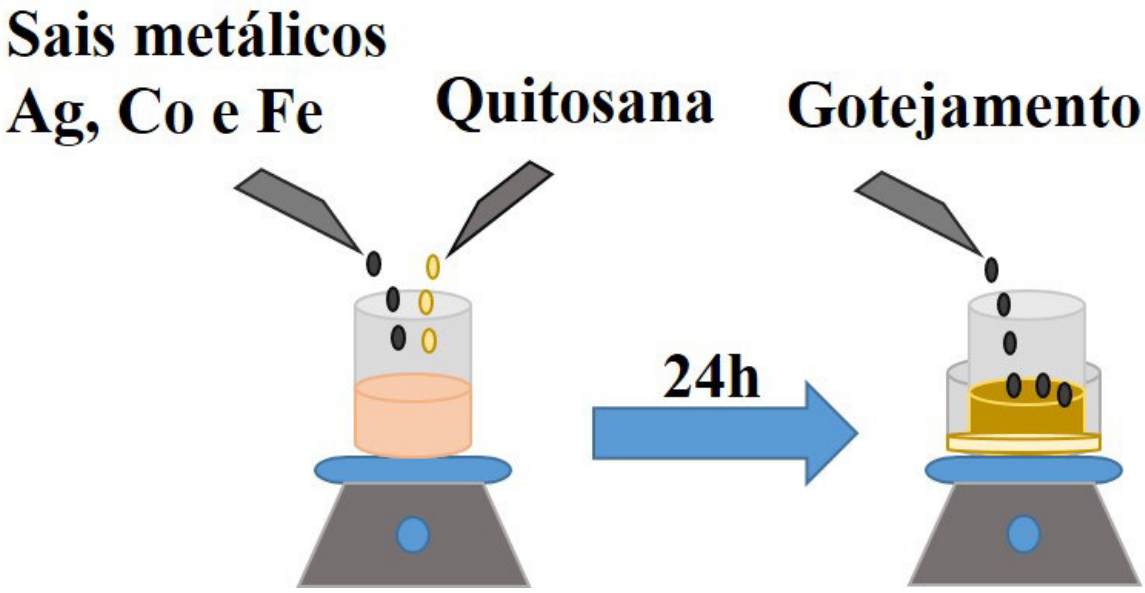

Figura 3.1: Esquema de mistura das soluções.

solução I, todo o líquido foi retirado e inicia-se o processo de lavagem da amostra. A amostra foi lavada com água deionizada em média de 12 vezes, até atingir um pH de aproximadamente 9. Na Fig. 3.2 podemos ver um diagrama que resume a síntese.

A amostra lavada foi levada para a estufa para secar por 4 h a 60°C, depois foi macerada e levada para o forno tipo mufla para calcinar por 2 h a 350°C. Após a calcinação a amostra foi lavada com Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2). O uso do Peróxido foi feito nas amostras com o intuito de retirar a matéria orgânica existente, pois como as amostras foram calcinadas a baixas temperaturas quando comparadas às encontradas na literatura, ainda existe muito carbono (C), pertencente ao biopolimero quitosana. Depois a amostra foi para a estufa novamente para secar e depois feita a medida de difração de raios-X a fim de observar se conseguimos formar a fase cristalina desejada.

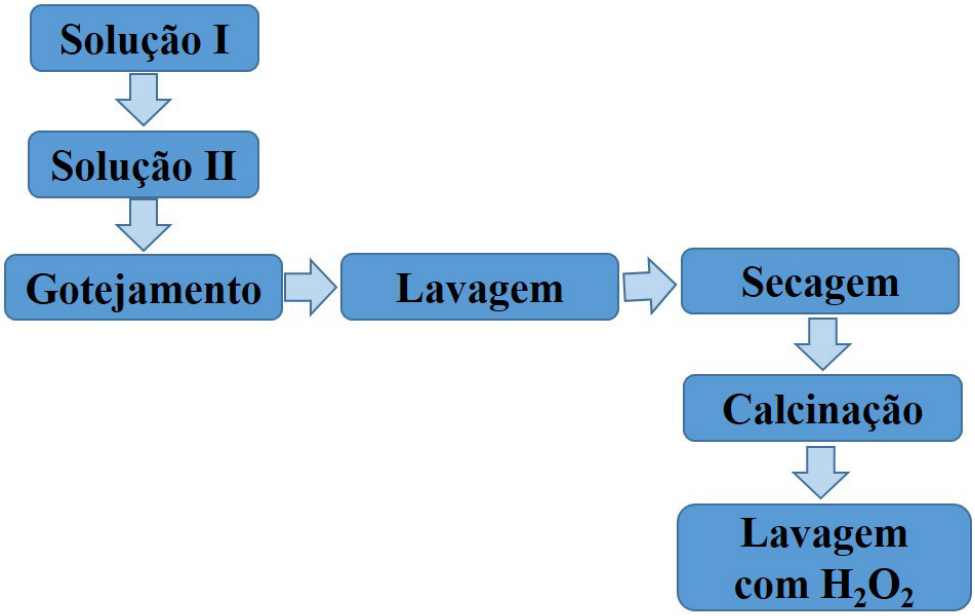

Figura 3.2: Sequência da síntese.

3.3 Redução térmica das amostras em atmosfera de H_2

Nessa seção é descrita a redução térmica em atmosfera de H_2 para obtenção da estrutura core-shell. A partir das amostras obtidas pelo processo de coprecipitação citado anteriormente, foi iniciado o processo de redução das amostras. O objetivo deste processo é retirar o oxigênio das camadas mais externas da ferrita de cobalto, desta forma formaremos uma estrutura de núcleo-camada com a ferrita no centro e a liga ferro/cobalto formando uma casca em torno da ferrita [4].

Pretendemos com estas reduções, dominar determinados parâmetros de preparação, a fim de controlarmos o diâmetro do núcleo e a espessura da casca. Posteriormente iremos analisar estas estruturas a partir de duas contribuições magnéticas diferentes, a do núcleo e a da camada, observando se houve um acoplamento magnético entre essas duas regiões distintas.

A redução da amostra ocorre devido à interação da ferrita com hidrogênio que, em determinadas temperaturas, favorece as ligações das moléculas de oxigênio da amostra com as de hidrogênio, formando vapor de água e possibilitando a formação liga de ferro-

cobalto na parte externa da estrutura, o que podemos visualizar na Eq. 3.1.

$$XCoFe_2O_4 + YH_2 \rightarrow WCoFe_2 + ZH_2O + VCoFe_2O_4 \quad (3.1)$$

Cada amostra foi dividida em três partes iguais, duas foram reduzidas por diferentes tempos e uma foi mantida sem reduzir. Ao total obtemos 9 amostras, onde 3 não são reduzidas e 6 são reduzidas.

3.3.1 Redução térmica das amostras em atmosfera de H_2 por 30 minutos

Um terço de cada amostra produzida pelo processo de coprecipitação foi submetido ao processo de redução em uma atmosfera controlada de hidrogênio H_2 com um fluxo contínuo de 50 sccm 30 minutos à temperatura de 300° C. O forno utilizado foi o forno tubular da marca JUNG, mostrado na Figura 3.3, com capacidade de aquecimento até 1350° C.

Figura 3.3: Forno Tubular do LAMOp - UERN.

No primeiro processo, uma amostra de cada concentração foi reduzida durante 30

minutos. A processo se deu ao aquecer de 0°C até 350°C em 30min sem fluxo e ao atingir 350°C o fluxo de H_2 a 50 sccm é ligado, deixando assim, permanecer 30 min em 350°C e iniciar o processo de resfriamento passado esse tempo. O resfriamento da amostra deve se dar com o fluxo de H_2 ligado. Podemos observar mais detalhes no diagrama de aquecimento na Figura 3.4.

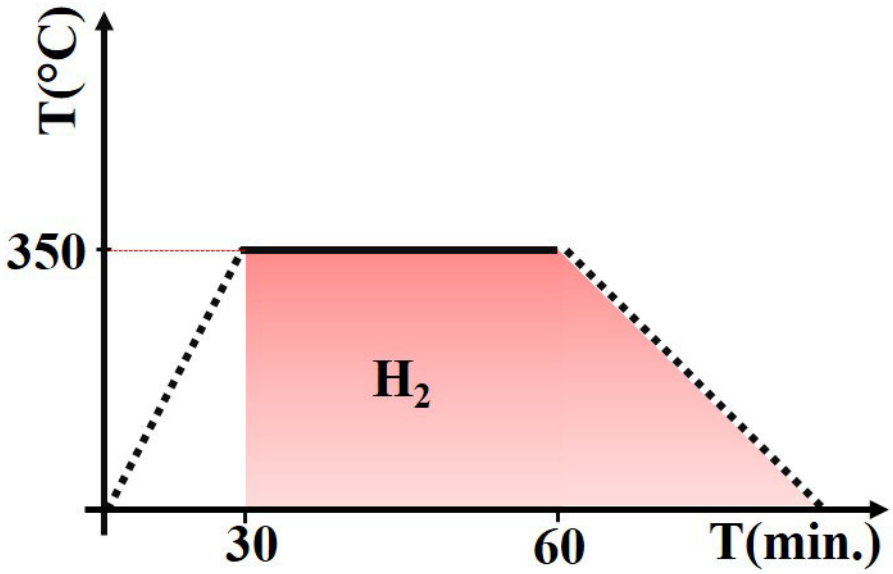

Figura 3.4: Rampa de redução 30 minutos.

As amostras reduzidas por 30 minutos receberam a denominação **CFO@CF**1**Ag**$_{67}$, **CFO@CF**1**Ag**$_{57}$ e **CFO@CF**1**Ag**$_{38}$, dependendo da concentração da Prata, 90%, 70% ou 50% respectivamente.

3.3.2 Redução térmica das amostras em atmosfera de H_2 por 90 minutos

Neste procedimento a redução se deu nas mesmas condições sitadas na subsecção anterior, o tempo da redução foi 90 minutos à mesma temperatura.

A amostra foi colocada no forno tubular, e aqueceu-se de 0°C a 350°C em 30 minutos. Depois o fluxo de 50 sccm de H_2 foi ligado e a amostra ficou 90 minutos submetida a essa temperatura, e em seguida o forno começou a resfriar, mantendo o fluxo constante até a temperatura ambiente. Observe detalhes no diagrama de aquecimento da Figura 3.5.

As amostras reduzidas por 90 minutos receberam a denominação **CFO@CF**2**Ag**$_{67}$,

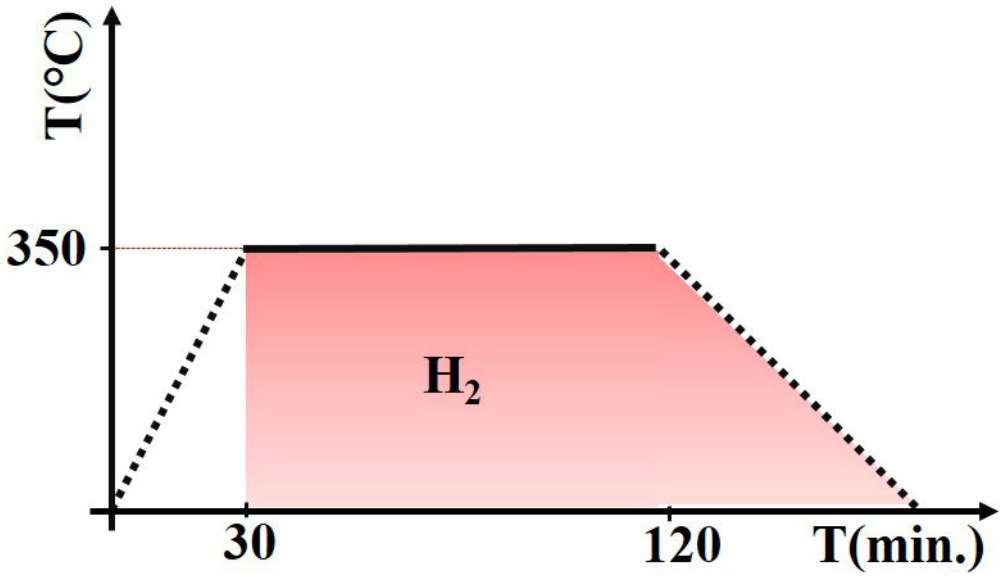

Figura 3.5: Rampa de redução 90 minutos.

CFO@CF2Ag$_{57}$ e **CFO@CF2Ag**$_{38}$, dependendo da concentração da Prata, 90%, 70% ou 50% respectivamente.

3.4 Técnicas para medidas de caracterização estrutural

Nesta seção serão descritas as técnicas de caracterização estrutural utilizadas neste trabalho. É importante frisar que praticamente todos os equipamentos que foram utilizados pertencem ao LAMOp.

3.4.1 Difração de Raios-X

Em 1895 o físico Wilhelm Conrad Roentgen (1845 − 1923), descobriu a existência dos raios-X quando em seu laboratório ele fazia uma experiência com tubos de raios catódicos. Por volta de 1912 Max Von Laue realizou a primeira experiência de difração de raios-X. Seu técnico, W. Friedrich e um estudante, P. Knipping, fizeram passar um feixe estreito de raios-X por um cristal de $CuS_4{\cdot}_5H_2O$ e obtiveram um padrão de difração de pontos num filme fotográfico atrás dele. A experiência provou a natureza ondulatória dos raios-X e também deu a base sobre a qual Bragg mais tarde criou a cristalografia por raios-X. Von

Laue recebeu o Prêmio Nobel em 1914. Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração [41].

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios-X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

A difração de raios-X foi explicada pelos físicos ingleses Sir W.H. Bragg e seu filho Sir W. L. Bragg, em 1913, em metais cristalinos, por determinados comprimentos de onda e direções incidentes nitidamente definidos, picos intensos de radiação espalhadas (picos de Bragg) foram observados [42].

A Figura 3.6 nos mostra um corte de um cristal, cujos átomos estão arranjados em um conjunto de planos paralelos A, B, C, ..., perpendiculares ao plano do desenho e espaçados a uma distância d. Considere que um feixe paralelo e monocromático de raios-X de comprimento de onda λ incida neste cristal a um ângulo θ, medido entre o raio incidente e o plano cristalino. Os feixes que forem refletidos pelos planos cristalinos apresentam o fenômeno de difração. Quanto maior for o número de planos, de uma dada família cristalográfica, a refletir os raios-X maior será a intensidade daquele pico característico no difratograma [43]. Podemos então, observar picos de intensidades diferentes no mesmo difratograma.

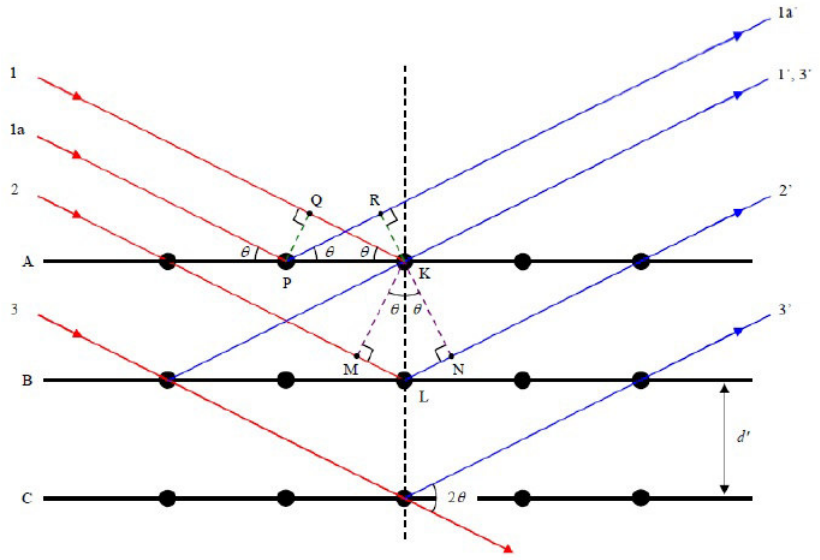

Figura 3.6: Difração de Raios-X.

A difração de raios-X ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$\lambda n = 2dsen\theta \tag{3.2}$$

onde

- n é um número inteiro
- λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes
- d é a distância interplanar
- θ é o ângulo de difração

O instrumento usado para o estudo de materiais através de difração de raios-X de comprimento de onda conhecido, é denominado de difratômetro. O Difratômetro usado para as nossas medidas de difração de raios-X é o da Rigaku, modelo Minifex II. Sua fonte de radiação é CuKα, que tem comprimento de onda de $1,5418$ Å. A ddp utilizada é de 30 kV e a corrente de filamento é de 15 mA. As características do goniômetro são:
Tipo: Vertical
Raio: 150 mm
Ângulo de varredura: $-3°$ a $+145°$
Velocidade angular: $500°$/min
Velocidade de leitura: $0,01° \sim 100°$/min

Na Figura 3.7, pode ser visto uma foto do difratômetro utilizado, citado no paragrafo anterior. O material a ser analisado é colocado no porta amostra e após o fechamento da porta do difratômetro utilizamos um programa de computador e definimos o ângulo de varredura para aquele material e o passo de execução da medida.

Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld é uma técnica desenvolvida por Hugo Rietveld para o uso na caracterização de materiais cristalinos [44], [45]. A difração de nêutrons e de raios-X de amostras em pó resulta num padrão caracterizado por picos intensos em determinadas posições. A altura, a largura à meia altura e a posição destes picos podem ser usadas para determinar muitos aspectos da estrutura dos materiais. O Método Rietveld consiste em

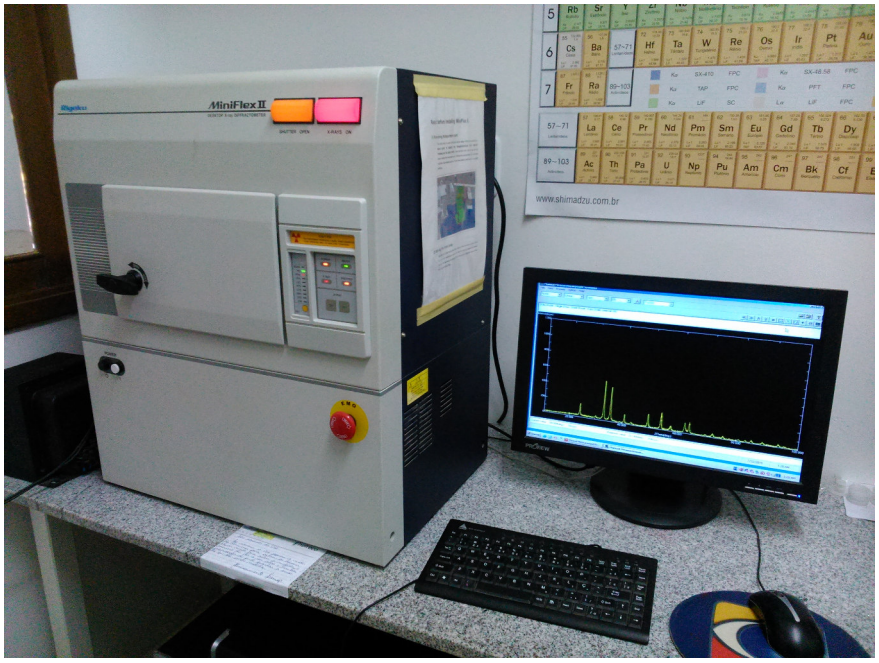

Figura 3.7: Difratômetro de raios-X do Lamop - UERN.

um ajuste do padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas, com seu padrão de difração medido experimentalmente. Este ajuste é feito por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidade de difração calculadas e observadas. O método de mínimos quadrados é baseado na equação 3.3.

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obs.} - y_{calc.})^2, \tag{3.3}$$

onde

- $w_i = 1\sqrt{y_{obs.}}$ é a função peso;
- $y_{obs.}$ é a intensidade observada no i-ésimo passo;
- $y_{calc.}$ é a intensidade calculada no i-ésimo passo.

A introdução desta técnica de processamento foi um passo significativo diante da análise da difração para amostras em pó como uma ferramenta que pode tratar de forma confiável das reflexões fortemente sobrepostas [46]. A partir do refinamento dos padrões de raios-X, o método Rietveld pode ser usado para: indexação de picos cristalinas, refinamentos de cela unitária, determinação de tamanho de cristalito e microdeformação de rede (microestrutura), análise quantitativa de fases, determinação de estruturas cristalinas, refinamento de estruturas cristalinas, determinação de orientação preferencial (textura), etc.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e utilizado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem que pode ser muito fácil interpretar. O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais têm exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV [47].

A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 - 50 Angstron) - atualmente existem instrumentos com até 1 nm (10 Å) - enquanto que no ótico convencional é de $0,5$ μm. Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras. "Com esse microscópio é possível ver claramente moléculas de alguns tipos de materiais e distinguir os elementos presentes nelas"[48].

O MEV, conforme pode ser visto na Figura 3.8, consiste basicamente da coluna otico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

A coluna, mantida sob vácuo inferior a 10^{-4} Torr, contém em sua parte superior um canhão de elétrons e, abaixo deste, lentes magnéticas para a focalização de um fino feixe de elétrons sobre a amostra. A quantidade de corrente no feixe de elétrons incidente sobre a amostra pode determinar a intensidade dos sinais a serem emitidos, a que, por sua vez, é diretamente proporcional ao diâmetro do feixe, implicando no ajuste dos controles do microscópico para otimização da condição de operação desejada.

A câmara de amostras conta com diferentes tipos de detetores para captar os sinais gerados na interação elétron-amostra e um suporte, motorizado ou não,que possibilita a movimentação das amostras em três eixos (x, y e z), além da rotação e inclinação lateral. Duas concepções construtivas são adotadas no que se refere às condições de vácuo, equivalente aquele existente na coluna, e de baixo vácuo (10^{-2}Torr), esta ultima necessitando o emprego de um detetor especial para a coleta de imagens [49].

Neste tipo de microscópio, os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial de 1 kV a 30 kV e dirigido na coluna através de jogos de lentes eletromagnéticas. Essas

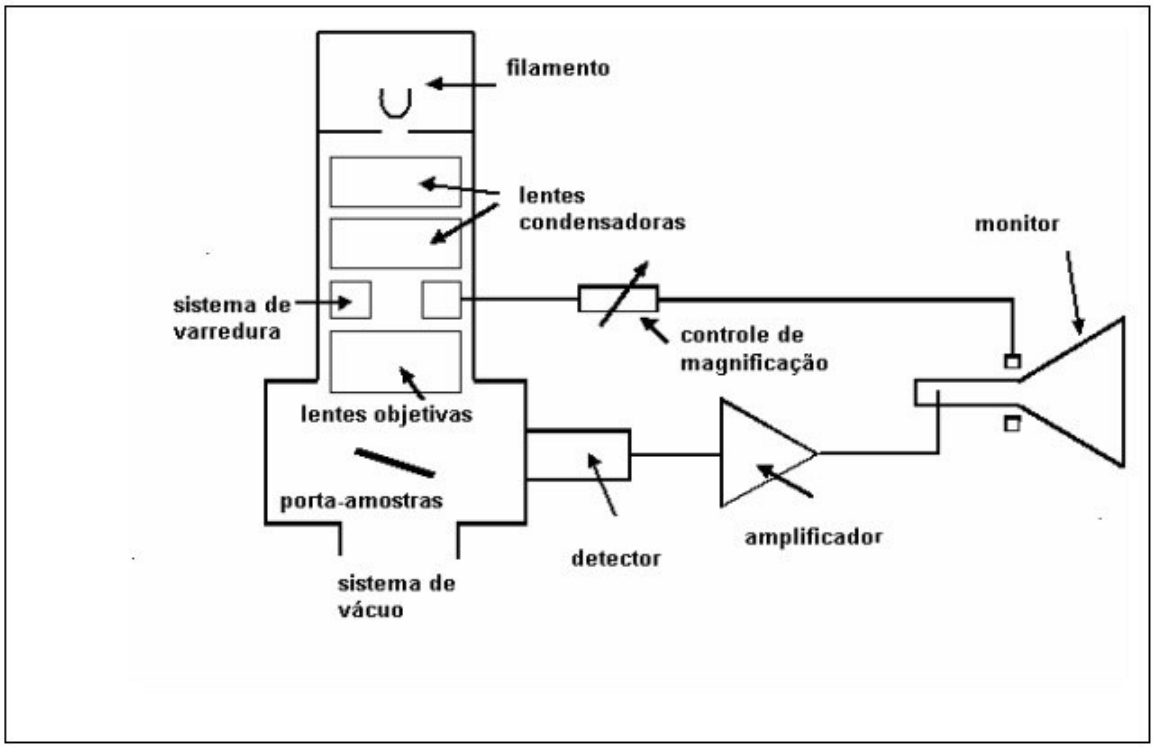

Figura 3.8: Representação esquemática dos componentes do Microscópico de Varredura.

lentes obrigam o feixe de elétrons a atingir a superfície da amostra, tendo um diâmetro de cerca de 5 nm. Bobinas de varredura fazem o feixe varrer a superfície da amostra e os sinais emitidos a partir desta atingem o detetor. No circuito eletrônico do microscópio, os sinais são amplificados, sendo então utilizados para formar uma ou mais imagens.

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrometrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e de variações de composição química de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido à confiabilidade e principalmente devido à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX).

As imagens obtidas para esta dissertação foram feitas no microscópio eletrônico de varredura de alta resolução MEV-FEG, modelo Mira3 LMU da TESCAN, com espectrômetro de energia dispersiva EDS acoplado, modelo X-ACT da Oxford, que pode ser visto

Figura 3.9: Microcópico eletrônico de varredura do LAMOp - UERN.

na Fig. 3.9.

3.4.3 Fluorescência de Raios-X

A espectrometria por fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa), assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra. Ela é definida como: "A emissão de Raios-X secundários (ou fluorescentes) a partir de um material que foi exitado pelo bombardeamento com raios-X de alta energia ou raios gama".

A fluorescência de raios-X (XRF) utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios-X característicos (fluorescentes). O EDX detecta estes raios-X e, qualitativamente, determina quais elementos estão presentes no material. A análise por XRF é uma poderosa ferramenta analítica para a determinação espectroquímica de quase todos os elementos presentes na amostra.

A análise por espectrometria de fluorescência de raios-X é baseada no fato de que os elementos químicos emitem radiações características quando submetidos a uma excitação adequada. A emissão de espectros de linha característica pode ser induzida pelo impacto

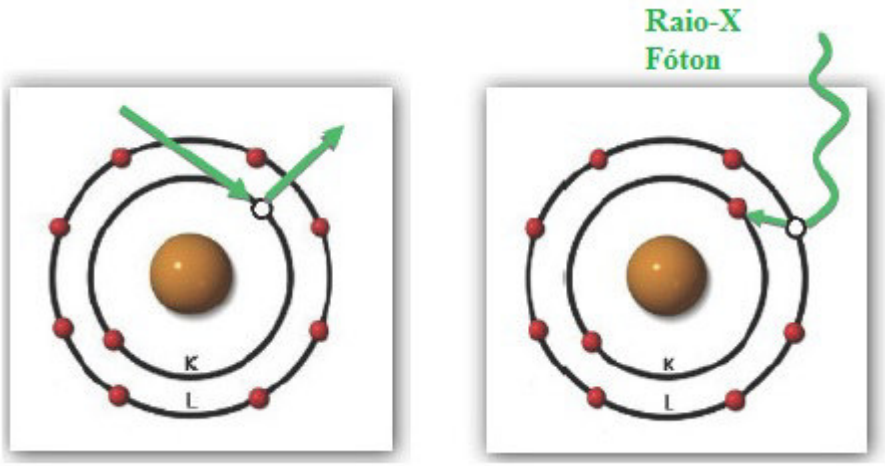

Figura 3.10: representação da emissão de raios-X.(Fonte: Manual ARL 9900 Intellipower Series, Nº AA83654-02, Thermo Fisher Scientific, 2007).

de partículas aceleradas, tais como elétrons, prótons, partículas alfa e íons. E, também, pelo impacto de radiações de alta energia a partir de um tubo de raios-X ou de uma fonte radioativa. Geralmente a excitação direta do elétron é utilizada em técnicas de micro sonda eletrônica, enquanto as fontes de radioisótopos e geradores de prótons são comumente associadas à dispersão de energia do elétron.

Um átomo ao receber uma descarga de raios-X possibilita a entrada de fótons de raios-X que atingem um elétron, este elétron é retirado da camada atômica de menor energia, deixando um vazio, ver Figura 3.10. Este vazio é preenchido por um elétron de maior energia. No processo há liberação de energia (fluorescência) desprendida na forma de um fóton de raios-X [50].

A radiação emitida pela amostra demonstra as características de comprimento de onda dos elementos presentes na amostra. O feixe refletido é guiado em um sistema chamado dispersivo, produzindo espectros de linhas que estão diretamente relacionados com os elementos presentes na amostra.

A natureza da energia fornecida pode variar dependendo da técnica. Por exemplo, em um experimento de raios-X, expomos os átomos à radiação-X (chamados raios-X primários), enquanto na técnica de emissão óptica utiliza-se uma descarga elétrica ou uma fonte de plasma de alta temperatura para proporcionar certa quantidade de energia [51].

O instrumento usado para o estudo de materiais através de flourescência de raios-X, é denominado de espectômetro. O espectômetro utilizado para as medidas de flourescência

de raios-X foi um EDX 7000 da Shimadzu. Na Figura 3.11, pode ser visto o espectômetro utilizado. O material a ser analisado é colocado no porta amostra e após o fechamento da tampa do espectômetro, utilizamos um programa de computador e definimos os elementos a serem medidas as intensidades.

Figura 3.11: Espectrometro de flourescência de raios-X do Lamop - UERN.

3.5 Técnicas de medidas de Magnetização

Nessa seção é descritas as técnicas e aparelhos utilizados para a caracterização magnética das amostras estudadas nesse trabalho.

3.5.1 Sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS®)

O Sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS) funciona como um delicado sistema, mas sua flexibilidade permite executar diferentes tipos de medições. Além disso, você pode facilmente integrar suas próprias experiências com o PPMS [52].

O PPMS permite realizar medidas num intervalo de temperatura de $1,8 - 400$ K e um campo magnético de até 9 T. Este equipamento já vem equipado com as técnicas de Magnetometria de amostra vibrante (sensibilidade de 10^{-6}emu), susceptibilidade AC e magnetização (ACMS)e sistema de medida de resistividade DC.

A vantagem de se utilizar o PPMS é que as medidas são feitas com uma pequena quantidade de amostras e além de tudo apresenta uma interface de fácil manuseio a qual permite efetuar análise dos dados durante a medida [55]. No PPMS foram feitas algumas medidas magnéticas.

Na Figura 3.12, podemos observar o modelo do PPMS utilizado para as medidas. O PPMS utilizado foi o modelo DynaCool, da Quantun Designer. Este aparelho pertence ao Laboratório do DFTE da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.5.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

Idealizado em 1955 por Simon Foner [54], o magnetômetro de amostra vibrante é um equipamento utilizado para medir magnetização de uma dada amostra, utilizando como princípio de funcionamento a Lei de Faraday [40], na qual a voltagem induzida, ϵ nas bobinas de detecção pode ser dada pela expressão 3.4.

$$\epsilon(t) = -\frac{d\phi}{dt} \tag{3.4}$$

aqui $\frac{d\phi}{dt}$ é a variação do fluxo magnético nas bobinas em função do tempo.

O fluxo magnético ϕ nas bobinas é dado por 3.5:

$$\phi = -\frac{H}{I}m \tag{3.5}$$

Figura 3.12: Modelo do PPMS utilizado UFRN (FONTE: Manual Quantum Design, PPMS DynaCool).

onde H é o campo magnético nas bobinas, I é a corrente induzida nas bobinas e m é o momento magnético da amostra.

Considerando que uma amostra com momento magnético m esteja vibrando com frequência angular ω e amplitude A, a voltagem alternada nas bobinas de detcção, de acordo com as equações anteriores é dada pela equação 3.6:

$$\epsilon(t) = mG(r)A\omega\cos(\omega t) \tag{3.6}$$

onde G(r) é chamada de função sensibilidade que representa a variação espacial da sensibilidade das bobinas de detecção e depende da geometria desse conjunto de bobinas.

O funcionamento básico de um magnetômetro pode ser descrito da seguinte forma: a fonte de corrente fornece corrente elétrica para as bobinas do eletroímã que geram um campo magnético na região onde se encontra a amostra. A amostra é magnetizada e por sua vez produz um campo induzido. Fazendo uma amostra vibrar à freqüência f, uma tensão alternada de mesma freqüência é induzida nas bobinas de detecção, gerando um sinal elétrico. Através deste sinal elétrico, obtemos a magnetização (J) da amostra para cada valor de campo aplicado (H, o esquema na Figura 3.13 ilustra a sequência do

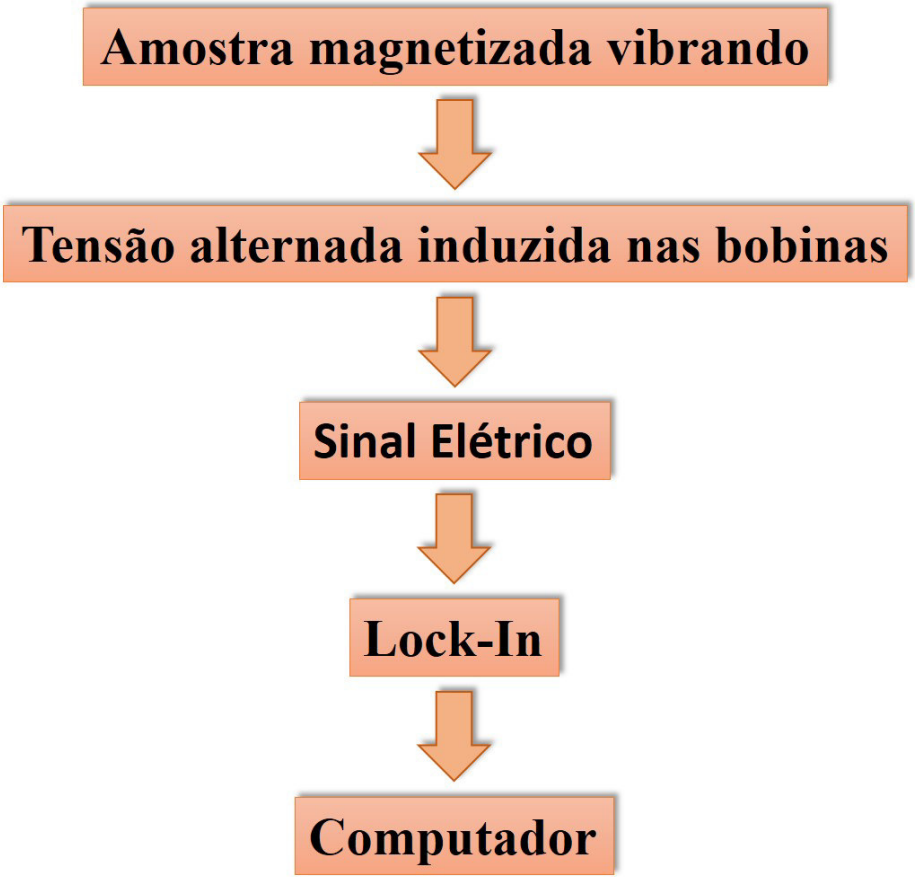

Figura 3.13: Esquema do funcionamento do VSM.

funcionamento do VSM. O gráfico J vs. H fornece a curva de interesse chamada de curva de Histerese.

O ciclo de histerese magnética obtido com o magnetômetro tem uma importância fundamental na caracterização de materiais magnéticos, pois através dele é possível medir o campo coercivo, a remanência e a magnetização de saturação dessas amostras. Além dessas medidas, ainda podemos realizar outras medidas, como ZFC-FC (zero field cooled - field cooled) e medidas de Md-Mr (Magnetização demagnetizante - Magnetização magnetizante).

O VSM utilizado para as medidas neste trabalho foi montado em nosso Laboratório. Este aparelho possui vários módulos: Gerador de funções (marca Perron, modelo MT 4070), um aplificador Lock-in (marca Signal Recovery, modelo 7265), um gaussímetro (marca LakeShore), um controlador de temperatura (marca LakeShore), uma fonte de tensão DC (marca Agilent techologies, modelo N8736A), um sistema de refrigeração a ciclo fechado de hélio um criostato (marca Cryogenics), uma bomba de vácuo turbo molecular (

Figura 3.14: VSM do LAMOP - UERN

marca Pfeiffer vacuum), um eletroímã (marca LakeShore), um auto falante de 14" (marca Sellenium), uma haste de fibra de carbono e um computador.

O sistema de refrigeração permite que a amostra será submetida a temperaturas de 9 K a 325 K, possibilitando a análise do comportamento magnético em várias temperaturas e o conjunto eletroímã-fonte permite executar medidas em campo de no máximo de 12 kOe, a Figura 3.14.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Resultados Estruturais

Como citado no Capítulo Procedimento Experimental e Métodos de Caracterização, foram preparados 9 amostras, variando concentração e tempo de redução térmica. Neste Capítulo apresentaremos os resultados das caracterizações microestruturais e morfológicas das 9 amostras. Inicialmente analisaremos a Flourescência de raios-X para certificarmos dos valores percentuais de cada substância presente no nanocompósito, depois será analisado a difração de raios-X, para fins de confirmação da formação da fase desejada, além do cálculo do tamanho das nanopartículas. Para uma visualização da possível estrutura desejada e uma comprovação do tamanho das partículas obtidos através da difração de Raios-X, analisaremos as imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura e sua distribuição de tamanho de partículas.

4.1.1 Espectrometria de Flourescência de Raios-X

As medidas de Flourescência de Raios-x mostram uma análise semi-quantitativa dos elementos em cada amostra. Na Tabela 4.1 podemos observar todos os resultados, onde temos uma variação da prata de $67,29\%$ para a amostra $CFOAg_{67}$ até $37,64$ para a amostra $CFOAg_{38}$ para as amostras que foram inicialmente preparadas variando a concentração. Esses dados foram confirmados na difração de raios-X.

Tabela 4.1: Concentração dos elementos.

Amostra	Fe(%)	Co(%)	Ag(%)
$CFOAg_{67}$	21,52	11,18	67,29
$CFO@CF1Ag_{67}$	10,96	5,86	83,17
$CFO@CF2Ag_{67}$	11,26	5,99	82,74
$CFOAg_{57}$	27,41	15,11	57,47
$CFO@CF1Ag_{57}$	26,90	14,76	58,33
$CFO@CF2Ag_{57}$	27,15	14,87	57,97
$CFOAg_{38}$	40,29	22,05	37,64
$CFO@CF1Ag_{38}$	40,81	22,84	36,35
$CFO@CF2Ag_{38}$	39,48	22,12	38,39

4.1.2 Difratometria de raios-X

As amostras obtidas atraves do método de cooprecipitação, descrito anteriormente no capítulo de procedimentos experimentais, foram submetidas à difração de raios-X.

A medida de difração do pó foi realizada no intervalo $2\theta = 15° - 85°$, com taxa de variação de $0,02°/s$. O pó foi caracterizado por análise microestrutural isotrópica através do refinamento Rietveld dos dados da difração de raios-X pelo programa Maud.

Os difratogramas de Raios-X das amostras $CFOAg_{67}$, $CFOAg_{57}$ e $CFOAg_{38}$ são mostrados na Figura 4.1. Lembrando que a diferença entre elas está na concentração da prata (Ag). Na Figura 4.1(a) podemos observar a amostra $CFOAg_{67}$, onde temos o primeiro pico com maior intensidade em $2\theta \approx 38°$ que é associado ao plano [110], os picos subsequêntes aparecem em $2\theta \approx 44°$, $2\theta \approx 64°$ e $2\theta \approx 77°$ e os planos respectivos são [200], [220] e [311], que são característicos da fase cristalina da prata. O primeiro platô para essa medida é observado em $2\theta \approx 36°$ e é referente ao plano [311] da ferrita de cobalto. Este resultado está de acordo com o esperado, uma vez que esta amostra foi sintetizada com 90% em massa do nitrato de prata e somente 10% dos nitratos de ferro e cobalto.

As nanopartículas de prata são formadas quando os íons do sal de Ag se ligam a

grupos aminas (NH_2) em monômeros de quitosana, bem como em algumas hidroxilas (OH). Assim, os íons de prata ficam ligados na cadeia de quitosana e quando gotejados em meio básico precipitam formando as nanopartículas. Nas Figuras 4.1 (b) e (c) podemos ver a evolução gradativa de outros picos referentes à fase da $CoFe_2O_4$, concordando com o aumento da concentração da mesma. Também podemos observar uma diminuição da intensidade dos picos da prata. Como a largura na meia altura dos picos pouco varia, isso confirma qualitativamente que a fase Ag diminui nessas amostras.

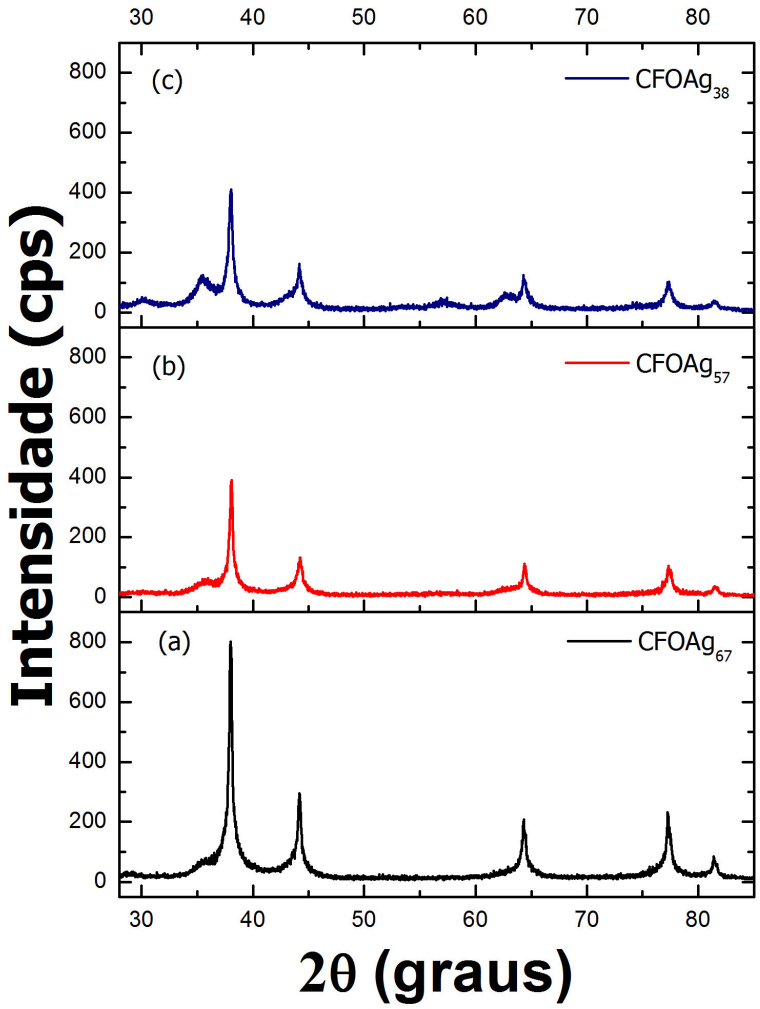

Figura 4.1: Difratogramas de raios-X das amostras (a) $CFOAg_{67}$, (b) $CFOAg_{57}$ e (c) $CFOAg_{38}$

As seis amostras reduzidas em atmosfera controlada de H_2, descritas anteriormente no capítulo de procedimentos experimentais, também foram submetidas a difração de raios-X.

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, mostram os resultados das medidas de difraçõoes de raios-X para a série destas nove amostras. Lembrado que as diferenças entre elas estão relacionadas primeramente com a concentração da prata e depois com o tempo que as amostras foram reduzidas.

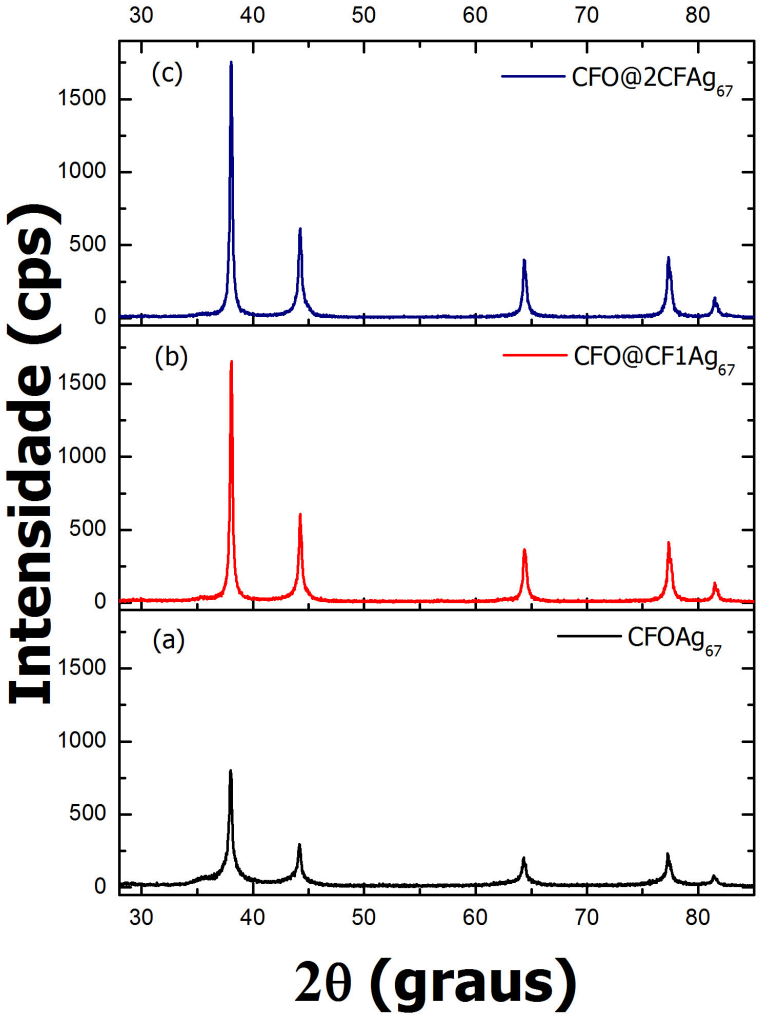

Figura 4.2: Difratogramas de raios-X das amostras (a) $CFOAg_{67}$, (b) $CFO@CF1Ag_{67}$ e (c) $CFO@CF2Ag_{67}$

Na Figura 4.2 (a) podemos observar a amostra com 67% de Ag, na (b) essa mesma amostra reduzida a fulxo de H_2 por 30 minutos e (c) por 90 minutos. A mesma sequência vale para a Figura 4.3 e 4.4, sendo elas com a concentração de 57% e 38% de Ag, respectivamente.

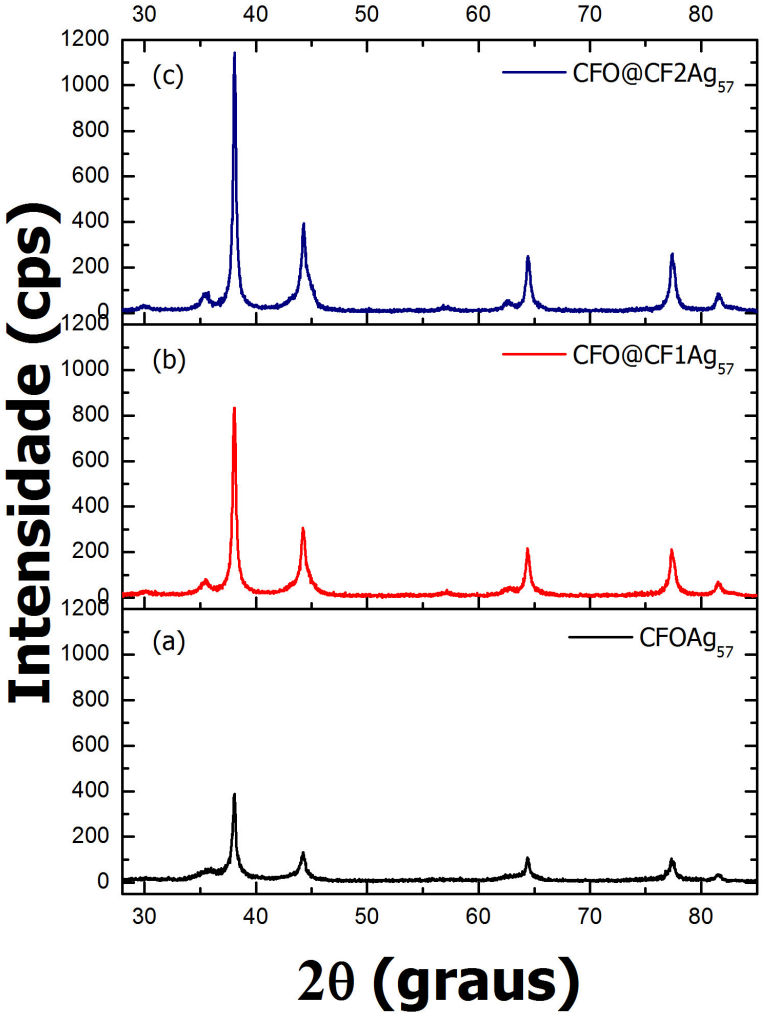

Figura 4.3: Difratogramas de raios-X das amostras (a) $CFOAg_{57}$, (b) $CFO@CF1Ag_{57}$ e (c) $CFO@CF2Ag_{57}$

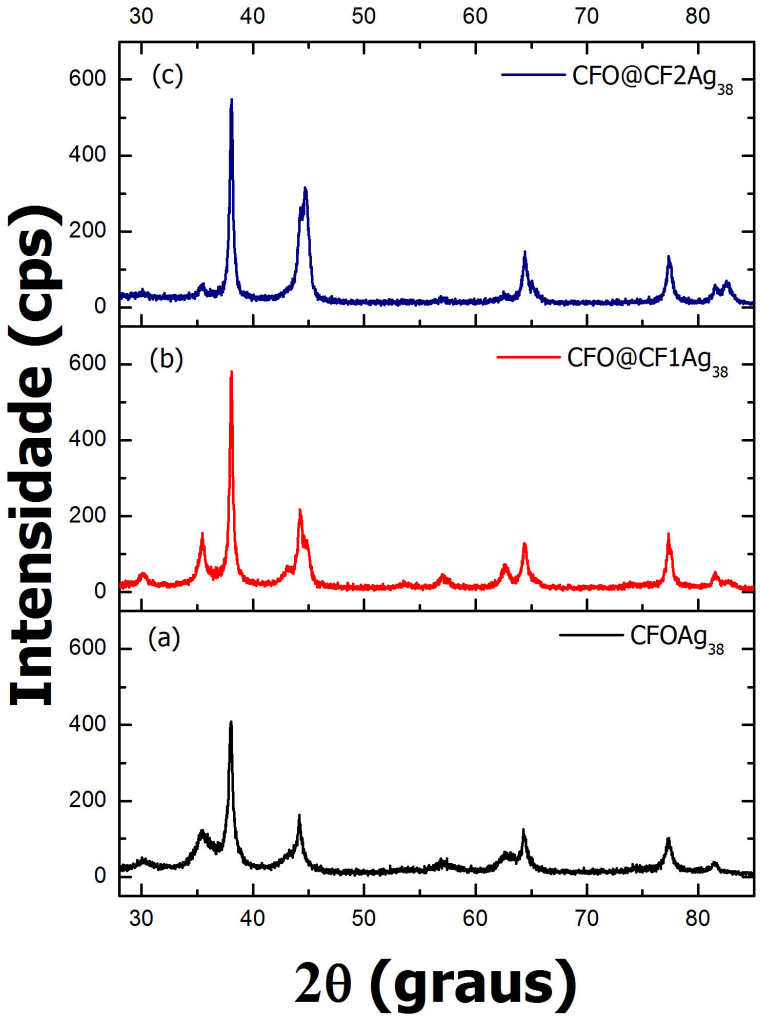

Figura 4.4: Difratogramas de raios-X das amostras (a) $CFOAg_{38}$, (b) $CFO@CF1Ag_{38}$ e (c) $CFO@CF2Ag_{38}$

Em todas amostras após o tratamento térmico com H_2 há aumento na intensidade dos picos de Ag, consequentemente na sua cristalinidade. O tratamento térmico proporciona a formação da fase da liga ferro-cobalto, no entanto, alguns picos de Bragg das fases Ag e $CoFe_2$ se sobrepõem. Por exemplo, o segundo pico mais intenso da prata, Ag [200], praticamente coincide com o pico mais intenso da liga ferro-cobalto, $CoFe_2$ [110]. Isto dificulta a identificação e indexação das fases presentes nos DRX's. Assim, o refinamento Rietveld será uma ferramenta de importância fundamental na análises desses resultados.

A partir dos difratogramas, foi feito o refinamento Rietveld de cada uma das amostras com o auxílio do software MAUD. No refinamento Rietveld das amostras, foi utilizado para a fase $CoFe_2O_4$ uma ficha com simetria cúbica e grupo espacial Fd-3m:1; para a fase

$CoFe_2$, utilizamos uma carta com simetria cúbica e grupo espacial Im-3m; e para a fase de Ag foram utilizadas duas fichas do mesmo grupo espacial Fm-3m e simetria cúbica, pois a distribuição de tamanho das partículas de Ag é bimodal. Como podemos observar as três fases cristalinas possuem a simetria cúbica, portanto, são cristalograficamente compatíveis, que permite a formação da estrutura de núcleo-casca, a qual é evidenciada pelos resultados de difração de raios-X.

O uso das duas fases da prata se justifica pelo fato de não termos uma distribuição uniforme para um único tamanho das partículas. Pode-se observar nos refinametos um ajuste bastante confiável com o uso das duas fases. Os tamanhos das partículas são em média 10 nm para Ag menor, e 99 nm para Ag maior, que denominamos Ag1 e Ag2, respectivamente.

Na Figura 4.5, o refinamento com uma única fase de Ag é mostrado. Pode-se perceber que não é possível o refinamento dos parâmetros, pois não há um bom ajuste, tanto na intensidade, quanto na largura. Tendo em vista essa dificuldade para refinar, acrescentamos mais uma fase de Ag.

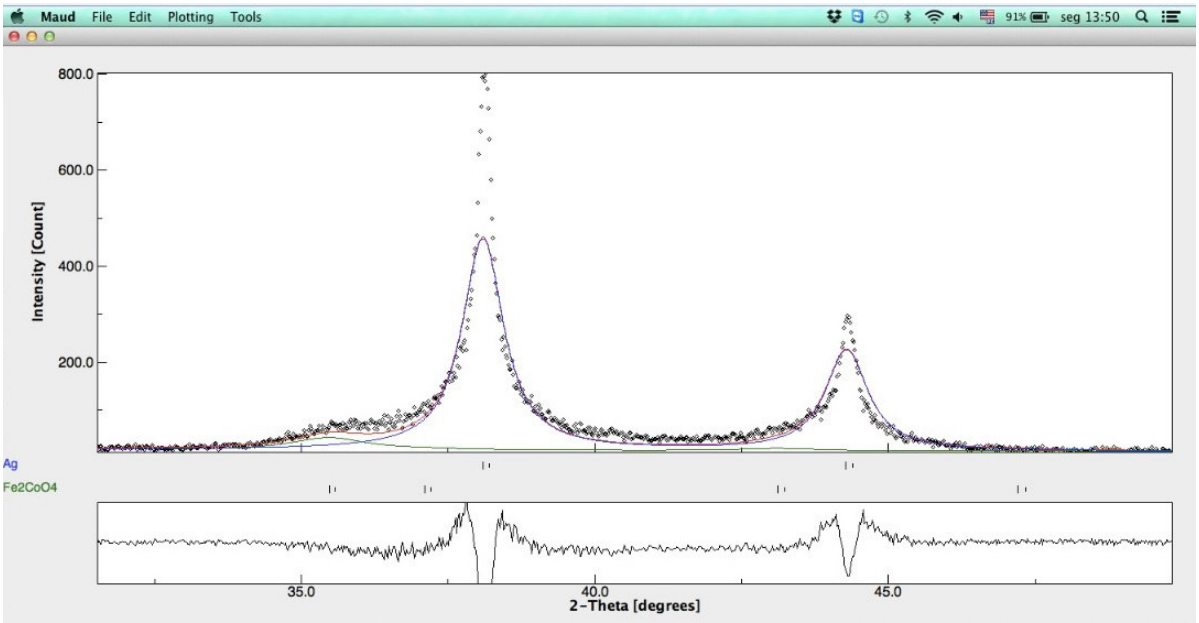

Figura 4.5: Refinamento usando apenas uma fase de Ag

A Figura 4.6 mostra o refinamento MAUD para a amostra CFO@CF2Ag_{38}. Podemos observar em (a) o padrão experimental e o ajuste, em (b) observamos as duas fases da prata com os índices de Miller respectivos, (c) e (d), as fases da $CoFe_2O_4$ e da $CoFe_2$ respectivamente.

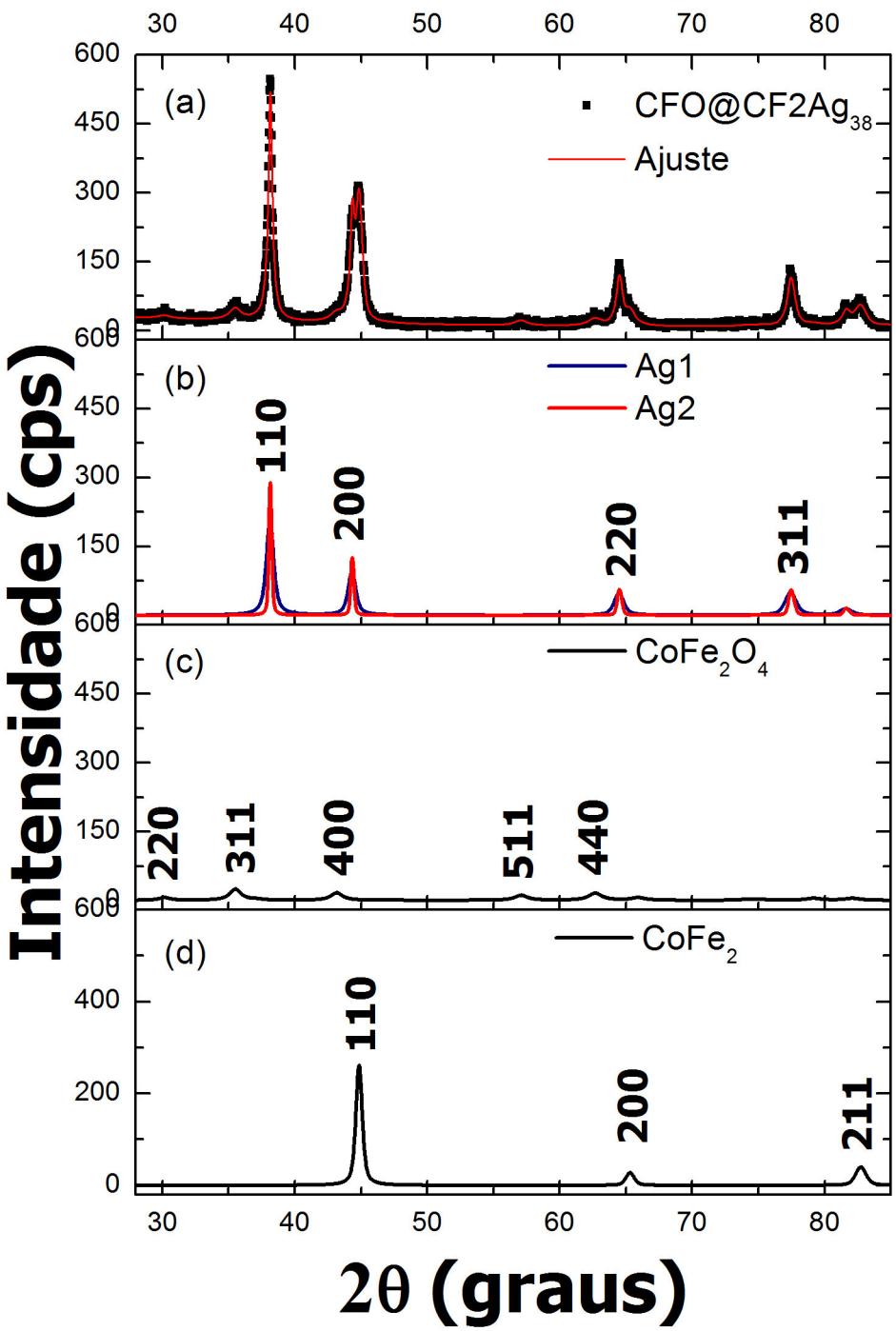

Figura 4.6: Refinamento de DRX da amostra CFO@CF2Ag$_{38}$ (a) gráfico experimental e ajuste, fases refinadas de (b) Ag1 e Ag2, (c) $CoFe_2O_4$ (d) $CoFe_2$

Na Tabela 4.2 são mostrados os parâmetros de rede e os tamanhos médios de cristalitos obtidos com os refinamentos dos dados de raios-X das amostras CFOAg$_{67}$, CFO@CF1Ag$_{67}$, CFO@CF2Ag$_{67}$, CFOAg$_{57}$, CFO@CF1Ag$_{57}$, CFO@CF2Ag$_{57}$, CFOAg$_{38}$, CFO@CF1Ag$_{38}$

e CFO@CF2Ag$_{38}$. Pode-se observar que os parâmetros de rede encontrados tanto para as nanopartículas de prata como para ferrita de cobalto, estão de acordo com resultados já reportados na literatura [56]. Os parâmetros de rede de $CoFe_2O_4$ e Ag_1 (tamanho menor) para as amostras precursoras (CFOAg$_{67}$, CFOAg$_{57}$, CFOAg$_{38}$) diminuem com a concentração de prata. Os tamanhos médios de cristalitos de $CoFe_2O_4$ variam entre $4,3$ e $5,9$ nm nestas amostras. Estes tamanhos são menores que o diâmetro crítico superparamagnético da ferrita de cobalto, em torno de 10 nm [57], [58], [60].

Observou-se que em todas as amostras houve um aumento nos tamanhos médios dos núcleos $CoFe_2O_4$ para o tratamento térmico por 30 min., seguida por uma diminuição nestes tamanhos para as amostras tratadas por 90 min.. O aumento no tamanho médio dessas nanopartículas menores deve-se ao processo de coalescência de partículas, causado pelo tratamento térmico e pela pressão causada pelas grandes partículas de Ag com o aumento da concentração de $CoFe_2O_4$. Uma estimativa dos tamanhos médios das partículas foi feito considerando que o tamanho de $CoFe_2$ é a espessura da casca e $CoFe_2O_4$ é o núcleo de uma esfera. Podemos calcular a partir da Equação 4.1.

$$D = d_{CFO} + 2\delta_{CF} \tag{4.1}$$

onde

- d_{CFO} é o diâmetro médio das partículas de $CoFe_2O_4$;
- δ_{CF} é o diâmetro médio da camada da liga $CoFe_2$.

Tabela 4.2: Resultados dos Refinamentos Rietveld de todas as amostras.

Amostra	a(nm)				D_m(nm)				
	Ag1	Ag2	CFO	CF	Ag1	Ag2	CFO	CF	D
CFOAg$_{67}$	0,4097	0,4087	0,8381	-	6,4	99,9	5,1	-	-
CFO@CF1Ag$_{67}$	0,4085	0,4084	0,8379	0,2942	17,5	98,2	8,7	11,7	32,1
CFO@CF2Ag$_{67}$	0,4085	0,4085	0,8371	0,2911	18	97,1	7,8	12,4	32,6
CFOAg$_{57}$	0,4093	0,4091	0,8367	-	9,7	100,0	4,3	-	-
CFO@CF1Ag$_{57}$	0,4088	0,4084	0,8384	0,2854	13,2	97,8	10,3	13,4	37,1
CFO@CF2Ag$_{57}$	0,4086	0,4089	0,8378	0,2848	14,6	97,8	4,9	21,8	48,5
CFOAg$_{38}$	0,4089	0,4088	0,8361	-	10,3	109,9	5,9	-	-
CFO@CF1Ag$_{38}$	0,4087	0,4084	0,8373	0,2851	11,1	106,6	13,3	27,6	68,5
CFO@CF2Ag$_{38}$	0,4087	0,4084	0,8380	0,2850	20,8	97,7	10,1	29,9	69,9

A soma dos pesos (%) das pratas Ag1 e Ag2, pelos valores mostrados na Tabela 4.3, apresenta valores aproximados aos obitidos nas medidas de Flourescência de Raios-x.

Tabela 4.3: Peso (%) das amostras.

Amostra	Peso(%)				
	Ag1	Ag2	Ag1+Ag2	CFO	CF
$CFOAg_{67}$	50,5	17,2	67,7	32,2	-
$CFO@CF1Ag_{67}$	36,0	33,3	69,3	14,1	16,6
$CFO@CF2Ag_{67}$	35	34,2	69,2	11,0	19,8
$CFOAg_{57}$	29,9	9,2	39,1	60,9	-
$CFO@CF1Ag_{57}$	37,3	14,5	51,8	37,9	10,3
$CFO@CF2Ag_{57}$	22,5	31,6	54,1	30,9	15,0
$CFOAg_{38}$	21,2	4,7	25,9	74,0	-
$CFO@CF1Ag_{38}$	22,1	12,3	34,4	54,0	11,7
$CFO@CF2Ag_{38}$	22,9	11,2	34,1	25,1	40,6

4.1.3 Microscopia eletrônica de Varredura

As Figs. 4.7(a) e (b) mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra precursora $CFOAg_{67}$, em diferentes resoluções. As medidas nos fornecem informações morfológicas do material. Podemos observar em Fig. 4.7 (a) um aglomerado de pequenas partículas e partículas de Ag maiores dispersas. Na Fig. 4.7 (b) a resolução é maior que em (a), uma magnificação de 127 kX $51,4$ kX, podemos verificar melhor as partículas menores. As micrografias mostradas na Fig. 4.7 não permite determinar com precisão os tamanhos e os formatos das partículas abaixo de 20 nm, como vimos nos resultados de DRX's as partículas de $CoFe_2O_4$ são bem menores que esse valor. No entanto, conseguimos contar diretamente das imagens dez partículas maiores de Ag, cujos tamanhos variam entre 110 e 205 nm com tamanho médio $D_m = 145$ nm. Esta quantidade de partículas torna muito impreciso a determinação de D_m dificultando uma comparação com o valor obtido por DRX, $D_m = 100$ nm..

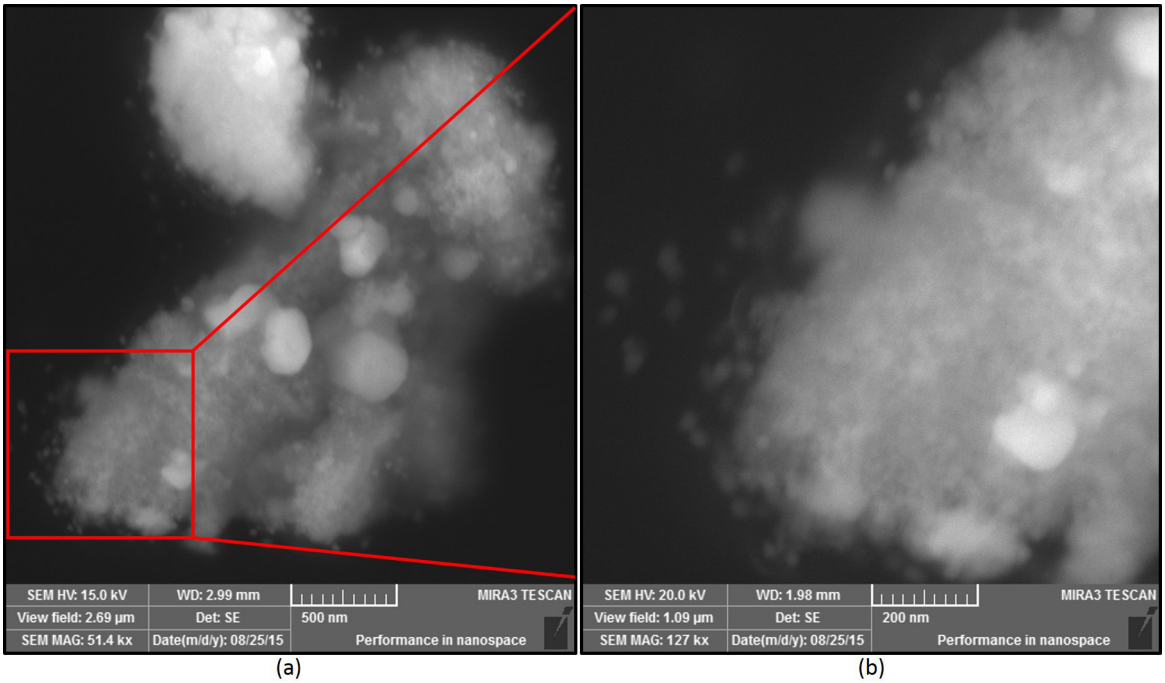

Figura 4.7: Medida de microscopia eletrônica de varredura (SEM) pra amostra $CFOAg_{67}$

Imagens de microscopia podem sere observadas nas Fig. 4.8 (a) e (b) para a amostra $CFO@CF1Ag_{67}$ com resoluções diferentes. Estas imagens mostram aglomerados de partículas menores ”presas”a partículas de Ag. As Fig. 4.9 (a) e (b) mostram microscopias para a amostra $CFO@CF2Ag_{67}$. Ao comparar essas imagens Fig. 4.7, 4.8 e 4.9, podemos notar o aumento no tamanho das partículas quando a amostra é reduzida, e notamos também a maior concentração de partículas maiores, o que está de acordo com os resultados apresentados nos refinamentos na Tabela 4.2. A micrografia MEV da amostra $CFO@CF2Ag_{67}$, mostrada na Fig. 4.9 (c), tem uma magnificação de 225.000 X e uma escala de 100 nm. A partir dessas imagem foi possível fazer um histograma (ver Fig. 4.10) dos tamanhos das partículas $CoFe_2O_4@CoFe_2$. A distribuição de tamanhos de partículas é tipo lognormal, os tamanhos variam entre 22 e 40 nm e $D_m = 30$ nm. O valor de D_m encontrado por MEV é bem próximo ao obtido por DRX, $D_m = 32,6$ nm.

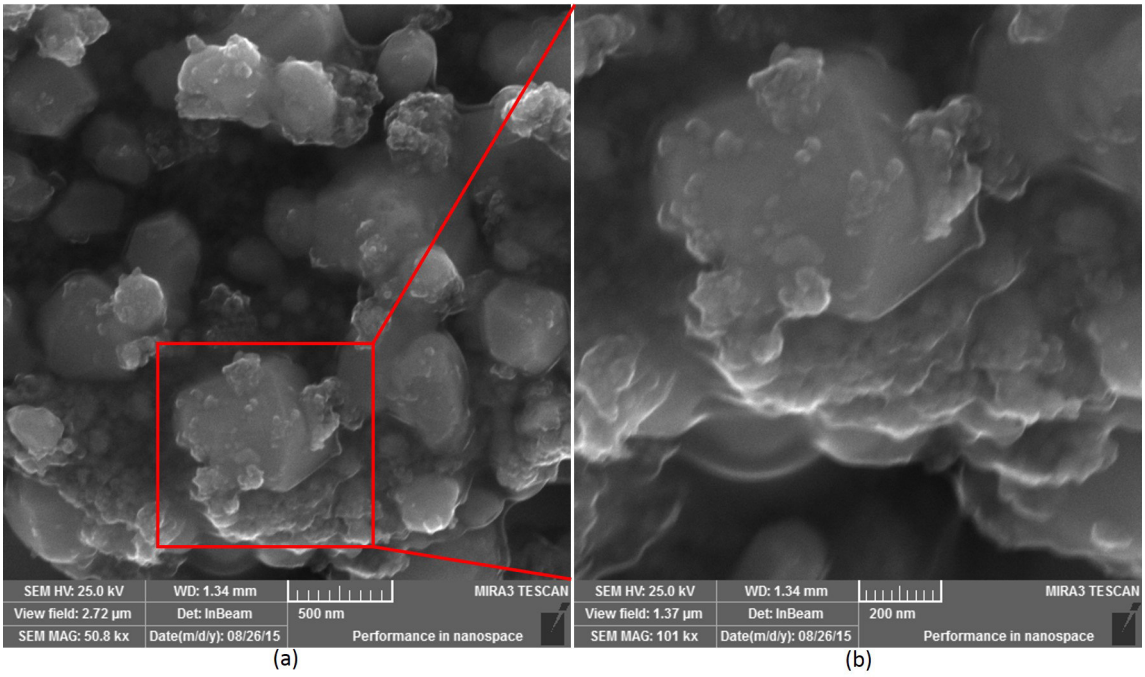

Figura 4.8: Medida de microscopia eletrônica de varredura (SEM) pra amostra CFO@CF1Ag$_{67}$

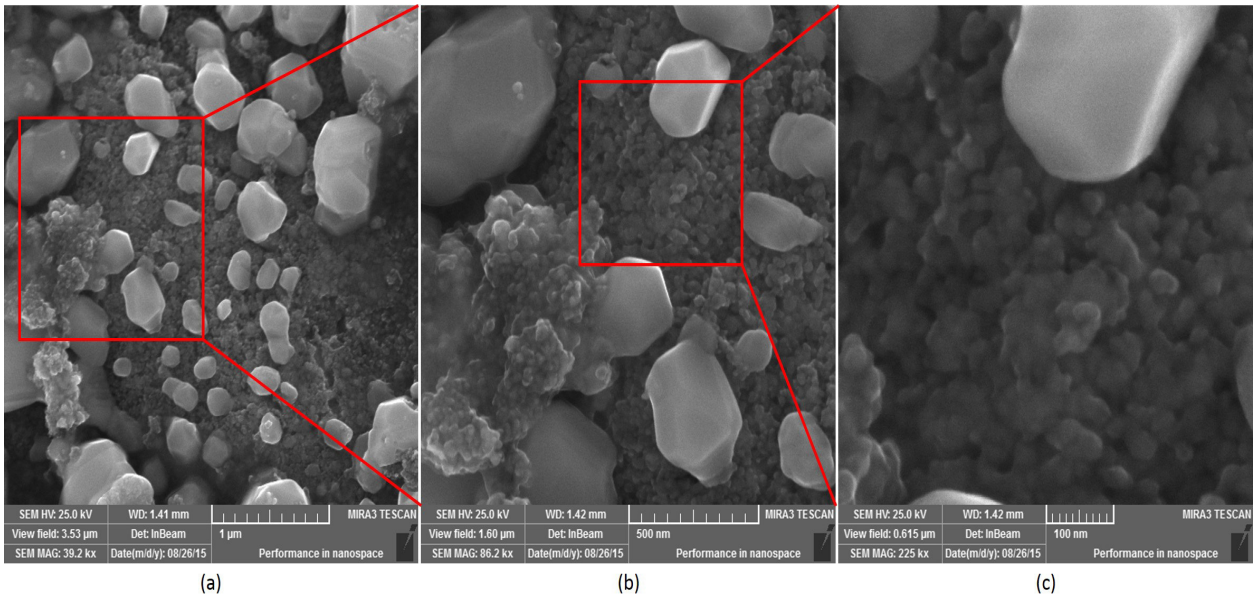

Figura 4.9: Medida de microscopia eletrônica de varredura (SEM) pra amostra CFO@CF2Ag$_{67}$

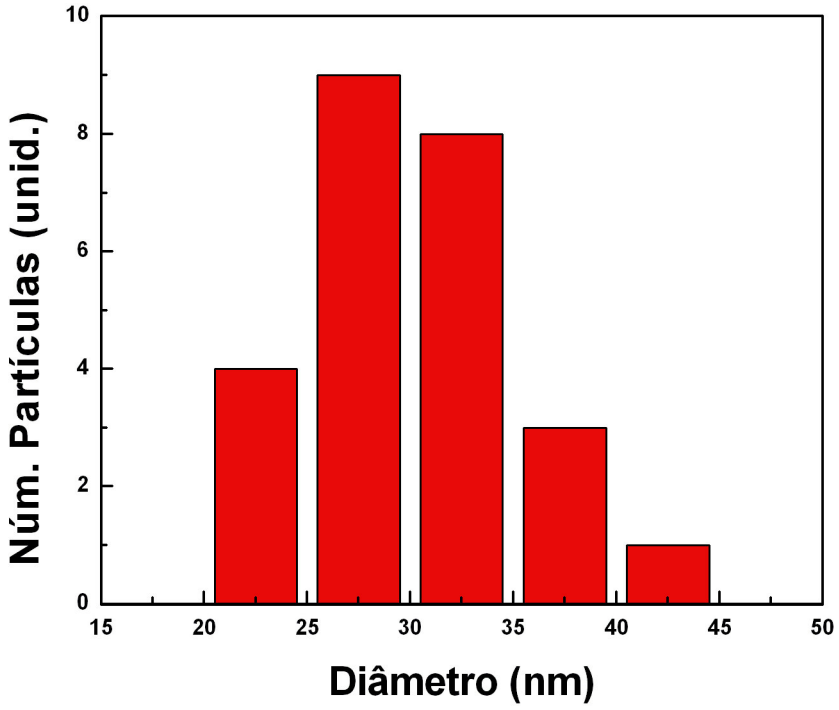

Figura 4.10: Histograma dos tamanhos das partículas $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$

4.2 Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização das amostras foram de MxH ambiente, MxH à 10 K, MdxMr ambiente, MdxMr 10 K, δ-M ambiente, δ-M 10 K e ZFC/FC.

4.2.1 Medidas de ZFC-FC

A Figura 4.11 mostra as medidas de magnetização em função da temperatura "Zero-Field-Cooling"(ZFC) e "Field-Cooling"(FC) para as amostras (a) $CFOAg_{67}$, (b) $CFOAg_{57}$ e (c) $CFOAg_{38}$ com campo de 100 Oe. Na medida ZFC, a amostra é resfriada a campo zero até a temperatura de 9 K, quando a temperatura chega a 9 K é aplicado um campo magnético de 100 Oe e a amostra é aquecida executando a medida até a temperatura de 350 K. Para a medida FC a amostra é resfriada com campo de 100 Oe, até a temperatura de 9 K, em seguida, ainda com o campo de 100 Oe, a amostra é aquecida executando a medida sob a influência deste campo até a temperatura 350 K. Tanto a medida ZFC quanto a FC foram realizadas durante o aquecimento de 9 até 350 K.

A Fig. 4.11 exibe um típico estado bloqueado para um conjunto de NPs interagindo e

orientadas aleatoriamente. O valor máximo observado na magnetização em ZFC, para T = 200 K para a amostra $CFOAg_{67}$, é associado com a temperatura de bloqueio (T_B) para partículas superparamagneticas, ou seja, a temperatura de transição do estado bloqueado para o estado superparamagnético. A partir da temperatura de bloqueio podemos estimar o tamanho médio da partícula da amostra $CFOAg_{67}$, usando as equações 4.2 e 4.3, respectivamente. Substituindo o valor encontrado para T_B nestas equações, obtivemos $D_m = 5,2$ nm que é praticamente o mesmo valor obtido por DRX, $D_m = 5,1$ nm.

Os resultados das medidas de ZFC/FC mostram que a diminuição do percentual de Ag nas amostras aumenta T_B, para $CFOAg_{57}$ ()$T_B = 245$ K). Já para a amostra $CFOAg_{37}$, temos que o valor de T_B está acima da temperatura ambiente. Fazendo um ajuste polinomial de 4ªordem nas curvas de ZFC e FC, estimamos o valor esperado para a temperatura de bloqueio desta amostra, $T_B = 325$ K. Esses resultados de magnetização versus temperatura também mostram um aumento nos valores da diferença entre as curvas ZFC e FC, que se deve a um aumento na interação entre as partículas de $CoFe_2O_4$. Os tipos de interações magnéticas presentes nestas amostras estão adicionando alguma anisotropia magnética que estabiliza magneticamente estas partículas. Como vimos anteriormente nas imagens de MEV, nesses nanocompósitos há nanopartículas de $CoFe_2O_4$ aderidas a grandes partículas de Ag. Quando aumentamos a quantidade de NPs de $CoFe_2O_4$ nas amostras, as grandes partículas de Ag exercem uma maior pressão entre estas NPs. A pressão exercida pelas partículas de prata faz com que os parâmetros de rede (a) dessas nanopartículas diminuam. Podemos observar na Fig. 4.12 que a temperatura de bloqueio T_B aumenta exponencialmente com o inverso do parâmetro de rede. Um ponto como referência foi utilizado onde o parâmetro de rede é $0,8396$ nm e o diâmetro é $4,3$ nm, a temperatura de bloqueio para esse referencial foi de 161 nm [61]. Um estudo mais detalhado sobre os tipos de interações presentes nestes nanocompósitos será feito nas próximas seções.

Na Fig. 4.13, podemos observar as medidas de ZFC/FC para a amostra $CFP@CF1Ag_{67}$ que passou por redução térmica. Nesta figura não é possível observar nenhuma transição. A Fig. 4.14 mostra as curvas de ZFC/FC para a amostra $CFO@CF2Ag_{67}$. Uma análise cuidadosa da medida de FC revela a existência de uma transição adicional. Este pico pode ser devido ao surgimento do processo de desordem dos spins da superfície. O processo de redução térmica retira o oxigênio da superfície, formando uma casca da $CoFe_2$, porém es-

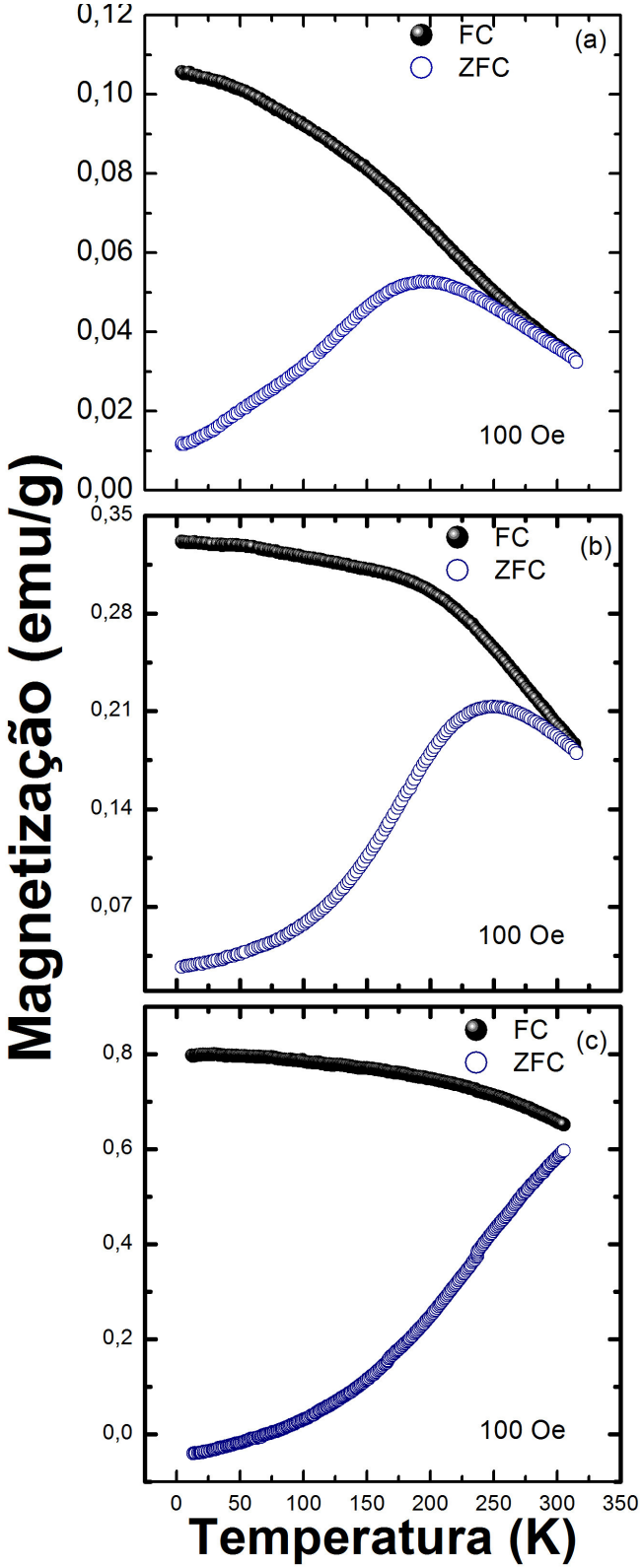

Figura 4.11: Medidas de ZFC/FC das amostras, (a)$CFOAg_{67}$, (b)$CFOAg_{57}$ e (c)$CFOAg_{38}$.

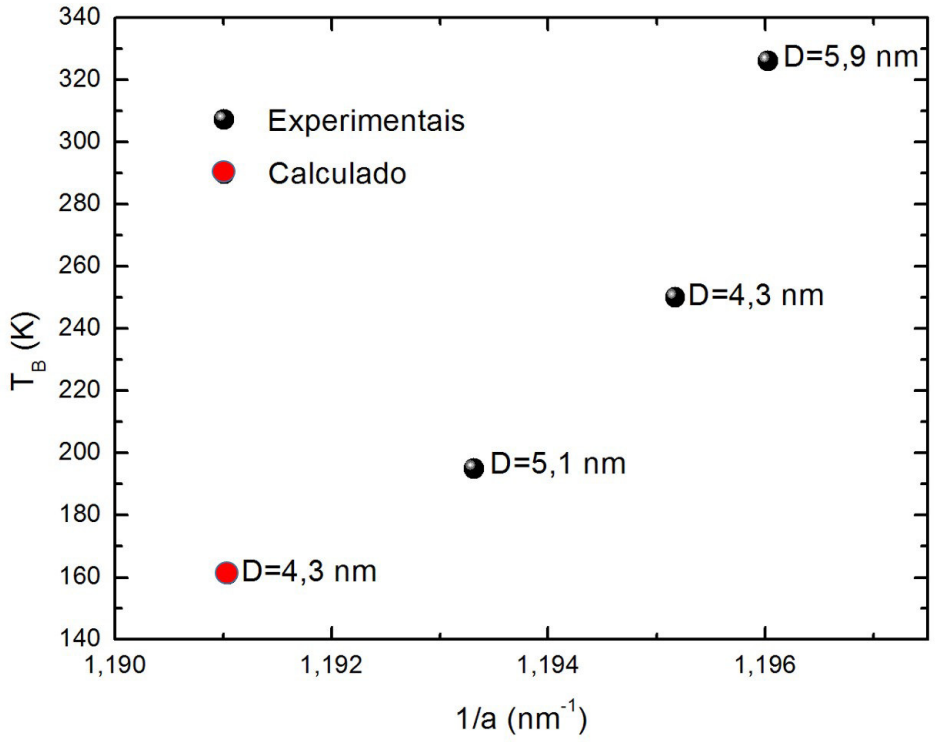

Figura 4.12: Relação entre a temperatura de bloqueio (T_B) e os parâmetros de rede das partículas.

sa superfície ainda não é uniforme. Assim os spins do núcleo $CoFe_2O_4$ geram interações entre os spins desorientados. Os efeitos dessas interações são são conheicidas por causar frustações e consequentemente um comportamento de vidro de spin. Esta tendência é refletida na diminuição abrupta dos valores de magnetização no intervalo de temperatura entre 100 e 30 K, como é mostrado no destaque da curva FC inserido na Fig 4.14.

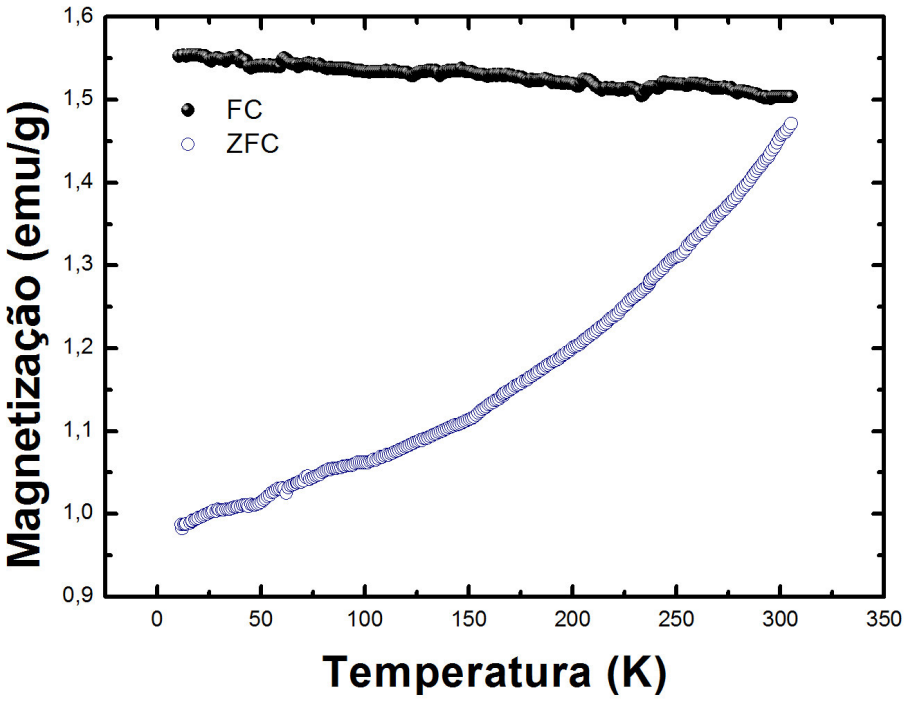

Figura 4.13: Medida de ZFC/FC da amostra CFO@CF1Ag$_{67}$.

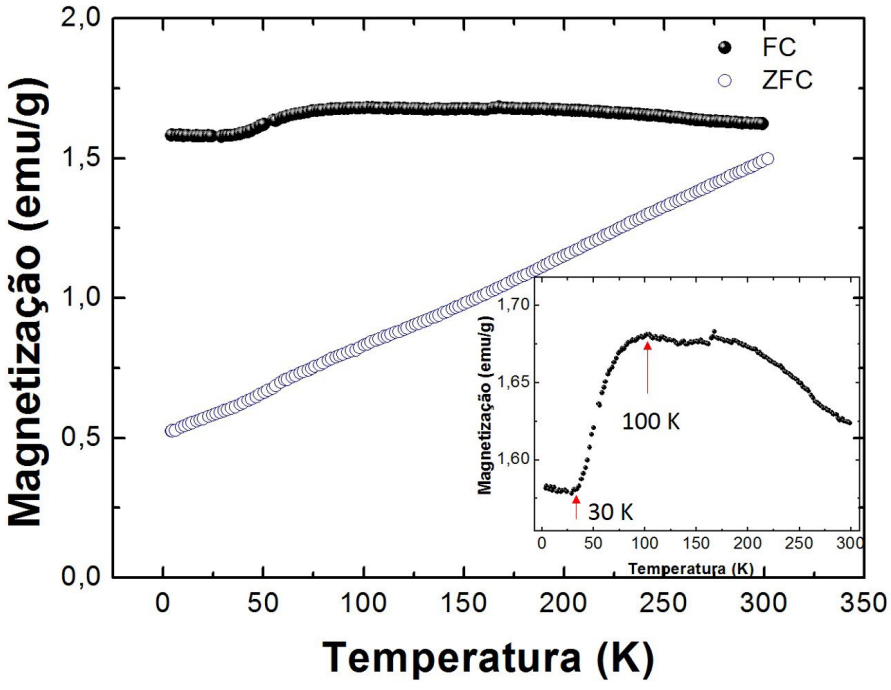

Figura 4.14: Medida de ZFC/FC da amostra CFO@CF2Ag$_{67}$.

4.2.2 Medidas de MxH à temperatura ambiente

Os ciclos de histerese magnética foram feitos no VSM instalado na UERN com campo magnético máximo de 13 kOe e no PPMS da UFRN com campo máximo de 140 kOe. A magnetização está em unidades de emu/g. A Figura 4.14(a) mostra as medidas MxH das amostras CFOAg67 e CFOAg57 feitas no PPMS e a Figura 4.15 (b) mostra as curvas MxH feitas no VSM para as três amostras $CFOAg_{67}$, $CFOAg_{57}$ e $CFOAg_{37}$. Essas medidas foram realizadas à temperatura ambiente 300 K. Destacamos nessas figuras os valores obtidos para a magnetização em H = 12 kOe medidos pelos dois sistemas, onde apresentam valores similares.

Podemos observar um aumento na magnetização de campo máximo (M_{Hmax}) da amostra $CFOAg_{67}$ para a $CFOAg_{38}$, ou seja, M_{Hmax} aumenta com o aumento da quantidade de ferrita de cobalto. Essa variação de M_{Hmax} foi de $1,58$ emu/g ($CFOAg_{67}$) para $17,55$ emu/g ($CFOAg_{38}$). As curvas mostram ciclos de histerese muito estreito para $CoFe_2O_4$ que tem alta anisotropia magnetocristalina. Se usarmos a equação 4.2 empírica para a constante de anisotropia magnética,

$$K = 19,6x10^6 \exp(-1,9x10^{-5}T^2) erg/cm^3 \tag{4.2}$$

obtida por H. Shenker [59], para a ferrita de cobalto na temperatura de 300 K, encontramos $K = 3,54x10^6 erg/cm^3$. Agora se calcularmos o diâmetro crítico superparamagnético,

$$d_c = \left(\frac{150 k_B T}{\pi K}\right)^{1/3} \tag{4.3}$$

encontramos $d_c = 8,2$ nm. Como mostramos anteriormente os diâmetros médios das partículas das amostras sem redução em estudo, obtidos por DRX, estão entre $4,3$ e $5,9$ nm, ou seja, as partículas de $CoFe_2O_4$ isoladas (bem diluídas) ou interagindo (em altas concentrações) devem ter componentes superparamagnéticas e bloqueadas, simultaneamente, à temperatura ambiente na amostra $CFOAg_{67}$. Os ciclos de histereses mostram uma pequena coercividade que aumenta de 139 Oe ($CFOAg_{67}$) para 384 Oe ($CFOAg_{38}$).

A Figura 4.16 mostra medidas de MxH em temperatura ambiente para a amostra que é composta de 67% de Ag, com e sem redução térmica. Podemos observar um aumento na magnetização a campo máximo ($M_H max$) da amostra $CFOAg_{67}$ para a CFO@CF2Ag_{67}, ou seja, $M_H max$ aumenta com o aumento da espessura da casca ($CoFe_2$), o que já era esperado [60]. Isto comprova o aumento da quantidade desta liga na amostra, tornando-a

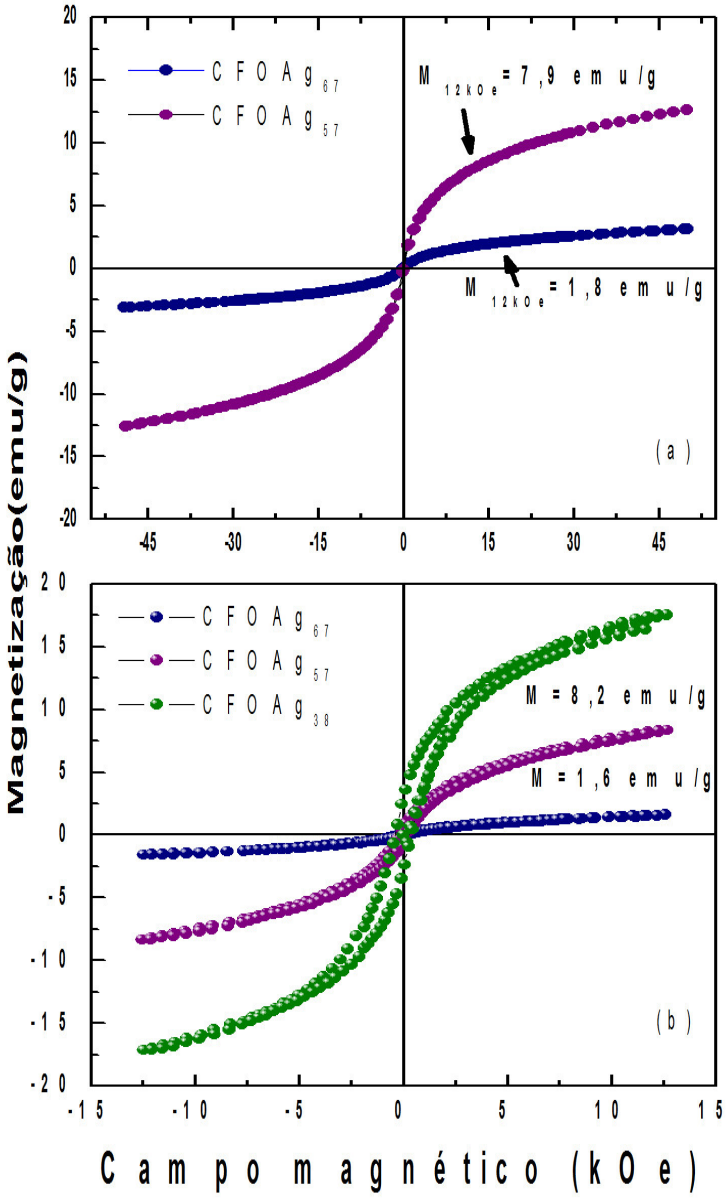

Figura 4.15: Medidas de MxH ambiente para as amostras (a) $CFOAg_{67}$ e $CFOAg_{57}$ feitas no PPMS, (b) $CFOAg_{67}$, $CFOAg_{57}$ e $CFOAg_{38}$ feitas no VSM.

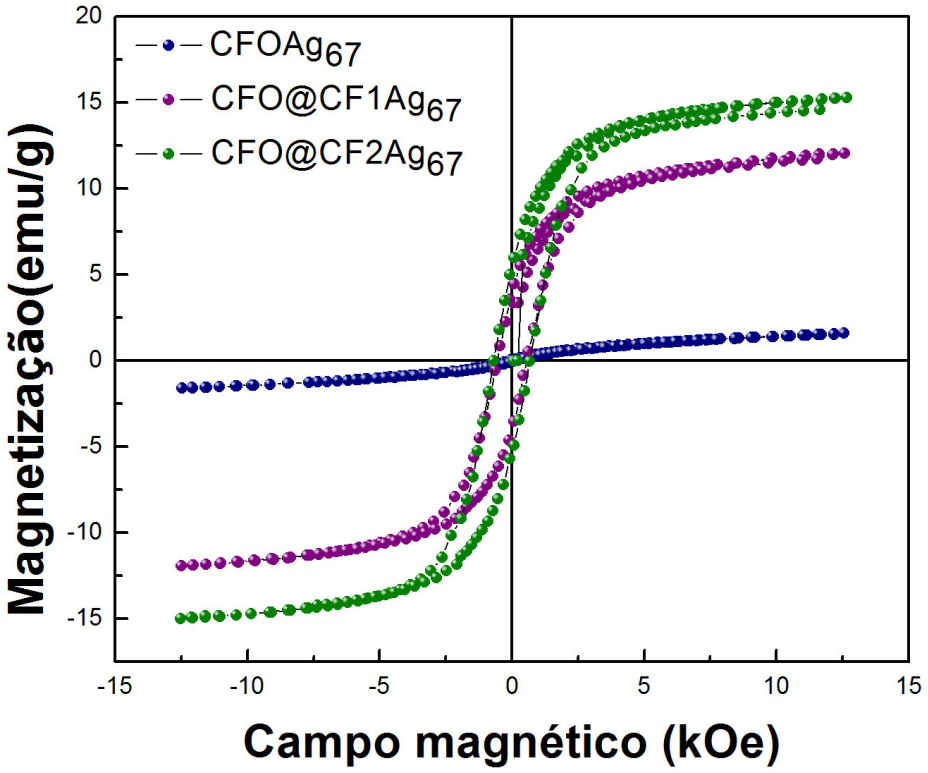

Figura 4.16: Medidas de MxH à temperatura ambiente das amostras $CFOAg_{67}$, $CFO@CF1Ag_{67}$ e $CFO@CF2Ag_{67}$

cada vez mais magnética. A coercividade e magnetização de campo máximo aumentam muito da amostra $CFOAg_{67}$ para as amostras $CFO@CF1Ag_{67}$ e $CFE@CF2Ag_{67}$. O valor de H_c aumenta $5x$ e o valor M_{Hmax} aumenta praticamente $10x$ dos valores nas amostras precursoras.

Na Figura 4.17, podemos observar o aumento da magnetização a campo máximo quando comparados à amostras da Figura 4.16, isso se dá devido ao aumento da concentração da ferrita de cobalto. Podemos também, ver o aumento tanto da coercividade H_c quanto da magnetização a campo máximo M_{Hmax} para as amostras onde há o surgimento da liga $CoFe_2$.

Medidas de MxH das amostras $CFOAg_{38}$, $CFO@CF1Ag_{38}$ e $CFO@CF2Ag_{38}$ podem sere vistas na Figura 4.18, onde notamos o aumento tanto no valor da coercividade H_c quanto de M_{Hmax} para as amostras onde há o surgimento da liga $CoFe_2$.

Pode-se observar a partir da Tabela 4.4 um aumento de H_C, M_{Hmax} e M_r com o

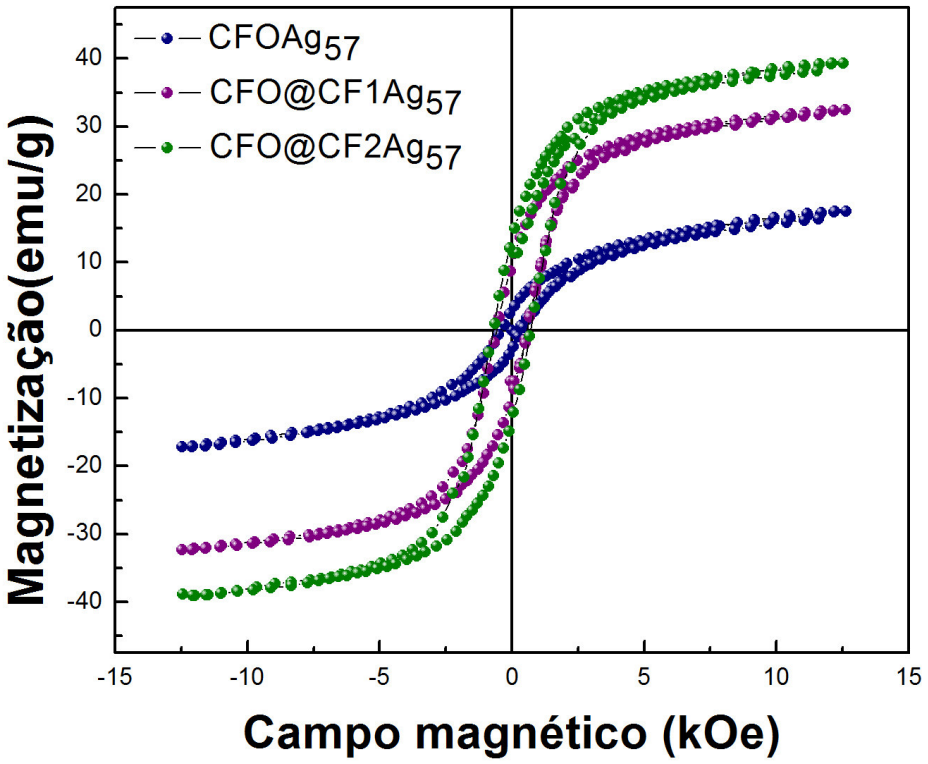

Figura 4.17: Medidas de MxH à temperatura ambiente das amostras $CFOAg_{57}$, $CFO@CF1Ag_{57}$ e $CFO@CF2Ag_{57}$

aumento da porcentagem da ferrita e da liga ferro-cobalto. O aumento nesses parâmetros magnéticos comprova o aumento da quantidade de liga nas amostras. Essa contribuição é devido à liga metálica $CoFe_2$ que tem altos valores de magnetização. A razão M_R/M_{Hmax} para amostras reduzidas tem valores em média de $0,35$ e para amostras não reduzidas essa razão tem valores a partir de $0,03$ para a amostra com 33% de ferrita e essa razão aumenta com a concentração.

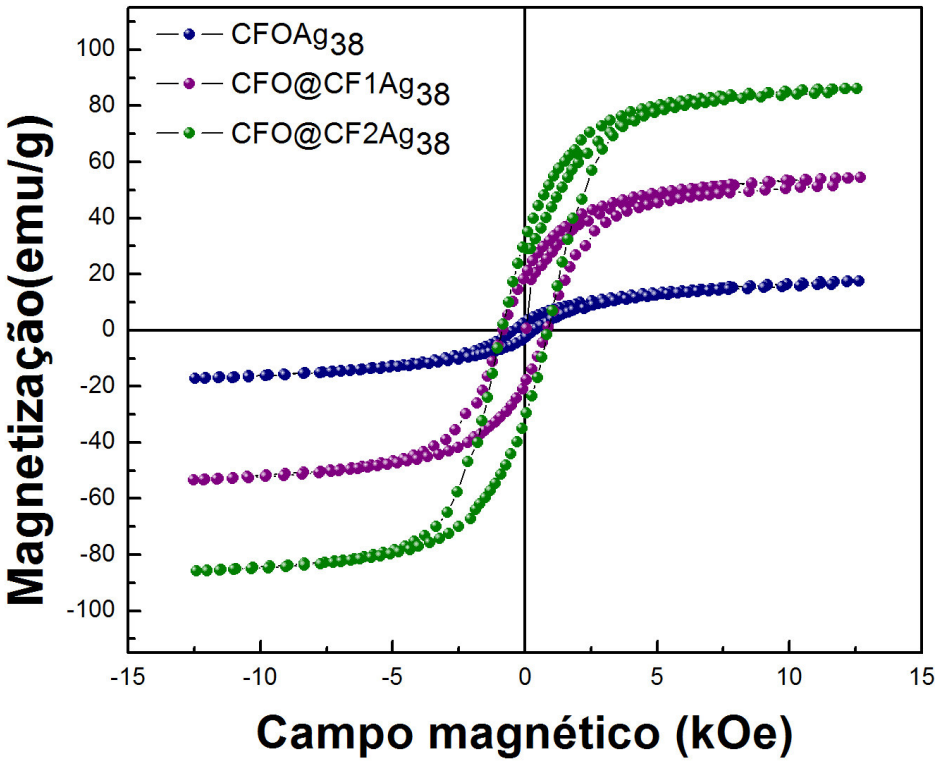

Figura 4.18: Medidas de MxH à temperatura ambiente das amostras $CFOAg_{38}$, $CFO@CF1Ag_{38}$ e $CFO@CF2Ag_{38}$

Tabela 4.4: Dados das Medidas de MxH Ambiente.

Amostra	M_{Hmax}(emu/g)	M_R(emu/g)	M_R/M_{Hmax}	H_C(Oe)
$CFOAg_{67}$	1,58	0,05	0,03	139
$CFO@CF1Ag_{67}$	11,98	3,94	0,33	553
$CFO@CF2Ag_{67}$	15,13	5,34	0,35	695
$CFOAg_{57}$	8,33	0,60	0,07	193
$CFO@CF1Ag_{57}$	32,37	9,68	0,30	570
$CFO@CF2Ag_{57}$	39,10	13,32	0,34	700
$CFOAg_{38}$	17,34	2,84	0,16	384
$CFO@CF1Ag_{38}$	54,82	18,99	0,35	825
$CFO@CF2Ag_{38}$	86,01	31,80	0,37	868

4.2.3 Medidas de MxH 10K

Oito das nove amostras foram submetidas a resfriamento com campo nulo até a temperatura de 10 K, em seguida, com o objetivo de analisar o comportamento destas curvas nesta situação, foram realizadas ciclos de histereses magnéticas à 10 K.

Medidas de MxH resfriado com valores de campo diferentes da amostra $CFOAg_{67}$ (sem redução) são mostradas na 4.19. O valores dos campos aplicados variaram de 2 kOe a 80 kOe.. De acordo com a Fig. 4.19, essa amostra apresenta um deslocamento horizontal ao longo do eixo do campo magnético e deslocamento vertical ao longo do eixo da magnetização com a variação do campo aplicado no esfriamento.

O deslocamento horizontal é um indicativo para o efeito de "exchange bias", o qual aparece quando a amostra é resfriada, a partir de uma temperatura maior do que a temperatura T_N do AFM e menor que a temperatura T_C do FM na presença de um campo magnético aplicado. A presença de H_{eb} é explicada pela existência de uma forte interação entre a $CoFe_2O_4$ e uma casca amorfa da própria ferrita formada no processo de síntese. A Figura 4.20 mostra o comportamento de H_c e H_{eb} em função do campo de esfriamento. Os valores máximos para $H_{eb} = -1,5$ kOe e $H_c = 13,3$ kOe foram obtidos para o esfriamento com H = 30 kOe.

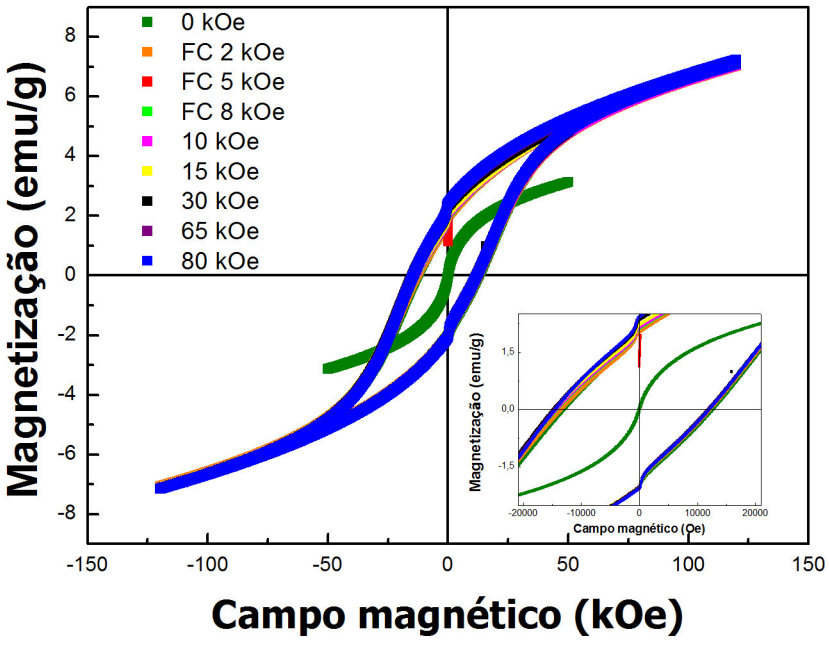

Figura 4.19: Medida de MxH da amostra $CFOAg_{67}$ resfriada com campo.

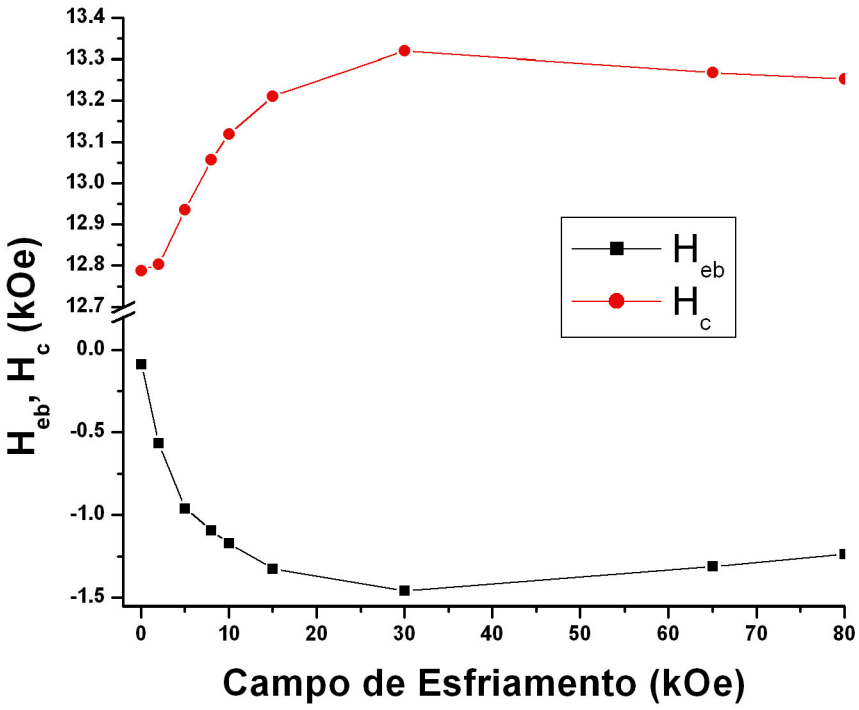

Figura 4.20: Comportamento H_c e H_{eb} da amostra $CFOAg_{67}$.

A Fig. 4.21 mostra medida MxH para a amostra $CFOAg_{67}$ e a Fig. 4.22 medidas para as amostras $CFO@CF1Ag_{67}$ e $CFO@CF2Ag_{67}$, ambas em baixa temperatura. Na Fig. 4.22 observamos um aumento na magnetização a campo máximo da amostra reduzida por 30 min. para a reduzida por 90 min., porém a coercividade é mantida. Isto é observado para as amostras $CFO@CF1Ag_{57}$ e $CFO@CF2Ag_{57}$ na Fig. 4.24 e para as amostras $CFO@CF1Ag_{38}$ e $CFO@CF2Ag_{38}$ na Fig. 4.26.

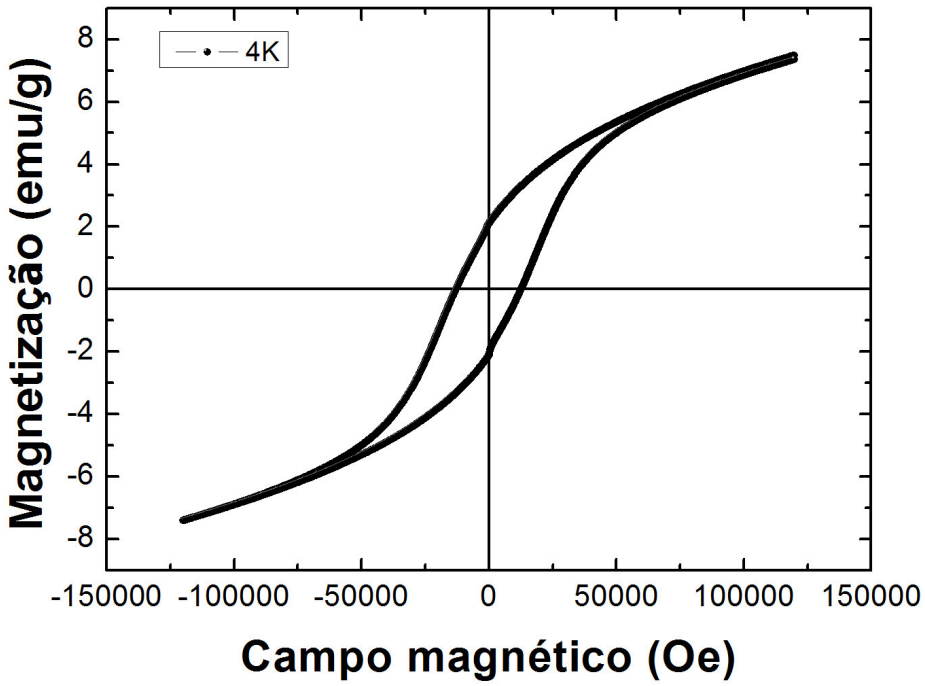

Figura 4.21: MxH à 4 K CFOAg$_{67}$.

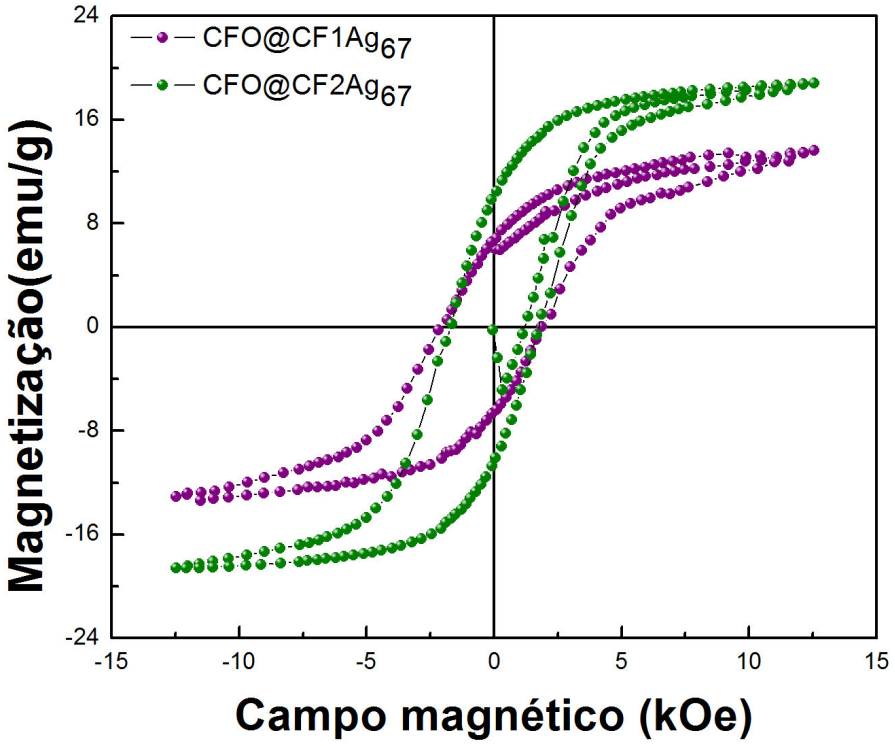

Figura 4.22: Medidas de MxH à 10 K das amostras CFO@CF1Ag$_{67}$ e CFO@CF2Ag$_{67}$.

Medidas de MxH ambiente e resfriada até 4 K com um campo aplicado de 20 kOe são mostradas na Fig. 4.23. Observamos um deslocamento na horizontal no campo coercivo H_c para a amostra resfriada com um campo de 20 kOe, que também é um indicativo de "exchange bias". Este efeito pode ser causado pela interação enttre o núcleo $CoFe_2O_4$ e a casca $CoFe_2$. A curva de magnetização na Fig. 4.25 da amostra $CFOAg_{57}$ também apresenta um deslocamento na horizontal, que é um indicatico de um "exchange bias".

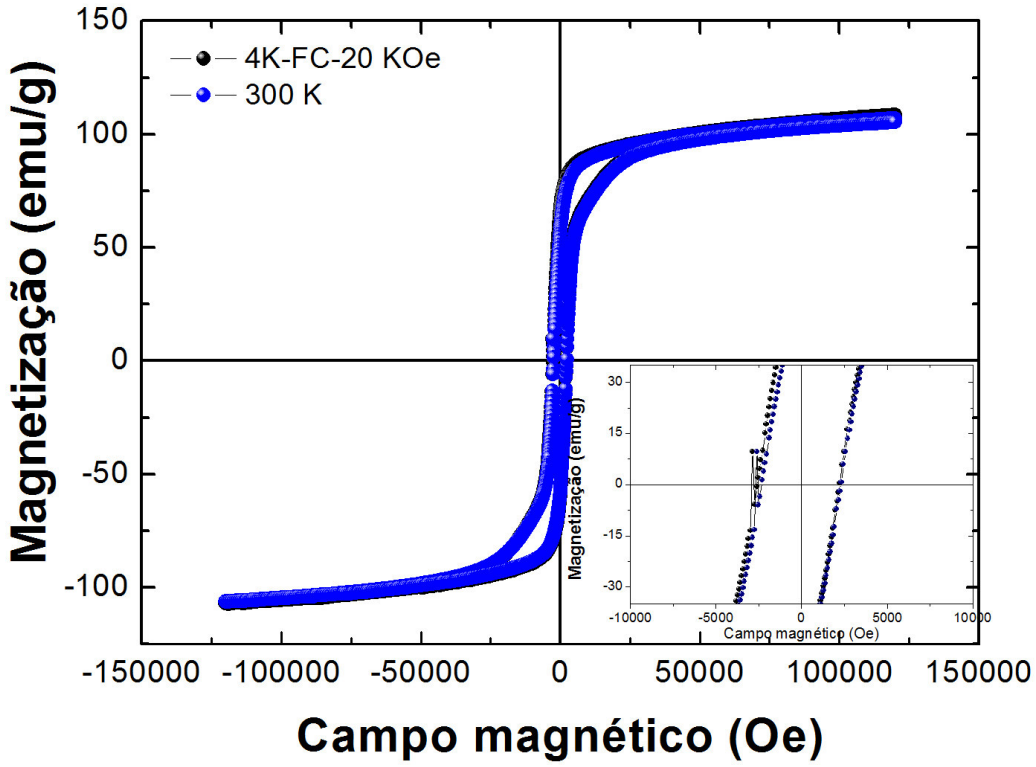

Figura 4.23: Medida da amostra CFO@CF2Ag_{67} a 300K e à 4K resfriado com campo.

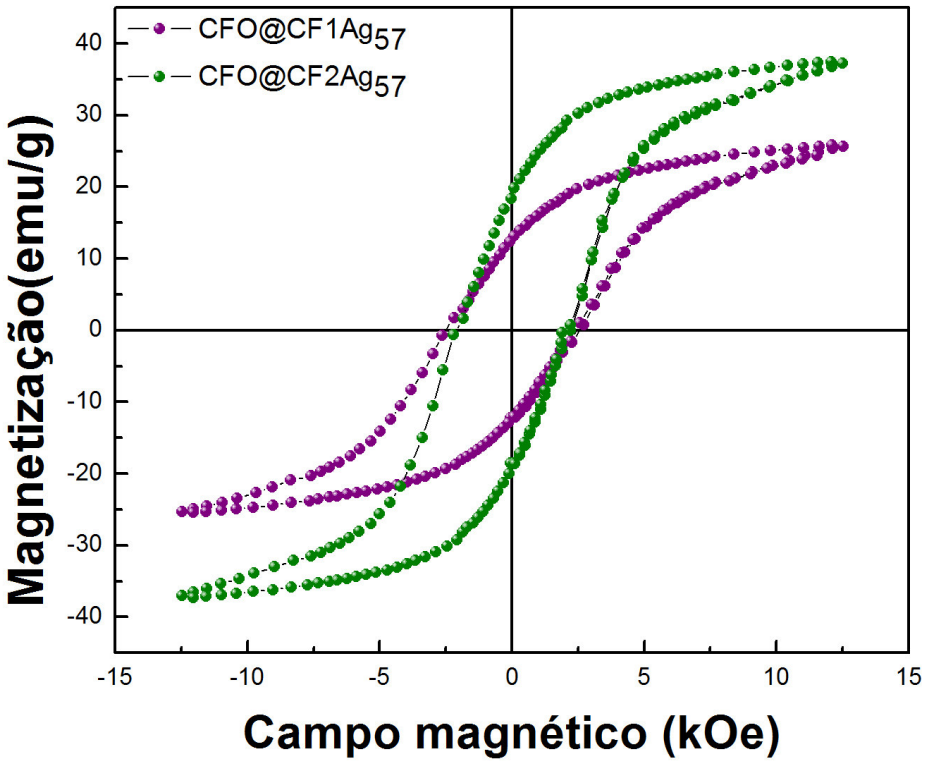

Figura 4.24: Medidas de MxH a 10 K das amostras $CFOAg_{57}$, $CFO@CF1Ag_{57}$ e $CFO@CF2Ag_{57}$

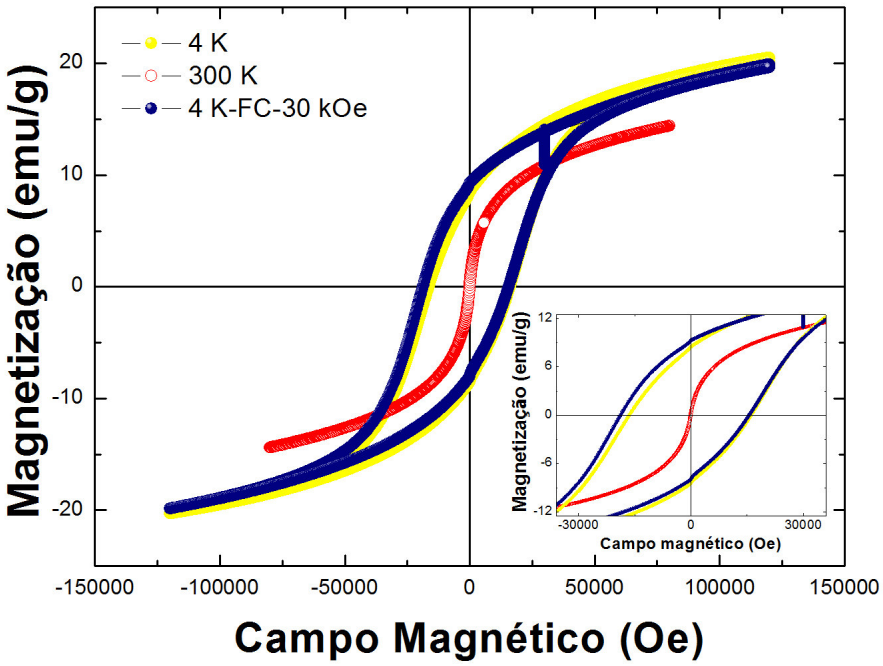

Figura 4.25: Medidas de MxH a 4 K resfriada com e sem campo e MxH à 300K da amostra $CFOAg_{57}$.

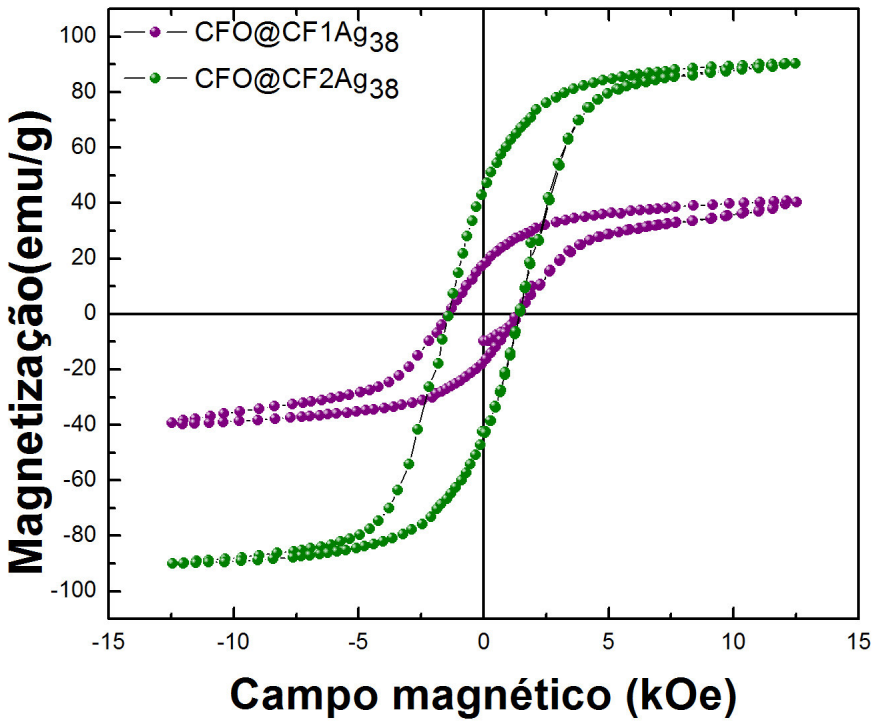

Figura 4.26: Medidas de MxH a 10K das amostras $CFOAg_{38}$, $CFO@CF1Ag_{38}$ e $CFO@CF2Ag_{38}$

Podemos observar na da Tabela 4.5 um aumento de M_{Hmax} e M_r com o aumento da porcentagem da ferrita e da liga ferro-cobalto. A razão M_R/M_{Hmax} para amostras reduzidas tem valores em média de 0,50 que é o valor apropriado para ocorrer magnetização de rotação coerente em nanopartículas de único domínio.

Tabela 4.5: Dados das Medidas de MxH a 10K.

Amostra	M_{Hmax}(emu/g)	M_R(emu/g)	M_R/M_{Hmax}	H_C(Oe)
CFO@CF1Ag_{67}	13,33	6,62	0,50	1.968
CFO@CF2Ag_{67}	18,67	10,22	0,55	1.710
CFOAg_{57}	4,43	0,64	0,14	1.833
CFO@CF1Ag_{57}	25,49	12,57	0,49	2.470
CFO@CF2Ag_{57}	37,10	19,08	0,51	2.103
CFOAg_{38}	7,18	1,69	0,24	2.770
CFO@CF1Ag_{38}	39,98	17,55	0,44	1.375
CFO@CF2Ag_{38}	90,17	44,52	0,49	1.415

4.2.4 Medidas de Md/Mr em temperatura ambiente

No estudo das interações magnéticas interpartículas de Fe são necessárias técnicas especiais de magnetometria como por exemplo plots de Henkel e de δM. Para isso, são necessárias as medidas da remanência direta, M_r, e da remanência inversa, M_d, que são obtidas simultaneamente com a curva de histerese. A forma detalhada de como são medidos M_r e M_d já foi descrito no capítulo fenômenos magnéticos deste trabalho. A Figura 4.27 (a) mostra os plots de Henkel para três amostras diferentes: $CFOAg_{67}$, $CFOAg_{57}$ e $CFOAg_{38}$. Pode-se observar que na amostra $CFOAg_{57}$ o comportamento é não linear e positivo, isso deve-se ao fato de que as distâncias médias entre as partículas de $CoFe_2O_4$ é tal que elas se "enxergam"e interagem de alguma forma, e essa interação é máxima nessa amostra. Todavia, na amostra $CFOAg_{67}$ esse desvio do comportamento linear começa a diminuir, assim, de alguma forma essa interação que maximizou-se em $CFOAg_{57}$, perdeu forças, e na amostra $CFOAg_{38}$ o comprotamento é quase linear. A Figura 4.28 (a) mostra medidas de M_r e M_d das amostra com concentrações difierentes e reduzidas a tempos diferentes, as amostras com 10% de $CoFe_2O_4$ e reduzidas a $30min.$ e $90min.$ apresentam um comportamento não linear. A amostra reduzida a $90min.$ composta por 43% de $CoFe_2O_4$ apresenta interação mínima. Os plots de Henkel apontam para algum tipo de interação interpartículas de $CoFe_2O_4$ nessas amostras, mas, eles por si só não são suficientes para identificar qual a natureza dessa interação. Dessa forma, buscaremos essa explicação a partir das curvas de δM.

A partir da relação de Wohlfarth,

$$M_d(H) = 1 - 2M_r(H) \tag{4.4}$$

pode-se definir um δM para analisar a magnitude e os tipos de interações interpartículas de $CoFe_2O_4$, como é mostrado na relação abaixo:

$$\delta M = M_d(H) - 1 + 2M_r(H) \tag{4.5}$$

A Figura 4.27 (b) mostra os gráficos de δM em função do campo magnético aplicado para três amostras diferentes: $CFOAg_{67}$, $CFOAg_{57}$ e $CFOAg_{38}$. A Figura 4.28 (b) mostra os resultados de δM deltaM versus H, a temperatura ambiente, para todas as amostras que foram tratadas termicamente em fluxo de H_2. Nessas amostras, além das interações

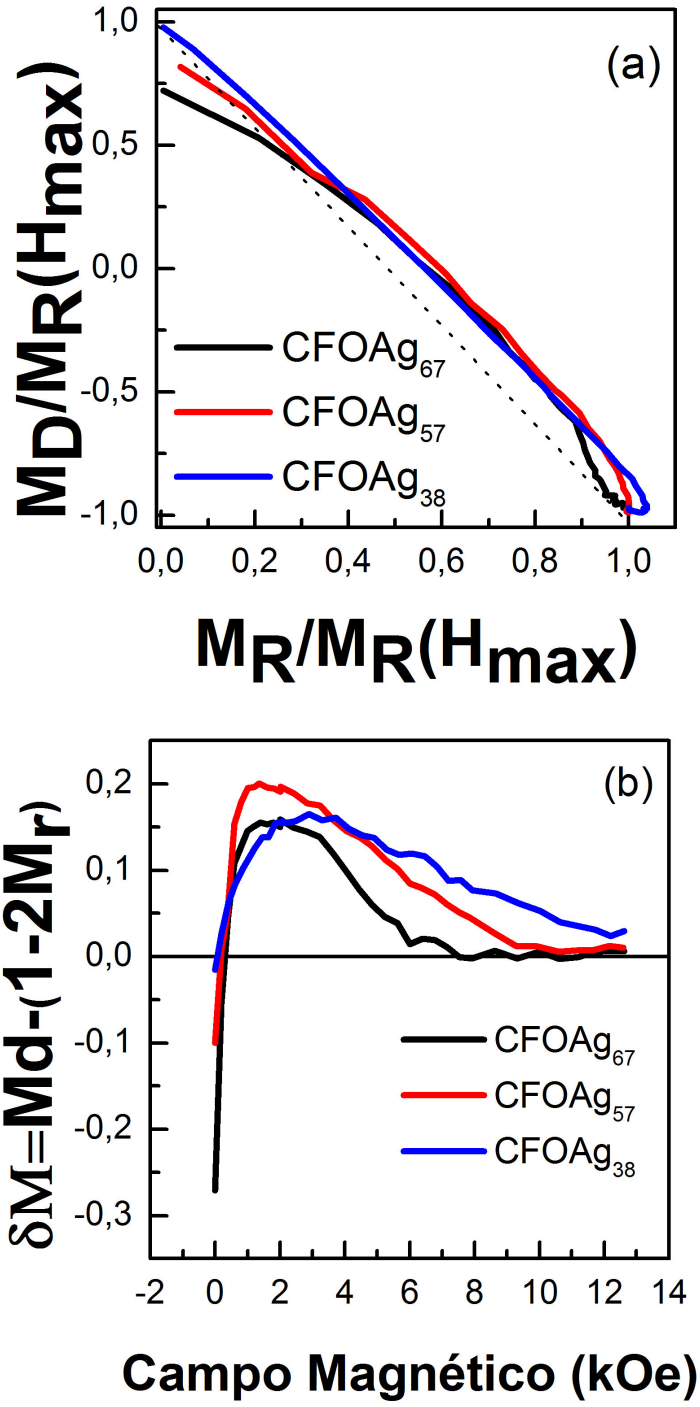

Figura 4.27: Medidas feitas a Temperatura ambiente(a) Curvas de remanência inversa, $M_{d(H)}$, versus a remanência direta, $M_{r(H)}$, para várias amostras, (b) Evolução das curvas de δM para várias amostras.

entre as partículas podemos ter interações intra-partículas devido aos acoplamentos magnéticos entre o núcleo de $CoFe_2O_4$ e a casca de $CoFe_2$. Soares et. al. [20] mostram

para nanopartículas de $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$ com diâmetro médio de 32 nm, que a partir de uma certa espessura de $CoFe_2$ (em torno de 8 nm) acontece um acoplamento tipo exchange-spring entre núcleo/casca. Os resultados obtidos pelos autores para as curvas de deltaM são semelhantes aos aqui apresentados para amostras CFO@CF1Ag_{67}, CFO@CF2Ag_{37} e CFO@CF1Ag_{57}. Portanto, podemos comprovar que para essas três amostras a presença de interações magnéticas dipolares, troca e exchange-spring. Para as amostras CFO@CF2Ag_{57}, CFO@CF1Ag_{37} e CFO@CF2Ag_{37} outros tipos interações magnéticas passam a contribuir para o comportamento magnético. Nessas amostras os tamanhos médios estão entre 48 e 69 nm, portanto, outros arranjos magnéticos passam a existir como exemplo rotação não-coerente. Na amostra CFO@CF2Ag_{57}, só observamos interações magnéticas negativas entre as partículas $CoFe_2O_4$@$CoFe_2$.

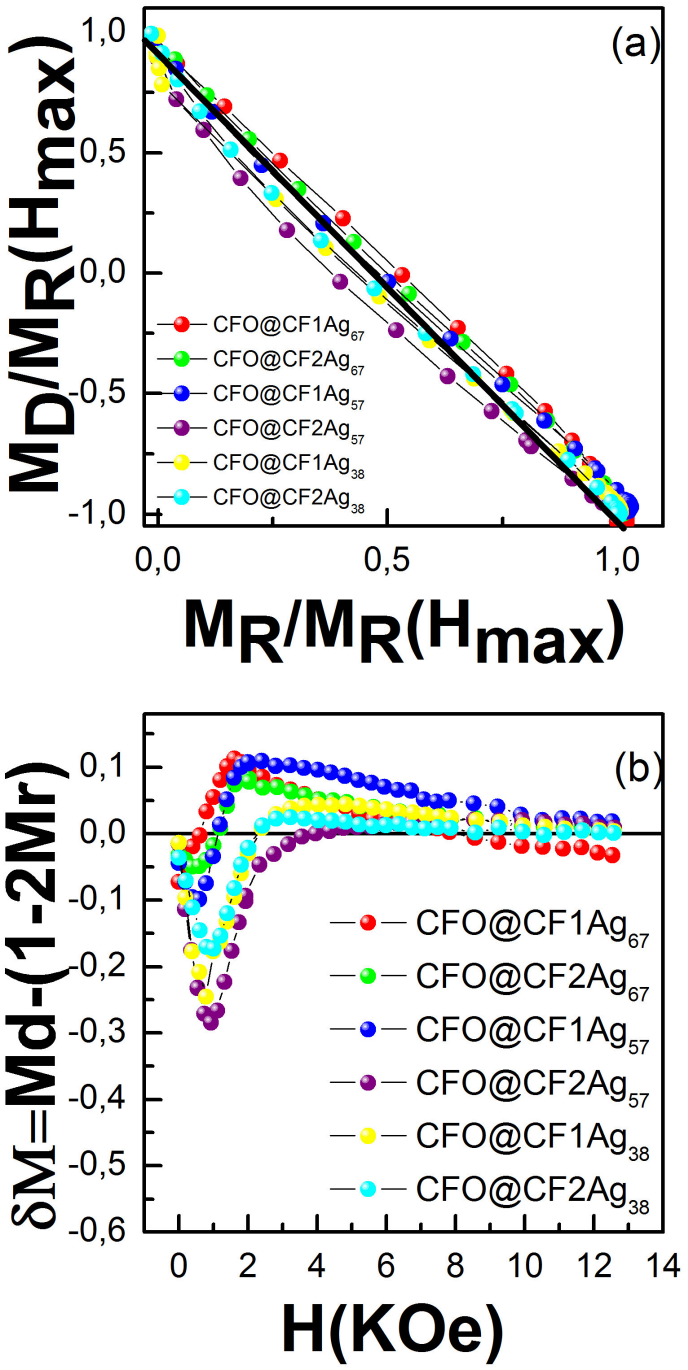

Figura 4.28: (a) Curvas de remanência inversa, $M_{d(H)}$, versus a remanência direta, $M_{r(H)}$, para várias amostras, (b) Evolução das curvas de δM para várias amostras

4.2.5 Medidas de Md/Mr a 10K

A Figura 4.29 (a) mostra gráficos de M_d-M_r realizadas a 10K, para amostras com concentrações diferentes. Podemos perceber um mínimo para a amostra $CFOAg_{67}$, e

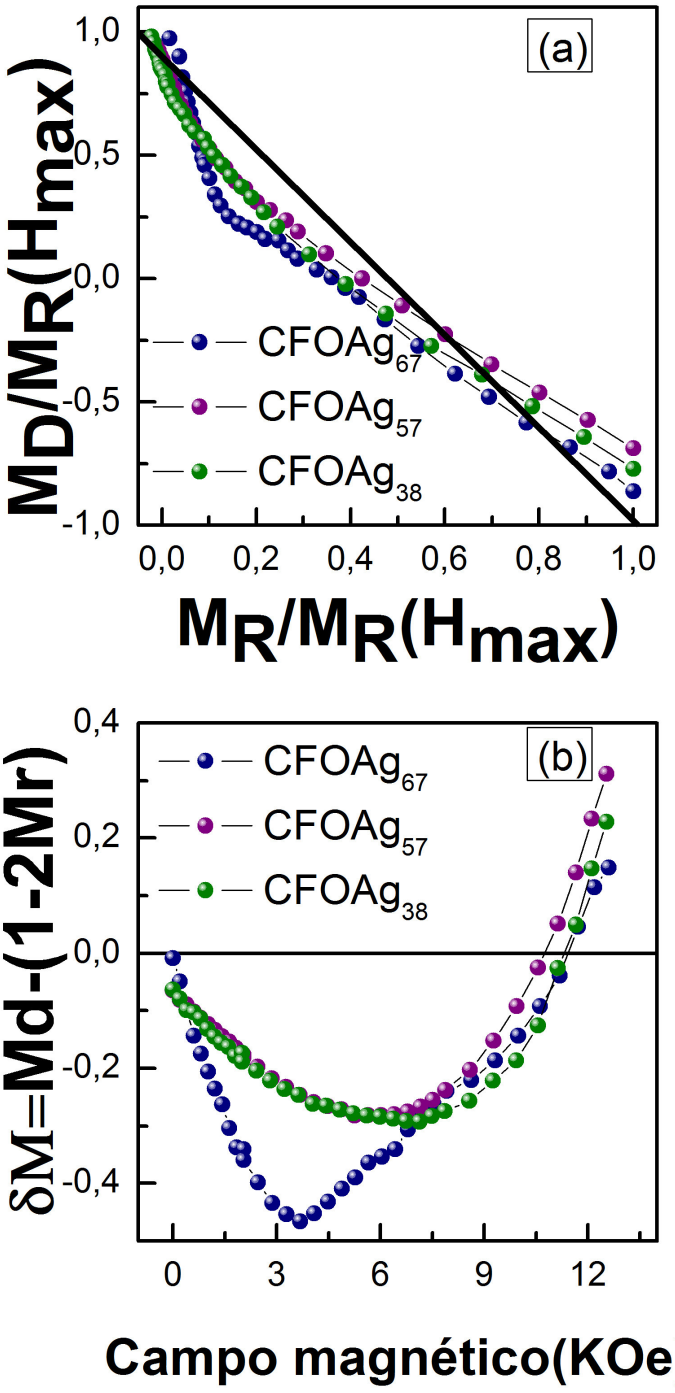

Figura 4.29: Medidas feitas a 300 K (a) Curvas de $M_{d(H)}$ - $M_{r(H)}$, para várias amostras, (b) Evolução das curvas de δM.

valores bem aproximados para as amostras com $CFOAg_{57}$ e $CFOAg_{38}$. A Figura 4.29 (b) a intensidade máxima do pico negativo para a amostra com $CFOAg_{67}$, como já se era previsto pelo gráfico de M_d-M_r.

A Figura 4.30 (a) mostra medidas de M_d-M_r para cada amostra com estrutura core/shell deste trabalho. As amostras seguem a mesma tendência, porém a curvatura de M_d-M_r tem um máximo para as amostras com 43% de ferrita, e podemos perceber as curvas das amostras reduzidas por 30 min. são mais acentuadas que para as reduzidas por 90 min. Esta é uma clara indicação de que os mecanismos que regem o processo de magnetização são fortemente influenciados pala estrutura core/shell. A natureza das interações em um conjunto de nanopartículas foi determinada usando a relação de Wohlfarth 4.4 estabelecida para nanopartículas uniaxiais de único domínio não interagentes. Um desvio na relação de Wohlfarth é uma indicação que nanopartículas estão interagindo entre si. O desvio é melhor visualizado por 4.5. Na Figura 4.30 (b) gráficos de δM, pode-se notar que a magnitude de δM é negativa para todas as amostras, além disso percebe-se que essa magnitude torna-se menos negativa quando a razão núcleo-casca é reduzida. O pico negativo de δM é uma característica de interações desmagnetizantes. A redução do pico pode ser interpretada como sendo devido a interações de magnetização tipo exchange [63]. A curva de δM para a amostra $CFO@CF1Ag_{57}$ apresentou o pico mais intenso e no maior valor de campo magnético ($H = 3,5$ kOe). Este valor de H está associado ao campo de anisotropia dessas nanopartículas. Esta amostra também apresentou o maior $H_c = 2,47$ kOe, em $T = 10$ K, dentre as amostras com nanopartículas tipo núcleo/casca.

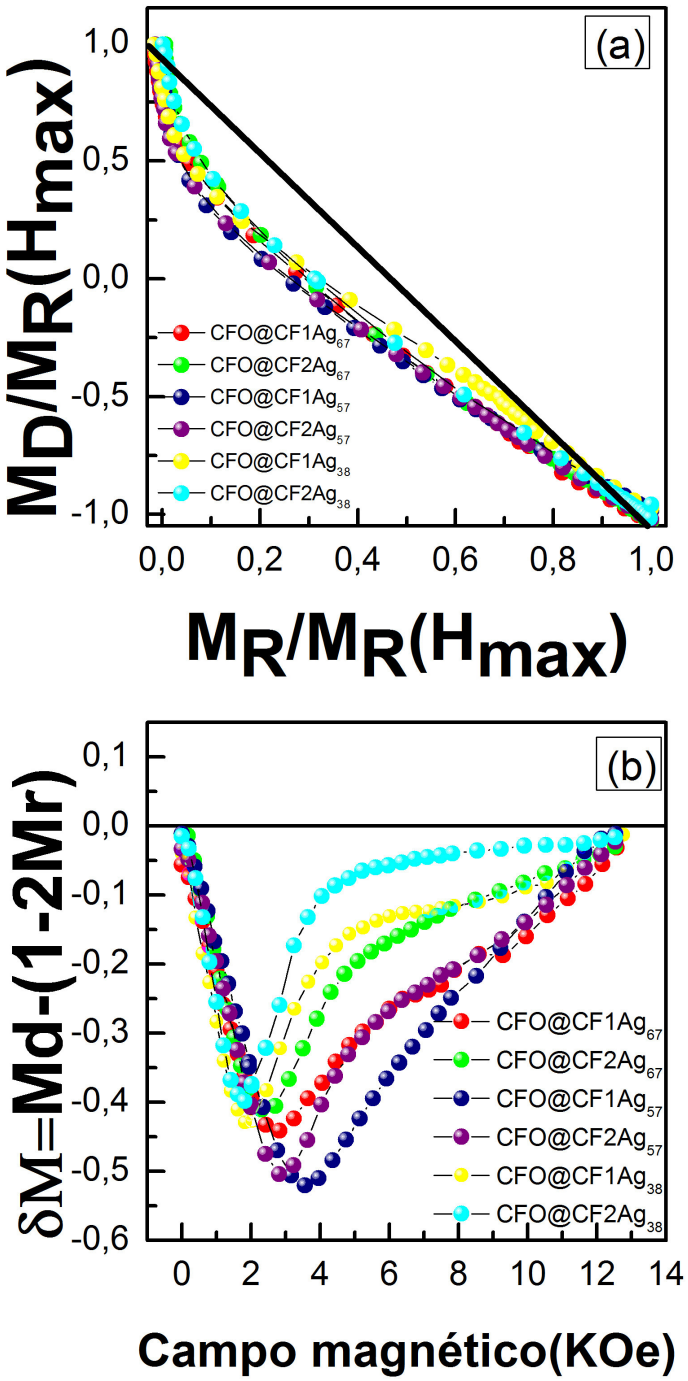

Figura 4.30: Medidas feitas a 300 K (a) Curvas de remanência inversa, $M_{d(H)}$, versus a remanência direta, $M_{r(H)}$, para várias amostras, (b) Evolução das curvas de δM para várias amostras

Capítulo 5

Conclusões

Esta dissertação, mostra a eficácia do método de co-precipitação na síntese do nanocompósito $(CoFe_2O_4)Ag$ (precursor) variando a concentração de prata, o processo de redução térmica em atmosfera de H_2 e o estudo das propriedades estruturais e magnéticas tanto dos precursores quanto dos nanocompósitos reduzidos. A síntese desses nanocompósitos foi dividida em duas etapas.

A primeira etapa consistiu da síntese de três precursores $(CoFe_2O_4)Ag$ em três concentraçẽs diferentes. A segunda foi a redução térmica com fluxo de H_2, com dois diferentes tempos de redução (30 e 90 min.) para cada concentração, a 300° C. Sendo produzidas 9 amostras.

As espectroscopias de flourescência de raios-X apresentaram a variação quantitativa dos elementos da Ag, Fe e Co. O refinamento Rietveld mostrou uma variação do diâmetro das partículas magnéticas e o surgimento da fase $CoFe_2$ quando são reduzidas térmicamente. Mostra também uma distribuição bimodal das partículas de Ag, onde temos diâmetros médios menores de 15 nm e maiores de 99 nm. As medidas de microscopia eletrônica de varredura mostram o aumento no tamanho das partículas quando a amostra é reduzida, e notamos também a maior concentração de partículas maiores de Ag.

Medidas de ZFC/FC mostram que a temperatura de bloqueio T_B aumentou exponecialmente com o inverso do parâmetro de rede e a medida para a amostra reduzida apresenta uma indicação do fenômeno de vidro de spin. À temperatura ambiente os ciclos de histereses magnéticos mostraram um crescimento de parâmetros magnéticas como magnetização a campo máximo, coercitividade e magnetização remanente de acordo com o aumento da concentração de ferrita de cobalto nas amostras e também com o aumento

da espessura da liga ferro cobalto. Um estudo feito reduzindo a temperatura de algumas amostras com campos aplicados mostram um deslocamento horizontal e vertical nas curvas de histerese, indicando um ”exchange bias”. Gráficos de δM feitos a temperatura ambiente nas amostras precursoras $CoFe_2O_4Ag_{67}$, $CoFe_2O_4Ag_{57}$ e $CoFe_2O_4Ag_{38}$ mostram positivas tipo troca e negativa tipo dipolar.

Bibliografia

[1] R.P. Feynman There's Plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, Published at the California Institute of Technology, p. 22, 1960.

[2] N. Taniguchi On the basic concept of Nanotechonology. *Japan Society of Precision Engineering*, Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, pp. 18-23, 1974.

[3] ISO/TS 27687:2008 Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate. *International Organization for Standardization http* : $//www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber$ = 44278, 38, 2008, Acessado em 29 de julho de 2015.

[4] Vladson Beserra Galdino Estudo dos acoplamentos magnéticos em nanopatículas $CoFe_2O_4$ /$CoFe_2$ com estrutura de núcleo-camada. *Universidade do Estado do Rio Grande do Norte*, Dissertação de Mestrado, p. 16, 2011.

[5] Sounderya Nagarajan, Zhang Yong Use of Core/Shell Structured Nanoparticles for Biomedical Applications. *Recent Patents on Biomedical Engineering*, v. 1, n. 1, p. 37-42, 2008.

[6] Zhichuan Xu , Yanglong Hou , Shouheng Sun Magnetic Core/Shell Fe_3O_4/Au and Fe_3O_4/Au/Ag Nanoparticles with Tunable Plasmonic Properties. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, p. 28, 2007.

[7] S. W. Leea, S. Baea, Y. Takemurab, I. Shimc, T. M. Kimd, J. Kimd, H. J. Leed, S. Zurne, C. S. Kimc Self-heating characteristics of cobalt ferrite nanoparticles for hyperthermia application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 310, p. 2868-2870, 2007.

[8] M. Johannsen, U. Gneveckow, L. Eckelt, A. Feussner, N. Waldöfner, R. Scholz, S. Deger and P. Wust, S.A. Loening. A. Jordan Clinical hyperthermia of prostate cancer using magnetic nanoparticles: Presentation of a new interstitial technique. *International Journal of Hyperthermia*, v. 07, p. 637, 2005.

[9] K. Maier-Hauff, R. Rothe, R. Scholz, U. Gneveckow, P. Wust, B. Thiesen, A. Feussner, et al Intracranial thermotherapy using magnetic nanoparticles combined with external beam radiotherapy: results of a feasibility study on patients with glioblastomamultiforme. *J Neurooncol*, v. 81, p. 53-60, 2007.

[10] R. Xu, Y. Zhang, M. Ma, J. Xia, J. Liu, Q. Guo, N. Gu Measurement of SAR and thermal simulation for arterial embolization hyperthermia in the maghemite-gelled model. *IEEE Trans Magn*, v. 43, p. 1078-1085, 2007.

[11] R. Xu, H. Yu, Y. Zhang, M. Ma, Z. Chen, C. Wang, G. Teng, et al. Three dimensional model for determining inhomogeneous thermal dosage in the liver tumor during arterial embolization hyperthermia incorporating magnetic nanoparticles. *IEEE Trans Magn*, v. 45, p. 3085-3091, 2009.

[12] R. Xu, J. Ma, X. Sun, Z. Chen, X. Jiang, Z, Guo, L. Huang Ag nanoparticles sensitize IR-induced killing of cancer cells. *Cell Res*, v. 19, p. 1031-1034, 2009.

[13] L. Liu, F. Ni, J. Zhang, X. Jiang, X. Lu, Z. Guo, R. Xu. Silver nanocrystals sensitize magnetic-nanoparticle-mediated thermo-induced killing of cancer cells. *ACTA BIOCHIMICA ET BIOPHYSICA SINICA*, v. 43, p. 316-323, 2011.

[14] H. Jiang, C. L. Wang, Z. R. Guo, Z. X. Wang, L. K. Liu. Silver Nanocrystals Mediated Combination Therapy of Radiation with Magnetic Hyperthermia on Glioma Cells. *JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY*, v. 12, p. 8276-8281, 2012.

[15] D. Zhao, X. C. Sun, J. L. Tong, J. Ma, X. D. Bu, R. Z. Xu, R. H. Fan A novel multifunctional nanocomposite C225-conjugated Fe_3O_4/Ag enhances the sensitivity of nasopharyngeal carcinoma cells to radiotherapy. *ACTA BIOCHIMICA ET BIOPHYSICA SINICA*, v. 44, p. 678-684, 2012.

[16] J. M. Soares, F. L. A. Machado, J. H. de Araújo, F. A. O. Cabral, M. F. Ginani Fe interparticle interactions in Fe_xAg_{100-x} granular alloys (2<x<50). *PHYSICAL REVIEW B*, v. 72, n. 39, 2005.

[17] F. H. Soares Jr., A. V. B. Pinheiro, M. A. Morales, J. M. Soares Novel one pot preparation of $CoFe_2O_4$Ag nanocrystalline powders. *Materials Letters*, v. 103, p. 67-70, 2013.

[18] S. K. Sharma, G. Lopes, J. M. Vargas, L. M. Socolovsky, K. R. Pirota, M. Knobel Synthesis of Ag $CoFe_2O_4$ dimer colloidal nanoparticles and enhancement of their magnetic response. *Journal of Applied Physics*, v. 109, 2011.

[19] J. M. Soares, et al. Critical Dimension for Magnetic Exchange-Spring Coupled Core/Shell CoFe2O4-CoFe2 Nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 326, p. 81-84, 2013.

[20] J. M. Soares, et al. Exchange-Spring Behavior in Nanopowders of $CoFe_2O_4$-$CoFe_2$. *Applied Physics Letters*, v. 98, p. 072502, 2011.

[21] Cabral, F. de A. O. et al. Preparation and Magnetic Study of the $CoFe_2O_4$-$CoFe_2$ Nanocomposite Powders. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 44, p. 4235-4238, 2008.

[22] R. L. Camilo Magnetic Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto Recobertas por 3-Aminopropiltrietoxilano para uso omo material Híbrido em Nanotecnologia. *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, PhD Thesis, 2006.

[23] B.D. Cullity Introduction to magnetic materials. *Editora Livraria da Física*, São Paulo, p. 27, 2005.

[24] R.N. Faria, L.F.C.P. Lima Introdução ao Magnetismo dos Materiais. *Addison Wesley Publishing Company*, 1972.

[25] Ozivam Lopes de Aquino Conceição Acoplamentos Magnéticos em Nanopartículas Núcleo-Casca $CoFe_2O_4$/FeCo-CoO e $CoFe_2O_4$/FeCo-FeO. *Universidade do Estado do Rio Grande do Norte*, Dissertação de mestrado, p. 36-37, 2013.

[26] K.V.P.M. Shafi, et al Sonochemical Preparation and Size-Dependent Properties of Nanostructured CoFe2O4 Particles. *Chem. Mater.*, v. 10, p. 3445-3450, 1998.

[27] Fábio Nokagomi Efeitos da distribuição da população de cobalto e magnésio nas propriedades estruturais de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ e $Mg_xFe_{(3-x)}O_x$. *Universidade de Brasília*,Dissertação de Mestrado, p. 23, 2008.

[28] V. Pallai, D.O, Shah Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, v. 163, p. 243-248, 1996.

[29] T. G. D. Ribeiro Síntese e Caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de $MnFe_2O_4$ recobertas com quitosana, estudo da influência da dopagem com Ga^{3+} nas propriedades estruturais e magnéticas. *IPEM*,Dissertação de Mestrado, 2008.

[30] F. E. Luborsky, T. O. Paine Coercive Force and Remanence of 2S-A to 2000-A Diameter Cobalt, Iron, and Iron-Cobalt Alloy. *Journal of Applied Physics*, v. 31, p. 68-70, 1960.

[31] J.M. Soares, V.B. Galdino, O.L.A. Conceição, M.A. Morales, J.H. de Araújo, F.L.A. Machado Critical dimension for magnetic exchange-spring coupled core/shell $CoFe_2O_4$ - $CoFe_2$ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 326, p. 81-84, 2013.

[32] E. C. Stoner, E. O. Wohlfarth A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 31, p. 68-70, 1960.

[33] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean New Magnetic Anisotropy. *Physical Review*, v. 102, n. 5, p. 1413-1414, 1956.

[34] W. H. Meiklejohn Exchange Anisotropy, A Review. *Journal of Applied Physics*, v. 33, p. 1328, 1962.

[35] J. Nogués, I. K. Schuller Exchange Bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 192, p. 203-232, 1999.

[36] J. Nogués, et al. Exchange Bias in Nanostructures. *Physics Reports*, v. 422, p. 65-117, 2005.

[37] O. Henkel *Phys. Stat. Sol.*, v. 7, p. 919, 1964.

[38] P.E. Kelly, K. O'Grady, P.I. Mayo, R.W. Chantrell *IEEE Trans. Magn.*, v. 25, p. 3881, 1989.

[39] H. Zeng, S. Sun *Appl. Phys. Lett.*, v. 80, p. 2583, 2002.

[40] J. M. Soares Micromagnetismo e Transporte Eletrônico em Materiais Magnéticos Nanocristalinos. *Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, PhD thesis, p. 21, 2004.

[41] A.P.F. Albers, F.G. Melchiades, R. Machado, J.B. Baldo, A.O. Boschi A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. *Cerâmica*, v. 48, n. 305, p. 34, 2002.

[42] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin Física do Estado Sólido. *Cengage Learning*,São Paulo, 2011.

[43] Ana Lúcia Gurgel Síntese e caracterização de $CoFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ /$CoFe_2$ nanoestruturados. *Universidade do Estado do Rio Grande do Norte*, Dissertação de Mestrado, p. 21, 2010.

[44] H.M. Rietveld Line profiles of neutron powder-diffrection peaks for structure refinement. *Acta Cryst.*, v. 22, p. 151-152, 1967.

[45] H.M. Rietveld A profile refinament Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Acta Cryst.*, v. 2, p. 65-71, 1969

[46] Francisco Holanda soares Júnior Efeitos de superfície nas propriedades magnéticas do nanocompósito de $CoFe_2O_4$/Ag. *Universidade do Estado do Rio Grande do Norte*, Dissertação de Mestrado, p. 56, 2012.

[47] A.M. Maliska Microscopia Eletrônica de varreudra. *Universidade Federal de Santa Catarina*, p. 4, Santa Catarina.

[48] Angela Tardivo Delben Microscópio de varredura permite análise dos elementos químicos. *Diponível em: http* : $//www - nt.ufms.br/research/view/id/22$, Acesso em 28 de julho de 2015.

[49] J.I. Goldstein Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanaysis - A text-book fo Boilogist. *Materials Scientists and Geologists*, Plenum Press, New York, 1992.

[50] C.E.S. Andrade Análise e caracterização de cinzas do processo de incinerção de resíduos de serviço de saúde para reaproveitamento. *Universidade Federal de Minas Gerais*, Dissertação de Mestrado, p. 14, 2012.

[51] Manual ARL9900 X-ray fluorescence spectrometers with integrated XRD capability. *Elemental Analysis*, 2007.

[52] Manual PPMS $1070-002$ PPMS Physical Property Measurement System. *Quantum Desing*, rev A0, p. 1.

[53] Rodolfo Bezerra da Silva Propriedades magnéticas de Ortoferritas de Lantânio dopadas com Estrôncio. *Universidade Federal do rio Grande do Norte*, Dissertação de Mestrado, p. xxxv, 2010.

[54] S. Foner *Rev. Sci. Instrument*, v. 548, p. 30, 1959.

[55] Rodolfo Bezerra da Silva Propriedades magnéticas de Ortoferritas de Lantânio dopadas com Estrôncio. *Universidade Federal do rio Grande do Norte*, Dissertação de Mestrado, p. xxxv, 2010.

[56] J. Li, H. Zeng, S. Sun, J. P. Liu, Z. L. Wang Analyzing the Structure of CoFe-Fe_3O_4 Core-Shell Nanoparticles by Electron Imaging and Diffraction. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 14005-14008, 2004.

[57] GRIGOROVA, M. et al. Magnetic Properties and Mossbauer Spectra of Nano-sized CoFe2O4 Powdwers. *Magn. Magn. Mater.*, v. 183, p. 163-172, 1998.

[58] A. E. BERKOWITZ, W. J. SCHUELE, Magnetic Properties of Some Ferrite Micropowders. *Journal of Applied Physics*, v. 30, p. 134S, 1959.

[59] H. Shenker *Physical Review*, v. 107, p. 1246-1249, 1957.

[60] K. Maaz, et al. Synthesis and magnetic properties of Cobalt Ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles prepared by wet chemical route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 308, p. 289-295, 2007.

[61] L. Ben Tahar, H. Basti, F. Herbst, L.S. Smiri, J.P. Quisefit, N. Yaacoub, J.M. Grene'che, S. Ammar $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0 < x < 1$) nanocrystalline solid solution prepared by the polyol method: Characterization and magnetic properties. *Materials Research Bulletin*, v. 47, p. 2590-2598, 2012.

[62] E.F. Kneller, R. Hawig The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets. *Magnetics, IEEE Transactions*, v. 27, p. 3588-3560, 1991.

[63] J.M. Soares, F.A.O. Cabral, J.H. de Araújo, F.L.A. Machado Exchange-spring behavior in nanopowders of $CoFe_2O_4$ $CoFe_2$. *Applied Physics Letters*, v. 98, 2011.