



**Universidade de Brasília – UnB**

**Instituto de Física – IF**

**ESTUDO DA ESTRUTURA LOCAL DE NANOPARTÍCULAS DE  
FERRITA DE MANGANÊS POR XANES E DIFRAÇÃO DE  
NÊUTRONS E RAIOS X**

**FERNANDO HENRIQUE MARTINS DA SILVA**

**BRASÍLIA – DF  
2011**



**Universidade de Brasília – UnB**

**Instituto de Física – IF**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM FÍSICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:  
FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA**

**APRESENTADA POR:  
FERNANDO HENRIQUE MARTINS DA SILVA**

**ESTUDO DA ESTRUTURA LOCAL DE NANOPARTÍCULAS DE  
FERRITA DE MANGANÊS POR XANES E DIFRAÇÃO DE  
NÊUTRONS E RAIOS X**

**BANCA EXAMINADORA:**

**PROF. DR. JÉRÔME DEPEYROT  
PROF. DR. JULIANO DE ANDRADE GOMES  
PROF. DR. FÁBIO LUIS DE OLIVEIRA PAULA**

**(ORIENTADOR – IF/UNB)  
(MEMBRO – IC/PCDF)  
(MEMBRO – IF/UNB)**

“Tudo dorme sobre a Terra e é preciso descobri-lo.  
Nisto reside o talento.”  
(Goethe)

**Aos meus pais, Maria Ivonete Martins de Oliveira e Adelson de Oliveira da Silva,**

O meu muitíssimo obrigado por serem minha base e por acreditar em mim durante todos os momentos de minha vida. Vocês são tudo para mim!

**Ao meu irmão, Neil Martins da Silva,**

Obrigado pelos momentos de descontração e alegria que me proporcionou durante esses longos anos de UnB.

**Ao meu querido filho, Henrique Martins Maros da Costa,**

Por, ainda pequeno, entender minhas ausências e por ser assim, tudo pra mim.

**Ao meu Tio, Osvaldo Soares de Oliveira Júnior,**

Por sempre ser meu ídolo e minha maior fonte de inspiração. Obrigado por ter aberto o caminho nesta longa trajetória em busca do conhecimento.

**A todos meus familiares,**

Agradeço a vocês que me apoiaram desde correções ortográficas a momentos de descontração. Cada um de vocês foi bastante especial para mim, em particular Priscilla Toledo, por compreender meus momentos de ausência!

## AGRADECIMENTOS

Muitas são as pessoas que ajudaram na elaboração deste manuscrito. Vocês ajudaram a tornar esta dissertação de mestrado uma realidade. Sem vocês este livro não passaria de um monte de folhas em branco. Deixo aqui os meus sinceros votos de agradecimento:

- ❖ Ao meu orientador Jérôme Depeyrot, que me acolheu no Grupo de Fluidos Complexos ainda como aluno de iniciação científica durante minha graduação. Obrigado por acreditar no meu potencial e pelas brilhantíssimas discussões que tivemos durante esses longos anos de trabalho. As longas discussões sobre o tema deste trabalho me proporcionaram um enriquecimento enorme tanto como cientista quanto pessoa. Sempre me impressiono com o enorme conhecimento que possui;
- ❖ Ao professor Francisco Augusto Tourinho, por dividir conosco seu pioneirismo na pesquisa sobre fluidos magnéticos em nosso país, por proporcionar vários momentos de descontração no laboratório e por sua importantíssima opinião que ajudou em grande parte na elaboração desta obra. Foram várias as discussões que tivemos na busca incansável pela compreensão dos problemas físicos e químicos aqui envolvidos;
- ❖ Ao professor José Mestnik Filho, por ter me acolhido no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/USP. Obrigado pelo apoio, companhia, discussões e orientação durante as semanas em que fiquei na USP. Sou grato também pela paciência que teve em me ensinar o método de Refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons;
- ❖ Ao amigo Juliano Gomes, em primeiro lugar por ter aceitado participar da banca examinadora de minha dissertação. Em segundo, porém não menos importante, por ter me ensinado sobre a técnica de XAS e em particular por ter me ensinado sobre o método de refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios x. Obrigado também por dividir comigo seus conhecimentos que ajudaram na concretização desta dissertação;
- ❖ À professora Renata Aquino, pelo companheirismo, pelos auxílios prestados, pela inteligência, dedicação e por elaborar as nanopartículas investigadas nesta obra;
- ❖ Ao professor Fábio Luis, por ter aceitado compor a banca examinadora de minha dissertação e pelas várias discussões científicas. Agradecido sou pelas várias noites em claro no Laboratório Nacional de Luz Síncrontron – LNLS colhendo dados de XRD e XAS;

- ❖ Aos professores e funcionários do Instituto de Física da Universidade de Brasília, pela participação direta e indireta neste trabalho;
- ❖ Aos demais amigos e alunos de iniciação científica do Laboratório em especial Alex Fabiano, Cleilton, Franciscarlos Gomes, Rafael Cabreiro, Anailde Ferreira, Argleydson Leão, Alessandro Ferreira, Hilton Pinheiro, Rodolpho Carvalho, Guilherme, Ana Carolina, Bruno, Luiz Eduardo, Marcelo de Ataíde, Eptácio Marinho, Priscilla Coppola (pela síntese de amostras), Cleber Lopes (por efetuar as dosagens químicas das amostras investigadas nesta obra), Fernanda Lopes, Júlia Viegas, Diego Michel, Atailson Oliveira, Dyego Costa, pelos momentos passados juntos ao longo desses anos e pelas participações em congressos científicos;
- ❖ Ao CNPq pelo generoso apoio financeiro;
- ❖ A todos vocês que contribuíram na realização desta obra, mais uma vez, obrigado!

Neste trabalho, investigamos as propriedades estruturais locais de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas de manganês. Tais nanopartículas são obtidas durante a etapa de coprecipitação hidrotérmica e são dispersas em meio ácido graças à estratégia núcleo-superfície, o que impede que os nanogrãos sofram a ação corrosiva do ácido. Este tratamento modifica a composição química que pode ser descrita por um núcleo de ferrita estequiométrica e uma camada superficial de composição química  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  num modelo “*core-shell*”. Dosagens químicas permitem determinar a fração volumétrica em nanopartículas assim como a espessura da camada superficial. A espectroscopia de absorção de raios x é utilizada para determinar o estado de oxidação médio do átomo absorvedor. Os resultados obtidos pela análise na região de XANES mostram a presença de íons  $\text{Mn}^{3+}$  e a presença destes induz distorções chamadas de efeito Jahn-Teller. Difração de raios x e de nêutrons é utilizada a fim de se obter informações sobre a estrutura local dos nanocristais, em particular a distribuição catiônica nos sítios intersticiais da estrutura espinélio. Os resultados apresentados indicam uma inversão catiônica diferente daquela encontrada para a ferrita maciça. O refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios x e nêutrons é utilizado para determinar o tamanho médio e o parâmetro de malha das nanopartículas com qualidade e precisão.

We investigate the local structure of magnetic fluids based on nanosized particles of manganese. These nanoparticles were obtained by soft chemistry method and they are dispersed thanks a core-shell strategy which prevents the acid attack. This treatment modifies the chemical composition of the particles and they can be described as a core of stoichiometric ferrite surrounded by a surface layer with a mean composition of maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in a “core-shell” strategy. Chemical titration allows us to determine the thickness of this surface layer. X-ray absorption spectroscopy is used to determine the mean oxidation state of the absorber atom. The results obtained by XANES analysis shows the presence of  $\text{Mn}^{3+}$  ions and such presence induces some distortions known by Jahn-Teller effect. X-ray and neutron diffractions were used to obtain information about the local structure of the nanosized particles, in particular the cation distribution. The results indicate an inversion degree that is different of the bulk ferrite. Rietveld refinement of the x-ray and neutron diffractograms is used to determine the size and lattice parameter with precision and quality.

**ESTUDO DA ESTRUTURA LOCAL DE NANOPARTÍCULAS DE  
FERRITA DE MANGANÊS POR XANES, DIFRAÇÃO DE  
NÊUTRONS E RAIOS X**

---

---

**SUMÁRIO GERAL**

INTRODUÇÃO GERAL .....	9
CAPÍTULO 1 – PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS: UM ESTUDO QUÍMICO E ESTRUTURAL.....	13
CAPÍTULO 2 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NA INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA LOCAL DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE MANGANÊS .....	39
CAPÍTULO 3 –ESTADO DE OXIDAÇÃO E REFINAMENTO DE RIETVELD DOS DIFRATOGRAMAS DE NÊUTRONS E RAIOS X.....	65
CONCLUSÃO GERAL .....	96

---

---

## **INTRODUÇÃO GERAL**

---

---

## INTRODUÇÃO GERAL

A nanotecnologia é um ramo da ciência que está relacionada com a medicina, a eletrônica, a ciência da computação, a física, a química, a biologia e a engenharia de materiais, entre outras áreas do conhecimento. Neste ramo, os objetos que despertam a atenção dos cientistas são aqueles cujas dimensões são da ordem dos nanômetros. Nanotubos de carbono, filmes finos, nanopartículas e dispersões coloidais são alguns dos materiais que mais estão rendendo publicações científicas nas últimas décadas.

Os fluidos magnéticos, dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas em um líquido carreador, foram escolhidos para serem aqui investigados devido a seu vasto campo de aplicação, como: tinta, selos e juntas magnéticas<sup>1</sup>, alto-falantes, vetorização de drogas, separação de células<sup>2</sup>, diagnóstico de tumores por imagem de ressonância magnética (MRI), tratamento localizado de alguns tipos de câncer por hipertermia<sup>3</sup>, agentes de contraste (CA's)<sup>4</sup>, entre outras.

As partículas utilizadas na elaboração de um fluido magnético precisam ter dimensões suficientemente reduzidas para permanecer em suspensão no líquido carreador, graças à agitação browniana. Contudo, essa condição não é suficiente para manter a estabilidade coloidal devido à existência de forças de caráter atrativo, como a interação de van der Waals e a dipolar magnética. No caso de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF)<sup>5,6</sup>, tais interações atrativas são contrabalanceadas por forças elétricas de caráter repulsivo devido à introdução de uma densidade superficial de carga.

Este trabalho se dedica ao estudo das propriedades estruturais e locais de nanopartículas de ferrita de manganês utilizadas na elaboração de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF). Nanopartículas de ferrita de manganês foram recentemente investigadas no monitoramento de células-tronco humanas por imagem de ressonância magnética<sup>7</sup>. Além disso, tais partículas merecem destaque devido a suas recentes aplicações como agentes de contraste e imagem de ressonância magnética<sup>8,9,10</sup>. De fato, nanopartículas de ferrita de  $MnFe_2O_4$  foram utilizadas na detecção de tumores e definição de zonas de danos em edemas locais e hemorragias<sup>10</sup>.

Desse modo, o escopo desta obra será dividido em três grandes tópicos.

O capítulo um se dedica à síntese e caracterização de nanopartículas de ferrita de manganês para elaboração de um EDL-MF. Abordaremos inicialmente as propriedades gerais do material maciço e como tais propriedades são modificadas após uma redução em tamanho à escala nanométrica. Logo em seguida, o esquema de síntese é elucidado de forma sistemática, tratando desde a obtenção das nanopartículas até sua dispersão no líquido carreador. Mostraremos que as etapas de síntese não modificam a estrutura cristalográfica das nanopartículas a partir da análise dos difratogramas de raios x

utilizados na identificação da estrutura cristalina. Por fim, trataremos do modelo “núcleo-superfície” utilizado para levar em conta a não-homogeneidade das partículas devido o condicionamento químico de superfície.

As técnicas utilizadas na investigação das propriedades estruturais e locais das ferritas são exploradas no segundo capítulo. A técnica de espectroscopia de absorção de raios x é utilizada para se determinar o estado de oxidação médio do átomo absorvedor a partir de uma análise qualitativa da região de XANES. As técnicas de difração de raios x e de nêutrons são utilizadas para se obter informações estruturais sobre a ferrita de manganês. A difração de nêutrons é utilizada, em particular, devido os fatores de espalhamento de elétrons dos cátions de Fe e Mn serem bastante similares. Por fim, elucidaremos o método de refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios x e de nêutrons, que é utilizado para se obter informações estruturais com maior confiabilidade.

O último capítulo é dedicado aos resultados obtidos pelo uso das técnicas acima citadas. Verificaremos que a presença de íons  $Mn^{3+}$  na estrutura das ferritas de manganês faz surgir distorções tetragonais do sítio octaédrico chamadas de efeito Jahn-Teller. Tais distorções são verificadas no espectro de absorção de raios x como um ombro imediatamente antes do pico de maior intensidade. As mudanças de estado de oxidação do íon Mn levam a ligeiras modificações estruturais, em particular no parâmetro de malha, e são verificadas a partir dos deslocamentos dos picos de difração. Em seguida, o refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons mostra que o grau de inversão catiônica das nanopartícula de ferrita de manganês difere do valor encontrado para a ferrita maciça. Por fim, o refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios x mostra com boa qualidade as mudanças estruturais induzidas pelo tempo de tratamento térmico de superfície.

## REFERÊNCIAS

- 
- <sup>1</sup> <http://www.liquidsresearch.com> (acessado no dia 27/01/2011).
  - <sup>2</sup> L. Nunez, B. A. Buchholz, M. Kaminski, S. B. Aase, N. R. Brown. G. F. Vandegrift. “Actinide Separation of High-Level Waste Using Solvent Extractants on Magnetic Microparticles. *Separation Sci. and Technology*.” **31**: 1393-1407, 1996.
  - <sup>3</sup> A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Föhling, R. Felix. Magnetic Fluid Hyperthermia (MFH): “Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles”. *J. Magn. Magn. Mat.*, **201**: 413-419, 1999.
  - <sup>4</sup> D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, A. Corrias. “Synthesis and Microstructure of Manganese Ferrite Colloidal Nanocrystals”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 5074-5083, 2010.

- 
- <sup>5</sup> A. F. C. Campos, “*Tese de Doutorado*”, Universidade de Brasília, 2005.
- <sup>6</sup> J. A. Gomes. “*Thèse de Doctorat*”, Université Paris 6, Universidade de Brasília, 2007.
- <sup>7</sup> J. Yang, E. K. Lim, E. S. Lee, J. S. S, S. Haan, Y. M. Huh. “Magnetoplex Based on MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals for Magnetic Labeling and MR Imaging of Human Mesenchymal Stem Cells”. *J. Nanopart. Res.*, **12**: 1275-1283, 2010.
- <sup>8</sup> J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klbunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas. “Size-Dependent Magnetic Properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Fine Particles Synthesized by Coprecipitation”. *Phys. Rev. B.*, **54**(13): 9288-9296, 1996.
- <sup>9</sup> U. I. Tromsdorf, N. C. Bigall, M. G. Kaul, O. T. Bruns, M. S. Nikolic, B. Mollwitz, R. A. Sperling, R. Reimer, H. Hohenberg, W. J. Parak, S. Fo1rster, U. Beisiegel, G. Adam, H. Weller. “Size and Surface Effects on the MRI Relaxivity of Manganese Ferrite Nanoparticle Contrast Agents”. *Nano Lett.*, **7**(8): 2422-2427, 2007.
- <sup>10</sup> A. Boni, M. Marinone, C. Innocenti, C. Sangregorio, M. Corti, A. Lascialfari, M. Mariani, F. Orsini, G. Poletti, M. F. Casula. “Magnetic and Relaxometric Properties of Mn Ferrites”. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**: 134021, 2008.

---

---

## CAPÍTULO 1

---

---

---

# CAPÍTULO 1 – PROCESSO DE ELABORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS: UM ESTUDO QUÍMICO E ESTRUTURAL

---

<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA .....</b>	<b>18</b>
2.1 – Os Materiais Maciços (“Bulk”).....	18
2.1.1 – Estrutura Cristalina do Tipo Espinélio.....	18
2.1.2 – Propriedades Magnéticas das Ferritas .....	19
2.2 – O Nanomaterial .....	21
2.2.1 – Desordem Superficial – Modelo “Núcleo-Superfície” Magnético .....	21
2.2.2 – Redistribuição Catiônica em Sítios Intersticiais.....	22
<b>3 – ESQUEMA GERAL DE SÍNTESE DE UM FLUIDO MAGNÉTICO .....</b>	<b>23</b>
3.1 – Obtenção das Nanopartículas (Etapa 1) .....	24
3.2 – Condicionamento Químico de Superfície (Etapa 2).....	24
3.3 – Peptização das Nanopartículas (Etapa 3) .....	25
3.4 – Carga Superficial de um EDL-MF .....	26
<b>4 – CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM UM EDL-MF .....</b>	<b>27</b>
4.1 – Identificação da Estrutura Cristalina Após a Coprecipitação .....	28
4.2 – Processo de Estabilização Química das Nanopartículas .....	29
4.2.1 – Sistema Modelo Baseado em Nanopartículas de Ferrita de Cobalto.....	29
4.2.2 – Influência do Tratamento de Superfície na Composição de Nanopartículas de Ferrita de Manganês .....	30
<b>5 – DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS EM SOLUÇÃO .....</b>	<b>33</b>
5.1 – O Modelo “Núcleo-Superfície” de Composição Química .....	33
5.2 – Resultados do Modelo.....	35
<b>6 – CONCLUSÃO.....</b>	<b>36</b>
<b>7 – REFERÊNCIAS .....</b>	<b>37</b>

# CAPÍTULO 1 – PROCESSO DE ELABORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS: UM ESTUDO QUÍMICO E ESTRUTURAL

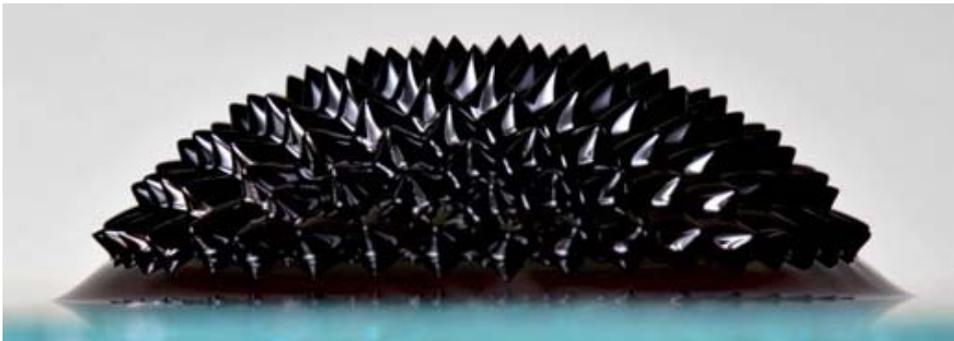
---

## 1 – INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, um novo paradigma na ciência vem cada vez mais ganhando espaço. Trata-se da nanotecnologia, ciência através da qual as dimensões e as propriedades dos materiais são tratadas na escala nanométrica. Tais materiais passam a apresentar propriedades diferentes daquelas apresentadas em escala macroscópica.

O prefixo “nano” é de origem grega e significa “anão” designando uma parte em um bilhão, ou seja, um nanômetro (1nm ou  $10^{-9}$ m) equivale a um bilionésimo do metro. Para se ter uma idéia das dimensões nanométricas, 1 nm corresponde a cerca de 10 átomos enfileirados ou ao diâmetro de um nanotubo de carbono<sup>1</sup>. Uma molécula de DNA tem uma dimensão de cerca de 100 nm, um pouco menor que um vírus, por exemplo. Fazendo uma comparação mais simples, pode-se verificar que o diâmetro de um fio de cabelo é 0,1 mm (cerca de 100.000 nanômetros).

Analisando em termos tecnológicos, uma primeira motivação para o desenvolvimento dessa tecnologia está associada ao fato de que um número cada vez maior de possibilidades venha a ser reunido em sistemas de dimensões muito pequenas, aumentando assim sua compactação, capacidade de operação e eficiência. No entanto, mais que a procura pelo simples benefício direto da redução de tamanho, a grande motivação para o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos reside no fato de que novas propriedades físicas e químicas, antes ausentes no material macroscópico, são observadas.



**Figura 1** – Observação macroscópica do fenômeno de instabilidade de pico para um ferrofluido sob a ação de um campo magnético aplicado.

Dentro desse contexto, uma classe interessante de materiais nanométricos são os fluidos magnéticos (dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas num líquido carreador). Devido à conjunção original de propriedades líquidas e magnéticas, esses materiais respondem a um parâmetro externo, o campo magnético (figura 1), podendo

ser confinados, deslocados, deformados e controlados. Essa é a principal diferença que encontramos ao comparar ferrofluidos com fluidos comuns.

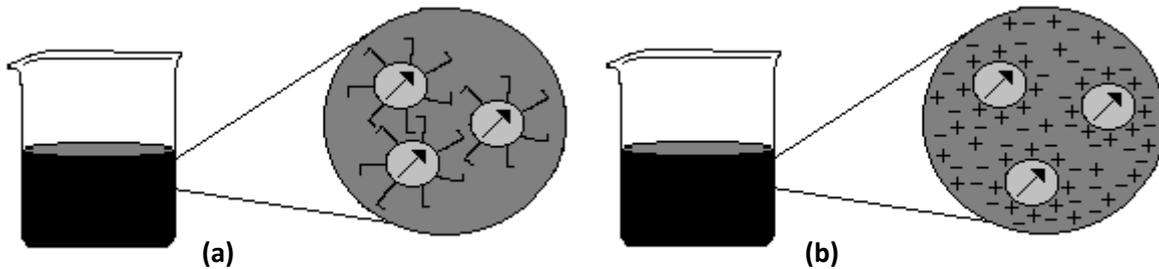
As manifestações magnéticas, sempre estiveram ligadas aos materiais sólidos. A idéia de se obter um fluido que pudesse ser controlado pela ação de um campo magnético não é recente e desde então, muitos estudos foram elaborados no intuito de se desenvolver métodos de obtenção de fluidos que respondessem a um intenso campo magnético aplicado.

A primeira síntese, datada de 1779, é atribuída a Wilson<sup>2</sup>. Tratava-se de dispersão de partículas micrométricas de ferro, obtidas por moagem prolongada de blocos sólidos (em água). Contudo, esse procedimento não elaborava um colóide estável. Primeiramente pela dimensão dos grãos (estabilidade coloidal) e pela oxidação do ferro (estabilidade química). A partir de 1930, Bitter<sup>3</sup> e Elmore<sup>4</sup> tentaram preparar um fluido aquoso à base de partículas de magnetita sintetizadas pelo mesmo método de moagem de Wilson. Porém, esses materiais também não eram estáveis, pois as partículas ainda possuíam grandes diâmetros. A obtenção de ferrofluidos estáveis só foi alcançada devido ao avanço tecnológico no processo de obtenção das partículas, de tamanhos nanométricos e a utilização de procedimentos de peptização.

Durante a década de 60, Rosensweig<sup>5</sup> desenvolveu o método “*top-down*” que consiste na moagem de material magnético (durante alguns dias) na presença de surfactantes e de um solvente compatível. Esse método é uma centrifugação que consiste em conservar apenas as partículas menores em torno de um tamanho médio de 10 nm. Em seguida, essas partículas são dispersas num meio portador, em geral um gel não-polar (óleos ou solventes orgânicos). Ferrofluidos obtidos dessa maneira são chamados de surfactados (figura 2a) devido à presença de surfactantes adsorvidos na superfície das partículas, introduzindo uma repulsão do tipo estérica para contrabalancear as atrações interpartículas. Entretanto, esse método apresenta suas limitações. Por um lado, o processo de moagem introduz uma grande polidispersão no tamanho das partículas. Por outro lado, a superfície é recoberta de agentes tensoativos adsorvidos. Além disso, o método demanda vários dias de moagem, é custoso e limitado aos óxidos magnéticos maciços pré-existentes.

No final dos anos 70, outro método de elaboração de ferrofluidos foi obtido por Massart<sup>6</sup>, sem a presença de tensoativos. Trata-se do método “*bottom-up*”. Desenvolvido inicialmente para finas partículas de magnetita, o ferrofluido era sintetizado quimicamente por condensação química dos íons  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  em meio alcalino. A superfície das partículas sintetizadas por esse procedimento é rica em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons com o seio da dispersão e conferir uma densidade de carga positiva, negativa ou nula, dependendo do pH do meio. A estabilidade coloidal é alcançada graças à repulsão eletrostática entre as nanopartículas (figura 2b) e, nesse caso, os fluidos magnéticos são chamados de ferrofluidos estabilizados por dupla camada elétrica (Electric Double Layered Magnetic Fluid ou EDL-MF). Algumas das vantagens desse método é o fato de ser barato e versátil em relação ao anterior devido ao fato de que vários parâmetros podem ser variados durante

a síntese a fim de se controlar propriedades físico-químicas das partículas obtidas e, conseqüentemente, do colóide. Por exemplo, em razão da sua reatividade química elevada, as partículas podem ser peptizadas em diferentes meios polares graças à repulsão eletrostática, em solventes apolares com ajuda de tensoativos e também em meios biológicos após a adsorção de moléculas poli-funcionalizadas. Além disso, nos anos 80 foi possível a síntese de ferrofluidos constituídos de nanopartículas de ferritas de manganês e cobalto<sup>7</sup>. Hoje, nanopartículas de várias ferritas são sintetizadas utilizando esse método<sup>8</sup>.



**Figura 2** – (a) Fluido magnético surfactado. (b) Fluido magnético com dupla camada elétrica (EDL-MF).

Nesse contexto, são apresentados nesse capítulo os materiais investigados durante o trabalho de mestrado. É conveniente relatar que todas as amostras de fluidos magnéticos e todas as partículas obtidas durante a síntese destes foram elaboradas no laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília. Trata-se de fluidos magnéticos do tipo EDL à base de nanopartículas de ferrita de manganês.

Assim, a primeira seção é dedicada às propriedades estruturais e magnéticas das ferritas na forma de material maciço, bem como os fenômenos induzidos pela redução de tamanho a nanoescala que provocam efeitos de tamanho finito e interface. Logo em seguida, o processo de elaboração de ferrofluidos escolhido aqui é detalhado, mais especificamente, a obtenção das nanopartículas via coprecipitação hidrotérmica, o condicionamento químico de superfície a fim de proteger as nanopartículas de ataque ácido e sua peptização para obter uma solução coloidal estável.

Além disso, mostraremos como o tratamento superficial afeta a composição química das nanopartículas através de uma investigação das concentrações metálicas durante e após a etapa de síntese. A partir desse método foi possível elaborar um modelo do tipo “núcleo-superfície” para descrever a não-homogeneidade de composição química dos nanocristais de fluido magnético.

## 2 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA

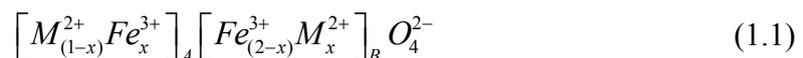
Devido à redução à escala nanométrica das partículas, podemos observar características diferentes dos materiais maciços, em razão da combinação do efeito de tamanho finito com efeito de superfície. Deste modo, um número “relativamente pequeno” de átomos em interação juntamente com a existência de uma interface no limite do cristal influenciam as propriedades macroscópicas do material. Assim, são apresentadas a seguir propriedades estruturais e magnéticas das ferritas em forma maciça seguida de uma descrição das mudanças estruturais devido à redução do tamanho à nanoescala.

### 2.1 – Os Materiais Maciços (“Bulk”)

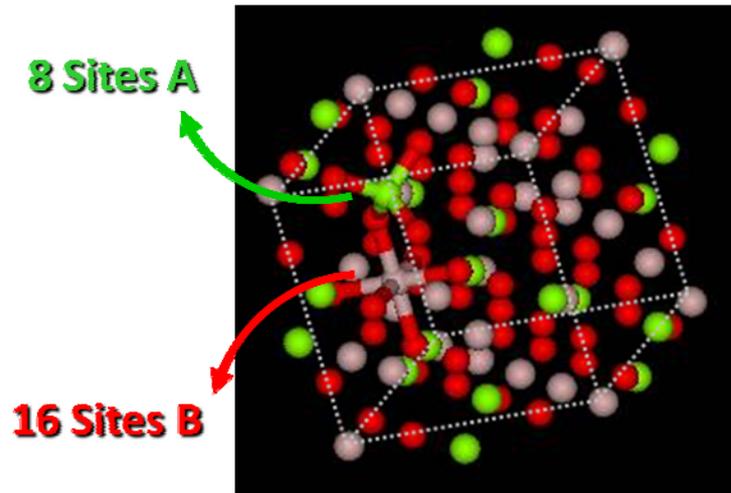
#### 2.2.1 – Estrutura Cristalina do Tipo Espinélio

Os fluidos magnéticos aqui estudados são constituídos de nanopartículas à base de ferrita de manganês que têm a estrutura do tipo espinélio pelo fato de ser análoga à do “mineral espinélio” ( $MgAl_2O_4$ ). Trata-se de um empacotamento cúbico compacto de 32 ânions de oxigênio formando 64 interstícios de simetria tetraédrica e 32 interstícios de simétrica octaédrica (figura 3), representados pelas letras A e B, respectivamente. Esses sítios são parcialmente ocupados nas seguintes proporções: 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos por cátions metálicos.

Nos casos em que o metal trivalente é o ferro, esses materiais são chamados de ferrita. As ferritas do tipo espinélio têm fórmula geral  $MFe_2O_4$ , onde M é um metal que no caso dos fluidos magnéticos é um metal de transição, geralmente do grupo do ferro ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ ). Os espinélios podem ser classificados em estrutura normal, inversa ou mista de acordo com a distribuição dos cátions nos interstícios. Deste modo, lançamos mão da fórmula química, que não considera a relação entre os constituintes de um espinélio, e utilizamos a representação cristalográfica que pode ser usada para indicar os componentes de um espinélio, bem como a disposição destes nos interstícios:



onde  $x$  é parâmetro de ocupação dos cátions metálicos.



**Figura 3** - Representação esquemática dos interstícios tetraédricos (sítios A) e interstícios octaédricos (sítios B) na estrutura espinélio.

Quando todos os metais divalentes  $M^{2+}$  estiverem concentrados nos sítios tetraédricos e os ferros trivalentes  $Fe^{3+}$  estiverem alocados nos sítios octaédricos ( $x = 0$ ), o espinélio é dito normal ou direto e sua fórmula passa a ser representada por  $(M^{2+})_A (Fe^{3+})_B O_4$ . Se os cátions trivalentes estiverem igualmente distribuídos nos sítios A e B enquanto os cátions divalentes ocuparem unicamente os sítios B ( $x = 1$ ), o espinélio é dito inverso e passa a ser representado por  $(Fe^{3+})_A (Fe^{3+}M^{2+})_B O_4$ .

A cristalização numa estrutura espinélio normal, inversa ou mista, pelos metais aqui apresentados, é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino. Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente tetraédrico ou octaédrico. No caso das ferritas, o metal trivalente é o ferro, cuja configuração eletrônica é  $d^5$ , que não tem preferência entre os sítios A e B. Se o metal divalente tem configuração  $d^6$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  ou  $d^9$ , a estrutura inversa é preferida e se a configuração é  $d^{10}$ , a estrutura normal é privilegiada. As estruturas normais e inversas representam os casos extremos e existem freqüentemente estruturas onde a distribuição catiônica é intermediária, chamadas de ferritas mistas. Deste modo a ferrita de manganês ( $d^5$ ) cristaliza-se numa estrutura mista, pois tanto  $Fe^{3+}$  e  $Mn^{2+}$  não têm preferência pelos sítios.

### 2.1.2 – Propriedades Magnéticas das Ferritas

As propriedades magnéticas desses materiais dependem dos spins eletrônicos dos metais e de suas interações. Dentro de um sólido metálico, as interações de troca entre os átomos dos sítios adjacentes induzem um alinhamento paralelo ou antiparalelo dos spins eletrônicos. Nos espinélios, os cátions não estão em contato direto devido ao fato de estes terem sempre como vizinhos átomos de oxigênio. Portanto, as interações

de troca dentro desses materiais só são possíveis pelo intermédio dos elétrons do oxigênio, sendo chamadas de interações de super-troca.

Os íons dos sítios A, assim como os íons dos sítios B, ocupam os nós de duas sub-redes de spins com ordenamento ferro ou antiferromagnético. As interações de super-troca entre estas duas redes favorecem o alinhamento antiparalelo dos spin e conduzem a uma ordem antiferromagnética. Contudo, devido à diferença entre o número de sítios A e B, o comportamento global é ferrimagnético<sup>2</sup>. As ferritas de manganês e cobalto, objetos deste trabalho, apresentam esse tipo de comportamento.

Na medida em que se conhece a distribuição dos cátions nos sítios intersticiais e o momento magnético de cada íon, é possível calcular a magnetização de saturação de cada ferrita a partir da soma dos momentos magnéticos por unidade de volume. A diferença entre os momentos magnéticos associados a cada sub-rede permite determinar a magnetização de saturação, em kA/m, somando as contribuições de todos os sítios A e B:

$$m_s(0) = \frac{Nd}{M_M} \left[ \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right] \mu_B \quad (1.2)$$

onde,  $n_{B,i}$  é o número de magnétons de Bohr  $\mu_B$  associado ao sítio  $i$  por malha elementar,  $M_M$  a massa molar da ferrita,  $d$  a densidade e  $N$  é o número de Avogrado. A tabela 1 apresenta para as nanopartículas de ferrita de manganês investigadas neste trabalho o preenchimento dos sítios pelos cátions metálicos, a contribuição de cada sítio para o momento magnético, a magnetização de saturação calculada utilizando a equação 1.2 e a magnetização de saturação determinada experimentalmente a 300 K.

Ferrita	Estrutura	Sítio A		Sítio B		$\mu_B$ /malha Calculado	$m_s$ (kA/m) Calculada	$m_s$ (kA/m) Experimental
		Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>			
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mista (x = 0,2)	6,4	1,6	14,4	1,6	40	604	560
		→	→	←	←			

**Tabela 1** – Características de magnetização de saturação para a ferrita maciça de manganês.

## 2.2 – O Nanomaterial

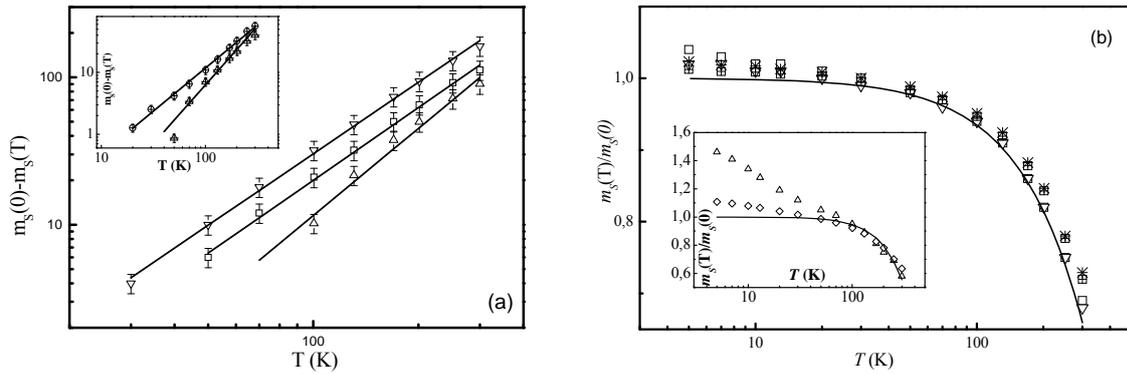
### 2.2.1 – Desordem Superficial – Modelo “Núcleo-Superfície” Magnético

Existem evidências experimentais de mudanças nas propriedades de sistemas nanométricos quando comparados com materiais maciços. Além de efeitos provocados pelo confinamento geométrico num volume fixo, essas modificações são derivadas da existência de uma interface, em razão da quebra de simetria limite da partícula. À medida que o tamanho das partículas diminui, a relação entre os átomos da superfície e do núcleo da partícula se torna maior, de tal forma que suas propriedades magnéticas passam a ser dominadas pelos átomos da camada superficial. Neste sentido, foram verificados fenômenos como frustração e desordem de spins. Em baixa temperatura, tais fenômenos podem ser observados devido ao fato de que a energia térmica varia de um fator 60 entre 300 K e 5 K. Esses fatos forneceram uma importante ferramenta para a investigação da energia de anisotropia que bloqueia os spins da superfície numa direção privilegiada. Desse modo, a imagem da partícula considerada monodomínio se torna questionável devido ao fato de sua magnetização não ser mais uniforme.

Um trabalho realizado em ferrofluidos do tipo EDL-MF à base de nanopartículas de ferrita de cobre e manganês<sup>9</sup> mostrou que em baixa temperatura, a estrutura magnética das nanopartículas é bem descrita por um núcleo de monodomínio ordenado e uma superfície com spins desordenados, os quais podem flutuar livremente a altas temperaturas. Efeitos de tamanhos finitos e interface têm implicações na dependência em função da temperatura de saturação:

$$\frac{m_s(T)}{m_s(0)} = (1 - BT^\alpha) + A_{\text{sup}}(T) \quad (1.3)$$

O primeiro termo corresponde às variações térmicas da magnetização do núcleo ordenado, que são bem reproduzidas por uma lei de Bloch efetiva onde o expoente  $\alpha$ , igual a 3/2 para o material maciço, é maior e próximo de 2 no caso das partículas de menor diâmetro (figura 4). O segundo termo é associado ao aumento abrupto da magnetização de saturação das partículas observado abaixo de uma dada temperatura, da ordem de 70K, no caso da figura 4b. Essa contribuição extra é proveniente do congelamento dos spins de superfície em uma estrutura desordenada e segue uma lei exponencial do tipo  $A \exp\left(\frac{-T}{T_F}\right)$ , onde  $T_F$  é a temperatura de congelamento.



**Figura 4** – Figuras retiradas da referência 9. (a) Depressão do núcleo magnético  $m_s(0) - m_s(T)$  para amostras de ferrita de manganês (e ferrita de cobre em anexo) na representação log-log. A linha sólida corresponde ao melhor ajuste utilizando a equação 1.3 que permite obter o valor de  $\alpha$ . (b) Plot semi-logaritmo da magnetização de saturação experimental normalizada pelo valor do núcleo a  $T = 0$ , para amostras grande de ferrita de manganês. A linha sólida representa o melhor ajuste com a equação 1.3 com  $\alpha = 1,5$ . O anexo mostra a variação para amostras de menores tamanho médio de ferritas de cobre e manganês. A linha sólida representa o melhor ajuste com a equação 1.3 com  $\alpha = 2$ .

### 2.2.2 – Redistribuição Catiônica em Sítios Intersticiais

A distribuição de cátions nos sítios A e B da estrutura espinélio é de grande importância na determinação da magnetização de saturação das nanopartículas. Deste modo, uma eventual distribuição catiônica poderia mudar significativamente essa propriedade em relação ao material maciço. Ao invés de uma possível redução da magnetização, induzida pelo confinamento espacial, uma redistribuição catiônica poderia aumentar o momento magnético da partícula. Há vários trabalhos na literatura que evidenciam as modificações da distribuição catiônica em nanopartículas de ferrita de manganês os quais serão apresentados ao longo deste trabalho.

#### A – Nanopartículas de Ferrita de Manganês

Ferrita de manganês na sua forma de material maciço se cristaliza na estrutura espinélio mista, ao contrário do que acontece com várias outras ferritas que se cristalizam em estruturas normais e inversas como o exemplo da ferrita de zinco (normal) e da ferrita de cobalto (inversa). Vários trabalhos apresentam um grau de ocupação de 20% de  $Mn^{2+}$  nos sítios octaédricos<sup>10,11,12</sup>. No que diz respeito às nanopartículas de ferrita de manganês, medidas de EXAFS foram realizadas em nanocristais sintetizados por métodos químicos<sup>12</sup>. Os autores determinaram um grau de inversão ao redor de  $x = 0,6$ , o que indica uma alta redistribuição catiônica. Assim, podemos representar a estrutura dessa ferrita por  $[Mn_{1-x}Fe_x]_A [Fe_{2-x}Mn_x]_B O_4$ , onde  $x$  é o parâmetro de inversão. Reescrevendo a equação 1.2, a magnetização de saturação pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$m_s(0) = \frac{Nd}{M_M} (5\mu_B) \quad (1.4)$$

O processo de inversão parcial (na estrutura espinélio) é fortemente dependente do processo de elaboração do nanomaterial. Neste sentido, pode-se diferenciar métodos baseados em reação de estado sólido, que necessitam de altas temperaturas (superiores a 300 °C), processos de mecano-síntese (moagem) e processos mais suaves como a coprecipitação, a síntese de micelas ou microemulsões que funcionam como nano-reator para a coprecipitação de ferritas.

### 3 – ESQUEMA GERAL DE SÍNTESE DE UM FLUIDO MAGNÉTICO

Os cristais aqui investigados são nanopartículas de ferritas obtidas durante a elaboração de um fluido magnético. O processo de elaboração de um ferrofluido consiste em três etapas (figura 5): a obtenção das nanopartículas (etapa 1), o tratamento químico de superfície (etapa 2) e a peptização no meio carreador (etapa 3).

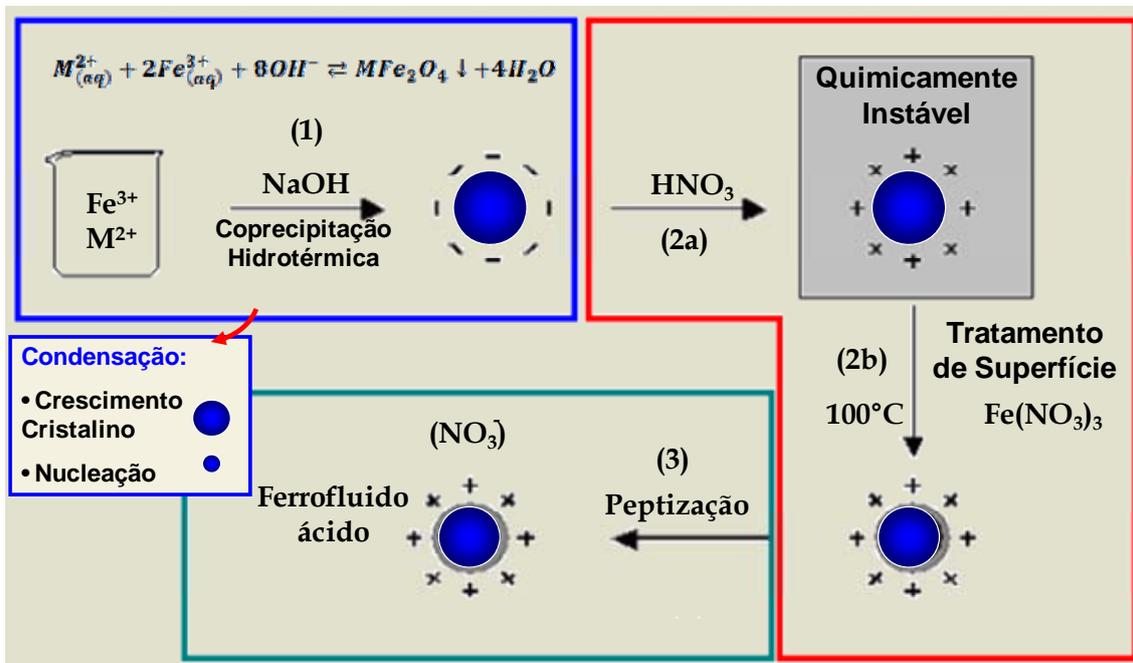
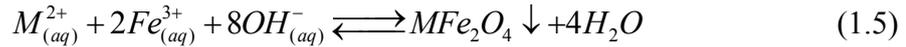


Figura 5 – Esquema do processo de elaboração de um fluido magnético EDL-MF.

### 3.1 – Obtenção das Nanopartículas (Etapa 1)

Nanopartículas de ferritas,  $MFe_2O_4$ , são obtidas a partir da condensação química de uma mistura de metais divalentes (neste trabalho  $M^{2+} = Mn^{2+}$ ) e de  $Fe^{3+}$  em meio alcalino. Neste trabalho, esse processo, chamado de coprecipitação, será chamado de agora em diante de Etapa 1 (vide figura 5). O balanço da coprecipitação é o seguinte:



Essa reação, porém, não nos revela as etapas intermediárias complexas de policondensação inorgânica. É durante essas etapas que podemos controlar a composição do material, seu tamanho e morfologia a partir de parâmetros químicos tais como pH, concentração, temperatura, etc. Vale notar uma importante diferença entre os íons  $Fe^{2+}$  e os outros metais divalentes: a precipitação de soluções de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  (partículas de magnetita  $Fe_3O_4$ ) ocorre à temperatura ambiente ao passo que nas soluções de outros metais divalentes as nanopartículas de ferrita são obtidas após ebulição.

Durante a etapa de condensação das partículas, podemos verificar fenômenos de nucleação e formação de germes cristalinos que são cruciais para o controle do tamanho e da polidispersão das nanopartículas. Aquela é iniciada logo após a supersaturação das espécies iniciais e acaba à medida que a concentração dessas espécies vai diminuindo, quando o fenômeno de crescimento cristalino se torna predominante: os precursores se condensam ao redor dos germes já existentes. Ambos os mecanismos podem ocorrer ao mesmo tempo. Se o mecanismo de nucleação for predominante, dar-se-á preferência às partículas menores, enquanto que se o mecanismo de formação de germes for predominante obteremos partículas grandes. O monitoramento de tais fenômenos permite o controle de várias propriedades das partículas, como morfologia e distribuição geométrica. Como consequência, podemos monitorar algumas propriedades do fluido resultante, como a magnetização de saturação e anisotropia ótica (birrefringência), já que tais propriedades são governadas pelas características estruturais e morfológicas das nanopartículas sintetizadas.

### 3.2 – Condicionamento Químico de Superfície (Etapa 2)

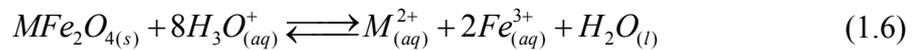
Ao final da etapa 1, as partículas são obtidas na forma de precipitado. Como essas partículas são preparadas em meio fortemente alcalino, elas possuem uma carga superficial negativa e são neutralizadas pelos íons  $Na^+$ . Para se obter dispersões em água faz-se necessária uma exploração da carga superficial das nanopartículas, pois, se os

contra-íons são apropriados e a força iônica suficientemente baixa, as repulsões eletrostáticas permitem a obtenção de soluções estáveis.

A carga superficial das nanopartículas é negativa, em meio básico, e positiva, em meio ácido. Porém, nesse estágio, sua estabilização ainda não é possível. Frente à alta força iônica presente no seio da dispersão, resultado dos co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes da síntese, a dupla camada elétrica é fortemente comprimida, levando à formação de coágulos. Além disso, a presença de excesso de íons polarizantes (como cátions de sódio) impossibilita a peptização das partículas devido à possibilidade de adsorção<sup>13</sup>.

Nesse contexto, torna-se necessário remover o excesso de co e contra-íons do meio. Essa remoção é obtida por meio de uma lavagem das nanopartículas com água, reduzindo-se ao máximo o volume do sobrenadante. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 2 mol/L e deixado em repouso por um período de 12 horas, em média (etapa 2a). Tal procedimento empírico promove a dissolução de alguns produtos secundários provenientes da etapa de síntese cuja estequiométrica difere daquela da ferrita<sup>14</sup>. Após o repouso, as partículas são novamente lavadas com água para se retirar o excesso de ácido adicionado.

Após a etapa 2a, as partículas são positivamente carregadas. Entretanto, não podem ser dispersas em meio ácido devido ao fato de serem termodinamicamente instáveis, ou seja, degradam-se espontaneamente com o tempo. Essa evolução acontece por um processo de dissolução das nanopartículas favorecido em pH's baixos, genericamente representado pela seguinte equação:



As taxas de dissolução das partículas em meio ácido variam dependendo principalmente do tamanho das mesmas, do pH do meio e da natureza da partícula sintetizada, reflexo das estabilidade termodinâmicas de cada ferrita.

A prevenção do ataque ácido às nanopartículas é obtida por meio de um método empírico que consiste no tratamento químico de superfície, na qual a dispersão coloidal magnética é aquecida a 100 °C, na presença de nitrato férrico (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), por aproximadamente 15 minutos<sup>7,15</sup>.

### 3.3 – Peptização das Nanopartículas (Etapa 3)

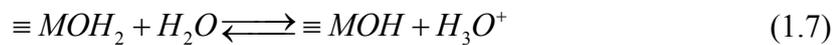
Após a etapa 2b, a força iônica é muito alta para permitir a peptização das partículas. Para obtermos soluções estáveis, é preciso realizar sucessivas lavagens para diminuir a força iônica: as partículas são agitadas dentro de uma mistura água/acetona,

em seguida decantadas sobre uma placa magnética antes da aspiração do sobrenadante. Após vários tratamentos, a força iônica é suficientemente baixa para permitir a dispersão dos nanogrãos dentro de uma solução de pH aproximadamente 2. Esse procedimento corresponde à etapa 3 da figura 5.

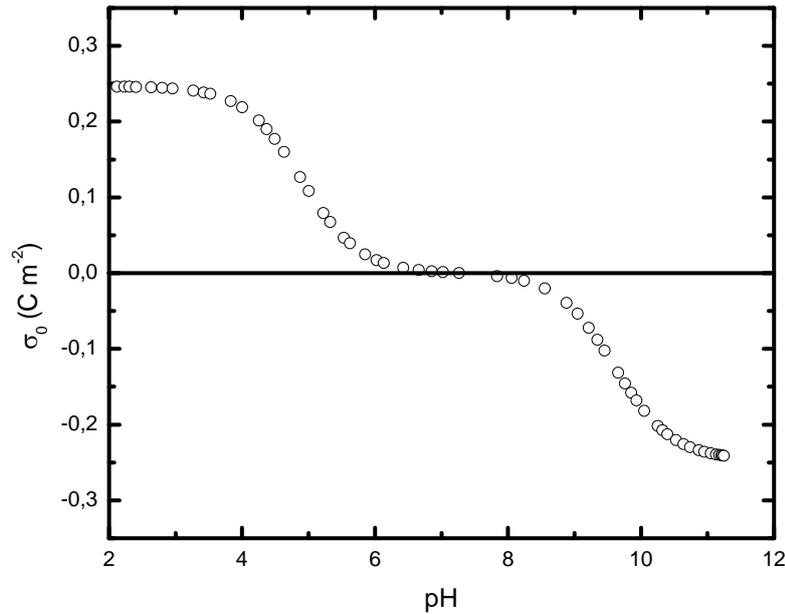
As partículas assim colocadas em solução são caracterizadas por sua carga superficial, a qual, por meio das repulsões eletrostáticas, controla a estabilidade coloidal dos ferrofluidos, prevenindo a aglomeração das mesmas. Nesse sentido, a estabilidade coloidal de um EDL-MF pode ser explicada pela superposição do potencial DLVO (teoria desenvolvida há mais de 50 anos por *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*), que leva em consideração as interações atrativas de van der Waals e repulsiva do tipo eletrostática, ao termo de interação dipolar magnético. Esse balanço energético é interpretado por meio de um potencial de interação de par entre partículas, cujo perfil permite compreender, de forma geral, o diagrama de fase dos sistemas coloidais.

### 3.4 – Carga Superficial de um EDL-MF

Em colóides convencionais, a densidade de carga das partículas pode ser obtida por ionização ou dissociação de grupos superficiais ou, ainda por adsorção de íons da solução na superfície. No caso dos EDL-MF, observam-se, experimentalmente sais estáveis em meio ácido ou básico, e em meio neutro ocorre coagulação, demonstrando assim que a densidade superficial de carga é pH dependente. Em pH baixo (ácido), as partículas são positivamente carregadas enquanto que em pH alto (básico) têm carga negativa. Essa carga de superfície é consequência das propriedades ácido-básicas dos grupos superficiais dos nanocristais. Campos<sup>13</sup> et al, proposto que a superfície das partículas se comporta como um ácido diprótico de Brønsted que conduz a partir dos equilíbrios ácido-básicos:



aos três tipos de sítios superficiais,  $\equiv MOH_2^+$  fortemente ácido (densidade superficial de carga positiva),  $\equiv MO^-$  em meio fortemente básico (densidade superficial de carga negativa) e  $\equiv MOH$  em meio neutro.



**Figura 6** – Variação da densidade superficial de carga em função do pH para um ferrofluido à base de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

A análise dos equilíbrios existentes entre a superfície e a dispersão permite determinar a dependência da densidade superficial de carga em função do pH do meio, das constantes de equilíbrio termodinâmico relativas aos equilíbrios descritos pelas equações 1.7 e 1.8 e da concentração total de sítios superficiais. Utilizando-se medidas simultâneas de potenciometria e condutimetria<sup>16</sup>, é possível determinar a variação da densidade superficial de carga em função do pH. A figura 6 ilustra essa variação típica no caso de um ferrofluido à base de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Em meio neutro, essa densidade é fraca, as repulsões coulombianas entre as partículas são pouco eficazes e os colóides magnéticos não são estáveis. Para valores de pH inferiores a 3,5 e superiores a 10,5 a superfície das nanopartículas está eletricamente saturada e a interação eletrostática entre partícula é suficiente para estabilizar o colóide.

#### **4 – CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM UM EDL-MF**

Nesta seção, investigaremos inicialmente a etapa 1, pois é essa que controla, em grande parte, as propriedades das partículas. Em seguida, apresentaremos quais são as modificações que a etapa 2 introduz, mais especificamente em termos de composição. Por fim, mostraremos como foi possível, após a etapa 3, determinar as características da composição química associadas às nanopartículas de ferrofluido. Em particular, iremos provar que um modelo que considera como um núcleo de ferrita revestido de uma camada superficial rica em ferro permite levar em conta a complexidade de nosso material.

## 4.1 – Identificação da Estrutura Cristalina Após a Coprecipitação

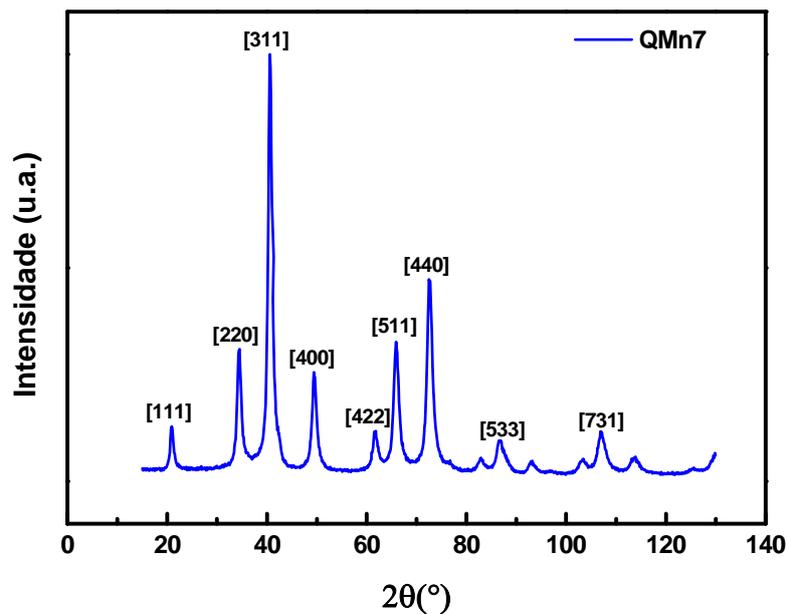
Quando um precipitado é obtido por coprecipitação, a difração de raios x permite determinar a natureza do sólido. Essa técnica é baseada na interação da radiação eletromagnética com a estrutura cristalina, cujas dimensões características são comparáveis com os comprimentos de onda da radiação. A periodicidade da rede cristalina permite a existência de um feixe difratado (interferência construtiva) dentro de certas direções do espaço e essas direções são características do edifício cristalino. A relação entre o ângulo de difração  $2\theta$ , o comprimento de onda  $\lambda$  do feixe de raios x e as distâncias interplanares da estrutura  $d_{hkl}$  é dada pela lei de Bragg<sup>17,18</sup>:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1.9)$$

onde  $n$  é a ordem da interferência. Uma primeira análise consiste em calcular as distâncias inter-reticulares avaliando a intensidade relativa dos picos de difração e comparar seus valores àqueles das fichas ASTM (American Society for Testing Materials) para cada material. Esse método permite a indexação dos picos característicos associados às famílias de plano ( $hkl$ ) da estrutura cristalina. Para estruturas de simetria cúbica como o caso das ferritas do tipo espinélio, a distância inter-reticular está relacionada de maneira simples com os índices de Miller,

$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ , equação que permite deduzir, uma vez o difratograma indexado, o

parâmetro de malha cúbico  $a$  e comparar seu valor aos valores de referência dados pelas fichas ASTM.



**Figura 7** – Figura de difração de raios x, para uma ferrita de manganês estudada nesse trabalho (QMn7). A intensidade do feixe difratado é representada em função do ângulo de espalhamento,  $2\theta$ , em graus. (Comprimento de onda utilizado:  $\lambda=1,77126\text{\AA}$ ).

A figura 7 mostra um difratograma de pó para uma amostra de nanopartículas de ferrita de manganês QMn7, amostra obtida logo após a coprecipitação. Por comparação às fichas ASTM, podemos concluir que se trata da estrutura espinélio. O valor experimental obtido para o parâmetro de malha  $a = 8,45 \text{ \AA}$ , que difere do valor tabelado pela ASTM  $a = 8,499 \text{ \AA}$  (vide seção 4.2, capítulo 3).

## 4.2 – Processo de Estabilização Química das Nanopartículas

### 4.2.1 – Sistema Modelo Baseado em Nanopartículas de Ferrita de Cobalto

Como já mencionado anteriormente, logo após a etapa 1 de síntese, as partículas não são próprias para peptização em meio ácido, pois se degradam com o tempo. A estabilidade é obtida após um tratamento térmico com nitrato férrico que provoca um enriquecimento em ferro das partículas, tornando-as mais resistentes em meio ácido<sup>7</sup>. Esse tratamento permitiu a elaboração de ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto. Um estudo detalhado foi realizado com o intuito de investigar o papel do tratamento superficial e como ele influencia a dispersão de nanopartículas de ferrita em meio aquoso<sup>8</sup>. Este é fundamentado na síntese de ferrofluidos à base de nanopartículas de cobalto, durante a qual, a determinação sistemática da composição do precipitado e sobrenadante permite seguir a evolução da composição química dos materiais durante os diferentes estágios de síntese. Nesse sentido, para cada fração de material as concentrações em ferro e em cobalto foram determinadas por dosagens químicas clássicas<sup>15</sup>. Após a etapa 1, o precipitado sempre apresenta uma fração molar em metal divalente:

$$\chi_M = \frac{[Co^{+2}]}{[Co^{+2}] + [Fe^{+3}]} = \frac{1}{3} \quad (1.10)$$

resultado que confirma a estequiometria ideal das nanopartículas sintetizadas. Uma análise química mais detalhada do precipitado e do sobrenadante mostra que, devido à condição ácida, parcial dissolução dos nanogrãos começa durante a etapa 2a (equação 1.5) e continua na etapa 2b. Contudo, a liberação de íons  $Fe^{3+}$  e  $Co^{2+}$  não acontece na razão estequiométrica de 2:1 como esperado a partir da fórmula da ferrita e consequentemente,  $\chi_M$  é sempre inferior a 0,33. Além disso, o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico diminui ainda mais o valor de  $\chi_M$  pela incorporação de íons  $Fe^{3+}$  da solução na superfície das nanopartículas, processo que fica mais eficiente com o acréscimo da temperatura. Ainda, a análise química do sobrenadante mostra que íons de  $Fe^{3+}$  liberados durante o estágio 2a são re-precipitados nas nanopartículas, enquanto íons de Co permanecem na solução mesmo após o estágio 2b.

O monitoramento do pH da solução coloidal mostrou que, comparativamente com outros tipos de tratamento superficial, a amostra tratada hidrotermicamente a 100°C com  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , cuja superfície é mais rica em  $\text{Fe}^{3+}$ , é muito estável em relação a dissolução em meio ácido.

Em geral, os precipitados resultantes da hidrólise do ferro em meio aquoso são muito menos solúveis que as ferritas mistas estudadas neste trabalho. A constante de solubilidade em meio fortemente ácido, calculada a partir das energias livres de formação, são da ordem de  $10^{-10}$  à  $10^{-2}$  para o produto na superfície, rico em ferro, e da ordem de  $10^5$  para as ferritas. Vale ressaltar que, em nossas condições experimentais, vários óxidos/hidróxidos de ferro podem ser formados, entretanto as taxas de dissolução em meio ácido de composto como goetita, hematita e maguemita são menores daquelas associadas a compostos como akaganeita, magnetita, lepidocrocita ou ferridrita.

#### ***4.2.2 – Influência do Tratamento de Superfície na Composição de Nanopartículas de Ferrita de Manganês***

Nesta seção, investigamos a influência do tratamento superficial na composição de nanopartículas de ferrita de manganês, utilizadas na elaboração de dispersões coloidais em meio ácido. Nesse sentido, um conjunto de amostras de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferrita de manganês foi elaborado utilizando o procedimento descrito na seção 3, figura 4. De maneira análoga aos procedimentos descritos para nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  na seção anterior, nanopartículas de ferrita de Mn são coletadas e analisadas após as etapas 1 e 2b de síntese. Mais especificamente, analisamos as partículas logo após a coprecipitação e após diferentes tempos de tratamento de superfície: 15 e 120 minutos de tratamento de superfície em nitrato férrico a 100°C. As concentrações em ferro e metal divalente são determinadas por dosagens químicas clássicas<sup>15</sup> e/ou Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) e/ou espectroscopia por emissão de plasma (ICP)

Como observado nas amostras à base de ferrita de cobalto após a etapa 1, o precipitado apresenta um valor de  $\chi_M$  igual a 0,33 como esperado para uma ferrita estequiométrica. Mais uma vez, em todos os casos após o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico,  $\chi_M$  decresce para valores inferiores a 0,33, como apresentado na tabela 2. Assim, evidenciamos que o tratamento térmico efetuado nas partículas de ferrita de manganês produz resultados análogos àqueles obtidos na seção anterior para a ferrita de cobalto, quer dizer, um enriquecimento com ferro da superfície dos nanogrãos.

Amostra/Etapa	$D_{RX}$ (nm)	$a$ (Å)	$\chi_M$	
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1 (QMn7)	10,8	8,45	0,33
	2b (QMn7a)	10,6	8,42	0,18

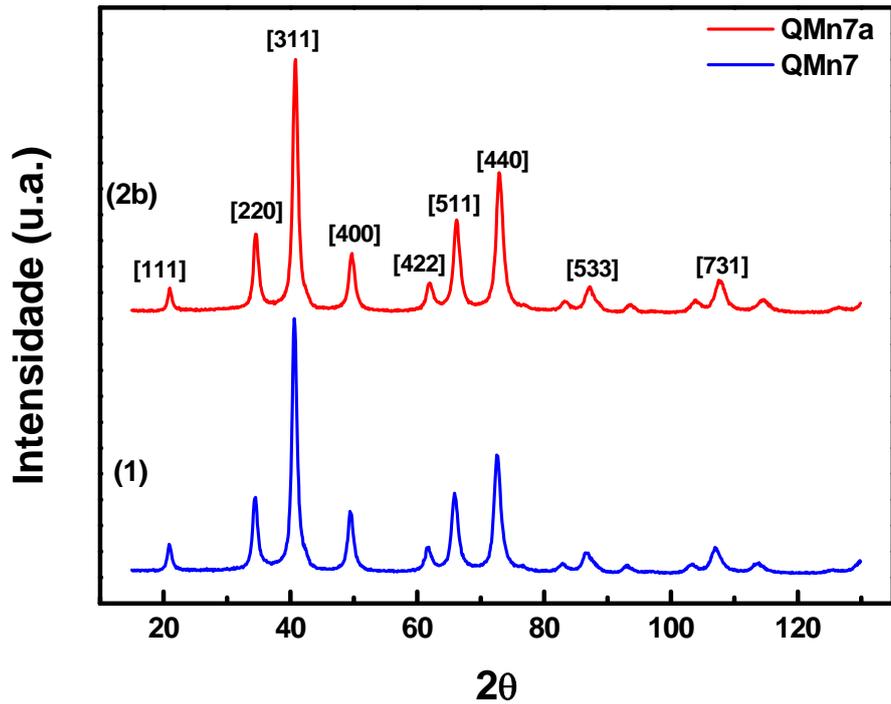
**Tabela 2** – Características estruturais e químicas das nanopartículas durante as etapas 1 (QMn7) e 2b (QMn7a com 15 minutos de tratamento de superfície) de síntese.  $D_{RX}$  é o diâmetro cristalino dos nanogrãos obtidos pela equação de Scherrer (vide capítulo 2 seção 3.7),  $a$  é o parâmetro de rede e  $\chi_M$  é a fração molar em metal divalente na partícula.

Com o intuito de analisar as modificações químicas derivadas do tempo de tratamento de superfície, efetuamos dosagens químicas nas amostras sem tratamento de superfície e com 15 e 120 minutos de tratamento hidrotérmico. A tabela 3 sintetiza os resultados obtidos.

Amostra	Nome	Tempo de Tratamento	$\chi_M$
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	QMn7	-	0,33
	QMn7a	15 minutos	0,18
	QMn7d	120 minutos	0,25

**Tabela 3** – Valores das frações molares em metal divalente para a ferrita de manganês com diferentes tempos de tratamento de superfície em nitrato férrico a 100°C.

Como mencionado anteriormente, essa proteção contra dissolução em meio ácido pode ser associada à existência, após o tratamento térmico, de uma camada superficial de óxido/hidróxido de ferro apresentando grande estabilidade química e baixa solubilidade. Seguindo o objetivo de caracterizar a natureza do material que compõe a camada superficial das nanopartículas, elaboramos medidas de difração de raios x após a etapa de elaboração de ferrofluido, 1 e 2b, utilizando uma fonte de luz Síncrotron, devido sua alta resolução e intensidade. Os espectros de difração das amostras de ferrita de manganês, que correspondem ao precipitado obtido após as etapas 1 (logo após a coprecipitação) e 2b (logo após o tratamento químico de superfície) de síntese são apresentados na figura 8.



**Figura 8** – Figuras de difração de raios x Síncrotron para amostras constituídas de nanopartículas de ferrita de manganês que correspondem ao precipitado obtido após as etapas 1 e 2b. A intensidade do feixe difratado é representada como função do ângulo de varredura,  $2\theta$ , em graus.  $\lambda=1,77126\text{\AA}$ .

A análise do difratograma do precipitado obtido após a etapa 1 permite identificar apenas um conjunto de linhas característica da estrutura do tipo espinélio. Os resultados também mostram que não existe diferença significativa entre as intensidades difratadas por nanopartículas obtidas após a passagem pelas etapas 1 e 2b. Mais especificamente, não é detectada a presença de fases diferentes da fase espinélio e que poderia ser originada durante o tratamento térmico de superfície. Esse resultado qualitativo é extremamente importante para poder modelar a estrutura “núcleo-superfície” das partículas uma vez que a camada rica em ferro tem a mesma simetria e estrutura cristalográfica que o núcleo das partículas.

Uma vez que as partículas estão protegidas da dissolução em meio ácido, elas são peptizadas em solução de pH entre 1,5 e 2,5 após o controle da força iônica. Esse procedimento, descrito na seção 3.3, corresponde à etapa 3 da figura 5. As partículas dispersas em meio aquoso são caracterizadas por sua densidade superficial de carga que induz as repulsões eletrostáticas entre partículas e, portanto, o controle da estabilidade coloidal dos ferrofluidos do tipo EDL.

## 5 – DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS EM SOLUÇÃO

Os resultados apresentados até agora indicam sem ambigüidade que o método de síntese induz a um material com superfície não homogênea, efeito que vem complicando a determinação da fração volumétrica  $\phi$ , definida como a razão entre o volume das nanopartículas e o volume da dispersão. Quando as nanopartículas são constituídas de um só material, bem definido e conhecido, concentrações molares dos metais e fração volumétrica são facilmente relacionadas. Nesse caso, a dosagem dos íons metálicos permite quantificar, por exemplo, as propriedades magnéticas e magneto-óticas. No caso das nanopartículas aqui investigadas, o acesso a essas propriedades é dificultado pela composição química não uniforme do material. Nesta seção, mostraremos como um modelo “núcleo-superfície” (“core-shell”) de composição química pode levar em conta o enriquecimento em ferro da superfície dessas nanopartículas.

### 5.1 – O Modelo “Núcleo-Superfície” de Composição Química

Trabalhos recentes<sup>19</sup> consideram a nanopartícula como sendo formada por um núcleo de composição química relativa a uma ferrita estequiométrica ( $MFe_2O_4$ ), envolvido por uma camada superficial rica em ferro, cuja composição química ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) reflete as observações obtidas das análises dos difratogramas de raios x antes e depois do tratamento de superfície em nitrato férrico a 100°C.

Nesse contexto, a fração volumétrica de nanopartículas magnéticas se escreve:

$$\phi_p = \phi_c + \phi_s \quad (1.11)$$

onde:

$$\phi_c = [M^{2+}] V_M^C$$

$$\phi_s = \left\{ [Fe^{3+}] - 2[M^{2+}] \right\} \frac{V_M^S}{2}$$

$\phi_c$  sendo a fração volumétrica do núcleo, proporcional à concentração de metal divalente  $[M^{2+}]$  e  $\phi_s$  a fração volumétrica de camadas superficiais, proporcional à concentração de ferro fora do núcleo de ferrita  $\{[Fe^{3+}]-2[M^{2+}]\} \frac{1}{2}$ . Os coeficientes de proporcionalidade sendo os volumes molares  $V_M^C$  e  $V_M^S$ , associados a cada material. A determinação de  $\phi_p$  é efetuada a partir de dosagens químicas dos cátions metálicos se os volumes molares são conhecidos. O volume molar do material do núcleo é o volume molar da ferrita associada. No caso da camada superficial, propomos um material de composição química média  $\gamma-Fe_2O_3$ , de densidade aproximadamente igual a  $5,073 \text{ g/cm}^3$  (massa molar  $M_M^S=159,65 \text{ g/mol}$  e volume molar  $V_M^S=31,47\text{cm}^3/\text{mol}$ ).

A densidade de um material que contém n fases é dado por  $d = \frac{\sum_i \chi_i M_M^i}{\sum_i \chi_i V_M^i}$ , onde

$\chi_i$  é a fração molar  $\left(\sum_{i=1}^n \chi_i = 1\right)$ ,  $M_M^i$  é a massa molar e  $V_M^i$  é o volume molar associado a cada fase i. no caso de nossas nanopartículas as frações molares de cada fase podem ser expressas em função da fração molar em metal divalente  $\chi_M$  das partículas e, desta forma, a densidade das partículas escreve-se:

$$d_p = \frac{(1-3\chi_M)M_M^S + 2\chi_M M_M^C}{(1-3\chi_M)V_M^S + 2\chi_M V_M^C} \quad (1.12)$$

Ainda, a densidade da solução de ferrofluido  $d_{FF}$  pode ser experimentalmente determinada e relacionada com a densidade da partícula  $d_p$  através da equação:

$$d_{FF} = d_p \phi_p + d_{\text{água}}(1-\phi_p) \quad (1.13)$$

$d_{\text{água}}$  sendo a densidade do meio carreador, igual a  $0,998$  no nosso caso. Nesse sentido, as duas determinações da densidade do nanomaterial fornecem um critério de avaliação de nossa abordagem.

## 5.2 – Resultados do Modelo

A tabela 4 apresenta os valores calculados para a densidade da partícula utilizando a equação 1.11 para as amostras de ferrita de manganês aqui estudadas. A tabela 4 também reúne os valores da razão das frações volumétricas do núcleo e da camada superficial pela fração volumétrica de partículas, assim como a espessura da camada enriquecida com ferro e a razão entre a espessura e o raio da partícula ( $r_{particula}$ ). Esses dois últimos valores são calculados utilizando-se o tamanho determinado por difração de raios x,  $D_{RX}$ .

MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
	QMn7	QMn7a	QMn7d
$d_p$ (g/cm <sup>3</sup> )	4,98	5,02	5,01
$D_{RX}$	10,8	10,6	8,0
$\frac{\phi_{nucleo}}{\phi}$	1	0,53	0,74
$\frac{\phi_{superficie}}{\phi}$	0	0,46	0,25
$\frac{e}{r_{particula}}$	0	0,20	0,10
$e$ (nm)	0	1,08	0,41

**Tabela 4** – Valores para a densidade da partícula calculada pela equação 1.11, frações volumétricas do núcleo e da superfície normalizados pela fração volumétrica da partícula e o valor da espessura rica em ferro para a ferrita de manganês com diferentes tempos de tratamento de superfície.

Esses resultados mostram que a camada superficial enriquecida com ferro representa uma forte proporção da fração volumétrica. Entretanto, como mostra a tabela 4, a espessura  $e$  dessa camada superficial, calculada utilizando-se a composição química e as medidas de difração de raios x, é pequena em relação ao tamanho total da nanopartícula. Essa espessura permanece da ordem do parâmetro de malha cristalina, de modo que podemos considerá-la como uma camada superficial. Ainda, a grande influencia sobre a fração volumétrica provém da relação superfície/volume extremamente importante nesses sistemas.

## 6 – CONCLUSÃO

Apresentamos neste capítulo a técnica utilizada para a síntese de nanopartículas magnéticas destinadas à elaboração de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica EDL-MF à base de nanopartículas de ferrita de manganês. Esse método de síntese oferece a vantagem de termos partículas que não são envolvidas por nenhum tipo de moléculas. A elaboração de um EDL-MF depende da qualidade das partículas sintetizadas (estrutura cristalina, tamanho), do estado da superfície das nanopartículas como também das condições físico-químicas da solução, que condicionam uma repulsão eletrostática eficaz. Trata-se de fato de um trabalho de síntese de alta qualidade.

Ainda foram expostas as principais características cristalográficas e magnéticas das ferritas sob a forma de material maciço, bem como os principais fenômenos que vêm modificar essas propriedades quando as dimensões do cristal são reduzidas a escala nanométrica. Esta redução em tamanho ressalta as questões de ordem magnética, por um lado pela indução de um comportamento superparamagnético, mas igualmente por um aumento da contribuição dos átomos de superfície que pode originar manifestações como uma anisotropia magnética de superfície, ou ainda, uma modificação no valor de magnetização de saturação das nanopartículas em relação ao material maciço. Nesse último caso, o valor medido a baixa temperatura deve levar em conta uma contribuição extra devido ao congelamento dos spins de superfície em uma estrutura desordenada. Associados a essa contribuição, efeitos de confinamento espacial e redistribuição catiônica podem também se superpor e complicar a análise da magnetização.

Enfim, mostramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferrita do tipo espinélio e dispersá-las em meio ácido graças a uma estratégia “núcleo-superfície” de composição química. Essa tática foi imposta pela não estabilidade química das nanopartículas em meio ácido. Contudo, o método utilizado para proteger as partículas da dissolução induz a um enriquecimento com ferro da superfície dessas, dificultando o acesso às propriedades individuais. Um modelo que leva em conta um núcleo de ferrita estequiométrica envolvido por uma camada superficial de óxido de ferro, de composição  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , permite avaliar de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético.

## 7 – REFERÊNCIAS

- 
- <sup>1</sup> Fuh-Yu Chang, Ruoh-Huey Wang, Hsiharng Yang, Yu-Hsien Lin, Tse-Min Chen, Shu-Jiuan Huang. “Flexible Strain Sensors Fabricated with Carbon Nano-Tube and Carbon Nano-Fiber Composite Thin Films”. *Thin Solid Films*, 518: 7343-7347, 2010.
- <sup>2</sup> E.P. Wohlfarth. “*Ferromagnetic Material*”. Volume 2, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1982.
- <sup>3</sup> F. Bitter. “Experiments on Nature of Ferromagnetism”. *Phys. Rev.*, **41**: 507-515, 1932.
- <sup>4</sup> W. C. Elmore. “The Magnetization of Ferromagnetic Colloids”. *Phys. Rev.*, **54**: 1092-1095, 1938.
- <sup>5</sup> R. E. Rosensweig. “*Ferrohydrodynamics*”. Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- <sup>6</sup> R. Massart. “Preparation of Aqueous Liquids in Alkaline and Acid Media”. *IEEE Trans. Magnetics*, **MAG-17**: 1247-1248. 1981.
- <sup>7</sup> F. A. Tourinho. “*Thèse de Doctorat d’Etat*”, Université Paris 6. 1988.
- <sup>8</sup> M.H. Sousa. “*Thèse de Doctorat*”, Université Paris 6, Universidade de Brasília. 2003.
- <sup>9</sup> R. Aquino, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, E. Dubois, R. Perzynski. “Magnetization Temperature Dependence and Freezing of Surface Spins in Magnetic Fluids Based on Ferrite Nanoparticles”. *Phys Rev. B.*, **72**: 184435, 2005.
- <sup>10</sup> D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias. “A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals  $MFe_2O_4$  (M = Mn, Co, Ni)”. *J. Phys. Chem. C.*, **113**:(8606-8615), 2009.
- <sup>11</sup> A. Yang, C. N. Chinnasamy, J. M. Greneche, Y. Chen, S. D. Yoon, Z. Chen, K. Hsu, Z. Cai, K. Ziemer, C. Vittoria, V. G. Harris. “Enhanced Néel Temperature in Mn Ferrite Nanoparticles Linked to Growth-Rate-Induced Cation Inversion”. *Nanotechnology.*, **20**: (1-9), 2009.
- <sup>12</sup> D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, A. Corrias. “Synthesis and Microstructure of Manganese Ferrite Colloidal Nanocrystals”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: (5074-5083), 2010.

- 
- <sup>13</sup> A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot. “Nanoparticles Superficial Density of Charge in Electric Double-Layered Magnetic Fluid: A Conductometric and Potentiometric Approach”. *Eur. Phys. J.*, **6**: 29-35, 2001.
- <sup>14</sup> R. Aquino, “*Dissertação de Mestrado*”, Universidade de Brasília, 1998.
- <sup>15</sup> M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara. “New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures”. *J. Phys. Chem. B.*, **105**: 1168-1175, 2001.
- <sup>16</sup> A. F. C. Campos, “*Tese de Doutorado*”, Universidade de Brasília, 2005.
- <sup>17</sup> C. Hammond. “*The basics of Crystallography and Diffraction*”, Oxford University Press. New York USA, 1997
- <sup>18</sup> C. Kittel. “*Introdução à Física do Estado Sólido*”. Oitava Edição. LTC, 2006
- <sup>19</sup> J. A. Gomes. “*Thèse de Doctorat*”, Université Paris 6, Universidade de Brasília, 2007.

---

---

## CAPÍTULO 2

---

---

---

## **CAPÍTULO 2 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NA INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA LOCAL DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE MANGANÊS**

---

<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>41</b>
<b>2 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X .....</b>	<b>42</b>
2.1 – Princípios do Método .....	45
2.2 – Região de Baixas Energias Cinéticas dos Fotoelétrons - XANES .....	46
<b>3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....</b>	<b>48</b>
3.1 – Histórico .....	48
3.2 – Espalhamento Coerente por um Elétron: Espalhamento de Thomson .....	49
3.3 – Espalhamento por um Cristal .....	50
3.4 – Efeito de Agitação Térmica: Fator Debye-Waller .....	51
3.5 – Fator de Lorentz e Fator de Polarização.....	52
3.6 – Fatores de Correção da Intensidade Espalhada .....	53
3.7 – Largura do Feixe Difractado .....	54
<b>4 – DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS.....</b>	<b>55</b>
4.1 – Histórico .....	55
4.2 – Espalhamento Nuclear.....	56
4.3 – Difração de Nêutrons por Materiais Magnéticos .....	57
4.4 – Difração de Raios X versus Difração de nêutrons .....	58
<b>5 – O MÉTODO DE RIETVELD .....</b>	<b>59</b>
5.1 – Princípios do Método .....	59
5.2 – Intensidade Calculada .....	60
5.3 – Fatores de Qualidade do Refinamento .....	61
<b>6 - CONCLUSÃO .....</b>	<b>62</b>
<b>7 - REFERÊNCIAS .....</b>	<b>63</b>

## CAPÍTULO 2 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NA INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA LOCAL DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE MANGANÊS

---

### 1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo, trataremos das técnicas experimentais utilizadas na investigação estrutural de sistemas nanoscópicos. Inicialmente abordaremos a técnica de absorção de raios x dando ênfase na região de XANES do átomo absorvedor. Em seguida, a técnica de difração de raios x será elucidada desde o espalhamento por um elétron ao espalhamento de um cristal. Por fim, trataremos da técnica de difração de nêutron que foi utilizada aqui como uma técnica suplementar às técnicas de absorção e de difração de raios x.

O espectro de XANES é uma região do espectro de Absorção de Raios x (XAS) e a análise desta nos permite obter informações sobre o estado de oxidação do átomo absorvedor. Vários são os trabalhos que utilizam esta técnica para se investigar os estados de oxidação dos cátions da estrutura espinélio. Denecke et al<sup>1</sup>, investigando ferrita de manganês obtidas pelo método de coprecipitação, realizaram um estudo da região de XANES na borda K do manganês a fim de investigar a valência média desse íon. Os autores observaram que a valência média do íon manganês estava acima do esperado 2+ e que, a partir de uma combinação linear dos espectros dos óxidos padrões MnO e Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eles determinaram uma porcentagem de 57% de íons Mn<sup>2+</sup> e de 43% de Mn<sup>3+</sup>. Trabalhos realizados com ferrita mista de manganês e zinco<sup>2</sup> utilizaram a técnica de absorção de raios x para se investigar o estado de oxidação médio desses cátions e dos íons de ferro. Os autores encontraram uma valência média de 3+ para os cátions de Fe, 2+ para os cátions de Zn e para os cátions de manganês frações de Mn<sup>2+</sup> e Mn<sup>3+</sup>. Carta et al<sup>3</sup>, investigaram ferrita de manganês, cobalto e níquel sintetizadas pelo método sol-gel e dispersadas numa matriz de sílica. Os autores investigaram as valências médias dos cátions metálicos e realizaram um estudo da evolução do pré-pico em função do grau de inversão. Yang et al<sup>4</sup>, investigando a dependência da inversão catiônica no aumento da temperatura de Néel de ferrita de manganês, realizaram um estudo da região de XANES. Nesse trabalho os autores efetuaram um ajuste dessa região e para partículas entre 4 e 50 nm a porcentagem de íons Fe<sup>3+</sup> aumentou de 96% para 100%, enquanto que o ajuste do espectro na borda do Mn acusou uma porcentagem de 55% de Mn<sup>2+</sup>, 35% de Mn<sup>3+</sup> e 10% de Mn<sup>4+</sup>.

As técnicas de difração de raios x e de nêutrons são amplamente utilizadas no intuito de se obter informações estruturais dos materiais investigados. A análise é realizada a partir da comparação das figuras de difração obtidas com aquelas de

materiais padrões cuja estrutura já é conhecida. Ambas as técnicas são complementares, porém, a difração de nêutrons é mais utilizada quando há no material investigado íons cujo fator de espalhamento de elétrons é bastante similar, tais como: Mn e Fe. Passamos ao estudo mais detalhado dessas técnicas a seguir.

## 2 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

A espectroscopia de absorção de raios x (X-Ray Absorption Spectroscopy – XAS) refere-se ao estudo detalhado de como um átomo absorve raios x, com energia próxima e acima da energia de ligação dos elétrons localizados nas camadas adjacentes ao núcleo desse átomo específico. Nessa faixa de energia, o coeficiente de absorção apresenta um salto, que é a chamada borda de absorção. Particularmente, a XAS é a modulação da probabilidade de absorção de raios x por um átomo devido seu estado químico e físico, desta forma, esta técnica estuda os detalhes do coeficiente de absorção em torno da borda de absorção.

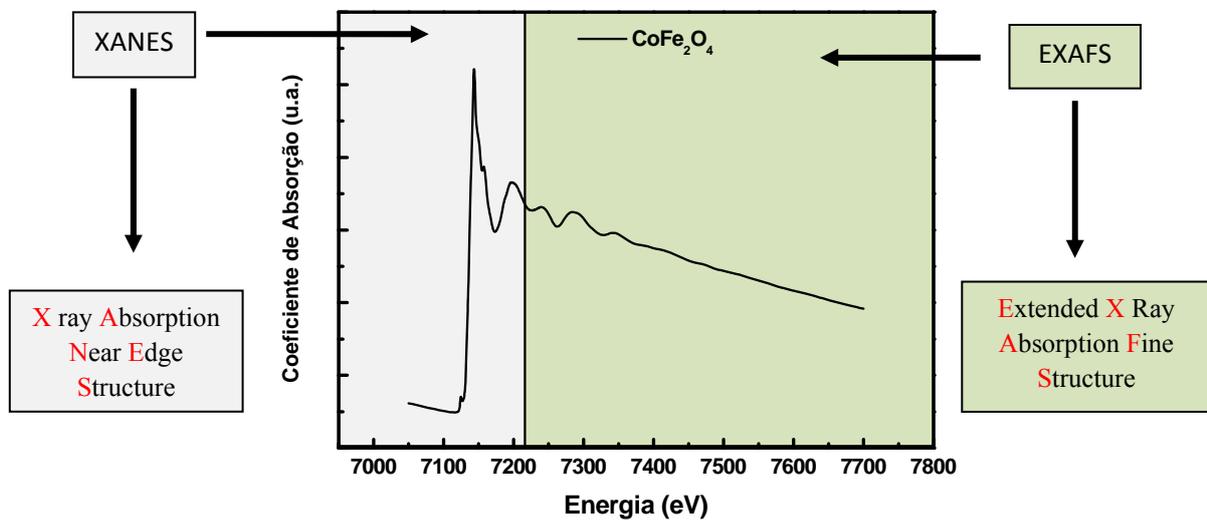
O espectro de absorção de raios x é principalmente sensível ao estado de oxidação do átomo, à coordenação química e às distâncias, ao número de coordenação e às espécies de átomos imediatamente vizinhos ao elemento selecionado. Devido a essa dependência, a técnica de XAS permite uma maneira prática de determinar o estado químico e a estrutura local atômica para uma espécie de átomo selecionado. Essa espectroscopia pode ser utilizada numa variedade de sistemas, inclusive em nanoestruturas e é rotineiramente aplicada em um largo espectro de campos científicos, como na ciência dos materiais, na cristalografia, na física das superfícies, na química, na geoquímica, na biofísica e na medicina.

Devido ao fato de a XAS ser uma investigação atômica, existem poucas restrições no tipo de amostra que pode ser estudada, não sendo requerido que o material seja cristalino, o que torna possível sua aplicabilidade a materiais não cristalinos e a estruturas altamente desordenadas, incluindo soluções. Em muitos casos, a medida pode ser feita em elementos em baixas concentrações permitindo, dessa forma, uma medida única e direta do estado químico e físico desses elementos.

Medidas de absorção de raios x são relativamente simples quando se possui uma fonte de raios x com alta intensidade e que se possa variar continuamente a energia. Na prática, essas medidas são feitas com o auxílio de fontes de luz síncrotron<sup>5</sup> e a história e o desenvolvimento da XAS é bastante próxima ao desenvolvimento dessas fontes de luz, existindo a possibilidade de medidas rápidas de processos químicos “*in situ*”, com alta resolução espacial e em extremas condições de temperaturas e pressões. São as estações experimentais das fontes síncrotrons que ditam qual o intervalo de energia, o tamanho do feixe e a intensidade permitida, limitando as condições experimentais de medidas, mesmo se existem pouquíssimas restrições na utilização dessa espectroscopia.

Apesar de a medida em si ser simples, um amplo entendimento dessa espectroscopia envolve uma mistura complexa de química e física moderna, sendo que um tratamento confiável dos dados pode ser, às vezes, um desafio. O fenômeno básico é bem conhecido. Entretanto, um tratamento teórico bem feito é complicado e, em alguns aspectos, ainda é uma área de ativa pesquisa, sendo que um significativo progresso foi feito na década passada.

O espectro de absorção de raios x (figura 1) é tipicamente dividido em dois regimes: X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) e Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS). Ambas as regiões possuem a mesma origem física, sendo essa distinção conveniente somente para a interpretação dos resultados.



**Figura 1** – Espectro típico de absorção de raios x, mostrando ambas as regiões: XANES e EXAFS – para o caso de uma amostra de ferrita de cobalto, na Borda K do ferro, adquirido no modo de transmissão a 300K.

Desde a borda de absorção até 50 eV acima desta, temos a região de XANES, onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, é rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação e a coordenação química (em geral, coordenações octaédricas e tetraédricas). Nesse sentido, o espectro XANES é considerado uma impressão digital da estrutura tridimensional local.

O termo EXAFS refere-se às oscilações do coeficiente de absorção de raios x com energias acima da borda de absorção. É uma técnica complementar à difração de raios x, pois permite, devido a sua especificidade elementar, obter informações a respeito da distância, do número de coordenação e do tipo de elemento vizinho ao átomo absorvedor, fornecendo, dessa forma, informações estruturais sobre as duas ou três primeiras camadas de coordenação em torno do átomo central.

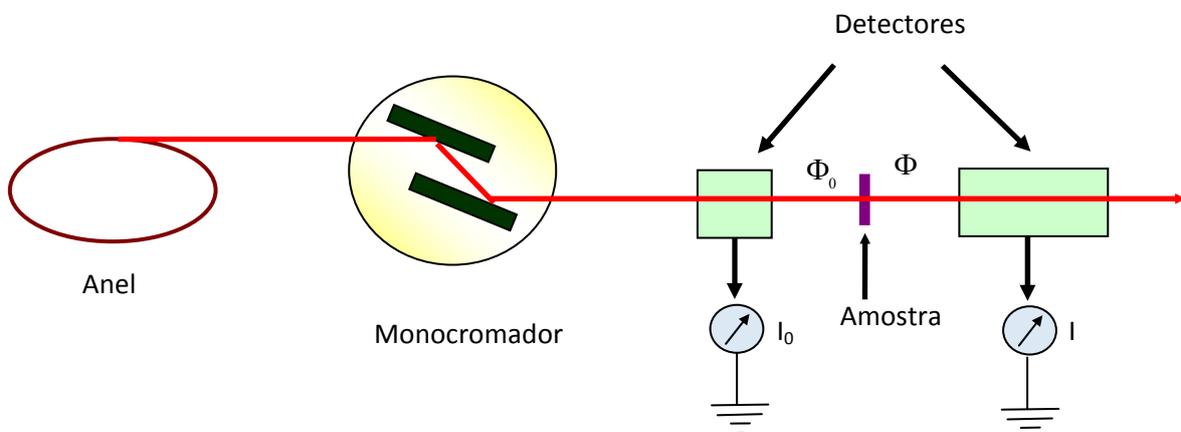
A energia de absorção de raios x é da ordem de grandeza da energia de ligação de um elétron da camada profunda de um átomo. O espectro de absorção de fótons pela matéria é obtido variando-se a energia do fóton incidente e os fotoelétrons espalhados possuem uma energia cinética ( $E_c$ ) dada pela diferença entre a energia dos fótons ( $h\nu$ ) e a energia de ligação do elétron do átomo ( $E_0$ ):

$$E_c = h\nu - E_0 \quad (2.1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ ).

Assim, o livre caminho médio dos elétrons é função de sua energia cinética, uma vez que um fotoelétron que apresenta baixa energia cinética possui elevado livre caminho médio em relação ao de um de elevada energia cinética. A diferença entre as regiões de XANES e EXAFS está na energia cinética do fotoelétron espalhado. À baixa energia, o espalhamento atômico ocorre em todas as direções, sobre várias camadas de vizinhos, e as oscilações eletrônicas contém um termo de espalhamento múltiplo. Por outro lado, no domínio de EXAFS, o livre caminho médio dos elétrons é limitado segundo um espalhamento simples e provável. Contudo, é difícil determinar, precisamente, a energia do fotoelétron que corresponde à transição do regime de espalhamento múltiplo daquele do espalhamento simples. Alguns autores afirmam que a aproximação de espalhamento simples não é mais válida quando o comprimento de onda associado ao fotoelétron é maior que a distancia interatômica ( $R$ ), ou seja, para um vetor de onda  $k$  menor que  $k_c$  (onde  $k_c = \frac{2\pi}{R}$ ).

As medidas de absorção que foram executadas neste trabalho foram obtidas por geometria de transmissão na qual câmaras de ionização gravavam a dependência de energia do fluxo de raios x incidente e transmitido. A figura 2 mostra o aparato experimental utilizado para a obtenção dos espectros de absorção de raios x.



**Figura 2** – Esquema do aparato experimental para obtenção do espectro de absorção de raios x.

## 2.1 – Princípios do Método

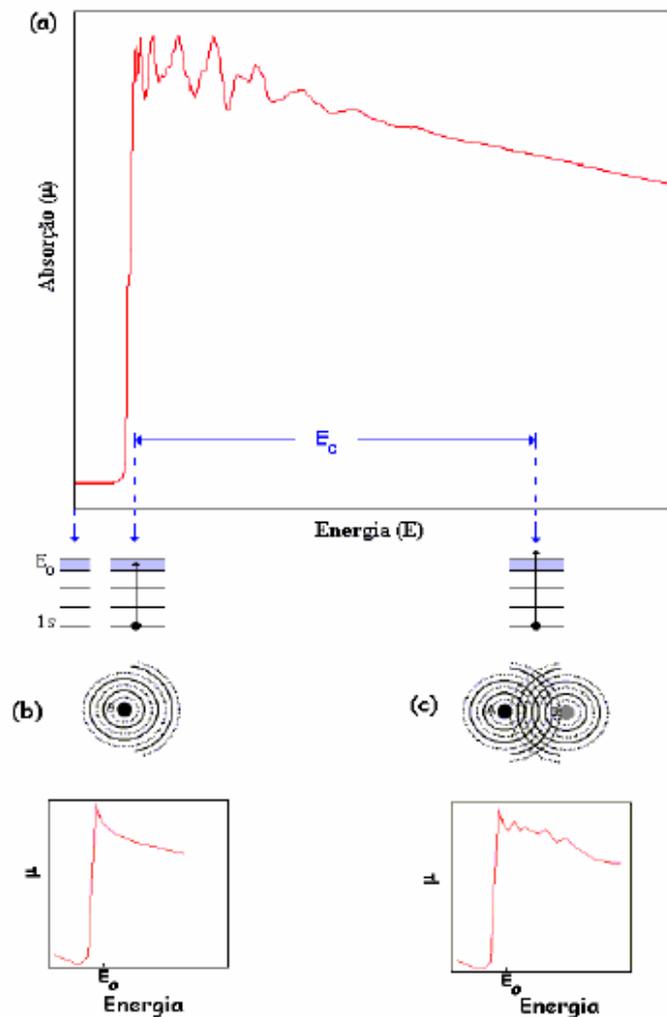
O processo básico da XAS consiste na excitação de elétrons localizados nas camadas eletrônicas próximas do núcleo (níveis 1s e 2p) através da absorção de raios x. Na experiência de absorção de raios x, a absorvância de uma amostra é expressa pelo coeficiente de absorção  $M$  e é medida em função da energia dos fótons incidentes.

Num experimento de transmissão, o coeficiente de absorção, ou  $Mx$ , é dado por:

$$I = I_0 e^{-M(E)x} \Rightarrow M(E)x = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.2)$$

onde  $x$  é a espessura da amostra,  $I_0$  e  $I$  são as intensidades de luz incidente e transmitida respectivamente.

Transições eletrônicas, causadas pela absorção de energias menores que a energia de ligação  $E_0$ , ocorrerão somente quando o átomo absorvedor possuir orbitais vazios. Essa faixa de energia caracteriza a região de baixa absorção, denominada pré-borda. Um aumento abrupto da absorção, denominado borda de absorção (borda K correspondendo à retirada de um elétron do nível 1s), é observado quando a energia absorvida é suficiente para arrancar elétrons do átomo absorvedor, produzindo oscilações no coeficiente de absorção de raios x, acima da borda de absorção (Figura 3a). Consideremos o espectro de absorção de um átomo isolado (Figura 3b) e de uma molécula diatômica  $AB$  (Figura 3c). Em ambos os casos,  $A$  é o átomo central ou absorvedor, e seus níveis eletrônicos são apresentados, esquematicamente, na figura 3b. Pela absorção de energias maiores que  $E_0$ , ocorrem transições para estados do contínuo, não localizados nos átomos absorvedores, e o excesso de energia é transferido ao fotoelétron na forma de energia cinética,  $E_c$ . Se o átomo absorvedor não possuir nenhum vizinho suficientemente próximo, o espectro de absorção terá um aumento abrupto na borda de absorção (salto) e, depois desta, uma queda suave (Figura 3b). As modulações no coeficiente de absorção,  $M$ , aparecem ao considerarmos uma molécula diatômica. O fotoelétron emitido por  $A$  é suficientemente rápido, podendo ser tratado como um elétron livre, e sua função de onda, para o nível s, possui simetria esférica. Ao atingir o potencial do átomo  $B$ , a onda é espalhada em todas as direções com uma amplitude que depende da direção e da energia cinética do elétron. A onda retro-espalhada retorna ao absorvedor  $A$  com uma diferença de fase total, dada pelo caminho óptico percorrido (ida e volta) até  $B$  e, também, por atravessar duas vezes o potencial do átomo central  $A$  (Figura 3c). Estudaremos a seguir, com mais detalhes, a região de XANES do espectro.



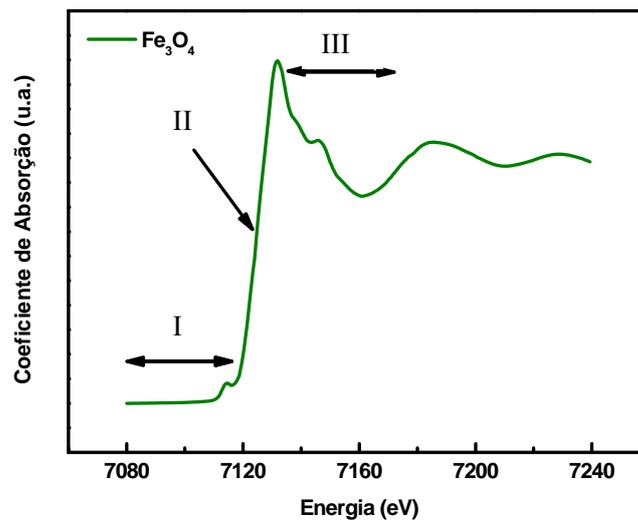
**Figura 3** - Representação esquemática (a) do espectro de EXAFS e transições eletrônicas correspondentes às características básicas do espectro; (b) espectro de absorção de um átomo isolado e (c) espectro de absorção de uma molécula diatômica **AB**.

## 2.2 – Região de Baixas Energias Cinéticas dos Fotoelétrons - XANES

A região de XANES, que envolve processos físicos como espalhamentos múltiplos e transições eletrônicas para níveis desocupados, próximos de nível de Fermi, podem fornecer uma identificação imediata da simetria local em torno do átomo absorvedor, através da comparação direta com espectros de referência (padrões de simetria conhecida). A descrição em termos de densidade de estados está baseada em cálculos de estrutura de bandas e se aplica a materiais que apresentam uma ordem à longa distância. A análise de XANES é feita através do arranjo geométrico de átomos de forma que os espectros de metais de transição, que possuem uma mesma

configuração eletrônica, são similares e, desta forma, a borda de absorção evidenciará seu estado de oxidação.

Por conveniência. Divide-se a região de XANES em três regiões distintas como podemos observar na figura 4. A primeira parte, imediatamente antes do salto de absorção, é denominada pré-borda; a segunda é a borda de absorção propriamente dita; a terceira porção é a verdadeira região de XANES que corresponde à região desde pico de absorção até aproximadamente 50  $eV$  acima deste.



**Figura 4** - Espectro de XANES (Pré-borda (I) + borda (II) + XANES (III)) para uma amostra padrão de magnetita  $Fe_3O_4$ , na borda do K do ferro a 300 K.

Eventualmente, pode aparecer um pico de pequena intensidade na região da pré-borda, geralmente entre 15-20  $eV$  antes do pico principal, correspondente a transições eletrônicas  $1s \rightarrow 3d$  com uma mistura de transições  $1s \rightarrow 3d/4p$ <sup>6</sup>. A intensidade do pré-pico aumenta quando o grau de centro-simetria do átomo absorvedor diminui<sup>3</sup>. Para sítios tetraédricos e octaédricos, o comportamento do pré-pico é bem conhecido, sendo mais estreito e mais intenso para os sítios tetraédricos e mais largos e menos intensos nos sítios octaédricos. Isto ocorre devido ao fato de que a simetria tetraédrica é altamente não centrossimétrica permitindo assim transições  $p \rightarrow d$  as quais contribuem para o pré-pico. Além disso, a forma do pré-pico é influenciada pela divisão dos subníveis dos orbitais  $d$ , que é diferente para os sítios de simetria tetraédrica e octaédrica.

Quando os dois sítios estão ocupados, a intensidade do pré-pico será uma soma dessas contribuições e aumentará diretamente com a proporção de ocupação dos sítios tetraédricos. A posição do pré-pico sofre um aumento ligeiro de aproximadamente 0,3  $eV$  quando se caminha de um sítio de simetria tetraédrica para um de simetria

octaédrica, o que é pequeno quando comparado ao aumento de aproximadamente  $1,5 eV$  na posição do pico quando a oxidação do átomo absorvedor aumenta de  $2+$  para  $3+$ .

A borda define o ponto inicial de ionização para estados do contínuo. Uma aplicação importante e comum dessa região é de usar o deslocamento dessa borda para determinar, com precisão e confiabilidade, a carga efetiva do átomo absorvedor. Um deslocamento da energia da borda de absorção no sentido crescente da energia é relacionado com um estado de oxidação maior (aproximadamente  $3 eV$  para uma mudança unitária de carga<sup>3,7,8</sup>). Isto é feito a partir da comparação dos espectros relativos ao composto estudado e os materiais de referência (padrões conhecidos) medidos nas mesmas condições.

Acima da borda, a região de XANES é dominada por ressonância de espalhamentos múltiplos dos fotoelétrons ejetados com baixa energia cinética. Aqui, o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias inter-atômicas, e, portanto essa região é rica em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor<sup>9</sup>. Mesmo que não haja uma equação para essa região, é possível realizar cálculos “*ab initio*” no intuito de ajustar o espectro e determinar a posição atômica dos vizinhos, assim como as distâncias inter-atômicas e ângulos de ligação. Deste modo, o espectro de XANES é utilizado frequentemente como uma “impressão digital simples” para identificar a presença de uma espécie química particular.

### 3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios x é utilizada com o intuito de se investigar a estrutura do material a partir das figuras de difração obtidas. Podemos comparar essas estruturas com padrões cuja estrutura já é bastante conhecida para se conhecer a estrutura do material analisado. Passaremos ao estudo mais detalhado deste fenômeno físico.

#### 3.1 – Histórico

Os raios x foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen em 1895, quando este realizava experimentos com descargas elétricas em gases rarefeitos através de um tubo de Crookes. Esta descoberta lhe rendeu o Prêmio Nobel de 1901.

Anos mais tarde, o físico Max Von Laue, em sua tese de doutorado aplicaria os raios x na física de difração em cristais ao discutir um modelo teórico com Ewald, modelo este que consistia em pequenos osciladores tridimensionais espaçados periodicamente, com distâncias da ordem dos angstroms. Laue, sabendo que o

comprimento de onda dos raios x era da mesma ordem de grandeza que essa distância, propôs considerar o cristal como uma grade ideal para a difração dos raios x. A partir dessas considerações, Laue conseguiu obter então o primeiro diagrama de difração e formulou a primeira teoria de difração de raios x pelos cristais, recebendo assim o Prêmio Nobel de 1914.

Em 1915, William Henry Bragg e Willian Lawrence Bragg desenvolveram uma teoria mais prática de difração de raios x, como instrumento de análise estrutural dos materiais. Esta descoberta reside no fato de os raios x serem difratados pelos cristais e também no fato de eles serem ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem das distâncias inter-atômicas. Essas formulações lhes renderam o Prêmio Nobel daquele ano.

### 3.2 – Espalhamento Coerente por um Elétron: Espalhamento de Thomson

Suponha uma partícula pontual de carga elétrica  $e$  e massa  $m$  e que uma onda plana eletromagnética monocromática se propaga em sua direção. O campo elétrico associado à onda exerce uma força sobre a partícula, produzindo um movimento oscilatório com aceleração dependente do campo elétrico. De acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo<sup>10</sup>, uma partícula em movimento acelerado gera uma radiação eletromagnética. Thomson mostrou que a intensidade espalhada por um elétron, num ponto  $r$  do espaço é dada por:

$$I_{Th} = I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \text{sen}^2 \varphi \quad (2.3)$$

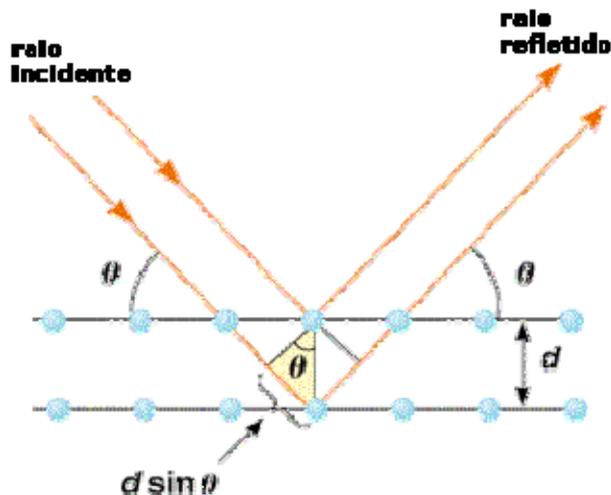
onde  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $\varphi$  é o ângulo entre a aceleração do elétron e a direção de observação. O termo  $\text{sen} \varphi$  é um termo de polarização que está relacionado com o ângulo de espalhamento através da equação:

$$\text{sen} \varphi = P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.4)$$

Este termo,  $\text{sen } \varphi = P$ , chama-se fator de Polarização. Este sugere que a intensidade espalhada é máxima na direção do feixe enquanto é mínima na direção perpendicular a este.

### 3.3 – Espalhamento por um Cristal

Trataremos agora das figuras de difração obtidas a partir da interação entre a radiação e a matéria. Esses padrões de difração são produzidos por sistemas de átomos que são, em primeira aproximação, considerados estacionários pertencendo a uma estrutura cristalina organizadas em planos reticulares. Supõe-se que a radiação eletromagnética incida sobre esses planos reticulares e seja refletida de forma especular, ou seja, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, conforme mostra a figura 5.



**Figura 5** - Explicação esquemática da lei de Bragg para o fenômeno de difração de raios x em retículos cristalinos.

A condição para que ocorra interferência construtiva, isto é, quando a diferença de percurso é igual a um número inteiro  $n$  de comprimentos de onda  $\lambda$ , é dada por<sup>11</sup>:

$$2d_{hkl} \text{sen} \theta = n\lambda \quad (2.5)$$

onde,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar característica de uma família de planos ( $hkl$ ) e  $n$  é a ordem de interferência. A relação

dada pela equação 2.5 é chamada de lei de Bragg e é usada com exatidão no estudo de difração.

Consideremos a interação da radiação eletromagnética com um cristal, que é uma repetição infinita e periódica de uma base (conjunto de átomos idênticos ou não) em cada nó do retículo. A amplitude da onda difratada pelo plano  $hkl$ , normalizada pela radiação espalhada por um único elétron, é dada pelo fator de estrutura,  $F_{hkl}$ :

$$F_{hkl} = \sum_j n_j f_{j0} \exp\left[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right] \quad (2.6)$$

onde, a somatória é realizada sobre todos os átomos  $j$  da malha,  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller,  $x_j$ ,  $y_j$  e  $z_j$  são as coordenadas do  $j$ -ésimo átomo espalhador na posição  $r_j$ ,  $n_j$  é a multiplicidade do sítio ocupado pelo  $j$ -ésimo átomo e  $f_{j0}$  é o seu fator de espalhamento em repouso. A intensidade espalhada é proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura multiplicado pela intensidade de espalhamento por um elétron,  $I_{Th}$  (equação 2.3).

### 3.4 – Efeito de Agitação Térmica: Fator Debey-Waller

Quando analisamos um edifício cristalino, os átomos constituintes não estão em repouso, mas oscilam em torno de suas posições de equilíbrio  $r_j$ . Essas condições modificam a densidade eletrônica de cada átomo e, conseqüentemente, a sua capacidade de espalhar a radiação incidente. Desse modo faz-se necessário introduzir no cálculo do fator de estrutura um termo de flutuação  $\Delta r_j$  e a equação 2.6 pode ser reescrita substituindo o fator de espalhamento do átomo em repouso  $f_{j0}$  por um fator de espalhamento  $f_j$  que leva em conta essas oscilações. Considerando um modelo isotrópico, este termo pode ser escrito por:

$$f_j = f_{j0} \exp\left[-B_j \left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad (2.7)$$

onde,  $B_j = 8\pi^2 U_j$  é o parâmetro de vibração isotrópica do átomo  $j$ ,  $U_j$  é o quadrado da amplitude média de vibração do átomo em relação a sua posição de equilíbrio. Assim, uma consequência direta é que a densidade eletrônica do átomo se torna mais difusa na

medida em que se aumentam os valores de  $\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}$ , reduzindo assim a capacidade de espalhamento deste átomo.

### 3.5 – Fator de Lorentz e Fator de Polarização

Em estado sólido, a descrição de Ewald considera que o fenômeno de difração somente ocorre quando os nós da rede recíproca interceptam a esfera de reflexão. Se o nó está numa posição de difração por um tempo maior, a intensidade da reflexão correspondente é proporcionalmente maior. Esse fator não é importante se o método utilizado para coletar a intensidade assegura que cada nó da rede recíproca estará em posição de difração durante o mesmo tempo. Contudo, não conseguimos este feito na prática, e esse tempo é diferente para cada nó do espaço recíproco, ou seja, para cada posição de difração. Fatores de divergência do feixe e feixe monocromatizado podem contribuir para uma maior probabilidade de reflexão do plano em virtude de sua orientação ou do tempo em que ele permanece em posição de reflexão. A soma desses efeitos é chamada de fator de Lorentz e, no caso de um difratômetro de pó ( $\theta-2\theta$ ), é dado por:

$$L = \frac{1}{\text{sen}2\theta\text{sen}\theta} \quad (2.8)$$

A correção de polarização é frequentemente combinada com a correção de Lorentz em um fator único chamado fator de Lorentz-polarização, dado por:

$$L_p = \frac{P_h + (1 - P_h)\cos^2 2\theta}{2\text{sen}^2\theta \cos\theta} \quad (2.9)$$

onde  $P_h$  depende da geometria do experimento e do tipo de feixe utilizado. Para fontes de luz síncrontron, como o do Laboratório Nacional de Luz Síncrontron (LNLS), o valor de  $P_h$  é 0,95.

### 3.6 – Fatores de Correção da Intensidade Espalhada

São três os fatores utilizados para correção da intensidade da radiação espalhada: o coeficiente de extinção, absorção e a correção de fundo contínuo. Abordaremos cada um destes fatores a seguir.

#### Coeficiente de Extinção

A extinção primária ocorre quando do feixe primário difratado por um conjunto de planos é redifratado por outro. Os feixes redifratados na direção do feixe primário interferem destrutivamente reduzindo, assim, a intensidade do feixe primário. Esta extinção é um processo importante em cristais espessos e menos comum em pós finos.

A extinção secundária ocorre devido à atenuação da intensidade do feixe de raios x quando este atravessa um material. A intensidade do feixe é reduzida devido à absorção e conservação em energia térmica. Desse modo, a difração em planos sucessivos da rede causa, nos planos mais profundos, uma redução da intensidade incidente e, assim, da intensidade espalhada.

#### Correção de Absorção

Quando um feixe de raios x incide num determinado material, as várias formas de interação desta radiação com os átomos do material fazem com que o feixe emergente tenha uma intensidade menor que a do feixe incidente. Quando isto ocorre, diz-se que houve uma absorção da radiação pelo material.

Essa absorção da radiação pela matéria ocorre devido a interações entre a radiação e os átomos do material, como: efeito fotoelétrico, espalhamento de Compton e Rayleigh, entre outros.

#### Correção de Fundo Contínuo (“background”)

O fundo de “background” é consequência de vários fatores, como fluorescência da amostra, ruído do detector, espalhamento por difusão térmica, fases amorfas, espalhamento incoerente, espalhamento dos raios x no ar, fendas do difratômetro, espalhamento pelo porta-amostra, entre outros.

### 3.7 – Largura do Feixe Difractado

#### Tamanho Finito do Cristal

Define-se cristal perfeito pela repetição infinita e periódica de uma base utilizando-se operações de simetria de posição e translação. Neste caso, a intensidade da radiação espalhada corresponderá a uma linha infinitamente fina (pico de Dirac). A redução da extensão do cristal conduz a um alargamento do pico de difração. Esse alargamento dos picos de difração foi observado por Scherrer em 1918. O diâmetro cristalino está relacionado com a largura do pico de difração a partir da “fórmula de Scherrer”, dada por:

$$D_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.10)$$

onde  $K$  é um fator de correção ( $0,7 \leq K \leq 1,7$ ) que depende da forma da partícula, dos índices de Miller dos planos refletos, da definição particular usada para a largura do feixe assim como daquela relativa à dimensão da partícula. No caso de partículas esféricas o valor adotado é 0,9.  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de Bragg ( $2\theta$  em radianos). Observações experimentais mostram que acima de certo tamanho ( $>500$  nm) esse tipo de alargamento é desprezível.

#### Efeitos Instrumentais

Quando utilizamos a técnica de difração de raios x para investigação estrutural, é preciso levar em conta a largura intrínseca (instrumental), introduzida pelo tipo de difratômetro utilizado e pelos erros de instrumentação. Os efeitos instrumentais podem ser obtidos a partir da largura a meia altura dos picos do espectro de difração de um material padrão. No nosso caso, utilizamos como material padrão uma amostra de silício. A amostra deve ser livre de deformação e ter cristalito suficientemente grande para não causar alargamento físico.

## 4 – DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS

### 4.1 – Histórico

O desenvolvimento da técnica de difração de nêutrons em muito tem a ver com o aumento do interesse da interação dos nêutrons com a matéria. Tais estudos são de bastante valor por dois aspectos principais, primeiro como uma fonte de informação sobre o núcleo atômico e, segundo, como meio de investigação de como os átomos constroem a estrutura dos materiais. O estudo de difração de nêutrons tem sido usado como um suplemento aos estudos de difração de raios x e abriu novos campos de investigação que estavam fora das possibilidades desta técnica.

A espectroscopia e espalhamento de nêutrons foram desenvolvidos pelo físico canadense Bertram Neville Brockhouse, o que lhe rendeu o Prêmio Nobel de 1994. A difração de nêutrons é um método no qual os nêutrons são usados para se determinar a estrutura atômica e magnética do material investigado. A técnica de difração de nêutrons é semelhante à técnica de difração de raios x, exceto pelas diferenças nas propriedades de espalhamento daqueles.

As numerosas propriedades dos nêutrons os fazem ferramentas valiosas no estudo dos sólidos. São partículas sem carga, um pouco mais pesadas que o núcleo do hidrogênio, de dimensões muito pequenas (aproximadamente  $10^{-4}$  vezes o tamanho dos átomos num cristal) e possuem alto poder de penetração. Para nêutrons com temperatura próxima à temperatura ambiente vale a relação:

$$\frac{1}{2}mv^2 = kT \quad (2.11)$$

onde  $m$  é a massa do nêutron,  $v$  é a velocidade,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. Nestas condições, os nêutrons possuem comprimentos de onda comparáveis com as distâncias inter-atômicas. Os físicos Halban e Preiswerk, paralelamente com os físicos Mitchell e Powers, demonstraram (guiados pelas sugestões de Elsasses em 1936) pela primeira vez que de fato os nêutrons poderiam ser difratados por sólidos.

## 4.2 – Espalhamento Nuclear

Na busca de uma investigação sobre a estrutura dos sólidos utilizando-se feixe de nêutrons, efetuam-se medidas da intensidade versus posição angular para se obter informações sobre o arranjo atômico. A posição angular do espectro será determinada pelas dimensões da malha unitária, e assim poderemos descrever tridimensionalmente a periodicidade que existe nos sólidos. A intensidade dos difratogramas é determinada pela maneira como os átomos se distribuem na malha unitária e pela maneira como a radiação incidente interage individualmente com os átomos.

Considerando que o processo de espalhamento de raios x seja puramente eletrônico, ou seja, a radiação eletromagnética interage com a nuvem eletrônica que circunda o núcleo, os nêutrons, na maioria dos casos, são espalhados apenas pelo núcleo. Uma importante exceção é o exemplo de íons magnéticos que fornecem um espalhamento adicional em virtude de seus spins eletrônicos que interagem com o momento magnético do nêutron.

Consideremos que o espalhamento nuclear seja puramente nuclear e essa diferença fundamental entre raios x e nêutron leva a importantes conseqüências. Para raios x, os fatores de espalhamento atômico crescem progressivamente de acordo com a classificação periódica, de acordo com um continuo aumento de elétrons. Por outro lado, embora haja um ligeiro aumento do fator de espalhamento nuclear para os nêutrons, com o número de massa, devido ao crescimento nuclear, esse aumento é camuflado pelos efeitos de ressonância, os quais variam de átomo para átomo. O fato é que, para nêutrons, o fator de espalhamento atômico para diferentes núcleos é, em geral, da mesma ordem, aproximadamente da magnitude do espalhamento de raios x para o átomo de oxigênio.

Outro fato é que o fator de espalhamento atômico para os raios x é marcadamente dependente angular, de acordo com o fator de forma atômico, o qual aumenta com  $2\theta$ , ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado. Isto ocorre porque a nuvem eletrônica de espalhamento possui dimensões da ordem de  $1 \text{ \AA}$ , que é comparável com o comprimento de onda dos raios x. Entretanto, o raio de um núcleo é de aproximadamente  $10^{-13} \text{ cm}$  e, assim, muito menor do que o comprimento de onda do feixe de nêutrons. Então, efetivamente, o núcleo deve ser considerado como um ponto espalhador e assim o fator de forma atômico para nêutrons não deve ter dependência com  $\theta$ .

### 4.3 – Difração de Nêutrons por Materiais Magnéticos

Na diferenciação de estruturas espinélios normais e inversos se faz necessário um discernimento entre átomos. Para se distinguir essas duas estruturas experimentalmente, os fatores de espalhamento dos cátions devem ser suficientemente distintos. Utilizando difração de nêutrons, Bacon<sup>12</sup> determinou a distribuição catiônica no mineral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e o mesmo procedimento pode ser usado para se distinguir sistemas espinélios compostos de átomos com semelhantes fatores de espalhamento como  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Átomos que possuem spin resultante interagem fortemente com nêutrons e as observações para espalhamento de nêutrons por materiais magnéticos podem ser resumidas das seguintes formas:

- a) Espalhamento por materiais paramagnéticos pode ser usado para fornecer a distribuição radial da densidade eletrônica nas camadas 3d e 4f;
- b) Espalhamento de materiais antiferromagnéticos pode mostrar picos de super-rede e as intensidades desses picos variam com a temperatura e desaparecem quando próximos da temperatura de Curie. As intensidades desses picos, a uma dada temperatura, dependem da orientação dos spins opostos relativos às ondas incidentes e espalhadas e, em princípio, é possível determinar a orientação magnética dos spins dos íons (edifícios cristalinos magnéticos);
- c) Espalhamento por materiais antiferromagnéticos pode indicar uma malha magnética unitária similar em tamanho à malha química unitária, porém os picos de difração terão intensidades diferentes;
- d) Espalhamento por materiais ferromagnéticos sempre irá mostrar uma malha magnética unitária similar à malha química unitária, porém, a intensidade dos picos, que será a soma das intensidades químicas e magnéticas, será dependente da força e da direção de qualquer campo magnético externo aplicado ao material.

A magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , possui uma estrutura do tipo ferrimagnética devido a diferença existente entre os interstícios tetraédricos e octaédricos. Este mineral possui uma estrutura espinélio inversa, na qual os dezesseis sítios octaédricos são ocupados aleatoriamente pelos íons de ferro divalente e trivalentes enquanto que os oito sítios tetraédricos são ocupados apenas por íons de ferro trivalentes. A sugestão foi elaborada por Verwey e Heilmann em 1947 e por Néel em 1948 que considerava o momento magnético dos íons nos sítios octaédricos acoplados antiferromagneticamente com aqueles dos sítios tetraédricos, fornecendo assim um momento magnético resultante.

#### 4.4 – Difração de Raios X versus Difração de nêutrons

O método de difração de raios x obteve triunfos marcantes na análise de estruturas de moléculas e cristais de considerável complexidade, mas existem algumas limitações que este método não supera:

- (i) é praticamente impossível distinguir entre átomos como Fe, Mn e Co, que possuem números atômicos vizinhos e, assim, possuem um fator de espalhamento muito próximo.
- (ii) as posições dos núcleos não podem ser localizadas por raios x exceto na consideração de que o núcleo se posicione no centro da nuvem de densidade eletrônica.
- (iii) raios x não detectam momentos de spin ou alinhamentos de spins.

A esta última limitação se adiciona o fato de que raios x não distinguem isótopos e assim não podem ser utilizados para se determinar a proporção de isótopos num cristal. Todos esses campos se revelaram adequados para difração de nêutrons. Segue que a difração de nêutrons pode ser usada para suplementar a informação fornecida pelos métodos de difração de raios x. Além disso, existem outras diferenças importantes entre as duas técnicas que podem restringir ou ampliar a utilidade de uma ou de outra.

- (1) Nêutrons não podem ser rigorosamente monocromatizados sem uma perda significativa de intensidade.
- (2) Absorção de nêutrons é variável de elemento para elemento e em alguns casos inibe seu uso.
- (3) Seções de choque de espalhamento coerente são determinadas empiricamente para o caso de interação do núcleo com nêutrons e são conhecidos apenas por aproximação para alguns elementos.
- (4) Exceto nos casos de átomos com spins desemparelhados, a distribuição da nuvem eletrônica não pode ser determinada por difração de nêutrons e assim não se observa diferença entre íons com diferentes valências. Este problema não ocorre para os raios x.

Assim, observamos que as técnicas de difração de raios x e de nêutrons podem ser usadas paralelamente, de forma suplementar, na medida em que existem limitações para ambas as técnicas. Logo, para se obter uma informação mais completa sobre a estrutura do material que está sendo analisado pode ser necessário realizar tanto experimentos de difração de raios x quanto de nêutrons.

## 5 – O MÉTODO DE RIETVELD

Amostras cristalinas são utilizadas na técnica conhecida como método do pó, onde se utiliza um pó fino constituído por cristalitos orientados aleatoriamente. A incidência de um feixe de radiação monocromática na amostra irá produzir um padrão de difração que resulta num gráfico de intensidade, medida em contagens de fótons por segundo em função da posição angular. A geometria mais utilizada é a de Bragg-Brentano na qual um feixe de radiação monocromática incide na amostra descrevendo um ângulo  $\theta$ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move em  $2\theta$ .

Esta técnica é bastante utilizada devido à facilidade tanto na preparação das amostras como na interpretação dos resultados obtidos. Essa facilidade desencadeou no desenvolvimento de inúmeros métodos cristalográficos que têm sido extensivamente utilizados na determinação da estrutura dos materiais analisados, dentre eles o método de Rietveld.

### 5.1 – Princípios do Método

Em 1969, Rietveld, procurando soluções analíticas no estudo de difração de nêutrons, criou o primeiro programa computacional de tratamento de dados, o que possibilitou uma obtenção de informações mais confiáveis sobre a estrutura cristalina e permitiu uma maior precisão na determinação dos parâmetros de malha, do tamanho das partículas, da orientação preferencial e da análise quantitativa de amostras polifásicas. Mais tarde, o método foi estendido também para o estudo de difração de raios x. O método de Rietveld<sup>13</sup> é um procedimento de refinamento de estruturas cristalinas que utiliza dados de difração de pó de raios x e de nêutrons. Nesse contexto, o refinamento consiste em ajustar uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando a diferença entre o padrão de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados, utilizando para isso o método de mínimos quadrados. Esta função de minimização é dada por:

$$M_p = \sum w(I_0 - I_c)^2 \quad (2.12)$$

onde  $I_0$  é a intensidade medida no  $i$ -ésimo passo,  $I_c$  é a intensidade calculada para o mesmo dado, multiplicada por um fator de ponderação  $w=1/I_0$ .

Para se obter um bom refinamento, deve-se antes de tudo ter dados de boa qualidade e inicialmente fornecer alguns parâmetros que sejam próximos com a

estrutura ideal como um modelo inicial, já que o padrão de difração calculado é ajustado com base neste modelo pré-estabelecido.

## 5.2 – Intensidade Calculada

Como uma variedade de cálculos está envolvida no método, são necessários programas computacionais de alta precisão para realizá-los com confiabilidade. Existem atualmente vários programas computacionais com essa finalidade, dentre eles utilizamos para efetuarmos o refinamento de Rietveld dos dados experimentais deste trabalho o programa “*General Structure Analysis System*” (GSAS), desenvolvido por Larson e Von Dreele<sup>14</sup>.

Neste programa, a intensidade teórica calculada  $I_c$  é dada por:

$$I_c = I_b + S \sum_p \left( \frac{S_p F_p^2 H_p E_p A_p O_p M_p L_p}{V_p} \right) \quad (2.13)$$

onde a somatória é efetuada sobre todas as fases cristalinas presentes no difratograma,  $I_b$  é a contribuição de fundo contínuo,  $F_p$  é o fator de estrutura,  $E_p$  é o fator de extinção,  $A_p$  é o fator de absorção,  $M_p$  é a multiplicidade dos planos equivalentes pelas operações de simetria,  $L_p$  é o fator de Lorentz-polarização e  $V_p$  é o volume da malha elementar de cada fase.  $S$ ,  $S_p$ ,  $H_p$  e  $O_p$  são, respectivamente, o fator de escala, o fator de escala de cada fase, a função perfil do pico e o fator de correção devido a qualquer orientação preferencial. Falaremos em mais detalhes sobre esses termos a seguir.

### Fator de Escala (S)

O fator de escala é a constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos e é aplicada a reflexão de todas as fases presentes na amostra.

### Fator de Escala Específico de cada Fase ( $S_p$ )

A análise quantitativa das fases se baseia em três considerações: se (I) cada material cristalino produz um padrão de difração característico; (II) as intensidade dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente na amostra e (III) o fator

de escala é proporcional à intensidade do padrão de difração de cada fase. Isso significa que as quantidades de massa presentes em cada fase que constitui a amostra podem ser obtidas dos fatores de escala obtidos pelo refinamento de Rietveld.

#### Função Perfil do Pico ( $H_p$ )

A redução em tamanho das amostras nanométricas faz com que os picos de difração se alarguem e sejam diferentes dos picos da função delta-de-Dirac. Desse modo, os picos de difração devem ser descritos por uma função analítica de distribuição. Para o estudo de materiais nanoestruturados, a função mais utilizada para o ajuste do perfil de difração é a pseudo-Voigt, que é uma combinação linear das funções lorentziana e gaussiana. O perfil calculado é ajustado ao padrão observado pela variação dos parâmetros da largura a meia altura, estruturais e instrumentais.

#### Fator de Correção da Orientação Preferencial ( $O_p$ )

A orientação preferencial ocorre quando os cristalitos presentes numa amostra tendem a se orientar mais numa direção (ou conjunto de direções) do que em outras, ao invés de assumirem uma distribuição aleatória provocando alterações nas intensidades relativas das reflexões reticulares. Nos experimentos efetuados, o porta-amostra foi mantido numa base rotatória de modo a eliminar tal orientação preferencial, tornando a medida o mais aleatória possível.

### **5.3 – Fatores de Qualidade do Refinamento**

Além da observação entre a diferença da curva ajustada pelo programa e a curva de dados experimentais podemos verificar a qualidade do refinamento a partir de critérios quantitativos tais como os fatores de qualidade e precisão do ajuste.

#### Fator de qualidade ( $\chi^2$ )

O fator de qualidade  $\chi^2$  ou “goodness of fit” (Gof) é uma medida estatística da qualidade do ajuste. Funciona não somente para ajustes que utilizam o método de Rietvel, mas também para qualquer outro tipo de ajuste. Este fator é dado por:

$$\chi^2 = \frac{M_p}{N_{\text{observáveis}} - N_{\text{variáveis}}} \quad (2.14)$$

onde  $M_p$  é a função minimização (equação 2.12),  $N_{\text{observáveis}}$  é o número de pontos experimentais e  $N_{\text{variáveis}}$  é o número de variáveis no processo de ajuste. O indicador de qualidade nos informa então o quanto, em média, os dados estão distantes da curva ajustada (desvios ao quadrado). A literatura define um nível crítico<sup>15</sup> abaixo do qual se presume uma boa qualidade do ajuste de 6,5 e sempre próximo de 1.

### Fator de Precisão ( $R_{wp}$ )

O indicador de precisão  $R_{wp}$  ou “*reliability factor*” é dado por:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M_p}{\sum wI_0^2}} \quad (2.15)$$

Esse indicador é útil para avaliação de um refinamento, especialmente no exemplo de melhorias pequenas efetuadas entre um refinamento de outro. A literatura define um nível crítico para esse fator de 10% abaixo do qual se presume uma boa qualidade do ajuste<sup>15</sup>.

## 6 - CONCLUSÃO

Expomos aqui os métodos experimentais, utilizados nesta dissertação, nas análises estruturais dos materiais investigados. Em especial, a espectroscopia de absorção de raios x, na região de XANES pode fornecer informações sobre o estado de oxidação médio do átomo absorvedor, assim como informações sobre os elementos que circundam sua vizinhança. As técnicas de difração de raios x e nêutrons fornecem informações sobre a estrutura cristalográfica e magnética do material investigado e são utilizadas de forma suplementar, na medida em que existem limitações a ambas as técnicas. Por fim, um refinamento de Rietveld de dados experimentais de raios x e de nêutrons, pode fornecer, com mais confiabilidade, informações estruturais a partir de cálculos de mínimos quadrados que ajustam os pontos experimentais com uma curva calculada pelo programa GSAS. A qualidade do ajuste é determinada a partir de fatores

de qualidade e precisão e ambos devem estar abaixo dos limites considerados aceitáveis pela literatura.

## 7 - REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> M. A. Denecke, W. Gunber, G. Buxbaum, P. Kuske. “Manganeses Valence in Precipitated Ferrite”. *Mat. Res. Bull.*, **27**: 507-514, 1992.
- <sup>2</sup> Y. Moro, H. Katayanagi, S. Kimura, D. Shigeoka, T. Hiroki, T. Mashino, Y. Ichiyanagi. “Size Control of Mn-Zn Ferrite Nanoparticles and Their XANES Spectra”. *Photon Factory Activity Report.*, **26**: 144, 2009.
- <sup>3</sup> D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias. “A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals  $MFe_2O_4$  ( $M = Mn, Co, Ni$ )”. *J. Phys. Chem. C.*, **113**: 8606-8615, 2009.
- <sup>4</sup> A. Yang, C. N. Chinnasamy, J. M. Greneche, Y. Chen, S. D. Yoon, Z. Chen, K. Hsu, Z. Cai, K. Ziemer, C. Vittoria, V. G. Harris. “Enhanced Néel Temperature in Mn Ferrite Nanoparticles Linked to Growth-Rate-Induced Cation Inversion”. *Nanotechnology.*, **20**: 1-9, 2009.
- <sup>5</sup> H. Winick and S. Doniach. “*Synchrotron Radiation Research*”. New York: Plenum Press, 1980.
- <sup>6</sup> J. A. Gomes, G. M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, F. A. Tourinho, R. Perzynski.  $ZnFe_2O_4$  “Nanoparticles, for Ferrofluids: A Combined XANES and XRD Study”. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2010.
- <sup>7</sup> D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, A. Corrias. “Synthesis and Microstructure of Manganese Ferrite Colloidal Nanocrystals”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 5074-5083, 2010.
- <sup>8</sup> J. A. Gomes. “*Thèse de Doctorat*”, Université Paris 6, Universidade de Brasília, 2007.
- <sup>9</sup> B. K. Teo. “*EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*”. New York, 1986.
- <sup>10</sup> K. D. Machado. “*Teoria do Eletromagnetismo*”. Ponta Grossa: UEPG, Volume III, 2006.
- <sup>11</sup> C. Hammond. “*The basics of Crystallography and diffraction*”, Oxford University Press. New York USA, 1997.

- 
- <sup>12</sup> G. E. Bacon, K. Lonsdale. “*Neutron Diffraction*”. Atomic Energy Research Establishment, 1955.
- <sup>13</sup> G. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordar, G. Gilli, G. Zanotti, M Catti. “*Fundamentals of Crystallography*”, International Union of Crystallography (IUCr), Oxford Science Publications, 1995.
- <sup>14</sup> C. Larson, R. B. Von Dreele. “General Structure Analysis System”, Los Alamos National Laboratory. <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/gsas/public/gsas/manual/GSASManual.pdf>
- <sup>15</sup> D. Ko, K. R. Poeppelmeier, D. R. Kammler, G. B. Gonzalez, T. O. Mason, D. L. Williamson, D. L. Young, T. J. Coutts. “Cation Distribution of the Transparent Conductor and Spinel Oxide Solution  $Cd_{1+x}In_{2-2x}Sn_xO_4$ ”. *J. Solid State Chem.*, **163**: 259-266, 2002.

---

---

## CAPÍTULO 3

---

---

---

---

## **CAPÍTULO 3 - ESTADO DE OXIDAÇÃO E REFINAMENTO DE RIETVELD DOS DIFRATOGRAMAS DE NÊUTRONS E RAIOS X**

---

---

<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>67</b>
<b>2 – CAMPO CRISTALINO E EFEITO JAHN-TELLER .....</b>	<b>69</b>
2.1 – Origem e Efeito do Campo Cristalino' .....	69
2.2 – Distorções Tetragonais da Geometria Octaédrica – Efeito Jahn-Teller .....	72
<b>3 – ANÁLISE DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE RAIOS X.....</b>	<b>73</b>
3.1 – Objetivos e Experimentos Realizados .....	73
3.2– Espectroscopia de Absorção na Região da Borda (XANES) .....	74
3.2.1 – Resultados Obtidos na Borda K do manganês.....	74
3.2.2 – Resultados Obtidos na Borda K do Ferro .....	81
<b>4 – MEDIDAS DE DIFRATOMETRIA .....</b>	<b>84</b>
4.1 – Difração de Nêutrons .....	84
4.1.1 – Procedimentos Utilizados para o Refinamento de Rietveld dos Difratogramas.....	84
4.1.2 – Resultados dos Refinamentos dos Difratogramas de Nêutrons .....	85
4.2 – Difração de Raios x .....	87
<b>5 – CONCLUSÃO.....</b>	<b>91</b>
<b>6 – REFERÊNCIAS .....</b>	<b>93</b>

## **CAPÍTULO 3 – ESTADO DE OXIDAÇÃO E REFINAMENTO DE RIETVELD DOS DIFRATOGRAMAS DE NÊUTRONS E RAIOS X**

---

### **1 – INTRODUÇÃO**

Nanopartículas de ferrita de manganês têm sido de grande interesse por suas notáveis propriedades magnéticas (baixa coercividade, magnetização de saturação moderada) acompanhadas pela boa estabilidade química e dureza mecânica<sup>1</sup>. Recentemente, a atenção sobre essas partículas aumentou devido ao fato de suas aplicações como agentes de contraste (contrast agents – CAs) em imagens de ressonância magnética (magnetic resonance imaging – MRI). De fato, nanopartículas superparamagnéticas de ferrita de manganês se mostraram úteis na detecção de tumores e zonas de danos em edemas e hemorragias<sup>2</sup>. Além disso, recentemente, visando aplicações biomédicas, nanopartículas de ferrita de manganês, sintetizadas em solventes orgânicos, foram utilizadas para monitoramento de células-tronco humanas<sup>3</sup> transplantadas. Os autores funcionalizaram com polímeros anfifílicos (mPEG-dodecanoic acid) nanopartículas de ferrita de manganês sintetizadas por decomposição térmica, utilizando o método de nano-emulsão, devido ao fato de essas partículas apresentarem uma sensibilidade magnética maior do que aquelas preparadas pelo método de coprecipitação. A utilização de ferritas de manganês se baseia no fato de estes materiais permanecerem por um período maior de tempo no ambiente intracelular, por serem agentes rotuladores facilmente detectáveis por ressonância magnética e por serem facilmente absorvidos pelas células, neste caso particular, as células-tronco.

Imagens de ressonância magnética e outras aplicações de nanopartículas de ferritas de manganês dependem de suas propriedades magnéticas as quais estão bastante relacionadas com a estrutura atômica. Em particular, as propriedades de ferrita de manganês (assim como de outras ferritas de metais de transição) surgem da distribuição catiônica nos sítios tetraédricos e octaédricos presentes no empacotamento cúbico compacto dos ânions de oxigênio da estrutura da ferrita. Desse modo, um conhecimento da distribuição catiônica nessas nanopartículas de ferrita é essencial para conhecer e controlar as propriedades magnéticas do material. Vários trabalhos já foram publicados com o intuito de investigar a distribuição de cátions na estrutura de ferritas de manganês. Chen<sup>4</sup> *et al* investigaram a dependência das propriedades magnéticas das ferritas de manganês com o tamanho desses nanocristais. Os autores utilizaram a técnica de espectroscopia Mössbauer para mostrar como um tratamento com gás inerte pode modificar a distribuição catiônica dessas ferritas obtendo, assim, vários graus de inversão  $x = 0,67$ ,  $x = 0,37$  e  $x = 0,40$ . Também utilizando espectroscopia Mössbauer, Yang<sup>5</sup> *et al* investigaram a distribuição catiônica de ferritas de manganês em filmes finos sintetizados por separação de laser pulsado PLD. Os autores encontraram uma

distribuição catiônica de  $x = 0,58$ . Carta<sup>6</sup> *et al*, investigando ferritas de manganês, cobalto e níquel por espectroscopia de absorção de raios x, obtiveram um grau de inversão de  $x = 0,2$  para nanopartículas de ferrita de manganês dispersas numa matriz de aerogel SiO<sub>2</sub>. Yang<sup>7</sup> *et al*, investigando a relação entre o aumento da temperatura de Néel com a taxa de crescimento e inversão catiônica em nanopartículas de ferrita de manganês sintetizadas pelo método de coprecipitação, obtiveram um grau de inversão catiônica que varia entre  $x = 0,63$  a  $x = 0,51$  de acordo com um crescimento em tamanho dos nanocristais numa faixa de 4 a 50 nm. Utilizando difração de nêutrons, Hastings<sup>8</sup> *et al* variaram as condições de síntese de nanopartículas de ferrita de manganês e obtiveram um grau de inversão entre  $x = 0,19$  e  $x = 0,21$ . Um número extenso de propriedades dos nêutrons os torna peculiarmente válidos no estudo de propriedades dos sólidos cristalinos dentre elas a particularidade de estes serem espalhados pelos núcleos dos átomos, o que nos possibilita utilizar a técnica de difração de nêutrons para determinar o grau de inversão de nanopartículas de ferrita utilizadas nesta obra, uma vez que os núcleos dos átomos de Fe e Mn são bastante distintos. Zhang<sup>9</sup> *et al*, ao analisar a relação entre a temperatura, o estado de oxidação dos cátions metálicos e a distribuição catiônica, obtiveram um valor de 0,61 para o parâmetro de inversão.

Uma vez determinado o grau de inversão em nanopartículas de ferritas do tipo espinélio, faz-se necessária uma investigação do estado de oxidação dos cátions presentes nesta estrutura. De fato, quando o grau de inversão de nanopartículas de ferrita difere bastante daquele tipicamente encontrado para a ferrita bulk, o estado de oxidação dos cátions deve ser investigado<sup>1</sup>. De fato, o íon Mn é bastante peculiar por sua variedade de estados de oxidação. Merece destaque o íon Mn<sup>3+</sup> que tende a distorcer o ambiente octaédrico devido à sua distribuição eletrônica para melhor se alocar na estrutura. Essa distorção é chamada de efeito Jahn-Teller.

O efeito Jahn-Teller, em poucas palavras, é uma distorção ocorrida na simetria do sítio octaédrico a fim de se aumentar a energia de estabilização do campo cristalino. Este efeito há muito tempo vem sendo evidenciado nas manganitas cuja estrutura é a perovskita. Vários trabalhos evidenciam as distorções. Liang<sup>10</sup> *et al* sintetizaram cubos e nanopartículas de La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub> utilizando métodos hidrotérmicos e de coprecipitação. Nesse trabalho, a partir de uma parcial redução do íon Mn<sup>4+</sup> para Mn<sup>3+</sup>, os autores evidenciaram o efeito Jahn-Teller. Investigando ferritas de manganês, Denecke<sup>11</sup> *et al* utilizaram os métodos de XANES e EXAFS. Nesse estudo, os autores evidenciaram uma parcial oxidação do Mn<sup>2+</sup> para Mn<sup>3+</sup> analisando a região de XANES do espectro de absorção. O espectro de absorção da amostra de ferrita foi ajustado através de uma combinação linear dos espectros dos óxidos MnO e Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultando numa fração de 57% de íons Mn<sup>2+</sup> e 43% de íons Mn<sup>3+</sup>. Utilizando EXAFS os autores investigaram as distorções nas interações Mn–O e revelaram que as interações Mn–O ao longo do eixo z eram diferentes daquelas ao longo dos eixos x e y. Além disso, os autores relacionaram o efeito a um ombro imediatamente antes da borda de absorção no espectro de absorção de raios x. Trabalhos mais recentes<sup>7</sup> em ferrita de manganês sintetizadas pelo método de coprecipitação modificada foram realizados com o intuito

de investigar a relação entre o aumento da temperatura de Néel com a inversão catiônica. Os autores, também utilizando as técnicas de XANES e EXAFS, realizaram um ajuste do espectro de absorção e encontraram uma fração de 55% de  $Mn^{2+}$ , 35% de  $Mn^{3+}$  e 10% de  $Mn^{4+}$ . Nessa pesquisa, os autores relacionaram o aumento da valência do íon Mn com uma diminuição da magnetização e uma introdução do efeito Jahn-Teller ao ambiente dos íons trivalentes de Mn. Chen<sup>4</sup> *et al* investigaram a dependência das propriedades magnéticas das ferritas de manganês com o tamanho desses nanocristais. Os autores supuseram uma oxidação dos íons  $Mn^{2+}$  para  $Mn^{3+}$  pelo oxigênio do ar e assim uma possível sujeição do efeito Jahn-Teller nessas nanopartículas.

Neste capítulo, investigaremos o estado de oxidação dos cátions constituintes da estrutura espinélio e investigaremos as modificações estruturais induzidas pelo tempo de tratamento térmico em nitrato férrico. Verificaremos como uma mudança no estado de oxidação do íon manganês pode levar à introdução de distorções cristalinas chamadas de efeito Jahn-Teller. Em seguida, utilizaremos a técnica de difração de nêutrons para investigarmos o grau de inversão em nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês. Por fim, realizaremos um refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios x utilizando para isso o valor da distribuição catiônica obtida pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons e compararemos os resultados obtidos por essas duas técnicas.

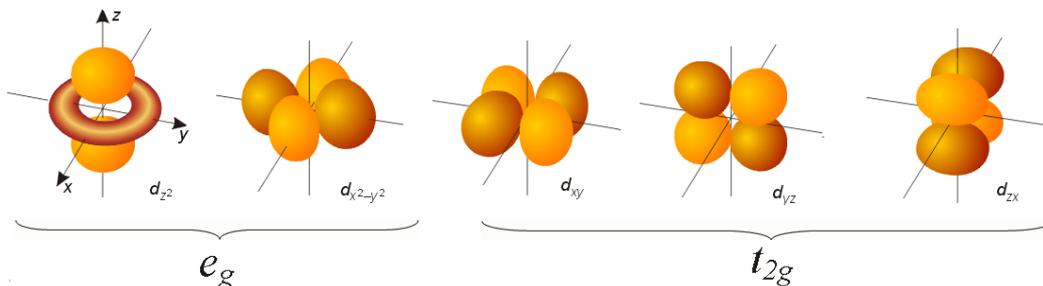
## 2 – CAMPO CRISTALINO E EFEITO JAHN-TELLER

Nesta seção, faremos uma breve abordagem sobre a Teoria do Campo cristalino aplicada ao ambiente octaédrico. Em seguida, explicaremos ao menos num nível fenomenológico o efeito Jahn-Teller. Por fim, mostraremos como o íon  $Mn^{3+}$  está diretamente relacionado a este efeito.

### 2.1 – Origem e Efeito do Campo Cristalino<sup>12, 13</sup>

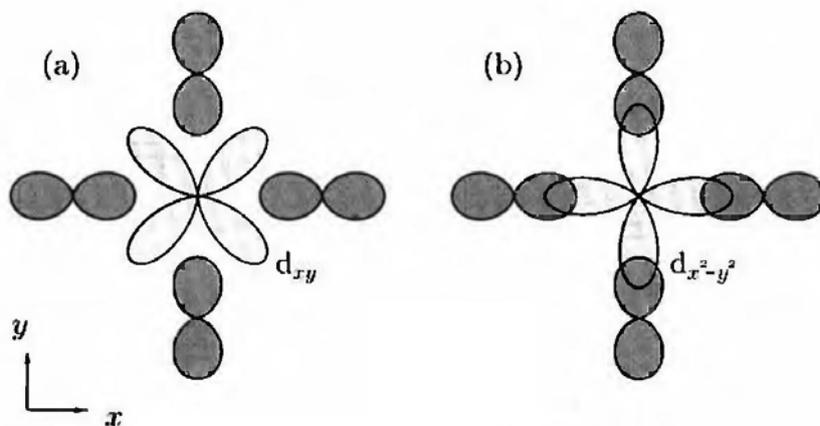
O campo cristalino é um campo elétrico criado pelos átomos vizinhos do cristal. Na teoria do campo cristalino, os orbitais vizinhos são considerados como sendo cargas pontuais negativas. Uma aproximação mais refinada consiste na teoria do campo do ligante, que é essencialmente uma extensão da teoria dos orbitais moleculares, focada no papel dos orbitais d do íon central e suas superposições com os orbitais dos íons vizinhos (ligantes).

O efeito do campo cristalino depende bastante da simetria da ordem local. Um caso comum que deve ser considerado é o de um campo octaédrico, devido ao fato de que em vários compostos de metais de transição, o íon metálico é localizado no centro de um interstício de simetria octaédrica formado pelos átomos de oxigênio. Portanto, o campo cristalino é devido à repulsão eletrostática entre os elétrons do cátion metálico e os elétrons dos orbitais dos ânions de oxigênio. Para melhor compreendermos como isso ocorre é necessário, inicialmente, relembrarmos as formas e as orientações dos orbitais d.



**Figura 1** – Formas e orientações dos orbitais d. Observa-se que os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  têm seus lobos orientados segundo os eixos cartesianos. Os outros três orbitais têm seus lobos orientados segundo as bissetrizes de três pares de eixos.

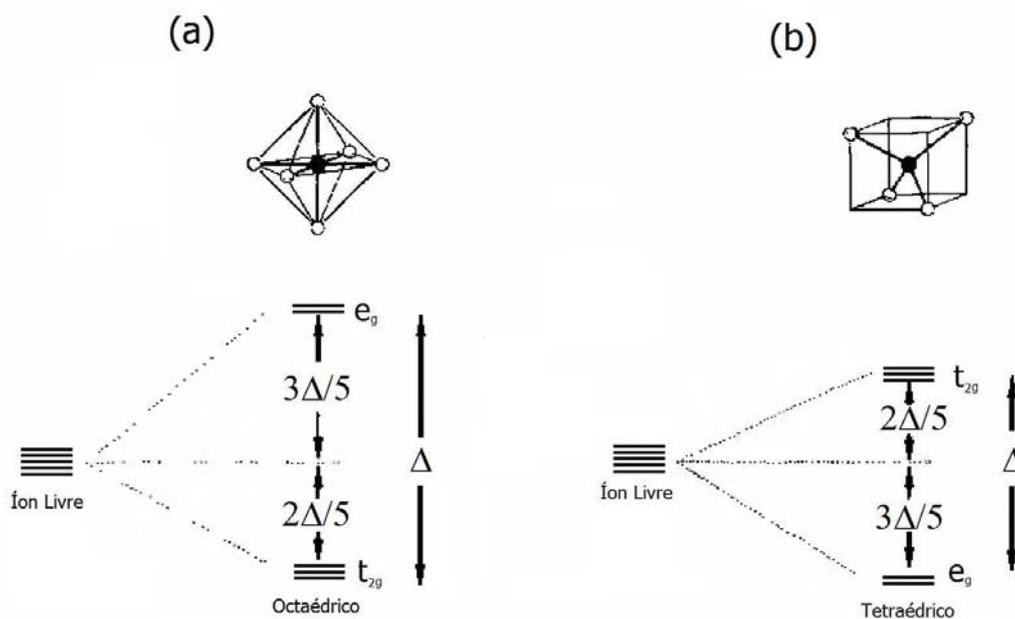
A figura 1 mostra as representações tridimensionais desses orbitais que são divididos em duas classes: a classe  $t_{2g}$  contendo os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , com os lobos orientados na direção das bissetrizes dos eixos e a classe  $e_g$ , contendo os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ , com seus lobos dirigidos segundo os eixos cartesianos. Se um cátion contendo dez elétrons d é colocado no centro de uma esfera com superfície uniformemente e negativamente carregada, os orbitais d serão todos degenerados nesse ambiente de simetria esférica, apesar da presença da carga aumentar a energia do sistema. Todavia, se a carga superficial da esfera é repartida em seis cargas pontuais discretas, cada uma nos vértices de um octaedro, a energia total dos orbitais d não muda. Entretanto, a interação eletrostática metal-ligante remove parcialmente a degenerescência dos cinco orbitais d.



**Figura 2** – O campo cristalino é proveniente da interação eletrostática. (a) a energia do orbital  $d_{xy}$  é inferior a energia do orbital  $d_{x^2-y^2}$  num ambiente octaédrico.

A figura 2 mostra a projeção no plano  $xy$  de dois orbitais  $d$  diferentes em ambiente octaédrico, indicando que este último modifica os orbitais de maneira diferente. O campo cristalino é principalmente produzido pelos orbitais  $p$  dos átomos vizinhos (ânions de oxigênio). É claro que o orbital  $d_{xy}$  apresenta uma sobreposição com os orbitais dos átomos vizinhos, menor que no caso do orbital  $d_{x^2-y^2}$  e, portanto, uma energia eletrostática também menor. Em ambiente octaédrico, os três orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , com seus lobos dirigidos a  $45^\circ$  dos eixos cartesianos, apresentarão uma energia menor que os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ , que têm seus lobos dirigidos segundo os eixos cartesianos (na direção dos ligantes). Consequentemente, a interação eletrostática metal-ligante promove a remoção parcial da degenerescência e os cinco níveis de mesma energia se separam em um nível de baixa energia, três vezes degenerado, correspondendo aos orbitais  $t_{2g}$ , e outro nível de maior energia, duas vezes degenerado, associado aos orbitais  $e_g$ , como ilustrado na figura 3a.

Se agora o ambiente local apresenta simetria tetraédrica, a superposição dos orbitais  $d$  com lobos dirigidos segundo os eixos cartesianos e dos orbitais  $p$  dos ligantes (situados nos vértices de um tetraedro) é menor. Neste caso, o menor nível de energia é duas vezes degenerado e associado aos orbitais  $e_g$  (vide figura 3b).

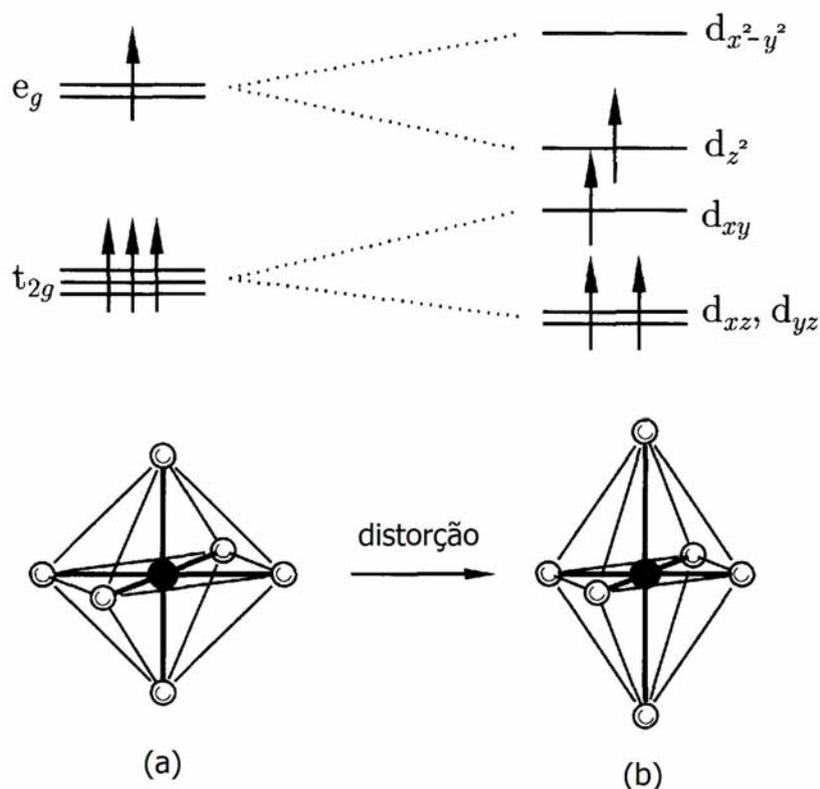


**Figura 3** – Remoção parcial da degenerescência dos orbitais  $d$  em ambiente (a) octaédrico e (b) tetraédrico.

A diferença energética  $\Delta$  entre os níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$  é chamada desdobramento do campo cristalino e depende de vários fatores, principalmente, da simetria do campo (coordenação do cátion metálico, forma e orientação dos orbitais), do número de oxidação (quanto maior o estado de oxidação, maior o valor de  $\Delta$ ), do período do metal e da natureza do ligante.

## 2.2 – Distorções Tetragonais da Geometria Octaédrica – Efeito Jahn-Teller

Mostramos a importância da simetria do ambiente local para determinar a estrutura eletrônica e deduzir as propriedades magnéticas baseadas no preenchimento dos níveis de energia por vários elétrons. Entretanto, as próprias propriedades magnéticas podem, às vezes, influenciar a simetria do ambiente local. Isto ocorre porque, às vezes, torna-se energeticamente favorável uma distorção espontânea do octaedro como ilustrado na figura 4. Nesse caso, o custo energético causado pela deformação elástica é compensado por um ganho de energia realizada pelo rearranjo dos níveis eletrônicos provocado pela distorção. Esse fenômeno é conhecido como efeito Jahn-Teller.



**Figura 4** – Desdobramento dos orbitais d. a) campo octaédrico perfeito, b) campo tetragonal, alongamento segundo z.

Quando a distância metal-ligante, segundo o eixo z, é diferente das distâncias segundo os outros dois eixos, diz-se que o complexo sofreu uma distorção tetragonal da geometria octaédrica. Em geral, essas distorções não são favorecidas, pois diminuem a energia de ligação metal-ligantes. Entretanto, elas provocam um desdobramento

secundário dos orbitais d, do que pode resultar uma energia de estabilização extra para o complexo. Nessa circunstância, uma distorção tetragonal pode ocorrer. A figura 4 mostra de forma esquemática essas distorções conhecidas como efeito Jahn-Teller.

Suponhamos que, em um complexo octaédrico, os ligantes segundo o eixo z estejam um pouco mais afastados, correspondendo, pois, a um complexo alongado nessa direção. A interação eletrostática entre os ligantes e os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  não será mais a mesma, uma vez que  $d_{z^2}$  tem uma forte componente segundo o eixo z, enquanto  $d_{x^2-y^2}$  tem uma componente nula nessa direção, pois dispõe-se segundo o plano xy.

A figura 4 ilustra para um complexo do íon  $Mn^{3+}$  esta remoção parcial de degenerescência, assim como o preenchimento dos níveis eletrônicos, no caso de um alongamento segundo o eixo z. O íon  $Mn^{3+}$  possui uma configuração  $d^4$  e, portanto, apresenta uma distribuição eletrônica do tipo  $t_{2g}^3 e_g^1$  em ambiente octaédrico perfeito (vide Figura 4a). A distorção tetragonal separa os níveis de energia duas vezes degenerados dos orbitais  $e_g$  e remove parcialmente a degenerescência dos orbitais  $t_{2g}$  (vide figura 4b). A distorção diminui a energia, pois o estado singlete ocupado  $e_g$  diminui sua energia e o ganho de energia proveniente da diminuição dos níveis  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  é exatamente balanceado pela elevação do nível  $d_{xy}$ .

Ao contrário do que acontece com o íon  $Mn^{3+}$ , o íon  $Mn^{4+}$ , de configuração eletrônica  $3d^3$ , possui uma distribuição eletrônica do tipo  $t_{2g}^3 e_g^0$  e, portanto, não apresentará o efeito Jahn-Teller. Também verificamos que não haverá efeito Jahn-Teller quando o estado de oxidação dos íons Mn for 2+ já que a distribuição eletrônica deste será  $t_{2g}^3 e_g^2$ , não havendo assim a possibilidade de haver um ganho energético a partir de uma distorção da simetria local.

### 3 – ANÁLISE DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

#### 3.1 – Objetivos e Experimentos Realizados

O amplo uso da técnica de XAS na pesquisa de materiais tem levado ao desenvolvimento de robustos procedimentos para o uso dessa técnica em sistemas maciços. Como mencionado anteriormente, uma análise da região de XANES do espectro de absorção de raios x pode fornecer informações sobre o estado de oxidação médio do átomo absorvedor a partir da comparação direta com espectros de referência. A seletividade química e seu caráter local fazem com que a técnica de XAS seja particularmente útil ao estudo da estrutura eletrônica de nanopartículas. Como somente o ambiente local do átomo excitado é investigado, tantos os métodos experimentais como os procedimentos de análise dos dados podem ser aplicados no caso de sistemas

nano-estruturados. Nesse sentido, utilizamos a espectroscopia de absorção de raios x para investigar em detalhe a estrutura local em torno dos íons ferro e manganês presentes nos nanocristais sintetizados a base de ferrita de manganês.

Como mencionado anteriormente (vide capítulo 1), para elaborar dispersões coloidais estáveis em meio ácido, as nanopartículas obtidas logo após a etapa de coprecipitação devem ser protegidas contra sua dissolução. Isto é obtido por meio de um tratamento hidrotérmico de superfície efetuado durante tipicamente 30 minutos com uma solução de nitrato férrico a 100°C. Com intuito de melhor compreender os efeitos induzidos por esse tratamento superficial, propomos a investigação da estrutura local como função do tempo de tratamento. Nesse sentido, foram recolhidas alíquotas de nanopartículas a base de ferrita de manganês tratadas durante 15 e 120 minutos. Em seguida, a estrutura local dos nanocristais obtidos foi investigada por absorção de raios-X nas bordas do manganês e do ferro. Nesse trabalho, apresentamos somente os resultados obtidos na região de baixas energias cinéticas dos fotoelétrons ou região de XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) para as amostras obtidas logo após a etapa de coprecipitação (QMn7), tratadas durante 15 minutos (QMn7a) e 120 minutos (QMn7d).

As medidas de absorção de raios x foram realizadas na beamline D04B-XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. A região de XANES foi medida com um passo de 0,5 eV em energia. Para remoção do fundo contínuo e normalização do salto de absorção, foi utilizado o programa IFEFFIT. Ainda, de maneira a determinar a valência dos cátions metálicos, também efetuamos medidas em padrões de diversos óxidos (pós-comerciais de FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>), nos quais o metal ocupa diferentes estados de oxidação, além das folhas de ferro e manganês como materiais de referência.

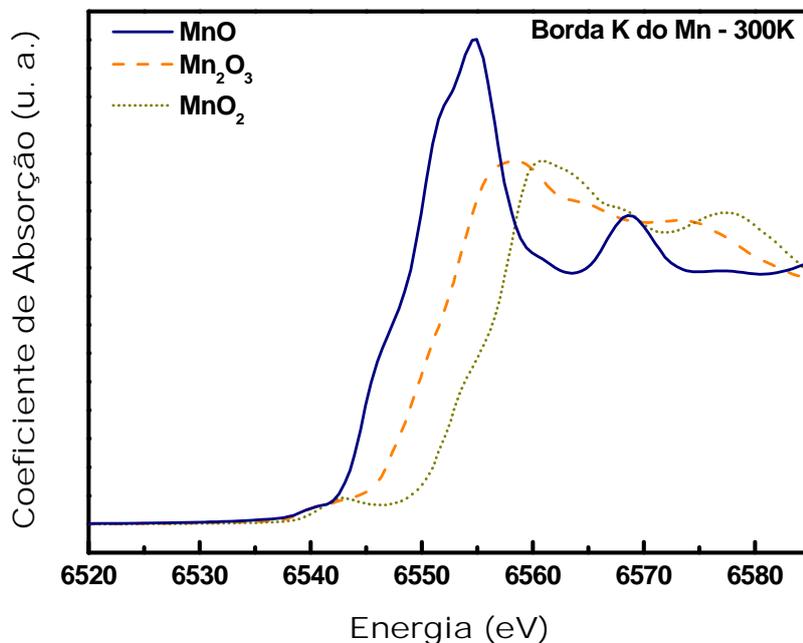
## **3.2– Espectroscopia de Absorção na Região da Borda (XANES)**

### **3.2.1 – Resultados Obtidos na Borda K do manganês**

#### *a) Valência do íon de Manganês*

Nessa subseção, objetivamos determinar o estado de oxidação médio do íon de Mn por comparação entre as energias das bordas de absorção dos óxidos padrões, nos quais a valência do íon Mn é conhecida, com as energias das bordas de absorção das amostras de nanopartículas. Os espectros de XANES obtidos a 300 K para os compostos de referências MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub> na borda K do manganês estão apresentados, após remoção do fundo contínuo e normalização do salto de absorção, na figura 5. Como

previsto, é observado um deslocamento da borda de absorção no sentido das energias maiores à medida que aumenta o estado de oxidação (2+ para MnO, 3+ para Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 4+ para MnO<sub>2</sub>). Uma primeira e rápida avaliação desse deslocamento fornece um valor típico em torno de 3 eV para passar de um estado de oxidação para outro, valor em bom acordo com a literatura<sup>1,6,14</sup>.

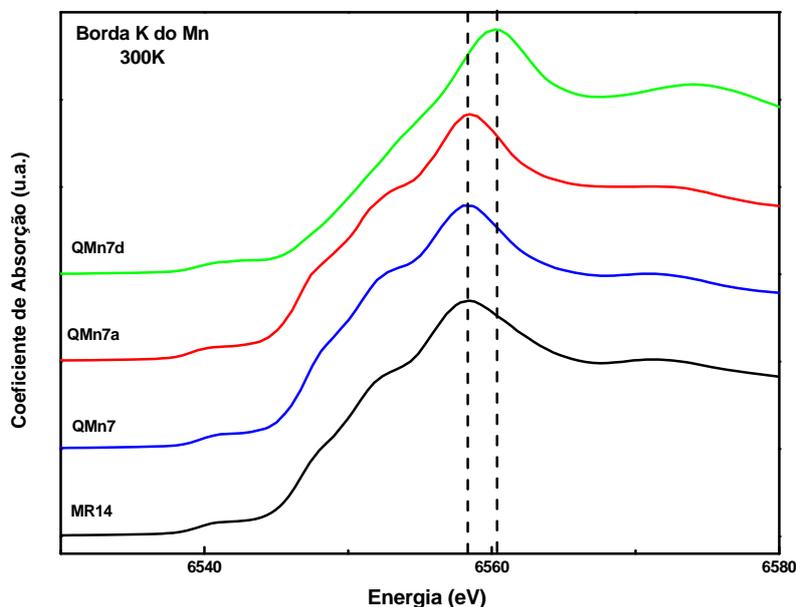


**Figura 5** – Espectros de Absorção de raios x dos óxidos padrões de manganês (MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub>), na borda k do Mn, a temperatura ambiente.

A figura 6 apresenta espectros de XANES, na borda K do manganês, a 300 K, após a remoção do fundo contínuo e a normalização do salto de absorção das amostras QMn7, QMn7a, QMn7d e de uma amostra de ferrita de manganês de diâmetro elevado (MR14) para futuras comparações. As linhas verticais tracejadas permitem uma visualização do deslocamento da borda de absorção observado no caso da amostra QMn7d em relação às outras amostras, através do deslocamento do pico de maior intensidade presente no espectro de absorção. Esse deslocamento é relacionado com uma mudança do estado de oxidação do íon de manganês nos nanocristais obtidos após 120 minutos de tratamento hidrotérmico com nitrato férrico. Novamente, nesse caso, é possível fazer uma primeira avaliação aproximada do deslocamento da borda em torno de 3 eV, valor que indica que a diferença entre os estados de oxidação relativos às amostras QMn7d e às outras é 1+.

Entretanto, e como já é comumente observado na literatura, o espectro de XANES apresenta uma estrutura rica, caracterizada por várias contribuições presentes no salto de absorção (vide os ombros antes do pico de maior intensidade). Esses ombros dificultam o procedimento utilizado para se determinar exatamente o valor da energia da

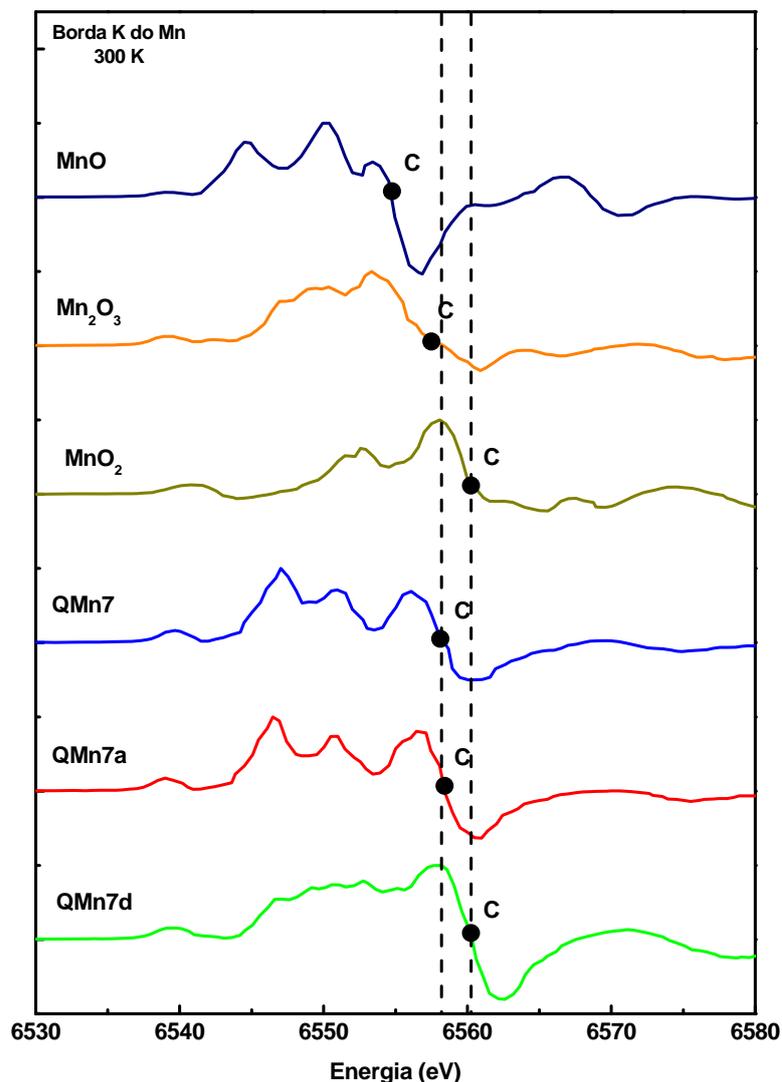
borda de absorção  $E_0$ . Portanto, parece fundamental definir uma metodologia que determine de forma precisa a energia da borda para uma comparação coerente de todos os espectros. Tal arbitrariedade para determinar a borda de absorção é verificada em várias referências. Nas referências 1 e 11, o método utilizado para determinar o  $E_0$  consiste em tomar o pico mais intenso da primeira derivada. O segundo método se baseia na energia do primeiro pico da derivada logo após o pré-pico<sup>15</sup>. Outros autores<sup>11</sup>, verificando a dificuldade para determinar a energia da borda de absorção em um simples ponto de inflexão ou máximo da estrutura, estabeleceram como sendo a energia da borda do pico principal do espectro de XANES, ou seja, o primeiro ponto onde a derivada do espectro se anula pela primeira vez. O quarto e último método utilizado determina a energia da borda como sendo metade do salto de absorção, método este utilizado pelos autores da referência 13.



**Figura 6** - Espectros de absorção de raios x, a temperatura ambiente das amostras QMn7, QMn7a, QMn7d e MR14 (uma amostra de ferrita relativamente grande). A linha tracejada evidencia o deslocamento da borda de absorção da amostra QMn7d em relação às outras amostras.

Verificamos que o método 1, utilizado para a determinação da borda de absorção dos óxidos padrões e das nanopartículas, mostra que o estado de valência do íon de manganês deveria variar de 2+ nas amostras QMn7, QMn7a e MR14 para 4+ na amostra QMn7d. Entretanto, esse resultado não é consistente já que a mudança de um íon divalente para um íon tetravalente acarretaria uma variação de energia de borda da ordem de 6 eV. A figura 7 apresenta o espectro correspondendo à primeira derivada do espectro de XANES. Utilizando-se este método, a diferença de energia da borda verificada entre as referidas amostras é superior a 11 eV, invalidando, portanto, este

método. O método 2 não pode ser utilizado para definir a borda de absorção, uma vez que, para alguns espectros, o pico mais intenso é o primeiro, em outros, o pico mais intenso é o segundo ou até mesmo o terceiro, comparando, portanto, regiões diferentes do espectro de absorção. Ainda, o método 4 não se torna viável, pois, no caso das amostras QMn7 e QMn7a, o espectro de absorção apresenta contribuições imediatamente antes do pico mais intenso, o que prejudica a definição de um ponto localizado exatamente na metade do salto. O método 3 foi o único que apresentou uma uniformidade na determinação da borda de absorção para o caso específico dos espectros de absorção de nanopartículas de ferrita de manganês, resultando numa valência média do íon manganês de 3+ para as amostras MR14, QMn7 e QMn7a e 4+ para a amostra QMn7d.



**Figura 7** – Perfis das primeiras derivadas dos espectros de absorção de raios x, a 300 K, na borda do Mn para os óxidos padrões MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> e para as amostras QMn7, QMn7a e QMn7d. O ponto C nestes espectros representa o ponto onde a derivada do espectro se anula pela primeira vez e foi definido como a energia da borda de absorção.

Portanto, neste trabalho, o estado de oxidação médio do íon foi determinado a partir da energia do ponto onde a primeira derivada do espectro de absorção se anula, ponto correspondente ao pico de maior intensidade presente no espectro de absorção. A figura 7 mostra os perfis das derivadas dos espectros de absorção de raios x dos óxidos MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, das amostras QMn7, QMn7a, QMn7d, MR14 e o ponto C que indica a posição da energia da borda  $E_0$ .

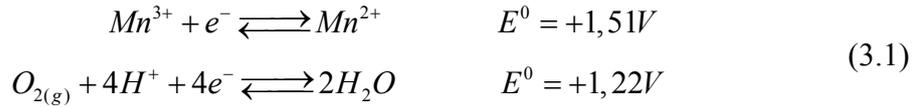
A tabela 1 reúne os valores das bordas de absorção, tanto para os óxidos padrões quanto para as nanopartículas. Assim, verifica-se sem ambigüidade que nas amostras sem tratamento, com 15 minutos de tratamento de superfície (QMn7 e QMn7a) e para a amostra de ferrita grande (MR14) o estado de oxidação médio do íon manganês é 3+. Para a amostra com 120 minutos de tratamento de superfície, o valor encontrado para o estado de oxidação do íon manganês foi de 4+.

Padrões	Energia da Borda (eV)	Estado de oxidação	Amostras	Energia da Borda (eV)	Estado de oxidação
MnO	6554,5 (± 0,5)	2+	MR14	6558,4 (± 0,5)	3+
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6557,9 (± 0,5)	3+	QMn7	6558,0 (± 0,5)	3+
MnO <sub>2</sub>	6560,6 (± 0,5)	4+	QMn7a	6558,0 (± 0,5)	3+
			QMn7d	6560, 2 (± 0,5)	4+

**Tabela 1** – Energia da borda para os materiais padrões e para as nanopartículas. A energia da borda foi obtida a partir do ponto C no espectro da primeira derivada do espectro de absorção.

### b) Estequiometria das Nanopartículas de Ferritas

Mostramos que o valor obtido para o estado de oxidação dos íons manganês nas amostras MR14 e QMn7 (sem tratamento de superfície) é de 3+, valor diferente do encontrado para a ferrita maciça, igual a 2+. Esse resultado implica numa estequiometria diferente daquela ideal de modo a conservar o balanço de carga (eletro-neutralidade). No entanto, verificamos no capítulo 1, seção 4.2.2, que medidas de dosagens químicas revelam que a fração em metal divalente de nanopartículas obtidas logo após a etapa de coprecipitação é de 0,33, valor correspondendo à estequiometria ideal da ferrita. Este fato curioso pode ser compreendido a partir do valor dos potenciais eletroquímicos associados às seguintes semi-reações:



Portanto, a partir da análise do potencial padrão de eletrodos para as duas semi-pilhas<sup>16</sup>, é possível verificar que em presença de água, o íon  $Mn^{3+}$  será reduzido para  $Mn^{2+}$ . Como o processo de dosagem necessita a dissolução das nanopartículas em meio ácido, não é surpresa encontrarmos a estequiometria ideal da ferrita já que todo o  $Mn^{3+}$  foi reduzido para  $Mn^{2+}$ .

O fato de o íon manganês apresentar estado de oxidação 3+ nas nanopartículas sintetizadas leva a ligeiras modificações na fórmula química deste material. Para se manter a eletro-neutralidade deve haver um excesso de íons  $O^{2-}$  nessa estrutura. Este fato é levado em conta através do parâmetro de oxidação  $\delta$  e a fórmula química da ferrita passa a ser escrita<sup>11</sup> como  $MnFe_2O_{4+\delta}$ . No caso das nanopartículas sem tratamento de superfície, o valor de  $\delta$  encontrado é de 0,5.

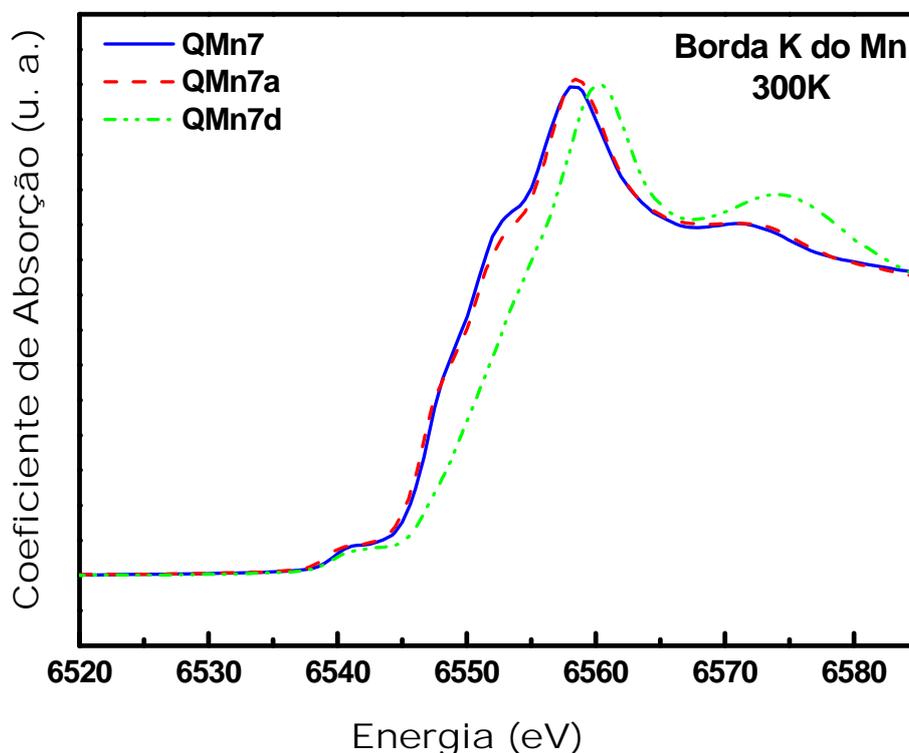
Essa mudança de valência do íon de manganês observada nas nanopartículas sintetizadas em relação a sua valência na solução de  $MnCl_2$  utilizada para efetuar a coprecipitação é uma questão interessante, pois a oxidação do íon de manganês, a princípio, não é espontânea no caso de soluções verdadeiras do íon livre (vide equação 3.1). Uma explicação possível consiste em considerar as peculiaridades do íon de manganês decorrentes de sua configuração eletrônica. De fato, durante a formação do nanocristal e dos seus oxi-hidróxidos complexos intermediários (reações de oxidação e oxolação), o íon de manganês pode sofrer distorções espontâneas, pois o custo energético causado pela deformação elástica é compensado por um ganho de energia realizada pelo rearranjo dos níveis eletrônicos provocado pela própria distorção (efeito Jahn-Teller). Como consequência, o potencial eletroquímico do manganês diminui e o sistema se torna menos oxidante, favorecendo o processo de oxidação.

No caso da amostra QMn7d, a tabela 3 mostra claramente que o valor da valência média do íon Mn é 4+. Assim, a duração do tratamento térmico de superfície induz uma oxidação dos íons manganês nas nanopartículas. Novamente, o fato de o íon manganês ser oxidado de um valor 3+ para 4+ implica em modificações da estequiometria de modo a manter a eletro-neutralidade. Concomitantemente, a fração de metal divalente passa de 0,18 no caso das nanopartículas com 15 minutos de tratamento de superfície para 0,25 quando a duração do tratamento é de 120 minutos (vide seção 4.2.2 do capítulo 1). Esse resultado mostra que a eletro-neutralidade da estrutura é mantida quando consideramos que existe vacância de íons  $Fe^{3+}$  na estrutura dos respectivos nanocristais. Logo, o excesso de carga positiva proveniente da oxidação do manganês é compensado por lacunas de ferro e a fórmula cristalográfica se torna

$[Mn_{0,4}^{4+}Fe_{0,6}^{3+}]^A [Fe_{1,07}^{3+} \square_{0,33} Mn_{0,6}^{4+}]^B O_{4+\delta}^{2-}$ , onde  $\square$  representa a lacuna de ferro na estrutura.

c) Manifestação do Efeito Jahn-Teller no Espectro de Absorção de Raios X

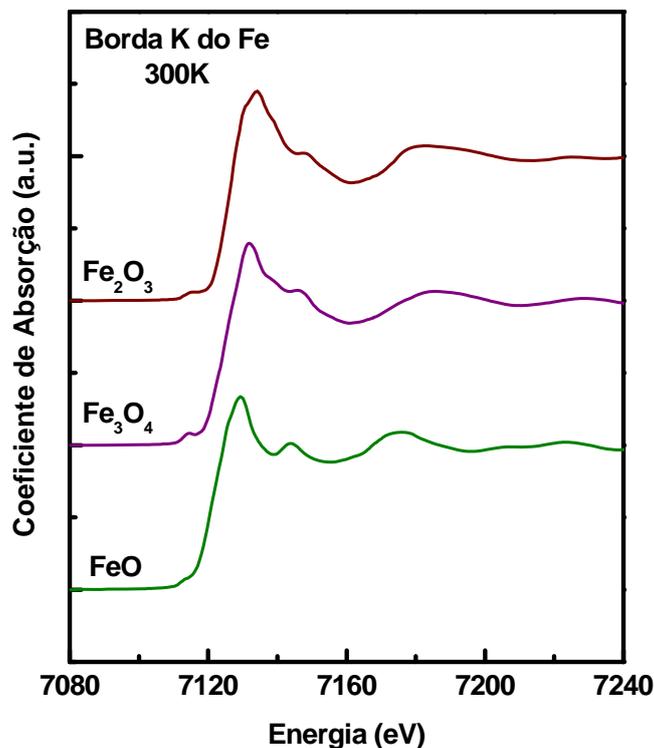
Como acabamos de mostrar, a configuração eletrônica do íon manganês permite a existência de distorções tetragonais em ambiente octaédrico e o surgimento do efeito Jahn-Teller. A figura 8 apresenta os espectros de XANES obtidos a temperatura ambiente na borda K do manganês no caso das amostras QMn7, QMn7a e QMn7d. Observa-se que no caso das nanopartículas obtidas logo após a etapa de coprecipitação e após 15 minutos de tratamento com nitrato férrico, nas quais o estado de oxidação do íon manganês é 3+, o salto de absorção apresenta um ombro em torno de 6552 eV. Este ombro está diretamente relacionado com as distorções do octaedro-MnO<sub>6</sub> como já observado em nanopartículas de ferrita de manganês também obtidas por coprecipitação<sup>11</sup> e em outros compostos apresentando efeito Jahn-Teller<sup>17,18</sup>. Ao contrário, no caso das nanopartículas tratadas durante 120 minutos (QMn7d), nas quais o estado de oxidação do íon manganês é 4+, o salto de absorção não apresenta o ombro característico que indica a presença do efeito Jahn-Teller. O fato de este íon não apresentar o efeito se baseia na energia de estabilização do campo cristalino. O íon Mn<sup>4+</sup>, cuja configuração eletrônica d<sup>3</sup>, apresenta-se como  $t_{2g}^3 e_g^0$  e, neste caso, vimos que não ocorre aumento da energia de estabilização do campo cristalino e assim não há distorções na simetria deste.



**Figura 8** – Espectro de Absorção de raios x da região de XANES, na borda K do Mn, a temperatura ambiente das amostras QMn7, QMn7a e QMn7d. Observa-se que de acordo com o tempo de tratamento de superfície os ombros característicos do efeito Jahn-Teller desaparecem.

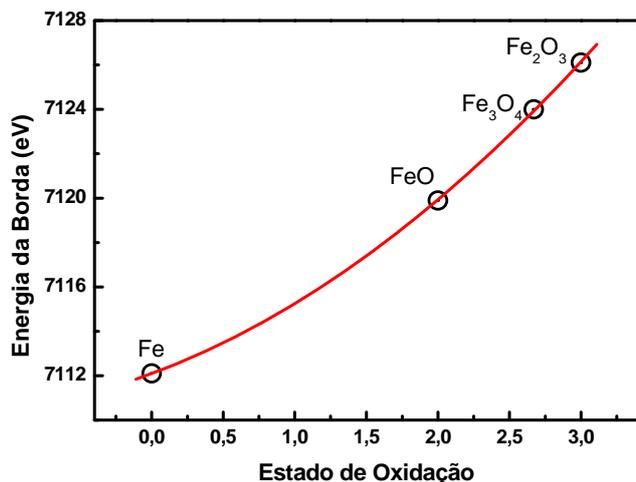
### 3.2.2 – Resultados Obtidos na Borda K do Ferro

Os espectros de XANES obtidos a 300 K para os compostos de referências FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na borda K do ferro estão apresentados, após remoção do fundo contínuo e normalização do salto de absorção, na figura 9.



**Figura 9** – Espectros de XANES para compostos de referências na borda K do ferro a temperatura ambiente.

Para cada padrão, a energia de borda foi determinada utilizando-se a mesma metodologia que no caso da borda do manganês, ou seja, esta corresponde à posição onde a primeira derivada do espectro de absorção se anula. Os valores obtidos estão reunidos na tabela 2 e a figura 10 apresenta suas variações em função da valência média do ferro. Podemos ver claro deslocamento da posição da borda no sentido das energias crescentes à medida que a valência do ferro aumenta. Observa-se que a diferença energética entre os vários estados de oxidação é sempre da ordem de alguns elétrons-volts.

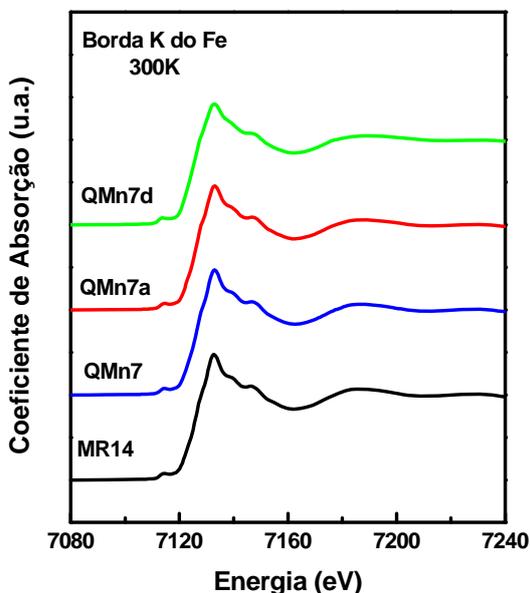


**Figura 10** – Estado de oxidação em função da energia da borda de absorção.

Padrões	Estado de Oxidação	Energia da Borda (eV)
Fe	0	7125,5 ( $\pm 0,5$ )
FeO	2+	7129,3 ( $\pm 0,5$ )
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,67+	7131,5 ( $\pm 0,5$ )
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3+	7133,7 ( $\pm 0,5$ )

**Tabela 2** – Energia da borda para os materiais maciços padrões na borda K do ferro.

De modo geral, os perfis dos espectros associados às nanopartículas apresentam grande similaridade entre si quando comparado com o material maciço como podemos observar nas figuras 9 e 11. Novamente as posições da borda foram medidas a partir da energia do ponto onde a primeira derivada do espectro de absorção se anula e estão coletadas na tabela 3 ao lado da figura 11. A energia da borda sempre em torno de 7133,0 eV demonstra sem ambiguidade que a valência média dos íons de ferro compondo as nanopartículas sintetizadas é sempre igual a 3+. Ainda podemos notar que o tratamento hidrotérmico de superfície com nitrato férrico a 100°C não modifica a valência dos íons de ferro.



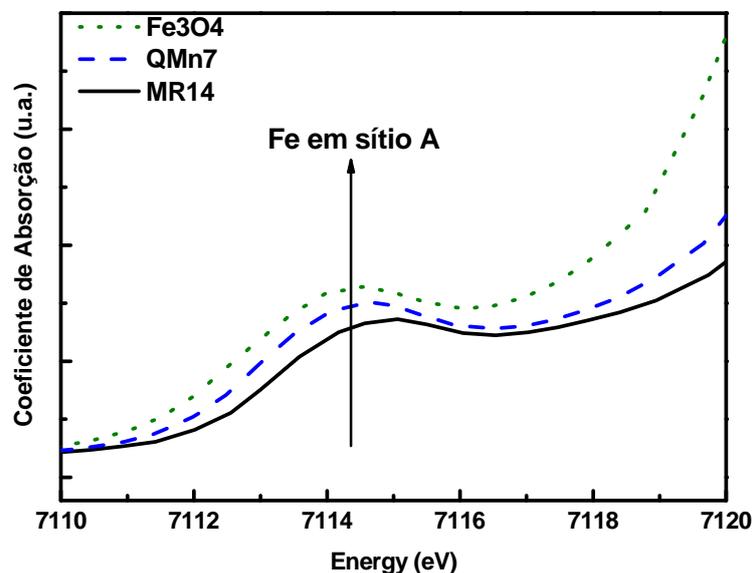
**Figura 11** – Espectros de XANES para as amostras à base de nanopartículas de ferrita de manganês e para o material maciço, na borda k do ferro a temperatura ambiente.

MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Energia da Borda (eV)	Estado de Oxidação
MR14	7132,6 ( $\pm 0,5$ )	3+
QMn7	7133,0 ( $\pm 0,5$ )	3+
QMn7a	7133,1 ( $\pm 0,5$ )	3+
QMn7d	7133,0 ( $\pm 0,5$ )	3+

**Tabela 3** – Energia da borda para o material maciço e para as nanopartículas à base de ferrita de manganês, na borda K do Fe.

A figura 12 é uma ampliação da região da pré-borda para os espectros das amostras MR14, QMn7 e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Como já mencionado no capítulo 2, notamos nessa região a presença de um pico de pequena intensidade antes da borda. Esse pico é associado à transição 1s → 3d e decresce de intensidade de acordo com o metal analisado, sendo mais intenso no caso do titânio e menos intenso no caso do cobre, devido ao preenchimento progressivo da camada 3d. Ainda vale ressaltar que é ausente no caso do zinco já que a camada 3d é completa<sup>14</sup>. A intensidade do pré-pico depende principalmente da simetria local e, em menor grau, também da valência do íon da seguinte forma:

- a) É muito pequena para cátions em sítios octaédricos, ao contrário dos cátions em sítios tetraédricos, que contribuem para altas intensidades;
- b) Quanto maior a valência do metal, maior a intensidade<sup>19</sup>.



**Figura 12** – Ampliação da região da pré-borda do espectro XANES a temperatura ambiente da magnetita, bulk de manganês e nanopartícula de ferrita sem tratamento de superfície. Observa-se um aumento do pré-pico em função da quantidade de Fe<sup>3+</sup> em sítios tetraédricos.

A figura 12 mostra que a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) é o composto que apresenta maior intensidade do pré-pico sendo aquele que detém a maior quantidade de íons de ferro em sítios tetraédricos. Para a amostra MR14, observa-se que a intensidade do pré-pico é muito menor do que a intensidade do pré-pico da magnetita já que os íons Fe<sup>3+</sup> estão mais localizados em sítios octaédricos (no caso de uma estrutura ideal, a ferrita de manganês apresenta grau de inversão  $x = 0,2$ ). No caso da amostra QMn7, a intensidade varia entre esses dois extremos acima citados. Esse último resultado pode significar que a quantidade de íons de ferro em sítios octaédricos é maior no caso da amostra MR14 que no caso da amostra QMn7. Entretanto, não podemos fazer uma análise quantitativa aqui, já que esse pico é muito sensível a distorções estáticas e dinâmicas. Por exemplo, uma pequena distorção estática em sítio tetraédrico pode permitir a transição metálica 1s → 3d, anteriormente proibida. Além disso, vibrações térmicas ainda causam constantes

distorções dinâmicas em ambos os sítios, efeitos que poderiam afetar diretamente a intensidade do pré-pico.

## 4 – MEDIDAS DE DIFRATOMETRIA

### 4.1 – Difração de Nêutrons

Os dados experimentais obtidos no Laboratoire Léon Brillouin - LLB, em Saclay, França, foram coletados à temperatura de 300 K no difratômetro de alta resolução 3T2, acoplado com um monocromador de Ge(335), com um feixe monocromático de energia igual a 10,12 keV ( $\lambda=1,2251 \text{ \AA}$ ), apresentando uma área de no máximo 20 x 60 mm<sup>2</sup>. O intervalo angular  $2\theta$  explorado está compreendido entre 7° e 118° com um passo de 0,05°. Efetuamos medidas de difração de nêutrons nas nanopartículas obtidas logo após a etapa 1 de síntese, ou seja, sem tratamento de superfície, a fim de se obter a distribuição de cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura do espinélio. Nas seções seguintes, explicitaremos os procedimentos utilizados no refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons utilizando-se o programa GSAS<sup>20</sup> e discutiremos os resultados do refinamento.

#### 4.1.1 – Procedimentos Utilizados para o Refinamento de Rietveld dos Difratogramas

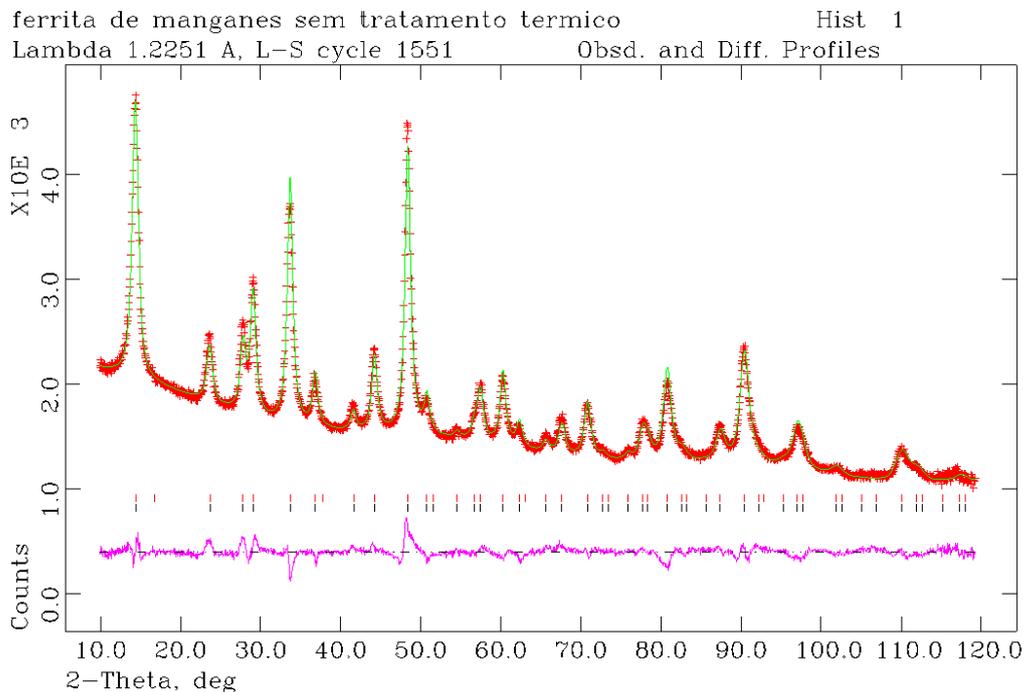
As nanopartículas de ferrita, objeto de estudo deste trabalho, cristalizam-se numa estrutura espinélio pertencendo ao grupo espacial Fd3m, com os cátions metálicos ocupando os sítios tetraédricos (8a) e octaédricos (16d) e os íons de oxigênio na posição 32e da Tabela de Wyckoff<sup>21</sup> correspondente. Os valores dos parâmetros de malha, ocupação dos cátions metálicos e momento magnético resultante dos dois tipos de sítios intersticiais, a partir dos quais iniciamos o processo de refinamento, são os valores correspondentes às ferritas maciças<sup>6,7,8</sup>. Ainda consideramos que não há vacâncias de cátions metálicos em nossas nanoestruturas. Contudo, devido à oxidação do íon Mn, devemos levar em conta o parâmetro de oxidação  $\delta$ , cujo valor encontrado para se manter a eletro-neutralidade das nanopartículas aqui estudadas foi de 0,5 (vide seção 3.2.1 desse capítulo).

A contribuição do fundo contínuo é modelada utilizando uma função polinomial e a melhor função de perfil que ajusta os picos experimentais é uma função do tipo pseudo-Voigt, combinação linear de funções gaussiana e lorentziana. Assim, as variáveis ajustadas são o fator de escala, o parâmetro de malha, a posição dos íons de oxigênio, a fração de ocupação dos cátions metálicos e o diâmetro médio das nanopartículas. O difratograma é refinado até os critérios de convergência  $\chi^2$  e  $R_{wp}$  apresentarem valores abaixo dos níveis críticos<sup>22</sup> ( $\chi^2 < 6,5$  e  $R_{wp} < 10\%$ ).

O refinamento foi elaborado considerando duas fases: uma fase cristalográfica e uma segunda fase magnética. A estrutura da fase cristalográfica foi considerada como sendo a mesma da ferrita cúbica ideal, ou seja,  $Fd\bar{3}m$ , enquanto que a estrutura da fase magnética foi considerada como sendo  $F1^{23}$ . Os parâmetros de malha e diâmetro cristalino das duas fases foram mantidos vinculados durante o refinamento. Além disso, foram mantidos vínculos nos momentos magnéticos ao longo do eixo  $z$  dos cátions nos sítios A e nos momentos magnéticos dos cátions nos sítios B separadamente. Por fim, a contribuição de fundo contínuo foi ajustada utilizando uma função de tipo 1, composta por polinômios de Chebyshev, com 10 termos. Como o objetivo deste Refinamento é obter a distribuição catiônica que melhor represente a estrutura real das nanopartículas aqui estudadas, variamos o grau de inversão desde o valor encontrado para a ferrita maciça ( $x = 0,2$ ) até o valor em que essa ferrita se tornaria do tipo inverso ( $x = 1,0$ ).

#### 4.1.2 – Resultados dos Refinamentos dos Difractogramas de Nêutrons

A figura 13 apresenta o resultado do refinamento de Rietveld do difratograma de nêutrons correspondendo à amostra QMn7, baseada em nanopartículas obtidas logo após a etapa 1 de coprecipitação.



**Figura 13** - Espectro de difração de nêutrons para o pó de uma amostra de ferrita de manganês obtido após a etapa 1 da síntese, mostrando os pontos experimentais (+), o ajuste (linha sólida) e logo abaixo, a diferença entre os pontos experimentais e a curva ajustada pelo refinamento de Rietveld, indicando a qualidade do ajuste.

A tabela 4 reúne o valor dos parâmetros estruturais refinados:  $D_{NPD}$  é o diâmetro médio das nanopartículas,  $a$  é o tamanho do parâmetro de malha cúbica,  $u$  é a posição do oxigênio e  $x$  é o fator de ocupação dos íons  $Fe^{3+}$  em sítios tetraédricos. Ainda a tabela apresenta o fator de qualidade do ajuste  $\chi^2$  e os fatores de precisão  $R_{wp}$  e  $R_p$ .

Constata-se uma ligeira redução no valor do parâmetro de malha determinado a partir do refinamento quando comparado com o valor tabelado pela ASTM<sup>24</sup>, passando de 8,499 para 8,457 Å. Esta redução do parâmetro de malha pode ser relacionada com a oxidação dos íons manganês já que o raio iônico dos íons  $Mn^{2+}$  e  $Mn^{3+}$  valem 0,81 e 0,72 Å<sup>25</sup> respectivamente. Verificamos que o valor da posição do íon de oxigênio não é exatamente aquele correspondente a um empacotamento cúbico compacto perfeito, já que difere do valor esperado 0,25. Essa observação parece comum na maioria dos compostos que se cristalizam na estrutura espinélio, já que as diferenças entre os raios iônicos de cada metal divalente podem induzir uma leve distorção nas posições dos íons de oxigênio<sup>14</sup>. Por outro lado, tanto a oxidação do manganês quanto a redistribuição catiônica também pode induzir um valor diferente.

Amostra	$D_{NPD}$ (nm)	$a$ (Å)	$u$	$x$	$\chi^2$	$R_{wp}(\%)$	$R_p(\%)$	$\mu_B(A)$ (J T <sup>-1</sup> )	$\mu_B(B)$ (J T <sup>-1</sup> )
QMn7	8,5(1)	8,457(2)	0,2583(1)	0,60	1,026	2,46	1,87	3,803(1)	-4,595(1)

**Tabela 4** – Parâmetros estruturais (diâmetro médio dos nanogrãos, parâmetro de malha, posição do oxigênio, grau de inversão e momento magnético resultante dos sítios A e B) e os fatores de qualidade e precisão do refinamento.

O valor obtido do fator de qualidade indica uma boa qualidade do ajuste já que este deve ser sempre menor que 6,5 e tender a 1 no caso ideal. Os valores dos fatores de precisão, todos abaixo de 10%, também evidenciam um bom ajuste.

A fração de íons  $Fe^{3+}$  presentes em sítios A deve ser analisada a partir da fórmula cristalográfica da ferrita espinélio detalhada no capítulo 1 (equação 1.1). Essa fração coincide com o parâmetro de redistribuição catiônica,  $x$ , e não atinge os valores relativos à estrutura normal ( $x = 0$ ) ou à inversa ( $x = 1$ ). A amostra à base de ferrita de manganês aqui estudada apresenta uma distribuição catiônica  $x = 0,60$  diferente da estrutura ideal do material maciço ( $x = 0,2$ ). Tal diferença surge devido ao processo de síntese (“*soft chemistry*”)<sup>12</sup>, à redução do tamanho na escala nanométrica e à oxidação<sup>1</sup> dos íons  $Mn^{2+}$  para  $Mn^{3+}$ . Esse resultado indica que em média, 3,2 íons de  $Mn^{3+}$  por malha se deslocaram dos sítios tetraédricos (A) em direção aos sítios octaédricos (B) e consequentemente, a mesma quantidade de íons  $Fe^{3+}$  migrou dos sítios B para A. Esse resultado está em bom acordo com a literatura. Zhang<sup>26</sup> *et al.*, investigando a dependência da distribuição catiônica em ferritas de manganês obtidas por coprecipitação seguido ou não de tratamento térmico, obtiveram um grau de inversão

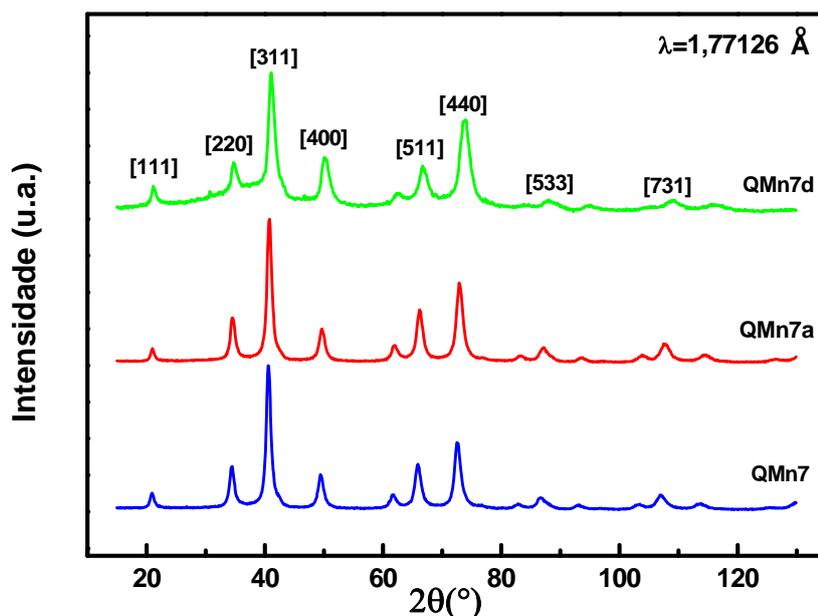
que varia de 0,29 a 0,61 conforme a temperatura varia entre 25, 363 e 485 °C. Carta<sup>1</sup> *et al*, investigando ferritas de manganês para aplicações como agentes de contraste em imagem de ressonância magnética, obtiveram um grau de inversão que varia entre 0,57 a 0,60. Um valor de  $x = 0,67$  foi encontrado para ferritas de manganês preparadas por coprecipitação na referência 4.

De posse das frações de ocupação dos cátions em sítios tetraédricos e octaédricos obtidas por difratometria de nêutrons, analisaremos a seguir os difratogramas de raios x das amostras QMn7 e QMn7a (sem tratamento térmico e com 15 minutos de tratamento).

## 4.2 – Difração de Raios x

Os dados experimentais de difração de raios x foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e foram coletados na linha XRD1 com um feixe monocromático de energia igual a 6,99 keV ( $\lambda = 1,77126 \text{ \AA}$ ), apresentando uma área da ordem de  $3\text{mm}^2$ . O intervalo angular de difração  $2\theta$  explorado está compreendido entre  $20^\circ$  e  $130^\circ$ , com passo angular de  $0,1^\circ$  e tempo de contagem em cada passo de aproximadamente 10 segundos. Além disso, uma rotação do porta-amostra é efetuada de maneira a eliminar a possibilidade de se obter direções cristalinas privilegiadas provocadas por algum tipo de eventual ordenamento.

Foram realizadas medidas de difração de raios x nas amostras sem tratamento de superfície (QMn7), com 15 minutos (QMn7a) e com 120 minutos (QMn7d) de tratamento de superfície para as ferritas de manganês, a fim de se investigar as mudanças estruturais. Os espectros de difração de raios x estão presentes na figura 14.



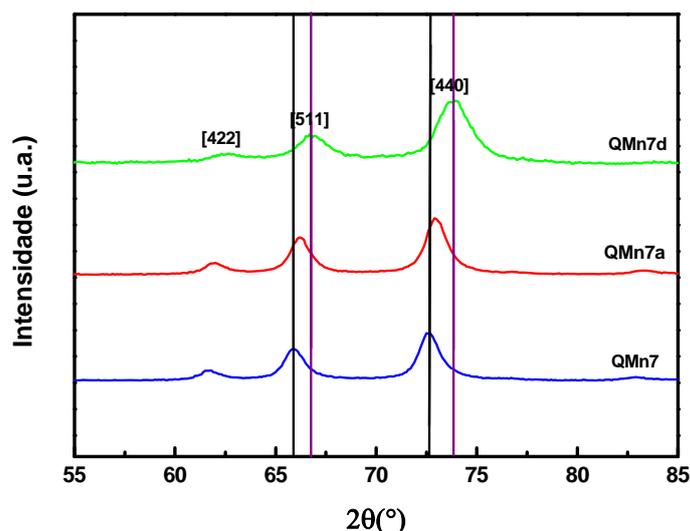
**Figura 14** – Espectro de difração de raios x das amostras sem tratamento, com 15 e 120 minutos de tratamento de superfície em nitrato férrico a  $100^\circ\text{C}$ . A intensidade do feixe difratado é representada em função do ângulo de espalhamento,  $2\theta$ , em graus.  $\lambda = 1,77126 \text{ \AA}$ .

Uma primeira análise dos difratogramas dessas amostras indica que todas as nanopartículas possuem de fato a estrutura do tipo espinélio. A comparação direta desses espectros com os padrões fornecidos pelas fichas ASTM nos permite indexar os picos de difração dos espectros apresentados. Fazendo uso da lei de Bragg (equação 1.9, capítulo 1) e da relação entre as distâncias inter-planares e o parâmetro de malha em sistemas de simetria cúbica, podemos obter analiticamente uma média para o parâmetro de malha.

Amostra	Nome	$\langle a \rangle$ (Å)
	QMn7	8,45
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	QMn7a	8,42
	QMn7d	8,34

**Tabela 5** – Valores dos parâmetros de malha das ferritas de manganês para diferentes tempos de tratamento de superfície.

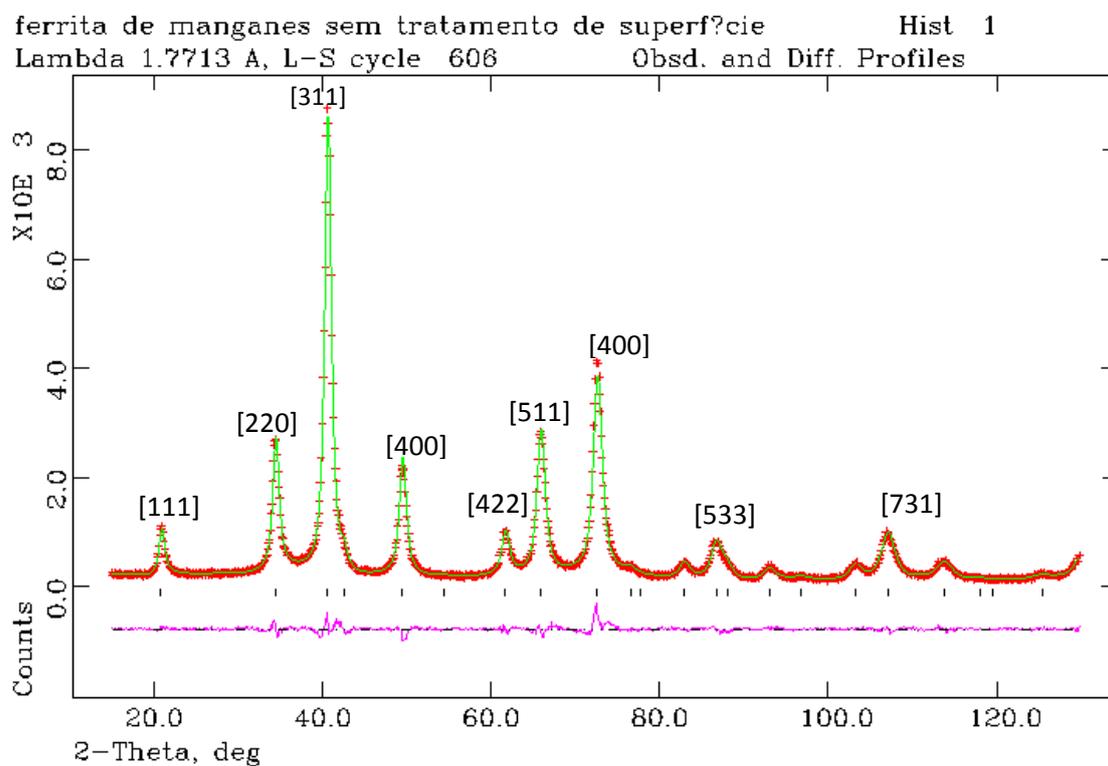
A tabela 5 reúne os valores obtidos dos parâmetros de malha das ferritas de manganês analisadas neste trabalho. Nota-se que o valor do parâmetro de malha para a ferrita sem tratamento térmico difere daquele da ferrita maciça (8,499 Å). Essa redução do parâmetro de malha está diretamente relacionada com o estado de oxidação do íon manganês, igual a 3+ já que o raio iônico do Mn<sup>3+</sup> é inferior ao raio iônico do Mn<sup>2+</sup>. Observamos ainda que o parâmetro de malha encontrado também diminui com o aumento do tempo de tratamento térmico. Essa diminuição é mais significativa quando a duração do tratamento é de 120 minutos e é o resultado da oxidação do Mn<sup>3+</sup> em Mn<sup>4+</sup> já que o raio iônico deste último é ainda menor e igual<sup>25</sup> a 0,67 Å.



**Figura 15** - Ampliação do espectro de difração de raios x das amostras de ferrita de manganês sem tratamento, com 15 e 120 minutos de tratamento de superfície evidenciando o deslocamento dos picos de difração para grandes ângulos  $2\theta$ .

Essa redução do parâmetro de malha é evidenciada na figura 15 que mostra o deslocamento típico para a direita (ângulos maiores) dos picos de difração [422], [511] e [400] observado no caso da amostra QMn7d.

Seguindo nosso objetivo de investigação estrutural, efetuamos um refinamento de Rietveld do difratograma de raios x da amostra sem tratamento térmico QMn7 para uma análise mais quantitativa. O procedimento utilizado para realizar o refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios x é análogo ao efetuado no refinamento de Rietveld de nêutrons. Nesse caso, o grau de inversão foi mantido constante no valor da tabela 4. A figura 16 apresenta o resultado do refinamento de Rietveld do difratograma de raios x da amostra QMn7.



**Figura 16** – Espectro de difração de raios x para o pó de uma amostra de ferrita de manganês obtido após a etapa 1 de síntese (QMn7), mostrando os pontos experimentais (+), o ajuste (linha sólida) e logo abaixo a diferença entre os pontos experimentais e o ajustado pelo método de refinamento de Rietveld, indicando uma boa qualidade do ajuste.

Observamos pela figura 16 um bom acordo entre os pontos experimentais e o resultado do ajuste efetuado pelo refinamento de Rietveld. A tabela 6 reúne os valores obtidos para o parâmetro de malha, posição espacial do oxigênio e para os fatores de qualidade e precisão do refinamento.

Antes de prosseguirmos analisando os resultados experimentais do refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios x relativos às nanopartículas obtidas após tratamento de superfície, apresentaremos o modelo utilizado.

Inicialmente consideramos que a estrutura da partícula é formada por duas fases, o núcleo e a camada superficial protetora contra a dissolução em meio ácido (modelo núcleo-superfície); ambas as fases empregadas são do tipo espinélio pertencentes ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ . O núcleo tem composição estequiométrica com uma fração molar em metal divalente igual a 0,33 e a camada superficial apresenta uma composição química média do tipo  $\gamma-Fe_2O_3$  que reflete a substituição dos cátions divalentes na superfície dos nanogrãos por íons  $Fe^{3+}$ , como verificado no capítulo 1 (tabela 4) por resultados de dosagens químicas.

Nesse processo de refinamento que utiliza duas fases, o valor da porcentagem de cada fase foi fixado utilizando os valores das frações volumétricas de núcleos e de camadas superficiais normalizadas pela fração volumétrica de partícula (capítulo 1, seção 5.2, tabela 4). Novamente aqui, os valores dos parâmetros de malha utilizados para iniciar o refinamento são os valores retirados das fichas ASTM. Já a fração de ocupação dos cátions metálicos nos sítios intersticiais do núcleo de ferrita de manganês é fixada<sup>12</sup> no valor da tabela 4.

Amostra	Nome	$D_{RX}(nm)$	$a (\text{Å})$	$u$	$\chi^2$	$R_{wp}(\%)$	$R_p(\%)$
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	QMn7	11,8(1)	8,454(1)	0,2561(2)	2,027	6,04	4,69

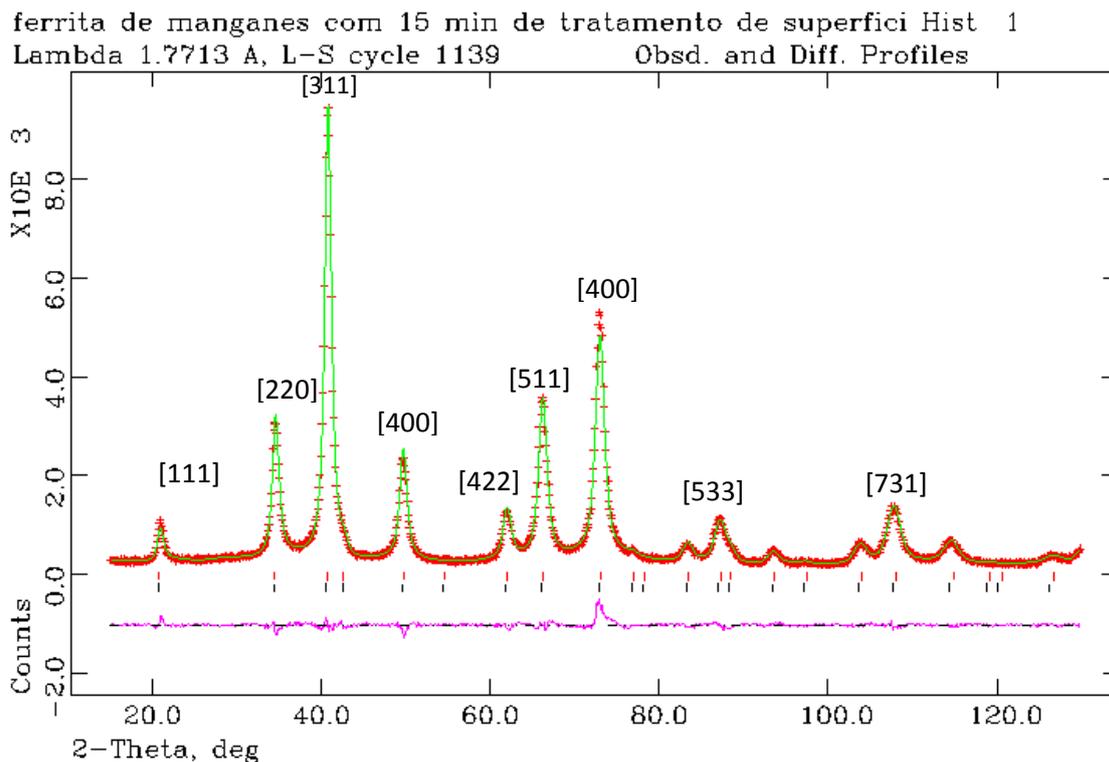
**Tabela 6** – Valores o parâmetro de malha, posição espacial do oxigênio e os fatores de qualidade e precisão ambos abaixo dos limites considerados aceitáveis pela literatura para a amostra sem tratamento de superfície.

Após o refinamento, os parâmetros de malha, tanto do núcleo quanto da superfície, não correspondem aos valores determinados pelas fichas ASTM (8,499) para a ferrita de manganês e 8,355 para a maguemita). Isto decorre do fato de que, após 15 minutos de tratamento, a introdução de uma camada superficial faz com que os parâmetros de malha se modifiquem para que esta seja mais bem alocada na partícula.

Amostra	Nome	$a (\text{Å})$	$u$	$D_{RX}(nm)$	$e(nm)$
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	QMn7a (core)	8,419(2)	0,2577(8)	12,6(2)	1,08
	QMn7a (Shell)	8.399(2)	0.256(1)		

**Tabela 7** – Comparativo entre os parâmetros de malha e entre as posições do oxigênio do “core” e do “shell” da partícula com tratamento de superfície de 15 minutos em nitrato férrico a 100°C, além dos valores para o diâmetro e da espessura da camada superficial da partícula.

A tabela 7 mostra a diferença entre os parâmetros de malha e as posições do oxigênio das duas fases empregadas no refinamento de Rietveld do difratograma de raios x da amostra QMn7a além dos valores do diâmetro cristalino e da espessura da camada superficial. Podemos verificar a boa qualidade do ajuste efetuado a partir dos valores dos fatores de qualidade e precisão (2,879 e 6,26 respectivamente) e pela diferença entre a curva ajustada pelo programa e os pontos experimentais, conforme se vê pela figura 17.



**Figura 17** – Espectro de difração de raios x para o pó de uma amostra de ferrita de manganês obtido após 15 minutos de tratamento de superfície em nitrato férrico (QMn7a), mostrando os pontos experimentais (+), o ajuste (linha sólida) e logo abaixo a diferença entre os pontos experimentais e o ajustado pelo método de refinamento de Rietveld, indicando uma boa qualidade do ajuste. O refinamento foi efetuado considerando um núcleo de ferrita estequiométrica e uma superfície cuja composição é  $\gamma - Fe_2O_3$ .

## 5 – CONCLUSÃO

Investigamos os estados de oxidação dos cátions metálicos que compõem a estrutura de ferritas de manganês do tipo espinélio analisando a região de XANES no espectro de absorção de raios x. Na borda do íon manganês, observamos que logo após a síntese dessas nanopartículas, o estado de oxidação médio encontrado para os íons de manganês é 3+, diferente do encontrado para a ferrita em seu estado maciço,  $Mn^{2+}$ . O íon  $Mn^{3+}$  é conhecido por apresentar distorções em campos cristalinos de simetria octaédrica. Tais distorções são chamadas de efeito Jahn-Teller e são percebidas no

espectro de absorção no qual surge um ombro imediatamente antes da borda de absorção relacionado a este efeito. Ainda investigando a região de XANES na borda do Mn, verificamos que, após 2 horas de tratamento de superfície em nitrato férrico, a valência média do íon manganês passa de 3+ para 4+ e, segundo a Teoria do Campo Cristalino, o efeito Jahn-Teller não é mais observado. Na borda do Fe, a valência média encontrada para os íons de ferro na estrutura foi de 3+ e a partir de uma investigação do pré-pico, verificamos que para as nanopartículas há um aumento da fração de íon  $Fe^{3+}$  nos sítios tetraédricos, diferente do que ocorre na ferrita maciça que contém uma fração de 10% de íons  $Fe^{3+}$  em sítios tetraédricos. Apesar de haver a oxidação do íon Mn de 2+ para 3+ logo após a precipitação, a fração de metal divalente para essa amostra ainda aponta um valor de 0,33. Esse resultado está de acordo com o fato de não existir íons  $Mn^{3+}$  em solução, mas sim íon  $Mn^{2+}$ . Logo, os íons de manganês  $Mn^{3+}$ , quando dosados quimicamente, são automaticamente reduzidos para  $Mn^{2+}$  e a proporção metal-ferro é mantida em 1:2.

O fato de o íon manganês ter valência 3+, na estrutura das ferritas espinélio analisadas neste trabalho, leva a ligeiras diferenças em relação à estrutura ideal. De fato a estequiometria das nanopartículas passa a ser escrita como  $MnFe_2O_{4+\delta}$ , onde  $\delta$  é chamado de parâmetro de oxidação. Para as amostras sem tratamento e com 15 minutos de tratamento de superfície o valor encontrado para este parâmetro foi de 0,5 para manter a eletro-neutralidade da estrutura. Para a amostra com 120 minutos de tratamento de superfície em nitrato férrico, como os íons manganês são oxidados para  $Mn^{4+}$ , a estequiometria passa a ser escrita como  $[Mn_{0,4}^{4+}Fe_{0,6}^{3+}]^A [Fe_{1,07}^{3+} \square_{0,33} Mn_{0,6}^{4+}]^B O_{4+\delta}^{2-}$ , onde  $\square$  representa lacunas de íons  $Fe^{3+}$  na estrutura da ferrita. A introdução dessas lacunas se justifica pelo fato de que a fração em metal divalente aumentou de 0,18 para a amostra com 15 minutos de tratamento de superfície para 0,25 na amostra tratada com 120 minutos, ou seja, houve uma redução da concentração de íons  $Fe^{3+}$  na estrutura dessas partículas.

Medidas de difração de nêutrons foram efetuadas a fim de se investigar a estrutura das ferritas de manganês investigadas neste trabalho. O refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons revela uma estrutura com grau de inversão catiônica de  $x = 0,6$ . Este valor está relacionado ao fato de haver um progressivo aumento dos íons  $Fe^{3+}$  em sítios octaédricos observados a partir de uma análise do pré-pico no espectro de absorção de raios x. Além disso, o valor encontrado para o grau de inversão catiônica está de acordo com os valores já encontrados na literatura.

Uma vez encontrada a distribuição de cátions em sítios tetraédricos e octaédricos, a partir do refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons, efetuamos então um refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios x das amostras tratadas e não tratadas com nitrato férrico. Assim, efetuamos um ajuste que se mostra adequado, visto que os fatores de precisão e qualidade encontrados estão todos abaixo dos limites aceitáveis pela literatura. Além disso, os resultados mostram que ocorre uma

redução do parâmetro de malha que está relacionada a uma progressiva diminuição dos raios iônicos derivados da oxidação do íon manganês passando de uma valência 3+ para 4+ dependendo do tempo de tratamento térmico em solução de nitrato férrico.

## 6 – REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, A. Corrias. “Synthesis and Microstructure of Manganese Ferrite Colloidal Nanocrystals”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 5074-5083, 2010.
- <sup>2</sup> A. Boni, M. Marinone, C. Innocenti, C. Sangregorio, M. Corti, A. Lascialfari, M. Mariani, G. Poletti, M. F. Casula. “Magnetic and Relaxometric Properties of Mn Ferrites”. *J. Phys. D.*, **41**:134021, 2008.
- <sup>3</sup> J. Yang, E. K. Lim, E. S. Lee, J. S. S, S. Haan, Y. M. Huh. “Magnetoplex Based on MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals for Magnetic Labeling and MR Imaging of Human Mesenchymal Stem Cells”. *J. Nanopart. Res.*, **12**: 1275-1283, 2010.
- <sup>4</sup> J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klbunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas. “Size-Dependent Magnetic Properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Fine Particles Synthesized by Coprecipitation”. *Phys. Rev. B.*, **54**(13): 9288-9296, 1996.
- <sup>5</sup> A. Yang, V. G. Harris, S. Calvin, X. Zuo, C. Vittoria. “Extended X-Ray Absorption Fine Structure Analysis of Cation Distribution in MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Single Crystal Films and Artificial Ferrite Structure”. *IEEE. Trans. Magn.*, **40**: (2802-2804), 2004.
- <sup>6</sup> D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias. “A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Co, Ni)”. *J. Phys. Chem. C.*, **113**:(8606-8615), 2009.
- <sup>7</sup> A. Yang, C. N. Chinnasamy, J. M. Greneche, Y. Chen, S. D. Yoon, Z. Chen, K. Hsu, Z. Cai, K. Ziemer, C. Vittoria, V. G. Harris. “Enhanced Néel Temperature in Mn Ferrite Nanoparticles Linked to Growth-Rate-Induced Cation Inversion”. *Nanotechnology*. **20**: 1-9, 2009.
- <sup>8</sup> J. M. Hasting, L. M. Corliss. “Neutron Diffraction Study of Manganese Ferrite”. *Phys. Rev.*, **104**(2): 328-331, 1956.
- <sup>9</sup> Z. J. Zhang, Z. L. Wang, B. C. Chakoumakos, J. S. Yin. “Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn-Fe Ferrite Nanocrystals”. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**: 1800-1804, 1998.
- <sup>10</sup> S. Liang, F. Teng, G. Bulgan, Y. Zhu. “Effect of Jahn-Teller Distortion in La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> Cubes and Nanoparticles on the Catalytic Oxidation of CO and CH<sub>4</sub>”. *J. Phys. Chem.*, **111**: 16742-16749, 2007.

- <sup>11</sup> M. A. Denecke, W. Gunber, G. Buxbaum, P. Kuske. “Manganeses Valence in Precipitated Ferrite”. *Mat. Res. Bull.*, **27**: 507-514, 1992.
- <sup>12</sup> S. Blundell. “*Magnetism in Condensed Matter*”. New York: Oxford University Press, 2001.
- <sup>13</sup> H. L.C. Barros. “*Química Inorgânica; Uma Introdução*”. Belo Horizonte: UFMG, 1992.
- <sup>14</sup> J. A. Gomes. “*Thèse de Doctorat*”, Université Paris 6, Universidade de Brasília, 2007.
- <sup>15</sup> B. K. Teo. “*EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*”. New York, 1986.
- <sup>16</sup> D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler. “*Fundamentals of Analytical Chemistry*”. Saunders College Publishing, USA, 1996.
- <sup>17</sup> A. Bianconi, M. D. Ariccia, P. J. Durham, J. B. Pendry. “Multiple-Scattering Resonances and Structural Effects in the X-Ray-Absorption Near-Edge Spectra of Fe II and Fe III Hexacyanide Complexes”. *Phys. Rev. B.* **26**(12) : (6502-6508), 1992.
- <sup>18</sup> L. S. Kau, E. I. Solomon, K. O. Hodgson. “XANES/EXAFS Study of the Copper Active Site in Methanol Synthesis”. *J. Phys.* **C18**(12): (289-292), 1986.
- <sup>19</sup> A. Manceau, W. P. Gates. “Surface Structural Model for Ferrihydrite”. *Clays Clay Miner.*, **45**(3): 448-460, 1997.
- <sup>20</sup> C. Larson, R. B. Von Dreele. “General Structure Analysis System”, Los Alamos National Laboratory. <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/gsas/public/gsas/manual/GSASManual.pdf>
- <sup>21</sup> “*International Tables for Crystallography A: Space-Group Symmetry*”. The International Union for Crystallography, D. Reidel Publishing Company. Holland/Boston: USA, Fifth Edition, 2002.
- <sup>22</sup> D. Ko, K. R. Poeppelmeier, D. R. Kammler, G. B. Gonzalez, T. O. Mason, D. L. Williamson, D. L. Young, T. J. Coutts. “Cation Distribution of the Transparent Conductor and Spinel Oxide Solution  $Cd_{1+x}In_{2-2x}Sn_xO_4$ ”. *J. Solid State Chem.*, **163**: 259-266, 2002.
- <sup>23</sup> G. F. Goya, H. R. Rechenberg, M. Chen, W. B. Yelon. “Magnetic Irreversibility in Ultrafine ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Particles”. *J. Appl. Phys.*, **87**(11): (8005-8007), 2000.
- <sup>24</sup> ASTM n° 10-0319
- <sup>25</sup> [http://www.webelements.com/manganese/atom\\_sizes.html](http://www.webelements.com/manganese/atom_sizes.html) acessado no dia 27/01/2011.

---

<sup>26</sup> Z. J. Zhang, Y. Wo, Y. Zhu. “Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn-Fe Ferrite Nanocrystals”. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**: 1800-1804, 1998.

---

---

## **CONCLUSÃO GERAL**

---

---

## CONCLUSÃO GERAL

O campo de aplicações tecnológicas dos fluidos magnéticos é bastante amplo, o que tornam válidos os inúmeros trabalhos elaborados a fim de entender e explicar suas propriedades em geral. A investigação desses materiais é de importância ímpar no que tange à pesquisa fundamental, assim como a pesquisa aplicada, principalmente na área de biociências. Assim, neste trabalho, investigamos nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês utilizadas na elaboração de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF). Tais nanopartículas foram sintetizadas no Laboratório do Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília, e podemos dispersá-las em meio ácido graças a uma estratégia “núcleo-superfície”. Esse procedimento foi imposto devido à não estabilidade química das nanopartículas em pH ácido. Entretanto, o método utilizado para proteger as partículas da dissolução induz um enriquecimento em ferro da superfície. Assim, para levarmos em conta a não homogeneidade desses cristais, o modelo elaborado trata as partículas como um núcleo de ferrita estequiométrica coberto por uma fina camada superficial de composição  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . O modelo também nos permite obter de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético. A análise qualitativa dos difratogramas de raios x nos permitiu concluir que a estrutura das ferritas não é modificada após o tratamento de superfície, o que nos garante afirmar que a camada superficial é de fato composta por maguemita.

A espectroscopia de absorção de raios x é um método bem adaptado para o estudo de nanopartículas magnéticas, uma vez que podemos estudar separadamente o ambiente ao redor dos cátions metálicos componentes da estrutura da ferrita espinélio. Em todas as amostras investigadas, a valência média dos íons de ferro está em conformidade com o esperado, +3. Contudo, para os íons manganês, os resultados apontaram um estado de oxidação também +3. Esses resultados mostram que já durante o processo de síntese os íons  $\text{Mn}^{2+}$  são oxidados, sendo então cristalizados na estrutura como íons  $\text{Mn}^{3+}$ . Assim, para se manter a eletro-neutralidade das partículas, a fórmula química da ferrita passa a ser escrita como  $\text{MnFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ , onde  $\delta$  é chamado de parâmetro de oxidação, devido ao fato de, em solução, haver bastante concentração de íons  $\text{O}^{2-}$ . O valor encontrado para esse parâmetro foi de  $\delta = 0,5$  para as amostras sem tratamento de superfície. Observamos também que as partículas tratadas com 15 minutos em nitrato férrico não apresentaram mudanças significativas no espectro de absorção quando comparadas com as partículas sem tratamento, ou seja, as valências médias dos íons Fe e Mn continuavam sendo +3. Porém, já para as partículas tratadas com 120 minutos em nitrato férrico, o valor encontrado para a valência média dos íons Mn foi de +4, mostrando assim que o tratamento químico com nitrato férrico a  $100^\circ\text{C}$  induz uma oxidação dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  para  $\text{Mn}^{4+}$ . Verificou-se por dosagens químicas que a fração em metal divalente encontrada para essas partículas foi de 0,25, indicando assim uma

concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  menor do que as amostras com 15 minutos de tratamento, cujo valor para fração em metal divalente foi de 0,18. Deste modo, ainda respeitando a eletro-neutralidade das partículas, a estequiometria das partículas com 120 minutos de tratamento de superfície passa a ser escrita como  $[\text{Mn}_{0,4}^{4+}\text{Fe}_{0,6}^{3+}]^A [\text{Fe}_{1,07}^{3+}\square_{0,33}\text{Mn}_{0,6}^{4+}]^B \text{O}_{4+\delta}^{2-}$  onde  $\square$  representa a lacuna de ferro na estrutura.

Os íons  $\text{Mn}^{3+}$ , cuja configuração eletrônica é  $d^4 (t_{2g}^3 e_g^1)$ , são conhecidos por apresentarem distorções nos sítios octaédricos chamadas de efeito Jahn-Teller, sendo inclusive chamados de íons Jahn-Teller. A presença de tais cátions na estrutura das ferritas sem tratamento de superfície e com 15 minutos de tratamento de superfície introduz o efeito que é evidenciado no espectro de absorção de raios x como um ombro característico imediatamente antes do pico de maior intensidade. O fato de após duas horas de tratamento de superfície os íons  $\text{Mn}^{3+}$  serem oxidados para  $\text{Mn}^{4+}$  faz com que o ombro característico do efeito Jahn-Teller, evidenciado no espectro de absorção de raios x, desapareça, indicando assim que os íons  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $d^3 (t_{2g}^3 e_g^0)$ , não apresentam o efeito Jahn-Teller, como a própria teoria do campo cristalino prevê.

A estrutura cristalina das ferritas de manganês foi investigada utilizando as técnicas de difração de raios x e de nêutrons, devido ao fato de os fatores de espalhamento dos cátions metálicos Mn e Fe serem bastante próximos. Assim, um refinamento de Rietveld do difratograma de nêutrons da amostra de ferrita sem tratamento térmico apontou um grau de inversão de  $x = 0,6$  que difere do encontrado para ferrita maciça  $x = 0,2$ . Tal diferença surge devido à redução em tamanho à escala nanométrica, aos efeitos de superfície e à oxidação dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  para  $\text{Mn}^{3+}$ .

Pela análise qualitativa dos espectros de difração de raios x das amostras, observou-se que os picos de difração das amostras com 120 minutos de tratamento de superfície estavam deslocados para direita em relação aos picos de difração das amostras sem tratamento e com 15 minutos de tratamento de superfície. Estes deslocamentos dos picos de difração estão relacionados com a oxidação dos íons Mn. O raio iônico do  $\text{Mn}^{4+}$  é menor do que o raio iônico do  $\text{Mn}^{3+}$ . Essa diferença de raios iônicos é refletida no parâmetro de malha e, por conseguinte, nos picos de difração de raios x.

Os resultados obtidos para a distribuição catiônica a partir do refinamento de Rietveld dos difratogramas de nêutrons foram utilizados para se efetuar um refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios x. Além da qualidade do ajuste efetuado, observamos que os parâmetros de malha para as amostras sem tratamento e com 15 minutos de tratamento são menores do que o parâmetro de malha encontrado para a ferrita maciça, o que está em bom acordo com o fato de haver um deslocamento dos picos no espectro de difração de raios x.