

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

FABIO MUCHENSKI

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS
POR DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA.

Curitiba
2012

FABIO MUCHENSKI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS
POR DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA.**

**Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Mestre. Área de concentração:
Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade
Federal do Paraná.**

Orientador: Prof. Dr. Ney Pereira Mattoso Filho

**Curitiba
2012**

Muchenski, Fabio

Produção e caracterização de partículas magnéticas por deposição eletroquímica / Fabio Muchenski. - Curitiba, 2012.

117 f. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.

Orientador: Ney Pereira Mattoso Filho

1. Eletroquímica. 2. Eletrodeposição. 3. Propriedades magnéticas.
I. Mattoso Filho, Ney Pereira. II. Universidade Federal do Paraná.
III. Título.

CDD – 621.31242

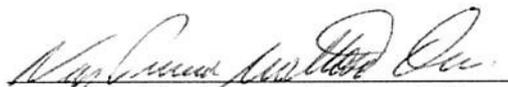


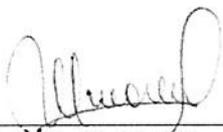
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

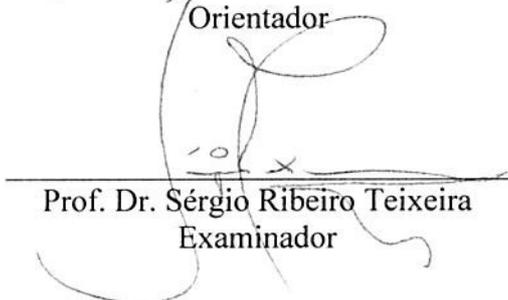
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e oito dias do mês de setembro de 2012, na Sala de Defesas PGMec - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima trigésima quarta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Ney Pereira Mattoso Filho (UFPR), Neide Kazue Kuromoto (UFPR), Sérgio Ribeiro Teixeira (IF/UFGRS). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **FABIO MUCHENSKI** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS POR DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 28 de setembro de 2012.


Prof. Dr. Ney Pereira Mattoso Filho
Orientador


Prof. Dr. Neide Kazue Kuromoto
Examinador


Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira
Examinador

Dedico este trabalho a meus pais Guilherme (*in memoriam*) e Inês
À minha esposa Jaciara
E a meu irmão Júlio César.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ney Pereira Mattoso Filho, pela oportunidade de trabalharmos juntos neste projeto.

Ao Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul por permitir a utilização de equipamentos de seu laboratório e contribuir com as correções deste trabalho.

Aos Professores Paulo Cesar de Camargo, Neide Kazue Kuromoto e Sérgio Ribeiro Teixeira por contribuírem com ensinamentos e correções necessárias para a obra final.

Aos técnicos do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (Universidade Federal do Paraná). Fábio e Deonir pelas imagens, Rosângela e Regina pelo agendamento dos horários de microscopia e Luiz pela metalização das amostras para realização das imagens.

À Sara pelas instruções sobre a utilização da politriz do LABNANO e aos professores responsáveis pelo mesmo, Neide e Maurício, por permitirem sua utilização.

À INJÓIAS que cordialmente soldou os contra eletrodos utilizados neste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais pelo suporte financeiro.

Aos Professores Almir Paulo dos Santos, Eduardo Moro, José Jucelino de Oliviera pelas palavras de incentivo e desabafo durante as intermináveis viagens que fiz de Concórdia à Curitiba durante a maior parte do curso e ao Professor Ronaldo Jappe pelo seu conhecimento em língua portuguesa e inglesa que se dispôs a realizar as correções do meu resumo e *abstract*.

Em especial a minha esposa que mesmo em tempos difíceis não desanimou e aguentou firme ao meu lado.

Por fim, ao Instituto Federal Catarinense – Câmpus Concórdia pela colaboração em criar um horário especial para que eu pudesse dar continuidade ao meu Mestrado e também pelo apoio financeiro em eventos.

“Veni, vidi, vici!”
(Júlio César, 47 a.C, Ásia.)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a caracterização morfológica e magnética de partículas obtidas por deposição eletroquímica. Os depósitos foram realizados em uma cuba eletrolítica com o apoio de um potenciostato/galvanostato. Foram utilizados dois tipos de soluções: metanólica e aquosa, onde foram solubilizados sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), molibdato de sódio bihidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sacarina sódica ($\text{C}_7\text{H}_4\text{NaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A partir dos dados obtidos pelas ciclovoltametrias foram extraídos os potenciais de deposição para as partículas magnéticas. Estes potenciais foram a base para a eletrodeposição potenciostática.

Através das imagens obtidas com o MEV, verificou-se a dependência da morfologia das partículas geradas pela eletrodeposição com a razão de sacarina em relação ao citrato de sódio. Para soluções aquosas foi observada uma relação empírica que permite controlar o tamanho das nanopartículas através da concentração da solução. A técnica EDS permitiu realizar a análise química dos elementos depositados e se chegou a valores muito próximos dos valores que definem a liga *Supermalloy*. Imagens em MET foram realizadas apenas para a amostra de 5 mM produzidas com solução aquosa revelando partículas de até 4 nm.

De maneira geral, ocorre aumento na densidade das partículas em função do tempo de deposição. A partir de um dado momento, as partículas já depositadas servem de suporte para o surgimento e crescimento de outras partículas sobrepondo as primeiras na forma de camadas.

As medidas magnéticas realizadas a 300 K mostraram um comportamento diferente entre as amostras produzidas por soluções metanólicas e aquosas. Em soluções aquosas foram obtidos valores de remanência de 6% e coercividade de 40 Oe para partículas de 20 nm. Em soluções metanólicas tanto a remanência como a coercividade apresentaram um decaimento quase linear em função do tamanho das partículas. A remanência ficou entorno de 13 % e a coercividade em 110 Oe.

Os resultados obtidos com as soluções aquosas mostraram-se mais promissores do que com as soluções metanólicas tanto na facilidade com que a deposição eletroquímica ocorria, como a quantidade superior de partículas distribuídas sobre o substrato, assim como nas propriedades magnéticas.

Palavras-chave: Eletrodeposição, propriedades Magnéticas, *Supermalloy*.

ABSTRACT

This work aims the morphological and magnetic characterization of particles obtained by electrochemical deposition. The deposits were made in an electrolytic cell with the support by a potentiostat/galvanostat. Two kinds of solution were used: methanolic and watered, in which were solubilized with nickel sulfate hexahydrate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ammonium ferrous sulfate hexahydrate ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sodium molybdate dihydrate ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), saccharin ($\text{C}_7\text{H}_4\text{NaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and sodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

The deposition potential for the magnetic particles were extracted from the data obtained by cyclic voltammetry. These potentials were the basis for the potentiostatic electrodeposition.

Through the images obtained with the SEM, were found the morphology dependence of morphology of particles produced by electrodeposition with saccharin ratio relative to sodium citrate. For aqueous solutions it was observed empirical relationship which allows to control the size of the nanoparticles by concentration of solution. The EDS technique allowed the chemical analysis of the elements deposited and the values were close to those that define the league *Supermalloy*. TEM images were taken just for the sample produced using 5 mM aqueous solution.

Generally speaking, there is an increase in particle density due to the deposition time. From a certain moment the particles already deposited serve as support for the emergence and growth of other particles overlaying the first in the form of layers.

The magnetic measurements performed at 300 K showed a different behavior between the samples produced by aqueous and methanolic solutions. In aqueous solutions remanence values of 6% and coercivity of 40 Oe for particle size of 20 nm were obtained. In methanolic solutions both remanence and coercivity showed decay almost linear as a function of particle size. The remanence was around 13% and at 110 Oe coercivity.

The results obtained with aqueous solutions proved to be more promising than with methanolic solutions, both in ease with which the electrochemical deposition occurred as well as in the bigger quantity of particles distributed on the substrate and in magnetic properties.

Keywords: Electrodeposition, Magnetic Properties, Supermalloy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Comparação de pó revelador tradicional e nano partículas de Au sobre vidro. Impressões digitais recém obtidas sobre vidro e reveladas pelo método tradicional em (A) e nano partículas de Au em (B) [2]..... | 2 |
| Figura 2: Partículas magnéticas nanosintetizadas revestidas com moléculas orgânicas ou inorgânicas. B – Citometria de torção magnética. C - Nano pinças magnéticas. D – Agregados magnéticos [5]..... | 7 |
| Figura 3: Cronograma descritivo do desenvolvimento do modelo experimental. [17]..... | 9 |
| Figura 4: Representação esquemática das possíveis trocas/interações na bionanointerface celular. (Mahmoudi <i>et al</i> , 2011) [14]..... | 13 |
| Figura 5: Principais rotas de síntese de nanopartículas magnéticas [24]..... | 16 |
| Figura 6: Esquema ilustrando como ocorre a reação de síntese de nanopartículas de magnetita em uma solução aquosa de cloreto férrico e ferroso pela adição de uma base. Os números x e y representam o número de moléculas de OH.[24]..... | 17 |
| Figura 7: Esquema de uma microemulsão [24]..... | 19 |
| Figura 8: Esquema mostrando um potenciostato VersaSTAT3 modelo 200 acoplado a um computador que realiza a aquisição de dados e uma célula eletroquímica de três eletrodos..... | 26 |
| Figura 9: Célula eletroquímica e potenciostato [29]..... | 27 |
| Figura 10: Eletrodo de referência de prata.[31]..... | 29 |
| Figura 11: Difratoograma, realizado com radiação Cu k_{α} ($\lambda = 0,15418$ nm) em geometria θ - 2θ , do substrato de cobre utilizados nos experimentos..... | 30 |
| Figura 12: Esquema mostrando o modo de montagem da lixa substituindo a lâmina do barbeador elétrico..... | 31 |
| Figura 13: Esquema mostrando o processo de polimento através da imersão das chapas de cobre nas soluções ácidas de H_2SO_4 E H_2PO_4 | 32 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 14: Esquema da montagem do eletrodo de trabalho..... | 33 |
| Figura 15: Em (A) a balança utilizada para medir as massas, em (B), (C) e (D) os balões volumétricos contendo os sais metálicos $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectivamente e em (E) o banho ultrassônico..... | 34 |
| Figura 16: Em (A) balança onde foram medidas as massas de sacarina sódica e o citrato de sódio. Em (B) balão volumétrico com a solução total contendo os volumes parciais dos sais metálicos e em (C) banho ultrassônico..... | 35 |
| Figura 17: Ciclovoltametria realizada para uma solução de metanol com 100 mM, realizada com uma taxa de varredura de 20 mV/s para um sistema 83%Ni 10%Fe7%Mo. Na figura estão apresentados os picos de redução e oxidação/dissolução e a evolução de etano (C_2H_6)..... | 44 |
| Figura 18: Cronoamperometria realizada para uma amostra depositada a partir de uma solução aquosa contendo 83%Ni10%Fe7%Mo (fração em volume %)...... | 45 |
| Figura 19: Esquema simplificado de um microscópio eletrônico de varredura. [43]..... | 47 |
| Figura 20: Modelo de microscópio eletrônico de varredura utilizado para obter as imagens. Cortesia Centro de Microscopia Eletrônica, UFPR..... | 48 |
| Figura 21: Distribuição de partículas obtida a partir de uma amostra de 50 mM de Ni-Fe-Mo com deposição de 600 s em solução aquosa..... | 49 |
| Figura 22 – Representação esquemática dos processos provenientes das colisões do feixe de elétrons incidente com a matéria. Em (a) processo de emissão de raios X e em (b) processo de emissão de elétrons Auger..... | 51 |
| Figura 23: Espectro obtido por microanálise de raios X característicos por EDS para uma amostra com 600 s de deposição e com 50 mM de sais metálicos em solução metanólica..... | 53 |
| Figura 24 – Ilustração representando a interação do feixe de elétrons numa amostra fina para a microscopia eletrônica de transmissão..... | 55 |
| Figura 25: Representação esquemática dos componentes de um Microscópio Eletrônico de Transmissão. [42]..... | 56 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 26 – Representação esquemática da difração de elétrons..... | 58 |
| Figura 27 – Representação esquemática de um VSM [45]..... | 61 |
| Figura 28 – Ilustração do Sistema de Medidas de Propriedades Físicas com criostato em circuito fechado de Hélio líquido [46]..... | 62 |
| Figura 29: Micrografia obtida por MEV no JEOL JSM 6360 LV para uma amostra com 4,0 g/L de citrato de sódio..... | 65 |
| Figura 30: Micrografias obtidas com o microscópio de bancada Phenom da FEI com magnificações de 510 X (A), 1,5 kX (B), 10 kX (C) e 20 kX (D)..... | 66 |
| Figura 31: Conjunto de ciclovoltagens para os ensaios com diferentes concentrações em solução metanólica. A velocidade de varredura foi de 20 mV/s..... | 67 |
| Figura 32: Cronoamperometria com potenciais -1,3 V e + 0,8 V para uma solução metanólica com concentração de 50 mM de Ni-Fe-Mo em solução..... | 68 |
| Figura 33: Micrografias em solução metanólica e suas respectivas distribuições de partículas para o tempo de deposição de 60 s em diferentes concentrações. Em (A) 1 mM, (B) 5 mM, (C) 25 mM e (D) 50 mM..... | 71 |
| Figura 34: Micrografias em solução metanólica e suas respectivas distribuições de partículas para a concentração de 50 mM e com os tempos de deposição de 120 s em (A), 240 s em (B), 480 s em (C) e 600 s em (D)..... | 72 |
| Figura 35: Micrografias em solução metanólica e suas respectivas distribuições de partículas para o tempo de deposição de 600 s e para as concentrações de 1 mM em (A), 5 mM em (B) e 25 mM em (C)..... | 73 |
| Figura 36: Distribuição de tamanho em função do tempo de deposição com concentração de 50 mM em solução metanólica. Em (A) a distribuição levando em consideração o TMP e em (B) a distribuição de tamanhos levando em consideração os diâmetros onde existe maior número de partículas. Quanto maior o tamanho do símbolo maior a quantidade de partículas..... | 75 |
| Figura 37: Gráfico representando a densidade de partículas por cm^2 para uma solução metanólica com | |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 50 mM de concentração dois sais metálicos em diferentes tempos de deposição..... | 77 |
| Figura 38: Distribuição de tamanho em função da concentração em solução metanólica para o tempo de 60 s de deposição. Em (A) a distribuição levando em consideração o TMP e em (B) a distribuição de tamanhos levando em consideração os diâmetros onde existe maior número de partículas. Quanto maior o tamanho do símbolo maior a quantidade de partículas..... | 78 |
| Figura 39: Densidade de partículas para amostras com diferentes concentrações para o tempo de deposição de 60 s..... | 79 |
| Figura 40 Distribuição de tamanho em função da concentração das soluções em solução metanólica para o tempo de 600 s. Em (A) a distribuição levando em consideração o TMP e em (B) a distribuição de tamanhos levando em consideração os diâmetros onde existe maior número de partículas. Quanto maior o tamanho do símbolo maior a quantidade de partículas..... | 80 |
| Figura 41: Densidade superficial de partículas para amostras confeccionadas com diferentes concentrações de sais metálicos para o tempo de deposição de 600 s..... | 81 |
| Figura 42: Conjunto de ciclovoltametrias para os ensaios com diferentes concentrações em solução aquosa..... | 83 |
| Figura 43: Cronoamperometria com potenciais -1,3 V (deposição) e + 0,4 V (remoção) realizada para determinar a determinação da eficiência do processo de oxirredução em um sistema com concentração de 50 mM de sais metálicos em solução aquosa..... | 84 |
| Figura 44: Micrografias em solução aquosa e suas respectivas distribuições de partículas para a concentração de 50 mM e com os tempos de deposição de 10 s em (A), 30 s em (B), 60 s em (C), 90 s em (D), 120 s em (E) e 240 s em (F)..... | 88 |
| Figura 45: Micrografias em solução aquosa e suas respectivas distribuições de partículas para o tempo de deposição de 240 s e concentrações de 5 mM em (A), 10 mM em (B), 25 mM em (C) e 100 mM em (D)..... | 90 |
| Figura 46: Distribuição de tamanho em função do tempo de deposição com concentração de 50 mM dos sais metálicos em solução aquosa. Em (A) a distribuição levando em consideração o TMP e em (B) a distribuição de tamanhos levando em consideração os diâmetros onde existe maior número de partículas. Quanto maior o tamanho do símbolo maior a quantidade de partículas..... | 91 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 47: Gráfico representando a densidade de partículas por cm ² para uma amostra com concentração de 50 mM de sais metálicos em solução aquosa..... | 92 |
| Figura 48: A esquerda o gráfico do Tamanho Médio Ponderado em função da concentração dos sais metálicos em solução aquosa. A direita as distribuições de tamanho com o indicativo do tamanho do ponto para a frequência máxima de cada distribuição. Todas as medidas se referem a um tempo de deposição fixado em 240 s..... | 93 |
| Figura 49: Dependência logarítmica do diâmetro das partículas com a composição das soluções aquosas para o tempo fixado de 240 s. D representa o diâmetro das partículas e C a concentração das soluções..... | 94 |
| Figura 50: Densidade de partículas para amostras com diferentes concentrações para o tempo de deposição de 240 s de Ni, Fe e Mo..... | 95 |
| Figura 51: Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de transmissão. Magnificação de 15.000 vezes e potencial de aceleração em 110 kV..... | 96 |
| Figura 52: a) Micrografia realizada no microscópio eletrônico de transmissão apresentando nano partículas formando uma micropartícula. Magnificação de 300.000 vezes e potencial aplicado de 110 kV. b) Figura de difração de elétrons das partículas. * fase ordenada dentro da partícula..... | 97 |
| Figura 53: Distribuição do tamanho das partículas na superfície da micropartícula adquirida no MET. A concentração da solução foi de 5 mM dos sais metálicos em meio aquoso..... | 98 |
| Figura 54: Gráfico representando a razão entre a quantidade de Ni e Fe depositadas em cada uma das composições investigadas neste trabalho. O tempo de deposição das amostras foi de 240 s com potencial aplicado de -1,3 V..... | 99 |
| Figura 55: Espectro de difração para uma amostra com concentração total de 100 mM dos sais metálicos, eletroquimicamente depositada sobre substrato de cobre em vermelho e em cian escuro o difratograma do substrato sem amostra depositada. A figura inserida representa uma ampliação da contagem próxima aos picos na faixa de 40 a 80 graus 2θ..... | 100 |
| Figura 56: Esquema do {(Mo)Mo ₅ }. Na estrutura molecular existe um Mo no centro (cinza claro) cercado de cinco átomos de Mo (cinza escuro). As demais esferas menores representam os átomos de oxigênio [47]..... | 103 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 57: Construção do dodecaedro a partir do polioxidomolibdato $\{(Mo)Mo_5\}$ [47]..... | 103 |
| Figura 58: Modelo representando a evolução da produção de nano e micro partículas em função do tempo de deposição e da composição. A sequência revela um padrão de crescimento e junção das partículas iniciando-se (a) sempre com nano partículas espalhadas. Com o passar do tempo elas tendem a se aglomerar e crescer (b) resultando em um substrato com um sem número de partículas (c) e (d). Este padrão se repete fazendo com que os depósitos sejam realizados em patamares de nano e micro partículas como se vê em (e)..... | 104 |
| Figura 59: Modelo com vista superior representando em (a) a nucleação (b) crescimento e aglomeração (c) ligação entre os aglomerados e (d) base para crescimento de novas nano e micropartículas sobre chapa de cobre comercial por método de eletrodeposição potencioestática em solução metanólica em função do aumento da concentração das soluções e tempo de deposição..... | 105 |
| Figura 60: Medidas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado. (a) série metanólica e (b) série aquosa..... | 106 |
| Figura 61: (a) Valores de magnetização de remanência (M_r), (b) Valores do campo coercivo (H_c). As séries das amostras produzidas são em solução aquosa e metanólica em função da concentração dos sais metálicos durante 240 s e 600 s, respectivamente..... | 107 |
| Figura 62: (a) valor de M_r e (b) Valores de H_c . Os valores foram confrontados com o tamanho médio ponderado das partículas..... | 109 |
| Figura 63: Na vertical estão dispostas duas séries de concentrações dos elementos Fe, Ni e Mo para diferentes tempos de deposição. Na horizontal está disposta a série temporal dos mesmos elementos para a concentração de 50 mM. Os itens ao lado das imagens representam combinações dadas, respectivamente por (1a) 50 mM 60 s, (2a) 50 mM 120 s, (3a) 50 mM 240 s, (4a) 50 mM 480 s, (5a) 50 mM 600 s, (5b) 25 mM 600 s (5c) 5mM 600 s, (5d) 1 mM 600s..... | 116 |
| Figura 64: Na vertical está disposta a série de concentrações dos elementos Fe, Ni e Mo. Na horizontal está disposta a série temporal dos mesmos elementos para a concentração de 50 mM. Os itens ao lado das imagens representam combinações dadas, respectivamente por (1a) 50 mM 10 s, (2a) 50 mM 30 s, (3a) 50 mM 60 s, (4a) 50 mM 90 s, (5a) 50 mM 120 s, (6a) 50 mM 240 s (6b) 25 mM 240 s (6c) 10 mM 240 s, (6d) 5 mM 240 s..... | 117 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Tabela comparativa das propriedades magnéticas de diferentes materiais magnéticos e da resistividade destes a temperatura ambiente. [13]..... | 14 |
| Tabela 2: Comparação entre métodos químicos de coprecipitação, Microemulsão e Deposição Eletroquímica..... | 20 |
| Tabela 3: Constituintes da solução eletrolítica com concentração de 50 ml diluídos em 100 ml de metanol (PA) para deposição na série temporal 60 s, 120 s, 240 s, 480 s e 600 s..... | 36 |
| Tabela 4: Concentração das soluções que foram preparadas a partir da solução 1 que é constituída originariamente de 50 mM dos sulfatos de Ni, Fe e Molibdato de sódio..... | 37 |
| Tabela 5: Constituintes da solução eletrolítica com concentração de 50 ml diluídos em 100 ml de água bidestilada para deposição na série temporal 10 s, 30 s, 60 s, 90 s, 120 s e 240 s..... | 39 |
| Tabela 6: Concentração das soluções que foram preparadas a partir da solução 1 que é constituída originariamente de 100 mM dos sulfatos de Ni, Fe _{II} e Molibdato de sódio..... | 39 |
| Tabela 7: Valores das energias dos fótons emitidos pelo enxofre (S) e molibidênio (Mo) para as linhas K _α , K _β , L _α e L _β . O enxofre não possui elétrons que transitem para camada L por isso não apresenta as linhas L[38]..... | 54 |

SUMÁRIO

| | |
|----------------------------------------------------------------------------|------|
| RESUMO | vi |
| ABSTRACT | vii |
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| LISTA DE TABELAS | xv |
| SUMÁRIO | xvi |
| | |
| CAPÍTULO 1 | 1 |
| 1.0. Introdução | 2 |
| CAPÍTULO 2 | 5 |
| 2.0 Fundamentação Teórica | 6 |
| 2.1 Métodos de Produção de Nanopartículas..... | 16 |
| 2.1.1 Método de Coprecipitação..... | 17 |
| 2.1.2 Método de Microemulsão..... | 18 |
| 2.1.3 Método Eletroquímico..... | 19 |
| 2.1.4 Demais Métodos..... | 20 |
| CAPÍTULO 3 | 22 |
| 3.0 Motivação e Objetivos | 23 |
| 3.1 Objetivo Geral..... | 23 |
| 3.2 Objetivos específicos..... | 23 |
| CAPÍTULO 4 | 24 |
| 4.0 Procedimento experimental | 25 |
| 4.1 Preparação das Amostras..... | 25 |
| 4.1.1 Eletroquímica..... | 25 |
| 4.1.1.1 Potencial do Eletrodo Absoluto..... | 27 |
| 4.1.1.2 Eletrodo de Referência..... | 28 |
| 4.1.1.3 Contra – Eletrodo (Eletrodo de Platina)..... | 30 |
| 4.1.2 Substrato..... | 30 |
| 4.1.2.1 Processos de Polimento dos Substratos..... | 31 |
| 4.1.2.2 Montagem do Eletrodo de Trabalho..... | 32 |
| 4.1.3 Soluções Metanólicas..... | 33 |
| 4.1.3.1 Confeção das Amostras..... | 35 |
| 4.1.4 Soluções Aquosas..... | 37 |
| 4.1.4.1 Confeção das Amostras..... | 38 |
| 4.2 Procedimentos de caracterização das amostras..... | 40 |
| 4.2.1 Procedimento de Caracterização Eletroquímica: Ciclovoltametria..... | 40 |
| 4.2.2 Procedimento de Caracterização Eletroquímica: Cronoamperometria..... | 44 |
| 4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 46 |
| 4.3.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)..... | 50 |
| 4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão..... | 54 |
| 4.4.1 Difração de Elétrons em Área Seleccionada..... | 58 |
| 4.5 Magnetometria..... | 60 |
| CAPÍTULO 5 | 63 |
| 5.0 Discussões e Resultados | 64 |

| | | |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.1 | Análise Eletroquímica em Soluções Metanólicas..... | 65 |
| 5.1.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura em Solução Metanólica | 69 |
| 5.1.2 | Distribuição dos tamanhos das Partículas em Soluções Metanólica..... | 74 |
| 5.2 | Análise Eletroquímica em Soluções Aquosas..... | 82 |
| 5.2.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura em Solução Aquosa | 85 |
| 5.2.2 | MET das Amostras em Solução Aquosa..... | 95 |
| 5.2.3 | Análise EDS para Amostras em Soluções Aquosas..... | 99 |
| 5.2.4 | Difração de raios X para Amostras em Soluções Aquosas..... | 100 |
| 5.3 | Modelo de Formação e Crescimento das Partículas..... | 103 |
| 5.4 | Medidas das Propriedades Magnéticas..... | 106 |
| CAPÍTULO 6 | | 111 |
| 6.0 | Conclusões | 112 |
| | REFERÊNCIAS | 113 |
| | APÊNDICE A | 116 |
| | APÊNDICE B | 118 |
| | TRABALHOS FUTUROS | 119 |

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1.0 Introdução

O desenvolvimento de nanopartículas (NPs), para variadas aplicações, tem sido o foco da pesquisa em diversos campos, tanto na pesquisa básica quanto na pesquisa aplicada.

Do ponto de vista histórico, é muito conhecido o caráter antibactericida de NPs de prata e ouro desde a idade média como comentado por Neto *et al*, 2008 [1]. No entanto, na área de saúde, as aplicações terapêuticas se diversificaram, assim como outras aplicações que acabaram surgindo do advento da nanotecnologia.

Uma das aplicações mais inusitadas para as NPs está na Ciência Forense, onde NPs são utilizadas para aumentar a resolução de imagens de impressões digitais [2]. Para ocorrer a revelação da impressão digital são utilizados diversos tipos de pós. Os mais comuns são: carbonato de chumbo II, óxido de ferro II, negro de fumo, sudan III, flor de enxofre e também licopódio [3]. A figura 1 mostra a comparação entre as imagens obtidas através de pós usados tradicionalmente e com NPs de ouro.

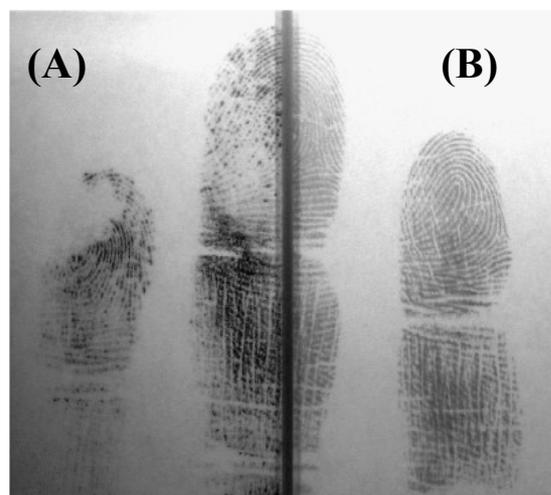


Figura 1: Comparação de pó revelador tradicional e nano partículas de Au sobre vidro. Impressões digitais recém obtidas sobre vidro e reveladas pelo método tradicional em (A) e nano partículas de Au em (B) [2]

Na área biomédica, a utilização de NPs tem tido o seu uso bastante ampliado como ferramenta terapêutica desde a realização de imagens por ressonância magnética até a

utilização como carreadores de drogas. Neste caso, o uso das nanopartículas magnéticas (NPMs) tem chamado mais a atenção. Estas, em dimensões da ordem de 20 nm, apresentam um comportamento superparamagnético a temperatura ambiente. Na ausência de um campo magnético externo a magnetização é anulada devido à aleatoriedade dos domínios magnéticos causada pela agitação térmica [4].

Esta característica magnética das NPMs com tamanhos próximos a 20 nm ou inferiores, as tornam propícias para uma série de aplicações biológicas, como carreamento de drogas, ablação térmica em tecidos com câncer, devido à escala de tamanho das estruturas envolvidas.

Dentre os materiais magnéticos mais utilizados, na formação de NPMs, há a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a magnetita (Fe_3O_4) [5]. Ambos possuem rotas simples de produção por via química. Woo *et al.* 2004 [6], produzem estas NPMs através da decomposição térmica do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em atmosferas com pressões parciais de oxigênio. A produção de maghemita por deposição química na fase vapor (Chemical Vapor Deposition – CVD) também tem sido relatada [7]. A maghemita e a magnetita podem ser produzidas pela técnica de sol-gel, conforme relatado no trabalho de Xu *et al.* 2007 [8], ao utilizar o nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em reação controlada com o etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Técnicas de deposição física na fase vapor também são utilizadas na produção de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (Ilievski *et al.*, 2003) [9] através da técnica de ablação por laser (*Pulsed Laser Deposition* – PLD) tem relatado sucesso na produção de NPMs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Algumas aplicações não precisam ter um tamanho tão reduzido (< 20 nm). As NPMs podem se apresentar na forma de nanoesferas, nanoplaquetas, nanocubos ou nanopoliedros regulares [13].

Na forma de materiais massivos tanto a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) quanto a magnetita (Fe_3O_4) são ferromagnéticos a temperatura ambiente [13] e somente na forma de NPMs com tamanhos reduzidos são superparamagnéticos.

Outros materiais interessantes para aplicações biomédicas, e ainda não exploradas, são

as ligas de níquel-ferro também denominadas de *Permalloy*, pois tem alta magnetização de saturação, baixa magnetização de remanência e baixo campo coercivo. Isto permite dizer que esta liga fica magnetizada fortemente com a aplicação de um campo magnético externo, fica fracamente magnetizado na ausência de um campo externo e muda facilmente a orientação de sua magnetização com a inversão de sentido de um campo externo aplicado. Dentre as possíveis ligas de Ni-Fe, entre outros elementos, tem a liga *Supermalloy* composta de $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{16}\text{Mo}_5$ [13] a qual apresenta a mais alta permeabilidade magnética, 8 vezes maior que o *Permalloy* e 18 vezes maior que a da magnetita [13].

Para aplicações biomédicas, ter alta permeabilidade, remanência e campo coercivo baixos, confere às partículas uma resposta rápida a qualquer campo magnético externo oscilante. Característica importante no processo de destruição de células atacadas pelo câncer através do aquecimento do tecido promovido pela vibração das partículas. Outro fato importante é que o agrupamento das partículas pode ser evitado deixando de formar obstáculos para a circulação sanguínea.

Neste trabalho será apresentada a caracterização morfológica e magnética de partículas produzidas a partir de ligas de Ni-Fe-Mo com diferentes tamanhos. A deposição das NPMs foi efetuada eletroquimicamente sobre chapas metálicas em diferentes soluções. No capítulo 2 será feita uma revisão bibliográfica sobre o assunto ressaltando o “estado da arte” na produção de nanopartículas magnéticas. No capítulo 3 é apresentada a motivação e os objetivos do trabalho. No capítulo 4 está detalhada a parte experimental. O capítulo 5 trata dos resultados e discussões em soluções aquosas e metanólicas. O capítulo 6 traz as conclusões. Depois das conclusões são apresentadas as referências. Na sequência segue o apêndice com os resumos aceitos em congressos e, por fim, as perspectivas de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.0 Fundamentação Teórica

Neste capítulo será apresentada uma revisão das diferentes aplicações biomédicas das nanopartículas magnéticas do ponto de vista de diagnóstico e na área terapêutica, assim com dos materiais utilizados e suas técnicas de produção de nanopartículas, visto que estes são aspectos importantes na justificativa da escolha dos materiais empregados neste trabalho e do método de sua produção.

Uma grande vantagem é o fato de que partículas muito pequenas não possuem a sua magnetização significativamente reduzida [13]. As nanopartículas podem ser sintetizadas com apenas alguns nanômetros. Nessa dimensão, cada partícula possui um único domínio magnético e propriedades superparamagnéticas. As partículas maiores, em comparação, possuem vários domínios ferromagnéticos e podem apresentar uma magnetização remanente, mesmo sem a presença de um campo magnético externo.

Segundo Lavaca e Morais [15], as partículas nanométricas são muito interessantes para utilização na Medicina, pois podem ser aplicadas no processo de Mecanotransdução. Mecanotransdução é o processo pelo qual as células convertem estímulos mecânicos em uma resposta química. Neste caso, a força que um campo magnético externo exerce sobre uma partícula pode variar de 10^{-12} a 10^{-19} N, que é o nível típico que as células experimentam *in vivo*. No estudo da Mecanotransdução são utilizadas partículas de óxido de ferro em detrimento de outros materiais magnéticos.

A figura 2 mostra como a mecanotransdução atua em um tecido vivo.

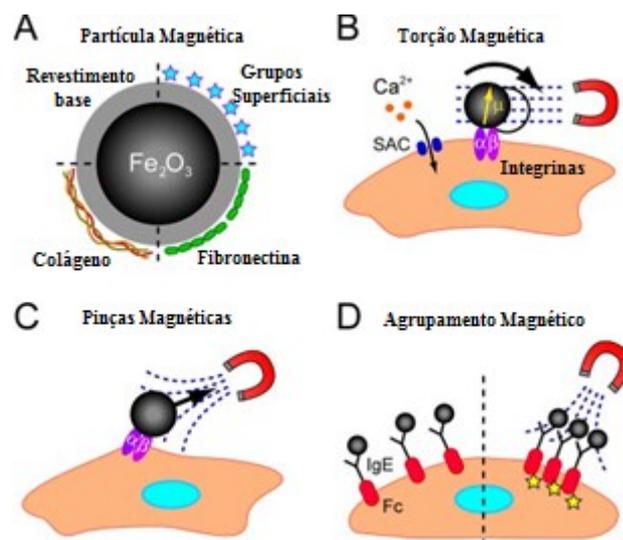


Figura 2: A - Partículas magnéticas nanosintetizadas revestidas com moléculas orgânicas ou inorgânicas. B – Citometria de torção magnética. C - Nano pinças magnéticas. D – Agregados magnéticos [5].

Na figura 2A são apresentadas algumas combinações entre NPMs e moléculas. Podem ser utilizadas moléculas orgânicas ou inorgânicas para envolver as partículas. A função destas moléculas é proteger e fornecer uma base para conjugação posterior com grupos reativos da superfície da célula ou na adsorção de proteínas da matriz extracelular, como a fibronectina ou o colágeno. Na figura 2B um torque é aplicado com o apoio de um campo magnético externo e perpendicular ao momento de dipolo magnético da partícula. Em alguns casos, a tensão induzida pode chegar a 4 N/m^2 . Esta tensão é capaz de ativar mecanicamente os receptores do tipo integrinas ou canais iônicos (*Stretch-Activated Ion Channels* – SAC). Na figura 2C nano pinças utilizam um campo magnético para deslocar partículas em direção a uma ponta magnetizada por um eletro-ímã ou mesmo um ímã permanente. Na figura 2D são apresentados agregados magnéticos que podem ser usados para ativar respostas imunológicas em células de mastócitos, utilizando partículas superparamagnéticas que induzem a agregação de receptores tipo IgE-bound, Fc e RI [5].

Do ponto de vista terapêutico, as partículas magnéticas são substâncias capazes de gerar uma transferência de energia indutora de hipertermia quando expostas a um campo

magnético externo oscilante. Seu uso clínico é aplicado em diversos tipos de tumores, especialmente câncer de próstata [17]. No fígado, uma opção terapêutica provável é a administração intra-arterial de uma suspensão de nanopartículas magnéticas, com o objetivo de serem depositadas no tecido tumoral. Neste local, e após a exposição a um campo magnético externo, a suspensão ou magneto fluido causa a ablação térmica do tecido neoplásico. O acompanhamento do magneto fluido é realizado através de ressonância magnética e espectroscopia. [17]

Entretanto, uma das maiores preocupações de se trabalhar com materiais magnéticos *in vivo* é a biocompatibilidade. As nanopartículas magnéticas podem sofrer endocitose, isto é, podem ser absorvidas pelas células vivas através da membrana celular. Isto contribui para o aumento da citotoxicidade, que por sua vez é a propriedade nociva de uma substância em relação às células [17].

A figura 3 mostra a administração de um magnetofluido terapeutico em um modelo experimental de metástase hepática onde a distribuição do magnetofluido é realizada via Ressonância Magnética – RM.

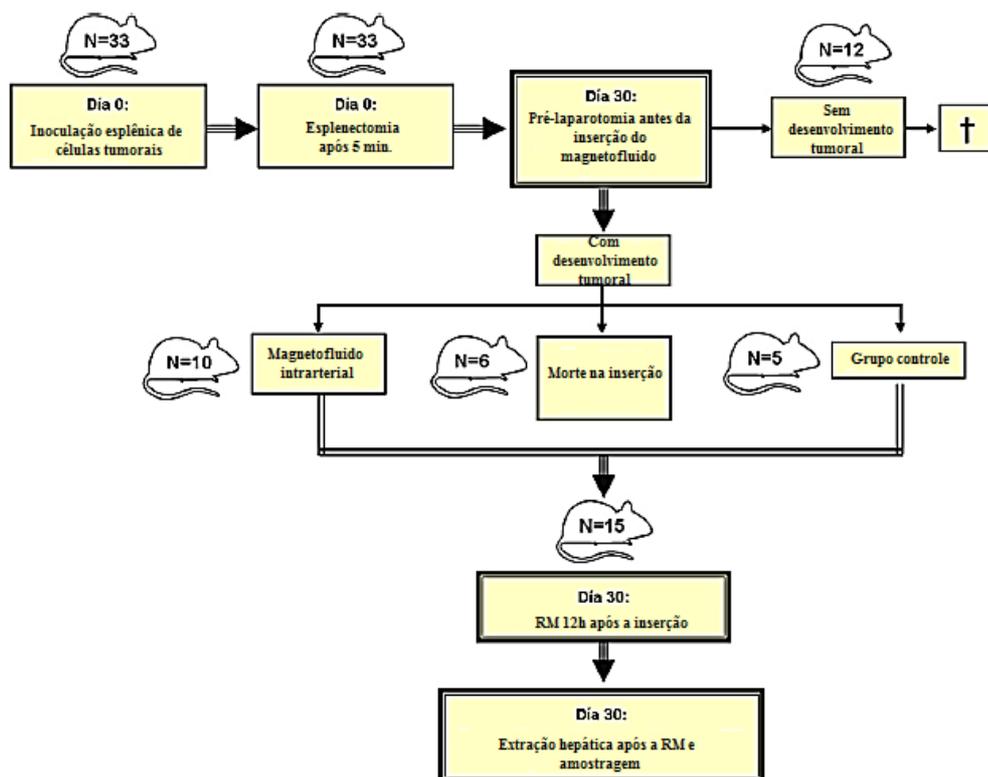


Figura 3: Cronograma descritivo do desenvolvimento do modelo experimental. [17]

O objetivo do estudo desenvolvido na figura 3 é avaliar a distribuição de um magnetofluido utilizando técnicas de imagem para mapear a sua localização, bem como com a utilização de um campo magnético externo para condizir o magnetofluido pela via arterial até o tecido tumoral. Neste sentido a RM é importante para verificar se o procedimento teve êxito ou não.

Para estas aplicações as nanopartículas são em geral 100 a 10 mil vezes menores do que as células do câncer e por isso, podem facilmente passar através das barreiras celulares e preferencialmente acumular-se nos locais tumorais com base nos efeitos EPR (*Enhanced Permeability and Retention* – Aumento da Permeabilidade e Retenção). Quando os diâmetros das nanopartículas se encontram entre 20 e 50 nm, as vias biológicas em células-alvo podem sofrer mudanças profundas. Nanopartículas menores têm prolongada circulação na corrente sanguínea (lenta remoção pelo fígado e baço) e permeiam mais barreiras rapidamente,

incluindo membranas celulares e capilares fenestrados, no câncer. Os capilares fenestrados são encontrados em tecidos onde acontece o intercâmbio rápido de substâncias entre o tecido e o sangue, como o rim, o intestino e as glândulas endócrinas. Além disso, a eficácia de vacinas pode ser reforçada com nanopartículas que podem se espalhar para os nódulos linfáticos para células alvo dendríticas residentes [14].

Nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro como magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) atualmente são muito populares. Intrinsecamente elas apresentam caráter ferromagnético. A magnetita é quimicamente menos estável, oxida mais facilmente quando comparada a maghemita [19]. No entanto, a maghemita pode ser transformada em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que é um ferromagneto muito fraco [19]. Se as suas partículas são suficientemente pequenas, elas também exibem características superparamagnéticas segundo Cornell e Schwertmann [18]. É o que ocorre com as partículas nesta escala e por isso exibirão propriedades peculiares.

As nanopartículas superparamagnéticas (*Super Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles* – SPIONs), de acordo com Mahmoudi *et al*, 2011 [13], apresentam alta susceptibilidade magnética por causa do tamanho em escala nanométrica como comentam Elias e Tsoukas [19]. Uma nanopartícula é superparamagnética quando: (i) as curvas de magnetização medidas em diferentes temperaturas se sobrepõem quando traçadas num gráfico de M versus H/T , onde H é o campo magnético externo aplicado, M a magnetização e T a temperatura e, (ii) não há um ciclo de histerese, ou seja, a remanência e a coercividade devem ser nulos segundo Menezes *et al*. [16]. Segundo Fabian *et al*, [19] as nanopartículas são superparamagnéticas quando combinados os seguintes fatores: magnetização apenas na presença de um campo magnético externo, campo coercivo nulo, acima de um determinado valor de temperatura e dimensões das partículas abaixo do tamanho crítico. Para partículas de óxidos de ferro comportamentos superparamagnéticos tem sido relatado com diâmetros menores que 20 nm a temperatura ambiente [13].

Nas aplicações biomédicas, tais como imageamento e diagnóstico, liberação controlada de fármacos e terapêutica são exemplos bem conhecidos da utilização de SPIONs. Por esse motivo, a toxicidade e a biocompatibilidade desses materiais devem ser bem avaliadas. Como estas aplicações envolvem o uso em humanos ou outros animais, é importante estudar a sua toxicidade em modelos de animais apropriados. Apesar do potencial de aplicações de SPIONs, existem poucos relatos disponíveis sobre seus efeitos tóxicos [20].

Na maioria dos estudos realizados, a toxicidade está associada ao tamanho, forma, concentração e características das superfícies das NPs. Sendo assim, o controle desses parâmetros é de fundamental importância para determinar as propriedades dos nanomateriais nos meios biológicos. A citotoxicidade é dependente do tipo de nanomaterial utilizado. E por isso deve ser bem avaliada e entendida com base nas suas características físico-químicas. O interesse não reside somente em determinar os efeitos nocivos, mas também aperfeiçoar os nanomateriais para as possíveis aplicações biomédicas.

Nas aplicações de distribuição de fármacos, as NPs, além de possuírem propriedades superparamagnéticas, devem possuir um tamanho específico, o qual deve ser compatível com o lugar de entrega e ao sistema em que está inserido. A distribuição de tamanho deve ser estreita o suficiente, a fim de que as propriedades bio-físico-químicas sejam uniformes. Um estudo recente mostrou que a distribuição de tamanho de partícula pode ter um efeito considerável nas perdas por histerese [21]. Além disso, uma distribuição de tamanho de partícula larga resultaria em coloides com propriedades heterogeneas devido à larga gama de temperaturas de bloqueio. Outro fator a ser considerado é o fato de que as concentrações de SPIONs em coloides estão tendo uma importância crucial. Ao aumentar a concentração de NPs magnéticas, um agrupamento de partículas pode ocorrer, levando a interações magnéticas e tendo um efeito significativo sobre a magnetização líquida, perdendo o caráter superparamagnético. Da mesma forma, uma observação cuidadosa deve ser feita com relação às SPIONs com diferentes tamanhos e formas: como elas serão expostas a fluídos em

diferentes ambientes durante o seu movimento através do sistema circulatório, elas responderão de maneira diferente, devido ao efeito de uma força viscosa. Mais particularmente, como se movem através dos capilares mais estreitos, a aglomeração de algumas partículas pode fazer com que ocorram entupimentos (embolias) de pequenos vasos sanguíneos [22].

As SPIONs normalmente são empregadas no carreamento de drogas. Dentre as NPs estão as nanoesferas e as microesferas. As drogas ou ficam acopladas à superfície das NPs ou em microesferas encapsuladas normalmente em óxido de silício ou polímeros. Com o auxílio de um campo magnético externo, as partículas são introduzidas no local desejado. Então os fármacos são liberados. Dessa forma é mais fácil monitorar os efeitos da dose da droga. A figura 4 mostra uma representação esquemática de um possível acoplamento das SPIONs às membranas celulares idealizada por Mahmoudi *et al.* [14].

A figura 4 representa uma possível interação entre as NPMs com a matriz extracelular. As conexões são estabelecidas por meio de moléculas orgânicas ou inorgânicas com proteínas existentes na membrana celular. Cada proteína tem um código que somente permitirá a ligação com outras moléculas semelhantes. Desta forma, as partículas que tiverem conduzindo fármacos podem aumentar a eficiência da droga permanecendo mais tempo no local do tratamento.

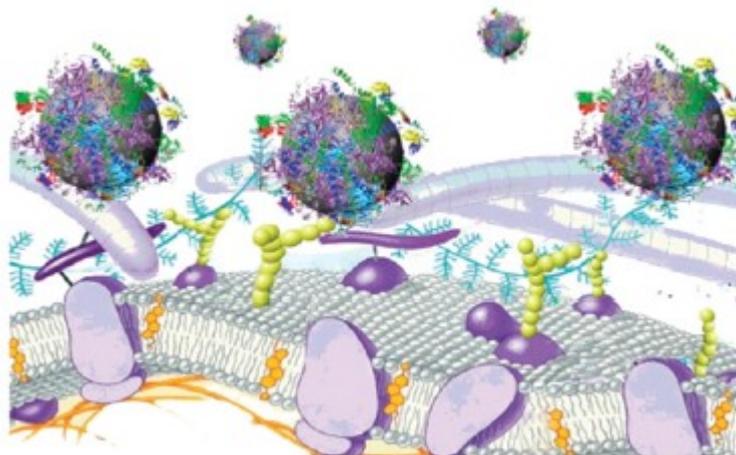


Figura 4: Representação esquemática das possíveis trocas/interações na bionanointerface celular. (Mahmoudi *et al.*) [14].

Como pode ser entendido, o tamanho das nanopartículas, a sua forma e composição são fundamentais para várias aplicações. Para diagnóstico é interessante que as NPMs possuam tamanhos reduzidos, uma distribuição de tamanho estreita, não possuírem arestas abruptas e serem superparamagnéticas. Para a função de carreadores de drogas a forma que promova uma maior superfície é mais interessante que o tamanho. Contudo, é desejável que sejam pequenas o suficiente para a inserção em tecidos e capilares. Para a ação terapêutica como indutoras de respostas imunológicas ou em hipertermia as partículas devem ser superparamagnéticas, mas não precisam ser tão pequenas, apenas o necessário para atingir os alvos determinados. Assim, obter partículas de material superparamagnético com possibilidade de controle de tamanho, mesmo com dimensões submicrométricas, e com uma distribuição estreita de tamanho é o desejado, visto que isto amplia o campo de aplicações e reduz os efeitos indesejáveis da citotoxicidade decorrente da endocitose.

Neste sentido, existe uma gama ampla de materiais magnéticos que podem ser produzidos como NPs. Um exemplo a ser destacado são as ligas de Ni-Fe, chamadas de *Permalloy*, e as ligas de Ni-Fe-Mo-Mn conhecidas como *Supermalloy*, que são ligas ferromagnéticas de alto desempenho e alta permeabilidade. A composição da liga

Supermalloy em amostras massivas é de Ni (79,7 at.%), Fe (17 at.%), Mo (2,8 at.%) e Mn (0,5 at.%). Os traços de 0,5 at.% do Mn nas amostras massivas servem apenas para aumentar a ductilidade da liga sem interferir no comportamento magnético. Esta liga possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada com parâmetro de rede $a = 0,3553$ nm, cujo valor é 0,065 % maior que o parâmetro da liga *Permalloy* ($a = 0,35507$ nm) [21].

Algumas propriedades da liga *Supermalloy* podem ser visualizadas na tabela 1.

Tabela 1: Tabela comparativa das propriedades magnéticas de diferentes materiais magnéticos e da resistividade destes à temperatura ambiente. [13]

| Propriedades | Ferro | Permalloy | Supermalloy |
|----------------------|---------|-----------|-------------|
| Permeabilidade final | 230.000 | 100.000 | 800.000 |
| Campo Coercivo (kOe) | 0,040 | 0,030 | 0,006 |
| Campo remanente (G) | 8.000 | 5.000 | 5.000 |

A liga *Supermalloy* possui alta permeabilidade magnética, baixo campo coercivo, baixa perda de energia e baixa remanência. A liga pertence a classe dos materiais ferromagnéticos macios e constitui o último passo no desenvolvimento de ligas de Ni-Fe para uso em baixa indução [13].

Além da liga *Supermalloy*, outros materiais também têm atraído à atenção dos pesquisadores. Entre eles estão as ferritas. Uma das mais utilizadas é a ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 . Ela é um tipo de óxido que apresenta moderada magnetização de saturação, cerca de 5.000 Oe e é aplicada em mídias de gravação. Entretanto é um material magneticamente duro. Ou seja, apresenta grande resistência à magnetização e a desmagnetização. Ao contrário das demais ferritas que são magneticamente macias [7], a ferrita de cobalto possui alta coercividade, elevada remanência, baixa permeabilidade inicial e grandes perdas de energia ao longo do ciclo de histerese.

Quanto às aplicações e propriedades dos óxidos magnéticos de ferro: magnetita

(Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a magnetita é empregada em dispositivos de armazenamento magnético, sensores e biomedicina. O seu campo coercivo é relativamente baixo à temperatura ambiente, 40 Oe. Um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente é frequentemente observado quando existem partículas com diâmetros menores do que 10 nm [9].

Comparativamente às ferritas, as ligas *Supermalloy* apresentam algumas vantagens. O baixo valor de campo coercivo destas permite respostas rápidas a qualquer variação de campo magnético aplicado. Em termos biológicos, uma vez instaladas as NPMs no local de tratamento de tumores, um campo magnético externo oscilante promove a oscilação destas em uma dada frequência de ressonância. O movimento acaba transferindo energia às células que respondem com o aumento de temperatura. Em um dado momento, o tecido atacado pelo tumor não resiste e se desfaz. Neste tipo de tratamento, o aquecimento dos tecidos acometidos por câncer recebe o nome de hipertermia. A faixa de temperaturas considerada hipertermia está entre 37 °C e 43 °C. A efetividade do tratamento térmico está relacionada à temperatura alcançada durante o tratamento, bem como a duração do tratamento e às características das células e tecidos envolvidos [11]. Os efeitos de combate são melhorados ainda mais se as NPMs estiverem conduzindo, junto a elas, fármacos. Desta forma o tratamento pode ser realizado também por via química. Neste tipo de tratamento é importante que as nanopartículas tenham respostas rápidas, pois aceleram o processo de destruição das células atacadas pelo câncer.

As partículas de óxidos de ferro possuem bons valores de campo coercivo e remanência, mas a permeabilidade é bastante inferior à *Supermalloy*. Além disso, as partículas geradas a partir de óxidos de ferro são menos estáveis e acabam oxidando com maior facilidade quando comparadas as últimas.

Portanto é muito interessante a produção de NPs da liga *Supermalloy* visto que talvez seja possível obter SPIONs com tamanhos maiores do que aqueles obtidos para as SPIONs de

magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

2.1 Métodos de Produção de Nanopartículas

Cada espécie de NP se enquadra para uma dada aplicação desejada. Assim, é importante escolher o modo como ela será produzida. Existem três grupos de métodos para obter nanopartículas: métodos físicos, químicos e biológicos. A figura 5 apresenta um resumo dos métodos utilizados atualmente para a produção de NPs.

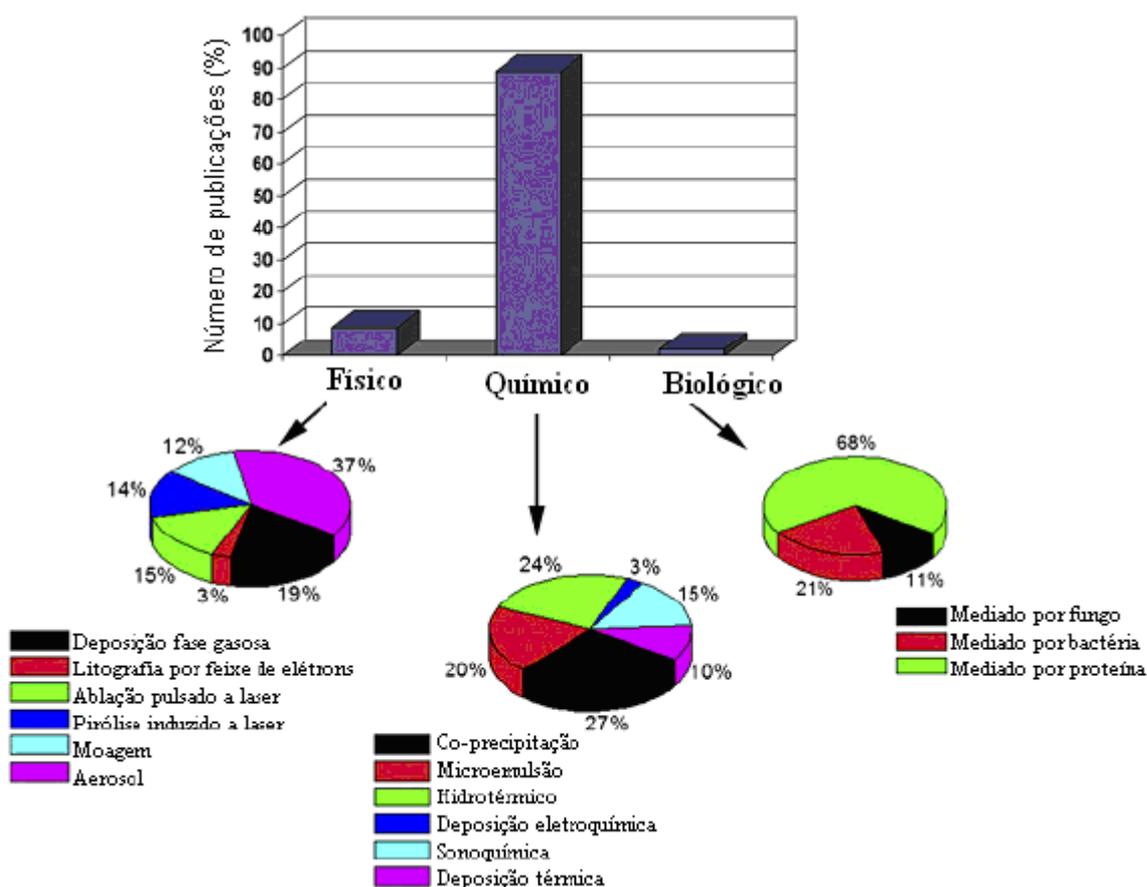


Figura 5: Principais rotas de síntese de nanopartículas magnéticas [24].

Dentre as rotas utilizadas para a produção de nanopartículas, os métodos químicos são atualmente os mais empregados. Na figura 5 é possível verificar que a quantidade de publicações através de métodos químicos é quase nove vezes maior que as publicações dos

métodos físicos e aproximadamente 50 vezes maior do que dos métodos biológicos.

Entre os principais métodos químicos utilizados destacam-se os métodos de Coprecipitação e Microemulsão com 27 % e 20 %, respectivamente. O método de deposição eletroquímica representa apenas 3 % dos métodos químicos utilizados na produção de NPMs.

2.1.1 Método de Coprecipitação

Através do método de coprecipitação, nanopartículas de óxido de ferro, Fe^{2+} e Fe^{3+} , podem ser sintetizadas em solução aquosa contendo um sal e pela adição de uma base (figura 6). A magnetita precipitada, de coloração escura, é obtida através da reação química:

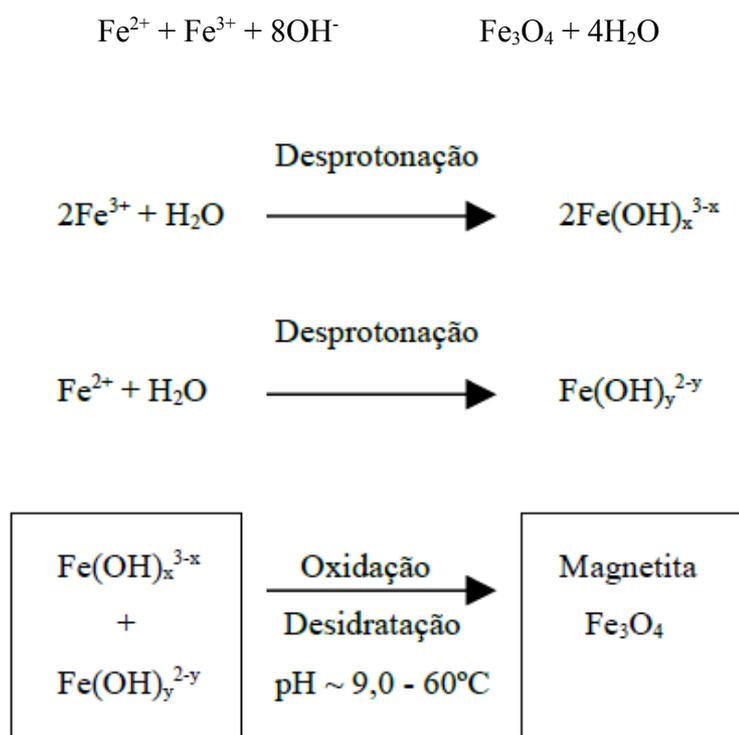


Figura 6: Esquema ilustrando como ocorre a reação de síntese de nanopartículas de magnetita em uma solução aquosa de cloreto férrico e ferroso pela adição de uma base. Os números x e y representam o número de moléculas de OH. [24]

Para que ocorra a precipitação completa de Fe_3O_4 é necessário que o meio apresente um pH entre 9 e 14. É importante manter a proporção molar de $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ de 2:1. O controle do tamanho, da forma e da composição da nanopartícula é função do tipo de sal utilizado

(cloreto, sulfato, nitrato, etc.) e também da razão entre Fe^{3+} e Fe^{2+} [19].

Embora existam muitos métodos para sintetizar óxidos de ferro como a magnetita, o método de coprecipitação é o método químico mais utilizado. É um método que tem melhorado muito nos últimos anos, mas existem algumas limitações, como baixo controle no tamanho e distribuições das partículas. Esta é a razão porque métodos alternativos, incluindo a eletroquímica, têm sido investigados. A eletroquímica, por sua vez, permite o controle preciso do tamanho das partículas ajustando a corrente ou o potencial aplicado pelo sistema [27]

2.1.2 Método de Microemulsão

O processo de microemulsão trata-se de um sistema termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis, em que um ou ambos os líquidos sejam estabilizados por um surfactante. Numa microemulsão de água em óleo (A/O) (figura 7) a fase aquosa fica dispersa como micro gotas envolvida por uma monocamada de surfactante na fase de hidrocarbonetos. Ao absorver um sal de metal solúvel a fase aquosa da microemulsão permanecerá nas microgotas aquosas cercada pela fase oleosa segundo Gupta e Gupta [22]. O controle do tamanho das nanopartículas pode ser feito pelo controle das gotas de água como explica Mahmoudi *et al*, 2011 [14]. A figura 7 representa a interação entre a fase aquosa, na forma de gota, e a fase oléica, envoltório.

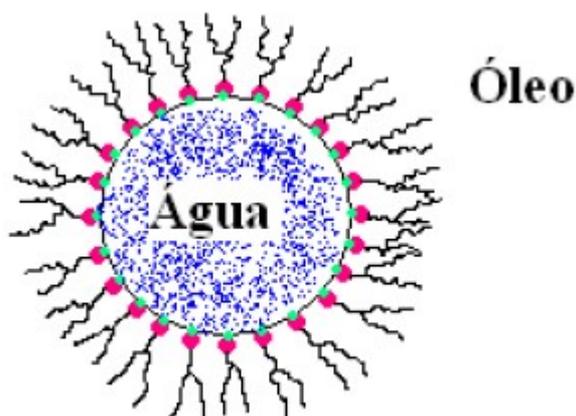


Figura 7: Esquema de uma microemulsão [24].

2.1.3 Método Eletroquímico

Maria Starowicz *et al.* [25] relatam trabalhos voltados à síntese eletroquímica de nanopartículas de óxido de ferro com tamanhos controlados. O processo é realizado por polarização anódica de ferro em soluções de LiCl contendo tanto água quanto etanol. Os substratos passam por um processo de polimento com lixas variando a granulometria de 600 a 1200. O processo de eletrodeposição necessita de uma cuba eletrolítica. O vidro e o acrílico podem ser utilizados como material para as células. O processo necessita de um potenciostato que possa operar no modo potenciostático ou dinâmico. A cuba e o potenciostato são ligados a três eletrodos: eletrodo de trabalho, referência e contraeletrodo. A partir do controle das concentrações das soluções é possível realizar o controle do tamanho das nanopartículas depositadas.

Na tabela 2 é apresentada uma comparação entre os métodos de Coprecipitação, Microemulsão e Deposição Eletroquímica.

Tabela 2: Comparação entre métodos químicos de coprecipitação, Microemulsão e Deposição Eletroquímica.

| MÉTODO | VANTAGENS | DESVANTAGENS |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Coprecipitação | <ul style="list-style-type: none">• Obtenção de nanopartículas quimicamente homogêneas. | <ul style="list-style-type: none">• Baixo controle no tamanho e distribuição das partículas.• Faixa restrita de pH. |
| Microemulsão | <ul style="list-style-type: none">• Produz nanopartículas com grande homogeneidade na forma e tamanho. | <ul style="list-style-type: none">• Processo complexo devido a várias etapas. |

| | | |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Eletroquímica | <ul style="list-style-type: none"> • Controle do tamanho médio das partículas regulando o potencial ou corrente. • Produção de partículas em grande quantidade. • Processo simples e de baixo custo. | <ul style="list-style-type: none"> • Aumento na resistência da célula para meios não aquosos. • Dificuldade no controle da distribuição do tamanho das partículas. |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

2.1.4 Demais Métodos

O método de combustão com autopropagação não é um dos mais utilizados, mas é conhecido por ser adequado para produção em massa com relativa uniformidade de tamanho de nanopartículas devido ao seu processo simples e rendimento de produção elevado, Vendrame [24].

Para sintetizar nanopartículas de magnetita ou maghemita são utilizados os métodos de fase gasosa, alta pressão hidrotérmicas ou líquida [24]. Dentro do método de fase gasosa, deve-se mencionar a pirólise a laser em sistemas organometálicos, que é capaz de produzir magnetita, maghemita, ou nanopartículas de hematita de boa qualidade [8]. O bom controle do tamanho das partículas e sua morfologia são oferecidos pela técnica contínua hidrotermal [24]. Os métodos de fase líquida são relativamente fáceis e baratos. Método de decomposição térmica é capaz de produzir óxido de ferro magnético com vários tamanhos, dependendo do ambiente químico e usando precursor organometálico [24].

O método de decomposição térmica tem algumas vantagens por ser um processo simples, de baixo custo e facilidade para obter produtos de alta pureza. Ou seja, é uma rota bastante promissora para aplicações industriais. Agentes surfactantes conferem às nanopartículas boa biodegradabilidade e baixa toxicidade. Além disso, os surfactantes fazem com que as nanopartículas tenham uma estreita distribuição de tamanhos e impedem que

ocorram aglomerações. Entretanto, o uso de vários materiais, como precursores, surfactantes, solventes e tratamento térmico, acabam tornando a síntese extensivamente demorada e com baixo rendimento [22].

Por último pode ser citado também o método *Sol-Gel*. Ele consiste em uma síntese de materiais onde ocorre a transição do sistema *Sol* (dispersão de partículas coloidais estáveis em um fluido) para um sistema *Gel* (formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais, gel coloidal, ou de cadeias poliméricas, gel polimérico, que é responsável pela imobilização da fase líquida nos seus interstícios). O método *Sol-Gel* tem vantagens de fabricação relacionadas à alta pureza e dimensão uniforme das nanopartículas. Por outro lado, este método não é adequado para a produção em massa, devido a seu processo de fabricação complexo e de baixo rendimento de produção [24].

CAPÍTULO 3

MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

3.0 Objetivo Geral e Específicos

3.1 Objetivo Geral

Realizar a caracterização morfológica e magnética de partículas obtidas por deposição eletroquímica em soluções aquosas e soluções metanólicas.

3.2 Objetivos Específicos

- Estudar a influência da concentração total das soluções e tempo de depósito tanto para soluções aquosas como metanólicas.
- Demonstrar a viabilidade do método eletroquímico na síntese de nanopartículas magnéticas sem a necessidade de equipamentos caros e sem a necessidade de etapas complementares ou até mesmo o uso de precursores.
- Buscar a produção de partículas com a combinação da liga *Supermalloy*, uma vez que esta apresenta baixa coercividade, remanência e alta permeabilidade magnética.
- Correlacionar os resultados da evolução do tamanho das partículas com os parâmetros analisados para as duas diferentes soluções.

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.0 Procedimento Experimental

Neste capítulo será apresentado o método de preparação das amostras e suas rotas assim como as técnicas e critérios de análise dos resultados.

4.1 Preparação das Amostras

4.1.1 Eletroquímica

De acordo com o ponto de vista moderno, a eletroquímica é definida como sendo o estudo de interfaces carregadas eletricamente e dos fenômenos que ocorrem nestas interfaces.

As interfaces consideradas são superfícies de separação entre um condutor elétrico e um condutor iônico [27].

A Eletroquímica se preocupa com o estudo de fenômenos químicos associados a fenômenos elétricos ou vice-versa. Ou seja, se ocupa com o estudo de pilhas e eletrólises. As reações podem ocorrer de maneira espontânea ou não. Em células eletrolíticas é necessário aplicar um potencial externo para que ocorra a reação [28].

As reações podem ocorrer com diferentes interfaces, elas podem ser: iônica, dupla camada elétrica e eletrolítica.

A parte que interessa é a iônica que trata da natureza dos íons em solução ou em sais fundidos, das interações entre os íons e o solvente (solvatação ou hidratação), das interações íon-íon, das teorias das soluções iônicas e dos fenômenos de transporte dos íons em solução na presença de um campo elétrico ou de um gradiente de concentração. [27]

Neste trabalho foi utilizada uma célula eletrolítica com três eletrodos estacionários. Um eletrodo de platina (contra eletrodo), um eletrodo de trabalho sobre o qual ocorre a eletrodeposição (substrato de cobre) e um eletrodo de referência de Ag/AgCl. Para monitorar o processo de eletrodeposição, foi utilizado um potenciostato VersaSTAT3 modelo 200. As aquisições dos dados foram tomadas utilizando o *software* v3-studio v1.20.3055 fornecido pela empresa *Princeton Applied Research*.

Na figura 8 é apresentado um esquema para a célula eletroquímica ligada ao potenciostato.

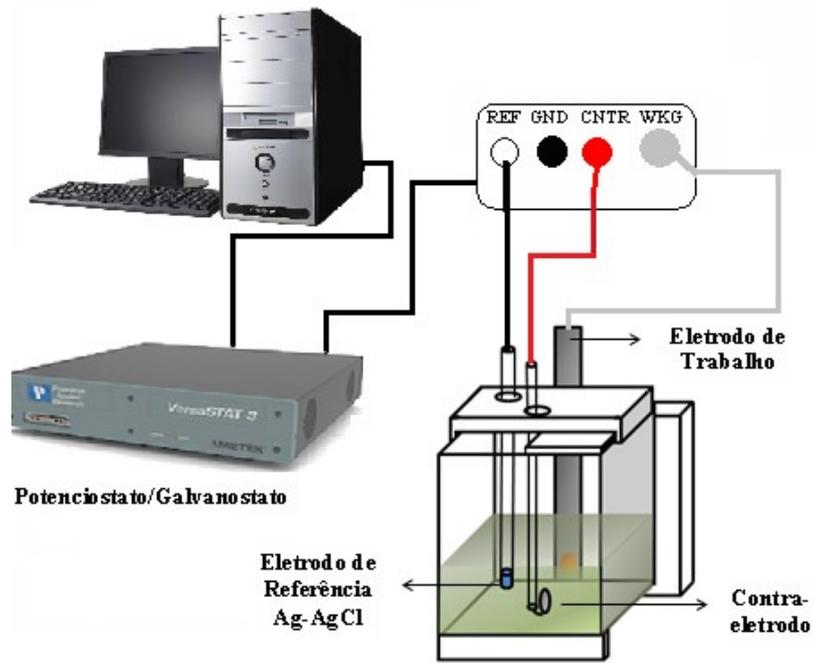


Figura 8: Esquema mostrando um potenciostato VersaSTAT3 modelo 200 acoplado a um computador que realiza a aquisição de dados e uma célula eletroquímica de três eletrodos.

Na figura 9, [29] é descrito um modelo de circuito elétrico para representar uma célula eletroquímica associada a um galvanostato. Nesta ilustração, E representa a tensão aplicada à célula, ($E.T$) é o eletrodo de trabalho (chapa de cobre), sobre o qual ocorrem as deposições, ($E.R$) é o eletrodo de referência ($Ag/AgCl$), em relação ao qual será medido o potencial do eletrodo de trabalho e, por fim, o contraeletrodo ($C.E$), geralmente constituído de um material quimicamente inerte (platina) e bom condutor que possibilita o fluxo da corrente elétrica do eletrólito para o eletrodo de trabalho.

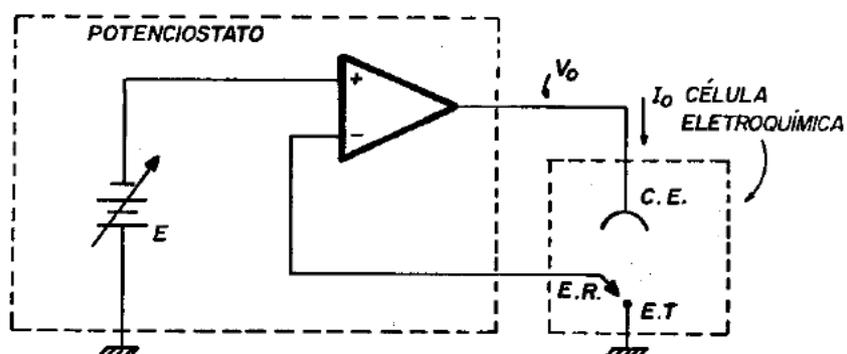


Figura 9: Célula eletroquímica e potenciostato [29].

4.1.1.1 Potencial do Eletrodo Absoluto

Todo eletrodo apresenta um potencial elétrico que depende da concentração de seus componentes em solução e da temperatura. Este potencial é denominado: Potencial de Eletrodo Absoluto [27]. O Potencial de Eletrodo Absoluto, por ser uma diferença de potencial elétrico entre fases diferentes (metal/solução), não é mensurável. O que medimos sempre são quantidades relativas [27].

Tendo isso em mente, considera-se que a tensão, ou potencial, produzida por uma célula galvânica é a soma das contribuições do ânodo e do cátodo, admitindo que o potencial de junção seja negligenciável. Esta tensão é descrita algebricamente pela equação 1:

$$\zeta_{\text{célula}} = \zeta_{\text{ânodo}} + \zeta_{\text{cátodo}} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde o $\zeta_{\text{célula}}$ representa a tensão da célula medida, e as outras tensões são as contribuições do ânodo e do cátodo. É válido lembrar que na célula eletrolítica, $\zeta_{\text{célula}}$ é negativo (reação não espontânea).

Todavia, independentemente do tipo de célula seria útil possuir os Potenciais de Eletrodo Absoluto das várias semi-reações. Sabendo que isto não pode ser feito diretamente, Russel [30] mostra que o problema pode ser contornado medindo-se a tensão de um dado eletrodo em relação a um eletrodo de referência ao qual se atribui um valor arbitrário. O eletrodo de referência escolhido por consenso internacional é o *eletrodo-padrão de hidrogênio* [29]. Entretanto outros eletrodos de referência podem ser utilizados.

4.1.1.2 Eletrodo de Referência

A composição de um bom eletrodo de referência deve permanecer efetivamente invariável durante o experimento, a fim de proporcionar um potencial estável para a regulação controlada do potencial do eletrodo de trabalho. Na escolha do eletrodo de referência deve-se ter o cuidado em escolher um eletrodo não polarizável, ou seja, aquele que não muda seu potencial independentemente do fluxo de corrente ao longo do tempo.

A reação no eletrodo de referência deve ser reversível, permitindo que o potencial possa ser calculado a partir da equação de Nernst, bem como ter a capacidade de recuperar o seu potencial depois de um estresse contínuo. Isto exige que o eletrodo de referência atue como uma fonte ou coletor para pequenas correntes devido às imperfeições no projeto do potenciostato galvanostato não exibindo uma mudança no seu potencial durante toda a duração do experimento. A ponta do eletrodo de referência deve ser colocada o mais próximo possível do eletrodo de trabalho, a fim de minimizar os efeitos de dupla camada iônica. [31]

O eletrodo adotado neste trabalho foi o de prata-cloreto de prata. Este eletrodo é preparado revestindo-se um fio de platina com prata, que é mantido imerso em *HCl* diluído para formar cloreto de prata sobre sua superfície. Um eletrodo de prata-cloreto de prata é mostrado esquematicamente na Figura 10. De acordo com Haroldo [31], o eletrodo é imerso em uma solução de cloreto, o equilíbrio que se estabelece é:



$$E^0 = +0,222V$$

Em KCl

0,1 N, o seu valor é 0,288 V [31].

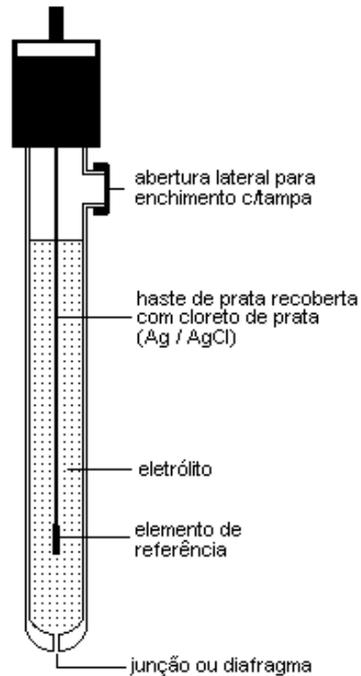


Figura 10: Eletrodo de referência de prata. [31]

A função do eletrodo de referência é medir o potencial da solução. Ele é posicionado próximo do eletrodo de trabalho e a diferença de potencial é medida em relação ao contato aterrado. Durante a eletrodeposição é possível controlar facilmente a tensão aplicada na célula. Em momento algum passa corrente elétrica pelo eletrodo de referência, pois ele possui alta impedância. [31]

4.1.1.3 Contraeletrodo (Eletrodo de Platina)

Numa célula de três eletrodos, o contra – eletrodo serve para permitir a passagem de corrente elétrica para o eletrodo de trabalho. Os contra – eletrodos normalmente são feitos de materiais inertes, tais como metais nobres ou carbono/grafite, para evitar a sua dissolução

[30]. Neste trabalho foi escolhido como eletrodo auxiliar um eletrodo de platina. Ele constitui-se de um disco de platina ligado por um fio do mesmo material a um fio de cobre recoberto por um tubo de vidro.

4.1.2 Substrato

Como substrato foram utilizadas chapas comerciais de cobre com orientação cristalográfica no plano (200) e espessura 0,3 mm, como pode ser visto na figura 11. As chapas de cobre foram utilizadas, pois o cobre apresenta uma alta condutividade elétrica e grande facilidade para a preparação das amostras.

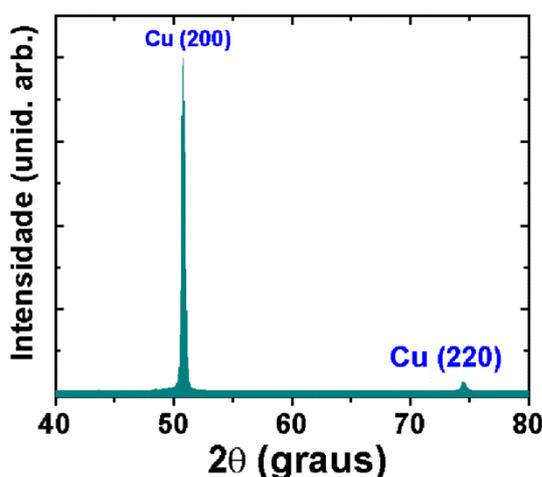


Figura 11: Difratograma, realizado com radiação Cu k_{α} ($\lambda = 0,15418$ nm) em geometria θ - 2θ , do substrato de cobre utilizado nos experimentos.

4.1.2.1 Processos de Polimento dos Substratos

A preparação dos substratos passa por algumas etapas que serão descritas a seguir: polimento mecânico para remoção do óxido nativo e redução de irregularidades da superfície, seguido de enxague com água bidestilada e estocagem em metanol. Foram realizados vários processos de polimento destas chapas.

Tendo em vista a dificuldade em polir chapas finas de 4 cm², fez-se a necessidade de improvisar um sistema para o polimento destes substratos. Neste sentido, foi realizado o polimento mecânico com a utilização de um barbeador elétrico. Um pano foi recortado e colado sobre um disco de acrílico que substituiu a lâmina. Em seguida, o pano foi embebido com alumina coloidal de 1 μm para poder realizar o polimento. Com esta adaptação o polimento dos substratos ocorreu de forma satisfatória. O esquema pode ser visualizado na figura 12.



Figura 12: Esquema mostrando o modo de montagem da lixa substituindo a lâmina do barbeador elétrico.

Além do polimento mecânico foi realizado um polimento químico mergulhando as chapas de cobre em uma série de soluções ácidas seguindo a sequência 10% H₂SO₄ – 20 % H₂SO₄ – 10 % H₃PO₄ – 20 % H₃PO₄, ida e volta com permanência de 10 s em cada solução. O procedimento pode ser melhor entendido observando a figura 13.

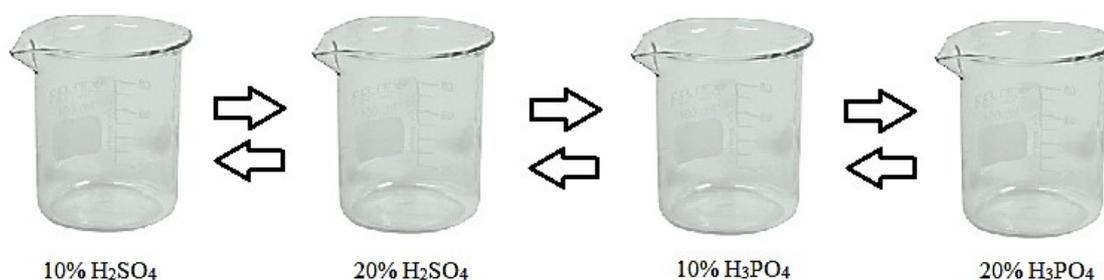


Figura 13: Esquema mostrando o processo de polimento através da imersão das chapas de cobre nas soluções ácidas de H₂SO₄ E H₃PO₄.

Por fim, um terceiro método avaliado foi um processo em que chapas de cobre eram submetidas a uma ciclovoltametria em uma solução contendo 85 ml de H_3PO_4 e 39 ml de H_2O . Este procedimento permitiu, através da corrosão, eliminar óxidos nativos, e além da limpeza promoveu a planarização. [12]

Dentre os métodos de polimento investigados, o que apresentou maior eficiente foi o polimento mecânico. Este indicativo foi verificado após varias deposições. Nestas deposições, as chapas que foram polidas com o apoio do barbeador apresentaram deposições mais bem espalhadas por sobre a amostra. Além de boa dispersão, as partículas possuíam formatos mais esféricos e boa aderência ao substrato. Os demais métodos foram abandonados por não permitirem depósitos com grandes áreas e as partículas não apresentaram boa aderência ao substrato.

4.1.2.2 Montagem do Eletrodo de Trabalho

A partir do polimento mecânico com o apoio do barbeador e da alumina 1 μm , os substratos foram enxaguados com água bidestilada, secados e fixados sobre lâminas (3 cm X 15 cm) de alumínio com o apoio de pedaços de fita de cobre. O conjunto foi fixado na célula eletroquímica. A célula eletroquímica foi confeccionada em acrílico e acoplada a ela uma peça em *teflon*. A chapa de cobre ficou presa entre as duas partes por intermédio de um parafuso feito também em *teflon*. Apenas a parte do substrato ficava exposta às soluções. Uma pequena área circular fazia a comunicação do eletrodo de trabalho com o meio líquido. A área do círculo era de aproximadamente 0,8 cm^2 . A mesma foi mantida constante em todos os ensaios. A figura 14 mostra como as chapas de cobre foram fixadas sobre as lâminas de alumínio. As chapas de cobre foram presas pelas extremidades com o auxílio de fitas de cobre. As fitas contribuíram para manter uma condução elétrica entre o eletrodo de trabalho e a solução.



Figura 14: Esquema da montagem do eletrodo de trabalho.

O uso de lâminas facilitou a troca das amostras após as deposições. A cada novo depósito uma nova lâmina com chapa de cobre substituiu a anterior. O sistema de fixação reduziu significativamente o tempo para substituir as chapas sem a retirada da solução de dentro da célula.

4.1.3 Soluções Metanólicas

As soluções preparadas para a produção das nanopartículas magnéticas eram compostas de sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), molibdato de sódio bihidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e sacarina sódica ($\text{C}_7\text{H}_4\text{NaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A espécie que se apresenta em maior quantidade em solução para o sulfato ferroso é o Fe^{2+} . A função do citrato de sódio é realizar a codeposição do molibdênio com os metais do grupo do ferro com a intermediação de um policarboxilato presente na solução [32]. A função da sacarina sódica é reduzir as tensões das ligações químicas e também diminuir a rugosidade da substância formada [32,33].

Foram realizados dois tipos de ensaio. No primeiro foram preparados três balões volumétricos nos quais foram feitas as dissoluções dos sulfatos e do molibdato de sódio, cada um em 100 ml de metanol. Em cada balão



foram constituídas soluções com 50 mM de sulfato de níquel, sulfato ferroso e molibdato de sódio respectivamente. As massas foram medidas com uma balança analítica da marca BEL com gabinete em alumínio, série MARK com calibração automática e sistema motorizado interno, sistema mecânico de proteção a sobrecarga e com resolução de 0,1 mg. Cada solução prévia foi levada para um banho ultrassônico por 60 minutos. Na figura 15 é apresentado um esquema sobre a maneira como as soluções parciais foram elaboradas.



Figura 15: Em (A) a balança utilizada para medir as massas, em (B), (C) e (D) os balões volumétricos contendo os sais metálicos presente e em (E) banho ultrassônico.

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, resíduo

Em seguida, em um tubo graduado em ml foi despejado 83 ml da solução contendo Ni, 10 ml da solução com Fe e 7 ml da solução com Mo. Esta mistura foi despejada em um quarto balão juntamente com 0,30 g de sacarina sódica e 0,15 g de citrato de sódio. Esta solução total foi levada por mais 60 minutos ao banho ultrassônico.

Na figura 16 é apresentada a segunda etapa necessária para a confecção da solução total. Nesta etapa a sacarina sódica e o citrato de sódio são despejados no balão após a mistura das soluções parciais.



(C)

Figura 16: Em (A) balança onde foram medidas as massas de sacarina sódica e o citrato de sódio. Em (B) balão volumétrico com a solução total contendo os volumes parciais dos sais metálicos e em (C) banho ultrassônico.

4.1.3.1 Confeção das Amostras

A série de tempos de deposições foi realizada com 60 s, 120 s, 240 s, 480 s e 600 s, mantendo-se fixa a concentração da solução de 50 mM. Para o preparo desta solução foram preparados três balões volumétricos nos quais o sulfato de níquel, sulfato ferroso e o molibdato de sódio foram diluídos, cada um, em 100 ml de metanol (PA) em banho ultrassônico. Após este procedimento, tomaram-se volumes parciais de cada balão em um quarto balão, onde foi adicionado o citrato de sódio e a sacarina sódica, como descrito na seção anterior. A estratégia de preparo das soluções em função dos volumes parciais foi adotada para reduzir os erros na proporção da liga nos depósitos, visto que o erro ocorrido na medida da massa do molibdato de sódio é relativamente grande em concentrações pequenas. Uma vez que era este elemento que se encontrava em menor quantidade na mistura. Assim a melhor rota seguida foi a de utilizar proporções volumétricas parciais, pois dessa forma foram garantidas as proporções em solução. Para cada concentração da solução, a mistura era composta de 83 ml de sulfato de níquel, 10 ml de sulfato ferroso e 7 ml de molibdato de sódio. A sacarina sódica e o citrato de sódio sempre foram adicionados depois das misturas serem obtidas. Se a sacarina e o citrato de sódio fossem acrescentados nas soluções parciais, a concentração destes sais na solução total seria menor e prejudicaria o bom desempenho da eletrodeposição.

As quantidades em massa, concentração e volume para o primeiro ensaio podem ser visualizadas na tabela 3.

Tabela 3: Constituintes da solução eletrolítica com concentração de 50 ml diluídos em 100 ml de metanol (PA) para deposição na série temporal 60 s, 120 s, 240 s, 480 s e 600 s.

| Constituintes da Solução | Concentração (50 mM) (g/L) |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| Sulfato de Níquel | 13,1 |
| Sulfato Ferroso | 19,6 |
| Molibdato de Sódio | 12,1 |
| Citrato de Sódio | 1,50 |
| Sacarina Sódica | 3,00 |

O segundo ensaio preocupou-se com a variação da concentração total das soluções. O objetivo desta nova série foi verificar qual a concentração mínima em que consegue produzir as nanopartículas e ainda preservar as suas características magnéticas. Neste ensaio, a solução de 50 mM foi devidamente diluída em metanol para obter as concentrações totais de 1 mM, 5 mM, 10 mM e 25 mM. Todas as amostras foram eletrodepositadas durante 600 s. A escolha deste tempo de deposição se justifica por garantir que ocorre depósitos de partículas independente da concentração das soluções totais.

Na tabela 4 pode ser verificado o modo como foram elaboradas as soluções para diferentes concentrações.

Tabela 4: Concentração das soluções que foram preparadas a partir da solução 1 que é constituída originariamente de 50 mM dos sulfatos de Ni, Fe e Molibdato de sódio.

| Solução | Concentração |
|----------------|------------------------------------------------------|
| 1 | 50 mM |
| 2 | 25 mM (50 ml metanol + 50 ml solução inicial) |
| 3 | 10 mM (90 ml metanol + 10 ml solução inicial) |
| 4 | 5 mM (95 ml metanol + 5 ml solução inicial) |
| 5 | 1 mM (99 ml metanol + 1 ml solução inicial) |

4.1.4 Soluções Aquosas

Os mesmos métodos de medida de massa e solubilização, aplicados em soluções metanólicas, também foram aplicados em solução aquosa. A diferença é que neste caso os constituintes sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), molibdato de sódio bihidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e sacarina sódica ($\text{C}_7\text{H}_4\text{NaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foram diluídos em água bidestilada.

4.1.4.1 Confeção das Amostras

Inicialmente foram preparados três balões volumétricos contendo cada um: sulfato de níquel, sulfato ferroso e molibdato de sódio diluídos, individualmente, em 100 ml de água bidestilada e levadas para banho ultrassônico. Em seguida, tomaram-se volumes parciais de cada balão em um quarto balão e neste adicionados o citrato de sódio e a sacarina sódica. Com esta solução, obteve-se, por cronoamperometria, uma série temporal de deposições com 10 s, 30 s, 60 s, 90 s, 120 s e 240 s. O objetivo desta série, também, foi verificar a dependência na distribuição de tamanhos das nano partículas magnéticas com o tempo de deposição eletroquímica tomando como base 50 mM de solução. No ensaio de concentrações a preocupação foi variar a concentração dos componentes nas soluções. Dessa forma poderia verificar qual a concentração mínima para conseguir produzir as nano partículas e ainda preservar as suas características magnéticas. Neste ensaio, todas as amostras foram submetidas à eletrodeposição de 240 s. Neste caso, o tempo de 240 s permitiu que fossem realizados depósitos com quantidades bastante elevadas de partículas. Acima desse tempo ocorriam muitos aglomerados ficando difícil de realizar a caracterização morfológica.

As quantidades em massa, concentração e volume para o primeiro ensaio podem ser visualizadas na tabela 5.

Tabela 5: Constituintes da solução eletrolítica com concentração de 50 ml diluídos em 100 ml de água bidestilada para deposição na série temporal 10 s, 30 s, 60 s, 90 s, 120 s e 240 s.

| Constituintes da Solução | Concentração (50 mM) (g/L) |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| Sulfato de Níquel | 13,1 |
| Sulfato Ferroso | 19,6 |
| Molibdato de Sódio | 12,1 |
| Citrato de Sódio | 1,50 |
| Sacarina Sódica | 3,00 |

Na tabela 6 pode ser verificada a maneira como foram feitas as soluções aquosas para diferentes concentrações.

Tabela 6: Concentração das soluções que foram preparadas a partir da solução 1 que é constituída originariamente de 100 mM dos sulfatos de Ni, Fe e Molibdato de sódio.

| Solução | Concentração |
|----------------|---------------------------------------------------------|
| 1 | 100 mM |
| 2 | 50 mM (50 ml água bidestilada+ 50 ml solução inicial) |
| 3 | 25 mM (75 ml água bidestilada + 25 ml solução inicial) |
| 4 | 10 mM (90 ml água bidestilada + 10 ml solução inicial) |
| 5 | 5 mM (95 ml água bidestilada + 5 ml solução inicial) |

Todos os balões foram preparados cuidadosamente para ter a mesma fração dos constituintes da mistura. Independente da concentração da solução, a mistura era composta por 83 ml de sulfato de níquel, 10 ml de sulfato ferroso e 7 ml de molibdato de sódio. A sacarina sódica e o citrato de sódio, aqui também, foram adicionados depois das misturas serem solubilizadas no banho ultrassônico.

4.2 Procedimentos de Caracterização das Amostras

As nanopartículas magnéticas foram submetidas a diversas técnicas para serem caracterizadas.

Primeiramente iniciou-se pela caracterização do processo de eletrodeposição que depende da definição dos potenciais de oxirredução. Para isso foram realizadas ciclovoltagens. Com o potencial definido foi utilizada a rotina de cronoamperometria para confecção das amostras.

Para a análise morfológica foi empregada Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A caracterização estrutural foi realizada por Difração de Elétrons em Área Seleccionada (DEAS) junto ao MET. A composição das partículas foi avaliada pela Espectroscopia por Dispersão de Energia (*Energy Dispersion Spectroscopy* – EDS) disponível no MEV. Além disso, algumas análises de magnetometria também foram realizadas por medidas da magnetização (M) em função do campo magnético externo (H), isto é, as curvas de histerese MxH.

4.2.1 Procedimento de Caracterização Eletroquímica: Ciclovoltagem

A ciclovoltagem é uma técnica eletroanalítica que se ocupa dos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada de solução adjacente a essa superfície. Nessa técnica, as respostas do eletrólito são obtidas por meio da medição da intensidade de corrente elétrica experimentada pelo eletrodo de trabalho ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo. O potencial é passível de ser controlado e o parâmetro medido é a corrente elétrica. O diagrama da corrente elétrica em função do potencial é denominado voltamograma. A intensidade da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução pode ser relacionada com a quantidade de íons presentes na interface do eletrodo e, conseqüentemente, na célula eletroquímica. [34]

Em outras palavras, a ciclovoltagem é um método eletroquímico que utiliza uma rampa de potencial, isto é, aumento ou redução da tensão aplicada com relação ao tempo [34].

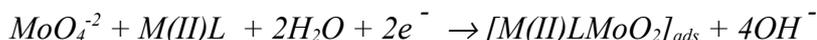
O eletrodo atrai elementos carregados positivamente ou negativamente, dependendo de sua polaridade, que podem ou não reagir na sua superfície. Elementos neutros também interagem com o eletrodo via adsorção. Logo, a reação eletrolítica é composta por uma série de etapas e para se descrever qualquer processo eletrolítico deve ser considerado primeiro, o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e, em seguida, a reação que ocorre no eletrodo. Deste modo, a corrente (ou velocidade de reação eletrolítica) é governada por processos como (i) transferência de massa (transferência de elementos da solução para a interface eletrodo-superfície); (ii) transferência de carga (transferência de elétrons na superfície) do eletrodo; (iii) reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons que podem por sua vez ser homogêneos (protonação e dimerização) ou heterogêneos (decomposições catalíticas, adsorção, desorção e cristalização). [35]

Neste trabalho foi utilizada a voltametria na modalidade cíclica. O procedimento inicia-se pela aplicação do potencial de um valor no qual nenhuma redução ocorre. Com o aumento do potencial para regiões mais negativas (catódica) ocorre a redução do composto

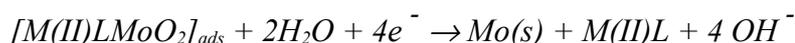
em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial já tiver atingido um valor no qual nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso, até o valor inicial. No caso de uma reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto (próximos à superfície do eletrodo) serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico da redução. Deste modo, os pontos mais importantes a serem observados são: o pico de redução, a região da evolução de hidrogênio ou etano conforme a solução, o laço de nucleação e o pico de oxidação. O pico de redução revela a região de redução das espécies na superfície do eletrodo de trabalho. [34]

No caso dos sais empregados neste trabalho, Podlaha e Landolt [36] descrevem que o processo de redução é por codeposição induzida pelas espécies metálicas do tipo M(II), onde M representa os metais do grupo do ferro, isto é, Ni, Co e Fe. Assim as equações químicas que regem o processo de redução, em solução aquosa, ocorrem da seguinte maneira:

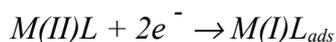
Formação do complexo molibdato adsorvido



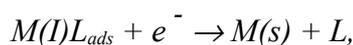
Redução do Molibdênio e a formação do complexo com M(II)



Redução de M(II) para o complexo com M(I) adsorvido



Redução de M



onde L é o ligante, no nosso caso é o citrato de sódio (Na₃C₆H₅O₇). Além disso, ocorre a decomposição da molécula de água gerando H⁺ no eletrodo de trabalho que se recombina com o consumo de dois elétrons gerando a evolução do gás hidrogênio, assim como hidroxilas

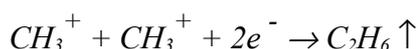
(OH⁻) no contraeletrodo que ao liberarem dois elétrons também se recombina formando água e gás oxigênio [37].

No caso das soluções metanólicas acredita-se que o processo de redução dos metais ocorra de forma semelhante com a diferença do mecanismo de quebra da molécula do metanol e sua contribuição na corrente. Uma proposta para este mecanismo pode ser vista a seguir:

Produtos da eletrólise do Metanol



No eletrodo de trabalho temos:



No eletrodo de trabalho deve ocorrer a recombinação dos radicais CH₃⁺ com evolução do gás etano (C₂H₆) com o consumo de dois elétrons do eletrodo de trabalho.

No contra eletrodo temos:



No contraeletrodo deve ocorrer a recombinação das hidroxilas produzindo água na solução com evolução de gás oxigênio e liberação de dois elétrons para o contra eletrodo.

Deste modo podemos explicar o que ocorre na ciclovoltagem de soluções metanólicas, apresentada na figura 17.

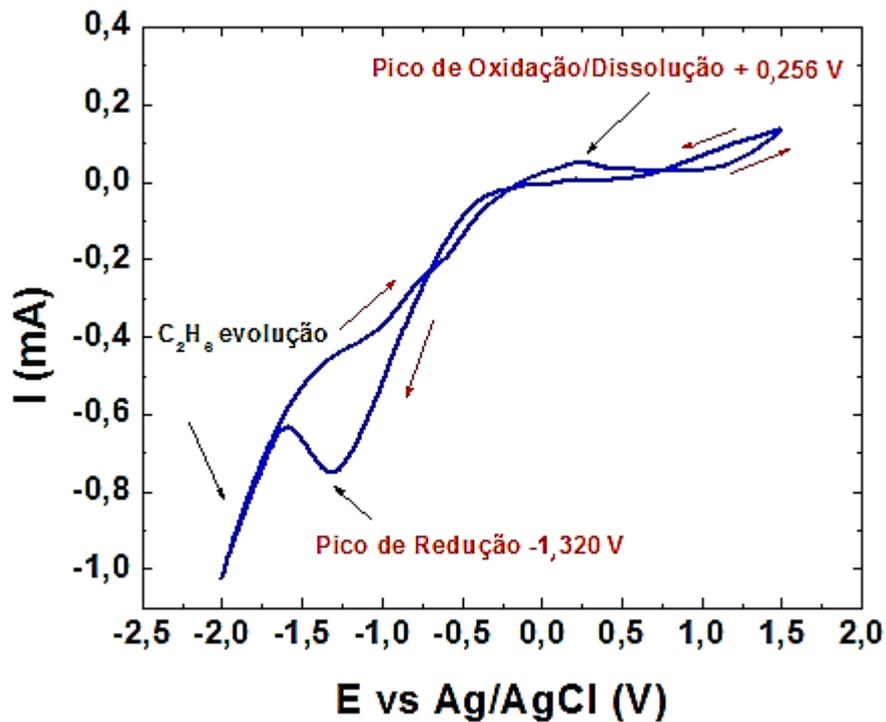


Figura 17: Ciclovoltametria realizada para uma solução de metanol com 100 mM, realizada com uma taxa de varredura de 20 mV/s para um sistema 83%Ni 10%Fe7%Mo. Na figura estão apresentados os picos de redução e oxidação/dissolução e a evolução de etano (C_2H_6).

4.2.2 Procedimento de Caracterização Eletroquímica: Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma das técnicas eletroquímicas tradicionais que consiste no registro da corrente gerada (i), pela oxidação ou redução de espécies devido a um potencial externo aplicado (E_O , de oxidação ou E_R , de redução), em função do tempo t , onde a carga Q , envolvida no processo pode ser calculada através da área sob a curva obedecendo à equação abaixo [39]:

$$Q = \int_0^t i dt \quad \text{Equação (2)}$$

Para que seja possível depositar um material é necessário escolher um valor de potencial na faixa de redução, ou seja, onde ocorreu o aumento brusco na corrente. Após definir qual é este potencial é necessário fixá-lo. O sistema medirá a corrente que flui na

célula em função do tempo. Com essa técnica, podemos controlar parâmetros importantes durante a eletrodeposição tais como: carga depositada e em consequência disso a espessura do depósito, e também o modo como ocorreu a reação. Uma análise mais detalhada nos fornece informações importantes sobre o modo de crescimento do depósito ou processos de nucleação [39]. Contudo, não está no escopo deste trabalho estudar os mecanismos de nucleação e crescimento das estruturas que serão produzidas na redução das espécies iônicas.

Quando se inicia o processo de eletrodeposição, ocorre um aumento abrupto da corrente até o máximo. Neste primeiro momento é quando o processo de nucleação ocorre. Com o passar do tempo, a corrente elétrica tende a estabilizar-se para valores menores. O processo é governado pela difusão das espécies durante o crescimento das nanopartículas.

Na figura 18 podemos verificar uma cronoamperometria realizada em solução aquosa.

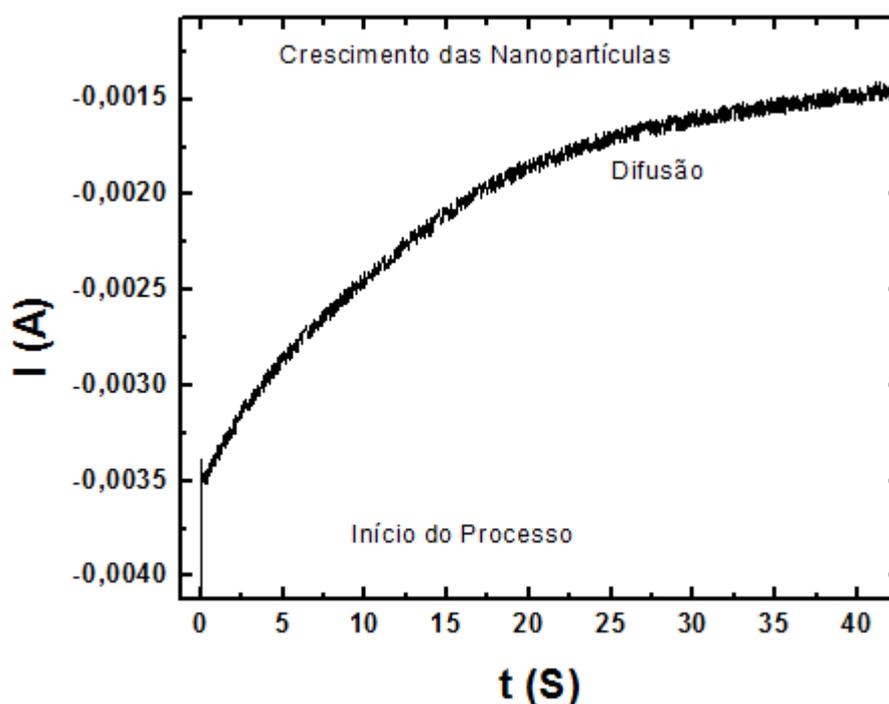


Figura 18: Cronoamperometria realizada para uma amostra depositada a partir de uma solução aquosa contendo 83%Ni10%Fe7%Mo (fração em volume %).

A técnica da cronoamperometria pode ser útil para a determinação da eficiência do processo de oxirredução, tendo em vista que outros mecanismos de contribuição de carga ocorrem e que não fazem parte da construção das amostras como no caso da evolução do gás

etano em soluções metanólicas e de hidrogênio em soluções aquosas.

Tomando como base os picos de oxidação e redução obtidos na ciclovoltametria, podemos primeiramente aplicar um potencial negativo, a fim de depositar as espécies e, em seguida, aplicar um potencial positivo para retirar os materiais depositados. A relação entre a área correspondente à oxidação e a área dada pela redução dará o valor da eficiência do processo de oxirredução. É necessário analisar com cuidado a área associada a oxidação, pois além do material depositado pode também ser removido o substrato.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microscópica de materiais é muito importante, pois permite entender as correlações entre a morfologia e a microestrutura com seus defeitos correlacionando-as com as propriedades físicas estudadas.

A escolha da microscopia eletrônica de varredura se deu por ela ter grande resolução e conseqüentemente obter altas magnificações não exigindo uma sofisticada e/ou trabalhosa preparação das amostras. A escala das estruturas envolvidas pode chegar ao alcance de 2 a 5 nm. A microestrutura ou área a ser analisada recebe um feixe de elétrons convergente projetando um ponto de poucos nanômetros. Da interação do feixe de elétrons incidente obtém-se como resposta a uma série de outras radiações como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos e, conforme a amostra, fótons de baixa energia (do Ultravioleta ao Infravermelho). O sinal de resposta é oriundo do ponto onde a sonda incide na superfície, que posteriormente é detectado, amplificado, processado e transmitido ao monitor onde um ponto do monitor emite uma intensidade luminosa correspondente a amplitude do sinal e ao ponto correspondente da amostra. Deste modo, mudando ponto a ponto, isto é, varrendo uma determinada área da superfície da amostra uma imagem é construída [38]. A partir do sinal recebido e analisado, serão estabelecidas informações sobre a topografia da

superfície, composição e até cristalografia dependendo do material (orgânico ou inorgânico) e dos sensores presentes no microscópio [40].

Um Microscópio Eletrônico de Varredura típico é constituído por um canhão de elétrons, onde ocorre a emissão de elétrons por efeito termiônico, um par de lentes condensadoras, um par de lentes objetivas e pelas bobinas de varredura. Os elétrons são acelerados graças a uma diferença de potencial estabelecida entre o filamento (catodo) e o anodo. Esta tensão pode variar de 0,5 até 30 kV. O feixe eletrônico emitido é focalizado por um conjunto de lentes magnéticas projetando um ponto diminuto sobre a amostra.

A figura 19 apresenta de forma esquemática as principais partes de um microscópio eletrônico de varredura.

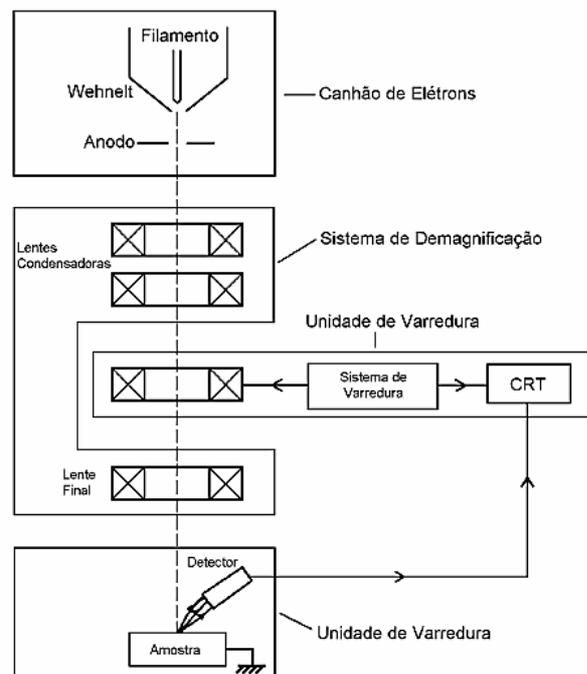


Figura 19: Esquema simplificado de um microscópio eletrônico de varredura. [43]

Neste trabalho foi utilizado um MEV da marca Jeol, modelo JSM-6360LV com aumento máximo nominal de 300.000 vezes. A produção das imagens foi feita através de elétrons secundários. O filamento utilizado é de tungstênio e a sua resolução é de 3 nm. A diferença de potencial empregada foi de 15 kV. A figura 20 mostra o microscópio eletrônico

de varredura utilizada nesse trabalho.

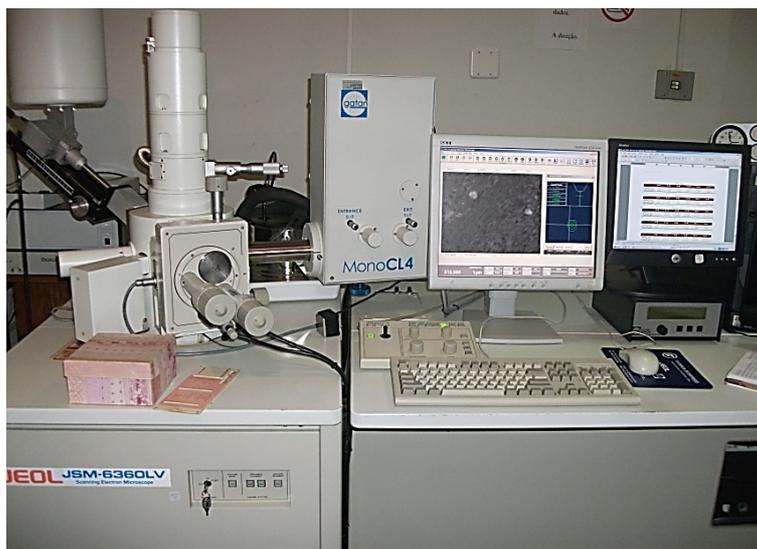


Figura 20: Modelo de microscópio eletrônico de varredura utilizado para obter as imagens. Cortesia Centro de Microscopia Eletrônica, UFPR.

Este microscópio é dotado de detector para fazer análise química elementar através de energia dispersiva (EDS) dos fótons de raios-X emitidos pela amostra devido a incidência do feixe de elétrons.

Diversas análises morfológicas foram realizadas para a determinação do tamanho das partículas produzidas com diferentes parâmetros de deposição. Em algumas amostras podem aparecer mais que uma distribuição de tamanhos e para a sua análise adotamos o tamanho médio ponderado (TMP) pela frequência máxima da referida distribuição como pode ser vista na figura 21. Esta figura mostra o tamanho médio ponderado (TMP) para uma amostra produzida em solução metanólica com 50 mM do grupo Ni-Fe-Mo para um tempo de depósito de 600 s.

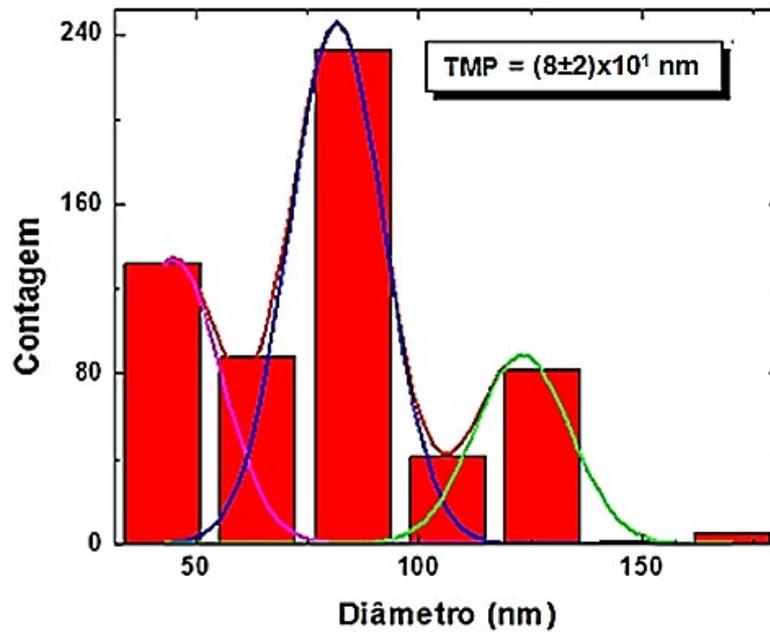


Figura 21: Distribuição de partículas obtida a partir de uma amostra de 50 mM de Ni-Fe-Mo com deposição de 600 s em solução aquosa.

O cálculo para chegar ao TMP leva em consideração o número de partículas e o diâmetro destas. Estes valores são obtidos a partir do histograma da distribuição de tamanhos e do ajuste de uma ou mais Gaussianas. Tomando como base o valor central de cada Gaussiana e a frequência máxima da referida distribuição. Em alguns casos, duas ou mais Gaussianas foram observadas na análise da distribuição das partículas. Abaixo está a equação 3 representando a forma como o cálculo foi feito.

$$TMP = \frac{FP_1 \cdot TP_1 + FP_2 \cdot TP_2 + \dots + FP_N \cdot TP_N}{FP_1 + FP_2 + \dots + FP_N} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde TMP é o Tamanho Médio Ponderado, FP_1 é a frequência máxima de partículas na primeira distribuição, FP_2 é a frequência máxima de partículas na segunda distribuição, FP_N é a frequência máxima de partículas na n-ésima distribuição, TP_1 é o tamanho das partículas na primeira distribuição, TP_2 é o tamanho das partículas na segunda distribuição e TP_N é o tamanho das partículas na n-ésima distribuição.

Outro parâmetro considerado nas análises das imagens obtidas por MEV é a densidade de partículas por unidade de área. Considerando que o número total de partículas numa dada imagem já foi obtido pela determinação do tamanho médio ponderado, bastava dividir este número pela área analisada pelo MEV.

A área analisada (A_{AN}) é definida como sendo a razão da área da micrografia (AM) dividida pelo quadrado da magnificação, visto que cada eixo (X,Y) é magnificado M vezes e ao calcular a área tem se o quadrado de M. Cada micrografia possui uma área (AM) pré-determinada de 12.288 mm² (128 mm x 96 mm). Para calcular a área analisada (A_{AN}) basta dividir a área da foto pelo quadrado da magnificação (M^2). Como está descrito na equação 4.

$$A_{AN} = \frac{AM}{M^2} = \frac{12.288mm^2}{M^2} \quad \text{Equação (4)}$$

4.3.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia (*Energy Dispersion Spectroscopy – EDS*) utiliza a determinação da energia do fóton de raios X produzido pela transição eletrônica de um elétron mais energético para um estado desocupado de menor energia, como visto na figura 22 (a). Como estas transições envolvem normalmente níveis de energia mais internos do átomo, portanto são características destes átomos, esta técnica é caracterizada como uma espectroscopia elementar. Sendo assim, não são capazes de diferenciar moléculas, apenas os átomos que as constituem.

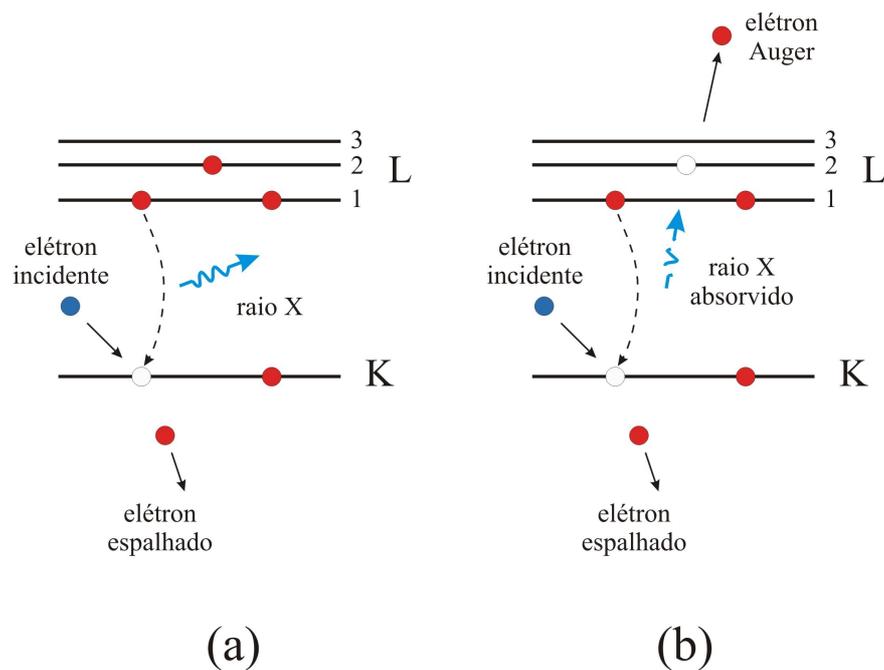


Figura 22 – Representação esquemática dos processos provenientes das colisões do feixe de elétrons incidente com a matéria. Em (a) processo de emissão de raios X e em (b) processo de emissão de elétrons Auger.

Os detectores de EDS são normalmente feitos de silício. Em várias aplicações de microeletrônica utilizam-se cristais de silício dopados para aumentar a sua condutividade elétrica a temperatura ambiente. Dentre estas dopagens, algumas são realizadas com elementos de três elétrons na última camada criando um equivalente de uma carga positiva a mais, denominada buraco, como no caso da dopagem com boro. Este tipo de dopagem é denominado tipo-p. Outras dopagens são realizadas com fósforo que possui cinco elétrons gerando um desbalanço de um elétron a mais para conduzir, caracterizando uma dopagem tipo-n.

Na atualidade é muito difícil ou caro encontrar um cristal de silício intrínseco, por esta razão utiliza-se um cristal dopado tipo-p no qual é criada uma camada intrínseca pela implantação iônica de lítio, o qual possui um elétron disponível para a condução. Neste caso, esta camada com lítio possui as características de um cristal semiconductor intrínseco e, portanto sendo a camada ativa para a detecção dos fótons de raios X.

Na camada de silício dopada com lítio [Si(Li)] quando um fóton de raios X com energia $h\nu$ é absorvido, um foto-elétron de energia cinética $h\nu - E_K$ é gerado, onde E_K corresponde ao nível de energia pertencente ao elétron emitido no processo de absorção.

Uma vez detectado a carga elétrica gerada pela energia do fóton incidente, ela é convertida em um sinal de tensão e amplificada. Para isto há um transistor de efeito de campo (*Field Effect Transistor – FET*) de baixo ruído. Na intenção de reduzir o ruído eletrônico e manter a camada de lítio na mesma espessura quando a diferença de potencial é aplicada, todo este conjunto (cristal de Si(Li) + FET) é mantido a temperatura do nitrogênio líquido.

Após a amplificação do sinal e a sua conversão para um sinal de tensão. Este sinal é novamente amplificado e enviado ao analisador multicanal. No multicanal o sinal será qualificado no seu valor de tensão sendo armazenado na memória. O próximo sinal, oriundo de apenas um fóton, terá o mesmo tratamento sendo armazenado no canal referente ao seu sinal de tensão. Decorrido um tempo determinado são contados os sinais em cada canal e divididos pelo intervalo de tempo utilizado. Deste modo é construído um espectro de taxa de contagem em função da energia do fóton que incide no detector, como mostra a figura 23.

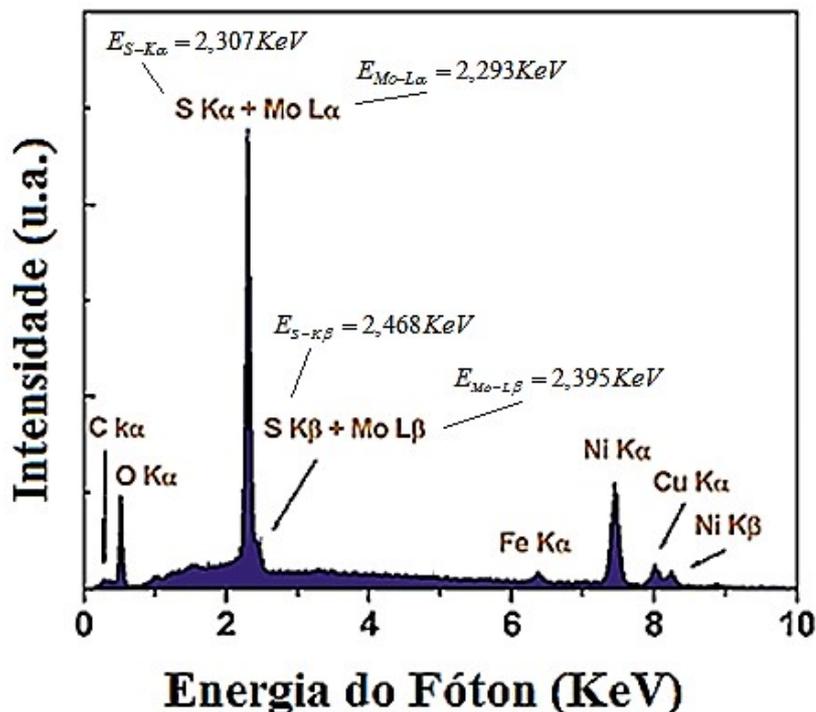


Figura 23: Espectro obtido por microanálise de raios X característicos por EDS para uma amostra com 600 s de deposição e com 50 mM de sais metálicos em solução metanólica.

A figura 23 mostra um exemplo de espectro obtido por análise de raios-X através da técnica EDS. Existe um banco de dados para auxiliar na interpretação dos espectros. Dessa forma é possível identificar o elemento, sua energia e a intensidade das raias que ele produz. Pode ser colocado sobre o espectro barras identificando a posição e as energias das raias do elemento.

Neste trabalho foi utilizado o EDS da fabricante Thermo com detector Pioneer de Si(Li) e software Noran System Six em áreas de 55 μm^2 . Vale a pena mencionar a impossibilidade da quantificação do molibdênio para as nanopartículas, por dois motivos:

(i) A resolução em energia do EDS é de 130 eV. Este valor é insuficiente para quantificar, mesmo de forma relativa, o enxofre oriundo da sacarina e o molibdênio, conforme pode ser compreendido observando na tabela 7.

Tabela 7: Valores das energias dos fótons emitidos pelo enxofre (S) e molibdênio (Mo) para as

linhas K_α , K_β , L_α e L_β . O enxofre não possui elétrons que transitem para a camada L por isso não apresenta as linhas L [38].

| Linhas | Energia da Emissão (eV) | |
|------------|-------------------------|--------|
| | S | Mo |
| K_α | 2.310 | 17.390 |
| K_β | 2.460 | 19.600 |
| L_α | - | 2.290 |
| L_β | - | 2.456 |

(ii) O segundo motivo é que para excitar as linhas K_α e K_β do molibidênio seria necessário incidir o feixe de elétrons com uma energia de pelo menos 30 keV. Esta é a energia máxima do MEV, porém devido ao valor desta energia a emissão das linhas EDS do substrato de cobre seriam privilegiadas em relação a emissão das nanopartículas e deste modo as linhas de emissão do Ni, Fe, Mo e S teriam as suas contagens próximas ao nível de ruído da medida.

4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O princípio de formação de imagens em um microscópio eletrônico de transmissão pode ser comparado a um microscópio óptico de transmissão. No qual uma fonte de luz que atravessa a amostra e as lentes de vidro antes de chegar aos olhos. No microscópio eletrônico a fonte de luz é substituída por uma fonte de elétrons. As lentes de vidro são substituídas por lentes magnéticas e a projeção ocorre em uma tela fluorescente, que emite luz quando atingida pelos elétrons. Uma imagem eletrônica pode ser obtida e registrada com o apoio de uma câmara CCD (Dispositivo de Carga Acoplada). [41]

Contudo, quando o feixe de elétrons interage com a amostra é muito diferente da

interação da luz. Na figura 24 é apresentada de forma esquemática os sinais originários da amostra assim como os feixes incidente e transmitido.

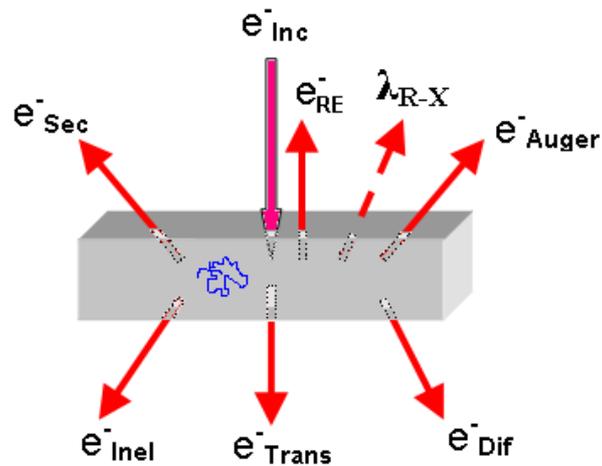


Figura 24 – Ilustração representando a interação do feixe de elétrons numa amostra fina para a microscopia eletrônica de transmissão.

Existem quatro partes principais em um microscópio eletrônico de transmissão: uma coluna optoeletrônica, um sistema de vácuo, matérias ópticas para a focalização e deflexão do feixe, um gerador de alta voltagem para a fonte eletrônica e um *software* de controle.

A figura 25 ilustra um corte de um microscópio eletrônico de transmissão apresentando as partes principais de seu funcionamento.

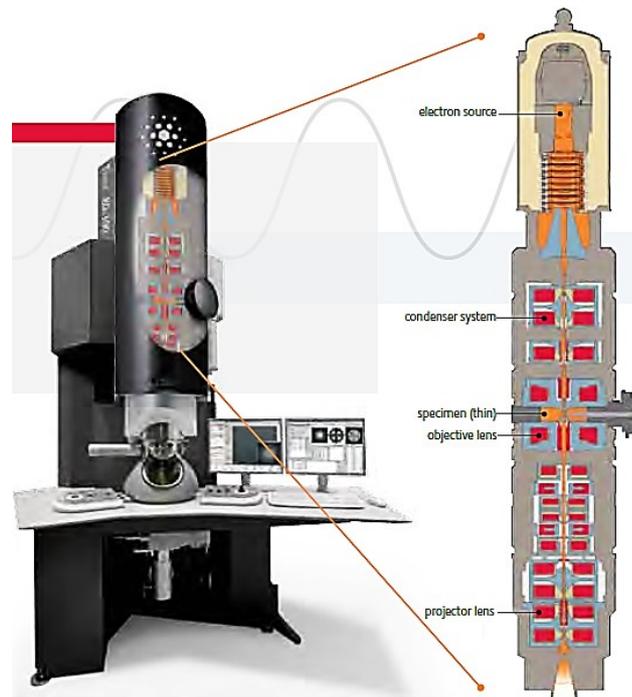


Figura 25: Representação esquemática dos componentes de um Microscópio Eletrônico de Transmissão. [42]

O feixe de elétrons ao incidir na amostra gera elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, elétrons Auger e raios X que são emitidos preferencialmente no sentido contrário ao feixe incidente.

Os sinais anteriormente mencionados são normalmente detectados ao emergirem da superfície superior da amostra e são normalmente analisados em MEV, com a exceção dos elétrons Auger. Porém em amostras finas, tipicamente 50 nm (que é o caso do MET), outros sinais emergem da superfície inferior da amostra como está representado na figura 24. Os elétrons que não sofreram interação com a amostra irão compor o feixe transmitido. Aqueles que são provenientes das interações elásticas irão constituir os feixes difratados e aqueles que interagiram de forma inelástica irão formar os feixes espalhados. Cada um destes feixes transmitidos possui características próprias que determinarão a sua aplicação na microscopia eletrônica de transmissão.

Através do bloqueio dos feixes difratados e espalhados pela abertura da lente objetiva, somente o feixe transmitido irá compor a imagem formada na tela fluorescente ou écran.

Neste tipo de imagem o fundo é normalmente muito claro, a menos que a amostra não tenha sido bem preparada e esteja com uma espessura mais elevada do que a necessária. Deste modo o contraste será dado por regiões escuras que espalharam e ou absorveram o feixe incidente e se a amostra for cristalina pela difração dos elétrons.

Pela descrição anterior, este tipo de imagem é denominado de Imagem em Campo Claro (*Bright Field Image – BFI*). Este modo de se obter a imagem de uma amostra em microscopia eletrônica de transmissão é o mais rápido e comum para se estudar uma amostra. As imagens em campo escuro (*Dark Field Image – DFI*) são imagens obtidas por feixes espalhados ou difratados, isto é, o feixe transmitido é bloqueado pela abertura da objetiva reduzindo significativamente a “iluminação” do fundo da imagem. No entanto a região da qual foi escolhido o feixe espalhado ou difratado passa a ficar bem mais clara, obtendo um contraste inverso das imagens em campo claro. Usualmente os feixes espalhados são difusos e de baixa intensidade por isso esta técnica é mais utilizada para amostras cristalinas, onde é possível obter um feixe difratado relativamente intenso.

Neste trabalho foi utilizado um microscópio da marca Jeol, Modelo: JEM 1200EX-II *Electron Microscope* (600 mil vezes). A produção de imagens é através de elétrons transmitidos e difratados. Opera em alta voltagem, cuja capacidade operacional vai até 120 kV, com intervalos de aceleração automatizados. O filamento utilizado é de tungstênio e a resolução máxima é de 0,5 nm.

Como já descrito anteriormente as imagens em MET podem ser feitas em campo claro ou em campo escuro. A imagem gerada em campo claro é formada pela transmissão direta do feixe de elétrons, enquanto que a imagem de campo escuro é formada pela transmissão do feixe de elétrons difratados. Os padrões de difração podem apresentar pontos para monocristais, circunferências concêntricas para policristais ou anéis difusos que são característicos de estruturas amorfas [42].

4.4.1 Difração de Elétrons em Área Seleccionada

O fenômeno de difração de elétrons é similar ao da difração de raios X. Este fenômeno é compreendido através da Lei de Bragg que relaciona o comprimento de onda incidente (λ) com a distância interplanar (d) no cristal e o ângulo (θ) que o feixe difratado faz com o plano cristalino. A relação entre estas grandezas está expressa na expressão 5, onde n representa a ordem da difração. Normalmente considera-se apenas a 1ª ordem devido a enorme diferença de intensidades para as ordens superiores a primeira. Sendo assim considera-se o valor de n igual a um para efeitos práticos.

$$2d \cdot \text{sen}\theta = n\lambda \quad . \quad \text{Equação (5)}$$

Na figura 24 está apresentado como a difração de elétrons ocorre junto ao microscópio eletrônico de transmissão. Como se pode observar na figura 24, o feixe difratado é deslocado do feixe transmitido por um ângulo de 2θ graus, atingindo o anteparo a uma distância R do ponto projetado pelo feixe transmitido. Pela figura 26 nota-se que está destacada a distância L entre a amostra e o anteparo.

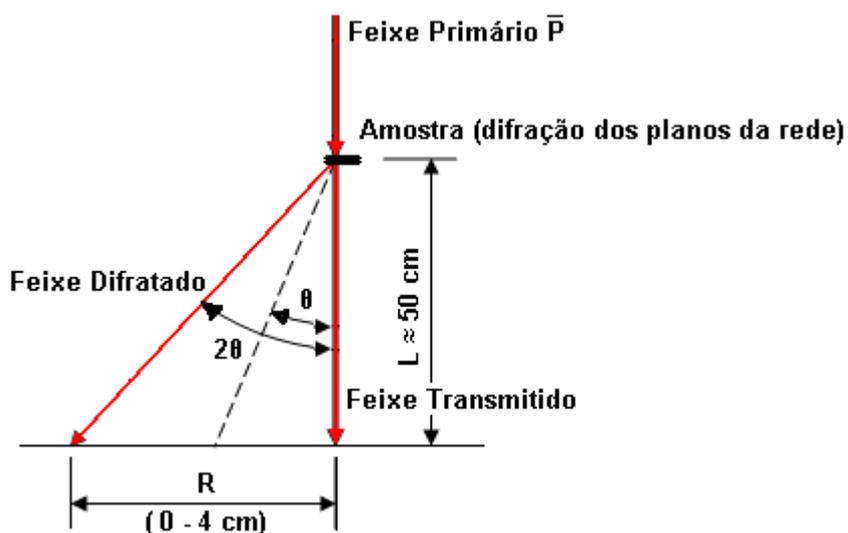


Figura 26 – Representação esquemática da difração de elétrons.

Normalmente o valor de L é determinado pelo usuário enquanto que o valor de R é medido. Esta informação por si de nada adianta se não for possível relacionar estas grandezas macroscópicas com a distância interplanar que é, normalmente, o parâmetro que se busca. Entretanto pela geometria do fenômeno apresentada na figura 26, pode-se facilmente obter a seguinte equação:

$$R \cdot d = \lambda \cdot L . \quad \text{Equação (6)}$$

Na equação 6 o comprimento de onda (λ) associado aos elétrons pode ser determinado pela energia do feixe, o valor de L é escolhido pelo usuário e registrado pelo microscópio, o valor de R é medido numa imagem digital através de programas apropriados ou medidos sobre um negativo utilizando uma régua ou um instrumento de maior exatidão. Portanto o valor de d pode ser encontrado com relativa facilidade. Cabe ressaltar que o valor de L não é fixo e pode ser variado através das lentes intermediárias e projetoras. Assim o valor de L é de uma distância equivalente entre a amostra e a écran. Neste caso variações no alinhamento podem gerar distorções entre o valor fornecido pelo microscópio e o valor real aplicado. Isto implica num valor ligeiramente diferente para a constante de câmara (λL). Para resolver este problema faz-se uma calibração do microscópio antes do registro da difração de elétrons da amostra a ser estudada. Esta calibração consiste em obter um padrão de difração de uma amostra conhecida que seja estável. Conhecendo as distâncias interplanares desta amostra de referência e medindo os respectivos valores de R , é possível calibrar o microscópio determinando a sua constante de câmara.

Neste trabalho foi utilizada uma amostra composta de uma grade de cobre revestida com um filme de carbono sobre a qual foi depositado um finíssimo filme policristalino de ouro. Esta amostra foi utilizada na determinação da contante de câmara do microscópio ($\lambda L =$

$22 \pm 1 \text{ \AA mm}$), permitindo a correta interpretação das figuras de difração de elétrons.

Deste modo, é possível realizar a análise das figuras de difração de elétrons a qual permite a determinação das distâncias interplanares e assim identificar tanto o plano (hkl) como o material [44].

4.5 Magnetometria

Para avaliar as propriedades magnéticas foram realizadas algumas medidas da magnetização da amostra (M) em função da aplicação de um campo magnético externo (H), de forma a produzir as curvas de histerese. A técnica utilizada nestas medidas é a do Magnetômetro de Amostra Vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer - VSM*).

Criado por S. Foner, o VSM é o magnetômetro mais utilizado na pesquisa científica, pois se caracteriza pelo seu bom desempenho e simplicidade de funcionamento, além de possuir uma boa sensibilidade 10^{-6} emu [45].

Na figura 27 é mostrada uma representação esquemática do funcionamento de um VSM. Ao se fazer uma amostra magnética vibrar à uma certa frequência, será induzida uma voltagem alternada nas bobinas de detecção. Esta voltagem é dada por:

$$V = \sigma GA2\pi f \cos(2\pi ft), \quad \text{Equação (7)}$$

onde σ é o momento magnético da amostra, G é função da geometria das bobinas de detecção e A é a amplitude de vibração.

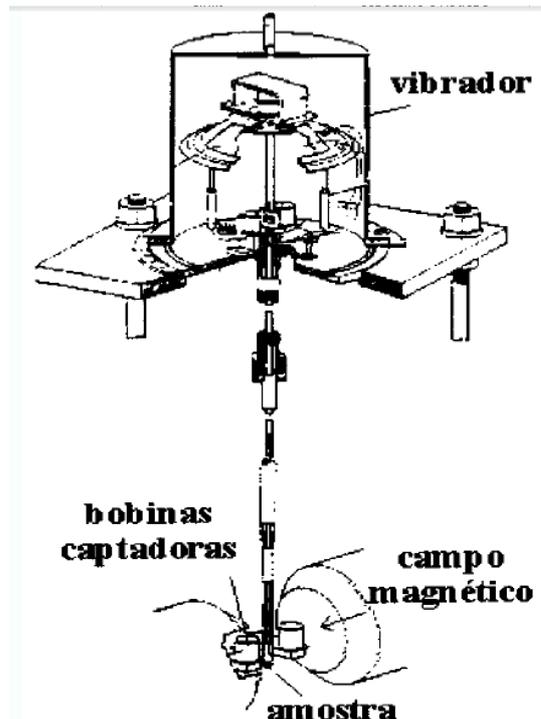


Figura 27 – Representação esquemática de um VSM [45].

No caso do VSM a amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal à direção de vibração. Usualmente a geometria axial é usada quando a fonte de campo magnético é uma bobina supercondutora. A outra extremidade da haste é fixada no dispositivo de vibração, muito similar a um autofalante.

O equipamento utilizado neste trabalho é o PPMS Ever Coll II da Quantum Design conforme está ilustrado na figura 28. Este equipamento é um sistema de medidas de propriedades físicas (*Physical Properties Measurements System – PPMS*), capaz de realizar medidas de magnetização em função de campo magnético externo (até 9 Tesla) e em função da temperatura (de 1,9 a 400 K). Ele é capaz também de realizar medidas de susceptibilidade magnética e ainda medidas de transporte elétrico.



Figura 28 – Ilustração do Sistema de Medidas de Propriedades Físicas com criostato em circuito fechado de Hélio líquido [46].

Neste trabalho foram realizadas medidas de magnetização em função do campo externo (MxH) a temperatura de 300 K em frequências de 40 hz.

CAPÍTULO 5
RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.0 Resultados e Discussões

Primordialmente, é necessário enfatizar que, embora este trabalho tenha se inspirado no trabalho desenvolvido pelo Paulo Bernardo de Camargo Gaiotto [23], o caminho seguido foi igualmente árduo no sentido de produzir e caracterizar micro e nano partículas magnéticas à base de Ni, Fe, Mo e inserções de sacarina sódica e citrato de sódio. A maior parte do tempo foi dedicada à caracterização morfológica e magnética das partículas em solução metanólica, pois havia indícios de que somente seria possível produzir partículas com o uso de metanol. Contudo, a partir de uma amostra produzida em solução aquosa, notou-se que também era possível gerar partículas semelhantes às da solução anterior.

Em virtude disso, neste capítulo serão apresentados e discutidos os caminhos que permitem a formação de nanopartículas magnéticas tanto em soluções metanólicas quanto em soluções aquosas. Vários aspectos foram analisados para tentar controlar a morfologia das partículas em eletrólitos dissimilares. Entre estes aspectos podem ser citados a variação da concentração dos componentes da solução, tempos de deposição e a variação da quantidade de sacarina sódica e citrato de sódio. Em ambas as soluções, a correta preparação do substrato permitiu que se maximizasse a formação e o crescimento das partículas magnéticas. Vários depósitos foram realizados comparando o modo de polimento e verificando qual seria o mais adequado ao processo. Na seção que tratou dos materiais e métodos experimentais foi proposto que as chapas de cobre fossem submetidas a um método de decapagem por via química em uma sequência de banhos ácidos. Um segundo método compreendia um desbaste mecânico usando um barbeador elétrico com um feltro adaptado como lixa e adição de alumina coloidal 1 μm . O terceiro processo envolvia submeter às chapas de cobre a um desbaste eletroquímico. Dentre todos os procedimentos, o que favoreceu tanto a formação quanto o crescimento foi o polimento mecânico. O polimento mecânico conferiu às chapas de cobre um nível de rugosidade superficial superior aos demais métodos de polimento

aplicados, permitindo que durante a eletrodeposição as partículas pudessem nuclear. Mas a rugosidade não era tão alta a ponto de atrapalhar a distribuição das partículas sobre o substrato. Os métodos químicos e eletroquímicos promoviam uma forte planarização reduzindo os sítios favoráveis à nucleação das partículas.

5.1 Análise Eletroquímica em Soluções Metanólicas

Nesta seção serão apresentados alguns resultados sobre as ciclovoltametrias realizadas nas amostras produzidas nas concentrações de 1mM, 5mM, 25mM e 50mM dos metais Ni, Fe e Mo em solução metanólica.

Para se chegar às composições apresentadas neste trabalho, primeiro se buscou variar as quantidades de sacarina sódica e citrato de sódio. Para quantidades de citrato superiores a 4,0 g/L apareciam formas geométricas similares a hexaedros irregulares e cubos, como pode ser visto na figura 29. Por outro lado, com quantidades inferiores a 1,5 g/L de citrato de sódio, a condução elétrica na solução ficava prejudicada e não ocorriam deposições razoavelmente satisfatórias.

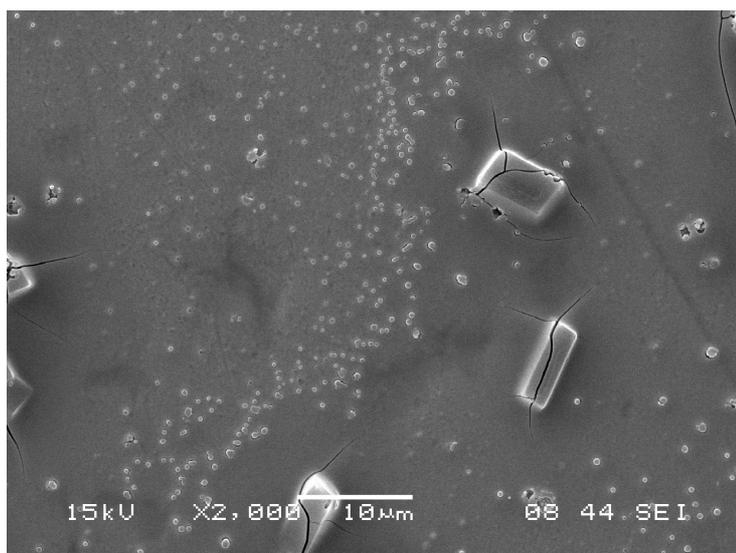


Figura 29: Micrografia obtida por MEV no JEOL JSM 6360 LV para uma amostra com 4,0 g/L de citrato de sódio.

A sacarina se apresentou de suma importância na forma e no modo de agrupamento das partículas. Para quantidades superiores a 6,0 g/L de sacarina sódica, as partículas mostravam-se esféricas, mas o agrupamento formava um rendilhado como pode ser observado na figura 30. Se a sacarina era acrescentada com quantidade menor do que 3,0 g/L, o rendilhado era minimizado, mas as formas diversificavam e não se apresentavam somente em formato esférico. De maneira geral, sempre que a sacarina estava em maior concentração que o citrato, a forma e o agrupamento estiveram dentro do que se buscava. Em todas as amostras analisadas se adicionou 3,0 g/L de sacarina sódica e 1,5 g/L de citrato de sódio.

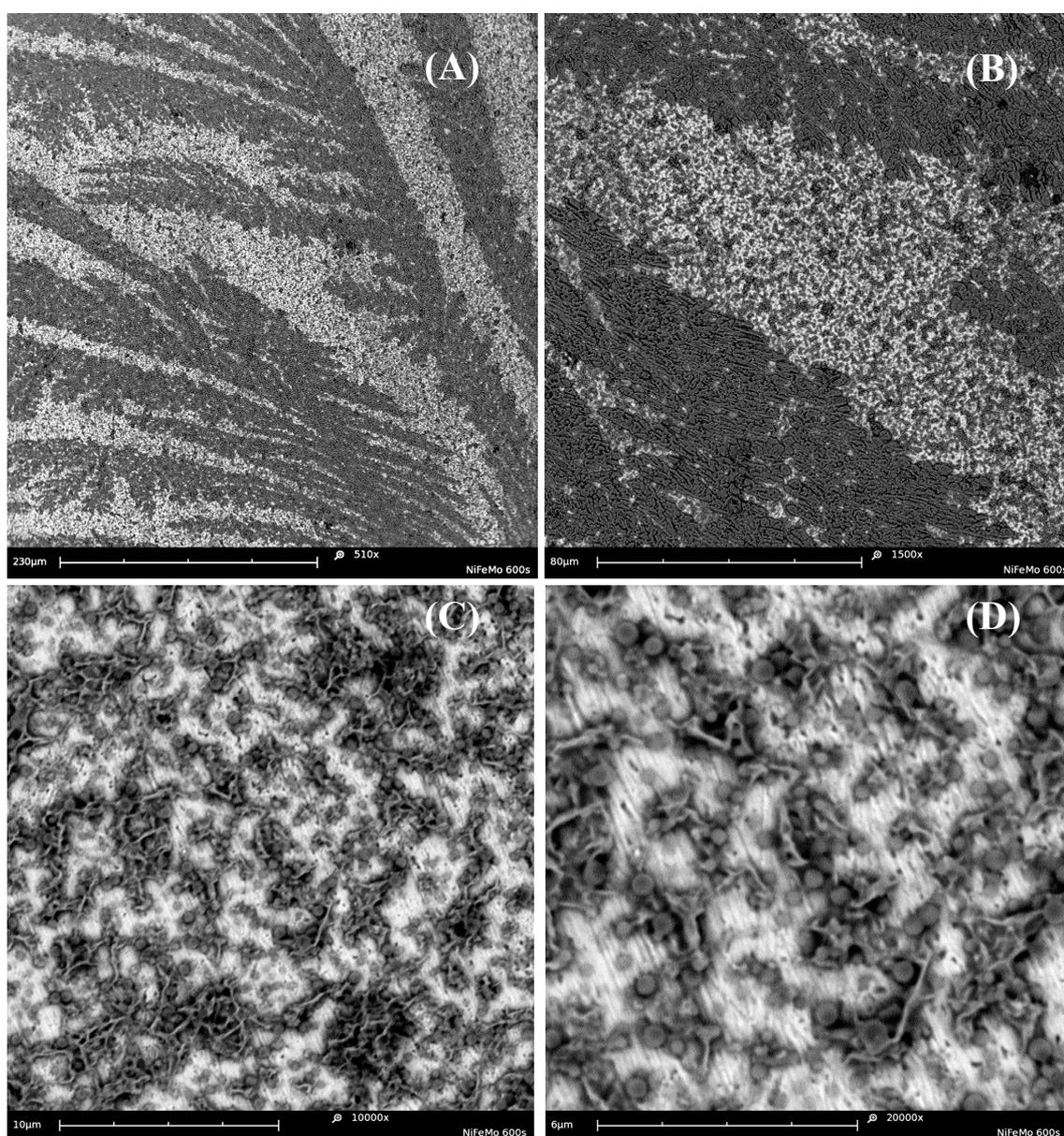


Figura 30: Micrografias obtidas com o microscópio de bancada Phenom da FEI com magnificações de 510 X (A), 1,5 kX (B), 10 kX (C) e 20 kX (D).

Mantendo-se constante as quantidades de sacarina sódica e citrato de sódio, não se observou mudança nos picos de redução com a variação das concentrações das soluções metanólicas. Isto permitiu ter maior controle dos parâmetros do processo.

Na figura 31 pode-se verificar a sobreposição das ciclovoltametrias realizadas para as concentrações de 1 mM, 5 mM, 25 mM e 50 mM. As ciclovoltametrias ficaram sobrepostas devido a baixa condutividade das soluções.

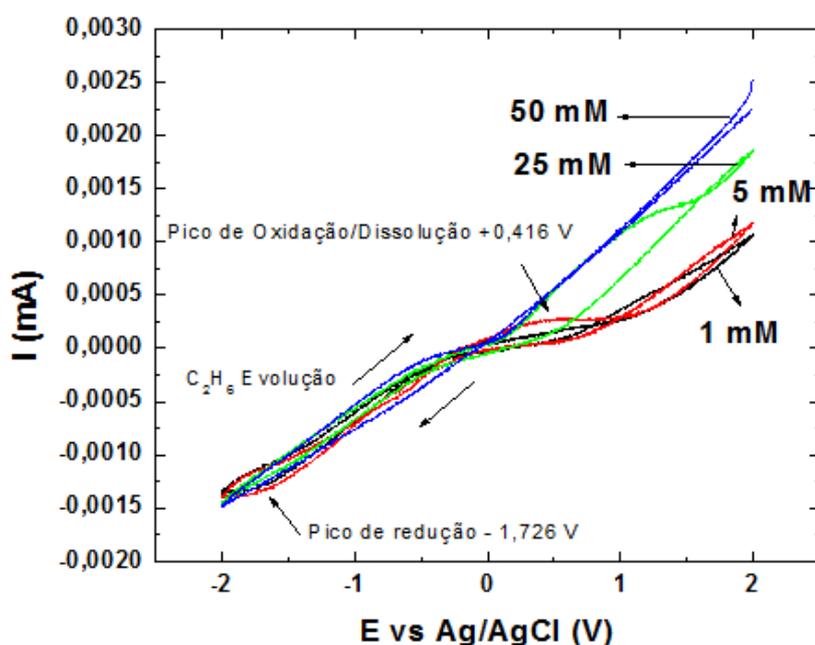


Figura 31: Conjunto de ciclovoltametrias para os ensaios com diferentes concentrações em solução metanólica. A velocidade de varredura foi de 20 mV/s.

Embora tenha se variado a concentração dos metais, não ocorreu mudança apreciável no potencial de redução. Assim, o potencial de -1,3 V foi utilizado para a produção de todas as amostras contidas neste trabalho. Existem pequenas variações nos potenciais de redução para as diferentes soluções, mas para que a imagem não ficasse excessivamente carregada de informação, optou-se por colocar os dados em apenas na ciclovoltametria correspondente à solução de 5 mM. Os potenciais de redução obtidos pela análise das curvas para as soluções de 1 mM, 5 mM, 25 mM e 50 mM ficaram em torno de -1,7 V. O potencial -1,3 V foi adotado para realizar todas as deposições tomando como referência a solução total de 100 mM, pois a

ciclovoltametria apresentava potenciais de redução e oxidação mais bem definidos conforme apresentado na figura 17. Esta observação ocorreu porque a condutividade da solução era maior em virtude da maior concentração dos elementos na célula.

Em seguida, a figura 32 apresenta a evolução da deposição para o potencial de -1,3 V e, em seguida a remoção do depósito com o potencial aplicado de + 0,8 V para uma solução metanólica total de 50 mM.

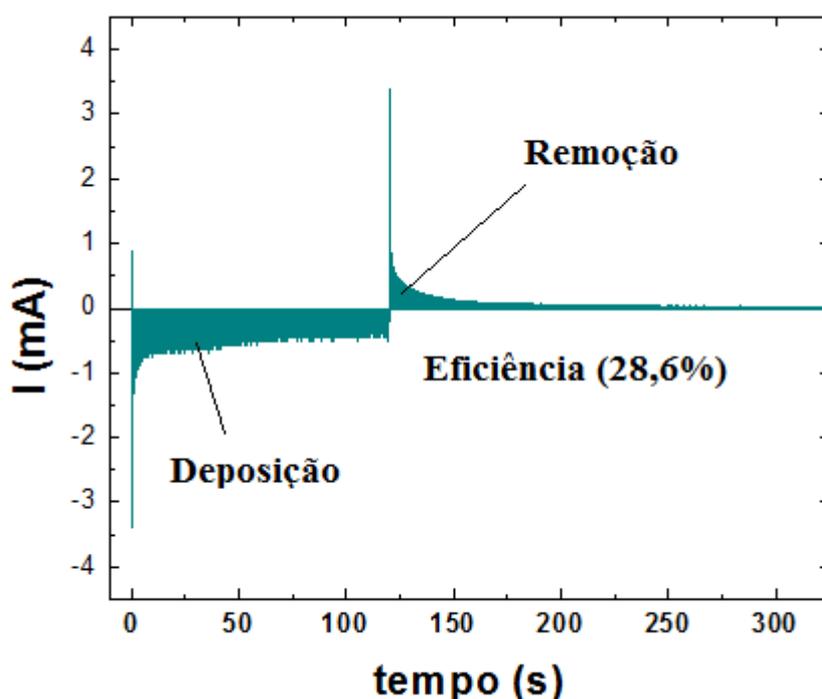


Figura 32: Cronoamperometria com potenciais -1,3 V e + 0,8 V para uma solução metanólica com concentração de 50 mM de Ni-Fe-Mo em solução.

A partir das áreas obtidas pelas curvas de redução e oxidação é possível calcular a eficiência do processo de oxirredução. A eficiência é dada pela equação 8:

$$Eficiência(\%) = \frac{A_{Oxidação}}{A_{Deposição}} \times 100\%, \quad \text{Equação (8)}$$

onde $A_{Oxidação}$ representa a área removida e $A_{Deposição}$ representa a área depositada.

Como em soluções metanólicas não faz sentido o conceito de pH, não é possível

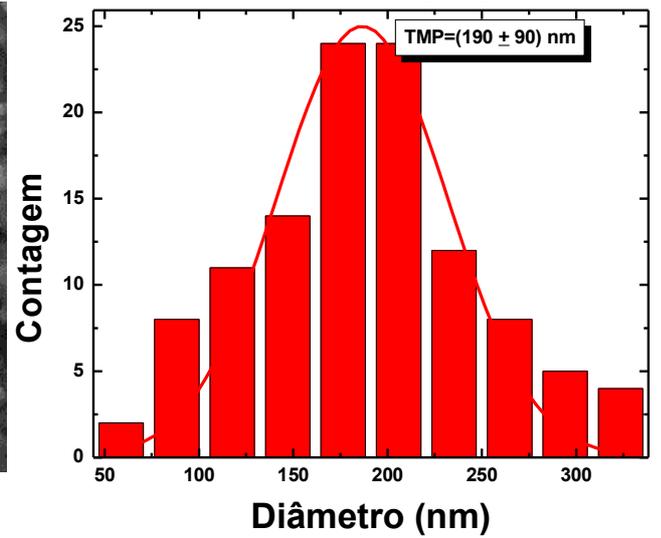
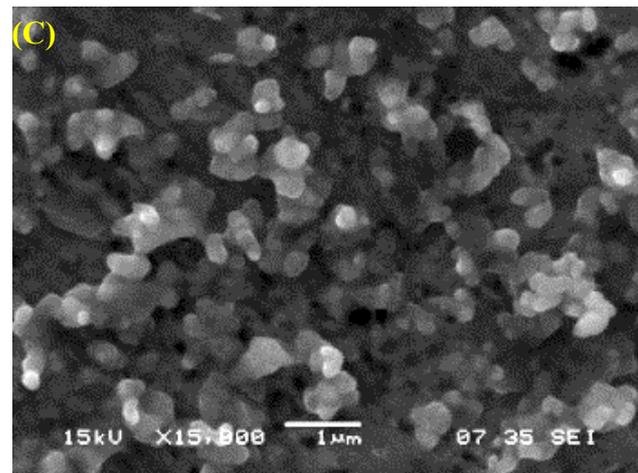
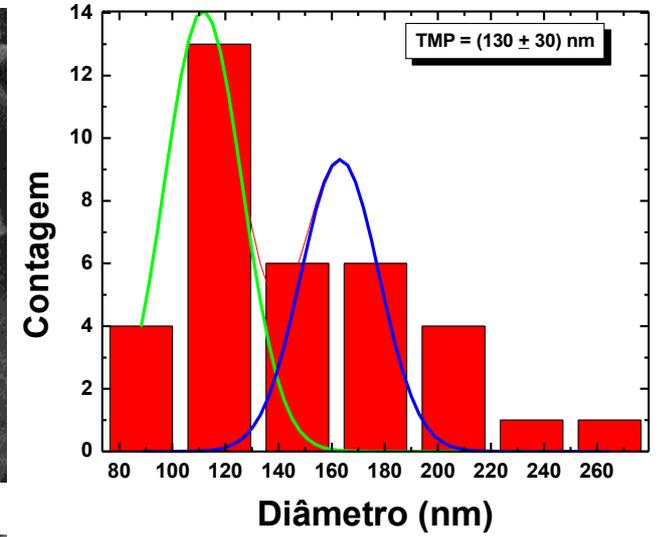
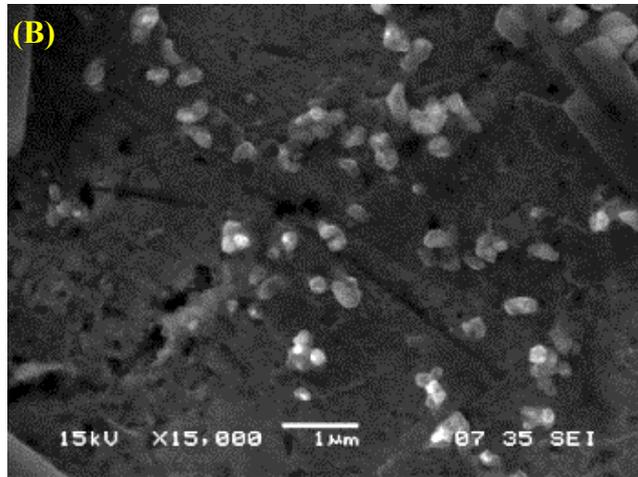
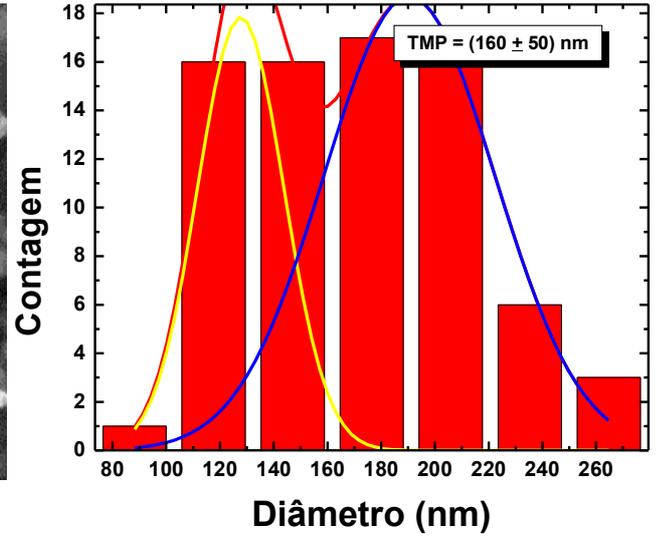
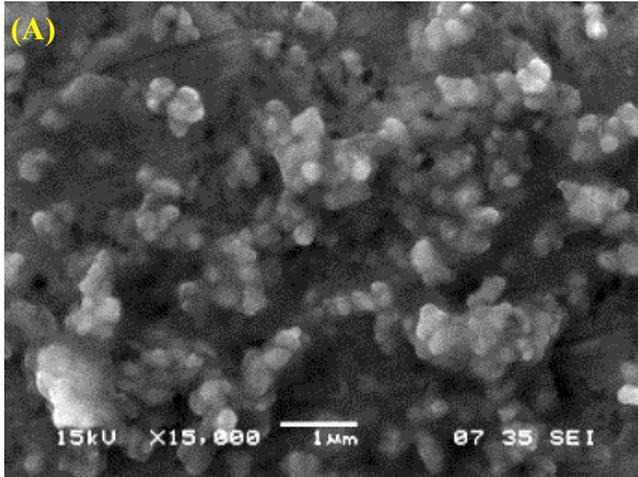
otimizar a solução em termos da utilização de um estabilizante do pH próximo ao eletrodo de trabalho nem utilizar qualquer aditivo neste sentido. Assim, as soluções metanólicas não foram aperfeiçoadas e nem houve um estudo sistemático do potencial aplicado para aumentar a eficiência do processo. Deste modo o potencial aplicado implicou numa grande contribuição de íons CH_3^+ que ao recombinarem na superfície do eletrodo de trabalho promovem a evolução do gás etano reduzindo drasticamente a eficiência do processo em 28,6 %.

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura em Solução Metanólica

As micrografias associadas à solução metanólica foram feitas com uma série de eletrodeposições com diferentes tempos para a concentração de 50 mM. Os tempos adotados foram de 60 s, 120 s, 240 s, 480 s e 600 s. Além da série temporal, foram escolhidos dois tempos para que fossem variadas as concentrações das soluções. Os tempos escolhidos foram de 60 s e 600 s. As concentrações foram variadas em 50 mM, 25 mM, 5 mM e 1 mM dos sais sulfato de níquel, sulfato ferroso amoniacal e molibdato de sódio, mantendo constante a concentração de sacarina sódica em 3,0 g/L e do citrato de sódio em 1,5 g/L.

As imagens de MEV foram feitas com elétrons secundários. Antes de levá-las ao microscópio, elas foram metalizadas com uma fina camada de ouro obtida pelo processo de “*sputtering*”. Este procedimento garante um melhor contato elétrico em toda a superfície das amostras e aumenta a emissão de elétrons secundários.

A figura 33 apresenta as micrografias e distribuições de tamanhos para as amostras produzidas com o tempo de 60 s. Além disso, mostra a morfologia em detalhes das partículas depositadas sobre as chapas de cobre.



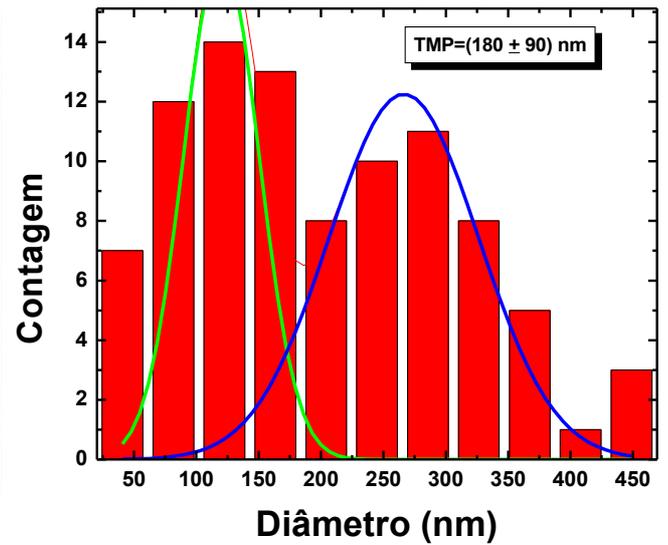
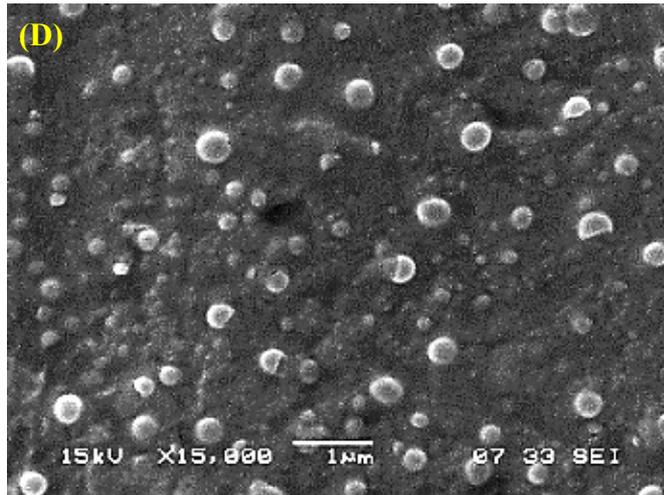
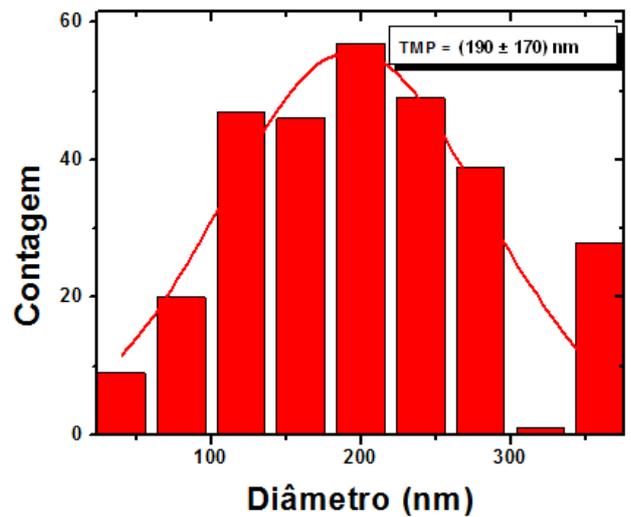
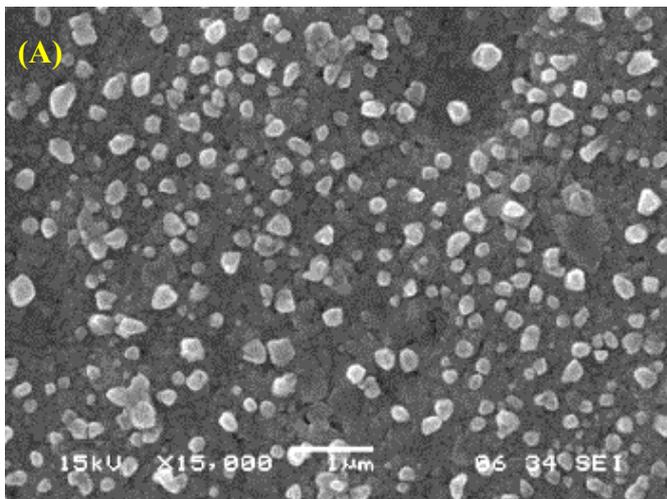


Figura 33: Micrografias em solução metanólica e suas respectivas distribuições de partículas para o tempo de deposição de 60 s em diferentes concentrações. Em (A) 1 mM, (B) 5 mM, (C) 25 mM e (D) 50 mM.

A figura 34 apresenta as micrografias obtidas em solução metanólica com concentração fixa em 50 mM e com variação nos tempos de deposição.



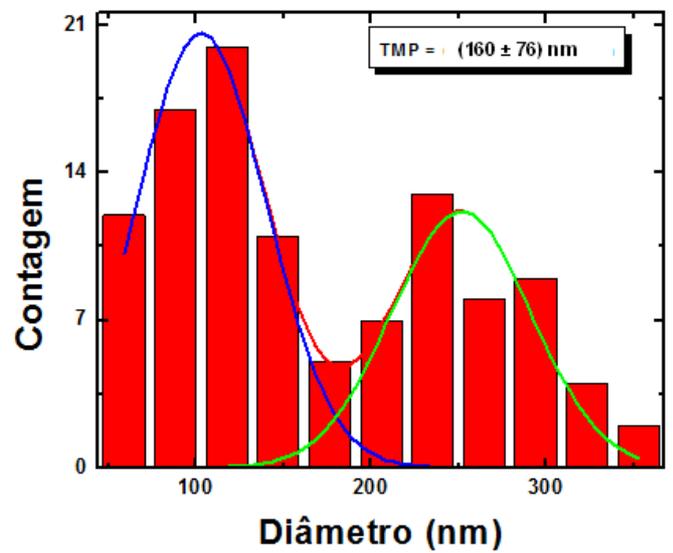
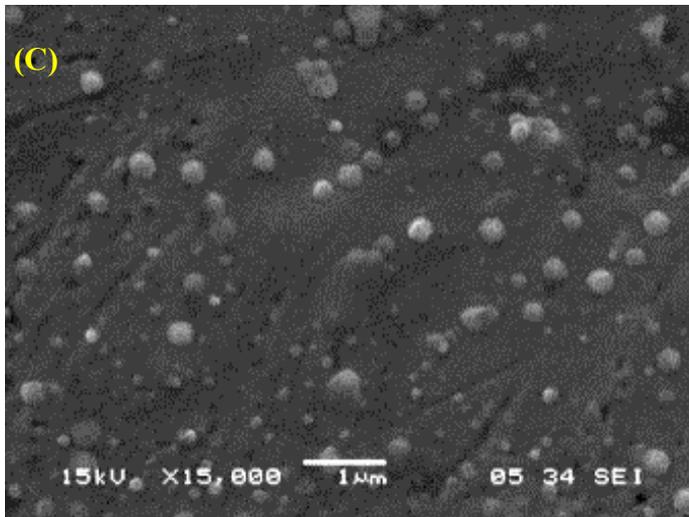
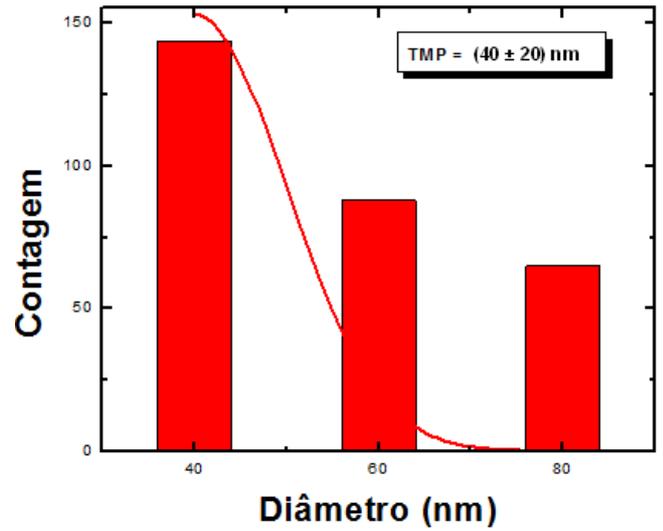
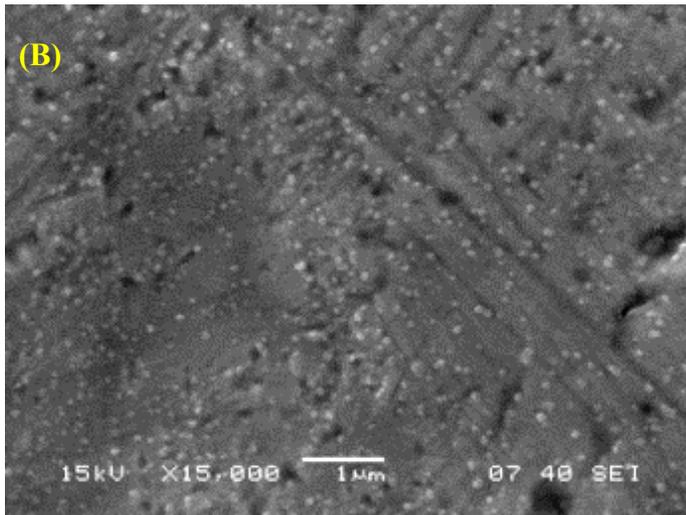
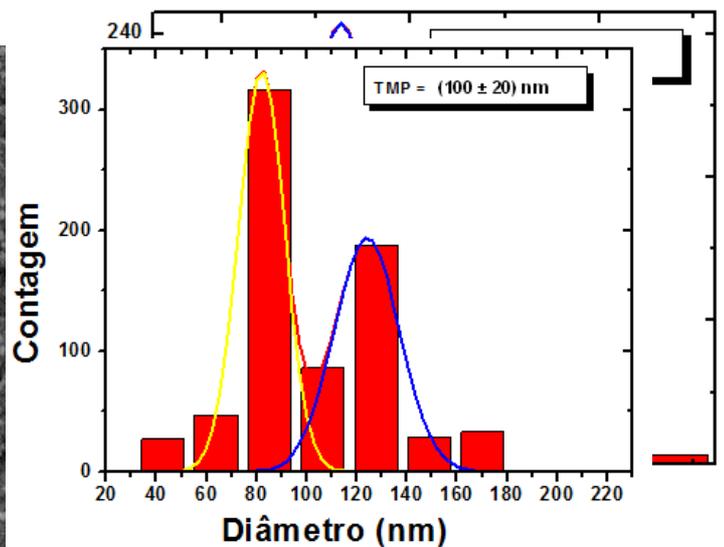
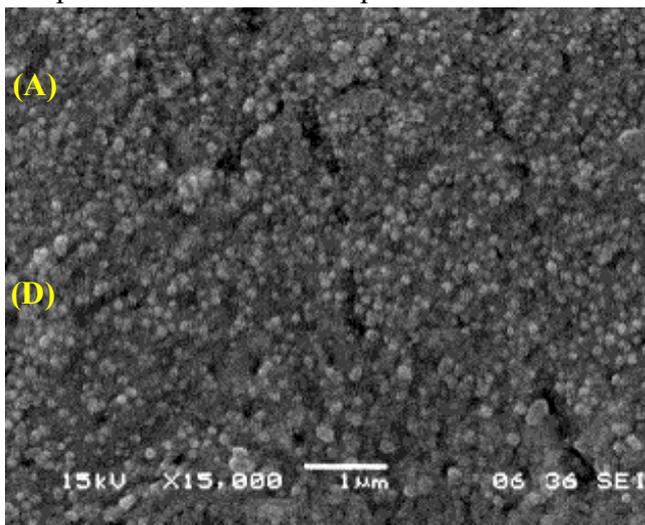


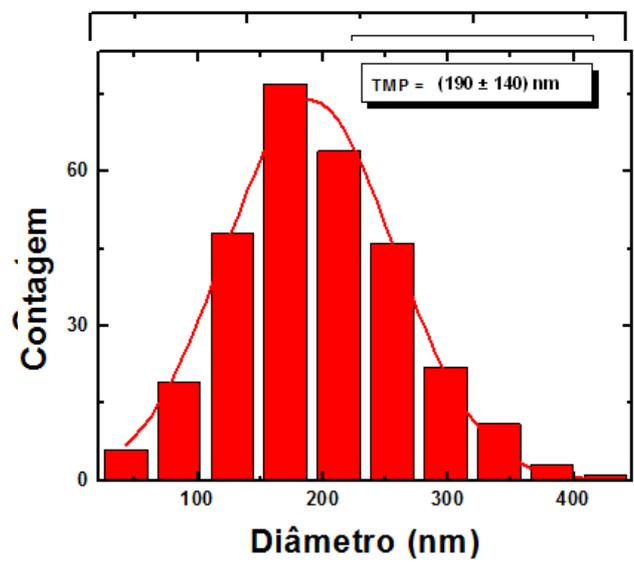
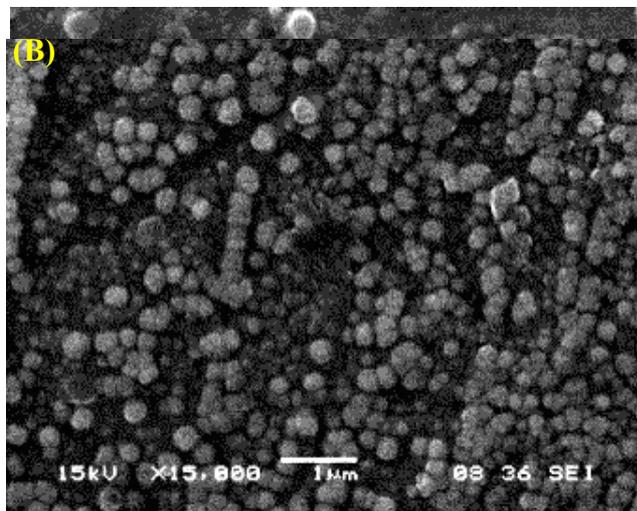
Figura 34: Micrografias em solução metanólica e suas respectivas distribuições de partículas para a concentração de 50 mM e com os tempos de deposição de 120 s em (A), 240 s em (B), 480 s em (C) e 600 s em (D).

A figura 35 apresenta as micrografias e distribuições de tamanhos para as amostras produzidas com o tempo de 600 s e com



variação nas concentrações.

(C) Figura 35: Micrografias em solução metanólica e suas respectivas distribuições de partículas para o tempo de deposição de 600 s e para as concentrações de 1 mM em (A), 5 mM em (B) e 25 mM em (C).



Na figura 33 (D) existe uma distribuição de partículas com tamanhos de até 500 nm espalhados por sobre o substrato de cobre. Entre estas partículas encontramos outras muito menores, da ordem de alguns nanômetros. Quando o tempo de deposição aumenta para 120 s figura 34 (A) as grandes partículas ainda podem ser vistas, mas as nano partículas menores crescem devido a coalescência e se espalham pelo substrato. Este processo continua até que uma camada de partículas recubra regiões da chapa de cobre. Sobre esta camada continuam as nucleações e crescimentos de partículas dando a indicação de um processo ocorrendo em ciclos. Quando se alteram as concentrações das soluções para 25 mM, 5 mM e 1 mM, o comportamento descrito acima também se repete. Isto demonstra que existe uma relação dependente do tempo para que ocorra nucleação, coalescência e geração de camada de forma cíclica e independe da concentração.

5.1.2 Distribuição dos Tamanhos das Partículas em Soluções Metanólicas.

Foram obtidos resultados dos tamanhos das partículas para a série de tempos de 60 s, 120 s, 240 s, 480 s e 600 s. Foram também obtidos resultados das deposições com tempos fixados em 60 s e 600 s variando as concentrações. As concentrações utilizadas foram de 1 mM, 5 mM, 25 mM e 50 mM. Foi realizada a contagem das partículas de forma manual para cada uma das amostras apresentadas nas figuras 33, 34 e 35. A partir da contagem foram feitas distribuições e destas distribuições foi calculado o tamanho médio ponderado das partículas (TMP).

Na figura 36 é apresentada a variação no tamanho das partículas em função do tempo de deposição.

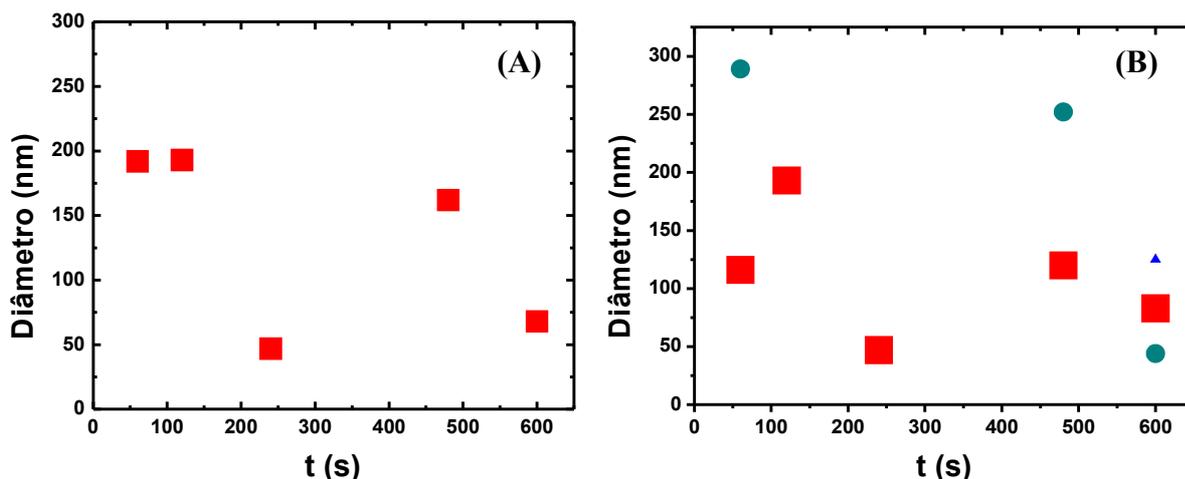


Figura 36: Distribuição de tamanho em função do tempo de deposição com concentração de 50 mM em solução metanólica. Em (A) a distribuição levando em consideração o TMP e em (B) a distribuição de tamanhos levando em consideração os diâmetros onde existe maior número de partículas. Quanto maior o tamanho do símbolo maior a quantidade de partículas.

As distribuições apresentadas na figura 36 (A) e (B) levam em consideração o tamanho médio ponderado das partículas depositadas sobre as chapas de cobre comercial. A análise é realizada apenas com as partículas superficiais. Na figura 36 (A) é apresentado o TMP das partículas depositadas sobre a chapa de cobre. Em uma determinada amostra podem existir partículas com diferentes tamanhos. Este comportamento descreve uma distribuição gaussiana. Para facilitar a visualização, foram colocados em ambos os gráficos apenas os tamanhos que são mais frequentes. Desta forma, os símbolos que aparecem da figura 36 (B) revelam quais diâmetros são mais frequentes. Cada pico está associado a uma gaussiana. Para o tempo de deposição de 60 s, por exemplo, o quadrado vermelho se apresenta maior do que o losango em verde. Isto quer dizer que o diâmetro de 120 nm apareceu mais vezes do que o diâmetro de 290 nm e foi necessário o ajuste de duas gaussianas. Para o tempo de deposição de 120 s, o TMP ficou em 190 nm, figura 36 (A). Na figura 36 (B) o pico da distribuição mostra que o diâmetro mais frequente está centrado em 190 nm. Neste caso uma única gaussiana serviu para representar a distribuição de tamanhos das partículas. Para as

amostras depositadas durante 240 s observa-se um tamanho de partícula com uma distribuição centrada em 50 nm. Contudo a morfologia da superfície desta amostra registrada na figura 34 (B) sugere a presença das partículas sobre um filme e não sobre o substrato. Dobrando o tempo são observadas duas distribuições em torno de 120 e 250 nm, resultado muito similar à amostra depositada durante 60s. Após 600s as distribuições aumentam sendo centradas em torno de 40, 80 e 130 nm, onde a distribuição predominante está em 80 nm. A morfologia da superfície da amostra depositada durante 600 s apresentada na figura 35 (A) também sugere a existência de um filme, visto a presença de fissuras na superfície.

Além da análise das distribuições das partículas foi também estimada a densidade de partículas nos depósitos realizados. A figura 37 mostra a densidade de partículas para a concentração de 50 mM em função do tempo de deposição.

O cálculo foi realizado para todas as séries de tempo e de concentração para as soluções metanólicas e soluções aquosas. O valor da magnificação utilizado nos cálculos foi de 15.000 vezes. O resultado apresentado no gráfico de densidade é uma estimativa da quantidade de partículas que poderíamos encontrar espalhadas sobre o substrato.

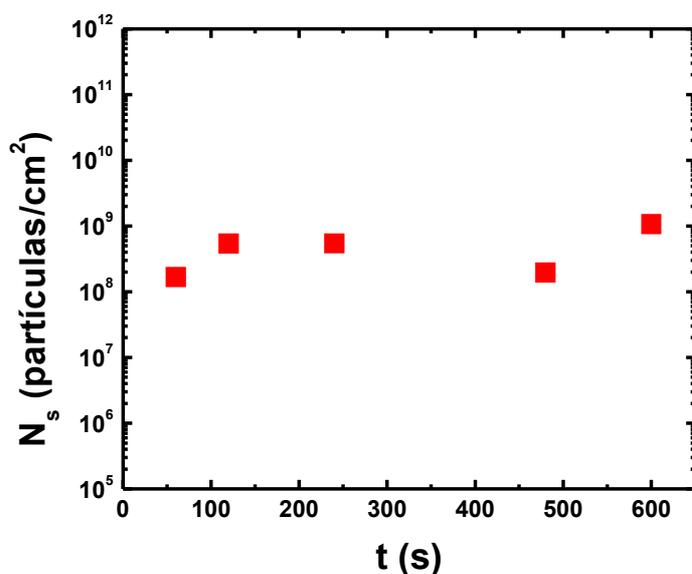


Figura 37: Gráfico representando a densidade de partículas por cm^2 para uma solução metanólica com 50 mM de concentração dois sais metálicos em diferentes tempos de deposição.

É possível observar que há uma pequena variabilidade na densidade superficial de partículas em função do tempo de depósito. Contudo esta variação pode ser considerada pequena e podemos presumir que seja constante assumindo um valor em torno de 5×10^8 partículas por cm^2 . Isto sugere que a deposição das partículas se dá de forma instantânea e que a densidade superficial das partículas dependa mais do eletrólito e do potencial aplicado do que propriamente do tempo de deposição.

Com relação à variação da concentração para os tempos de 60 e 600 s para as soluções metanólicas podemos observar alguns aspectos. Em geral a variação da concentração não afetou drasticamente o TMP nos primeiros 60s de depósito, como pode ser visto na figura 38. Mesmo considerando as distribuições, esta observação é válida, com a exceção da amostra depositada com 50 mM. Neste caso, pelo fato da concentração ser maior, existe uma maior riqueza na quantidade de espécies para serem depositadas. Senso assim, mesmo com um tempo baixo, ele permite que comecem a

surgir aglomerados e assim existir vários diâmetros de partículas.

Conforme a análise da série temporal, para soluções metanólicas a nucleação ocorre de forma instantânea com um tamanho de partícula médio em torno de 170 nm. Valor muito próximo da série temporal (190 nm).

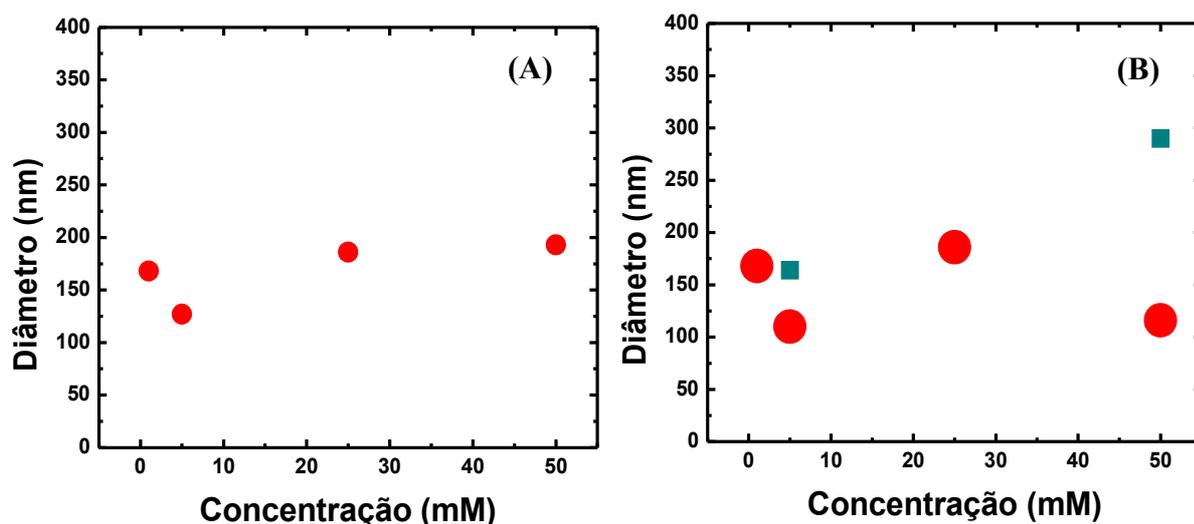


Figura 38: Distribuição de tamanho em função da concentração em solução metanólica para o tempo de 60 s de deposição. Em (A) a distribuição levando em consideração o TDP e em (B) a distribuição de tamanhos levando em consideração os diâmetros onde existe maior número de partículas. Quanto maior o tamanho do símbolo maior a quantidade de partículas.

Da mesma forma como foram tratados na figura 32, os símbolos apresentados na figura 38 (B) refletem os diâmetros mais frequentes encontrados sobre as chapas de cobre. Os círculos vermelhos da figura 38 (A) estão mostrando o TDP para o tempo de 60 s em função das concentrações das soluções. Na figura 38 (B), os círculos vermelhos dizem respeito ao centro das distribuições de tamanhos das partículas com maior frequência. Os quadrados verdes também apresentam a distribuição de tamanhos de partículas, mas com uma frequência menor do que é observado nos círculos.

A mesma interpretação pode ser alcançada se analisarmos a densidade superficial de partículas, apresentada na figura 39. Os resultados sobre a dependência da

densidade superficial de partículas com a concentração dos sais metálicos nos 60s de depósito, também sugerem um comportamento independente da concentração assumindo um valor médio em torno de 10^8 partículas/cm². Este valor também é próximo do valor médio observado na série temporal (5×10^8 partículas/cm²).

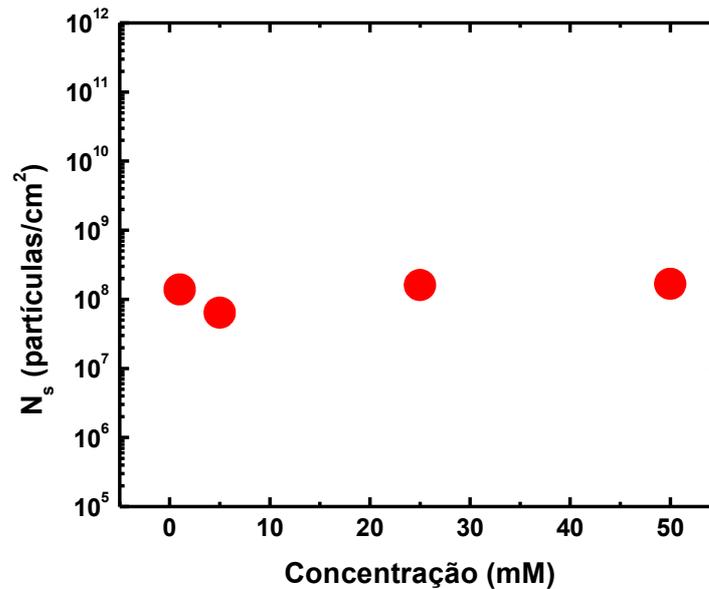


Figura 39: Densidade de partículas para amostras com diferentes concentrações para o tempo de deposição de 60 s.

A figura 40 apresenta o TMP e as distribuições de tamanhos de partículas para o tempo de deposição de 600 s.

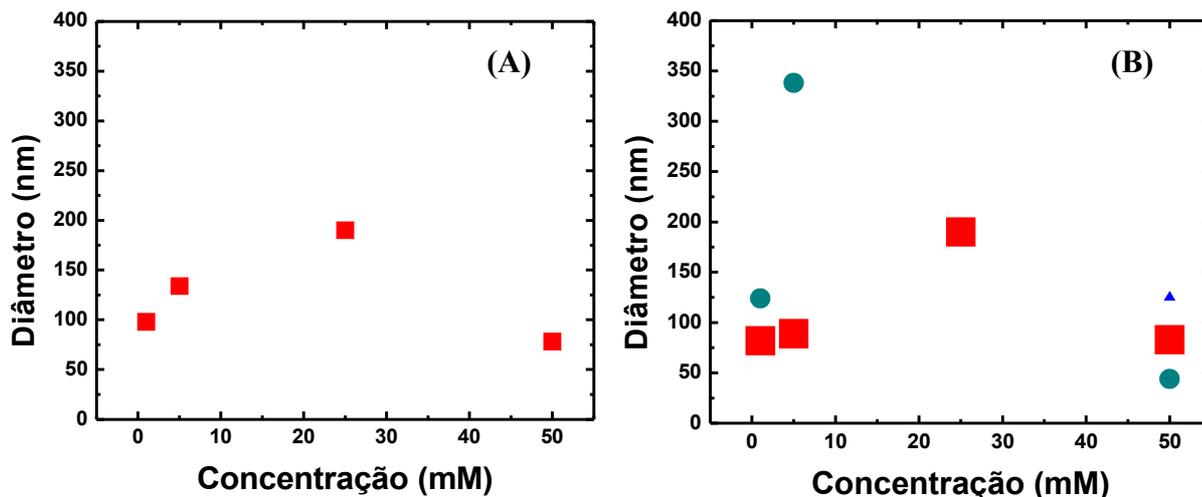


Figura 40: Distribuição de tamanho em função da concentração das soluções em solução metanólica para o tempo de 600 s. Em (A) a distribuição levando em consideração o TMP e em (B) a distribuição de tamanhos levando em consideração os diâmetros onde existe maior número de partículas. Quanto maior o tamanho do símbolo maior a quantidade de partículas.

Para a série de concentrações em um tempo de deposição de 600 s, a variabilidade no TMP é maior que nas demais amostras tendo um valor médio em torno de 130 nm, figura 40 (A). No entanto esta variabilidade do TMP pode ser mais evidenciada se levarmos em conta os valores centrais das demais distribuições apresentadas em algumas amostras, como pode ser visto na figura 40 (B). Novamente as figuras geométricas e os seus respectivos tamanhos refletem a frequência com que um determinado diâmetro de partícula está presente na superfície do substrato. Para algumas concentrações foi verificada a existência de mais de uma distribuição gaussiana. Este fato pode ser observado na figura 36 (B) para as concentrações de 1 mM, 5 mM e 50 mM.

A figura 41 mostra a densidade superficial de partículas para um tempo de deposição de 600 s em função da concentração de sais metálicos em soluções metanólicas.

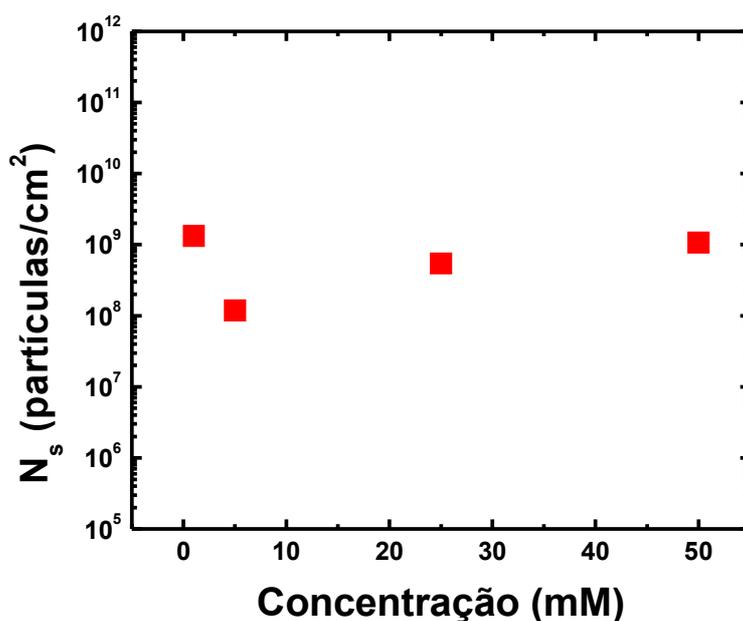


Figura 41: Densidade superficial de partículas para amostras confeccionadas com diferentes concentrações de sais metálicos para o tempo de deposição de 600 s.

Assim como na série temporal e na série de concentração de sais metálicos depositados a 60 s, esta série de depósitos realizada durante 600s em diferentes concentrações, não apresenta grande variabilidade na densidade superficial de partículas assumindo um valor médio em torno de 8×10^8 partículas/cm², o qual é muito próximo do valor da série temporal (5×10^8 partículas/cm²) e quase uma ordem de grandeza acima da série produzida em 60 s (10^8 partículas/cm²). Estes resultados sugerem que a densidade superficial de partículas não apresenta uma dependência com a concentração dos sais e sim uma fraca dependência com o tempo de deposição. Esta relação é tão fraca que não é possível observá-la na série temporal. Embora para cada solução e cada tempo de deposição tenham sido analisadas pelo menos três amostras, tal suspeita só pode ser comprovada com uma análise estatística com dezenas de amostras.

5.2 Análise Eletroquímica em Soluções Aquosas

Como mencionado no início do capítulo, ao tentar confeccionar uma amostra que comprovasse a impossibilidade de gerar partículas em meio aquoso, como desenvolvido na dissertação de Gaiotto [23], ficou evidenciado que a polaridade da água, em relação ao metanol, não exerce nenhuma influência na produção de partículas. Isto permitiu produzir as partículas tanto em solução aquosa como em solução metanólica. A explicação para este fato é a maior proporção, entre sacarina sódica e citrato de sódio, utilizada neste trabalho (3,0/1,5) em relação ao trabalho de Gaiotto (3,0/5,9) [23], que é cerca de quatro vezes maior. Portanto podemos concluir que a concentração do ligante (citrato de sódio) em relação a sacarina sódica é fundamental para a formação de nanopartículas.

Nesta seção serão apresentados os resultados sobre as ciclovoltametrias realizadas nas amostras produzidas nas concentrações de 5mM, 10 mM, 25mM, 50mM e 100mM dos sais metálicos em solução aquosa. Na figura 42 é possível verificar a sobreposição das ciclovoltametrias, porém sem o empilhamento das curvas como ocorreu com as soluções metanólicas. Isto indica uma forte dependência da concentração dos sais metálicos na condutividade do eletrólito, fato que não foi observado nas ciclovoltametrias metanólicas. Nestas ciclovoltametrias observa-se o deslocamento do pico de redução para potenciais menos negativos conforme a concentração dos sais metálicos aumenta. Apesar disto os potenciais não foram alterados em cada amostra, ao contrário este parâmetro foi mantido constante para todas as amostras em -1,3 V. A escolha de manter o mesmo potencial está em utilizar os mesmos parâmetros de deposição comum às duas soluções. Em todas as soluções aquosas utilizadas foi adicionado 3,0 g/L de sacarina sódica e 1,5 g/L de citrato de

sódio.

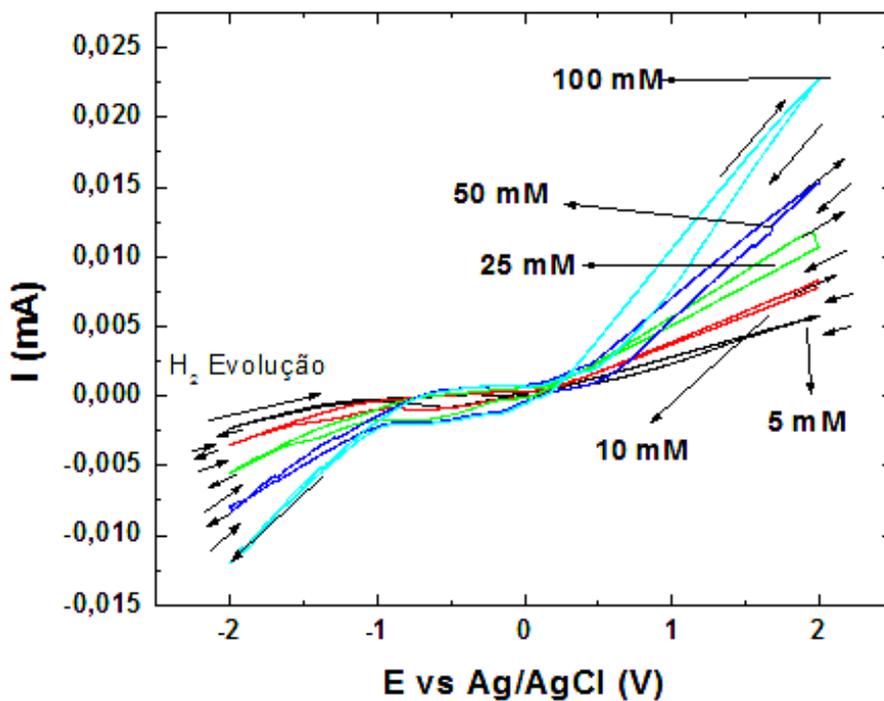


Figura 42: Conjunto de ciclovoltagens para os ensaios com diferentes concentrações em solução aquosa.

A figura 43 apresenta a evolução da deposição em um potencial de $-1,3$ V e, na sequência foi realizada a remoção do depósito sob o potencial de $+0,4$ V para uma solução com 50 mM de concentração dos sais metálicos.

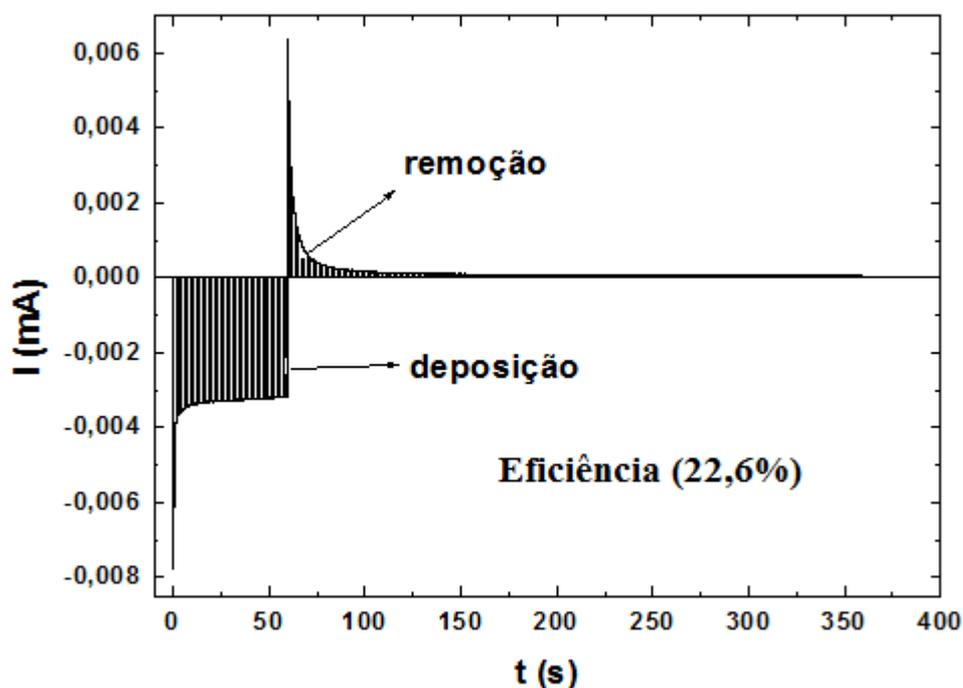


Figura 43: Cronoamperometria com potenciais -1,3 V (deposição) e + 0,4 V (remoção) realizada para a determinação da eficiência do processo de oxirredução em um sistema com concentração de 50 mM de sais metálicos em solução aquosa.

A eficiência do processo de oxirredução, calculada através das áreas representadas pela deposição e remoção, foi de 22,6 %. Para o mesmo potencial de deposição, utilizado no processo em metanol, ocorreu uma acentuada produção de hidrogênio. Para a amostra referente à solução de concentração 50 mM, o pico de redução está entorno de - 0,6 V. Utilizando o potencial - 1,3 V a taxa de deposição, bem como evolução de hidrogênio é bastante acentuada. Para minimizar os efeitos do gás hidrogênio deve-se utilizar potenciais próximos ao valor de - 0,6 V. Outros aspectos como a adição de ácido bórico para atuar como tampão, isto é, estabilizar o pH próximo ao eletrodo de trabalho, assim como a alteração do próprio pH pela adição de ácido sulfúrico (para reduzir o pH) ou hidróxido de sódio (para aumentar o pH) poderiam aumentar a eficiência do processo.

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura em Solução Aquosa

As micrografias em solução aquosa foram feitas com uma série de tempos de deposição com 10 s, 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, e 240 s, com concentração de 50 mM de sulfato de níquel, sulfato ferroso amoniacal e molibdato de sódio. A partir do tempo 240 s foi variada a concentração das soluções. Foram produzidas amostras com 100 mM, 50 mM, 25 mM, 5 mM e 1 mM dos sais metálicos. Todas as amostras foram feitas mantendo-se constante a quantidade de sacarina em 3,0 g/L e citrato de sódio em 1,5 g/L.

A preparação das amostras em solução aquosa seguiu o mesmo procedimento daquelas produzidas em metanol (PA). As imagens foram feitas após terem sido metalizadas com uma fina película em ouro.

A magnificação escolhida para realizar as análises foi de 15.000 vezes. Neste nível de ampliação é possível realizar a caracterização morfológica das partículas eletrodepositadas nas chapas de cobre em soluções aquosa.

Na figura 44 (F), com a concentração de 50 mM, o predomínio é de partículas maiores no primeiro contato visual. Com mais atenção percebe-se que existem muitas partículas menores distribuídas pela superfície da amostra. Mesmo assim, quando é feita a distribuição de tamanhos, as maiores acabam fazendo com que o valor do TMP fique entorno de 160 nm.

A nucleação acontece com poucos segundos de deposição. O número de partículas pequenas, aproximadamente 50 nm, figura 44 (A), é superior as grandes, maiores que 100 nm. O crescimento acontece de maneira semelhante ao que acontecia com as partículas em solução metanólica. Após certo tempo de deposição, as partículas vão crescendo e se aglomerando. Quando existe um número suficiente de partículas, elas também se fundem e a morfologia sugere a formação de camadas.

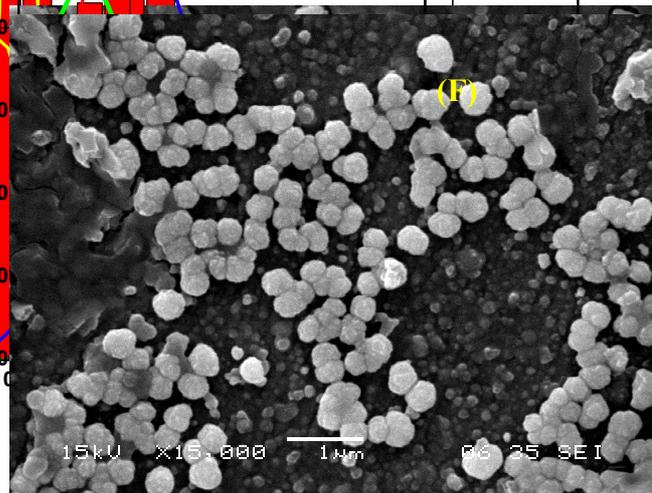
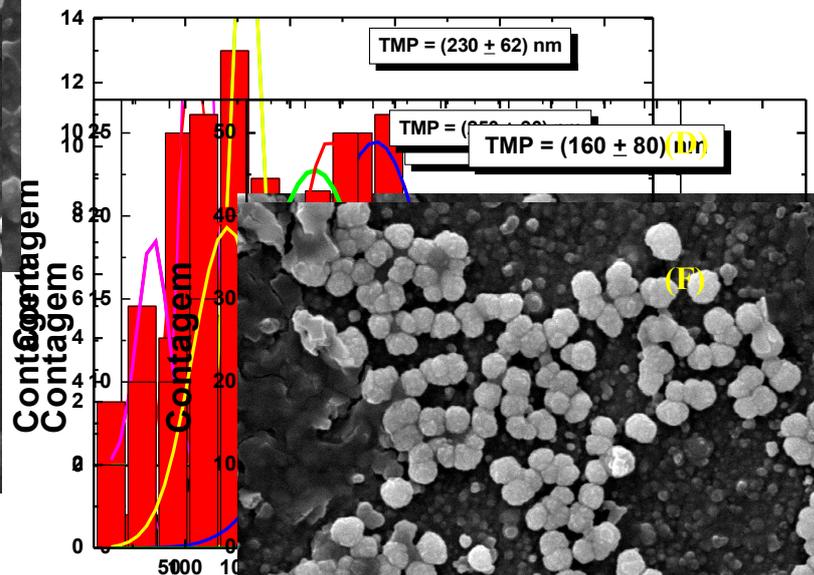
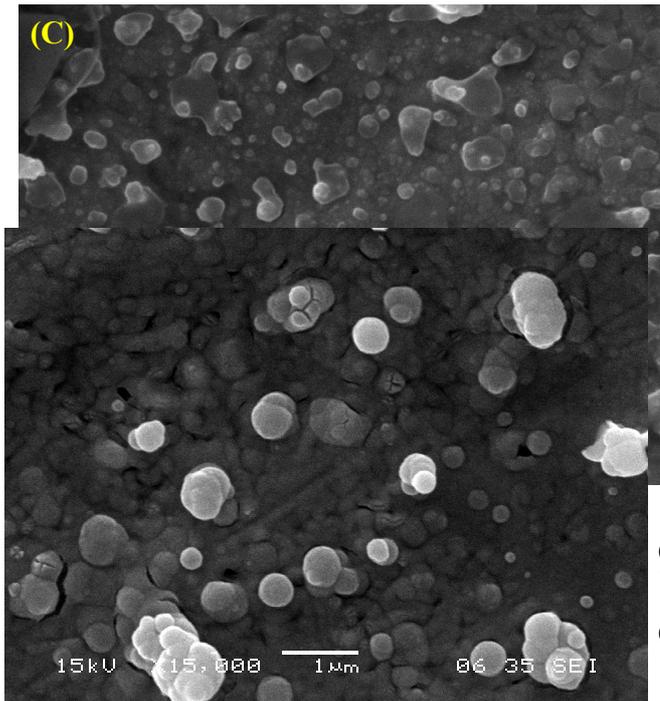
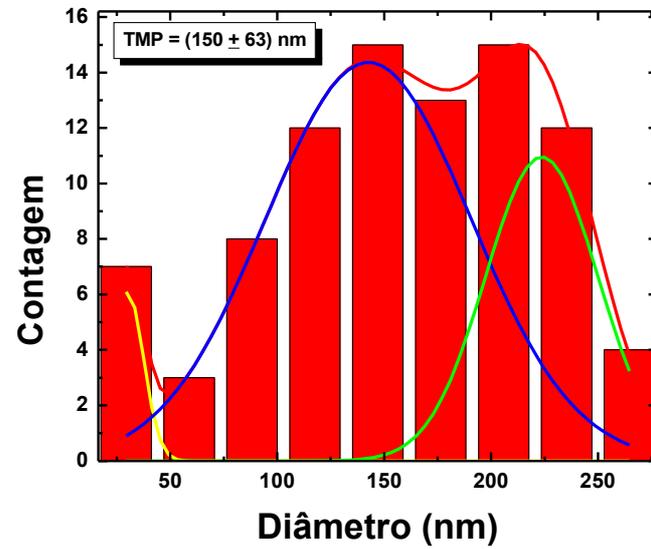
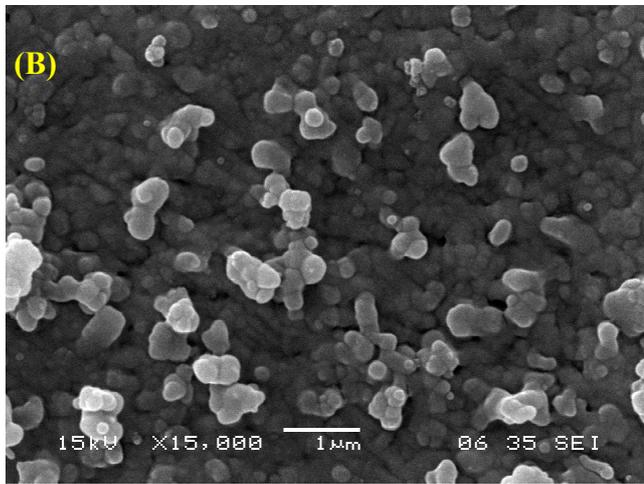
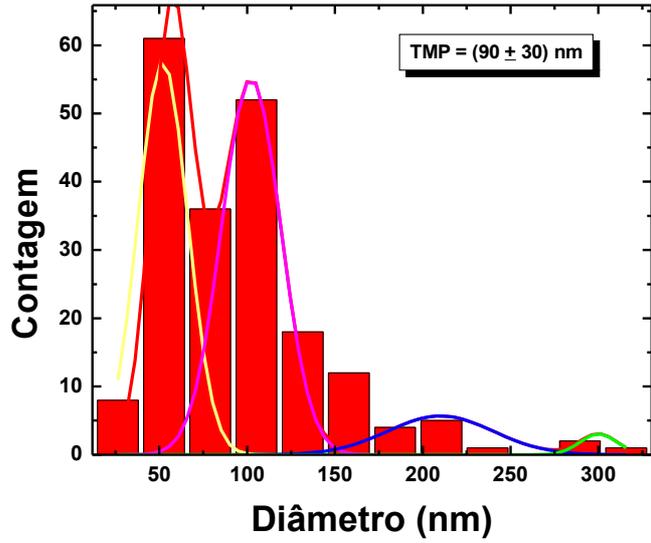
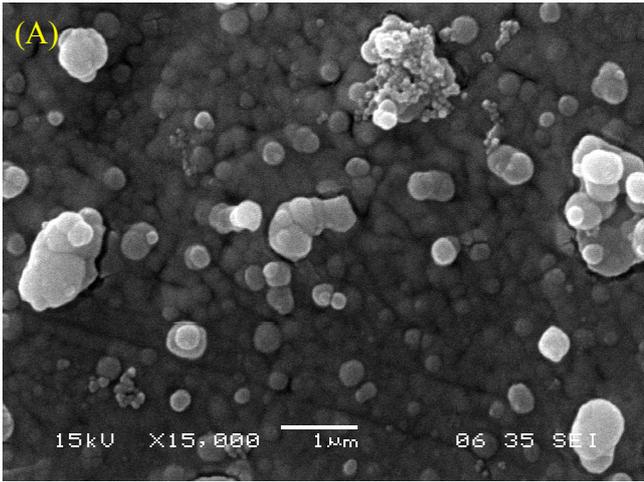
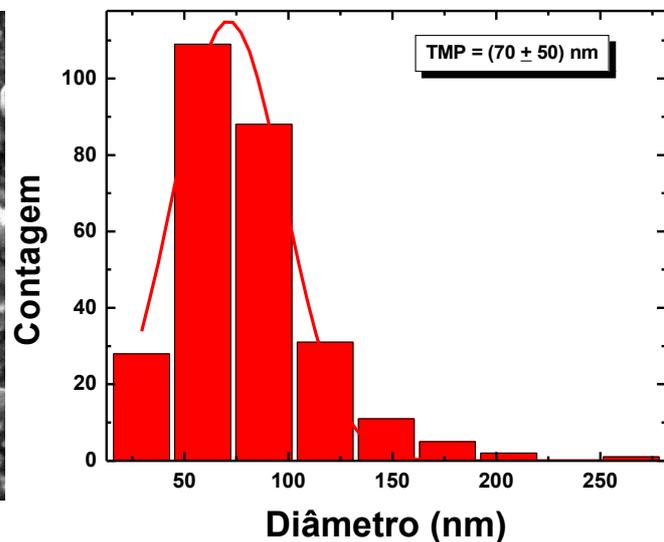
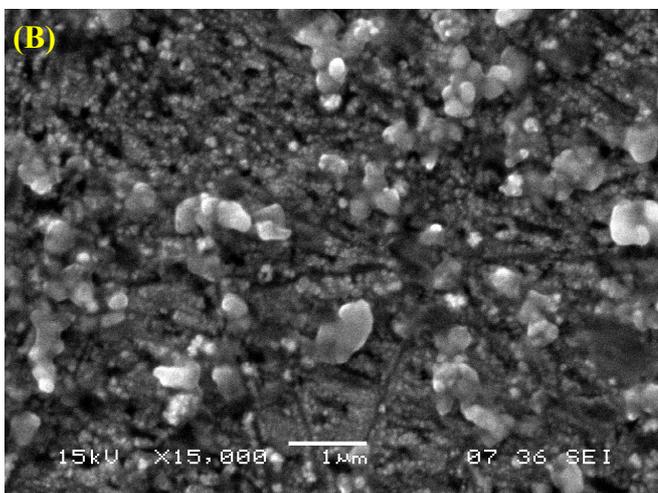
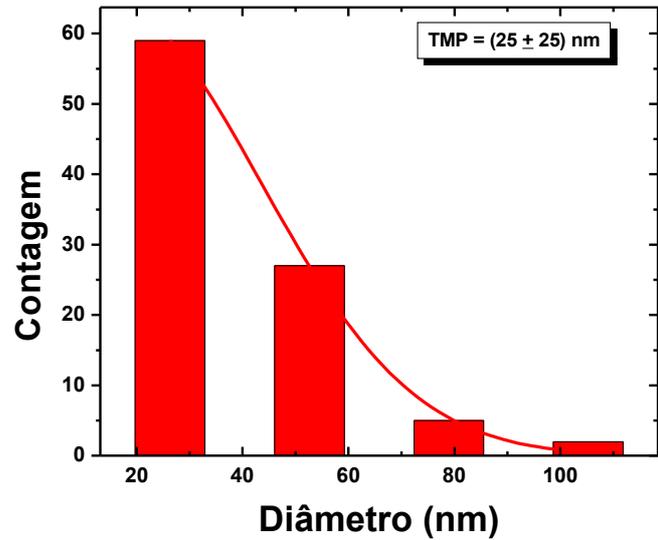
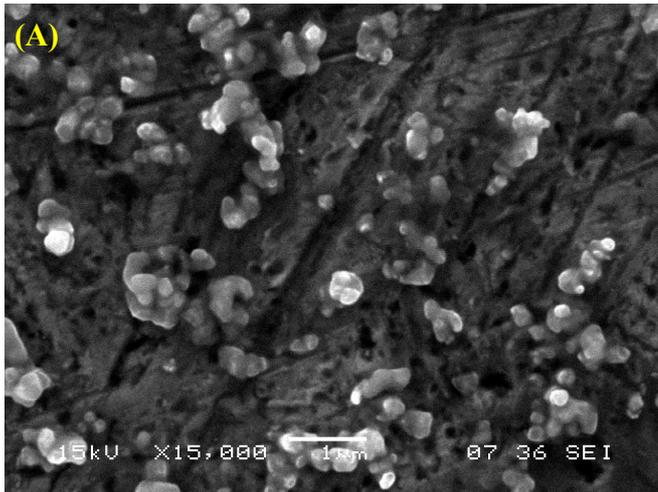


Figura 44: Micrografias em solução aquosa e suas respectivas distribuições de partículas para a concentração de 50 mM e com os tempos de deposição de 10 s em (A), 30 s em (B), 60 s em (C), 90 s em (D), 120 s em (E) e 240 s em (F).

A figura 45 apresenta as micrografias das amostras produzidas em solução aquosa para o tempo de deposição de 240 s com as concentrações totais de 5 mM, 10 mM, 25 mM e 100 mM.



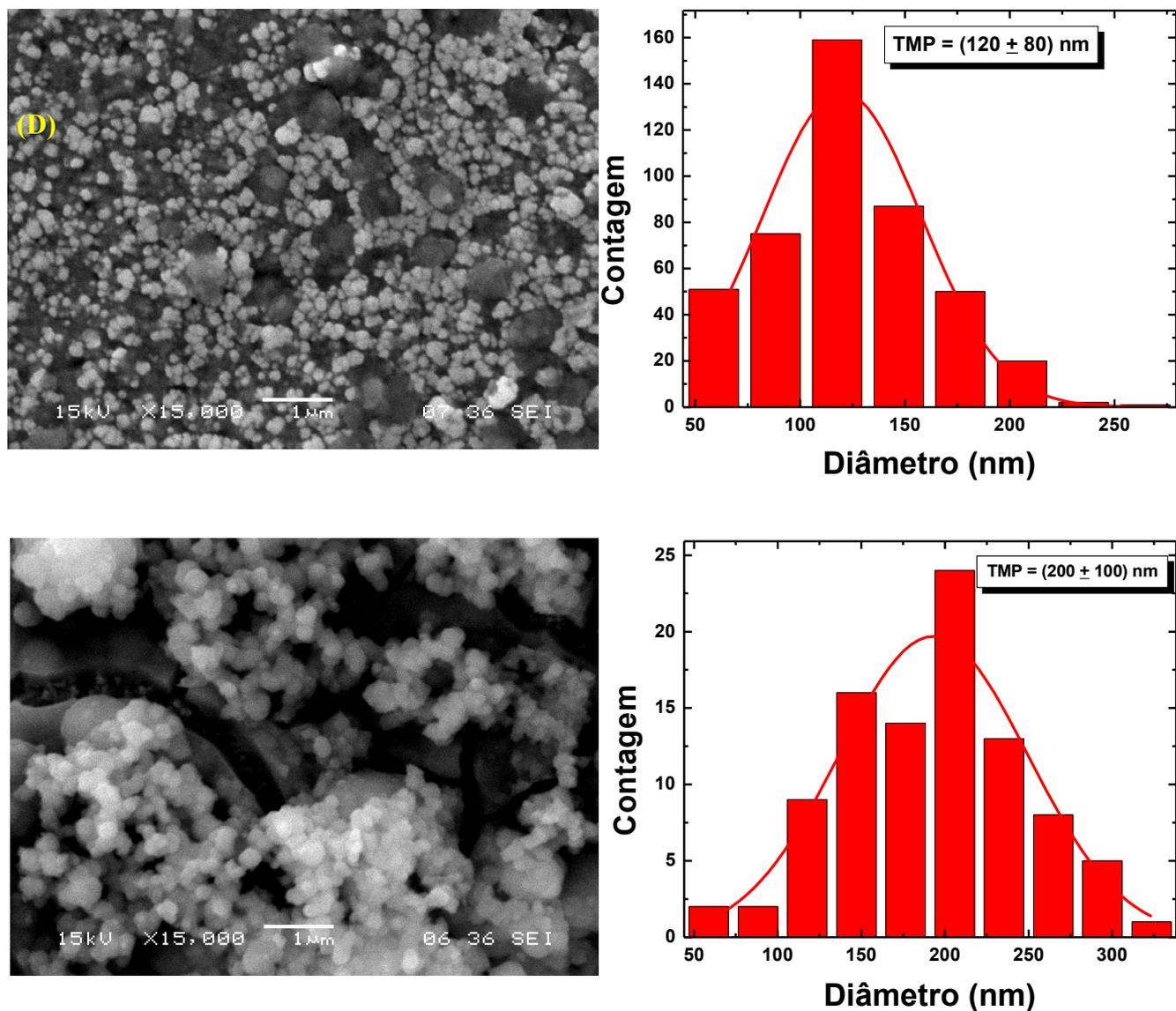


Figura 45: Micrografias em solução aquosa e suas respectivas distribuições de partículas para o tempo de deposição de 240 s e concentrações de 5 mM em (A), 10 mM em (B), 25 mM em (C) e 100 mM em (D).

A micrografia da amostra produzida com o tempo de 240 s e concentração total de 50 mM não aparece na figura 45, pois já foi apresentada nas micrografias da série de tempos. No apêndice A estão dispostas as micrografias em função do tempo de deposição e em função das concentrações das soluções metanólicas e aquosa. As micrografias estão arranjadas de forma a

se ter uma visão geral da influência do tempo de deposição e da concentração dos sais metálicos.

Com a solução aquosa não foi possível obter deposições com tempos maiores do que 240 s como ocorriam com as amostras produzidas em solução metanólica. Verificou-se que as partículas sofriam fusão nos aglomerados produzindo filmes. A busca foi realizar as deposições eletroquímicas para tempos menores que 240 s.

Foi verificada grande facilidade para se depositar em soluções aquosas, quando comparadas com as soluções em metanol (PA). Para cada solução produzida foram feitas de duas a três deposições nas mesmas condições de tempo e potencial aplicado.

A figura 46 apresenta a relação entre o diâmetro das partículas e o tempo de deposição para amostras produzidas em solução aquosa com 50 mM dos sais metálicos.

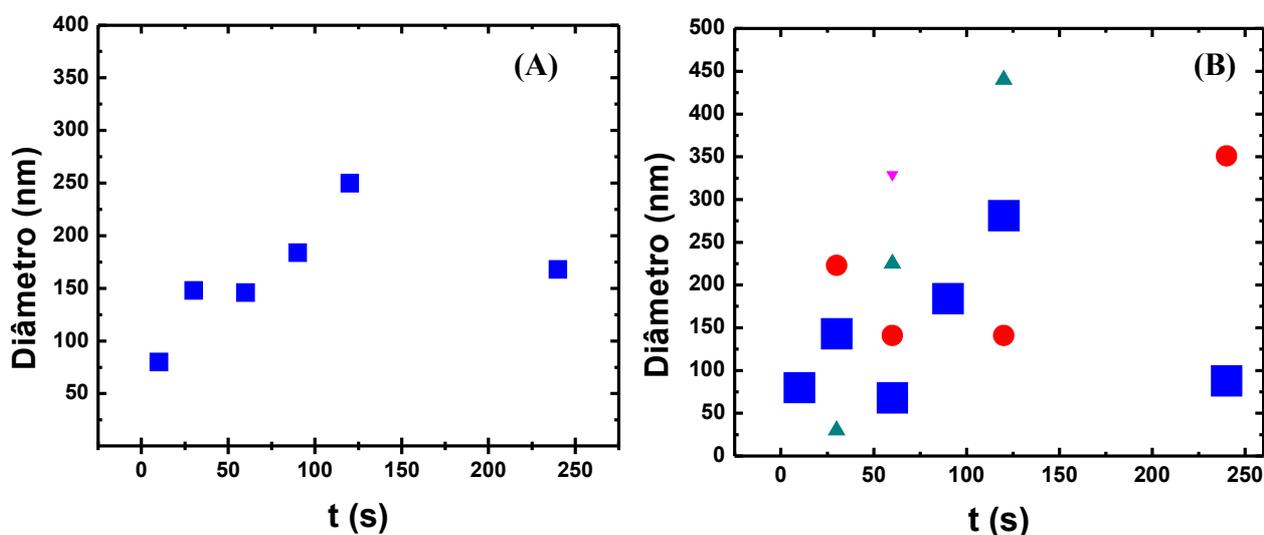


Figura 46: Distribuição de tamanho em função do tempo de deposição com concentração de 50 mM dos sais metálicos em solução aquosa. Em (A) a distribuição levando em consideração o TMP e em (B) a distribuição de tamanhos levando em consideração os diâmetros onde existe maior número de partículas. Quanto maior o tamanho do símbolo maior a quantidade de partículas.

Para os tempos de deposição relativamente curtos como 2 minutos ou 120 s, o comportamento do TMP é quase linear. A partir de 120 s até o tempo de 240 s ocorre a redução

do valor do TMP. A análise morfológica mostra que nesta concentração (50 mM) a partir de 120 s ocorre a formação de um filme, visto as fissuras apresentadas na superfície da amostra. Isto sugere que em 240 s o processo de nucleação e crescimento se reiniciou. A evidência mais forte do processo de nucleação e crescimento ocorre pela proliferação de diferentes distribuições de tamanho de partícula (veja figura 41 (A)) presentes nas micrografias da figura 40 e 41. Vale a pena ressaltar que utilizando soluções aquosas pela primeira vez detectamos distribuições de partículas centradas em tamanhos de 30 nm.

Com relação à densidade de partículas por unidade de área, observa-se na figura 47 que, assim como em soluções metanólicas, não houve uma grande variabilidade dos valores. A média da densidade da distribuição de partículas em função do tempo de deposição ficou em torno de 3×10^8 partículas/cm², o qual é muito similar ao observado para as soluções metanólicas, indicando uma nucleação instantânea das partículas.

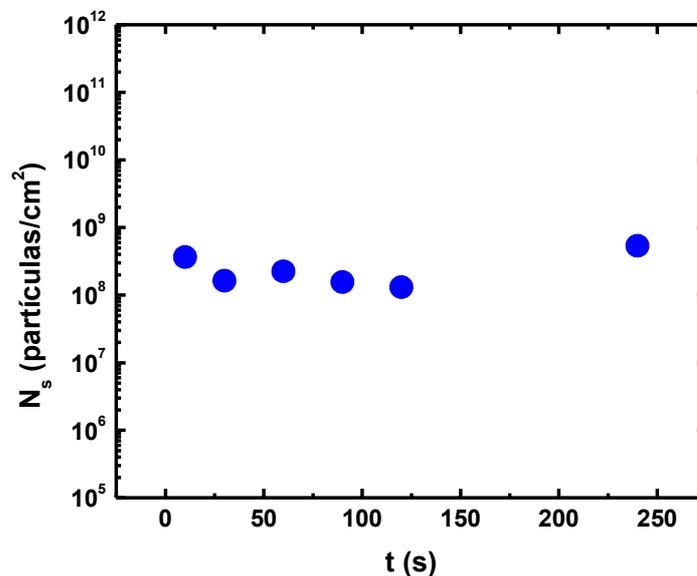


Figura 47: Gráfico representando a densidade de partículas por cm² para uma amostra com concentração de 50 mM de sais metálicos em solução aquosa.

Todavia, olhando de forma mais atenta às figuras 46 e 47 é possível observar um

comportamento recíproco entre o tamanho médio ponderado e a densidade de partículas. Para o tempo de deposição de 10 s na figura 46 (A) a densidade de partículas é relativamente alta, enquanto que na figura 47 o TMP é baixo. Com tempos de deposição maiores como 60 s na figura 46 (A), o TMP das partículas aumenta, e a densidade das mesmas na figura 47 diminui. Isto ocorre porque elas começam a se aglomerar. A reciprocidade continua até tempos de deposição em torno de 120 s. Devido ao aumento dos aglomerados, as partículas formam uma camada. A partir de então, outras partículas começam a surgir aumentando a densidade destas sobre a camada que formou.

Na figura 48 é apresentada a distribuição das partículas levando-se em consideração o tamanho médio ponderado em função da concentração das soluções.

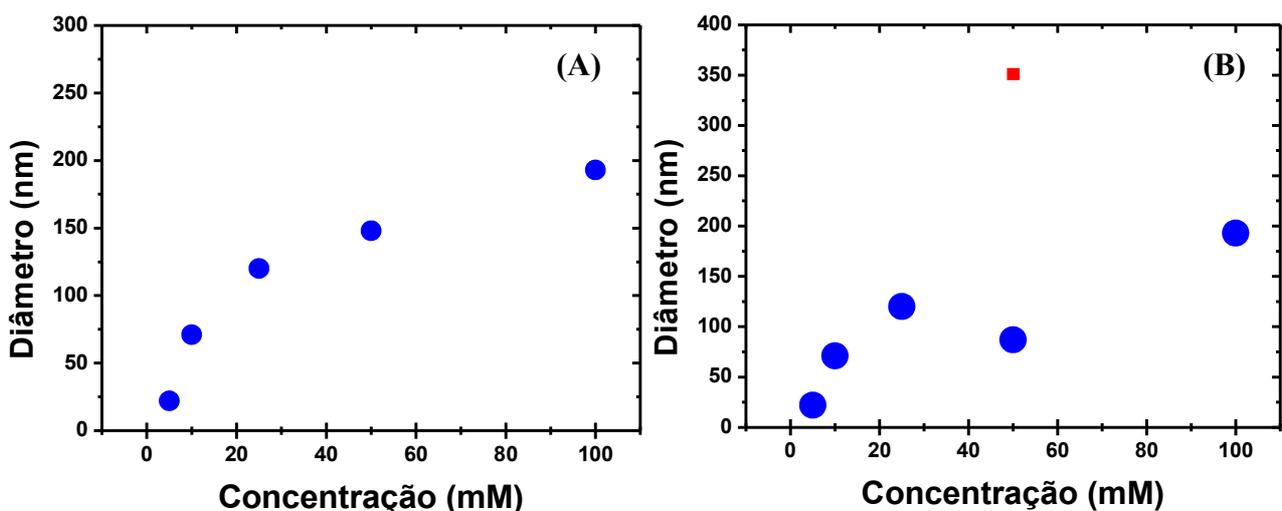


Figura 48: Em (A) a distribuição levando em consideração o TMP e em (B) a distribuição de tamanhos levando em consideração os diâmetros onde existe maior número de partículas. Quanto maior o tamanho do símbolo maior a quantidade de partículas. Todas as medidas se referem a um tempo de deposição fixado em 240 s.

Na figura 48 o crescimento dos diâmetros médios indica existir alguma relação funcional entre o TMP e as concentrações das soluções aquosas para o tempo de deposição de 240 s. Destaca-se nestes dados o valor de 22 nm para a amostra feita em uma solução com 5 mM. Além disso, quase todas as amostras apresentaram uma única distribuição com a exceção

da amostra feita em 50 mM. Na figura 44 (F) e na figura 48 (B) é possível visualizar duas distribuições de tamanhos de partículas que apresentam diâmetros de 350 nm e 80 nm. Esta observação difere consideravelmente das amostras feitas com solução metanólica tanto em 60 s quanto em 600 s (veja as figuras 34 e 36). Mudando a escala das concentrações para o logaritmo neperiano das concentrações, observa-se uma relação linear como pode ser visto na figura 49. A relação é empírica e mostra que é possível controlar o TMP das partículas pela manipulação da concentração dos sais metálicos.

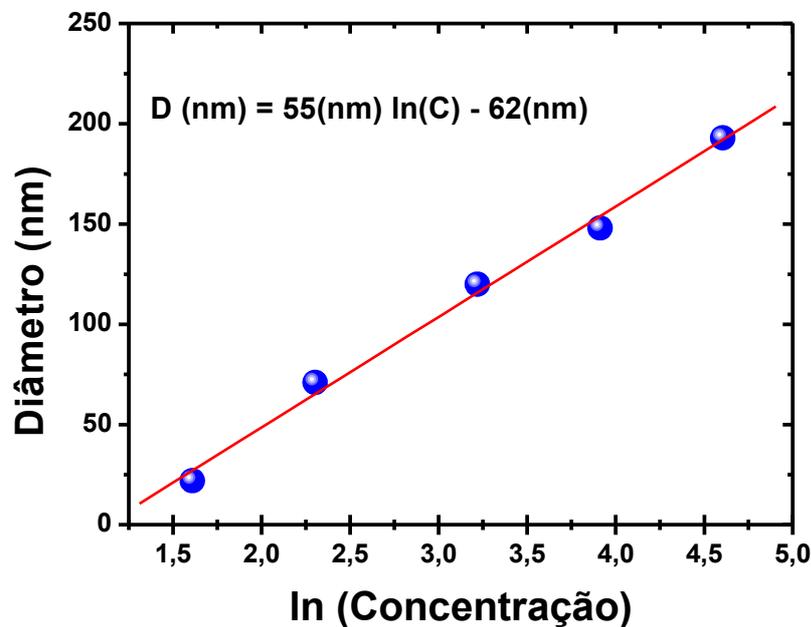


Figura 49: Dependência logarítmica do diâmetro das partículas com a composição das soluções aquosas para o tempo fixado de 240 s. D representa o diâmetro das partículas e C a concentração das soluções.

A figura 50 é referente à densidade de partículas para as amostras produzidas na série de concentrações em solução aquosa. Todas as deposições ocorreram com a duração de 240 s. Em concordância com as demais medidas de densidade superficial de partículas, não houve grande variabilidade nesta grandeza assumindo um valor médio em torno de 4×10^8 partículas/cm². Contudo observamos certa elevação dos valores até a concentração de 25 mM seguido de um declínio até a concentração de 100 mM. É possível que nessa concentração e nesse tempo de

deposição, a formação de camadas de partículas ainda não tenha ocorrido ou ainda esteja na etapa de coalescência destas como pode ser observado na figura 44 (F) com a concentração de 50 mM e tempo de depósito de 240 s..

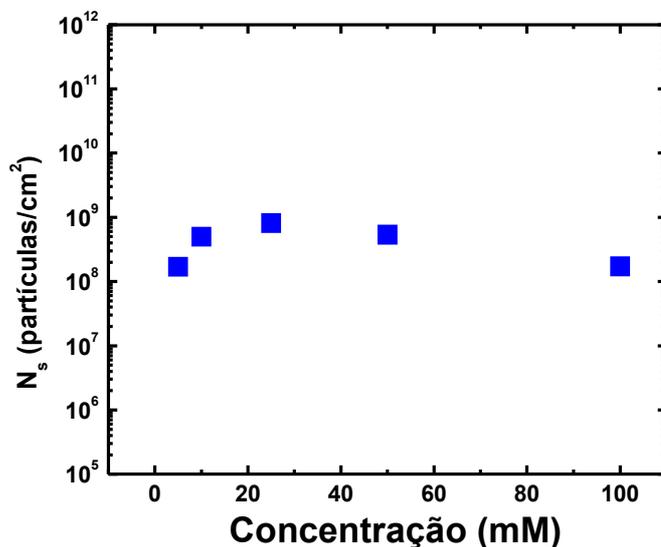


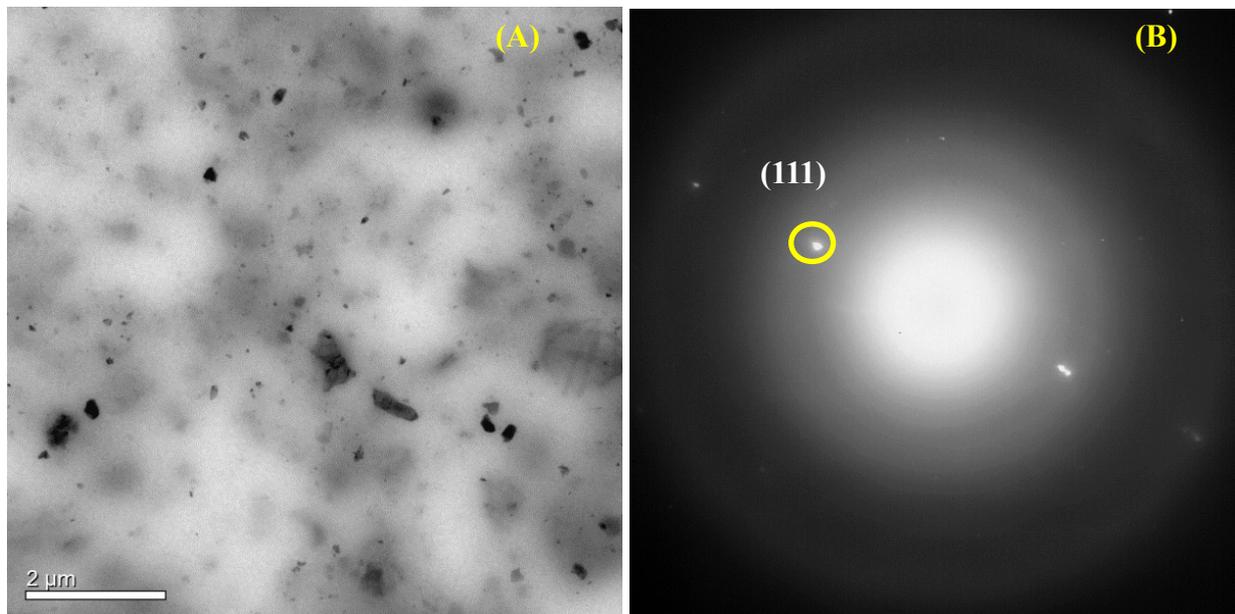
Figura 50: Densidade de partículas para amostras com diferentes concentrações para o tempo de deposição de 240 s de Ni, Fe e Mo.

5.2.2 MET das Amostras em Solução Aquosa.

O que motivou a utilização da microscopia eletrônica de transmissão foi a amostra feita em solução aquosa em uma concentração de 5 mM e tempo de deposição de 240 s. Pelas medidas de MEV o tamanho médio ponderado de 22 nm estava próximo do limite de capacidade visual na micrografia. Neste sentido, foi pensado em utilizar uma técnica microscópica de maior resolução e capacidade de magnificação, no caso a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Contudo foi necessário preparar as amostras para a esta técnica. Visto que o polidor iônico encontra-se inoperante pela queima da fonte de alta tensão, as amostra foram preparadas de outra maneira. Sendo assim, três amostras idênticas com 5mM depositadas em solução aquosa durante 240 s foram produzidas e o resultado da deposição foi raspado com um pedaço de acrílico sobre um Becker contendo álcool metílico (P.A). O

conjunto foi levado a um ultrassom para que as partículas pudessem ficar em suspensão. Em seguida, uma grade de cobre de 200 mesh revestida com um filme de carbono, foi imersa no Becker contendo as partículas e depois foi deixado evaporar o álcool para ser levada ao microscópio. Uma vez no microscópio, foi possível verificar a presença de nano e micro partículas e também pedaços de filme formados pelas mesmas.

A figura 51 (A) apresenta as imagens obtidas no MET em campo claro, a figura 51 (B) é a difração de elétrons com a indicação do ponto de difração (correspondente ao plano (111) da liga *supermalloy*) escolhido para obter a imagem em campo escuro e a figura 51 (C) a imagem em campo escuro.



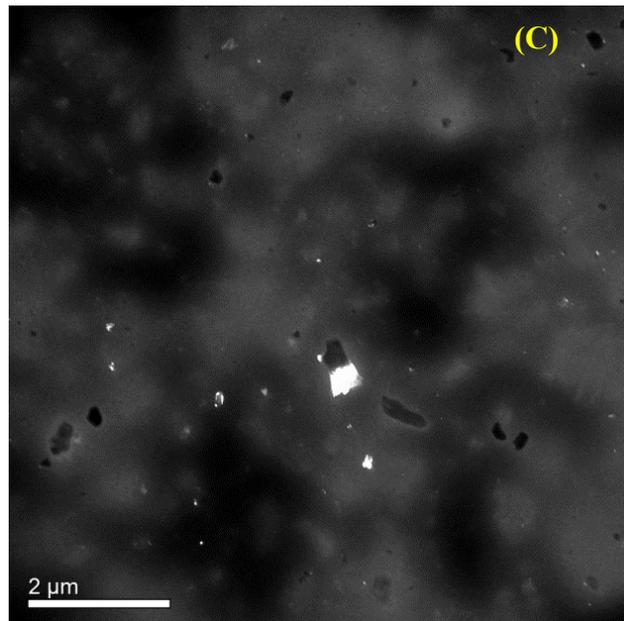
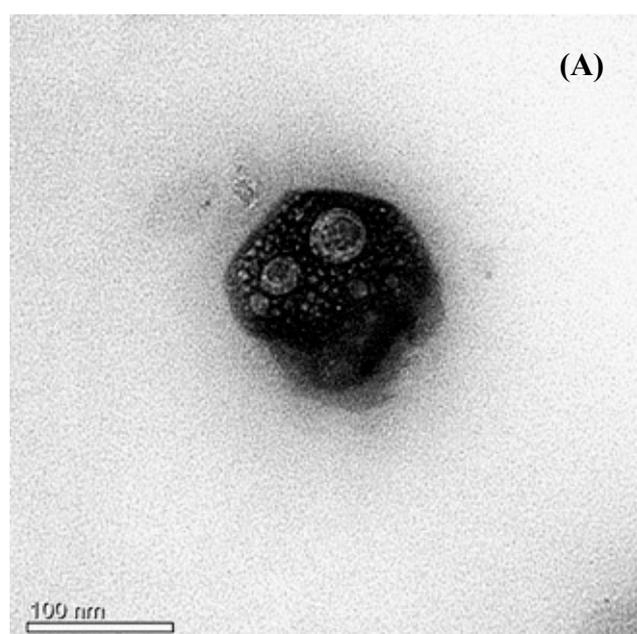


Figura 51: Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de transmissão. Magnificação de 15.000 vezes e potencial de aceleração em 110 kV.

A vantagem de se realizar a imagem em campo escuro está no fato de detectarmos estruturas cristalinas e também definir parâmetros como, por exemplo: arranjos cristalinos.

Nesta mesma amostra foi realizada uma micrografia com magnificação de 300.000 vezes. Foi possível descobrir que partículas com tamanhos de aproximadamente 100 nm são formadas por partículas ainda menores. A figura 52 mostra um mosaico de nano partículas formando uma partícula maior.



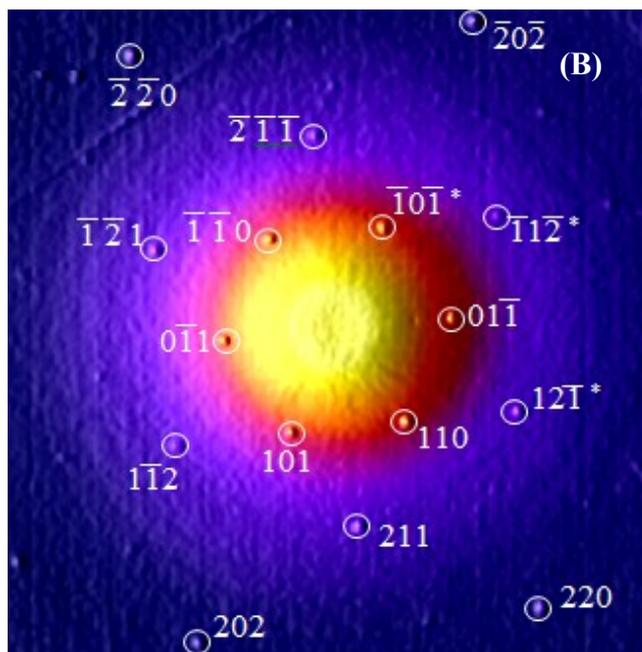


Figura 52: (A) Micrografia realizada no microscópio eletrônico de transmissão apresentando nano partículas formando uma micropartícula. Magnificação de 300.000 vezes e potencial aplicado de 110 kV. (B) Figura de difração de elétrons das partículas. * fase ordenada dentro da partícula.

O agrupamento é composto por partículas com uma pequena variabilidade de tamanhos.

Notam-se algumas partículas relativamente grandes de 25 e 40 nm. No entanto a amostra é dominada por partículas ainda menores de aproximadamente 4 nm, como pode ser visto na análise da distribuição de tamanhos na figura 53.

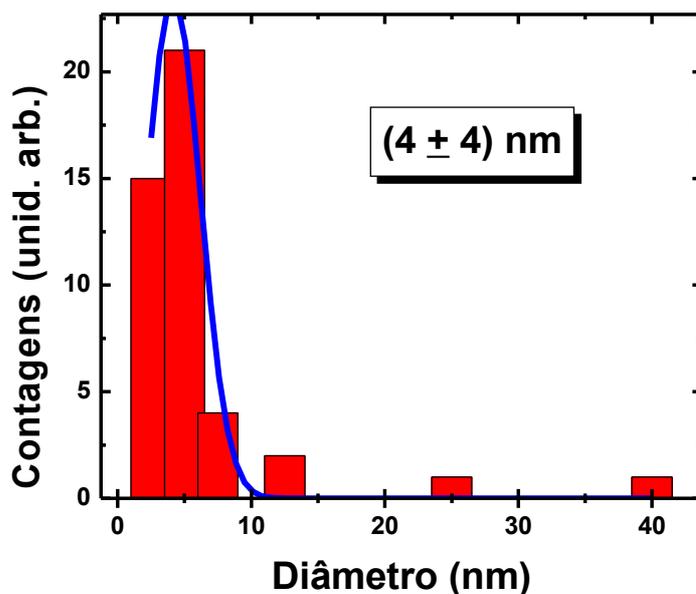


Figura 53: Distribuição do tamanho das partículas na superfície da micropartícula adquirida no MET. A concentração da solução foi de 5 mM dos sais metálicos em meio aquoso.

A figura de difração de elétrons revela uma projeção do plano (111) perpendicular ao plano da amostra, pois apresenta pontos com geometria hexagonal, onde os pontos mais distantes do centro da figura correspondem a família de planos (220) perpendiculares a orientação [111]. O hexágono mais interno corresponde a uma família de planos (110). Como é conhecido da cristalografia o plano (110) é proibido na difração em estruturas cúbicas de face centrada (*face centred cubic - fcc*), contudo estruturas ordenadas tipo $L1_2$ podem apresentar tais sinais em difração de elétrons [46].

5.2.3 Análise EDS para Amostras em Soluções Aquosas

Ao contrário das partículas em soluções metanólicas, onde a incorporação de enxofre e/ou molibdênio era muito superior à incorporação de níquel e ferro, as partículas em soluções aquosas apresentavam um sinal significativo dependendo do tamanho da partícula. Além de um pouco de carbono, oxigênio, enxofre e/ou molibdênio, níquel, ferro e cobre do substrato, nada mais foi detectado. A figura 54 mostra a relação entre o percentual atômico entre Ni e Fe presentes nas nanopartículas e micropartículas produzidas em solução aquosa.

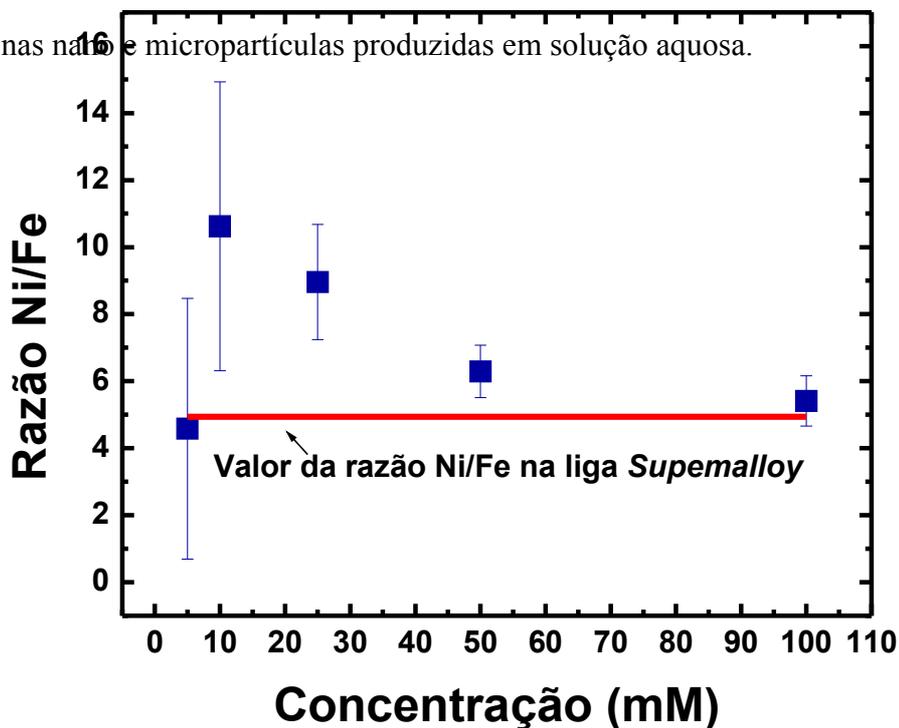


Figura 54: Gráfico representando a razão entre a quantidade de Ni e Fe depositadas em cada uma das concentrações investigadas neste trabalho. O tempo de deposição das amostras foi de 240 s com potencial aplicado de -1,3 V.

Para pequenas concentrações, existe grande proximidade do valor esperado para a liga *Superalloy*. Entretanto o intervalo, imposto pelo erro durante a contagem na análise EDS, é grande devido a quantidade de material analisado, visto que o tamanho das partículas era muito pequeno. Com o aumento da concentração da solução o erro associado a contagem diminui, pelo mesmo motivo, porém para concentrações mais altas as partículas são bem maiores e a estatística melhora reduzindo a incerteza nas medidas.

5.2.4 Difração de raios X para Amostras em Soluções Aquosas

Foi tentainvestigar as características estruturais das partículas por difração de raios X, contudo o resultado não foi satisfatório, como pode ser visto na figura 55. A figura 55 apresenta os difratogramas da amostra depositada com 100 mM durante 240 s sobre um substrato de cobre e superposto a este difratograma encontra-se o difratograma do substrato de cobre sem a amostra depositada.

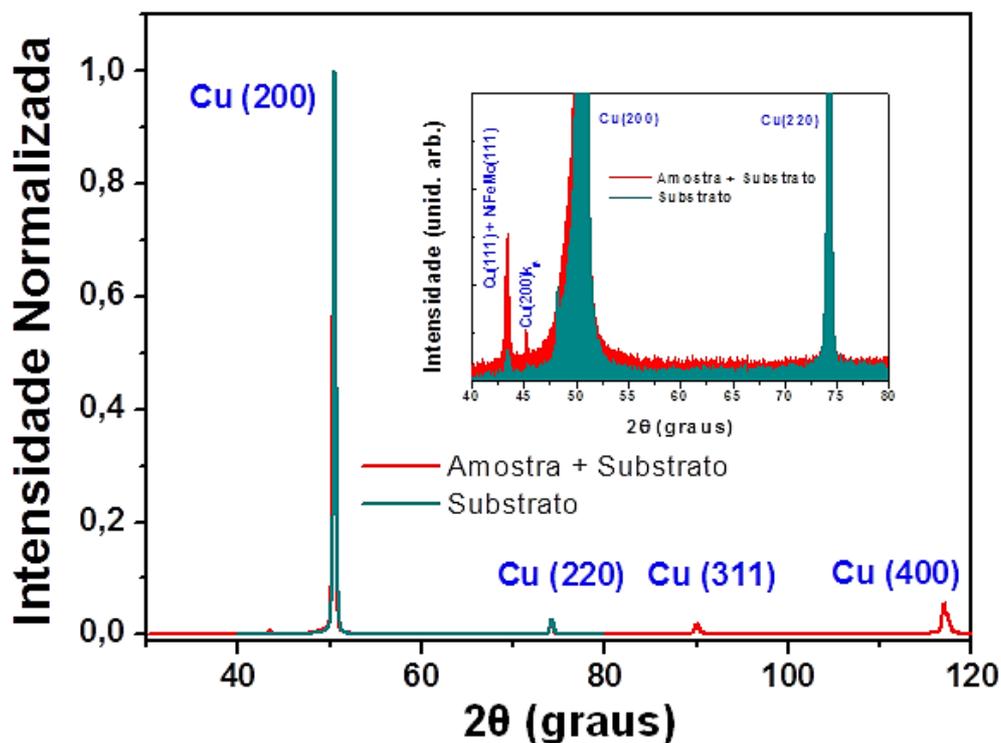


Figura 55: Espectro de difração para uma amostra com concentração total de 100 mM dos sais metálicos, eletroquimicamente depositada sobre substrato de cobre em vermelho e em ciano escuro o difratograma do substrato sem amostra depositada. A figura inserida representa uma ampliação da contagem próxima aos picos na faixa de 40 a 80 graus em relação a 2θ .

Foram subtraídas as linhas de fundo de cada difratograma e normalizados pelo pico do cobre (200) e depois superpostos. Na imagem ampliada verifica-se um pico na direção do plano (111), compatível com uma estrutura CFC. Entretanto, o cobre, que foi o substrato utilizado para as deposições, também possui estrutura CFC. Em amostras massivas o cobre possui um parâmetro de rede de $3,615 \text{ \AA}$ e a liga *Supermalloy* de $3,553 \text{ \AA}$, correspondendo a um $(\Delta a/a) = 1,7\%$. Como estas amostras estão com uma alta concentração de sacarina incorporada e sendo a sacarina uma molécula orgânica que se incorpora em filmes como um aliviador de tensões, é razoável presumir que a deformação, imposta pela estrutura ao substrato, nas nanopartículas tenha sido acomodada pela sacarina incorporada. Isto faz com que as nanopartículas apresentem as mesmas distâncias interplanares do substrato de cobre. A figura de inserção da figura 50 revela exatamente este conceito. Embora em todos os picos as intensidades

coincidissem, o pico (111) da amostra com as nanopartículas cresceu significativamente. No entanto, este é um resultado dúbio que só pode ser resolvido trocando o substrato. Como isto está fora do escopo deste trabalho optou-se por não realizar esta análise.

As amostras produzidas em solução aquosa se mostraram mais eficientes do que as produzidas em solução metanólica. A diferença aparece desde a solubilização dos sulfatos de Ni, Fe e do molibdato de sódio que é muito mais rápida e não decanta originando corpo de fundo mesmo depois de passado longo tempo sem uso das soluções. Os sulfatos de ferro e níquel e o molibdato de sódio eram muito mais fáceis de solubilizarem em água. A mesma observação vale para a sacarina e o citrato de sódio. Esta pode ser uma explicação para que a quantidade de regiões depositadas em solução aquosa ter sido muito maior e mais fácil de serem encontradas do que em metanol. Outra diferença está na variação da intensidade com que ocorre a evolução de hidrogênio. Com o aumento da concentração, o hidrogênio evolui com mais rapidez. Este fator acaba influenciando a eficiência no processo de oxidorredução e justifica a eficiência em água ter sido menor do que a eficiência em metanol (P.A). O estudo buscou manter constante o potencial de redução aplicado, fixando-o em -1,3 V. Os efeitos da variação deste potencial ainda não foram investigados. A manutenção das quantidades de sacarina sódica e citrato de sódio foram mantidas constantes e inibiu que os picos de redução sofressem deslocamentos apreciáveis.

Os mesmos tempos de deposição não puderam ser aplicados em ambos os eletrólitos. Em metanol, pode-se deixar a deposição ocorrer em tempos muito maiores sem que as estruturas coalescessem. Provavelmente a temperatura das soluções também seja um dos fatores responsáveis por uma variação na quantidade de elementos eletroquimicamente depositados em metanol. Pelo fato de não poder contar com um banho termostático que permitisse compensar as variações de temperatura ambiente, este problema foi contornado realizando diversas deposições enquanto a temperatura das soluções reduzia-se devido à

exposição ao ambiente. Sempre uma ou mais chapas apresentavam deposições para uma mesma solução metanólica.

As nanopartículas produzidas em água se mostraram relativamente mais definidas, mais homogêneas e mais bem distribuídas quando depositadas sobre as chapas de cobre, quando comparadas as depositadas em metanol. Nas amostras feitas em água, as partículas podiam ser encontradas por toda a amostra e não apenas em regiões próximas das bordas como nas soluções metanólicas. O agrupamento das partículas em água depende sim do local. No centro, das amostras, elas se empilham muito mais facilmente do que nas bordas.

As cronoamperometrias em água apresentaram maior condutividade reduzindo sensivelmente o sinal de ruído que era visto em metanol. Isto se deve a maior solubilidade dos sais metálicos em água do que em metanol. Outro resultado que corrobora para entender melhor a condutividade são as ciclovoltametrias em meio aquoso que exibem maiores valores de corrente elétrica que em solução metanólica.

Durante as deposições foi também medido o pH juntamente com a temperatura. Este fator não variou significativamente com a variação das concentrações dos eletrólitos, este se manteve em torno de 5,4 para a temperatura de 21 °C.

5.3 Modelo de Formação e Crescimento das Partículas

De antemão, já se sabia que era possível a produção de esferas das ligas nas quais havia a presença de molibdênio na sua composição. Um trabalho realizado por Müller *et al.*[47], já tratou sobre o assunto. Neste trabalho, a formação das partículas está baseada na construção de um polioxidomolibdato, $\{(Mo)Mo_5\} \equiv [(Mo)Mo_5O_{21}]^{6-}$, conforme apresentado na figura 56.

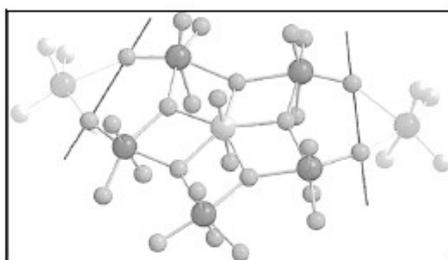


Figura 56: Esquema do $\{(Mo)Mo_5\}$. Na estrutura molecular existe um Mo no centro (cinza claro) cercado de cinco átomos de Mo (cinza escuro). As demais esferas menores representam os átomos de oxigênio [47].

O polioxidomolibdato é a base de uma estrutura pentagonal com um átomo de molibdênio no centro da face e os cinco restantes nos vértices do pentágono. A estrutura fica ligada a outros cinco semelhantes. Entretanto, a superestrutura somente pode assumir configurações tridimensionais. Quando a superestrutura se fecha forma um dodecaedro ilustrado na figura 57. O dodecaedro passa a ser o núcleo de crescimento de estruturas ainda maiores com forma esférica [47].

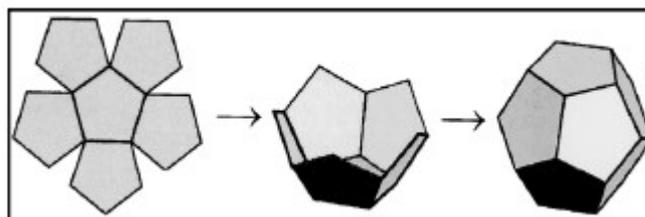


Figura 57: Construção do dodecaedro a partir do polioxidomolibdato $\{(Mo)Mo_5\}$ [47].

O modelo apresentado na figura 58 é fruto da observação das micrografias realizadas nos microscópios eletrônicos de varredura e transmissão, e, além disso, é uma regra geral que leva em consideração tanto o crescimento em função do tempo de eletrodeposição como o aumento da concentração das soluções tanto em soluções aquosas quanto metanólicas. A tendência das partículas logo após a nucleação é formar pequenos agrupamentos. Em seguida, estes agrupamentos se tornam mais numerosos formando malhas de micro e nano partículas. Quando o número é suficientemente grande, elas se fundem e formam camadas. Quando o tempo de deposição é grande o bastante, estas camadas se partem formando placas. O processo de nucleação e crescimento continua sobre estas.

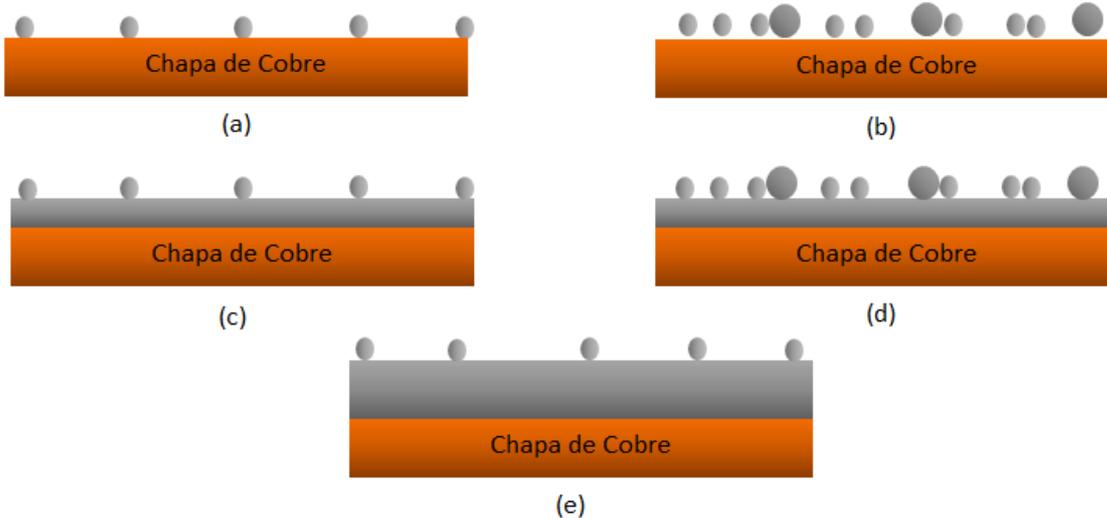
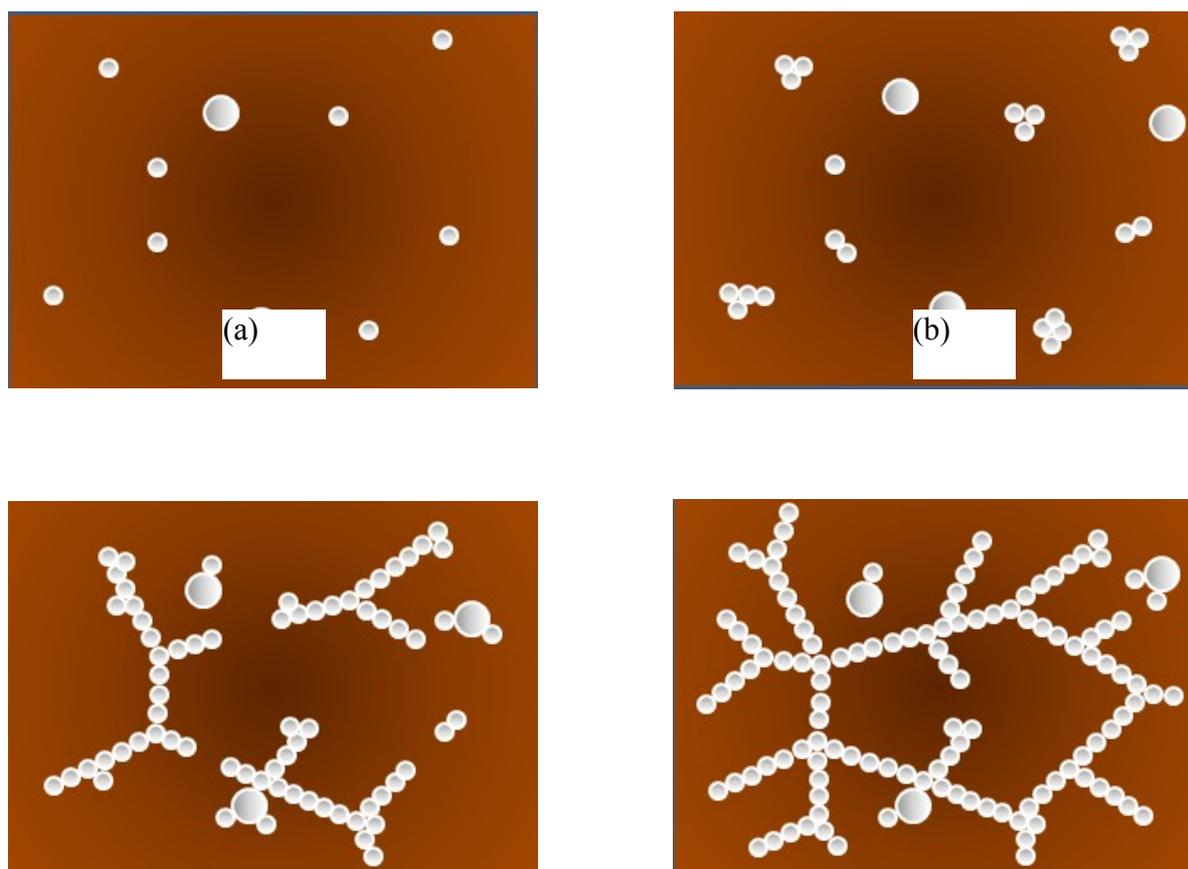


Figura 58: Modelo representando a evolução da produção de nano e micro partículas em função do tempo de deposição e da composição. A sequência revela um padrão de crescimento e junção das partículas iniciando-se (a) sempre com nano partículas espalhadas. Com o passar do tempo elas tendem a se aglomerar e crescer (b) resultando em um substrato com um sem número de partículas (c) e (d). Este padrão se repete fazendo com que os depósitos sejam realizados em patamares de nano e micro partículas como se vê em (e).

A figura 59 mostra um modelo adicional, também oriundo deste trabalho, que serve para entender melhor o processo de crescimento das nanopartículas. Este modelo representa a vista superior das amostras.



(c)

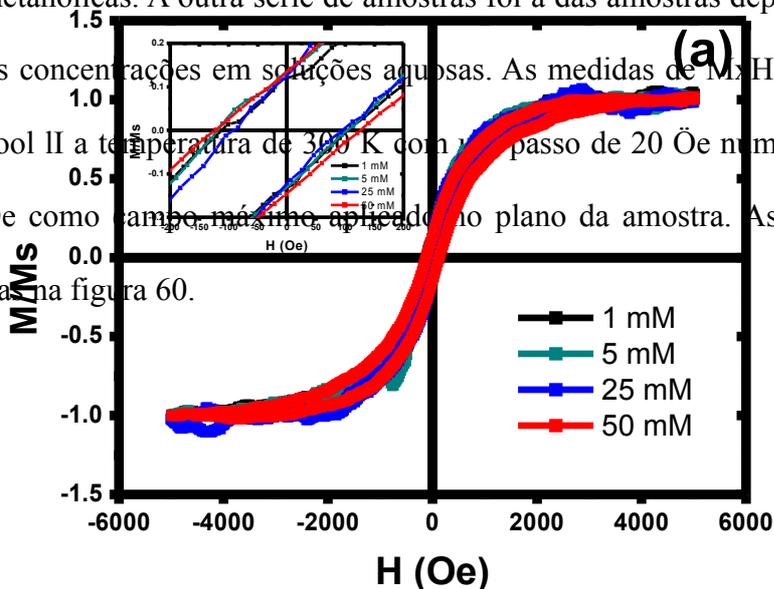
(d)

Figura 59: Modelo com vista superior representando em (a) a nucleação (b) crescimento e aglomeração (c) ligação entre os aglomerados e (d) base para crescimento de novas nano e micropartículas sobre chapa de cobre comercial por método de eletrodeposição potencioestática em solução metanólica e aquosa em função do aumento da concentração das soluções e tempo de deposição.

Na figura 59 há a proposta de como as partículas ficam dispostas na superfície, e seguem a sequência: figura 59 (a) várias partículas depositadas instantaneamente, figura 59 (b) e (c) agrupam-se, e figura 59 (d) crescem em malha até recobrirem o substrato. O aumento da população de nano e micropartículas promove o surgimento de camadas. Sobre estas mesmas camadas outras partículas nucleiam e crescem refazendo-se o ciclo. As placas que surge são partículas que acabaram se agrupando e fundindo umas sobre as outras.

5.4 Medidas das Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas foram medidas para duas séries de amostras. A série das amostras depositadas em diferentes concentrações cada uma com o tempo de depósito de 600 s em soluções metanólicas. A outra série de amostras foi a das amostras depositadas durante 240 s em diferentes concentrações em soluções aquosas. As medidas de M/H foram realizadas no PPMS Ever Cool II a temperatura de 300 K com um passo de 20 Oe numa rampa de 20 Oe/s, tendo 5.000 Oe como campo máximo aplicado no plano da amostra. As curvas de histerese podem ser vistas na figura 60.



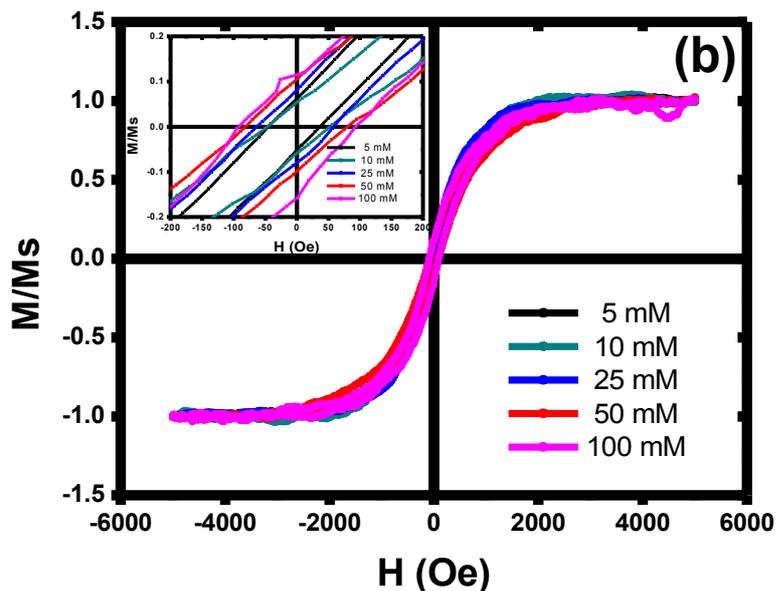
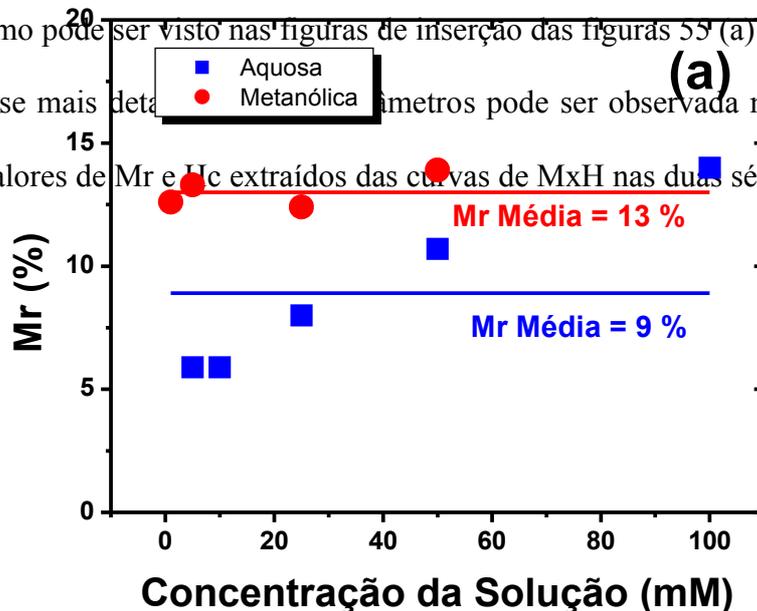


Figura 60: Medidas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado. (a) série metanólica e (b) série aquosa.

Assim como nas ciclovoltametrias as curvas de $M \times H$ não são significativamente alteradas pela concentração da solução em metanol. Em contra partida, as medidas em solução aquosa mostram mudanças significativas na magnetização de remanência (M_r) e no campo coercivo (H_c), como pode ser visto nas figuras de inserção das figuras 55 (a) e 55 (b).

Uma análise mais detalhada dos parâmetros pode ser observada na figura 61. Nesta figura temos os valores de M_r e H_c extraídos das curvas de $M \times H$ nas duas séries de amostras.



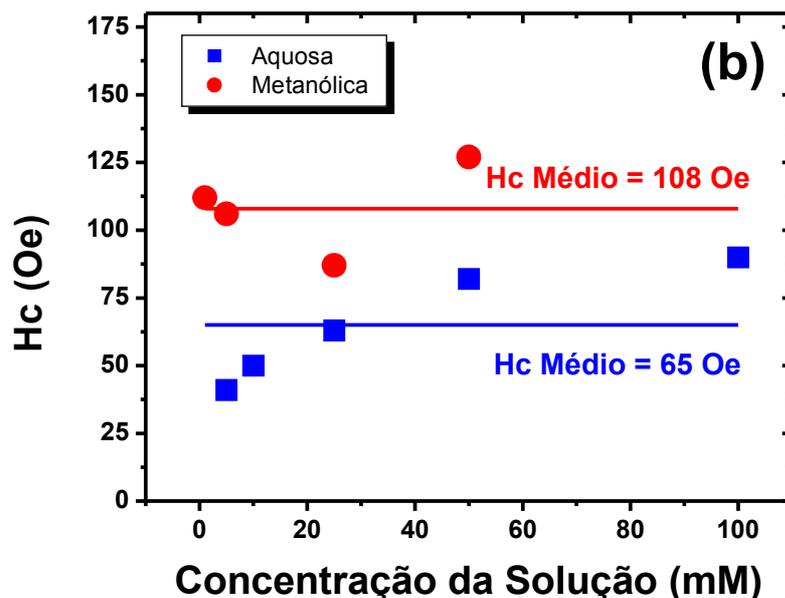


Figura 61: (a) Valores de magnetização de remanência (M_r), (b) Valores do campo coercivo (H_c). As séries das amostras produzidas são em solução aquosa e metanólica em função da concentração dos sais metálicos durante 240 s e 600 s, respectivamente.

Como pode ser visto na figura 61 (a), há uma profunda diferença no comportamento magnético das nanopartículas produzidas em solução metanólica e em solução aquosa. Na solução metanólica M_r quase não varia e podemos estimar um valor médio de 13%, considerado bom para futuras aplicações biomédicas, como por exemplo: tumores. Para as amostras produzidas em solução aquosa vê-se claramente um comportamento evolutivo de M_r com a concentração dos sais metálicos. Embora não faça muito sentido estimamos um valor médio de M_r para a série de solução aquosa para fins de comparação com a série metanólica, obtendo-se um valor de 9% e isto é ainda melhor. A mesma análise foi realizada com os campos coercivos. Neste caso os valores de H_c têm uma variabilidade maior, mas mesmo assim estimamos um valor médio de 108 Oe para a série metanólica. Assim como no caso da

dependência dos valores de Mr com a concentração das soluções aquosas, os valores de Hc também aparentam uma dependência funcional com este parâmetro. Também neste caso estimamos um valor médio, embora não faça sentido, só para comparação com a série metanólica. O valor obtido foi de 65 Oe, quase metade do valor encontrado nas soluções metanólicas.

Na tentativa de compreendermos melhor o comportamento magnético das duas séries, realizamos outra análise verificando os valores de Mr e Hc com os valores de tamanho médio ponderado das partículas, o resultado pode ser visto na figura 62.

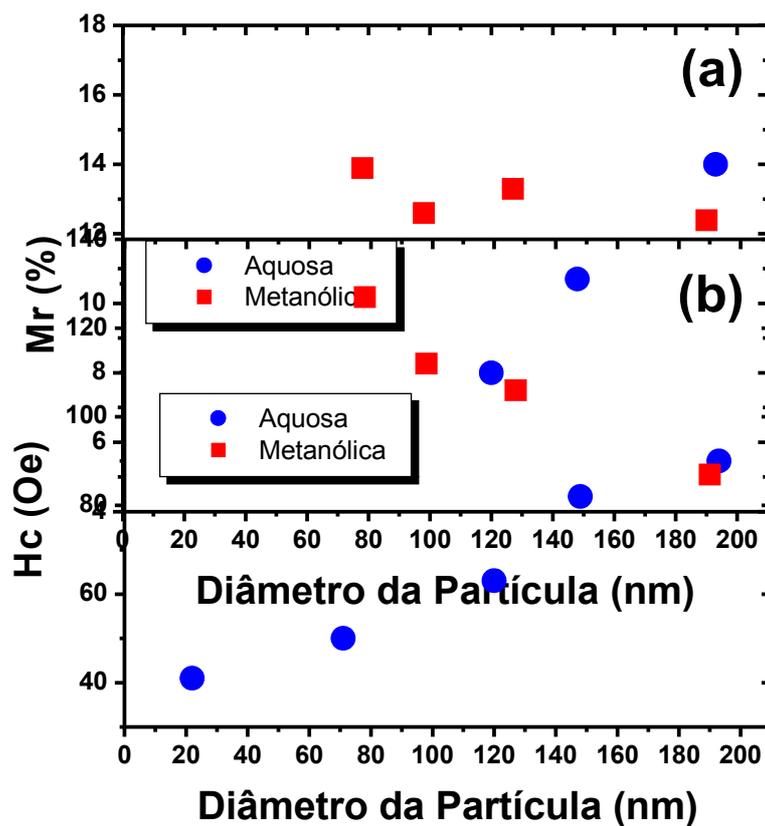


Figura 62: (a) valores de Mr e (b) Valores de Hc. Os valores foram confrontados com o tamanho médio ponderado das partículas.

Na figura 62 pode se verificar claramente qual o parâmetro físico que governa as propriedades magnéticas. A remanência na série metanólica cai quase linearmente com o aumento do tamanho das partículas e a coercividade ainda mais fortemente. Relembrando da dificuldade de se obter os dados composicionais das partículas por EDS nas amostras produzidas em soluções metanólicas, estes resultados magnéticos sugerem que na medida em que as partículas crescem não ocorre uma maior incorporação de metais magnéticos. Os resultados sugerem que os materiais magnéticos ficam mais diluídos na medida em que as partículas crescem aumentando a distância média entre elas e reduzindo o seu acoplamento magnético. Obviamente deverão ser feitas mais amostras e estudos mais detalhados para confirmar esta hipótese. No tocante a série aquosa os resultados são promissores, o Hc decai com a redução do tamanho das partículas e os dados de remanência mostram uma tendência a se estabilizar em 6 Oe para partículas menores que 70 nm o que pode caracteriza-las como partículas superparamagnéticas. Na literatura partículas de Fe_2O_3 depositadas eletroquimicamente tem apresentado valores de Hc de 13 Oe e Mr de 17% medidos a 300 K

para partículas entre 10 a 20 nm, que são consideradas superparamagnéticas [46]. Comparando os resultados da literatura com os resultados deste trabalho pode se dizer que são excelentes, mas deve se ter cuidado, pois medidas magnéticas mais detalhadas devem ser realizadas, lembrando que o passo foi de 20 Oe e só o erro instrumental é de 10 Oe. Isto significa que os valores de H_c podem ser ainda menores. Mesmo assim os dados são muito promissores.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6.0 Conclusões

Foi obtido sucesso na eletrodeposição de partículas tanto em soluções metanólicas quanto em soluções aquosas.

A influência do tempo de deposição afeta o preenchimento das partículas na superfície e que para longos tempos ocorre a formação de filmes, sendo cíclico o processo de nucleação, coalescência e produção de camada.

A concentração da solução afeta diretamente o tamanho das partículas, particularmente nas soluções aquosas, onde foram obtidos resultados de até 20 nm para soluções aquosas de 5 mM e partículas de 200 nm para soluções de 100 mM.

Foi possível encontrar uma relação empírica que permite prever, com boa aproximação, o Tamanho Médio Ponderado das partículas produzidas em solução aquosa em função da concentração das soluções.

O molibdato de sódio e a proporção entre sacarina sódica e citrato de sódio contribuem na morfologia das partículas deixando-as mais esféricas.

As partículas produzidas em solução aquosa e analisadas pela técnica EDS apresentaram relações entre Ni e Fe concordantes com as da liga *Supermalloy* massiva.

As medidas magnéticas sugerem um comportamento superparamagnético das partículas produzidas em solução aquosa a partir de 70 nm.

REFERÊNCIAS

[1] NETO, E. A. B.; RIBEIRO, C.; ZUCOLOTTI, V. **Síntese de Nanopartículas de Prata para Aplicação na Sanitização de Embalagens**. Revista Comunicado Técnico, ISSN 1517-4786 Novembro, São Carlos, SP, 2008.

[2] LEGGETT, R.; LEE-SMITH, E. E.; JICKELLS, S. M.; RUSSELL, D.; **“Intelligent” fingerprinting: simultaneous identification of drug metabolites and individuals by using antibody-functionalized nanoparticles**. *Angewandte Chemie International Ed.* 46 (2007) 4100–4103.

[3] PINHEIRO, L. B.; RAIMANN, P. E. **Extração de DNA em impressões digitais já reveladas com carbono de chumbo II, óxido de ferro II e ninidrina**. Revista do Instituto Geral de Perícias nº4, 2011.

[4] HAO, B. R.; XU, R. X. Z.; HOU, Y.; GAO, S.; SUN, S. *Advanced Materials*, 22 (2010) 2729.

[5] SNIADOCKI, N. J. **Minireview: A Tiny Touch: Activation of Cell Signaling Pathways**

with Magnetic Nanoparticles. *Endocrinology* 2010 151:451-457 originally published online Dec 16, 2009; doi: 10.1210/en.2009-0932.

[6] WOO, K.; HONG, J.; CHOI, S.; LEE, H. W. ; AHN, J. P.; KIM, C. S.; LEE, S. W. **Chemical Materials**, 16 (2004) 2814.

[7] CULLITY, B. D. e GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials.** 2nd edition. Wiley, New Jersey, 2009, 550p. il. ISBN 978-0-471-47741-9.

[8] XU, J.; YANG, H.; FU, W.; DU, K.; SUI, Y.; CHEN, J.; ZENG, Y.; LI, M.; ZOU, G. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 309 (2007) 307.

[9] ILIEVESKI, F.; TEPPER, T.; ROSS, C. A. **IEEE Transactions on Magnetics**, 39 (2003) 3172.

[10] FALDINI, S. B. **Eletroquímica.** Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2003.

[11] HABASH, R.W.Y.; BANSAL, R.; KREWSKI, D. and ALHAFID, H.T. **Thermal therapy, Part 1: An introduction to thermal therapy, Critical Reviews in Biomedical Engineering**,

34(6), (2006), 459-489.

[12] KAKUNO, E. M. **Estudo de nanoestruturas magnéticas Co-Fe-Cu eletrodepositadas.** Dissertação de Mestrado em Física – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba 1997.

[13] CHIH-WEN, C. **Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials.** Dover Publications, Inc. USA 1987.

[14] MAHMOUDI, M.; SANT, S.; WANG, B.; LAURENT, S.; SEN, T. **Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONS): Development, surface, modification and applications in chemotherapy.** *Advanced Drug Delivery Reviews* 63 (2011) 24-46.

[15] LACAVAL, Z. G. M.; MORAIS, P. C.; **Parcerias Estratégicas**, 18 (2004) 73.

[16] MENEZES, J.C.A. **Obtenção de nanopartículas de níquel via processo aquoso e sua aplicação na metalização de fibras naturais.** Tese (Pós Graduação em Física). Universidade Federal de Sergipe, 2010.

[17] ECHEVARRIA-URAGA, J.J.; et al. **Administración intrararterial de un magnetofluido termoterapêutico en un modelo experimental de metástasis hepáticas. Estudio de distribución con resonancia magnética y espectrometría.** *Radiología*. 2012: 54(3): 251-259.

[18] CORNELL, R. M., and SCHWERTMANN, U., 1996. **The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses.** VCH Verlagsgesellschaft Weinheim.

- [19] FABIAN, F.A. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Maguemita Suspensas em NaOH a 10% e HCl**. Monografia (Departamento de Física). Universidade Federal de Rondonia, 2009.
- [20] ELIAS, A.; TSOURKAS, A. **Imaging circulating cells and lymphoid tissues with iron oxide nanoparticles**. Hematology, 2009.
- [21] TEJA, A.S; KOH, P.Y. **Synthesis, Properties, and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles**. School of Chemical & Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta. v.55, p. 45 - 55, 2009.
- [22] GUPTA, A.K.; GUPTA, M. **Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications**. Biomaterials 26 (2005) 3995–4021.
- [23] GAIOTTO, P. B. C. **Ensaio no Processo de Eletrodeposição da Liga Magnética Supermalloy**. Dissertação de Mestrado, PIPE - UFPR, Curitiba, 2007.
- [24] VENDRAME, S. C. **Síntese, Caracterização e Análise de Citotoxicidade de Nanopartículas de Magnetita para Aplicações Biomédicas**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Guarapuava, PR, 2011.
- [25] STAROWICZ, M.; STAROWICZ, P.; ZUKROWSKI, J.; PRZWOZNIK, J.; LEMANSKI, A.; KAPUSTA, C.; e BANAS, J. **Journal of Nanoparticles Research**, **13** p.7167-7176, (2011).
- [26] LEE, S. G.; KIM, J. P.; KWON, I. C.; SHIN, D. S.; HAN, S. S. & LYOO, W. S. - **J. Appl. Polym. Sci.**, **101**, p.4064 (2007).
- [27] FALDINI, S. B. **Eletroquímica**. Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2003.
- [28] PONTE, H. de A. **Eletroquímica aplicada e Corrosão**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- [29] MATTOS, O. R. E SILVA, M. S. **Um potenciostato/Galvanostato rápido de projeto nacional**. CBPF – NT – 001/83. Rio de Janeiro, 1983.
- [30] RUSSEL, J. B. **Química Geral Volume 2**. 2ª Edição. São Paulo: Makron Books, 2012, 628 p. ISBN 8534601518.
- [31] OLIVEIRA, R.; FERNADES, C. **Estudo e Determinação do “pH”**. Disponível em: <http://www.dec.ufcg.edu.br/saneamento/PH.html>. Último acesso em 20/01/2012.
- [32] LALLEMAND, F.; COMTE, D.; RICQ, L.; REAUNAX, P.; PAGETTI, J.; DIEPPEDALE, C.; GAUD, P. **Effects of Organic Additives on Electroplated Soft Magnetic CoFeCr Films**. Applied Surface Science 225, 59 – 71, 2004.
- [33] RICQ, L.; LALLEMAND, F.; GIGANDET, M. P.; PAGETTI, J. **Influence of Sodium Saccharin on the Electrodeposition and Characterization of CoFe Magnetic Film**. Surface and Coatings Technology, 138, 278, 2001.

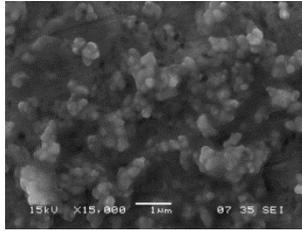
- [33] ZOSKI, C. G. editado por. **Handbook of Electrochemistry**. New Mexico State University Department of Chemistry and Biochemistry Las Cruces, New Mexico, USA. Elsevier 2007.
- [34] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. Editora Quinn, Woodbine, EUA inc. 1980.
- [35] DISCHER, D. E.; MOONEY, D. J.; ZANDSTRA, P. W. **Growth factors, matrices, and forces combine and control stem cells**. Science 324 (2009) 1673–1677.
- [36] PODLAHA, E. J. and LANDOLT, D. In **“Induced Codeposition I. An Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys.”**Journal of Electrochemical Society, **143** No 3, 885-899, (1996).
- [37] BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys**, 1-2, The Academic Press, Inc., New York (1963) .
- [38] BEARDEN, J.A. **“X-Ray Wavelengths”**, **Reviews of Modern Physics**, **39** n° 1, pag. 78-124 (1967).
- [39] SCHARIFKER, B.; HILLS, G. **Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation**. Electrochemistry Acta. Vol. 28, n° 7. 879-889. 1983.
- [40] MALISKA, A. M. **Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Acessado em janeiro de 2012.
- [41] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura, aplicações e Preparação de Amostras, Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores**. Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM) do IDEIA-PUCRS. Porto Alegre 2007.
- [42] BENIAC, D. et al. **An Introduction to Electron Microscopy**. FEI company. Último acesso em 21/02/2012.
- [43] PADILHA, A. F. **Microscopia Eletrônica de Transmissão**. EPUSP. São Paulo. Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf. Último acesso em 30/07/2012.
- [44] REIMER, L. **Transmission Electron Microscopy**. 4ª edição, Springer Verlag, Berlin, 1997.
- [45] FORNER, S. em **“The Vibrating Sample Magnetometer – Experiences of a Volunteer”**, Journal of Applied Physics, 79 no 8 ,pag. 4740-4745 (1996).
- [46] EDINGTON, J. W., In **“Monographs in Pratical Electron Microscopy in Materials Science”**, vol 2, Ed. Physical Technical Library (1975).
- [47] MÜLLER, A.; KÖGERLER, P.; DRESS, A. W. M.; Giant **metal-oxide-based spheres and their topology: from pentagonal building blocks to keplerates and unusual spin systems**. Coordination Chemistry Reviews, 222 193-218, (2001).

[48] QUANTUM, D. **Physical Property Measurement System (PPMS)**. Campinas – SP. Disponível em: <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>. Último acesso em 10/10/2012.

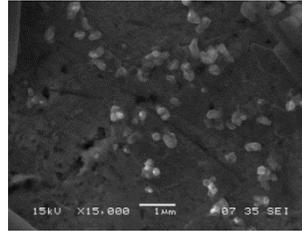
APÊNDICE A

(Solução Metanólica)

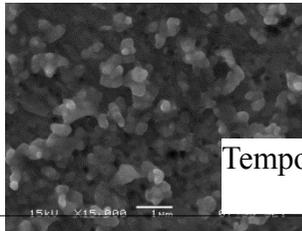
(1d)



(1c)

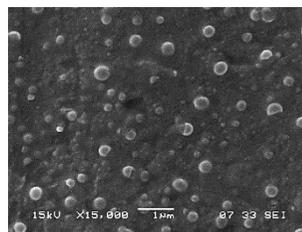


(1b)



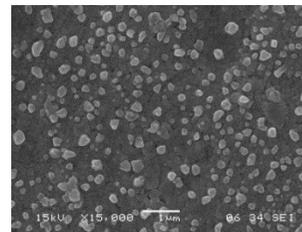
Tempo (s)

(1a)

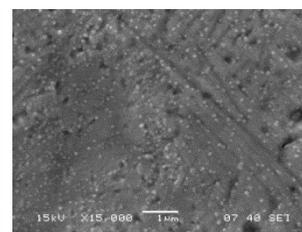


(2a)

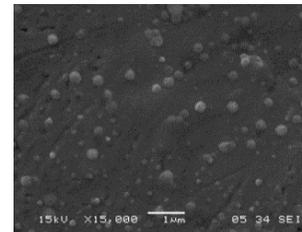
(3a)



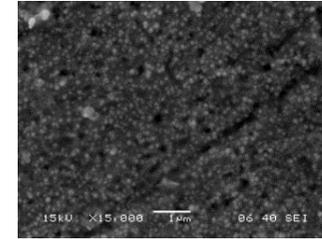
(4a)



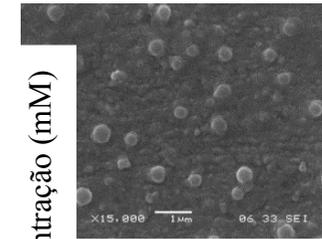
(5a)



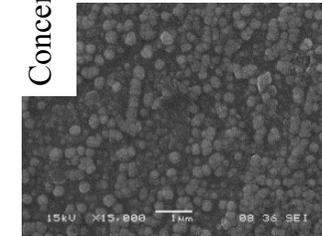
(5d)



(5c)



(5b)



Concentração (mM)

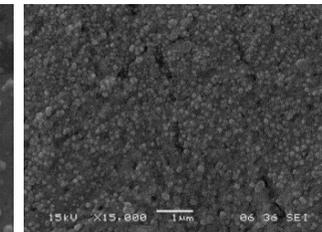


Figura 63: Na vertical estão dispostas duas séries de concentrações dos elementos Fe , Al e Mo para diferentes tempos de deposição. Na horizontal está disposta a série temporal dos mesmos elementos para a concentração de 50 mM. Os itens ao lado das imagens representam combinações dadas, respectivamente por (1a) 50 mM 60 s, (2a) 50 mM 120 s, (3a) 50 mM 240 s, (4a) 50 mM 480 s, (5a) 50 mM 600 s, (5b) 25 mM 600 s (5c) 5mM 600 s, (5d) 1 mM 600s.

APÊNDICE A

(Solução Aquosa)

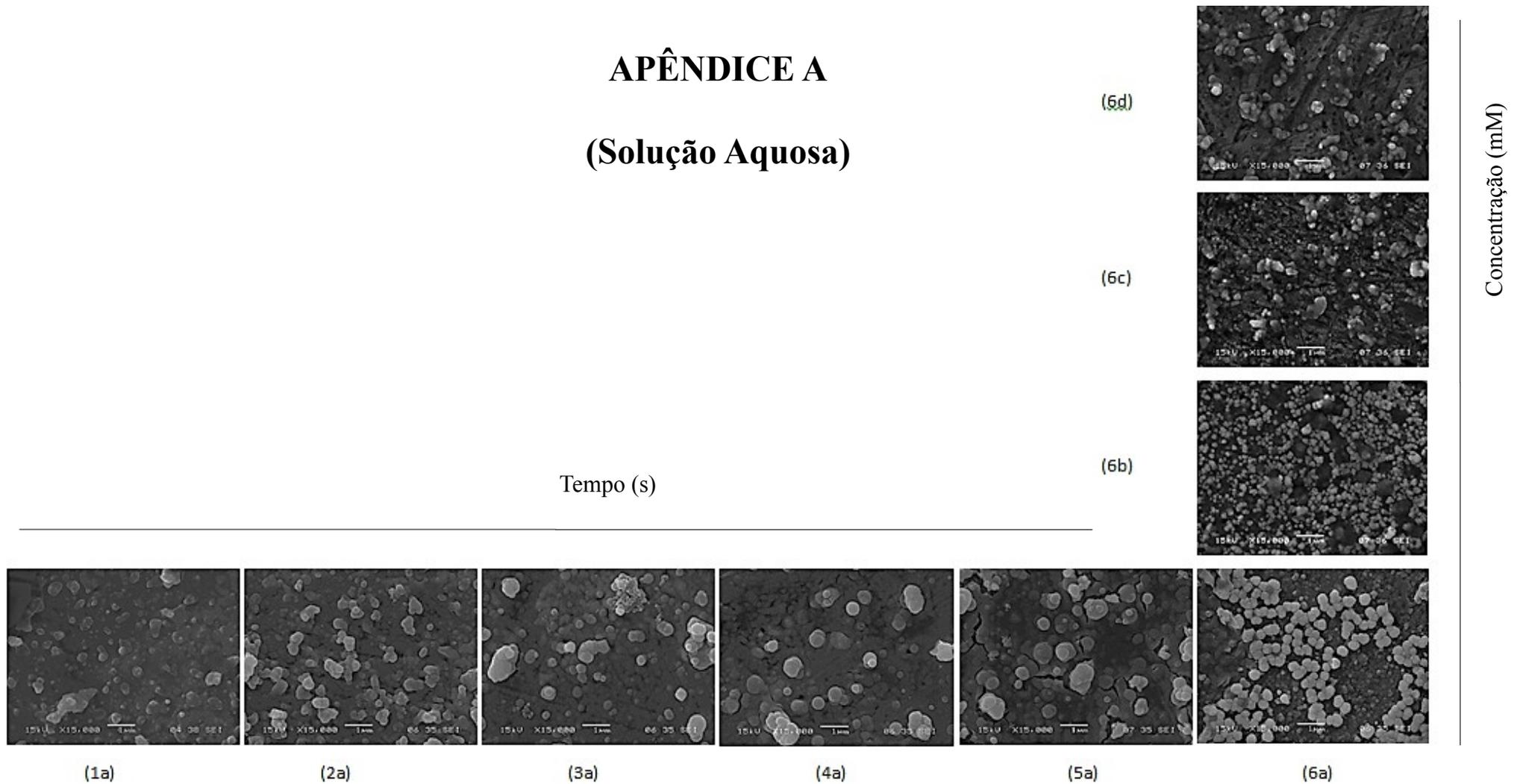


Figura 64: Na vertical está disposta a série de concentrações dos elementos Fe, Ni e Mo. Na horizontal está disposta a série temporal dos mesmos elementos para a concentração de 50 mM. Os itens ao lado das imagens representam combinações dadas, respectivamente por (1a) 50 mM 10 s, (2a) 50 mM 30 s, (3a) 50 mM 60 s, (4a) 50 mM 90 s, (5a) 50 mM 120 s, (6a) 50 mM 240 s (6b) 25 mM 240 s (6c) 10 mM 240 s, (6d) 5 mM 240 s.

APÊNDICE B

Trabalhos Apresentados em Congressos Nacionais

MUCHENSKI, F.; MATTOSO, N. **Characterization of nano and micro magnetic beads produced by electrodeposition.** XXIII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2011, Búzios – RJ.

MUCHENSKI, F.; MATTOSO, N. **The influence of deposition time and concentration solution to magnetic beads production.** XI Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting 2012, Florianópolis-SC.

TRABALHOS FUTUROS

Buscar e avaliar possíveis variações químicas e morfológicas das nano e micropartículas produzidas em solução aquosa para potenciais de redução diferentes do aplicado neste trabalho.

Investigar a dependência do tamanho, forma e composição das partículas em função da variação do pH das soluções.

Realizar deposições com outros materiais como eletrodo de trabalho. Verificar qual o nível de aderência das partículas depositadas sobre diferentes substratos.

Remover as partículas da superfície dos substratos e colocá-las em suspensão em meio aquoso e buscar meios para se investigar os efeitos destas *in vivo*. Bem como, associá-las às moléculas orgânicas e fármacos.