

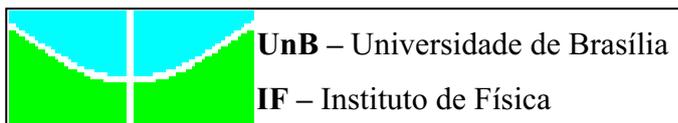
UnB – Universidade de Brasília
IF – Instituto de Física



**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS LOCAIS DE
FLUIDOS MAGNÉTICOS: DA NANOPARTÍCULA À DISPERSÃO**

JULIANO DE ANDRADE GOMES

**BRASÍLIA – DF
2007**



**TESE DE DOUTORADO EM CO-TUTELA ENTRE A
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA E A UNIVERSITÉ PARIS VI**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

APRESENTADA POR:
JULIANO DE ANDRADE GOMES

**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS LOCAIS DE
FLUIDOS MAGNÉTICOS: DA NANOPARTÍCULA À DISPERSÃO”**

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. JÉRÔME DEPEYROT	(ORIENTADOR – UNB – BRASIL)
PROFa. DRa. RÉGINE PERZYNSKI	(ORIENTADORA – UPMC – FRANÇA)
PROF. DR. HERCÍLIO RODOLFO RECHENBERG	(MEMBRO – USP – BRASIL)
PROF. DR. JOSÉ TEIXEIRA	(MEMBRO – LLB – FRANÇA)
PROF. DR. GUSTAVO DE MEDEIROS AZEVEDO	(MEMBRO – LNLS – BRASIL)
PROFa. DRa. EMMANUELLE DUBOIS	(MEMBRO – UPMC – FRANÇA)

THÈSE de DOCTORAT en COTUTELLE entre
l'UNIVERSITÉ PARIS VI et l'UNIVERSIDADE de BRASÍLIA

Spécialité :

Physique de la Particule au Solide, Modèles et Expériences

présentée par

Juliano DE ANDRADE GOMES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS VI

DOCTEUR de l'UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Sujet de la thèse :

**Étude des propriétés structurales locales de liquides magnétiques :
de la nanoparticule à la solution**

Date de Soutenance : 09 août 2007

devant le jury composé de :

M. TEIXEIRA José

Rapporteur

M. RECHENBERG Hercílio Rodolfo

Rapporteur

Mme. DUBOIS Emmanuelle

Examineur

M. DE MEDEIROS AZEVEDO Gustavo

Examineur

M. DEPEYROT Jérôme

Directeur de thèse

Mme. PERZYNSKI Régine

Directeur de thèse

“Feliz o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento; porque melhor é o lucro que ela dá do que o da prata, e melhor a sua renda do que o ouro mais fino. Mais preciosa é do que pérolas, e tudo o que podes desejar não é comparável a ela.”

Provérbios 3, 13-15.

A minha mãe, Dulcimar Andrade e ao meu pai, Paulo Gomes.

Obrigado pelo companheirismo, oração, apoio e carinho em todos os momentos da minha vida.

Ao meu irmão, Marcos de Andrade Gomes.

A minha caminhada tornou mais amena devido sua amizade, encorajamento e imenso bom humor.

A minha querida esposa, Georgiana dos Santos Gomes.

Obrigado por você ser assim... simplesmente assim: encrenquinha. O teu amor alimenta a minha alma.

Ao meu querido e lindo filho, Mateus Salustiano dos Santos Gomes.

Você é especial. Tornou-se fonte de minha vida e alegria. Valeu pela companhia nas madrugadas.

A todos meus familiares.

Agradecido sou pela compreensão, preocupação, oração, força, apoio moral...

“Celebrai com júbilo ao Senhor, todas as terras. Servi ao Senhor com alegria, apresentai-vos diante dele com cântico. Sabei que o Senhor é Deus; foi ele quem nos fez, e dele somos; somos o seu povo e rebanho do seu pastoreio. Entrai por suas portas com ações de graças e nos seus átrios, com hinos de louvor; rendei-lhe graças e bendizei-lhe o nome. Porque o Senhor é bom, a sua misericórdia dura para sempre, e, de geração em geração, a sua fidelidade.”

Salmos 100, 1-5.

AGRADECIMENTOS



Em primeiro lugar, não há palavras adequadas para agradecer devidamente pela maravilhosa graça que meu redentor me concedeu. Ele é o Grande Doutor e o único que verdadeiramente sabe todas as coisas. A cada dia me surpreendo ainda mais com o conhecimento de sua obra.

Muitas pessoas, a quem muito aprecio, se reuniram para tornar esta tese de doutorado uma realidade. Expresso aqui meus mais profundos agradecimentos:

- Ao meu orientador “brasileiro” Jérôme Depeyrot”, que me guiou fielmente durante toda a jornada, desde a graduação e, cujos maravilhosos talentos e influência são visíveis por todo o manuscrito. Sem sua energia e exemplo, esta tese jamais se concluiria. Eu fico muito impressionado por seu rigor intelectual e sua grande cultura científica. Ele me influenciou decisivamente em minhas escolhas acadêmicas. Obrigado também pelos conselhos e dicas que me enriqueceram não só como pesquisador mas para minha formação como ser humano. Peço que procure perdoar as minhas falhas, que não foram poucas, eu sei. Que Deus o abençoe ricamente e sua família também;
- A minha orientadora francesa Régine Perzynski, que me acolheu como filho durante minha estadia em Paris. Obrigado pela sua imensa paciência, compreensão e por se preocupar comigo em todos os sentidos, sem este cuidado especial eu não teria conseguido permanecer um ano e meio na França, longe de todos os meus familiares. Agradeço também eu sou pela sua contribuição científica: muito rica e instrutiva. Eu admiro muito seu dinamismo, entusiasmo e força de vontade para fazer as coisas avançarem;
- A José Teixeira e Hercílio Rechenberg por terem aceitado ser relatores deste trabalho bem como terem feito dentro de um período de tempo bastante curto apesar de suas ocupações;
- A Francisco Augusto Tourinho que iniciou a pesquisa sobre os fluidos magnéticos no Brasil. Agradeço por ter me concedido a honra de integrar o grupo do Laboratório de Fluidos Complexos, da Universidade de Brasília. Serei eternamente grato por sua dedicação, pelas discussões mais que esclarecedoras, pelos momentos de descontração

e pelos ensinamentos de vida em todos esses anos. Um obrigado em especial pela oportunidade que me concedeu de fazer uma tese em co-tutela;

- A Emmanuelle Dubois por ter aceitado participar da banca examinadora de minha tese. Sou grato pela paciência e pelos ensinamentos tanto científicos como de língua francesa e inglesa. Aprendi muito, principalmente durante o tempo que passamos juntos na Alemanha fazendo medidas de espalhamento de nêutrons a baixos ângulos. Obrigado também pelas amostras de ferrofluido à base de maguemita que pude trabalhar;
- A Gustavo de Medeiros Azevedo por ter aceitado participar da banca examinadora de minha tese e pela acolhida nas medidas de absorção de raios x no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Serei eternamente grato por seus ensinamentos sobre essa técnica e aprecio a autonomia que me concedeu. Ainda agradeço pela hospedagem em sua casa e me oferecer parte do seu tempo passeando pelas ruas de Campinas;
- A José Mestnik-Filho, do Instituto de Pesquisa em Energia Nuclear (IPEN – USP), pelo apoio, companhia, discussões e orientação durante os experimentos de difração de raios x no LNLS. Sou grato também pela paciência e tempo dispensado no ensinamento da técnica de refinamento de Rietveld;
- Ao professor Geraldo José da Silva, por sempre ser o coordenador dos meus projetos submetidos no LNLS. Foram noites e noites, dias e dias, “sentados numa cadeira” tentando fazer o melhor possível na coleta de dados. Valiosas foram as discussões que tivemos e idéias sugeridas. Lembro-me também da companhia nos congressos, em especial do ICMF10 realizado no Guarujá, como foram agradáveis aqueles dias;
- Ao amigo e companheiro de laboratório Marcelo Henrique Sousa pela possibilidade em compartilharmos o real sabor da amizade, incentivos nos momentos de incertezas e angústias e, também, cumplicidade na dimensão e magnitude destas palavras. Não tenho palavras para agradecer sua ajuda tanto profissional como pessoal. Faço das palavras do nosso amigo Alex as minhas: “*o mundo seria melhor se existissem mais pessoas como você*”;
- Ao grande amigo e também companheiro de laboratório Alex Fabiano Cortez Campos. Obrigado pelos ricos conselhos que me deu e pela verdadeira companhia em Paris: faculdade, almoços, jantares, noitadas... É claro que eu não poderia deixar de te agradecer pelas viagens que fizemos juntos pela Europa: Inglaterra, Itália, República Tcheca, Áustria, Suíça, Eslováquia,...;

- Ao amigo Fábio Luis de Oliveira Paula pela amizade sincera, apoio e incentivo nos vários momentos de angústias, tristeza, calma e felicidade;
- A professora Renata Aquino pelo “*help*” em francês e pela elaboração das amostras de maguemita dopadas com átomos de terra rara;
- A todos os companheiros da “*Maison du Brésil*”, em especial ao colega de laboratório Eduardo Carvalho Sousa e sua esposa Márcia, por serem minha pequena família parisiense que suportaram meus saltos de humor, da depressão a euforia;
- Aos professores e funcionários do Instituto de Física da Universidade de Brasília, pela participação direta ou indireta neste trabalho;
- Aos professores e funcionários do LI2C da Université de Paris VI. Esse trabalho de tese não poderia evidentemente ter sido feito sem a colaboração desse laboratório. Inicialmente reconheço a bondade de Valérie Cabuil, diretora do laboratório, por ter me dado acesso ao laboratório. Agradeço em especial Vincent Depois pelos ensinamentos, discussões e medidas em conjunto;
- Aos demais amigos e alunos de PIBIC do Laboratório por todos os momentos que passamos juntos, em especial ao amigo Cleilton Rocha Alves com o qual aprendi a ser um pouco mais “zen”;
- A todo pessoal do LI2C, em especial aos estudantes de tese Eli e Bruno que contribuíram para o agradável ambiente de trabalho durante minha jornada em Paris e pelos ensinamentos da língua francesa;
- A CAPES/COFECUB pelo apoio financeiro;
- Mais uma vez a Deus, pela minha vida saudável, pela força para prosseguir e acreditar na realização deste trabalho, nas horas mais difíceis. Só o Senhor sabe o que eu passei nesses quatro anos de caminhada. OBRIGADO !!!

RESUMO



Esse trabalho visa o estudo das propriedades estruturais locais de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de zinco, cobre ou níquel. Esses nanogrãos, obtidos por um método de coprecipitação hidrotérmica, são dispersos em meio ácido graças a uma estratégia núcleo-superfície, que permite proteger as partículas contra dissolução. Desta forma, sua composição química não é mais homogênea e estes podem ser descritos por um núcleo de ferrita estequiométrica e uma camada superficial de composição química média Fe_3O_4 . As dosagens químicas permitem determinar a fração volumétrica em nanopartículas bem como a espessura da camada superficial. A espectroscopia de absorção de raios x é utilizada para estudar quantitativamente a estrutura local dos cátions metálicos. Os resultados confirmam o modelo núcleo-superfície, com um núcleo de ferrita que apresenta inversão catiônica entre os sítios A e B da estrutura espinélio dos nanocristais, sugerindo efeitos relacionados ao confinamento espacial à escala nanométrica. A análise de Rietveld dos difratogramas de raios x indica que a densidade calculada das nanopartículas tende ao valor do material maciço à medida que o tamanho das partículas aumenta. O espalhamento a baixo ângulo de nêutrons é utilizado para caracterizar a estrutura local das soluções e mostra que a aplicação de um campo magnético externo cria uma anisotropia dentro da solução. Finalmente, um estudo químico, estrutural e magnético, de ferrofluidos à base de nanopartículas de maguemita dopadas com átomos de terra rara, material precursor para a nanoradioterapia, é apresentado.

RÉSUMÉ



Notre travail vise l'étude des propriétés structurales locales de liquides magnétiques à base de nanoparticules de ferrite de zinc, cuivre ou nickel. Ces nanograins, obtenus par une méthode de chimie douce, sont dispersés en milieu acide grâce à une stratégie coeur/couronne qui permet de protéger les particules de leur dissolution. Leur composition chimique n'est donc plus homogène et celles-ci sont mieux décrites par un coeur de ferrite stoechiométrique et une couche surfacique de composition chimique moyenne Fe_3O_4 . Les dosages chimiques permettent de déterminer la fraction volumique en nanoparticules ainsi que l'épaisseur de la couche. La spectroscopie d'absorption de rayons X est utilisée pour étudier quantitativement la structure locale de ces cations métalliques. Les résultats confirment le modèle coeur-couronne, avec un coeur de ferrite qui montrent des inversions de cations entre sites A et B de la structure spinelle des nanocristaux, et suggèrent des effets liés au confinement spatial à l'échelle nanométrique. L'analyse de Rietveld de diagramme de poudre de rayons X indique que la densité calculée des nanoparticules tend vers la valeur du matériau massif à mesure que la taille des particules augmente. La diffusion aux petits angles de neutrons est utilisée pour caractériser la structure locale des solutions et montre que l'application d'un champ magnétique externe crée une anisotropie dans la solution. Finalement, une étude chimique, structurale et magnétique, de ferrofluides à base de nanoparticules de maghémite dopée avec des atomes de terre rare, matériau précurseur pour la nanoradiothérapie, est présentée.

ABSTRACT



Local structural properties of magnetic fluids based on nanosized particles of zinc, copper or nickel ferrite are investigated. Nanograins prepared by a soft chemistry method are dispersed in acidic medium thanks to a core-shell strategy that prevents the particles from dissolution. Their chemical composition is no longer homogeneous and they can be described as a core of stoichiometric ferrite surrounded by a surface layer with an average composition of Fe_3O_4 type. Chemical titrations and X-ray Absorption Spectroscopy are used to quantitatively investigate the coordination shells of metallic cations. The core-shell model is confirmed with a ferrite core with cation inversion at A- and B-site of the spinel nanocrystal and effects related to spatial confinement at nanoscale. Rietveld refinement of the x-ray diffractograms patterns, carried out within the core-shell model using two spinel phases, suggests that the nanoparticle density tend to the bulk value when the particle size increases, indicating smaller surface contribution. Small Angle Neutron Scattering, used to characterize the colloidal structure of the solution, shows that a magnetic field induces an anisotropy inside the solution. Finally, a chemical, structural and magnetic characterization of ferrofluids based on rare earth doped maghemite nanoparticles, precursor material for nanoradiotherapy, is presented and discussed.

SUMÁRIO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

1

CAPÍTULO 1. NANOPARTÍCULAS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS: UM ESTUDO QUÍMICO

11

<i>Preâmbulo histórico – Introdução</i>	15
1 – AS FERRITAS MACIÇAS E A REDUÇÃO DO TAMANHO EM NANOESCALA	17
1.1 – OS MATERIAIS MACIÇOS	17
1.1.1 – <i>Estrutura cristalina do tipo espinélio</i>	17
1.1.2 – <i>Propriedades magnéticas das ferritas</i>	19
1.2 – O NANOMATERIAL	20
1.2.1 – <i>Desordem superficial – modelo “núcleo-superfície” magnético</i>	20
1.2.2 – <i>Redistribuição de cátions em sítios intersticiais</i>	22
2 – ESQUEMA GERAL DE SÍNTESE DE UM FLUIDO MAGNÉTICO	25
2.1 – OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	25
2.2 – CONDICIONAMENTO QUÍMICO DE SUPERFÍCIE	27
2.3 – PEPTIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	28
3 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA: O MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA	29
3.1 – NATUREZA DO MATERIAL FORMADO APÓS A ETAPA 1	29
3.1.1 – <i>Identificação da estrutura cristalina</i>	29
3.1.2 – <i>Método de controle do tamanho por coprecipitação em condições variáveis</i>	31
3.2 – PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO QUÍMICA DAS NANOPARTÍCULAS – ETAPA 2	33
3.2.1 – <i>Sistema modelo baseado em nanopartículas de ferrita de cobalto</i>	33
3.2.2 – <i>Influência do tratamento de superfície na composição de nanopartículas de outras ferritas</i>	34
3.2.3 – <i>Composição química de nanopartículas de diferentes tamanhos e diversas ferritas</i>	37
3.3 – DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS – ETAPA 3.....	38
3.3.1 – <i>Carga de superfície</i>	38
3.3.2 – <i>Distribuição em tamanho</i>	40
3.3.3 – <i>Redução da polidispersão</i>	41
3.4 – DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS EM SOLUÇÃO	43
3.4.1 – <i>O modelo “núcleo-superfície” de composição química</i>	43
3.4.2 – <i>Resultados do modelo</i>	45
4 – CONCLUSÃO	47
5 – BIBLIOGRAFIA	48

1 – INTRODUÇÃO	56
2 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X	58
2.1 – PRINCÍPIOS DO MÉTODO	59
2.2 – REGIÃO DE BAIXAS ENERGIAS CINÉTICAS DOS FOTOELÉTRONS – XANES	61
2.3 – REGIÃO DE ELEVADAS ENERGIAS CINÉTICAS DOS FOTOELÉTRONS – OSCILAÇÕES DE EXAFS	62
3 – APLICAÇÃO AO ESTUDO DA ORDEM LOCAL EM SISTEMAS NANOSCÓPICOS.....	64
3.1 – DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS	65
3.2 – DESORDEM ESTRUTURAL.....	65
3.3 – REDUÇÃO DA COORDENAÇÃO DOS ÁTOMOS	66
3.4 – DISTRIBUIÇÃO CATIÔNICA EM SÍTIOS INTERSTICIAIS.....	66
3.5 – OBJETIVOS DE NOSSOS EXPERIMENTOS.....	67
3.6 – EXPERIMENTOS REALIZADOS.....	68
4 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DA BORDA DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERROFLUIDO	69
4.1 – RESULTADOS OBTIDOS NA BORDA K DO FERRO	70
4.2 – RESULTADOS OBTIDOS NA BORDA K DO METAL DIVALENTE.....	72
5 – OSCILAÇÕES DE EXAFS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERROFLUIDOS.....	73
5.1 – ANÁLISE QUALITATIVA DOS ESPECTROS OBTIDOS	74
5.1.1 – <i>Evidência de redistribuição dos cátions metálicos</i>	74
5.1.2 – <i>Redução da amplitude</i>	76
5.1.3 – <i>Desordem térmica</i>	77
5.2 – ANÁLISE QUANTITATIVA DOS ESPECTROS OBTIDOS	78
5.2.1 – <i>Processo numérico de ajuste dos espectros experimentais</i>	78
5.2.2 – <i>Distâncias interatômicas</i>	83
5.2.3 – <i>Efeito do tratamento de superfície na coordenação</i>	84
5.2.4 – <i>Distribuição catiônica</i>	86
5.2.5 – <i>Desordem estrutural e térmica: efeito do tamanho</i>	88
6 – CONCLUSÃO	89
7 – REFERÊNCIAS	90

1 – A DIFRAÇÃO DE RAIOS X	99
1.1 – HISTÓRICO.....	99
1.2 – A DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	99
1.2.1 – <i>Espalhamento coerente por um elétron: espalhamento de Thomson</i>	99
1.2.2 – <i>Espalhamento por um cristal</i>	100
1.2.3 – <i>Efeito de agitação térmica: fator Debye-Waller</i>	101
1.2.4 – <i>Fator de Lorentz e fator de polarização</i>	102
1.2.5 – <i>Fatores de correção da intensidade espalhada</i>	103
1.2.6 – <i>Largura do feixe difratado</i>	104
2 – O MÉTODO DE RIETVELD – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	105
2.1 – PRINCÍPIOS DO MÉTODO DE RIETVELD.....	106
2.2 – INTENSIDADE CALCULADA	107
2.3 – FATORES DE QUALIDADE DO REFINAMENTO	108
2.3.1 – <i>Indicador de qualidade</i>	108
2.3.2 – <i>Indicador de precisão</i>	109
3 – INVESTIGAÇÕES ESTRUTURAIS DE NANOPARTÍCULAS DE FERROFLUIDOS	109
3.1 – APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD EM SISTEMAS NANOSCÓPICOS	109
3.2 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS APÓS A ETAPA 1 DA SÍNTESE	111
3.2.1 – <i>Procedimentos utilizados para o refinamento dos difratogramas obtidos</i>	111
3.2.2 – <i>Determinação do diâmetro médio e do parâmetro de imperfeição cristalina</i>	112
3.2.3 – <i>Resultados dos refinamentos efetuados</i>	115
3.3 – DESCRIÇÃO DO MODELO “NÚCLEO-SUPERFÍCIE” UTILIZADO NO REFINAMENTO DAS NANOESTRUTURAS.	117
3.4 – RESULTADOS DO MODELO	118
3.4.1 – <i>Parâmetro de malha e posição do íon oxigênio</i>	119
3.4.2 – <i>Densidade da partícula</i>	120
3.5 – CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA	122
3.5.1 – <i>Experiências realizadas</i>	122
3.5.2 – <i>Resultados de m_s^{eff} : efeito de confinamento espacial</i>	123
4 – CONCLUSÃO	125
5 – BIBLIOGRAFIA.....	126

1 – INTRODUÇÃO – ESTABILIDADE COLOIDAL	132
2 – FORÇAS INTERPARTÍCULAS NO SISTEMA – DESCRIÇÃO DO POTENCIAL DLVO ESTENDIDO (X-DLVO) EM EDL-MF	135
2.1 – AGITAÇÃO BROWNIANA X ENERGIA TÉRMICA	135
2.2 – INTERAÇÃO ATRATIVA DE VAN DER WAALS (U_{VDW})	136
2.3 – INTERAÇÃO DIPOLAR MAGNÉTICA (U_{MAG}).....	136
2.3.1 – <i>Parâmetro de Agregação Magnética (γ/ϕ)</i>	138
2.4 – INTERAÇÃO REPULSIVA ELETROSTÁTICA (U_E)	139
2.5 – POTENCIAL DLVO ESTENDIDO (X-DLVO) EM EDL-MF	140
3 – ESPALHAMENTOS DE NÊUTRONS A BAIXO ÂNGULO.....	141
3.1 – PRINCÍPIO DA TÉCNICA	141
3.1.1 – <i>Intensidade espalhada por uma única partícula</i>	141
3.1.2 – <i>Intensidade espalhada por uma solução diluída</i>	145
3.1.3 – <i>Intensidade espalhada por partículas em interação</i>	147
3.2 – SEÇÃO EXPERIMENTAL	149
3.2.1 – <i>Montagem experimental</i>	149
3.2.2 – <i>Amostras</i>	149
3.2.3 – <i>Tratamento dos dados</i>	150
3.3 – ESPALHAMENTO EM REGIME DILUÍDO.....	151
3.3.1 – <i>Ferrofluido à base de nanopartículas de cobre</i>	151
3.3.2 – <i>Ferrofluido à base de nanopartículas de maguemita</i>	156
3.4 – FATOR DE ESTRUTURA	159
3.5 – ESPALHAMENTO EM FUNÇÃO DA APLICAÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO.....	160
4 – CONCLUSÃO	162
5 – BIBLIOGRAFIA.....	163

**CAPÍTULO 5. ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE NANO-ESTRUTURAS
MAGNÉTICAS DOPADAS COM ÁTOMOS DE TERRA RARA VISANDO APLICAÇÕES
BIOLÓGICAS**

165

1 – INTRODUÇÃO – OS FLUIDOS RADIOMARCADOS.....	168
2 – SELEÇÃO DO RADIONUCLÍDEO E ATIVAÇÃO POR FEIXE DE NÊUTRONS.....	170
2.1 – γ - EMISSORES.....	170
2.2 – α E β EMISSORES.....	172
2.3 – ATIVAÇÃO POR FEIXE DE NÊUTRONS.....	174
3 – FERROFLUIDOS À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE MAGUEMITA DOPADAS COM ÁTOMOS DE SM E Y.....	175
3.1 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	175
3.2 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR TEM.....	177
3.3 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	179
4 – MEDIDAS DE XAS.....	181
4.1 – XANES.....	182
4.1.1 – <i>Maguemita puras e dopadas: borda K do ferro</i>	182
4.1.2 – <i>Maguemita dopadas: borda L_{III} do Samário e borda K do Ítrio</i>	182
4.2 – ABORDAGEM QUALITATIVA DAS OSCILAÇÕES DE EXAFS.....	184
4.3 – ABORDAGEM QUANTITATIVA DAS OSCILAÇÕES DE EXAFS.....	186
5 – PROPRIEDADES MAGNETOSTÁTICAS DOS FLUIDOS MAGNÉTICOS.....	191
5.1 – MODELO DE LANGEVIN DA MAGNETIZAÇÃO DOS FM.....	191
5.2 – MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE.....	193
5.2.1 – <i>Curvas de Magnetização à temperatura ambiente</i>	193
5.2.2 – <i>Análise das Curvas de Magnetização – Determinação da distribuição de momentos</i>	194
5.2.3 – <i>Susceptibilidade magnética: estudo do parâmetro de interação dipolar</i>	195
5.2.4 – <i>Estudo da distribuição em tamanho magnético dos nanogrãos</i>	197
6 – CONCLUSÃO.....	198
7 – BIBLIOGRAFIA.....	199

CONCLUSÃO GERAL	201
------------------------	------------

ANEXOS	209
---------------	------------

ANEXO 1	211
ANEXO 2	213
ANEXO 3	217
ANEXO 4	219

INTRODUÇÃO GERAL



O avanço do ser humano, a princípio, não tem nada singular. Mas, se somos indiscretos, descobrimos certos detalhes curiosos. Estamos entrando dentro de uma nova era industrial. As aplicações das nanotecnologias estão em todos os domínios: informática, biologia, medicina, informação e comunicação, segurança, ciência cognitiva, meio ambiente, materiais de construção, transportes... As nanotecnologias permitem agir no interior da matéria, mudar sua estrutura alterando a disposição dos átomos que a compõem. Permitem ainda modificar certos mecanismos celulares. Os cientistas pesquisam hoje como construir materiais átomo por átomo, exatamente como construímos uma casa, tijolo por tijolo. Como isso é possível? Com o constante progresso da miniaturização, conseguimos hoje trabalhar na escala do nanômetro. É justamente o tamanho do átomo (1 décimo de nanômetro), do nosso DNA (10 nanômetros), das proteínas (20 nanômetros).

A revolução que está por vir é pelo menos comparável àquela que está ocorrendo com a informática. Os governantes não se enganam. Os orçamentos públicos destinados às nanotecnologias, nos Estados Unidos como na Europa, alcançaram durante os quatro últimos anos centenas de milhões de euros. A união européia previu destinar 1,3 bilhões de euros às nanotecnologias a partir de 2003. Em 2005, os investimentos dos governantes dos EUA, da Europa e da Ásia chegaram a 3 bilhões de euros. Somando-se a essa, ainda tem os investimentos privados... A fundação nacional de ciência americana (NSF) estima que o mercado mundial, das nanotecnologias chegará a 1000 bilhões de dólares em 2015. Nessa corrida, nenhum país quer ficar para trás, de maneira a ver sua indústria ultrapassada. Pois, uma revolução tripla está por vir: tecnológica, médica e ambiental^{1,2}.

Dentro desse cenário promissor, uma categoria de nanomateriais inteligentes vem ganhando importante destaque nas últimas décadas: os **fluidos magnéticos** (FM) genericamente chamados de **ferrofluidos**. Você já parou para pensar na versatilidade de um líquido que pode ser controlado por um campo magnético? Com que potencialidade esses novos materiais poderiam ser empregados nos diversos ramos das ciências básica e de ponta bem como da indústria e da medicina?

Gerar um líquido fortemente magnético não é, de fato, tão fácil quanto fundir um ímã, já que os mesmos perdem muito de suas propriedades magnéticas acima da temperatura de

Curie, cujo valor é bem inferior aos dos pontos de fusão desses materiais. Os ferrofluidos são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas à base, principalmente, de compostos de óxidos metálicos (ferritas) em um meio líquido. As partículas sintetizadas apresentam, geralmente, estrutura cristalina do tipo mineral espinélio e constituem monodomínios magnéticos com momento resultante da ordem de $10^4 \mu_B$. Por associarem o magnetismo, característico de sólidos, a uma matriz líquida, os fluidos magnéticos constituem uma classe interessante de novos materiais com várias aplicações apreciáveis em diversos setores tecnológicos como biomédicos.

Por exemplo, do ponto de vista fundamental, a ferrohidrodinâmica estuda o acoplamento entre os graus de liberdade hidrodinâmicos e magnéticos, que em certas condições, dá origem a fenômenos macroscópicos espetaculares. Uma gota de FM, quando submetida a um campo magnético rotatório, pode exibir formas fascinantes como: estrelas do mar, panquecas, serpentes e anéis³. Observam-se ainda, macroscopicamente, fenômenos de instabilidade na presença de campo externo, tais como as instabilidades de pico ou de labirinto. A aplicação de um campo externo perpendicular a uma fina camada de FM confinada em uma célula de Hele-Shaw (figura 1a), provoca um padrão de instabilidade em forma de labirinto (figura 1b – evolução do padrão de instabilidade)⁴.

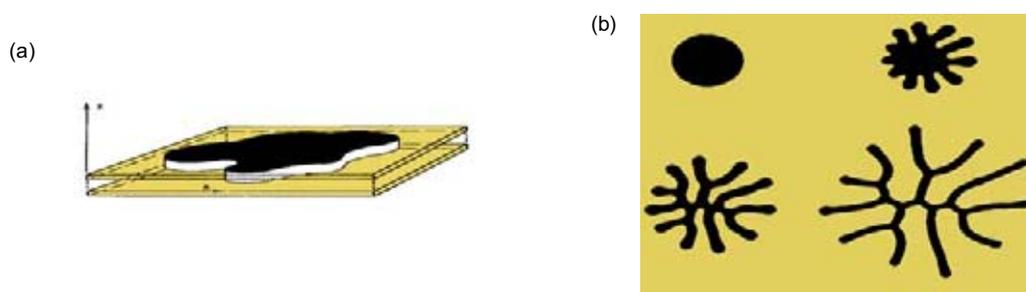


Figura 1 – Padrões em forma de labirinto, retirados da referência 4, formados por uma gota de fluido magnético confinada em célula de Hele-shaw em presença de campo perpendicular.

A variedade de tipos dos fluidos magnéticos é uma conseqüência das inúmeras aplicações para as quais estes materiais são desenvolvidos e adaptados. Os fluidos magnéticos são empregados, por exemplo, em impressoras que utilizam tintas magnéticas⁵. Retentores convencionais são também substituídos por selos e juntas magnéticas⁶ que podem ser adaptados a lâmpadas, tubos de raios x, sistemas de robôs, discos rígidos de computador, etc. Tais dispositivos permitem uma rotação dos componentes com um atrito mínimo em relação aos retentores tradicionais, sem perda de gases ou vácuos e também permitem aumentar a

performance do sistema. Em geral o líquido portador é escolhido de forma a obter as propriedades requeridas para as aplicações. Como exemplo, os fluidos magnéticos convenientes para aplicações em juntas para ultra alto vácuo⁷, devem tipicamente apresentar pressões de vapor⁸ inferiores a 10^{-10} mbar – FM em hidrocarbonetos e 10^{-9} mbar – FM em perfluorpoliéter.

A densidade “aparente” de um ferrofluido aumenta drasticamente sob ação de um campo magnético² o que permite a sua utilização em sistemas amortecedores “inteligentes”, cujo regime de trabalho pode ser monitorado por controle do campo aplicado. Utilizando-se o mesmo princípio, freios e embreagens inteligentes podem também ser concebidos.

Atualmente, dispositivos acústicos⁹ de uso doméstico, como alto-falantes e “*twiters*”, contém ferrofluido entre as bobinas e o magneto permanente para trocar o calor emitido por suas bobinas magnéticas, aumentando consideravelmente a performance em termos de resposta em frequência e, conseqüentemente, a qualidade do som gerado. Assim, o controle da temperatura do magneto, mesmo em regimes de alta potência, garante suas propriedades inicialmente projetadas.

Ainda mais recente e surpreendente, é o uso de fluidos magnéticos em biomedicina¹⁰, na vetorização magnética de drogas¹¹, em separação de células¹², em diagnóstico de tumores por imagem de ressonância magnética (MRI)¹³ e no tratamento localizado de alguns tipos de câncer por hipertermia¹⁴. A figura 2 mostra nanopartículas magnéticas no interior de células formando endossomas magnéticos¹⁵, podendo então ser utilizadas, por exemplo, em técnicas de hipertermia ou de MRI.

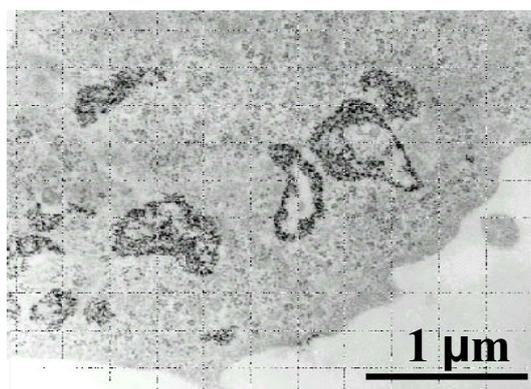


Figura 2 – Endossomas magnéticos no interior da célula retirado da referência 15.

Ainda visando aplicações biomédicas, recentemente^{16,17} tem sido discutida e sugerida uma nova classe de portadores magnéticos que contenham tanto propriedades magnéticas

quanto radioativas. Tais materiais podem ampliar a resposta de técnicas de diagnóstico já utilizadas, como, por exemplo, a ressonância magnética nuclear (MRI) ou a cintilografia (imagem por detecção de raios γ) e ainda serem aplicados em técnicas de tratamento do câncer, como por exemplo, a magneto-hipertermia e a terapia localizada com radionuclídeos.

As inúmeras e atraentes aplicações dos ferrofluidos, como as que acabamos de descrever somadas a outras possíveis futuras utilizações e adaptações desses sistemas, estão intimamente correlacionadas às propriedades gerais dos nanomateriais, que decorrem diretamente do comportamento intrínseco das partículas bem como das interações entre elas. Nesse sentido, suscitam-se determinadas questões fundamentais, associadas, sobretudo, ao processo de síntese do material, à estrutura dos nanogrãos, à estabilidade em nível coloidal das partículas e ao comportamento magnético e magneto-ótico do sistema. É justamente nesse contexto que está inserido os propósitos essenciais deste trabalho.

Ao elaborar um fluido magnético, é necessário que as partículas tenham dimensões suficientemente reduzidas para permanecer em suspensão no meio portador graças à agitação browniana. Cálculos hidrodinâmicos determinam o diâmetro máximo que uma nanopartícula esférica deve possuir para permanecer em suspensão¹⁸, em função da viscosidade do líquido η , da diferença de densidade da fase sólida e da fase líquida Δd e da densidade da fase sólida

$$d_s; D \leq \left(\frac{\eta^2 k_B T}{d_s (\Delta d)^2 g^2} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ onde } k_B \text{ é a constante de Boltzmann e } g \text{ é a aceleração da gravidade.}$$

Considerando partículas de ferritas dispersas em meio aquoso, o resultado esperado é da ordem de 15 nm. Entretanto, se essa condição é necessária, ela não é suficiente para garantir a estabilidade de um FM, pois esta resulta de um balanço de interações. O primeiro tipo de interação é a interação dipolar magnética já que os ferrofluidos são fluidos dipolares e cada nanopartícula é um pequeno dipolo magnético. O segundo tipo de interação é a interação de Van der Waals. Essas interações atrativas devem ser contrabalançadas por uma interação repulsiva. No caso de fluidos magnéticos com dupla camada elétrica estudados neste trabalho, a interação repulsiva é do tipo eletrostática, devido à introdução de uma densidade de carga na superfície dos nanogrãos.

Atualmente, a tecnologia de preparação de fluidos magnéticos encontra-se em um nível bastante avançado, graças ao enorme esforço que se tem empenhado na pesquisa relativa ao controle e aperfeiçoamento dos métodos de síntese. É durante a preparação que se determinam a dimensão e a forma final das partículas, a distribuição em tamanho, as características químicas / estruturais e da superfície assim como as propriedades magnéticas

do material fluido. Alterando e combinando alguns parâmetros no curso da síntese dos ferrofluidos, é possível obter nanopartículas de ferrita de tamanhos médios variados entre 3 e 15 nm, que podem ser adequadas a uma gama de aplicações. No entanto, devido às suas dimensões bastante reduzidas, essas nanopartículas apresentam características marcadamente discrepantes se comparadas aos materiais em sua forma maciça. Essas divergências relacionam-se a uma série de fatores, decorrentes principalmente do confinamento geométrico à escala nanométrica em que as partículas são condicionadas, associada à existência de uma interface com o meio líquido de dispersão. Trata-se do reflexo da quebra de simetria de translação no limite da partícula, alterações na composição química / estrutural do material, existência de coordenação não-usual de alguns íons superficiais e presença de defeitos na superfície. Como consequência, as propriedades magnéticas, magneto-ópticas e coloidais do sistema são substancialmente modificadas. Dessa forma, **os objetivos desta tese são estudar detalhadamente a estrutura local dos nanogrãos de ferrita que constituem os ferrofluidos bem como o comportamento desses, dentro do líquido carreador, ou seja, a investigação da estabilidade coloidal do sistema.** Para esse fim, utilizamos diversas técnicas experimentais como: dosagens químicas, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios x, absorção de raios x, espalhamento a baixo ângulo de nêutrons e magnetometria.

Nesse sentido, o primeiro capítulo trata da síntese assim como da caracterização química, morfológica e estrutural dos produtos sintetizados. Abordamos inicialmente as propriedades gerais do material maciço e as modificações que podem ocorrer quando esse mesmo material é confinado na escala nanométrica. Em seguida, apresentamos os processos de elaboração de um fluido magnético a partir das etapas de síntese das partículas, de tratamento de superfície dessas e de peptização em meio aquoso. Em partículas, destacamos nossa estratégia de controle do tamanho médio das partículas por um lado a partir do monitoramento de alguns parâmetros de síntese e por outro lado, utilizando um processo de separação de tamanhos baseado nas propriedades termodinâmicas de transição de fase. Na terceira parte do capítulo, apresentamos medidas de difração de raios x e microscopia eletrônica objetivando-se caracterizar a estrutura, a morfologia e a polidispersão em tamanho das nanopartículas sintetizadas. Ainda, mostramos que a etapa de tratamento de superfície, indispensável para proteger as partículas da dissolução em meio ácido, modifica a composição química das nanopartículas, enriquecendo a superfície com ferro. Um modelo núcleo-superfície (“*core-shell*”) de composição química permite levar em conta essas não

homogeneidades químicas e determinar fração volumétrica e densidade das nanopartículas magnéticas em solução.

Com o intuito de investigar em detalhe a estrutura local em torno dos cátions metálicos de nossas nanopartículas de ferrita utilizamos, no capítulo 2, a espectroscopia de absorção de raios x. Desta forma, apresentamos inicialmente noções básicas, relativas à técnica, necessárias para a interpretação dos espectros obtidos utilizando-se um feixe de raios x síncrotron. Em seguida, mostramos a partir de um levantamento bibliográfico que essa técnica constitui uma ferramenta apropriada para a investigação da estrutura cristalográfica local de diversos sistemas nanoscópicos. Os resultados obtidos com nossas amostras permitem, utilizando a análise da região da borda (XANES) identificar o estado de valência dos cátions metálicos e utilizando a análise das oscilações de EXAFS, foi possível mostrar que a distribuição catiônica de nossas partículas deve ser diferente da distribuição esperada no material maciço, determinar distâncias interatômicas e números de coordenação bem como investigar desordem estrutural e térmica. Esses resultados vêm enriquecer, do ponto de vista estrutural, o modelo “núcleo-superfície” de composição química proposto no capítulo 1.

O capítulo três vem complementar os capítulos anteriores, pois também trata da investigação experimental da estrutura cristalina utilizando, agora, a difração de raios x com refinamento de estrutura. A partir do método de Rietveld apresentamos inicialmente os princípios básicos da difração de raios x como do método de refinamento utilizado. Nesse sentido, mostramos quais são os principais sucessos da utilização desse método no estudo cristalográfico de sistemas nanoestruturados. Posteriormente, utilizando-se uma única fase do tipo espinélio refinamos duas amostras obtidas após a coprecipitação (etapa 1 da síntese), onde foram determinados parâmetros com distribuição catiônica, parâmetro de malha, posição dos íons oxigênio. Após, com base em todos esses resultados mostrados no capítulo 1, 2 e no início desse terceiro, fizemos um refinamento de Rietveld utilizando-se duas fases. Em nossas nanopartículas de ferrofluidos, a aplicação do método de refinamento é complicada pelo modelo núcleo-superfície de composição química. Entretanto, mostramos que essas dificuldades podem ser ultrapassadas utilizando um refinamento de estrutura que leva em conta duas fases. A nossa abordagem considera a nanopartícula como sendo formada por um núcleo (*core*) de composição química relativa a uma ferrita estequiométrica (MFe_2O_4), envolvido por uma camada superficial (*shell*) rica em ferro, cuja composição química ($FeFe_2O_4$) reflete a substituição dos cátions divalentes na superfície dos nanogrãos por íons de

Fe^{3+} , devido ao tratamento hidrotérmico efetuado para proteger os nanogrãos da dissolução em meio ácido. Numa última seção, resultados de magnetometria a baixa temperatura são apresentados e discutidos com base no modelo proposto.

Uma vez as partículas elaboradas, sua estrutura cristalina caracterizada e modelada, os ferrofluidos são estudados por espalhamento a baixo ângulo de nêutrons. O quarto capítulo apresenta as investigações realizadas utilizando essa técnica, bem adaptada ao estudo de ferrofluidos, pois fornece informações tanto sobre a geometria das partículas (tamanho, forma, homogeneidade...) como sobre a estrutura local das soluções na escala de algumas centenas de nanômetro. Essa última é relacionada com as interações entre partículas no meio líquido, ou seja, com a estabilidade coloidal do sistema, que nós descrevemos inicialmente nesse capítulo em termos de um potencial DLVO estendido. Em seguida, apresentamos o princípio da técnica de espalhamento a baixo ângulo de nêutrons assim como os detalhes experimentais necessários para o tratamento dos dados. Os resultados obtidos em ausência de campo externo fornecem tamanhos de partículas individuais, que são relacionados com os momentos da distribuição de tamanho. Em presença de um campo externo, o padrão de espalhamento é relacionado com uma anisotropia de posição das partículas dentro da solução.

O quinto capítulo trata de fluidos magnéticos à base de nanopartículas radiomarcáveis, ferrofluidos que foram propostos como precursores em aplicações biomédicas, em diagnose com a possibilidade de imagens por emissão γ (cintilografia) bem como em radioterapia localizada em nanoescala. Nesse sentido, apresentamos inicialmente um breve estado da arte no que tange ao uso de átomos de terras raras como marcadores radioativos em tecnologias de imagem e radioterapias. Ainda, descrevemos as propriedades químicas, estruturais e morfológicas dos nanogrãos obtidos à base de maguemita dopada com átomos de terra rara (Sm e Y). Experimentos de absorção de raios x permitem sondar valência e coordenação dos cátions metálicos assim como efeitos de tamanho e interface. Enfim, medidas de magnetização em função do campo aplicado são analisadas utilizando o modelo de partículas isoladas de Langevin conduzindo a caracterização da distribuição de momentos magnéticos. Essas amostras representam uma primeira tentativa de se obter um Radiofluido Magnético visando principalmente uma nanoradioterapia.

Bibliografia

- ¹ I. Sorente. *Le Monde* 2. **115**, 20 (2006).
- ² F. Impériali. *CNRS International Magazine*. **2**, 19 (2006).
- ³ J.C. Bacri, R. Perzynski, M.I. Shliomis and G.I. Burde. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2128 (1995).
- ⁴ R.E. Rosensweig. “*Ferrohydrodynamics*”. Dover Publications Inc. New York (1997).
- ⁵ R.F. Ziolo. *U.S. Patent*, 05322756(7).
- ⁶ Ferrofluidics Corporation, Publicação Interna.
- ⁷ Anon, *Chem. Eng-London* **11**, 6 (1997).
- ⁸ <http://www.liquidsresearch.com>
- ⁹ www.ferrofluidics.com.
- ¹⁰ R. Massart, J. Roger and V. Cabuil. *Braz. J. of Phys.* **25(2)**, 135 (1995).
- ¹¹ J.M. Gallo and U. Häfeli. *Cancer Res.* **57**, 3063 (1997).
- ¹² L. Nunez, B.A. Buchholz, M. Kaminski, S.B. Aase, N.R. Brown and G.F. Vandegrift. *Separation Sci. and Technology* **31**, 1393 (1996).
- ¹³ P. Van Hecke, G. Marchal, E. Decrop and A.L. Baert. *Invest. Radiol.* **24**, 397 (1989).
- ¹⁴ A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling and R. Felix. *J. Magn. Magn. Mat.* **201**, 413 (1999).
- ¹⁵ C. Wilhelm, Thèse de Doctorat, Université Paris 6, (2002)
- ¹⁶ U. Häfeli, G. Pauer, S. Failing and G. Tapolsky. *J. Magn. Magn. Mater.* **225**, 73 (2001).
- ¹⁷ U. Häfeli. *Radiolabeled Magnetic Microcapsules for Magnetically Targeted Radionuclide Therapy*, **3** (2000).
- ¹⁸ M.I. Shliomis. *Sov. Phys. Usp.* **17**, 153 (1974).

CAPÍTULO 1 – NANOPARTÍCULAS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS: UM ESTUDO QUÍMICO

<i>Preâmbulo histórico – Introdução</i>	15
1 – AS FERRITAS MACIÇAS E A REDUÇÃO DO TAMANHO EM NANOESCALA	17
1.1 – OS MATERIAIS MACIÇOS	17
1.1.1 – <i>Estrutura cristalina do tipo espinélio</i>	17
1.1.2 – <i>Propriedades magnéticas das ferritas</i>	19
1.2 – O NANOMATERIAL	20
1.2.1 – <i>Desordem superficial – modelo “núcleo-superfície” magnético</i>	20
1.2.2 – <i>Redistribuição de cátions em sítios intersticiais</i>	22
2 – ESQUEMA GERAL DE SÍNTESE DE UM FLUIDO MAGNÉTICO	25
2.1 – OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	25
2.2 – CONDICIONAMENTO QUÍMICO DE SUPERFÍCIE	27
2.3 – PEPTIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	28
3 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA: O MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA	29
3.1 – NATUREZA DO MATERIAL FORMADO APÓS A ETAPA 1	29
3.1.1 – <i>Identificação da estrutura cristalina</i>	29
3.1.2 – <i>Método de controle do tamanho por coprecipitação em condições variáveis</i>	31
3.2 – PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO QUÍMICA DAS NANOPARTÍCULAS – ETAPA 2	33
3.2.1 – <i>Sistema modelo baseado em nanopartículas de ferrita de cobalto</i>	33
3.2.2 – <i>Influência do tratamento de superfície na composição de nanopartículas de outras ferritas</i>	34
3.2.3 – <i>Composição química de nanopartículas de diferentes tamanhos e diversas ferritas</i>	37
3.3 – DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS – ETAPA 3.....	38
3.3.1 – <i>Carga de superfície</i>	38
3.3.2 – <i>Distribuição em tamanho</i>	40
3.3.3 – <i>Redução da polidispersão</i>	41
3.4 – DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS EM SOLUÇÃO	43
3.4.1 – <i>O modelo “núcleo-superfície” de composição química</i>	43
3.4.2 – <i>Resultados do modelo</i>	45
4 – CONCLUSÃO	47
5 – BIBLIOGRAFIA	48

CAPÍTULO 1 – NANOPARTÍCULAS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS: UM ESTUDO QUÍMICO

O mundo nano, a bilionésima parte do metro, é uma estranha fronteira entre o reino dos átomos e das moléculas individuais, governado pela mecânica quântica, e o mundo macro, no qual as propriedades dos materiais emergem do comportamento coletivo de trilhões de átomos. Na região de um nanômetro, topamos com os blocos de construções básicos da matéria e chegamos ao limite da redução de tamanhos: aparentemente, não se podem fazer coisas menores¹.

Uma classe muito interessante desses nanomateriais são certamente os fluidos magnéticos, que são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas em um líquido carreador². Graças à conjunção original de propriedades líquidas e magnéticas, esses materiais respondem a um parâmetro externo extremamente potente, o campo magnético (ver figura 1), podendo assim ser confinados, deslocados, deformados e controlados. Essa é a grande peculiaridade dos ferrofluidos em relação aos fluidos comuns.

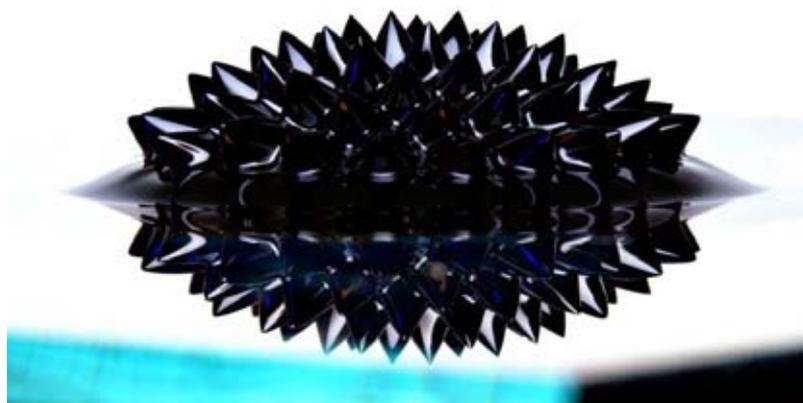


Figura 1 – Observação macroscópica do fenômeno de instabilidade de pico para um ferrofluido sob a ação de um forte campo magnético aplicado.

As manifestações do magnetismo estiveram sempre ligadas a certos materiais (o ferro, por exemplo) exclusivamente em estado sólido. A idéia de um líquido que pudesse ser controlado sob ação de um campo magnético externo não é recente, mas continua sendo sempre muito fascinante e desafiadora. Entretanto, muitos esforços foram necessários para

desenvolver métodos de obtenção capazes de tornar os fluidos convencionais macroscopicamente sensíveis a um campo magnético aplicado.

Preâmbulo histórico – Introdução

A primeira síntese, datada de 1779, é atribuída a Wilson³. Tratava-se de partículas micrométricas de ferro, obtidas por moagem prolongada de blocos sólidos de ferro, dispersadas por mistura direta em água. Entretanto, esse procedimento rudimentar não permitia a elaboração de um colóide estável, por um lado em razão da dimensão dos grãos (estabilidade coloidal) e por outro lado devido à oxidação do ferro (estabilidade química). A partir de 1930, utilizando o mesmo método de moagem, Bitter⁴ e Elmore⁵ tentaram preparar um ferrofluido aquoso à base de partículas de magnetita. Novamente, esse material não era estável com o tempo principalmente em razão do tamanho dos grãos, ainda muito grande. A evolução histórica de fabricação mostra que a produção de ferrofluidos estáveis só foi alcançada algumas décadas depois graças principalmente ao progresso tecnológico dos processos de obtenção das partículas, de tamanhos nanométricos, e a utilização de novos procedimentos de peptização.

Nos anos sessenta, Rosensweig⁶ desenvolve um primeiro método chamado de “*top down*”, que consiste na moagem do material magnético maciço por um determinado tempo (alguns dias) na presença de surfactantes e de um solvente compatível. Esse método de obtenção das nanopartículas por moagem é uma centrifugação que permite conservar somente as menores partículas em torno de um tamanho médio de 10 nm. Elas são em seguida dispersas dentro de um líquido portador, em geral não-polar (óleos ou solventes orgânicos). Nesse caso, os ferrofluidos são chamados de surfactados (figura 2a) em referência à presença de surfactantes adsorvidos na superfície das partículas, introduzindo uma repulsão do tipo estérica para contrabalançar as atrações interpartículas. Esse método ainda apresenta limitações: por um lado, o processo de moagem introduz uma grande polidispersão no tamanho das partículas; por outro lado, a superfície das partículas é recoberta por agentes tensoativos adsorvidos. O método ainda demanda vários dias de moagem, é custoso e limitado aos óxidos magnéticos maciços pré-existentes.

O segundo método para se obter fluido magnético utiliza um processo de síntese das nanopartículas chamado de “*bottom-up*”, sem a presença de tensoativos. Ele foi proposto por Massart⁷ no final dos anos 70 e foi desenvolvido inicialmente para finas partículas de

magnetita. Essas são quimicamente sintetizadas via condensação química dos íons de Fe^{+3} e Fe^{+2} em meio alcalino. A superfície das partículas obtidas por esse procedimento é rica em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons com o seio da dispersão e de conferir uma densidade de carga negativa, positiva ou nula às partículas, segundo o pH do meio. A estabilidade da solução coloidal é alcançada introduzindo uma 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). Esse procedimento é mais rápido, mais barato e mais versátil que o anterior, pois vários parâmetros podem ser variados durante a síntese a fim de controlar as propriedades físico-químicas das partículas obtidas e, conseqüentemente da solução coloidal. Por exemplo, nos anos 80 foi possível a preparação de ferrofluidos constituídos de nanopartículas de ferritas de manganês e de cobalto⁸ mostrando assim que era também admissível estender esse método de síntese coloidal a várias ferritas do tipo espinélio. Ainda, em razão da sua reatividade química elevada, as partículas podem ser peptizadas em diferentes meios polares graças à repulsão eletrostática, em solvente apolares com a ajuda de tensoativos mas também em meios biológicos após adsorção de moléculas poli-funcionalizadas. Hoje nanopartículas de várias ferritas são também sintetizadas utilizando esse método⁹.

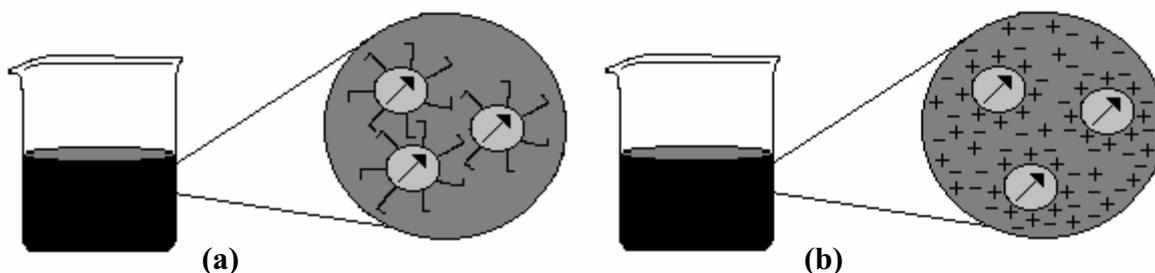


Figura 2 – (a) Fluido magnético surfactado. (b) Fluido magnético com dupla camada elétrica (EDL-MF).

Nesse contexto, apresentamos neste capítulo os materiais investigados durante o trabalho de tese. Vale ressaltar que todas as amostras de fluidos magnéticos foram elaboradas seja no Laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília, em Brasília, Brasil, seja no Laboratoire des Liquides Ioniques et Interfaces Chargées da Université Pierre et Marie Curie, em Paris, França. Trata-se de fluidos magnéticos do tipo EDL à base de nanopartículas de ferritas de cobalto, níquel, cobre e zinco assim como maguemita e maguemita dopada com átomos de terras raras.

Dentro dessa perspectiva, a primeira seção apresenta as propriedades estruturais e magnéticas das ferritas na forma de material maciço, bem como os fenômenos induzidos pela redução do tamanho à escala nanométrica que provocam efeitos de tamanho finito e interface. Em seguida, as etapas do processo escolhido para elaborar os fluidos magnéticos investigados são detalhadas, em particular, a obtenção das nanopartículas via coprecipitação hidrotérmica, o condicionamento químico de superfície que permite proteger as partículas da dissolução em meio ácido e sua posterior peptização para obter um colóide magnético estável. Ainda, destacamos os métodos utilizados para controlar o tamanho médio das nanopartículas.

Mostraremos também de que maneira o tratamento superficial afeta a composição química das nanopartículas através de uma investigação das concentrações metálicas durante cada etapa de síntese. Esse método permite elaborar um modelo do tipo “núcleo-superfície” para descrever a não homogeneidade de composição química dos nanogrãos de ferrofluido.

1 – As ferritas maciças e a redução do tamanho em nanoescala

A redução do tamanho das partículas à escala nanométrica conduz a características diferentes dos materiais no estado maciço, principalmente em razão da combinação de efeito de tamanho finito com efeito de superfície¹⁰. Nessa escala, o número “relativamente pequeno” de átomos em interação (confinamento espacial do cristal) assim como a existência de uma interface no limite do cristal influenciam enormemente as propriedades macroscópicas do material. Nesse sentido, apresentamos abaixo as propriedades estruturais e magnéticas das ferritas na forma maciça seguido de uma breve descrição de alguns efeitos induzidos pela redução do tamanho à escala do nanocristal.

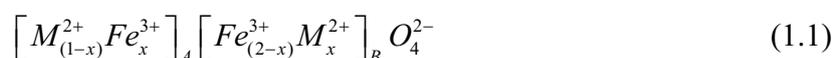
1.1 – OS MATERIAIS MACIÇOS

1.1.1 – Estrutura cristalina do tipo espinélio

Os EDL-MF estudados neste trabalho são constituídos de nanopartículas à base de ferritas que têm estrutura cristalina do tipo espinélio, assim designado por ser análoga a do “mineral espinélio” ($MgAl_2O_4$). Esse arranjo é formado por um empacotamento cúbico compacto de 32 ânions de oxigênio, criando 64 interstícios de simetria tetraédrica, geralmente

designados pela letra A e 32 interstícios de simetria octaédrica, designados pela letra B (vide figura 3). Esses sítios são parcialmente ocupados: 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos por cátions metálicos¹¹.

Quando um dos cátions metálicos é o ferro trivalente, esses materiais são chamados de ferritas. As ferritas do tipo espinélio têm fórmula geral MFe_2O_4 , onde M é um metal que no caso dos FM 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 como diretos ou inversos de acordo com a disposição dos cátions nos interstícios, de tal maneira que a fórmula química é insuficiente para representar, de forma correta, a relação entre os constituintes de um espinélio. A representação cristalográfica é mais completa e pode ser utilizada para indicar os componentes de um espinélio, bem como a disposição destes nos interstícios:



onde x é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos.

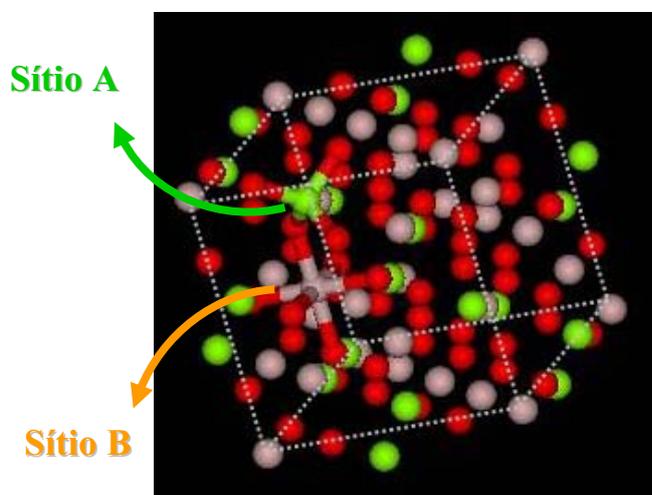


Figura 3 – Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio.

Quando existem somente os íons divalentes M^{2+} nos sítios tetraédricos e íons Fe^{3+} nos sítios octaédricos ($x = 0$), o espinélio é chamado de normal ou direto e sua fórmula pode ser representada por $(M^{2+})_A (Fe_2^{3+})_B O_4$. No caso dos íons Fe^{3+} ocuparem os sítios A bem como

metade dos sítios B e os íons divalentes a outra metade dos sítios B ($x = 1$), o espinélio é classificado como inverso, podendo ser representado por $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}^{3+} \text{M}^{2+})_B\text{O}_4$.

A cristalização em uma estrutura espinélio, normal ou inversa, pelos metais estudados é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino¹¹. Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente tetraédrico ou octaédrico. No caso das ferritas estudadas aqui, o metal trivalente é o ferro, de configuração d^5 , que não tem preferência entre os sítios A e B. Se M^{2+} tem uma 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. Dessa forma, as ferritas de níquel (d^8) e de cobre (d^9) cristalizam numa estrutura inversa contrariamente a ferrita de zinco (d^{10}) que apresenta uma estrutura normal. Ainda, as estruturas normal e inversa representam os casos extremos e existem freqüentemente estruturas onde a distribuição catiônica é intermediária e chamadas de ferritas mistas.

1.1.2 – 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 situados dentro de sítios adjacentes induzem alinhamento paralelo ou antiparalelo dos spins eletrônicos. Mas, nos óxidos espinélios, os cátions não estão em contato direto pois eles têm sempre um átomo de oxigênio como vizinho. Dessa maneira, as interações de troca dentro desses materiais só são possíveis pelo intermédio dos elétrons do oxigênio e são chamadas de interações de super-troca¹².

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 sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins conduzindo a uma ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à diferença entre o número de sítios A e B, o comportamento global é ferrimagnético³. As ferritas objeto deste trabalho apresentam esse tipo de comportamento, com exceção da ferrita de zinco, que recebe a designação de antiferromagnética complexa¹³.

Conhecendo então a distribuição dos cátions metálicos 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 escrever 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* μ_B associado ao sítio i por malha elementar, M_M a massa molar da ferrita, d a densidade e N é o número de Avogadro. A tabela 1 apresenta para as diversas ferritas 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 experimentalmente determinada a 300 K.

Ferrita	Estrutura	Sítios A	Sítios B	μ_B /malha Calculado	m_s (kA/m) Calculada	m_s (kA/m) Experimental
ZnFe ₂ O ₄	Normal	Zn ²⁺ 0	Fe ³⁺ Fe ³⁺ 5 5 ← →	0	0	~ 0
CuFe ₂ O ₄	Inversa	Fe ³⁺ 5 →	Cu ²⁺ Fe ³⁺ 1 5 ← ←	1	126	135
NiFe ₂ O ₄	Inversa	Fe ³⁺ 5 →	Ni ²⁺ Fe ³⁺ 2 5 ← ←	2	256	270

Tabela 1 – Características de magnetização de saturação para algumas ferritas maciças. Os valores de magnetização à saturação experimental, retirados da referência 14, são para o “bulk” à 20°C.

1.2 – O NANOMATERIAL

1.2.1 – Desordem superficial – modelo “núcleo-superfície” magnético

Existem atualmente evidências experimentais¹⁰ de mudanças nas propriedades de sistemas de tamanho nanométricos em relação ao material maciço. Além dos efeitos

provocados pelo confinamento geométrico em um volume fixo, estas modificações são também provenientes da existência de uma interface, em razão da quebra de simetria no limite da partícula^{15,16}. À medida que o tamanho dos nanocristais diminui, a relação entre os átomos da superfície e do núcleo da partícula se torna maior, de tal maneira que as propriedades magnéticas passam a ser dominadas pelos átomos da camada superficial. Nesse caso, devido à coordenação reduzida e a descontinuidade das interações de troca, é possível observar fenômenos de frustração e desordem de spins¹⁷. É a baixa temperatura que tais fenômenos podem ser evidenciados, pois a energia térmica varia de um fator 60 entre 300 K e 5 K. Isto fornece uma ferramenta essencial para sondar a energia de anisotropia que bloqueia os spins da superfície em uma direção privilegiada. Com isso, a imagem da partícula, a priori, considerada monodomínio se torna questionável pois a sua magnetização não é mais uniforme.

A redução do valor da magnetização de saturação é uma observação experimental, comum em diversos sistemas de partículas finas¹⁸. Primeiramente, este fato foi interpretado postulando-se a existência de uma camada magneticamente “morta”, com um comportamento paramagnético, induzindo assim, uma redução da magnetização de saturação¹⁹. Por outro lado, em partículas ultrafinas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, um fenômeno de “*spin canting*” (mal alinhamento de spins) foi evidenciado por espectroscopia Mössbauer²⁰ e relacionado com a competição antiferromagnética entre as sub-redes, que vem acentuar a perda de correlação, sobretudo entre os spins da superfície, diminuindo portanto a magnetização de saturação. Vários trabalhos experimentais, por exemplo, para nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ²¹, NiFe_2O_4 ²² e CoFe_2O_4 ²³ descrevem as nanopartículas como um núcleo magneticamente ordenado circundado por uma superfície, onde os spins estão mal alinhados. Ainda, é importante remarcar que todos os trabalhos mostram, que essa desordem magnética, ocorre numa espessura da ordem do parâmetro de malha cúbica da estrutura do tipo espinélio ($\sim 0,84$ nm).

Um trabalho recente realizado em ferrofluidos do tipo EDL-MF à base de nanopartículas de ferrita de cobre e manganês²⁴ mostrou que a baixa temperatura, a estrutura magnética das nanopartículas é bem descrita por um núcleo monodomínio ordenado e uma superfície com spins desordenados, os quais podem flutuar livremente a altas temperaturas. Efeito de tamanhos finitos e interface têm implicações na dependência em função da temperatura da magnetização de saturação:

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

O primeiro termo corresponde as variações térmicas da magnetização do núcleo ordenado, que são bem reproduzidas por uma lei de Bloch efetiva onde o expoente α , igual a $3/2$ para o material maciço, é maior e próximo de 2 no caso das partículas de menor diâmetro (vide figura 4a). O segundo termo é associado ao aumento abrupto da magnetização de saturação das partículas observado abaixo de uma dada temperatura, da ordem de 70 K, 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 $A \exp\left(-T/T_F\right)$ onde T_F é a temperatura de congelamento.

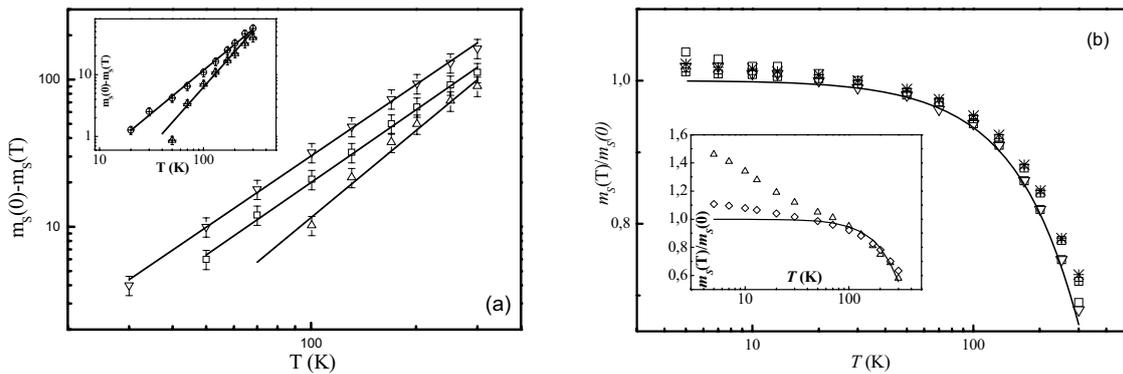


Figura 4 – Figuras retiradas da referência 24. (a) Depressão do núcleo magnético $m_s(0) - m_s(T)$ para amostras de ferrita de manganês (e ferrita de cobre em anexo) na representação log-log. A linha sólida corresponde ao melhor ajuste utilizando a equação 1.3 que permite obter o valor de α . (b) Plot semi-logarítmico 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 $\alpha = 2$.

1.2.2 – Redistribuição de cátions em sítios intersticiais

A distribuição dos cátions dentro dos sítios da estrutura espinélio pode também mudar significativamente as propriedades de magnetização de saturação das nanopartículas em relação ao material maciço. Inversamente a uma possível redução da magnetização, induzida pelo confinamento espacial, uma eventual redistribuição dos cátions, pode aumentar o momento magnético da partícula. Existem várias evidências da modificação da distribuição

catiônica em nanocristais de ferritas e apresentaremos no que segue um breve estado da arte a respeito desse fenômeno.

A – Nanopartículas de ferritas de zinco

Um dos exemplos mais estudado é a ferrita de zinco, que na sua forma de material maciço, cristaliza numa estrutura espinélio normal²⁵ com o valor da magnetização de saturação zero, e apresenta uma ordem antiferromagnética abaixo de 10 K. No que diz respeito ao material nanocristalino, vários trabalhos publicados^{26,27} mostram a existência de um momento magnético significativo mesmo à temperatura ambiente. Essas propriedades são atribuídas à existência de interação de supertroca entre os íons Fe^{+3} das duas sub-redes A e B, induzida pela modificação de distribuição catiônica relativa à estrutura espinélio normal^{28,29}. Lembramos que na estrutura normal ideal, os íons Fe^{+3} ocupam somente os sítios B, os íons Zn^{+2} , diamagnéticos, somente os sítios A e, portanto, não existe interação A-B (vide tabela 1). Nesse contexto, podemos representar a estrutura dessa ferrita por $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x]_{\text{A}}[\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-x}]_{\text{B}}\text{O}_4$, onde x é o parâmetro de inversão. Assim, para $x = 0$, espera-se uma estrutura normal ideal e nesse caso, a magnetização de saturação é zero. Quando $x \neq 0$, o material apresenta uma magnetização de saturação não nula que pode ser expressa em função do grau de inversão, reescrevendo a equação 1.2 temos:

$$m_s(0) = \frac{Nd}{M_M}(10x)\mu_B \quad (1.4)$$

O processo de inversão parcial (na estrutura espinélio) é fortemente dependente do processo de elaboração do nanomaterial^{30,31}. Neste sentido, pode-se diferenciar métodos baseados em reação de estado sólido, que necessitam altas temperaturas^{31,32} (superiores a 300 °C), processos de mecanosíntese (moagem)^{29,33,34} e processos mais suaves como a coprecipitação^{26,35}, a síntese utilizando micelas³⁶ ou microemulsões que funcionam como nano-reator para a coprecipitação de ferritas. Utilizando o método de cerâmica³¹ e altas temperaturas (1200 °C) uma única fase de ZnFe_2O_4 foi obtida. Difratogramas de nêutrons foram refinados pela técnica de Rietveld mostrando que este material é estequiométrico e não apresenta grau de inversão significativo (<1%). Nanopartículas obtidas a partir do método de sol-gel, e em seguida, calcinadas no ar a 500 °C e 800 °C²⁹, foram investigadas por difração de raios x e o refinamento dos espectros obtidos indicou parâmetros de redistribuição quase

zero, similarmente ao material maciço. Esse resultado é confirmado por medidas de espectroscopia Mössbauer em presença de um campo aplicado²⁷. Ainda finas partículas de ferrita de zinco, obtidas por moagem (“*ball milling*”) seguido de um tratamento térmico³⁰ (processo de cerâmica), estudadas por difração de nêutrons mostram um pequeno grau de inversão (<2%). Ao contrário, partículas de ferrita de zinco quimicamente sintetizadas por coprecipitação³², e seguida de calcinação em ar a 500 °C e 700 °C apresentam parâmetros de redistribuição iguais a 0,142 e 0,108, respectivamente. Vale ressaltar que, neste caso, logo após a etapa de coprecipitação, a distribuição catiônica já não corresponde à estrutura ideal de um espinélio normal. As nanopartículas das referências 27 e 29 que não sofreram um tratamento térmico apresentam também um parâmetro de inversão não nulo, igual a 0,21 pelo método de refinamento de Rietveld e 0,14 pelo ajuste dos espectros Mössbauer. Ainda na referência 29, em partículas elaboradas por moagem sem tratamento térmico foi determinado um alto grau de inversão (>50%). Já para as partículas da referência 30, elaboradas pelo método de sol-gel com posterior tratamento térmico a uma temperatura inferior a temperatura de calcinação (450 °C), encontram valores de x compreendidos entre 0,0455 e 0,1252. Ou seja, em resumo podemos escrever que: (i) sínteses utilizando altas temperaturas $\Rightarrow x \rightarrow 0$ e (ii) sínteses do tipo “*soft chemistry*” $\Rightarrow x \neq 0$.

B – Outros tipos de nano-estruturas

Entretanto, o fenômeno de redistribuição catiônica em nanopartículas não ocorre somente para partículas de ferrita de zinco. De fato, medidas de difração de nêutrons³⁷ mostram que nanopartículas de ferrita de cobalto (espinélio inverso) podem também apresentar alto grau de inversão (78% de ocupação dos sítios tetraédricos pelos íons de Fe^{+3}). Por outro lado, medidas de EXAFS^{38,39} (extended x-ray absorption fine structure) permitem evidenciar o mesmo fenômeno em nanopartículas de MnFe_2O_4 . Fenômenos de redistribuição catiônica são observados também, por medidas de espectroscopia Mössbauer associadas a medidas de magnetização⁴⁰ ou somente por medidas de Mössbauer⁴¹ para nanopartículas de CuFe_2O_4 e por medidas de espectroscopia Mössbauer combinadas com EXAFS⁴² ou somente por medidas de Mössbauer⁴³ para ferritas de NiFe_2O_4 . Ainda a magnetização de saturação se escreve em função do parâmetro de inversão:

$$\begin{aligned}
 m_s(0) &= \frac{Nd}{M_M} (9 - 8x) \mu_B \quad \rightarrow \quad CuFe_2O_4 \\
 m_s(0) &= \frac{Nd}{M_M} (8 - 6x) \mu_B \quad \rightarrow \quad NiFe_2O_4
 \end{aligned}
 \tag{1.5}$$

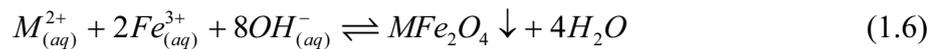
Por exemplo, substituindo um íon Fe^{+3} no sítio A por um íon Cu^{2+} do sítio B e vice-versa, dobra-se o momento magnético ($8\mu_B \rightarrow 16\mu_B$). Contudo, este não pode aumentar muito mais do que $16\mu_B$ por célula unitária, pois a energia de ativação associada ao processo de inversão aumenta com a presença do íon Cu^{2+} no sítio A, dificultando portanto a transferência do segundo íon Cu^{2+} . No caso da ferrita de níquel, a inversão de um íon Ni^{2+} em sítio B com um de Fe^{3+} em sítio A, leva a um acréscimo menor do que a ferrita de cobre, passando de $16\mu_B$ para $22\mu_B$.

2 – Esquema geral de síntese de um fluido magnético

Os nanomateriais investigados nessa tese são nanopartículas de ferritas obtidas durante a elaboração de fluidos magnéticos. O processo de elaboração de um ferrofluido compreende três fases (vide figura 5), a saber: a obtenção das nanopartículas (etapa 1), o tratamento químico da superfície (etapa 2) e a peptização no meio portador (etapa 3).

2.1 – OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas de ferritas, MFe_2O_4 , são obtidas a partir da condensação química de uma mistura de cátions divalentes ($M^{+2} = Co^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}$ e Zn^{+2}) e de Fe^{+3} em meio alcalino. Trata-se de uma coprecipitação, que chamaremos de agora em diante de Etapa 1 (ver figura 5). O balanço global da coprecipitação é o seguinte:



Essa reação acima não revela as etapas intermediárias complexas de policondensação inorgânica. Durante essas etapas é que se pode controlar, dependendo da natureza e das condições físico-químicas do meio de síntese (pH, concentração, temperatura, etc), a composição do nanomaterial, seu tamanho e sua morfologia. Vale ressaltar uma diferença

essencial entre o íon Fe^{2+} e os outros metais divalentes: a coprecipitação de soluções de Fe^{2+} e Fe^{3+} (partículas de magnetita) ocorre a temperatura ambiente enquanto no caso de soluções de outros metais divalentes, as nanopartículas de ferrita são obtidas após ebulição.

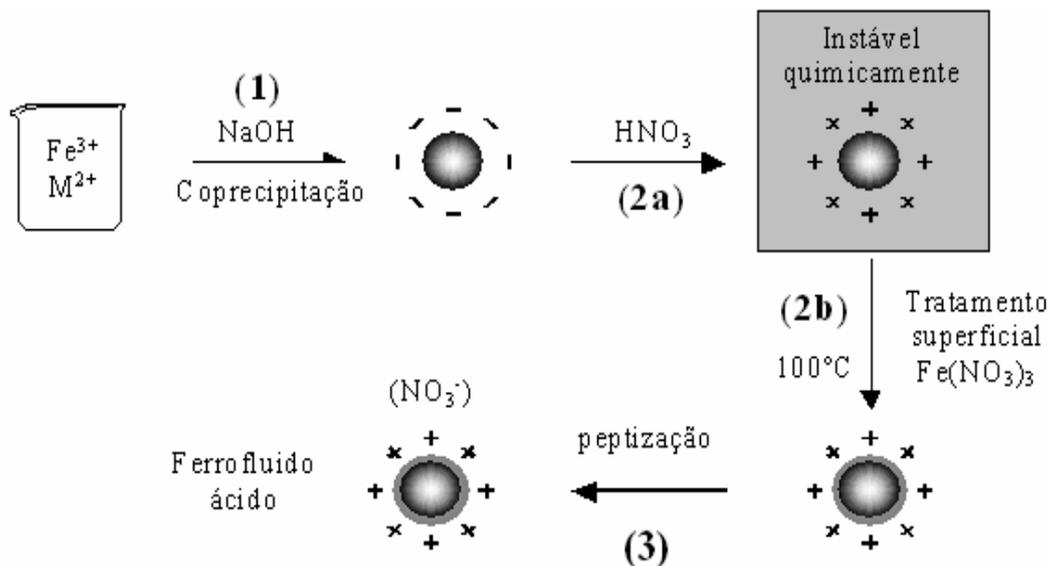


Figura 5 – Diagrama esquemático de elaboração de ferrofluido ácido do tipo EDL-MF.

No mecanismo de condensação das partículas, a etapa de nucleação ou de formação dos germes cristalinos é crucial no controle do tamanho e da polidispersão dos objetos, que serão obtidos após crescimento cristalino. A nucleação é iniciada logo após a supersaturação das espécies iniciais e cessa quando a concentração destas espécies torna-se bastante pequena, quando o crescimento cristalino vem a ser o fenômeno predominante: os precursores condensam-se em torno dos germes existentes. Tais mecanismos de crescimento e de nucleação podem ocorrer simultaneamente. Se a nucleação é predominante em detrimento do crescimento cristalino, torna-se preferencial a formação de partículas pequenas. Se ocorrer o caso inverso, partículas com maiores tamanhos são esperadas. O monitoramento desses dois fenômenos permite o controle de várias propriedades das partículas elaboradas, tais como morfologia e distribuição geométrica. Em decorrência, algumas propriedades do fluido resultante como a magnetização de saturação e a anisotropia ótica (birrefringência) também podem ser monitoradas, uma vez que são principalmente governadas pelas características estruturais e morfológicas das nanopartículas sintetizadas.

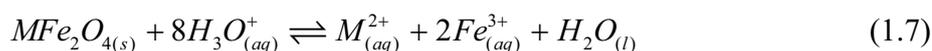
O primeiro processo escolhido para a variação do tamanho dos nanogrãos nas ferritas estudadas nesse trabalho foi a monitoração da velocidade de adição dos íons metálicos na

síntese⁴⁴. Para cada síntese, a velocidade de adição é progressivamente aumentada, desde gota-a-gota, que favorece ao crescimento cristalino, até uma adição bastante rápida, favorecendo a nucleação. Os outros fatores mencionados anteriormente foram mantidos constantes. Após a obtenção dessas nanopartículas uma centrifugação permite refinar a distribuição em tamanho de partículas após a síntese. Um segundo método é também utilizado nessa tese, baseado nas propriedades termodinâmicas dos ferrofluidos. Ele leva em conta as transições de fase do tipo líquido-gás onde sob aumento da força iônica da solução, um ferrofluido inicial separa-se em uma fase concentrada (líquido) contendo partículas de maior tamanho e uma fase diluída (gás) contendo partículas de menor tamanho. Além de permitir um controle do tamanho médio, esse método é utilizado para reduzir a polidispersão apresentado por colóides magnéticos (ver seção 3.3.3).

2.2 – CONDICIONAMENTO QUÍMICO DE SUPERFÍCIE

No fim da etapa 1, as nanopartículas de um EDL-MF são obtidas na forma de um precipitado. Em decorrência do processo de preparação, essas são formadas em meio fortemente alcalino, são carregadas negativamente e as cargas estão neutralizadas por contra íons Na^+ . Para elaborar dispersões em água é preciso explorar sua carga de superfície, pois se os contra íons são apropriados e a força iônica suficientemente baixa, as repulsões eletrostáticas permitem a obtenção de soluções estáveis. A carga das nanopartículas é negativa em meio básico e positiva em meio ácido. Entretanto, 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. Ainda, a presença de um excesso de íons polarizantes (como os cátions de sódio Na^+) impossibilita a peptização das partículas, devido à possibilidade de adsorção⁴⁵. Nesse sentido, torna-se necessário remover o excesso de co-íons e contra-íons do meio, o que é pela lavagem das partículas com água, reduzindo-se ao máximo o volume de sobrenadante. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO_3) 2 mol/L e deixado em repouso por 12 horas, em média (etapa 2a). Esse procedimento empírico promove a dissolução de alguns produtos secundários que são formados durante o processo de síntese, cuja composição estequiométrica é diferente daquela das ferritas⁴⁶. Concluído esse repouso, novamente as partículas são lavadas com água para se retirar o excesso de ácido adicionado.

Após a etapa 2a, as partículas são positivamente carregadas mas não podem ser dispersas em meio ácido pois são termodinamicamente instáveis, isto é, degradam-se espontaneamente com o tempo. Esta evolução dá-se por um processo de dissolução das nanopartículas, favorecido em pH's baixos, que pode ser representado genericamente pela 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 estabilidades termodinâmicas de cada ferrita⁴⁷.

A prevenção do ataque ácido as nanopartículas é alcançada na etapa 2b por meio de um método empírico, no qual a dispersão coloidal magnética é fervida a 100 °C na presença de uma solução de nitrato férrico (Fe(NO₃)₃), por aproximadamente 15 minutos^{8,44}. Esse tratamento térmico será analisado com mais detalhe na seção 3 desse capítulo.

2.3 – PEPTIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Após a etapa 2b, a força iônica é muito grande para permitir a peptização das partículas. Para obtermos soluções coloidais 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 desse tipo, a força iônica é suficientemente pequena 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, que leva em consideração as interações atrativa 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 EDL-MF. Essa questão de estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos será

comentada detalhadamente e analisada no capítulo 4 onde poderemos sondar as interações interpartículas utilizando-se medidas de espalhamento a baixo ângulo de nêutrons.

3 – Caracterização físico-química: o modelo núcleo-superfície de composição química

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

3.1 – NATUREZA DO MATERIAL FORMADO APÓS A ETAPA 1

3.1.1 – Identificação da estrutura cristalina

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 induz 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 2θ , o comprimento de onda λ da radiação x e as distâncias interplanares da estrutura d_{hkl} é dada pela lei de Bragg⁴⁸:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1.8)$$

onde n é a ordem da interferência. Uma primeira análise consiste em calcular as distâncias inter-reticulares pela equação 1.8, avaliar 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.

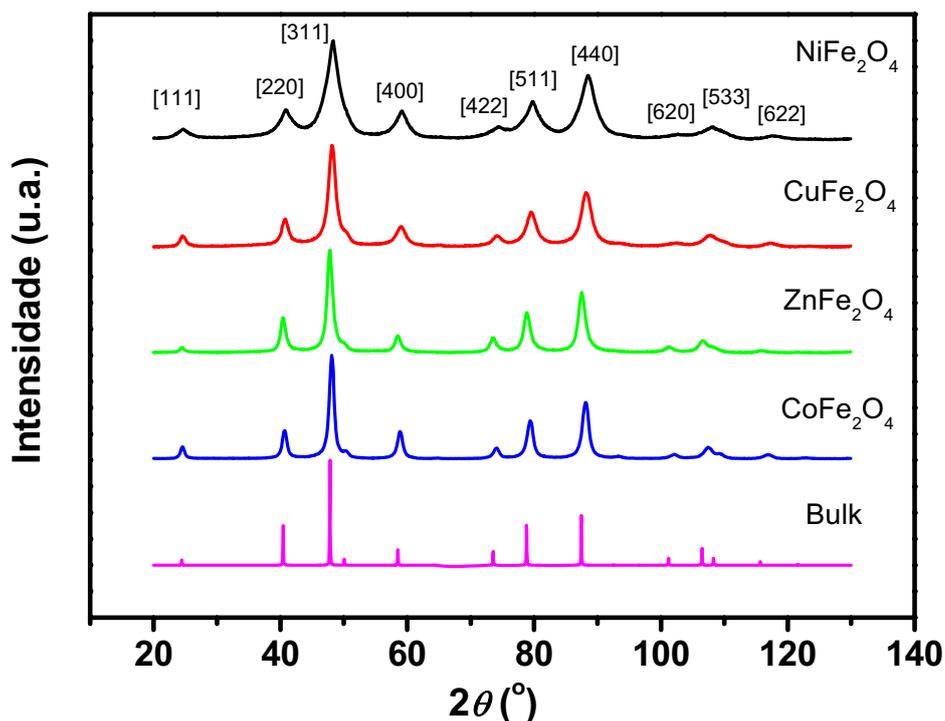


Figura 6 – Figura de difração de raios x, para algumas amostras estudadas nesse trabalho. No caso dos nanomateriais, os espectros são obtidos após a etapa 1. Já o espectro do bulk (CoFe_2O_4) foi retirado da referência 49. A intensidade do feixe difratado é representada em função do ângulo de espalhamento, 2θ , em graus. (Radiação utilizada: $\lambda = 2,0633 \text{ \AA}$).

A figura 6 mostra difratogramas de pós para várias amostras de nanopartículas de ferritas de níquel, cobre, zinco e cobalto e um espectro padrão de CoFe_2O_4 retirado da referência 49. Por comparação às fichas ASTM podemos concluir que se trata de estruturas espinélios. Todos espectros correspondem à estrutura do tipo espinélio e os valores experimentais obtidos para o parâmetro de malha a , em cada caso, estão em bom acordo com os tabelados pela ASTM (ver tabela 2).

Material	a_{ASTM} (Å)	$a_{experimental}$ (Å)
Ferrita de cobalto	8,33	8,33
Ferrita de níquel	8,34	8,32
Ferrita de cobre	8,35	8,37
Ferrita de zinco	8,44	8,42

Tabela 2 – Parâmetros de malha calculados e os tabelado pela ASTM para algumas amostras estudadas.

3.1.2 – Método de controle do tamanho por coprecipitação em condições variáveis

Como já mencionado, a modificação dos parâmetros experimentais durante a etapa da coprecipitação pode mudar as características das nanopartículas obtidas. Nesse trabalho, variamos a velocidade de adição das soluções de íons metálicos dentro do meio reacional a fim de mudar a concentração dos reativos em solução, de maneira a agir sobre a nucleação e assim poder obter partículas de tamanhos variados. Nesse sentido, a velocidade de adição é progressivamente aumentada desde a gota-a-gota até uma mistura efetuada de forma bastante rápida, mantendo os outros parâmetros constantes (temperatura, agitação, concentração). Esperamos pequenas partículas para uma adição rápida, que mantém uma concentração elevada de íons metálicos, privilegiando assim a nucleação em detrimento do crescimento cristalino e, ao contrário, maiores partículas para uma adição lenta que favorece o crescimento cristalino em detrimento da nucleação⁵⁰.

A difração de raios x não permite somente, como vimos na seção anterior, determinar a estrutura do nanocristal mas também determinar um diâmetro cristalino médio já que o alargamento dos picos de difração decorre principalmente da dimensão finita do cristal. Isso é perfeitamente ilustrado pela figura 6, onde o espectro associado ao material maciço apresenta linhas de difração extremamente finas enquanto os espectros relativos aos nanomateriais mostram picos alargados. Discutiremos detalhadamente no capítulo 3 a maneira de calcular o tamanho dos nanogrãos, utilizando o método de Williamson e Hall, que permite deduzir também as imperfeições cristalinas. A tabela 3 mostra, para os três tipos de ferritas estudadas neste trabalho, a influência da taxa de adição da solução de íons metálicos dentro do meio reacional sobre o valor do diâmetro cristalino médio para as partículas obtidas. Antes de comentarmos essa tabela, duas considerações são necessárias.

Material	Taxa de adição (mL/s)	D _{RX} (nm)					
		antes da centrifugação		após a centrifugação			
				Sobrenadante		Precipitado	
Ferrita de Cobre	0,5	14,6*	-	13,9	M03	15,2	M04
	1	14,3	M30	-	-	-	-
	3	11,3*	-	11,0	M05	11,5	M06
	10	10,3*	-	9,6	M01	11,0	M02
	rapidamente	8,6	M31	-	-	-	-
Ferrita de Zinco	0,5	13,9	M29	-	-	-	-
	5	11,9*	-	11,7	M13	12,0	M14
	7	8,5	M27	-	-	-	-
	10	7,9	M28	-	-	-	-
Ferrita de Níquel	0,5	10,0	M25	-	-	-	-
	1	-	-	-	-	9,2	M20
	3	-	-	-	-	6,0	M18
	rapidamente	-	-	-	-	5,3	M21

Tabela 3 – Taxa de adição das soluções de íons metálicos dentro do meio reacional e os valores dos diâmetros médios das partículas. Os tamanhos que possuem uma estrela são de fato estimados a partir de uma média do sobrenadante e do precipitado pois não tínhamos a medida para a amostra bruta.

(i) Algumas dispersões obtidas foram centrifugadas a fim de separar as menores partículas das maiores para reduzir a polidispersão; (ii) a presença de três colunas é necessária pois inicialmente temos a própria dispersão e após a centrifugação, as duas partes obtidas que são o sobrenadante e o precipitado. Qualquer que seja a coluna, vemos claramente que as partículas são menores à medida que a velocidade de adição dos metais é mais rápida. Essa série de sínteses químicas mostra que podemos controlar o tamanho médio das nanopartículas modificando-se o equilíbrio entre nucleação e crescimento cristalino.

Todavia, apesar desse método ser efetivo para a variação do tamanho dos nanogrãos, ele não permite uma fina variação desse tamanho e sobretudo, as amostras apresentam uma polidispersão elevada em torno de 0,4 após a síntese (ver seção 3.3.2)⁵¹. Então, no sentido de refinar a variação de tamanho, algumas amostras são centrifugadas a 4000 rpm durante 30 minutos. Após a centrifugação, os nanogrãos no precipitado e no sobrenadante apresentam diferentes tamanhos cristalinos como listado na tabela 3. Como esperado, os tamanhos encontrados no precipitado são maiores que os tamanhos medidos a partir do sobrenadante.

3.2 – PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO QUÍMICA DAS NANOPARTÍCULAS – ETAPA 2

3.2.1 – Sistema modelo baseado em nanopartículas de ferrita de cobalto

Como mencionado, logo após a etapa 1 as partículas não são próprias para peptização em meio ácido pois se degradam com o tempo. A estabilidade dessa é obtida após um tratamento térmico com nitrato férrico que provoca um enriquecimento em ferro das partículas tornando mais resistente em meio ácido⁸. Tal resultado permitiu a elaboração de ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto. Um estudo detalhado foi realizado a fim de investigar o papel do tratamento superficial e como ele influencia a dispersão de nanopartículas de ferrita em meio aquoso⁹. Este é baseado 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 clássicas³⁵. Após a etapa 1 o precipitado sempre apresenta uma fração molar em metal divalente:

$$\chi_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]} = 0,33, \quad (1.9)$$

resultado que confirma a estequiometria ideal das nanopartículas sintetizadas. Após a etapa 2b essa fração molar passa a ser igual a 0,27. Uma análise química, mais detalhada do precipitado e do sobrenadante mostra que, devido a condição ácida, parcial dissolução dos nanogrãos começa durante a etapa 2a (equação 1.6) e continua na etapa 2b. Entretanto, 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 conseqüentemente, X_M é sempre inferior a 0,33. Além disso, o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico diminui ainda mais o valor de X_M pela incorporação de íons Fe^{3+} da solução na superfície das nanopartículas, processo que se torna 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^{2+} 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 a mais rica em 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 aqui. A constante de solubilidade em meio fortemente ácido, calculado à partir das energias livres de formação, são da ordem de 10^{-10} a 10^{-2} para o produto na superfície, rico em ferro, e da ordem de 10^5 para as ferritas¹². Vale ressaltar que em nossas condições experimentais, vários óxidos/hidróxidos de ferro podem ser formados, entretanto as taxas de dissolução em meio ácido de compostos como goetita, hematita e maguemita são menores daquelas associadas a compostos como akaganeita, magnetita, lepidocrocita ou ferridrita.

3.2.2 – Influência do tratamento de superfície na composição de nanopartículas de outras ferritas

Nessa seção, investigamos a influência do tratamento superficial na composição de outros tipos de nanoferritas utilizadas na elaboração de dispersões coloidais em meio ácido. Nesse sentido, um conjunto de amostras de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferrita de cobre, níquel e zinco foi elaborado utilizando o procedimento descrito na segunda seção e na figura 5. De maneira análoga aos procedimentos descritos para nanopartículas de CoFe_2O_4 , nanopartículas de ferritas de cobre, níquel e zinco são coletados e analisados nas diferentes etapas de síntese. As concentrações em ferro e metal divalente são determinadas por dosagens químicas clássicas³⁵ e/ou por espectroscopia de absorção atômica e/ou espectroscopia por emissão de plasma^{Erro! Indicador não definido.}.

Como observado nas amostras a base de ferrita de cobalto após a etapa 1, o precipitado apresenta, um valor de X_M igual a 0,33 como esperado para uma ferrita estequiométrica. Novamente, em todos os casos após o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico, X_M decresce para valores inferiores a 0,33 como apresentado na tabela 4. Dessa forma evidenciamos que o tratamento térmico efetuado nas partículas das ferritas de níquel, cobre e zinco produz resultados análogos àqueles obtidos para partículas de ferrita de cobalto, quer dizer, um enriquecimento com ferro da superfície dos nanogrãos. Ainda vale observar que a proporção encontrada depende da natureza da ferrita, como indicam os valores diferentes entre as amostras à base de ferritas de cobalto e zinco por um lado e, de cobre e níquel por outro lado.

Amostra / Etapa			D_{RX} (nm)	a (Å)	X_M
CuFe ₂ O ₄	1	C1	8,4	8,37	0,33
	2a	C2	9,3	8,34	-
	2b	C3	12,0	8,34	0,15
NiFe ₂ O ₄	1	N1	3,3	8,32	0,33
	2a	N2	5,1	8,32	-
	2b	N3	4,6	8,31	0,13
ZnFe ₂ O ₄	1	Z1	9,6	8,42	0,33
	2a	Z2	14,5	8,41	-
	2b	Z3	14,4	8,40	0,24
CoFe ₂ O ₄	1	Co1	17,8	8,33	0,33
	2a	Co2	17,6	8,35	-
	2b	Co3	18,3	8,36	0,27

Tabela 4 – Características estrutural e química das nanopartículas durante as diversas etapas da síntese. D_{RX} é o tamanho cristalino dos grãos, a é o parâmetro de rede e X_M é a fração molar em metal divalente na partícula.

Como mencionado na seção 3.2.1, 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. Com intenção de caracterizar a natureza do material compondo a camada superficial das nanopartículas, realizamos experimentos de difração de raios x após as etapas de elaboração de ferrofluidos 1, 2a e 2b utilizando uma fonte de luz Síncrotron, devido sua alta resolução e intensidade. Os difratogramas das amostras de ferrita de cobalto, que correspondem ao precipitado obtido após cada etapa da síntese, são apresentados na figura 7.

A análise do difratograma do precipitado obtido após a etapa 1 permite identificar somente um conjunto de linhas características 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 2a e 2b. Mais especificamente, não é

detectado a presença de fases diferentes da fase espinélio e que poderia ser originada durante o tratamento de superfície. Esse resultado qualitativo é extremamente importante para poder modelisar a estrutura “núcleo-superfície” das partículas pois ele significa que a camada superficial enriquecida com ferro tem a mesma simetria e estrutura cristalográfica que o núcleo das partículas. A figura 8 apresenta os difratogramas obtidos após a etapa 2b para nanopartículas de ferrita de cobre, níquel e zinco e confirma no caso dessas partículas também que a camada superficial e núcleo da partícula tem mesma estrutura cristalina (veja figura 6 os difratogramas para essas mesmas amostras obtidos após a etapa 1).

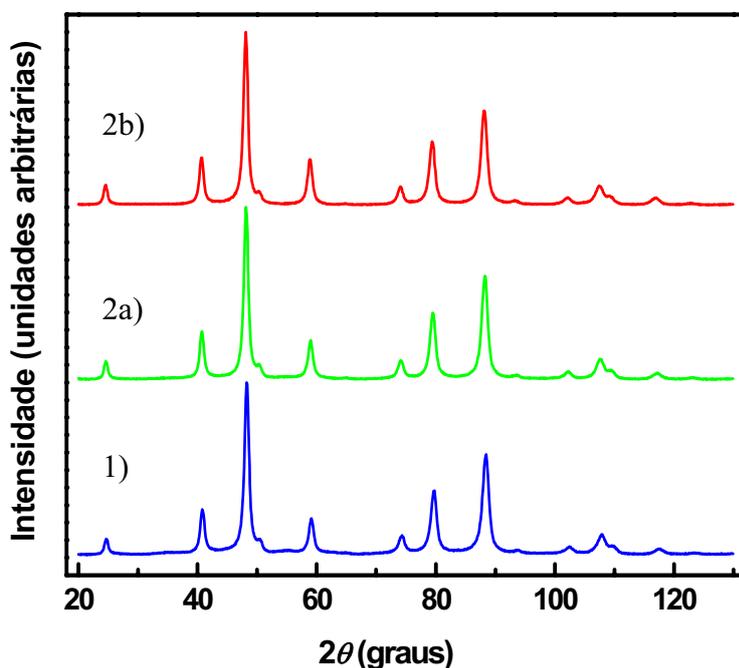


Figura 7 – Figuras de difração de raios x Síncrotron para amostras constituídas de nanopartículas de ferrita de cobalto que correspondem ao precipitado obtido após as etapas 1, 2a e 2b. A intensidade do feixe difratado é representada como função do ângulo de varredura, 2θ , em graus. $\lambda = 2,0633 \text{ \AA}$.

A tabela 4 também reúne os valores do diâmetro e do parâmetro de malha cúbica após cada etapa para alguns materiais sintetizados. Observamos que o diâmetro médio cristalino (D_{RX}) determinado a partir da análise de Williamson e Hall, varia após o tratamento de superfície. Essa modificação no tamanho não pode ser diretamente correlacionada com o crescimento dos nanogrãos (devido à deposição de ferro), pois durante os tratamentos com HNO_3 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, o meio ácido induz inicialmente a dissolução das partículas de menores diâmetros médios. Vale lembrar que o meio ácido pode também levar a dissolução de subprodutos da síntese menos solúveis (normalmente óxidos pobremente ordenados, que

contribui no aumento do ruído de fundo), desta forma contribuindo para o aumento do diâmetro médio dessas amostras polidispersas. Além disso, como mostrado na tabela 4, os parâmetros de rede determinados após as diferentes etapas de síntese são comparáveis entre si.

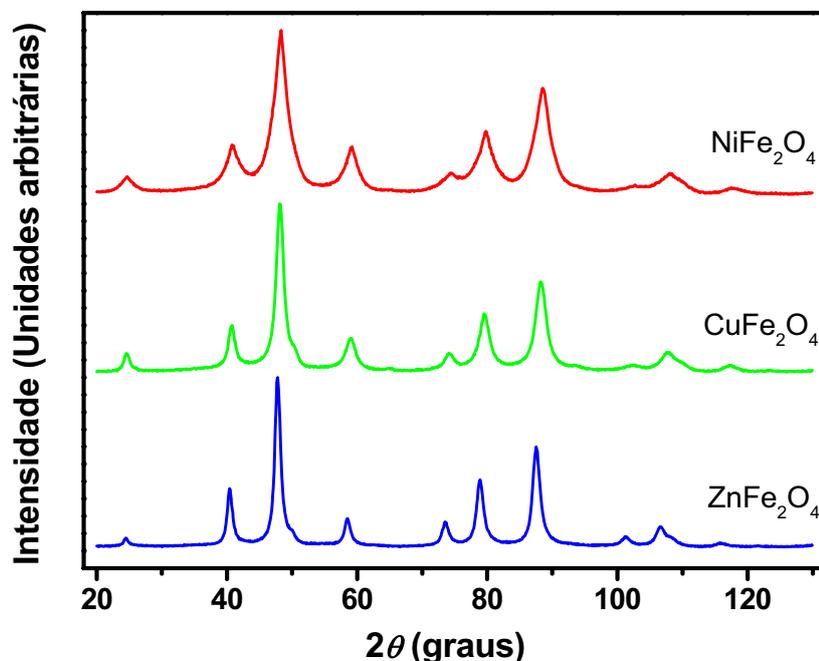


Figura 8 – - Figuras de difração de raios x Síncrotron para amostras à base de nanopartículas de ferritas que correspondem ao precipitado após a etapa 2b da síntese. A intensidade do feixe difratado é mostrado como função do ângulo de varredura, 2θ , em graus. $\lambda = 2,0633 \text{ \AA}$.

3.2.3 – Composição química de nanopartículas de diferentes tamanhos e diversas ferritas

A tabela 5 reúne as frações molares em metais divalentes dos ferrofluidos investigados nesse trabalho. Como esperado após o tratamento de superfície, todos os valores são sistematicamente inferiores ao valor estequiométrico $X_M = 0,33$, obtido após a etapa 1. Os resultados confirmam que para um dado tamanho médio de partículas, a fração molar depende da natureza do núcleo de ferrita. Ainda a tabela 5 indica que a fração X_M é correlacionada com o tamanho das partículas: quanto menor o tamanho, maior a proporção de ferro. Esse último resultado é coerente com um enriquecimento com ferro na superfície da partícula já que a razão superfície / volume das nanopartículas aumenta fortemente à medida que o tamanho diminui.

(a)	$NiFe_2O_4$			$ZnFe_2O_4$		
	M21	M20	M25	M28	M13	M29
D_{RX}	5,3	9,2	10,0	7,9	11,7	13,9
X_M	0,17	0,19	0,19	0,20	0,26	0,27

(b)	$CuFe_2O_4$						
	E11	E12	E21	E22	M01	M02	M04
D_{RX}	5,7	10,2	12,8	13,8	9,6	11,0	15,2
X_M	0,08	0,13	0,12	0,15	0,14	0,17	0,19

Tabela 5 – Fração molar em metal divalente, após a etapa 2b, em função do diâmetro dos nanogrãos para alguns materiais sintetizados.

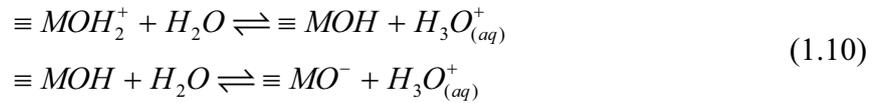
3.3 – DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS – ETAPA 3

Uma vez as partículas protegidas contra a dissolução em meio ácido, essas são peptizadas em solução de pH entre 1,5 e 2,5 após o controle da força iônica. Esse procedimento descrito na seção 2.3, corresponde à etapa 3 da figura 5. As partículas dispersas em meio aquoso são caracterizadas por sua densidade superficial de cargas que induz as repulsões eletrostáticas entre partículas e, portanto, o controle da estabilidade coloidal dos ferrofluidos do tipo EDL. A distribuição em tamanhos de partículas é obtida via microscopia eletrônica. Como a polidispersão determinada é elevada, apresentamos também um método para reduzi-la, já que as propriedades das dispersões (ver capítulo 4) são fortemente dependentes do tamanho das partículas.

3.3.1 – Carga de superfície

Em colóides convencionais, a densidade superficial de carga das partículas pode ser obtida por ionização ou dissociação de grupos superficiais ou ainda, por adsorção de íons da solução na superfície⁵². No caso dos EDL-MF, observam-se, experimentalmente sóis estáveis em meio ácido ou básico, e em meio neutro ocorre coagulação, demonstrando assim que a densidade superficial de carga é dependente do pH. Em pH baixo (ácido) as partículas são carregadas positivamente, e em pH alto (básico) essas têm carga negativa. Essa carga de superfície é consequência das propriedades ácido-básicas dos grupos superficiais dos

nanocristais. Foi recentemente proposto⁴⁵ 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, $\equiv \text{MOH}_2^+$ fortemente ácido (densidade superficial de carga positiva), $\equiv \text{MO}^-$ em meio fortemente básico (densidade superficial de carga negativa) e $\equiv \text{MOH}$ em meio neutro.

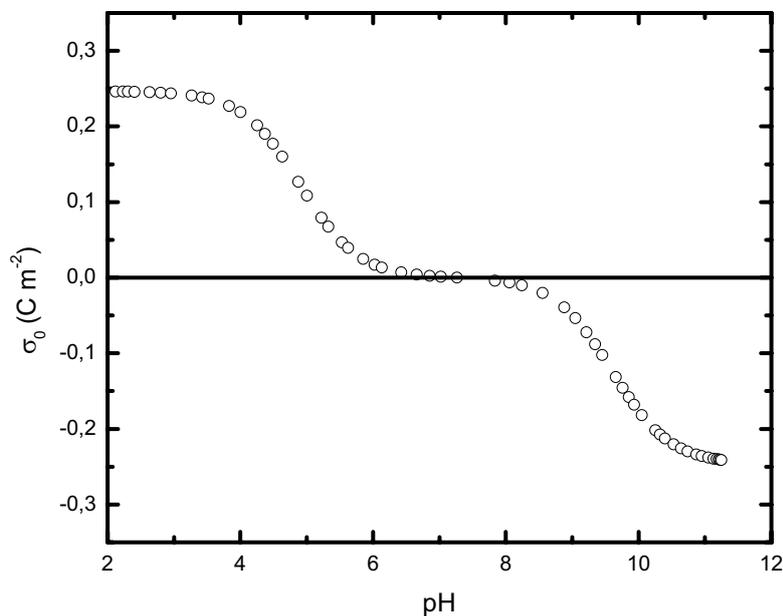


Figura 9 – Variação da densidade superficial de carga em função do pH para um ferrofluido à base de nanopartículas de CoFe_2O_4 .

A análise dos equilíbrios existentes entre a superfície e a solução permitem 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 1.10 e da concentração total de sítios superficiais. Utilizando-se medidas simultâneas de potenciometria e condutimetria⁵³, é possível determinar a variação da densidade superficial de carga em função do pH. A figura 9 ilustra essa variação típica no caso de um ferrofluido à base de nanopartículas de CoFe_2O_4 . Em meio neutro, essa densidade é fraca, as repulsões colombianas 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 partículas é suficiente para estabilizar o colóide.

3.3.2 – Distribuição em tamanho

Mostramos anteriormente que o tamanho das nanopartículas pode ser obtido a partir dos espectros de raios x. Entretanto, esse método fornece um tamanho médio e nenhuma informação sobre a polidispersão, parâmetro muito importante para as propriedades das nanopartículas. A microscopia eletrônica por transmissão permite complementar a difração.

Desta maneira, medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que permitem a visualização de imagens diretas das nanopartículas, foram efetuadas para algumas amostras. A figura 10a exibe uma micrografia típica para uma amostra de EDL-MF à base de ferrita de níquel obtida com a utilização de um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 100 CX2 da Universidade Pierre et Marie Curie (Paris). Esta micrografia indica que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e, de fato, apresentam certa polidispersão em tamanho. A dedução da distribuição em tamanho para as amostras foi feita calculando-se o perímetro de aproximadamente 500 nanopartículas, tomadas em diferentes micrografias. Esse processamento é feito com o auxílio de um “software” de análise semi-automática de imagens.

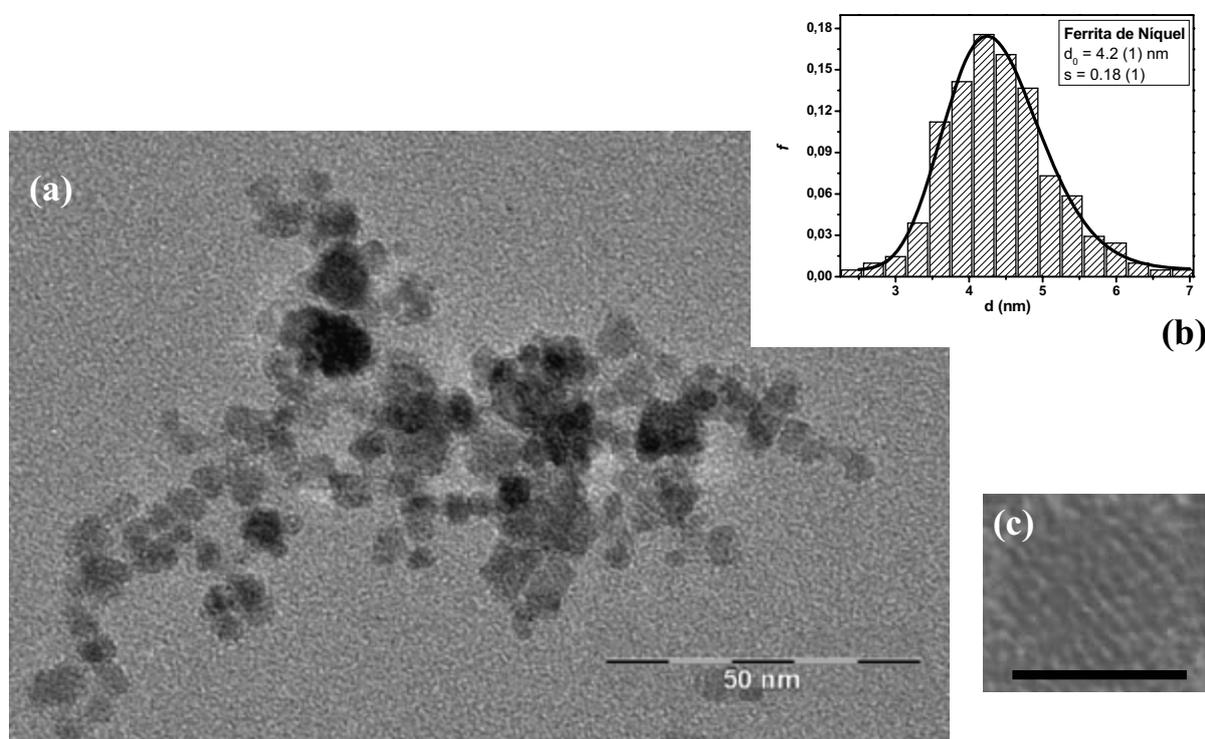


Figura 10 – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM): a) micrografia para uma amostra de ferrita de níquel; b) distribuição em tamanho a partir dos dados de TEM, onde a linha sólida representa o ajuste com uma curva do tipo log-normal e c) HRTEM de uma das nanopartículas de (a) mostrando os planos cristalinos – a linha sólida corresponde a um tamanho de 4 nm.

A figura 10b apresenta o histograma da distribuição de tamanho correspondente às partículas da micrografia ao lado. A função que melhor ajusta o histograma é uma distribuição do tipo log-normal, dada pela expressão:

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sD} \exp \left[-\frac{1}{2s^2} \left(\ln \frac{D}{D_0} \right)^2 \right] \quad (1.11)$$

onde D_0 é o diâmetro característico ($\ln D_0 = \langle \ln D \rangle$) e s é a largura característica da polidispersão relacionada à distribuição. O diâmetro mais provável para a distribuição é dado por $D_{mp} = D_0 \exp(-s^2)$ e o diâmetro médio $\langle D \rangle = D_0 \exp(-s^2/2)$.

De modo geral, essa análise mostra que a polidispersão, em torno de 0,4 após a síntese, é reduzida para valores próximos ou menores de 0,25 após a centrifugação e os parâmetros da distribuição em tamanho, obtidos pela análise de microscopia, são bem comparados com os tamanhos determinados a partir de medidas de difração de raios x utilizando a relação $D_{RX} = D_0 \exp(2,5s^2)$ ⁵⁴.

A figura 10c permite visualizar em alta resolução a imagem de uma só partícula. Essa imagem mostra uma família de planos reticulares e atesta a boa qualidade da cristalinidade das partículas sintetizadas. Ainda, é possível determinar a distância entre os planos da ordem de 2,94 Å, assim como os índices de Miller associados [220] por comparação com as tabelas ASTM.

3.3.3 – Redução da polidispersão

Para se reduzir a polidispersão, escolhemos um método de separação de tamanhos baseado nas propriedades de transição de fase dos colóides magnéticos⁵⁵ efetuado após a síntese dos ferrofluidos. Essas transições podem ser induzidas pelo aumento da força iônica, diminuição da temperatura ou aplicação de um campo magnético, o que aumenta a relação atração/repulsão entre as interações inter-partículas. Em consequência, o sistema se separa em uma fase diluída, do tipo “gás” e uma fase concentrada, do tipo “líquido”. De fato, os sistemas coloidais, que podemos descrever como gás de partículas dentro de um meio contínuo, são análogos aos sistemas atômicos, e as transições observadas aqui são equivalentes às transições gás-líquido dos sistemas atômicos. Elas dependem do tamanho dos nanogrãos. Assim, dentro

de um sistema polidisperso, a fase gás é mais rica em pequenas partículas de maneira que a fase líquida é mais rica em partículas maiores.

Experimentalmente, as separações são aqui induzidas pelo aumento da força iônica. Após várias separações sucessivas, obtemos frações de tamanho médios diferentes e com polidispersão reduzida. Para aumentar a força iônica nos ferrofluidos ácidos, adicionamos geralmente ácido nítrico⁵⁶. Entretanto, esse procedimento necessita adicionarmos ácido nítrico bastante concentrado, o que pode degradar quimicamente as partículas magnéticas. Utilizamos então um método menos agressivo que consiste em adicionar NaCl como eletrólito em ferrofluidos à base de partículas quimicamente modificadas, os ferrofluidos citratados⁵⁷. Para modificar o comportamento ácido-básico da superfície das partículas de um ferrofluido convencional, é possível adsorver moléculas poli-funcionalizadas, por exemplo, o citrato de sódio. O citrato se adsorve nas partículas por complexação dos átomos de ferro superficiais, conferindo as partículas uma carga negativa sobre uma gama de pH ($3,5 < \text{pH} < 8,5$) no qual é possível se obter ferrofluidos estáveis.

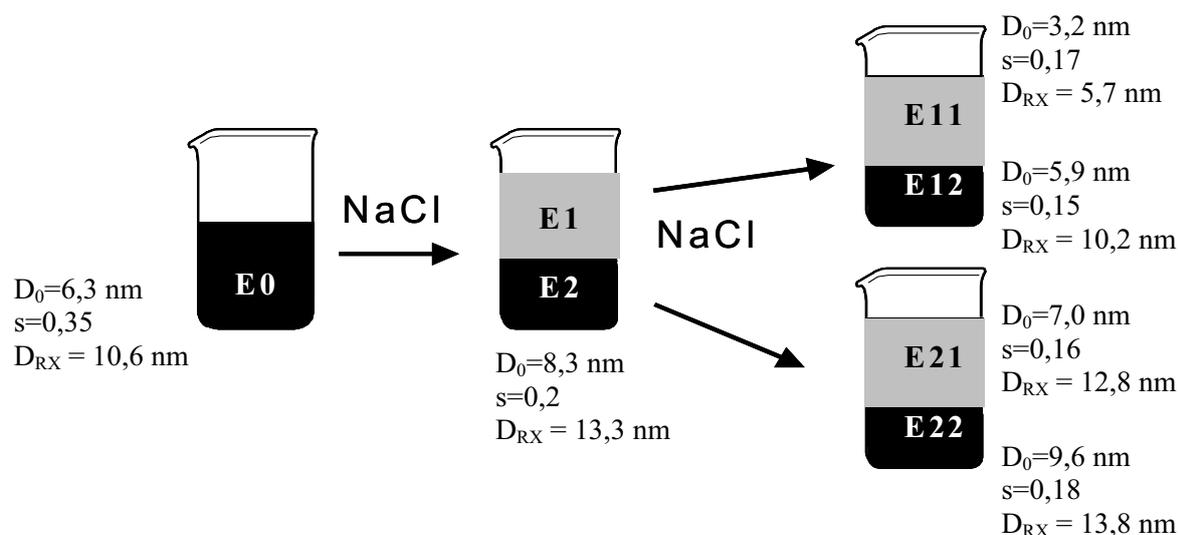


Figura 11 – Esquema do “tri em taille” efetuado para um ferrofluido à base de nanopartículas de cobre E0 e as características deduzidas da microscopia eletrônica. A fase concentrada está sendo representada em preto e a fase diluída em cinza.

Neste trabalho, aplicamos esse procedimento em ferrofluidos à base de ferrita de cobre. O produto foi inicialmente transformado em ferrofluido citratado (amostra E0). A figura 11 mostra as separações sucessivas de fase efetuadas com E0 e as características em tamanho das diferentes frações. Após cada separação as duas fases são isoladas e

caracterizadas: os tamanhos médios dos nanogrãos são diferentes nas duas fases, sendo que as partículas menores se encontram no sobrenadante. A polidispersão de cada uma das fases é reduzida, mas ainda permanece da ordem de 0,2 a 0,3. Uma segunda etapa é então necessária para reduzir ainda mais a distribuição em tamanho. O mesmo procedimento é então aplicado sobre cada uma das frações e conduz a amostras relativamente monodispersas. A utilização de duas etapas constitui um compromisso entre a redução da polidispersão e o rendimento.

Os resultados das medidas de tamanho são também reunidos na figura 11 e mostram que a eficiência do método para mudar o tamanho médio das nanopartículas assim como para reduzir a polidispersão que passa de 0,35 antes do processo de separação, para 0,17 após a segunda etapa de preparação.

3.4 – DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS EM SOLUÇÃO

Os resultados apresentados até agora indicam, sem ambigüidade, que o método de síntese conduz a um nanomaterial com superfície não homogênea, efeito que vem complicando a determinação da fração volumétrica ϕ , 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-ópticas. No caso das nanopartículas aqui investigadas, o acesso a essas propriedades é dificultado pela composição química não uniforme do material. Nessa seção mostramos como um modelo “núcleo-superfície” (“*core-shell*”) de composição química permite levar em conta o enriquecimento com ferro da superfície dessas nanopartículas.

3.4.1 – O modelo “núcleo-superfície” de composição química

A nossa abordagem considera 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 ($FeFe_2O_4$) reflete a substituição dos cátions divalentes na superfície dos nanogrãos por íons de Fe^{3+} .

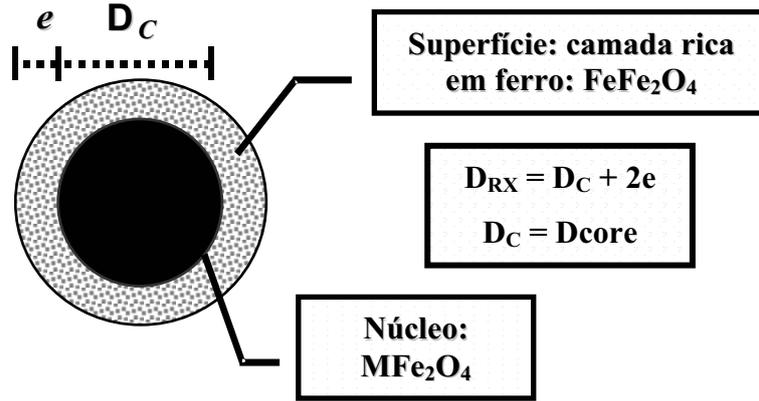


Figura 12 – Modelo “núcleo-superfície” de composição química: e é a espessura da camada superficial rica em ferro e D_C é o diâmetro do núcleo de ferrita estequiométrica.

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

$$\phi_P = \phi_C + \phi_S$$

$$\text{onde: } \phi_C = [M^{2+}] V_M^C \quad (1.12)$$

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

ϕ_C sendo a fração volumétrica do núcleo, proporcional à concentração de metal divalente $[M^{2+}]$ e ϕ_S a fração volumétrica de camadas superficiais, proporcional à concentração de ferro fora do núcleo de ferrita $\left\{ [Fe^{3+}] - 2[M^{2+}] \right\}$. Os coeficientes de proporcionalidade sendo os volumes molares V_M^C e V_M^S , associados a cada material. A determinação de ϕ_P é efetuada a partir das dosagens químicas dos íons 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 $FeFe_2O_4$, de densidade aproximada igual a $5,12 \text{ g/cm}^3$ (massa molar $M_M^S = 231,5 \text{ g/mol}$ e volume molar $V_M^S = 45,215 \text{ cm}^3/\text{mol}$) média das densidades dos óxidos de ferro como maguemita, magnetita, goetita e hematita.

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 χ_i é a

fração molar $\left(\sum_{i=1}^n \chi_i = 1\right)$, M_M^i a massa molar e V_M^i 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 χ_M das partículas e, desta forma, a densidade das partículas escreve-se:

$$d_P = \frac{(1-3\chi_M)M_M^S + 2\chi_M M_M^C}{(1-3\chi_M)V_M^S + 2\chi_M V_M^C} \quad (1.13)$$

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:

$$d_{FF} = d_P \phi_P + d_{agua} (1 - \phi_P), \quad (1.14)$$

d_{agua} 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.

3.4.2 – Resultados do modelo

A figura 13 apresenta a variação da densidade das partículas, no caso dos ferrofluidos aqui investigados, calculada utilizando a equação 1.13 (linhas contínuas). Os valores obtidos a partir da medida da densidade do colóide magnético (símbolos abertos), utilizando a equação 1.14, demonstram excelente acordo entre as duas determinações, validando assim o modelo “núcleo-superfície” de composição química.

A tabela 6 a e b reúne os valores da razão das frações volumétricas de núcleos e de camadas superficiais pela fração volumétrica de partículas, assim como a espessura da camada enriquecida com ferro e a razão entre essa espessura e o raio da partícula ($r_{partícula}$). Esses dois últimos valores são calculados utilizando-se o tamanho determinado por difração de raios x, D_{RX} .

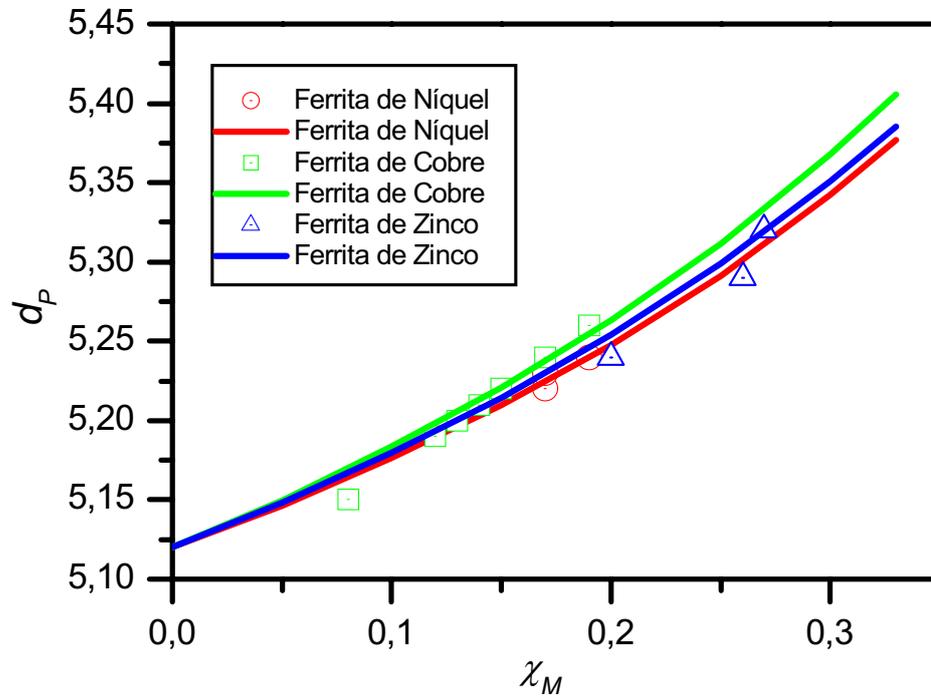


Figura 13 – Variação da densidade das partículas, no caso dos ferrofluidos aqui investigados, calculada utilizando a equação 1.13 (linhas contínuas) e 1.14 (símbolos abertos).

Esses resultados mostram que a camada superficial enriquecida com ferro representa uma forte proporção da fração volumétrica. Entretanto, como mostra a tabela 6 a e b, 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 de uma malha cristalina, de modo que podemos considerá-la como uma camada superficial. Ainda, a grande influência sobre a fração volumétrica provém da relação superfície/volume extremamente importante nestes sistemas.

(a)	<i>NiFe₂O₄</i>			<i>ZnFe₂O₄</i>		
	M21	M20	M25	M28	M13	M29
D _{RX}	5,3	9,2	10,0	7,9	11,7	13,9
$\frac{\phi_{nucleo}}{\phi_p}$	0,49	0,51	0,55	0,58	0,67	0,77
$\frac{\phi_{superficie}}{\phi_p}$	0,51	0,49	0,45	0,42	0,33	0,23
$\frac{e}{r_{particula}}$	0,21	0,20	0,18	0,17	0,13	0,08
e (nm)	0,56	0,92	0,90	0,67	0,76	0,56

(b)	<i>CuFe₂O₄</i>						
	M01	M02	M04	E11	E12	E21	E22
D _{RX}	9,6	11,0	15,2	5,7	10,2	12,8	13,8
$\frac{\phi_{nucleo}}{\phi_p}$	0,40	0,50	0,54	0,23	0,37	0,36	0,44
$\frac{\phi_{superficie}}{\phi_p}$	0,60	0,50	0,46	0,77	0,63	0,64	0,56
$\frac{e}{r_{particula}}$	0,27	0,21	0,18	0,39	0,29	0,29	0,24
e (nm)	1,30	1,15	1,37	1,11	1,48	1,86	1,65

Tabela 6 – Frações volumétricas do núcleo e da superfície normalizados pela fração de partícula e o valor da espessura da camada rica em ferro para algumas amostras investigadas nesse trabalho.

4 – Conclusão

Apresentamos dentro desse capítulo, a técnica utilizada para a síntese de partículas magnéticas, em tamanhos nanométricos, destinadas à elaboração de fluidos magnéticos do tipo EDL à base de nanopartículas de ferrita. 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, polidispersão),

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 coloidal de ponta.

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 e atingem a escala nanométrica. Esta diminuição 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.

Em conclusão, mostramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferritas do tipo espinélio e dispersá-las em meio ácido graças a uma estratégia “núcleo-superfície” de composição química. Essa tática foi imposta pela instabilidade química das nanopartículas em meio ácido. Entretanto, o método utilizado para proteger as partículas da dissolução induz 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 média Fe_3O_4 , permite avaliar de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético.

5 – Bibliografia

-
- ¹ G. Stix. *Sci. Am.* **1**, 42 (2002).
 - ² “*Magnetic Fluids and Applications Handbook*”. B. Berkovski, Begell House, New York, (1996).
 - ³ E.P. Wohlfarth. “*Ferromagnetic Materials*”. Volume III, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1982).
 - ⁴ F. Bitter. *Phys. Rev.* **41**, 507 (1932).

-
- ⁵ W.C. Elmore. *Phys. Rev.* **54**, 309 (1938).
- ⁶ R. Rosensweig. “*Ferrohydrodynamics*”. Cambridge Univ. Press, Cambridge (1985).
- ⁷ R. Massart. *IEEE Trans. on Magn.* **17**, 1247 (1981).
- ⁸ F.A. Tourinho. *Thèse de Doctorat d’Etat*, Université Paris 6 (1988).
- ⁹ M.H. Sousa. *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6, Universidade de Brasília (2003).
- ¹⁰ X. Batle and A. Labarta. *J Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 15 (2002).
- ¹¹ D.F. Shriver, P.W. Atkins and C.H. Langford. “*Inorganic Chemistry*”. 2^a ed. Oxford University Press, London, (1995).
- ¹² R.M. Cornell and U. Schwertmann. “*The Iron Oxides*”. John Wiley & Sons, New York (1997).
- ¹³ U. König, E.F. Bernaut, Y. Gros and G. Chal. *J. Physique* **32**, 320 (1971).
- ¹⁴ B.D. Cullity. “*Introduction to Magnetic Material*”, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts (1972).
- ¹⁵ R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff and S. Foner. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 394 (1996).
- ¹⁶ W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncey, A. Loiseau, H. Pascard and D. Maily. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1791 (1997).
- ¹⁷ Yu. L. Raikher and R. Perzynski, “*Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*”, D. Fiorani, Springer, New York, (2005).
- ¹⁸ J.L. Dormann and D. Fiorani. “*Magnetic properties of fine particles*”. North holland, Amsterdam (1992).
- ¹⁹ A.E. Berkowitz, J.W. Shuele and P.J. Flanders. *J. Appl. Phys.* **39**, 1261 (1968).
- ²⁰ J.M.D. Coey. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1140 (1971).
- ²¹ F. Gazeau, J.C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov and E. Dubois. *J Magn Magn Mater.* **186(1-2)**, 175 (1998).

-
- ²² A.E. Berkowitz, J.A. Lahut, I.S. Jacob, L.M. Levinson and D.W. Forester. *Phys. Rev. Lett.* **34**, 594 (1975).
- ²³ D. Lins, A.C. Nunes, C.F. Majkrzark and A.E. Berkowitz. *J. Magn. Magn. Mat.* **145**, 343 (1995).
- ²⁴ R. Aquino, J. Depeyrot, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, E. Dubois and R. Perzynski. *Phys. Rev. B.* **72**, 184435 (2005).
- ²⁵ S.A. Friedberg and D.L. Burk. *Phys. Rev.* **98**, 1200 (1955).
- ²⁶ T. Sato, M. Haneda, M. Seki and T. Iijima. *Appl. Phys. A: Solids Surf. A* **50**, 13 (1990).
- ²⁷ S.A. Oliver, H.H. Hamdeh and J.C. Ho. *Phys. Rev. B* **60**, 3400 (1999).
- ²⁸ M.R. Anantharaman, S. Jagatheesan, K.A. Malini, S. Sindhu, A. Naravanasamv, C.N. Chinnasamy, J.P. Jacobs, S. Reijne, K. Seshan, R.H.H. Smits and H.H. Brongersma. *J. Magn. Mater.* **189**, 83 (1998).
- ²⁹ H.H. Hamdeh, J.C. Ho, S.A. Oliver, R.J. Willey, G. Oliveri and G. Busca. *J. Appl. Phys.* **81**, 1851 (1997).
- ³⁰ F.J. Guaiata, H. Beltrán, E. Cordoncillo, J.B. Carda and P. Escribano. *J. Europ. Ceramic* **19**, 363 (1999).
- ³¹ W. Schiessl, W. Potzel, H. Karzel, M. Steiner, G.M. Kalvius, M. Martin, K. Krause, L. Halevy, J. Gal, W. Schäfer, W. Will, M. Hillberg and R. Wäppling. *Phys. Rev. B* **53**(14), 9143 (1996).
- ³² T. Kamiyama, K. Haneda, T. Sato, S. Ikeda and H. Asano. *Sol. Stat. Comm.* **81**(7), 563 (1992).
- ³³ G.F. Goya, H.R. Recheneg, M Chen and W.B. Yelon. *J. Appl. Phys.* **87**, 8005 (2000).
- ³⁴ V. Sepelak, U. Steinike, D. Chr. Uecker, S. Wibmann and K.D. Becker. *J. Sol. State Chem.* **135**, 52 (1998).
- ³⁵ M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J. Depeyrot, G.J. da Silva and M.C.F.L. Lara. *J. Phys. Chem. B* **105**, 1168 (2001).

-
- ³⁶ J.F. Hochepped, P. Bonville and M.P. Pileni. *J. Phys. Chem. B* **104**, 5 (2000).
- ³⁷ A.J. Rondinono, A.C.S. Samia and Z.J. Zhang. *J. Phys. Chem. B* **103**, 6876 (1999).
- ³⁸ A. Carpenter, C.J. O'Connor and V.G. Harris. *J. Appl. Phys.* **85**, 5175 (1999).
- ³⁹ J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.L. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, E. Devlin and A. Kostikas. *Phys. Rev. B* **54**, 9288 (1996).
- ⁴⁰ G.F. Goya, H.R. Rechenberg and J.Z. Ziang. *J. Appl. Phys.* **84**(2), 1101(1998).
- ⁴¹ C.R. Alves, R. Aquino, M.H. Sousa, H.R. Rechenberg, G.F. Goya, F.A. Tourinho and J. Depeyrot. *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 118 (2005).
- ⁴² C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi and I. Nakatani. *Phys. Rev. B* **63**, 184108 (2001).
- ⁴³ E.C. Sousa, M.H. Sousa, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, M.F.C.L. Lara, F.A. Tourinho and J. Depeyrot. *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **20-21**, 694 (2004).
- ⁴⁴ M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J. Depeyrot, G.J. da Silva and M.C.F.L. Lara. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1168 (2001).
- ⁴⁵ A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, G.J. da Silva, M.C.F.L. Lara and J. Depeyrot. *Eur. Phys. J. E.* **6**, 29 (2001)
- ⁴⁶ R. Aquino, *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília (1998).
- ⁴⁷ R.M. Cornell and U. Schwertmann, “*The Iron Oxides – Structure, Properties Reactions, Occurrence and Uses*”, Wiley-VCH, Weinheim (1996).
- ⁴⁸ C. Hammond. “*The basics of Crystallography and diffraction*”, Oxford University Press. New York USA, (1997).
- ⁴⁹ “*Inorganic Crystal Structure Data (ICSD)*”, FindIt, version 1.3.1 (2003).
- ⁵⁰ R.J. Hunter. “*Foundations of Colloid Science*”, vol 1. Oxford University Press, Oxford (1999).

-
- ⁵¹ E. Hasmonay, J. Depeyrot, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J.-C. Bacri, R. Perzynski, Yu.L. Raikher and I. Rosenman. *J. Appl. Phys.* **88**, 6628 (2000).
- ⁵² J.N. Israelachvili. “*Intermolecular and Surface Forces*”. Academic Press, New York (1985).
- ⁵³ A.F.C. Campos, *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília (2005).
- ⁵⁴ E. Tronc and D. Bonnin. *J. Phys. Lett.* **46**, L437 (1985).
- ⁵⁵ R.Massart, E. Dubois, V. Cabuil and E. Hasmonay. *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 1 (1995).
- ⁵⁶ S. Léfèbure, *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6 (1996).
- ⁵⁷ R. Massart, J. Roger. V. Cabuil. *Braz. J. Phys.* **25(2)**, 120 (1995).

CAPÍTULO 2 – ESTUDO DA ESTRUTURA LOCAL EM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS POR XAS

1 – INTRODUÇÃO	56
2 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X	58
2.1 – PRINCÍPIOS DO MÉTODO	59
2.2 – REGIÃO DE BAIXAS ENERGIAS CINÉTICAS DOS FOTOELÉTRONS – XANES	61
2.3 – REGIÃO DE ELEVADAS ENERGIAS CINÉTICAS DOS FOTOELÉTRONS – OSCILAÇÕES DE EXAFS	62
3 – APLICAÇÃO AO ESTUDO DA ORDEM LOCAL EM SISTEMAS NANOSCÓPICOS	64
3.1 – DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS	65
3.2 – DESORDEM ESTRUTURAL	65
3.3 – REDUÇÃO DA COORDENAÇÃO DOS ÁTOMOS	66
3.4 – DISTRIBUIÇÃO CATIONICA EM SÍTIOS INTERSTICIAIS	66
3.5 – OBJETIVOS DE NOSSOS EXPERIMENTOS	67
3.6 – EXPERIMENTOS REALIZADOS	68
4 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DA BORDA DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERROFLUIDO	69
4.1 – RESULTADOS OBTIDOS NA BORDA K DO FERRO	70
4.2 – RESULTADOS OBTIDOS NA BORDA K DO METAL DIVALENTE	72
5 – OSCILAÇÕES DE EXAFS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERROFLUIDOS	73
5.1 – ANÁLISE QUALITATIVA DOS ESPECTROS OBTIDOS	74
5.1.1 – <i>Evidência de redistribuição dos cátions metálicos</i>	74
5.1.2 – <i>Redução da amplitude</i>	76
5.1.3 – <i>Desordem térmica</i>	77
5.2 – ANÁLISE QUANTITATIVA DOS ESPECTROS OBTIDOS	78
5.2.1 – <i>Processo numérico de ajuste dos espectros experimentais</i>	78
5.2.2 – <i>Distâncias interatômicas</i>	83
5.2.3 – <i>Efeito do tratamento de superfície na coordenação</i>	84
5.2.4 – <i>Distribuição cationica</i>	86
5.2.5 – <i>Desordem estrutural e térmica: efeito do tamanho</i>	88
6 – CONCLUSÃO	89
7 – REFERÊNCIAS	90

CAPÍTULO 2 – ESTUDO DA ESTRUTURA LOCAL EM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS POR XAS



1 – Introdução

A espectroscopia de absorção de raios x (X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy – XAFS) refere-se ao estudo detalhado de como um átomo absorve a radiação 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, número de coordenação e 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 nano-estruturas e é rotineiramente aplicada num largo espectro de campos científicos, como da ciência dos materiais, cristalografia, física das superfícies, química, geoquímica, biofísica e medicina¹.

Devido ao fato da XAS ser uma investigação atômica, existem poucas restrições no tipo de amostra que pode ser estudada, não sendo requerido que o material seja cristalino, tornando possível desta maneira 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 síncrotrons² e a história e o desenvolvimento da XAS é bastante próxima ao desenvolvimento das fontes de luz

síncrotrons, existindo a possibilidade de medidas rápidas de processos químicos “*in situ*”, com alta resolução espacial e condições extremas de temperaturas e pressão.

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.

Hoje em dia, o espectro de absorção de raios x (ver 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 regiões possuem a mesma origem física, sendo essa distinção conveniente somente para a interpretação dos resultados.

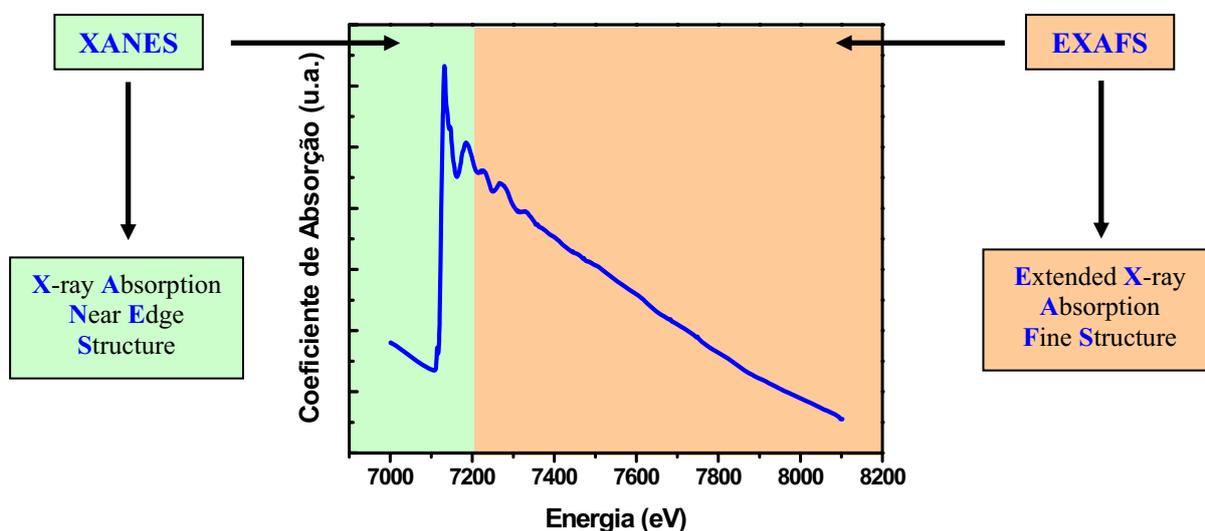


Figura 1 – Espectro típico de absorção de raios x, mostrando ambas regiões: XANES e EXAFS – para o caso de uma amostra padrão de Fe_3O_4 , na Borda K do ferro, adquirido no modo de transmissão.

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 local³.

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 difratometria 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 central⁴.

Aplicações da técnica de absorção de raios x baseada na luz síncrotron em **ferritas** começaram em 1996 por Harris⁵. Entretanto, esta técnica vem sendo utilizada, por exemplo, no estudo da dependência do tamanho de nanopartículas de ferro / óxido de ferro (modelo “*core-shell*”)⁶, em diversas ferritas mistas⁷ ou até mesmo em magnetita dopada, com a finalidade de determinar as posições dos íons dopantes na estrutura⁸.

Nesse sentido, utilizaremos essa espectroscopia para estudar detalhadamente a estrutura local, em torno dos íons metálicos selecionados, em nanopartículas magnéticas à base de ferrita de cobre, níquel e zinco. Iniciaremos o capítulo apresentando uma breve descrição teórica da espectroscopia de absorção de raios x. Logo após, traremos um “estado da arte” ligado ao estudo da ordem local em sistemas nanométricos, utilizando-se a XAS. Posteriormente serão apresentados os detalhes técnicos experimentais utilizados para a aquisição das medidas. Após toda essa fundamentação teórica, será feita a apresentação dos resultados, independente para cada região: XANES e EXAFS. Na região de XANES separamos a análise conforme a borda de absorção, a saber: borda K do ferro e dos metais divalentes (Zn, Ni ou Cu, dependendo da ferrita estudada), onde foi possível determinar a valência dos íons metálicos selecionados. Na região de EXAFS, apresentamos inicialmente uma análise qualitativa dos dados, onde foi possível evidenciar efeitos como: confinamento espacial, desordem térmica e redistribuição dos cátions metálicos na estrutura espinélio. A análise quantitativa dos dados permitiu determinar o valor da distância interatômica, do grau de inversão catiônica bem como separar as desordens térmicas e estruturais, utilizando-se o fator de Debye-Waller. Verificamos ainda a influência do tratamento superficial no número de coordenação médio que possibilitou corroborar o modelo “*núcleo-superfície*” de composição química apresentado no capítulo 1, baseado em medidas químicas.

2 – Espectroscopia de absorção de raios x

A energia de um fóton de raios x é da ordem de grandeza de energia da 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 dentro do átomo (E_0):

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

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

2.1 – PRINCÍPIOS DO MÉTODO

O processo básico da XAS consiste na excitação de elétrons localizados nas camadas eletrônicas próximas do núcleo (níveis $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, ...) através da absorção de raios x. Na experiência de absorção de raios x, a absorbância de uma amostra, expressa como o coeficiente de absorção M , é medida em função da energia dos fótons incidentes.

Em um experimento de transmissão, a absorbância (Mx) é dado por:

$$I = I_0 e^{-M(E)x}$$

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

onde x corresponde à espessura da amostra, I_0 e I sendo as intensidades de luz incidente e transmitida respectivamente.

Transições eletrônicas causadas pela absorção de energias menores que a energia de ligação E_0 só ocorrerão 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 2a). Consideremos o espectro de absorção de um átomo isolado (Figura 2b) e de uma molécula diatômica **AB** (Figura 2c). Em ambos os casos, **A** é o átomo central ou absorvedor, e seus níveis eletrônicos são apresentados, esquematicamente, na Figura 2b. 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 2b). 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 retroespalhada 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 2c). Estudaremos a seguir, com mais detalhes, cada região do espectro.

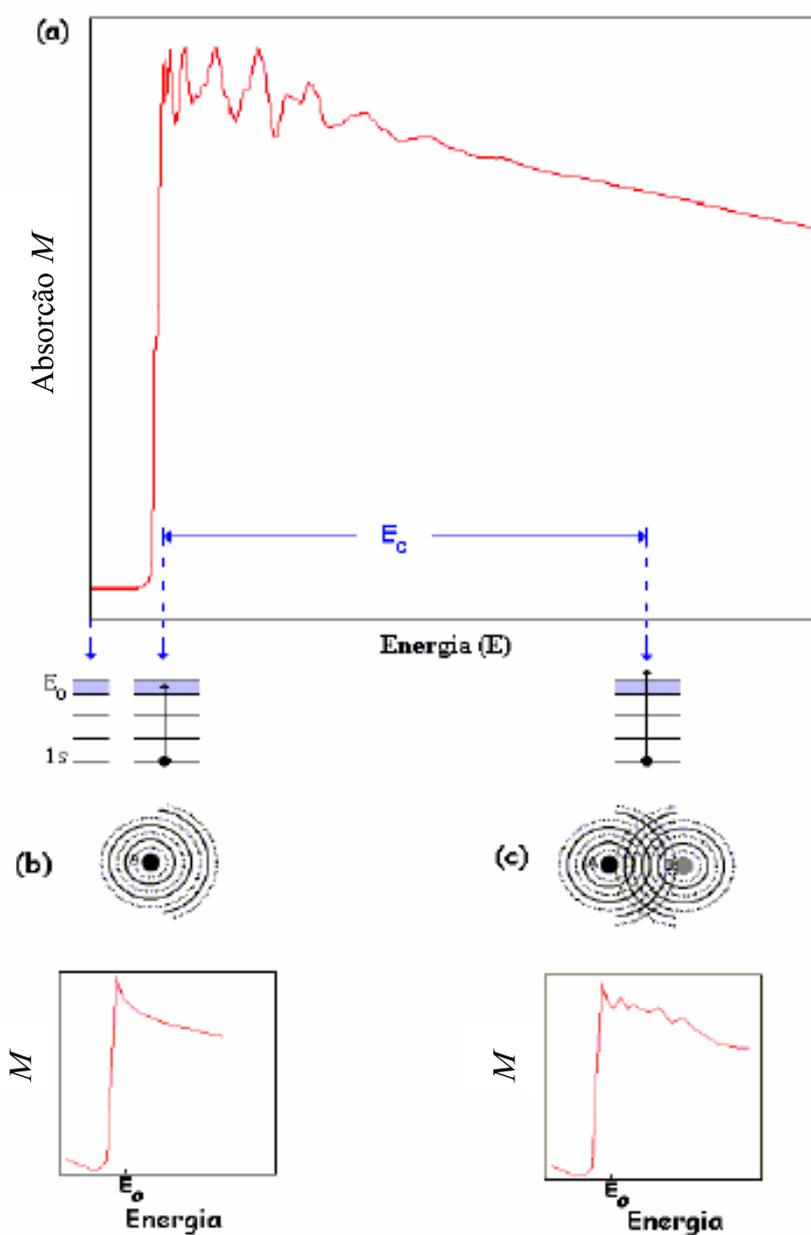


Figura 2 – Representação esquemática (a) do espectro de EXAFS e transições eletrônicas correspondentes às características básicas do espectro; (b) espectro de absorção de um átomo isolado e (c) espectro de absorção de uma molécula diatômica AB .

2.2 – REGIÃO DE BAIXAS ENERGIAS CINÉTICAS DOS FOTOELÉTRONS – XANES

O espectro de XANES, que envolve processos físicos como espalhamentos múltiplos e transições eletrônicas para níveis desocupados, próximos ao nível de Fermi, pode fornecer uma identificação imediata da simetria local em torno do átomo absorvedor, através da comparação direta com espectros de referência (padrões de simetria conhecidos).

Por conveniência, como está mostrado na figura 3, três distintas regiões no espectro de XANES podem ser consideradas: a primeira porção, imediatamente antes da borda de absorção, é denominada de pré-borda; a segunda parte é a própria borda de absorção; e a última parte é a verdadeira região de XANES que compreende a região desde a borda de absorção até aproximadamente 50 eV acima desta.

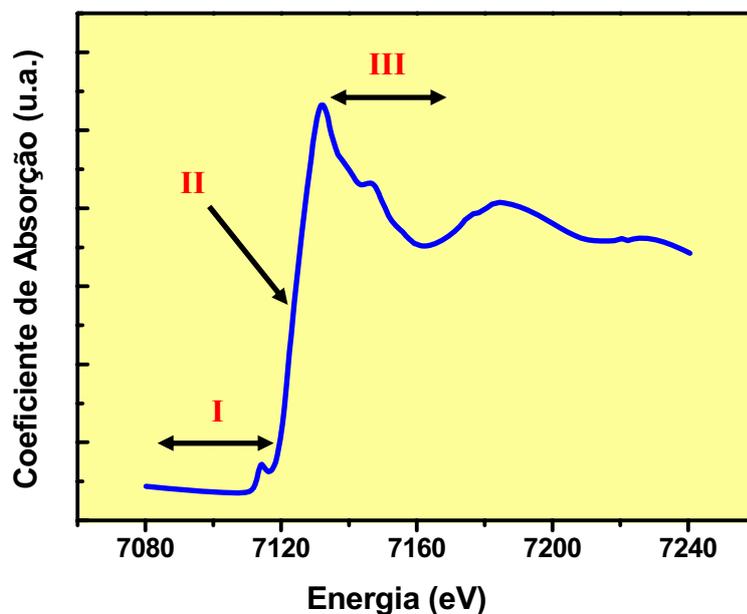


Figura 3 – XANES = Pré-borda (I) + Borda (II) + XANES (III). Para o caso de uma amostra padrão de Fe_3O_4 na Borda K do Ferro.

Na região da pré-borda, às vezes, pode aparecer um pequeno pico que é devido a transições eletrônicas para estados desocupados. A intensidade e forma deste pico dependem do estado de oxidação e das características de ligação do átomo absorvedor. Uma análise quantitativa nessa região pode fornecer informações importantes sobre a geometria local em torno do elemento absorvedor, como por exemplo, se é uma coordenação tetraédrica ou octaédrica.

A borda define o ponto inicial de ionização para estados do contínuo. Uma aplicação importante e comum dessa região é de usar o deslocamento da posição dessa borda para determinar, com precisão e confiabilidade muito boas, 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 5 eV por mudança unitária de carga)⁹. Isso é feito através 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 interatômicas, e, portanto, essa região é rica em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor^{10,11}. 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, bem como, as distâncias interatômicas e ângulos de ligação. Nesse sentido, o espectro de XANES é usado freqüentemente como uma “impressão digital simples” para identificar a presença de uma espécie química particular.

2.3 – REGIÃO DE ELEVADAS ENERGIAS CINÉTICAS DOS FOTOELÉTRONS – OSCILAÇÕES DE EXAFS

As determinações estruturais nessa região dependem da viabilidade do tratamento dos dados, transformando-os em ondas individuais, pela transformada de Fourier, que correspondam aos diferentes átomos ao redor do átomo absorvedor. Esta técnica fornece um perfil de espalhamento do fotoelétron, como função da distância radial entre o absorvedor e seu vizinho, relacionando as posições dos picos com a distância e, também, com o número e tipos de átomos vizinhos.

EXAFS é o estado final do efeito da interferência envolvendo o espalhamento do fotoelétron nos átomos vizinhos. Por exemplo, para um gás monoatômico sem átomos vizinhos, o fotoelétron expulso pela absorção do fóton do raio x se propagará como uma onda esférica com comprimento da onda ($\lambda = 2\pi/k$), expressa por:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (2.3)$$

onde, k é o vetor de onda do fotoelétron, E corresponde a energia do fóton incidente e E_0 a energia da borda de absorção em particular. Na presença de átomos vizinhos, o fotoelétron pode ser retroespalhado e, desta forma, haverá a produção de uma oscilação, que pode interferir construtiva ou destrutivamente com a oscilação de saída, tendo como resultado um comportamento oscilatório do coeficiente de absorção. A amplitude e frequência desta modulação senoidal dependem do tipo e das ligações existentes com os átomos vizinhos, assim como, de sua distância em relação ao átomo absorvedor. Esta aproximação simplificada na formulação de EXAFS é feita com base na teoria do *espalhamento simples*^{12,13}. Aqui, estamos interessados na dependência da energia da oscilação $M(E)$, pois desta maneira a equação nos diz algumas coisas sobre os átomos vizinhos, ou seja, a equação se torna mais física, mais falante. Então, definimos o EXAFS como:

$$X(E) = \frac{M(E) - M_0(E)}{\Delta M_0(E)} \quad (2.4)$$

Do coeficiente de absorção subtraímos um fundo contínuo $\mu_0(E)$ (como mostra a figura 4) e, normalizamos pelo salto em energia $\Delta\mu_0(E)$ para obter o coeficiente de absorção normalizado $\chi(E)$.

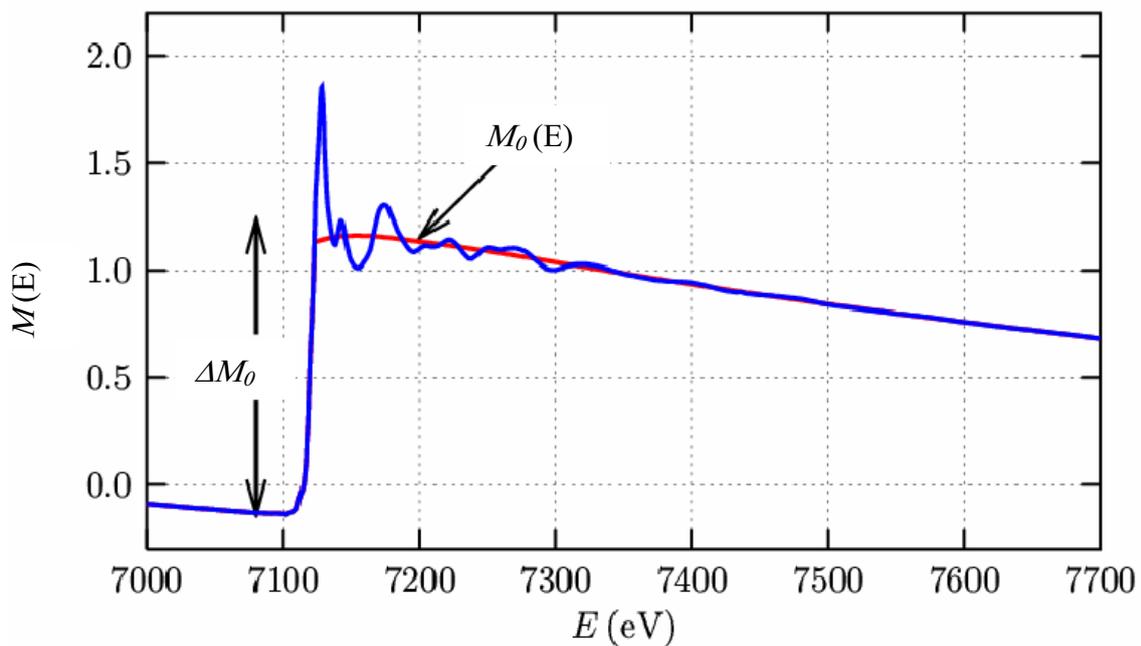


Figura 4 – Coeficiente de absorção $M(E)$ em função da energia. Destacamos o background a ser subtraído e o salto de absorção.

Para relacionar $X(E)$ com os parâmetros estruturais, é necessário converter a energia E em um vetor de onda k do fotoelétron (Equação 2.3). Esta transformação de $X(E)$ no espaço E resulta em $X(k)$ no espaço k :

$$X(k) = \sum_j N_j S_i(k) F_j(k) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp\left(\frac{-2r_j}{\lambda(k)}\right) \frac{\text{sen}\left[2kr_j + \phi_j(k)\right]}{kr_j^2} \quad (2.5)$$

onde, $F_j(k)$ é a amplitude de retroespalhamento de cada um dos átomos vizinhos N_j , com fator Debye-Waller (σ_j) a uma distância r_j ; o termo $\phi(k)$ indica o deslocamento total de fase do fotoelétron; $\exp\left(\frac{-2r_j}{\lambda(k)}\right)$ representa as perdas inelásticas ocorridas durante o processo de espalhamento, tanto pelos átomos vizinhos como pela média entre eles; λ representa o livre caminho médio do elétron e $S_i(k)$ é o fator da redução da amplitude.

Cada onda é determinada pela amplitude do retroespalhamento [$N_j F_j(k)$], modificada pelos fatores de redução $S_i(k)$, $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$, $\exp\left(\frac{-2r_j}{\lambda(k)}\right)$, pela dependência da distância $\frac{1}{kr_j^2}$ e, também, pela oscilação senoidal que é função das distâncias interatômicas ($2kr_j$) e do deslocamento de fase [$\phi(k)$]. A função de amplitude $F_j(k)$ depende somente do tipo de átomo absorvedor enquanto, a função da fase, contém contribuições do absorvedor e do retroespalhador.

3 – Aplicação ao estudo da ordem local em sistemas nanoscópicos

O amplo uso da técnica de EXAFS na pesquisa de materiais tem levado ao desenvolvimento de robustos procedimentos para o uso dessa técnica em sistemas maciços. Como mencionado anteriormente, a origem das oscilações de EXAFS está ligada às interações do fotoelétron ejetado com os átomos vizinhos. Como somente o ambiente local do átomo excitado é investigado, tanto os métodos experimentais como os procedimentos de análises dos dados podem ser aplicados a sistemas nano-estruturados.

3.1 – DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS

Um dos principais resultados que pode ser obtido pela técnica de EXAFS é a precisa determinação das distâncias interatômicas (melhor que 0,002 nm). Essa espectroscopia é bem apropriada para a determinação desse parâmetro pois não requer ordem de longo alcance e pode ser utilizada para determinar diretamente mudanças nas distâncias dos átomos vizinhos, mais próximos, em sistemas desordenados ou finitos¹⁴.

Em sistemas do tipo espinélio, os cátions localizados em sítios tetraédricos possuem 4 átomos de oxigênios como vizinhos a uma distância de aproximadamente 1,9 Å, enquanto que os cátions localizados em sítios octaédricos possuem 6 átomos de oxigênios como vizinhos a uma distância de aproximadamente 2,1 Å^{15,16}. Uma análise quantitativa dos espectros de EXAFS para maguemita¹⁷, permitiu determinar os valores das distâncias interatômicas como sendo 1,89 Å e 2,07 Å respectivamente para Fe-4O (tetraédrico) e Fe-6O (octaédrico). Nesse mesmo tipo de sistema, outros autores¹⁸ encontraram os valores 1,91 Å e 2,03 Å respectivamente para as distâncias Fe-O em sítios tetraédricos e Fe-O em sítios octaédricos. Fazendo os mesmos ajustes^{19,20} foi encontrado um valor médio para ambos sítios (2,026 Å) para amostra de maguemita pura e quando estas foram recobertas por uma camada de moléculas orgânicas polares, essas distâncias pouco aumentaram, variando entre 2,030 Å e 2,042 Å, dependendo do tipo de molécula orgânica utilizada.

3.2 – DESORDEM ESTRUTURAL

Medidas experimentais do fator Debye-Waller podem ser utilizadas para obter informações estruturais adicionais^{21,22,23,24}. Baseados em estudos da superfície, espera-se que a grande relação superfície/volume resulte numa alta desordem estrutural em sistemas nanométricos. É conhecido que a quebra da simetria translacional em superfícies conduz a uma reorganização, mudando as distribuições das ligações. Em materiais nano-estruturados, esse efeito tende a aumentar à medida que o diâmetro dos nanogrãos decresce, pois se aumenta a contribuição estática média (estrutural) do fator de Debye-Waller. Os valores encontrados para esse fator em nanopartículas de ouro²⁵, indica que existe um aumento na desordem do sistema para menores partículas, como esperado devido ao aumento na relação superfície/volume. Ainda, em sistemas baseados em partículas de ZnAl₂O₄, foi confirmado

que à medida que a temperatura aumenta o fator Debye-Waller também aumenta²⁶, pois se aumenta o grau de agitação térmica das moléculas.

A técnica de EXAFS foi utilizada também para evidenciar a estrutura local de dupla hidrólise [Zn-Cr-Cl] e [Cu-Cr-Cl]²⁷. Foi encontrado que o fator Debye-Waller para distâncias Zn-O é maior que para Cr-O, o que sugere maior desordem na coordenação octaédrica em torno de Zn do que Cr, devido o raio atômico do zinco ser maior que do cromo. Em estruturas nanométricas (diâmetro médio entre 9 e 90 nm) de ferritas mistas de níquel e zinco, sintetizadas pelo método de co-precipitação, os autores²⁸ observaram que à medida que o tamanho dos nanogrãos aumenta, devido ao aumento da temperatura no tratamento térmico, o fator Debye-Waller diminui, indicando um melhor ordenamento estrutural.

3.3 – REDUÇÃO DA COORDENAÇÃO DOS ÁTOMOS

Evidentemente, um reduzido tamanho de partículas pode levar ao decréscimo do número médio de coordenação (N), devido a efeito de confinamento espacial. Dessa forma, divergências na medida desse valor, a partir do material maciço, podem ser utilizadas grosseiramente para estimar o diâmetro dos nanogrãos, embora outros fatores podem também influenciar essa medida^{21,29}.

Nanopartículas de platina foram criteriosamente estudadas por medidas de EXAFS em função da temperatura. Os autores³⁰ analisaram simultaneamente espectros tomados em diferentes temperaturas. Utilizando-se esse procedimento, foi possível deconvoluir as componentes térmica e estrutural do fator Debye-Waller, bem como a determinação robusta do número de coordenação. Resultados de XAS na borda K do cobalto, em magnetitas dopadas com íons Co^{2+} , preparadas pelo método de co-precipitação, indicam que a substituição dos íons de cobalto ocorre preferencialmente em sítios octaédricos, contribuindo para um aumento do número de coordenação à medida que aumenta a quantidade de dopante⁸. Ainda foi observado que o contínuo aumento de íons Co^{2+} é seguido por uma simultânea redução dos íons Fe^{2+} e da quantidade de vacâncias na estrutura espinélio.

3.4 – DISTRIBUIÇÃO CATIONICA EM SÍTIOS INTERSTICIAIS

A estrutura local em torno de íons metálicos, em filmes finos de ferrita mista NiZn do tipo espinélio, foi estudada⁵ pela espectroscopia de absorção de raios x. Foi constatado que a

transformada de Fourier dos dados de EXAFS ilustram picos que são identificados com uma correlação de átomos específicos na estrutura espinélio. A partir desses dados, a ocupação relativa dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos foi determinada qualitativamente. Foi encontrado que íons Ni^{2+} ocupam sítios octaédricos enquanto íons Zn^{2+} ocupam sítios tetraédricos. Os íons Fe^{3+} ocupam ambos sítios na razão determinada pela relação Zn/Fe. Posteriormente, nessas mesmas estruturas, os mesmos autores^{7,31} analisaram quantitativamente os dados de EXAFS. Foi encontrado que os cátions Zn^{2+} ocupam somente os sítos tetraédricos, exceto para uma amostra, a qual possui 6% de íons Zn^{2+} em sítios octaédricos. Ainda determinaram que os cátions Fe^{3+} ocupam ambos sítios com uma razão influenciada fortemente pela relação Zn/Fe. Na borda do Ni, a ocupação é preferencialmente em sítios octaédricos mas dependendo da amostra pode chegar a uma ocupação de 25% em sítios tetraédricos. Estudos por EXAFS em filmes finos de MnFe_2O_4 mostraram um alto grau de inversão³²: os sítios octaédricos são ocupados por 58% dos íons Mn^{2+} e 73% dos íons Fe^{3+} .

Utilizando a técnica de EXAFS para estudar nanopartículas de ferrita mista MnZn, elaboradas por moagem, vários autores^{33,34} encontraram qualitativamente, pela razão entre as amplitudes dos picos, que os sítios tetraédricos possuem alta fração de íons Fe^{3+} e Mn^{2+} e uma pequena população de íons Zn^{2+} . Também em nanopartículas de ferrita mista NiZn, com aproximadamente 7 nm de diâmetro, sintetizadas à temperatura ambiente utilizando o processo de micela reversa, os autores³⁵ encontraram uma razoável população de íons Zn^{2+} em sítios octaédricos, contradizendo a expectativa normal que é íons Zn^{2+} somente em sítios tetraédricos.

3.5 – OBJETIVOS DE NOSSOS EXPERIMENTOS

Em nanopartículas, uma fração apreciável dos átomos encontra-se na superfície, o que induz uma quebra da simetria de translação, devido à modificação do número de coordenação dos átomos próximos à interface, isto é, entre a partícula e o meio. Desta maneira, os átomos presentes na superfície possuem mais graus de liberdade, o que permite uma grande variabilidade na estrutura geométrica local. De fato, a estrutura geométrica das nanopartículas pode apresentar um alto grau de desordem estrutural, quando comparada com o material cristalino maciço.

Nesse sentido, utilizamos a espectroscopia de absorção de raios x para investigar em detalhe a estrutura local em torno dos íons Fe^{3+} e M^{2+} ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$ e Ni) em nossas amostras

a base de nanopartículas de ferrita de zinco, cobre e níquel. Como visto anteriormente, XAS é a técnica ideal para atingir tal objetivo, visto que sonda o ambiente de coordenação local em torno de um tipo de átomo. A distância sondada corresponde a um raio de 8 a 10 Å a partir do átomo central, o que corresponde ao comprimento de coerência típico dos fotoelétrons. Esta é a escala de comprimento das correlações atômicas presentes em nanopartículas. A seletividade química e seu caráter local fazem com que a técnica de XAS seja particularmente útil ao estudo das estruturas geométrica e eletrônica das nanopartículas.

Mais especificamente, estudamos a evolução da estrutura local como função do diâmetro das nanopartículas. A análise da região de XANES permitiu identificar modificações no estado de valência dos íons selecionados, enquanto a análise da região de EXAFS permitiu determinar distâncias interatômicas, números de coordenação e desordem, por intermédio do fator de Debye-Waller.

Em nossas nanopartículas, os primeiros vizinhos aos cátions metálicos são átomos de oxigênio. Portanto, para a análise dos dados de XANES, utilizamos padrões metálicos de diversos óxidos nos quais, o metal ocupa diferentes estados de oxidação. Para cada amostra foram tomados espectros a várias temperaturas (entre 20 e 300 K) em torno das bordas dos cátions metálicos. Este procedimento permitiu deconvoluir as componentes térmica e estrutural do fator de Debye-Waller, bem como uma determinação robusta dos números de coordenação e do grau de redistribuição catiônica. Na análise dos dados de EXAFS, utilizamos o programa IFEFFIT³⁶ e amplitudes e fases de retroespalhamento obtidas “*ab-initio*” por intermédio do programa FEFF 8.0³⁷. O programa IFEFFIT permite incluir na análise do sinal de EXAFS, todas as contribuições relevantes de espalhamento múltiplos do fotoelétron. Permite também analisar simultaneamente espectros tomados em diferentes temperaturas.

3.6 – EXPERIMENTOS REALIZADOS

Medidas de absorção de raios x, tanto próximo da borda de absorção (região de XANES) como afastado desta (região de EXAFS), foram realizadas: (a) na beamline D04B-XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, São Paulo, Brasil; (b) num espectrômetro Rigaku (Ru-200B, Rigaku, Japão) com um cristal de Ge como monocromador. Nos experimentos realizados no LNLS, utilizamos um criostato com circuito fechado de hélio para a aquisição de medidas, em diferentes temperaturas, o que não foi

possível utilizando-se o espectrômetro Rigaku. Além do mais, todas as medidas foram executadas na geometria de transmissão (figura 5), onde câmaras de ionização gravavam a dependência de energia do fluxo de raios x incidente e transmitido.

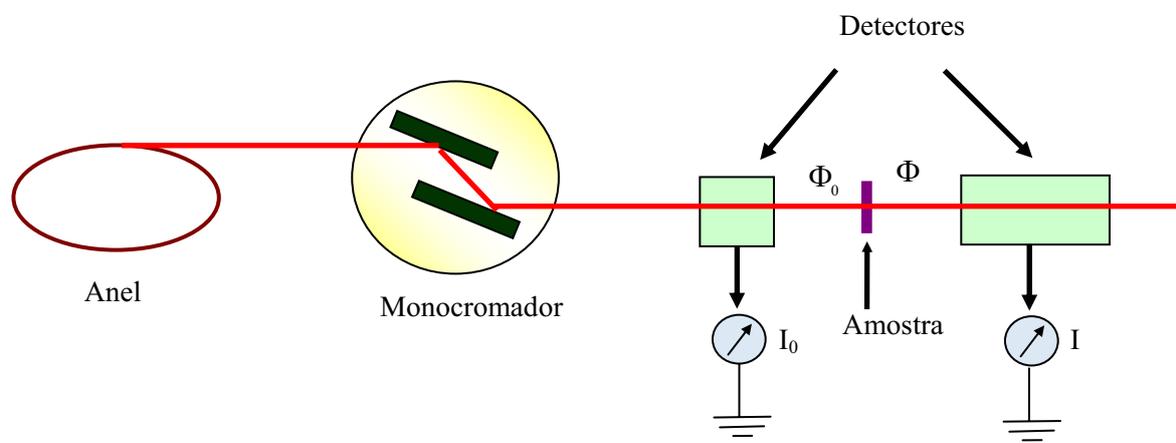


Figura 5 – Esquema da medida de transmissão num experimento de XAS.

Além das amostras à base de nanopartículas de ferritas de zinco, cobre e níquel e dos respectivos materiais maciços, foram realizadas medidas em pós-comerciais de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , $\gamma\text{-FeOOH}$, ZnO , CuO , Cu_2O e em folhas de ferro, cobre, níquel e zinco como materiais de referência.

A região de XANES foi medida utilizando um passo de 0,5 eV em energia, para se ter uma boa resolução nessa delicada parte do espectro enquanto, na região de EXAFS, foi feita uma varredura de tal forma que pudéssemos obter uma maior extensão no espaço dos k , com adequada relação sinal-ruído, ou seja, aumentar o máximo a resolução espacial. Em média, cada espectro demorava uma hora e meia para ser adquirido.

4 – Espectroscopia de absorção na região da borda de nanopartículas magnéticas de ferrofluido

Expomos a seguir os resultados de absorção na região (XANES) das bordas K do ferro e dos metais divalentes. Somente os resultados típicos são mostrados nesse capítulo, o conjunto de medidas sendo reunido em Anexo 3.

4.1 – RESULTADOS OBTIDOS NA BORDA K DO FERRO

Os espectros de XANES relativos aos compostos de referências, à base de ferro, estão apresentados, após subtração do fundo contínuo e normalização do salto de absorção, na figura 6a para a borda K do ferro, a temperatura ambiente.

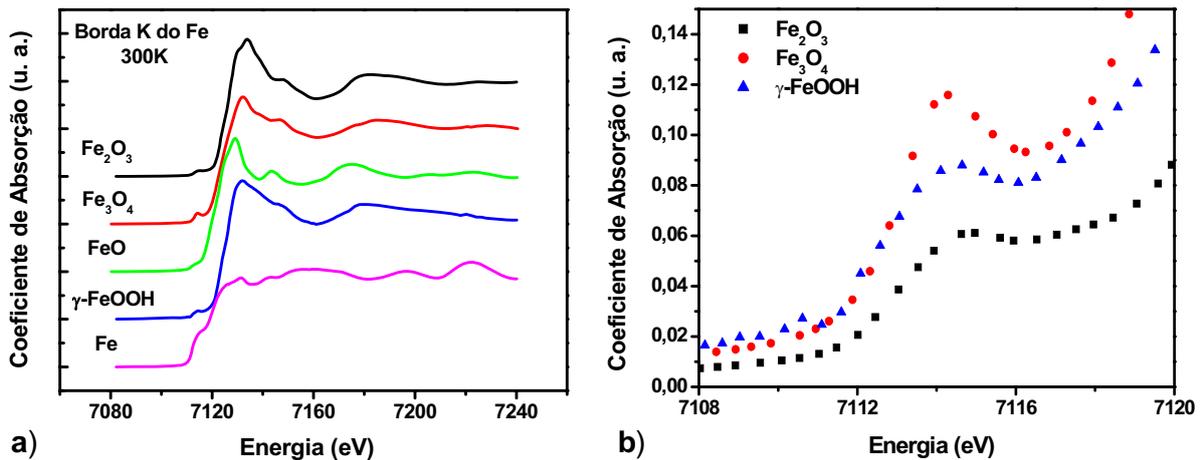


Figura 6 – a) Espectros de XANES para os compostos de referências na borda K do ferro à temperatura ambiente; b) ampliação da região da pré-borda para alguns espectros da figura 6a.

A figura 6b é uma ampliação da região da pré-borda para alguns espectros da figura 6a. Como comentado anteriormente, notamos nessa região a presença de um pico, de pequena intensidade, em alguns espectros. Esse pico é associado à transição complexa metálica^{38,39} $1s \rightarrow 3d$ 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. A intensidade do pré-pico depende principalmente da simetria local e, num menor grau, também da valência do íon da seguinte forma:

- é muito pequena para cátions em sítios octaédricos, ao contrário dos cátions em sítios tetraédricos, que contribuem para altas intensidades^{40,41};
- quanto maior a valência do metal, maior a intensidade⁹.

Nesse sentido, as intensidades obtidas para os pré-picos em nossos espectros estão de acordo com o esperado, ou seja, a magnetita (Fe_3O_4) é o composto que apresenta a maior quantidade de ferros em sítios tetraédricos é o composto que apresenta maior intensidade do

pré-pico (em torno de 0,116); já o padrão Fe_2O_3 onde os íons de Fe^{+3} somente estão localizados em sítios octaédricos é o que apresenta menor intensidade (aproximadamente 0,051). As amostras de nanopartículas (figura não mostrada) apresentam uma intensidade que varia entre esses dois valores (0,116 e 0,051) de acordo com a ferrita. Esse fato pode ser interpretado qualitativamente como uma distribuição de íons de ferro em sítios octaédricos e tetraédricos, diferentemente do padrão. Entretanto, não podemos fazer uma análise quantitativa aqui, pois esse pico é muito sensível a distorções estáticas e dinâmicas. Por exemplo, uma pequena distorção estática em sítio octaédrico pode permitir a transição metálica $1s \rightarrow 3d$ que era proibida; vibrações térmicas ainda causam constante distorções dinâmicas em ambos sítios, efeitos que afetam diretamente a intensidade do pré-pico.

Para cada padrão as energias da borda, correspondem à posição energética do máximo da primeira derivada do espectro e seus valores estão apresentados na figura 7 e na tabela 1 em função da valência média do ferro no material. Podemos ver um claro deslocamento da posição da borda no sentido das energias crescentes à medida que a valência do ferro aumenta. Vale notar a diferença energética entre os vários estados de oxidação, sempre da ordem de alguns elétrons-volts.

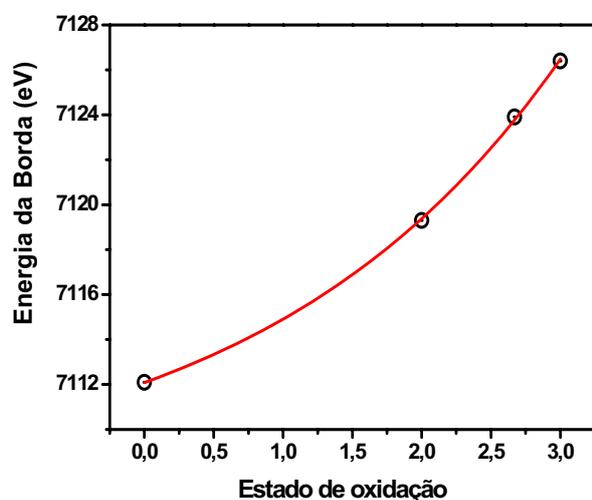


Figura 7 – Estado de oxidação do ferro em função da energia da borda de absorção. A linha sólida é só para guiar os olhos.

Padrões	Estado de Oxidação	Energia da Borda (eV)
Fe	0	7112,1 ($\pm 0,5$)
FeO	+2	7119,3 ($\pm 0,5$)
Fe_3O_4	+2,67	7123,9 ($\pm 0,5$)
Fe_2O_3	+3	7126,4 ($\pm 0,5$)
$\gamma\text{-FeOOH}$	+3	7126,4 ($\pm 0,5$)

Tabela 1 – Energia da borda para os materiais maciços padrões na borda K do ferro.

De modo geral, os espectros associados às nanopartículas apresentam grande similaridade entre si e quando comparado com o material maciço (Figura 8), tanto na posição quando na amplitude. Novamente, as posições da borda, foram medidas no máximo da primeira derivada do espectro e estão mostradas na tabela 2 ao lado da figura 8. A energia da

borda de absorção, sempre em torno de 7126,4 eV, demonstra sem ambigüidade que a valência média dos íons de ferro compoendo as nanopartículas sintetizadas é sempre igual a +3. Ainda podemos observar que o tratamento hidrotérmico de superfície com nitrato férrico não modifica a valência dos íons de ferro (espectros Z1 e Z3). Também não há modificações do estado de oxidação à medida que o tamanho dos nanogrãos varia.

Os espectros obtidos na borda do ferro para os materiais à base de ferrita de cobre e ferrita de níquel se encontram no anexo 3. Os mesmos comportamentos são observados, a valência média do ferro permanecendo igual a +3.

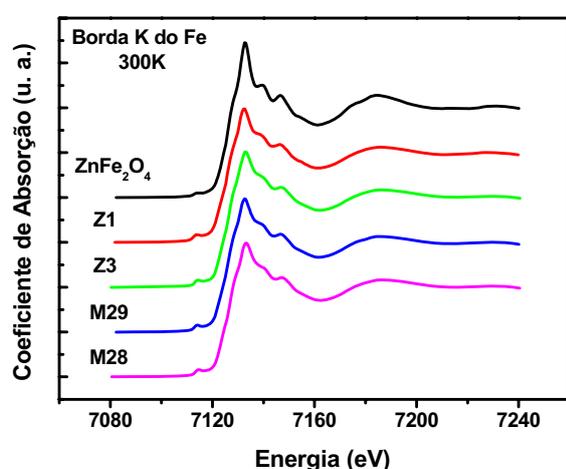


Figura 8 – Espectros de XANES para as amostras à base de nanopartículas de ferrita de zinco e para o material maciço, na borda K do ferro à temperatura ambiente.

$ZnFe_2O_4$	D_{RX} (nm)	Energia da Borda (eV)	Valência
Maciço	–	7126,4 ($\pm 0,5$)	+3
Z1	9,6	7126,1 ($\pm 0,5$)	+3
Z3	12,4	7126,4 ($\pm 0,5$)	+3
M29	13,9	7126,3 ($\pm 0,5$)	+3
M28	7,9	7126,5 ($\pm 0,5$)	+3

Tabela 2 – Energia da borda para o material maciço e para as nanopartículas à base de ferrita de zinco, na borda K do ferro.

4.2 – RESULTADOS OBTIDOS NA BORDA K DO METAL DIVALENTE

A interpretação do espectro de XANES na borda K dos metais divalentes é equivalente à feita anteriormente para a borda K do ferro. A título de exemplo, apresentamos na figura 9 e na tabela 3 os resultados relativos à ferrita de zinco.

Podemos ver novamente uma similaridade dos espectros das nanopartículas entre si e com relação ao material maciço. O valor da energia da borda de absorção no caso das nanopartículas está em bom acordo com o valor obtido no caso do material maciço, todos associados à valência média dos cátions de zinco, igual a +2. A mesma valência é encontrada no caso dos materiais à base de ferritas de cobre e de níquel (vide anexo 3). Novamente, em

todos os nanomateriais investigados, o tratamento de superfície assim como a variação do tamanho não induzem modificações do estado de oxidação do metal divalente (anexo 3).

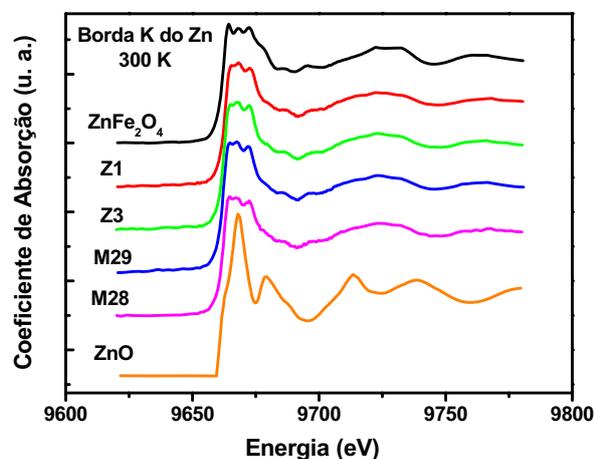


Figura 9 – Espectros de XANES para amostras à base de nanopartículas de ferrita de zinco e para o material maciço, na borda K do zinco à temperatura ambiente.

$ZnFe_2O_4$	D_{RX} (nm)	Energia da Borda (eV)	Valência
Maciço	–	9662,6 ($\pm 0,5$)	+2
Z1	9,6	9662,9 ($\pm 0,5$)	+2
Z3	12,4	9662,6 ($\pm 0,5$)	+2
M29	13,9	9662,6 ($\pm 0,5$)	+2
M28	7,9	9662,5 ($\pm 0,5$)	+2
ZnO	–	9662,6 ($\pm 0,5$)	+2

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

5 – Oscilações de EXAFS de nanopartículas magnéticas de ferrofluidos

Nessa seção, apresentamos a análise dos dados na região de EXAFS. Os procedimentos para a extração do sinal estão descritos no anexo 4. Vale lembrar que a transformada de Fourier fornece uma representação da distribuição dos átomos em função da distância radial R até o átomo absorvedor. Em certos materiais, cada pico da transformada de Fourier do sinal de EXAFS está centrado em uma distância R_n , correspondente a n ésima esfera de coordenação, e sua amplitude é proporcional ao número de átomos nessa esfera. Em outros materiais, essas contribuições podem se sobrepor, devido à possibilidade das camadas de coordenações vizinhas serem muito próximas entre si, e, desta forma, cada pico representa mais de uma camada de coordenação.

Inicialmente uma análise qualitativa dos resultados permite evidenciar fenômenos de redistribuição catiônica nas nanopartículas sintetizadas, utilizando-se a estrutura ideal das ferritas maciças e a comparação entre espectros do material maciço e dos nanomateriais. Posteriormente analisamos quantitativamente os espectros obtidos através do ajuste destes, permitindo, principalmente, ressaltar efeitos de confinamento espacial na escala nanométrica.

5.1 – ANÁLISE QUALITATIVA DOS ESPECTROS OBTIDOS

5.1.1 – Evidência de redistribuição dos cátions metálicos

A figura 10 é um gráfico da transformada de Fourier dos dados de EXAFS na borda K do cobre, para uma amostra de nanopartículas de ferrita de cobre e o respectivo material maciço padrão (espínélio inverso). Esses dados foram todos analisados usando parâmetros idênticos durante a extração do sinal de EXAFS (ver anexo 4) e representados no mesmo sistema de coordenadas para permitir direta comparação entre o conjunto dos dados.

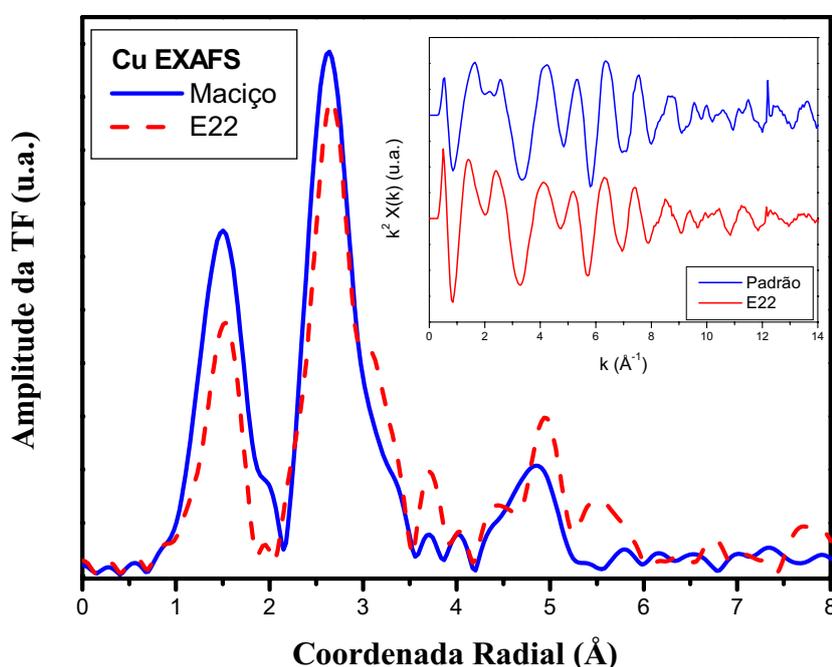


Figura 10 – Amplitude da transformada de Fourier do sinal de EXAFS, tomado na borda K do cobre para uma amostra à base de nanopartículas de ferrita de cobre e o respectivo material maciço. Em anexo temos o espectro bruto no espaço dos k .

O espectro relativo ao material maciço apresenta duas contribuições de maior intensidade: a primeira centrada perto de 1,5 Å é devida à contribuição da primeira camada de átomos de oxigênio em torno dos átomos de cobre; a segunda contribuição centrada perto de 2,8 Å corresponde principalmente à segunda camada de vizinhos dos átomos de cobre. Como observado por alguns autores⁴², a segunda contribuição é o resultado de um pico intenso aparecendo próximo a 2,6 Å devido a eventos de espalhamento simples dos íons de cobre localizados em sítios octaédricos e de um outro pico menos intenso, aparecendo próximo de 3,2 Å, devido a contribuições de espalhamentos simples e múltiplos dos íons de cobre

localizados em sítios octaédricos. O espectro relativo ao nanomaterial apresenta uma diferença essencial: o pico próximo de $3,2 \text{ \AA}$ é mais intenso comparado com o espectro do material maciço. Esse resultado só pode ser interpretado pela existência de contribuições adicionais correspondentes a espalhamentos múltiplos e simples de íons de cobre em sítios tetraédricos, indicando uma distribuição de íons diferente do material maciço, ou seja, uma inversão catiônica.

A figura 11 apresenta a transformada de Fourier dos dados de EXAFS na borda K do zinco, para uma amostra de nanopartículas de ferrita de zinco e o respectivo material maciço padrão (espinélio normal).

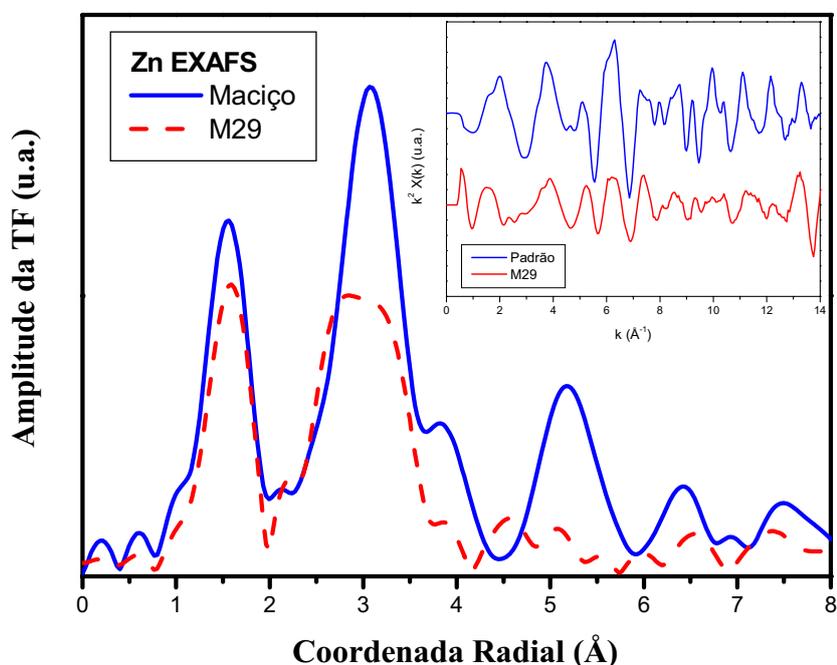


Figura 11 – Amplitude da transformada de Fourier do sinal de EXAFS na borda K do zinco para uma amostra à base de nanopartículas de ferrita de zinco e o respectivo material maciço. Em anexo temos o espectro bruto no espaço dos k .

Um comportamento análogo ao exposto para os materiais à base de ferrita de cobre é observado, no entanto alguns cuidados devem ser tomados, pois a ferrita de zinco cristaliza em uma estrutura espinélio normal e os íons de zinco ocupam somente os sítios tetraédricos. Conseqüentemente, não existe o pico localizado em torno de $2,6 \text{ \AA}$ e a segunda contribuição de maior intensidade é deslocada em torno de $3,1 \text{ \AA}$ no caso de uma estrutura normal ideal. No caso do nanomaterial aparece um pico em torno de $2,6 \text{ \AA}$, contribuição atribuída à presença de cátions de zinco em sítios octaédricos. De novo aqui, é evidenciado uma

distribuição de cátions divalente diferente do material maciço. Da mesma maneira este fenômeno é evidenciado em todas as amostras de nanoferritas investigadas por EXAFS neste trabalho.

Na borda K do ferro, a comparação entre os espectros do material maciço e dos nanomateriais indica modificações das intensidades relativas dos picos compondo a segunda contribuição. Entretanto, a sua análise é complicada pelo enriquecimento com ferro da camada superficial induzida pelo tratamento com nitrato férrico. Veremos na análise qualitativa que o ajuste dos espectros do nanomaterial após as etapas 1 e 3 da síntese permite separar os efeitos devidos à distribuição catiônica dos efeitos devido ao enriquecimento com ferro.

5.1.2 – Redução da amplitude

A figura 12 mostra a transformada de Fourier dos dados de EXAFS na borda K do ferro, para duas amostras de nanopartículas à base de ferrita de cobre e o respectivo material maciço (padrão).

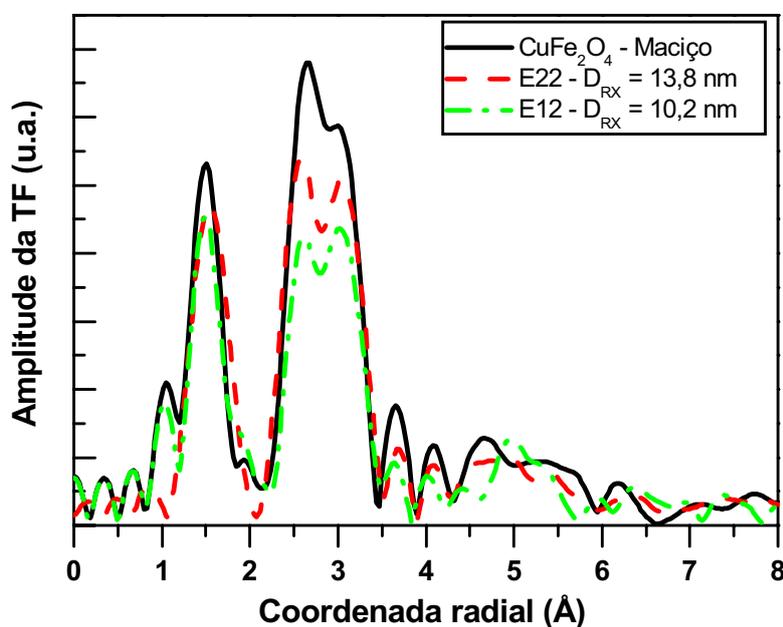


Figura 12 – Amplitude da transformada de Fourier do sinal de EXAFS na borda K do ferro para nanopartículas e material maciço a base de ferrita de cobre.

Comparando as transformadas de Fourier dos dados de EXAFS na borda K do ferro para as nanopartículas de ferrita de cobre e o respectivo padrão de CuFe_2O_4 maciço, globalmente podemos ver que ambos espectros apresentam comportamentos similares, com contribuições intensas em posições próximas (o mesmo acontecendo para os demais tipos de ferritas estudadas por EXAFS). Entretanto, as amplitudes dos espectros obtidos da transformada de Fourier variam de maneira sistemática: existe uma redução da amplitude nos espectros das nanopartículas com relação ao material maciço. Esse fato é indicativo da presença, em nanopartículas, de uma desordem estrutural e da redução do número de coordenação devido à combinação de efeitos de tamanho finito e interface³³. Ainda a redução de amplitude é maior à medida que o tamanho médio das nanopartículas diminui. Isto é o reflexo dos átomos da camada superficial, cuja importância aumenta com a redução do tamanho. Por um lado (para dentro do nanocristal), esses átomos possuem vizinhos e por outro lado (além da interface, não há mais átomos). Conseqüentemente o número de coordenação médio desses átomos de superfície só pode ser inferior ao observado no material maciço.

Ainda, para $R > 3,5 \text{ \AA}$ os picos observados têm pequenas amplitudes, resultado que mostra mais uma vez que os dados de EXAFS são mais sensíveis às primeiras camadas de coordenação.

5.1.3 – Desordem térmica

Na figura 13, estão representadas as transformadas de Fourier do sinal de EXAFS, na borda K do ferro, para um material maciço baseado em ferrita de zinco, em função da temperatura.

Podemos ver claramente um decréscimo na intensidade da transformada de Fourier à medida que a temperatura aumenta. Esse fato é reflexo do aumento da contribuição da desordem térmica, devido ao aumento da temperatura. Análises criteriosas dos dados de EXAFS efetuadas simultaneamente a diferentes temperaturas serão utilizadas para separar as contribuições dinâmicas e estáticas do fator de Debye-Waller na seção que segue.

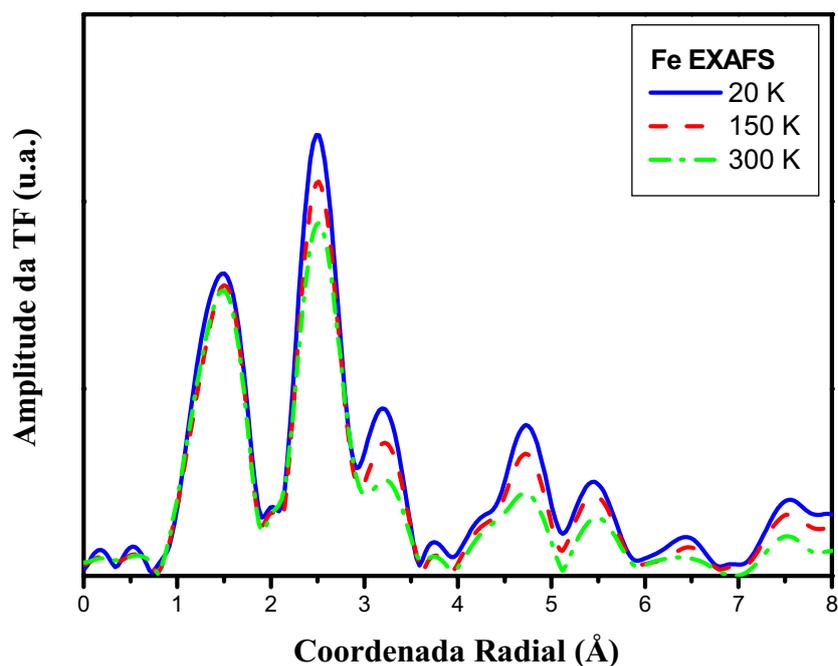


Figura 13 – Amplitude da transformada de Fourier do sinal de EXAFS, tomado na borda K do ferro para uma amostra de ferrita de zinco maciça em função da temperatura.

5.2 – ANÁLISE QUANTITATIVA DOS ESPECTROS OBTIDOS

5.2.1 – Processo numérico de ajuste dos espectros experimentais

Todos os espectros de EXAFS foram analisados utilizando os programas Athena e Ártemis³⁶, baseando-se no conhecimento da estrutura cristalina e na simulação de todas as contribuições de espalhamento, calculadas utilizando-se o código FEFF 8.2³⁷.

A figura 14 mostra os dados experimentais (círculos abertos) correspondentes à amplitude da transformada de Fourier do sinal de EXAFS, medida na borda K do ferro para a amostra E22 à base de nanopartícula de ferrita de cobre, assim como algumas contribuições devido a caminhos de espalhamento simples de íons Fe^{3+} em sítios tetraédricos (A), octaédricos (B) e a soma das contribuições de espalhamento múltiplo (veja um exemplo em anexo da figura 14). O ajuste do espectro consiste em efetuar a soma ponderada de todas essas contribuições. Como esperado, somente as contribuições de espalhamento simples são relevantes para as duas primeiras esferas de coordenação (ligações Fe(A)-O e Fe(B)-O), isto

não é o caso para as esferas de coordenação maiores, onde contribuições de espalhamento múltiplos devem necessariamente ser levadas em conta ²⁶.

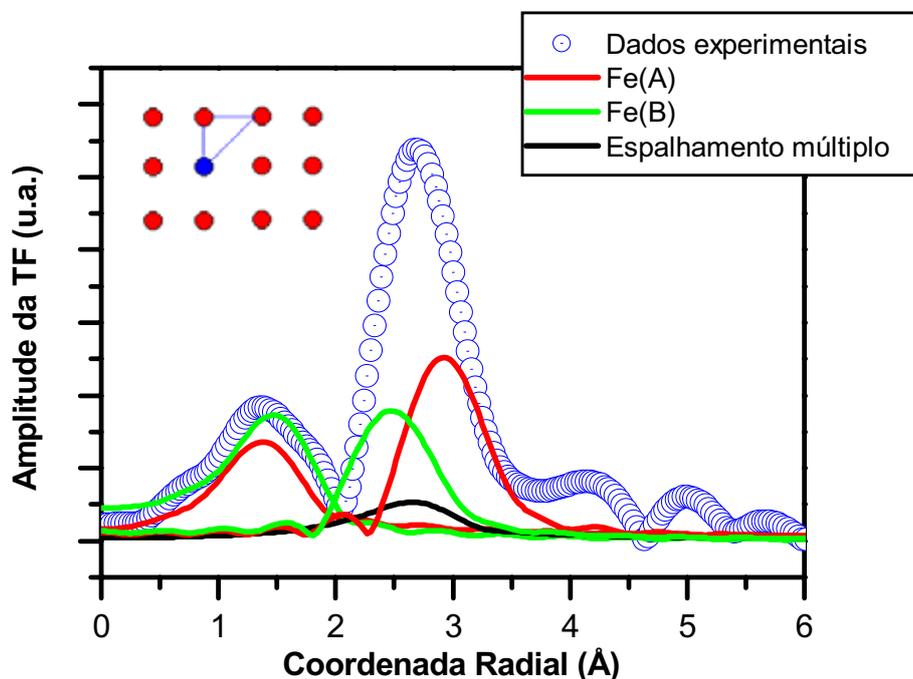


Figura 14 – Amplitude da transformada de Fourier do sinal de EXAFS, na borda K do ferro para a amostra E22 a base de nanopartículas de ferrita de cobre.

O ajuste do espectro em todas as bordas analisadas foi realizado num intervalo em R de 0,7 a 3,5 Å, utilizando uma janela do tipo Hanning. Isto correspondeu a um intervalo de valores de vetores de onda do fotoelétron k , variando de 3,5 a 7,3 Å⁻¹ até 2,6 a 11 Å⁻¹, de acordo com a borda e com a qualidade dos dados. A qualidade do ajuste é caracterizada por um parâmetro chamado “ R -factor”, que deve ser menor que 10%⁴³ no caso de um ajuste de boa qualidade. Em todas as amostras investigadas nesse trabalho sempre obtemos valores do “ R -factor” menores que 10%.

Inicialmente, ajustamos os espectros relativos aos materiais maciços, fixando-se o valor do número de coordenação e da distribuição dos cátions em sítios intersticiais de acordo com os valores correspondentes a estruturas ideais para cada material analisado. Esse procedimento permite a obtenção dos parâmetros atômicos de EXAFS da equação 2.5, como o livre caminho médio, a amplitude de retroespalhamento, o fator de redução da amplitude e o deslocamento total de fase do fotoelétron. Veja na figura 15 um exemplo típico de ajuste,

obtido no caso da ferrita de zinco maciça, na borda K do ferro a 150 K. As figuras 15a e 15b apresentam o módulo da transformada de Fourier no espaço dos R e a parte real da transformada de Fourier inversa no espaço dos k (contribuição filtrada das primeiras camadas de coordenação) respectivamente. Em cada figura, pode ser constatada a boa qualidade do ajuste efetuado.

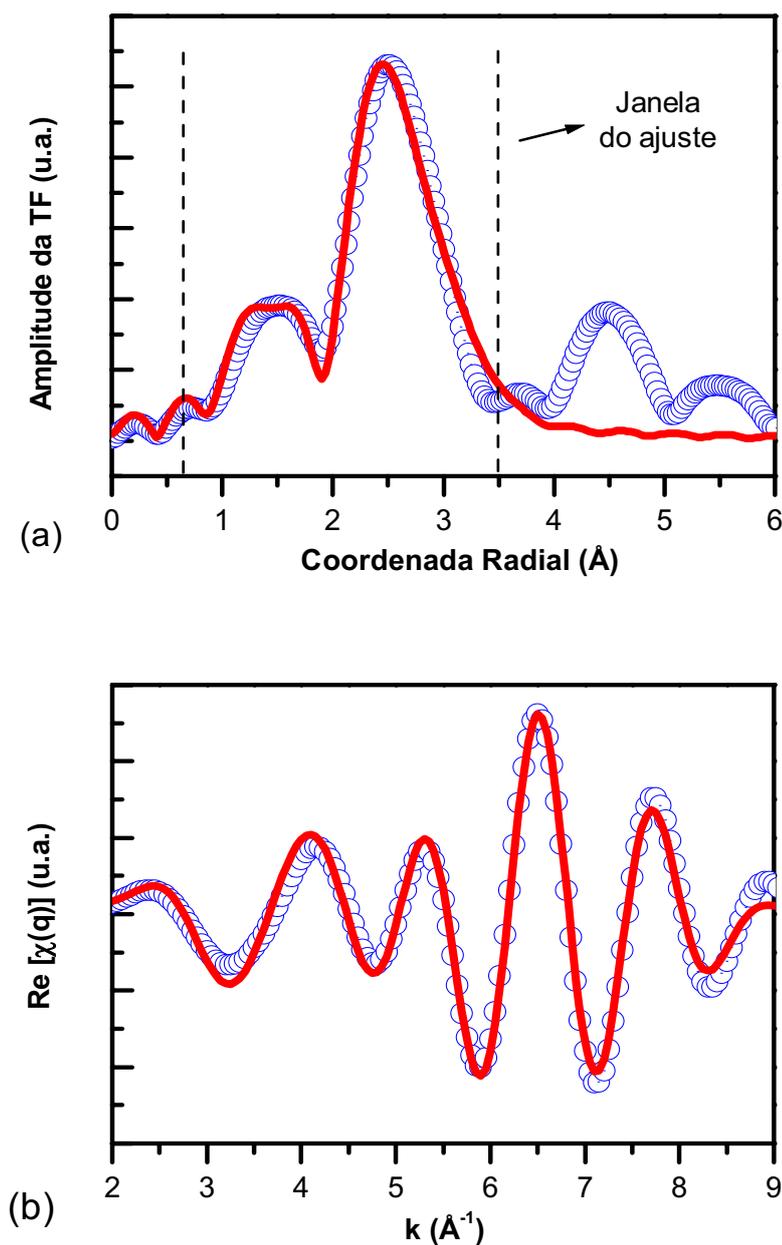


Figura 15 – (a) Módulo da Transformada de Fourier do espectro EXAFS obtido para a ferrita de zinco maciça, na borda K do ferro a 150 K no espaço dos R; (b) Parte real da Transformada de Fourier inversa no espaço dos k.

Uma vez determinados os parâmetros atômicos, o ajuste é realizado para os nanomateriais investigados e permite determinar parâmetros estruturais dos nanocristais tais como as distâncias interatômicas, o número médio de coordenação, (no caso desse parâmetro, a variação é escolhida identicamente para todas as camadas de coordenação), a distribuição dos cátions metálicos em ambos os sítios da estrutura espinélio e os fatores de Debye-Waller.

A figura 16 mostra a contribuição filtrada das primeiras camadas de coordenação (ou seja, as contribuições utilizadas no ajuste) e seu respectivo ajuste na borda K do ferro a 150 K (figura 16a) e na borda K do zinco a 20 K (figura 16b), para as nanopartículas e o material maciço padrão a base de ferrita de zinco. Os círculos abertos são os dados experimentais e a linha sólida representa o melhor ajuste. Como podemos ver, existe uma boa coerência entre os dados experimentais e o ajuste, fato que também se verifica para os outros tipos de amostras estudadas. No intuito de se conseguir resultados mais precisos, realizamos o ajuste em diversas temperaturas simultaneamente, quando possível. Dessa maneira, é possível também separar as contribuições estruturais e térmicas do fator de Debye-Waller.

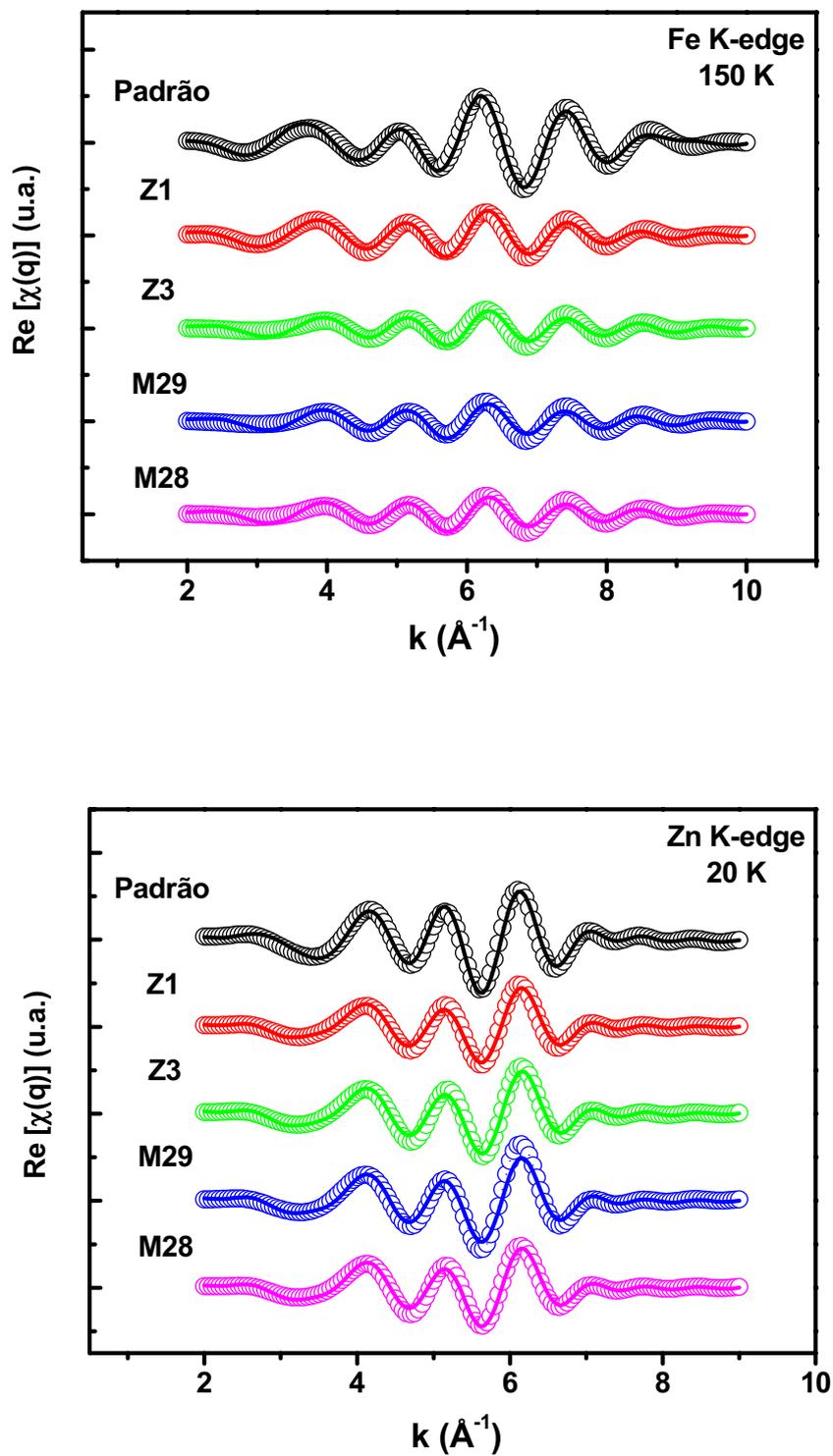


Figura 16 – Contribuição filtrada das primeiras camadas de coordenação e seus respectivos ajustes na (a) borda K do ferro a 150 K e (b) borda K do zinco a 20 K, para as nano-amostras e o respectivo material maciço (padrão).

5.2.2 – Distâncias interatômicas

A tabela 4 resume os resultados das distâncias interatômicas obtidas em ambas bordas (ferro e metal divalente) para as amostras estudadas por XAS nesse trabalho. Nessa tabela, o termo “Fe(A) – O” corresponde a distância em Å entre os íons de ferro em sítios tetraédricos (A) e a primeira camada de oxigênio em torno destes (vide figura 17a); o termo “Fe(B) – CM” corresponde a distância entre os íons de ferro em sítios octaédricos (B) e a primeira camada de cátion metálico em torno destes (o próprio ferro ou o metal divalente, dependendo do tipo de ferrita e se existe ou não redistribuição na estrutura); o termo “M(B) – O” corresponde à distância entre os íons de metal divalente em sítios octaédricos (B) e a primeira camada de oxigênio em torno destes (vide figura 17b); e assim por diante...

Amostras	Nome	D_{RX} (nm)	$Fe(A)$	$Fe(B)$	$Fe(B)$	$Fe(A)$	$M(A)$	$M(B)$	$M(B)$	$M(A)$
			– O (Å)	– O (Å)	– CM (Å)	– CM (Å)	– O (Å)	– O (Å)	– CM (Å)	– CM (Å)
Ferrita de Zinco	Maciço	–	–	2,05	2,96	–	1,92	–	–	3,54
	Z1	9,6	1,85	2,02	2,91	3,41	1,92	2,09	3,01	3,53
	Z3	12,4	1,85	2,01	2,90	3,40	1,92	2,09	3,01	3,53
	M29	13,9	1,85	2,01	2,90	3,40	1,92	2,09	3,01	3,53
	M28	7,9	1,85	2,01	2,90	3,40	1,92	2,09	3,01	3,53
Ferrita de Cobre	Maciço	–	1,86	2,02	2,92	3,42	–	2,03	2,92	–
	M04	15,2	1,87	2,04	2,94	3,44	1,87	2,04	2,94	3,44
	E22	13,8	1,89	2,06	2,97	3,49	1,87	2,03	2,93	3,44
	E12	10,2	1,87	2,04	2,94	3,44	1,87	2,03	2,93	3,44
Ferrita de Níquel	Maciço	–	1,98	2,00	2,96	3,47	–	1,98	2,94	–
	M20	9,2	1,97	2,00	2,95	3,46	1,96	1,99	2,94	3,44
	M18	6,0	1,98	2,00	2,96	3,47	1,97	1,99	2,95	3,46
	M21	5,3	1,98	2,00	2,96	3,47	1,98	2,01	2,97	3,48

Tabela 4 – Valores da distância interatômica obtidas pelo ajuste dos dados de EXAFS nas bordas K do ferro e do metal divalente correspondente. Os erros associados a esses resultados são de $\pm 0,01$ Å.

Desta forma, comparando-se as distâncias encontradas para os materiais maciços com relação às amostras de nanomateriais, constatamos um bom acordo, ou seja, as distâncias são relativamente próximas. Ainda esses valores não mudam com o tratamento térmico como podemos ver pela comparação entre as amostras Z1 e Z3. Vale ressaltar também que os resultados encontrados para as distâncias interatômicas pouco mudam com o tamanho dos

nanogrãos indicando que nanopartículas provenientes de sínteses diferentes cristalizam-se em estruturas parecidas entre si e também em estruturas próximas ao material maciço. O maior desvio encontrado é na borda K do ferro para as amostras à base de nanopartículas de ferrita de cobre, fato que pode ser relacionado com os resultados de dosagens química apresentadas no capítulo 1. São essas nanopartículas que apresentam um maior enriquecimento com ferro da camada superficial protetora, contribuindo, dessa maneira, para uma maior distorção das distâncias interatômicas desses nanogrãos em relação ao material maciço. Entretanto, na borda K do cobre, essas divergências desaparecem, pois os íons de Cu^{2+} se localizam, em sua maioria, no núcleo das partículas. Ainda na borda do metal divalente, o maior valor obtido para as distâncias interatômicas é observado no caso da ferrita de zinco devido ao raio iônico dos íons de zinco ser maior.

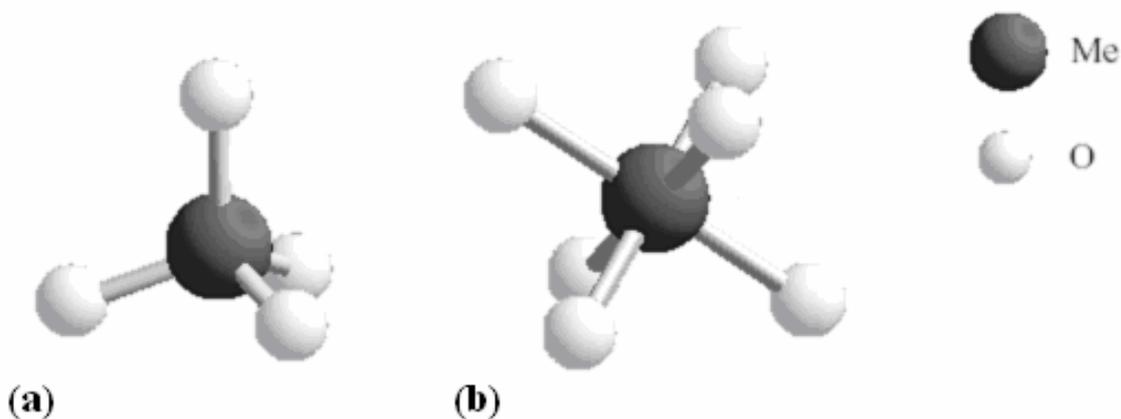


Figura 17 – Representação esquemática de um sítio tetraédrico (a) e octaédrico (b). Os átomos desenhados em preto são os cátions metálicos (Fe^{3+} ou M^{2+}) e os átomos em cinza são os íons de oxigênio.

5.2.3 – Efeito do tratamento de superfície na coordenação

A tabela 5 apresenta os valores determinados para a percentagem do número médio de coordenação em relação ao material maciço, NN , para todas as amostras estudadas por XAS. Essa variação foi considerada idêntica para todas as camadas de coordenação: vale ressaltar que esse é um primeiro modelo que estamos considerando e precisa ser melhorado utilizando simulações, que permitem determinar a variação do número de coordenação para cada camada de coordenação em função do tamanho das nanopartículas.

Na borda K do ferro, observamos no caso da amostra Z1 uma redução significativa do valor de NN para 65%, ou seja, logo após a etapa 1 de coprecipitação hidrotérmica, as

nanopartículas apresentam um número médio de coordenação 35% menor que a coordenação média apresentada pelo material maciço, um resultado já constatado qualitativamente e atribuído à existência da interface, que provoca uma redução da coordenação dos átomos da superfície. A comparação entre as amostras obtidas antes e depois do tratamento com nitrato férrico, amostras Z1 e Z3, indica uma redução ainda mais significativa, de 65 % para 48 %. Podemos atribuir essa redução ao tratamento térmico, efetuado para proteger as nanopartículas contra a dissolução em meio ácido, que enriquece com íons de ferro a superfície das partículas. Estes contribuem para a redução do número de coordenação visto que não possuem todos os vizinhos.

Amostras	Nome	D_{RX} (nm)	χ_M	NN	
				Borda K Ferro (%)	Borda K Metal (%)
Ferrita de Zinco	Maciço	–	–	100	100
	Z1	9,6	0,33	65	69
	Z3	12,4	0,24	48	78
	M29	13,9	0,27	51	82
	M28	7,9	0,20	54	81
Ferrita de Cobre	Maciço	–	–	100	100
	M04	15,2	0,19	69	93
	E22	13,8	0,15	56	92
	E12	10,2	0,13	47	98
Ferrita de Níquel	Maciço	–	–	100	100
	M20	9,2	0,19	55	87
	M18	6,0	0,18	52	92
	M21	5,3	0,17	50	95

Tabela 5 – Resultados do número de coordenação obtidos pelo ajuste dos dados de EXAFS, em ambas as bordas, para as amostras estudadas. Esse resultado é expresso como uma porcentagem em relação ao material maciço. O erro associado a esses resultados é de $\pm 3\%$.

A análise na borda do metal divalente (última coluna da tabela 5) mostra também uma diminuição do número médio de coordenação dos íons de zinco entre o material maciço e a amostra Z1 devido à coordenação menor dos íons da superfície. Entretanto, contrariamente ao que aconteceu na borda do ferro, a comparação entre as amostras obtidas antes e depois do tratamento com nitrato férrico indica um aumento do número médio de coordenação que varia

de 69 % para 78 % do valor associado ao material maciço. Esse resultado é consequência da etapa 2 efetuada durante a síntese. Após essa etapa, os íons de zinco estão majoritariamente presentes nos núcleos das partículas e não mais nas camadas superficiais, enriquecidas com íons de ferro. Assim, na borda do zinco, o número médio de coordenação aumenta após a etapa 2, pois é associado a íons dos núcleos das partículas, melhor coordenados que íons de superfície.

Esse mesmo efeito é observado na tabela 5 para as demais amostras de nanopartículas já que, de forma sistemática, o número médio de coordenação dos nanomateriais é sempre menor na borda do ferro do que na borda do metal divalente onde o valor de NN tende ao valor do material maciço.

Finalmente, quando comparamos os valores de NN obtidos na borda do metal divalente entre as diferentes ferritas, os resultados indicam que NN é menor para nanopartículas a base de ferrita de zinco e maior para nanopartículas a base de ferrita de cobre. Isto é coerente com os valores da fração molar de metal divalente (4ª coluna da tabela 5) que mostram que essa diverge mais do valor relativo à estequiometria ideal, igual a 0,33, para as amostras de nanopartículas a base de ferrita de cobre. Nessas partículas, a camada superficial contém muito pouco metal divalente e quando comparado com as nanopartículas de ferrita de zinco, cuja superfície contém maior quantidade de metal divalente, o número de coordenação dos íons de cobre é maior que o número de coordenação dos íons de zinco.

5.2.4 – Distribuição catiônica

Nessa seção, analisamos quantitativamente o efeito de redistribuição catiônica dos íons metálicos nos sítios intersticiais dos nanocristais sintetizados. A tabela 6 reúne o valor da percentagem de íons de ferro nos sítios tetraédricos (4ª coluna) e a percentagem dos íons de metais divalentes também em sítios tetraédricos (5ª coluna). A última coluna indica o parâmetro de ocupação (grau de inversão) definido no Capítulo 1.

Inicialmente, vale lembrar que a ferrita de zinco maciça cristaliza numa estrutura do tipo espinélio normal, com valor do parâmetro de ocupação igual a zero, todos os íons de zinco estando localizados em sítios tetraédricos (valor igual a 100% na 5ª coluna da tabela 6) e todos os íons de ferro estando localizados em sítios octaédricos (valor igual a 0% na 4ª coluna da tabela 6). Para a amostra Z1, encontramos na borda K do ferro 34% dos íons de ferro localizados em sítios tetraédricos, mostrando assim que as nanopartículas de ferrita de

zinco já apresentam uma distribuição diferente da distribuição associado a uma estrutura espinélio normal. No caso da amostra Z3, esse número aumentou para 52%, indicando que os íons de ferro que enriquecem a superfície devido ao tratamento térmico se localizam, em sua maior parte, em sítios tetraédricos. Valores próximos foram também determinados para as amostras M29 e M28 (pós obtidos, como na amostra Z3, depois da etapa 3 de síntese).

Amostras	Nome	D_{RX} (nm)	% de ocupação (A)		x
			Borda K Ferro	Borda K Metal	
Ferrita de Zinco	Maciço	–	00	100	0
	Z1	9,6	34	64	0,36
	Z3	12,4	52	64	0,36
	M29	13,9	53	67	0,33
	M28	7,9	55	68	0,32
Ferrita de Cobre	Maciço	–	50	00	1
	M04	15,2	46	01	0,99
	E22	13,8	41	06	0,94
	E12	10,2	49	01	0,99

Tabela 6 – Resultados dos parâmetros de distribuição catiônica determinados pelo ajuste dos dados de EXAFS, em ambas as bordas, para as amostras a base de ferritas de zinco e cobre estudadas nesse trabalho. Os erros associados a esses resultados são $\pm 5\%$.

Na borda do zinco, o valor encontrado para a amostra Z1 é de somente 64% de íons de zinco ocupando os sítios tetraédricos ou 36% de íons de zinco ocupando os sítios octaédricos. Esse último valor está em excelente acordo com o valor determinado na borda do ferro, igual a 34%, um resultado que mostra sem ambigüidade que houve uma inversão catiônica na estrutura, ou seja, íons de ferro migraram para sítios tetraédricos e íons de zinco migraram para os sítios octaédricos. Ainda, quando comparamos as amostras Z1 e Z3, na borda do zinco, vemos que esse valor não muda, comprovando que esta inversão já ocorre durante a etapa de coprecipitação (etapa 1) e não muda durante a etapa 2. Ainda, se observarmos os valores do parâmetro de ocupação para as demais nanopartículas de ferrita de zinco, na borda do zinco, podemos perceber que os valores não mudam muito, continuam próximos de 0,33.

No caso das amostras a base de ferrita de cobre que é uma ferrita do tipo espinélio inverso, metade dos íons Fe^{3+} se localizam em sítios tetraédricos e a outra metade em sítios octaédricos, os íons Cu^{2+} encontrando-se em sítios octaédricos. Esse valor é fixado no caso do

material maciço, pelas percentagens de íons de ferro e cobre em sítios tetraédricos, 50% e 0% respectivamente.

A tabela 6 mostra também, pela percentagem de ocupação dos cátions metálicos em sítios tetraédricos, da estrutura determinada em ambas as bordas, que a inversão catiônica para os nanomateriais sintetizados a base de ferrita de cobre é menor que para as nanopartículas a base de ferrita de zinco.

Ainda o conjunto de dados coletados no caso das amostras a base de ferrita de níquel não permite a obtenção de valores precisos para a distribuição catiônica, provavelmente em razão de uma só medida a 300 K e também pelo fato de não ter utilizado, nesse caso, uma fonte de luz síncrotron. Entretanto, os espectros foram ajustados utilizando um valor de grau de inversão determinado por medidas de espectroscopia Mössbauer em presença de um campo externo ($x \sim 0,88$)⁴⁴.

5.2.5 – Desordem estrutural e térmica: efeito do tamanho

Através de medidas efetuadas em várias temperaturas e dos ajustes efetuados simultaneamente em todas as temperaturas, foi possível separar as contribuições dinâmicas e estáticas do fator Debye-Waller e , conseqüentemente, obter resultados a respeito da desordem estrutural.

A tabela 7 apresenta os valores encontrados para o fator Debye-Waller total (estrutural + térmico) para a primeira camada de coordenação em torno dos íons Fe^{3+} , na borda do ferro, no caso de três amostras à base de ferrita de zinco e do respectivo material maciço. Podemos ver que à medida que a temperatura aumenta o fator Debye-Waller também aumenta, pois se aumenta o grau de agitação térmica das moléculas.

O valor do fator Debye-Waller estrutural ($\sigma^2_{\text{estrutural}}$) também é apresentado na tabela 7. Esse valor mostra que quando fazemos o tratamento térmico nas nanopartículas, aumentamos a desordem estrutural devido ao adionamento de íons Fe^{3+} na superfície dos nanogrãos (comparação dos valores para as amostras Z1 e Z3). Ainda existe um aumento do $\sigma^2_{\text{estrutural}}$ entre as amostras Z3 e M28, indicando um aumento na desordem do sistema à medida que o tamanho das amostras diminui. Essa verificação não pode ser explicada somente pela redução do tamanho (aumento na relação superfície/volume devido à quebra da simetria translacional em superfícies, conduzindo a uma reorganização, no sentido de mudar as distribuições das ligações), mas também pela diferente quantidade de íons Fe^{3+} adicionada na superfície das

nanopartículas (ver o parâmetro X_M , na tabela 5 do capítulo 1). Esse parâmetro nos mostra que a fração molar em metal divalente decresce à medida que o diâmetro diminui. Vale ressaltar que a análise na borda do zinco é idêntica.

Nome	D_{RX} (nm)	$\sigma^2_{\text{estrutural}}$ (10^{-3}\AA^2)	σ^2 (10^{-3}\AA^2)		
			20 K	150 K	300 K
Maciço	–	1,2	9,6	14,0	23,7
Z1	9,6	1,3	9,6	14,1	23,7
Z3	12,4	1,6	9,9	14,3	24,0
M28	7,9	3,1	11,4	15,8	25,5

Tabela 7 – Resultados do fator Debye-Waller determinados pelo ajuste dos dados de EXAFS, para algumas amostras de ferrita de zinco estudadas nesse trabalho. Os erros associados a esses resultados são $\pm 0,2 \cdot 10^{-3} \text{\AA}^2$.

6 – Conclusão

A espectroscopia de absorção de raios x é um método bem adaptado para o estudo de nanogrãos magnéticos: permite obter a valência média dos íons estudados, pela análise da região de XANES, e a verificação da redução do número de coordenação à medida que os nanogrãos diminuem bem como a percentagem de inversão catiônica dentro da estrutura cristalina, pela análise na região de EXAFS.

Dessa forma, análise na região de XANES pôde nos mostrar que a valência média dos íons de ferro nas ferritas estudadas é +3 enquanto que a valência dos metais (zinco, cobre ou níquel) é +2. No que concerne a um minucioso estudo, nessa região de baixa energia, será necessário realizar cálculos “*ab initio*” no intuito de simular o espectro e, a partir dessa simulação, podemos determinar a posição atômica dos vizinhos, bem como, as distâncias interatômicas e ângulos de ligação.

Através de medidas efetuadas em várias temperaturas e dos ajustes efetuados simultaneamente em todas as temperaturas, foi possível separar as contribuições dinâmicas e estáticas do fator Debye-Waller. e conseqüentemente obter resultados a respeito da desordem estrutural, indicando um aumento na desordem do sistema à medida que o tamanho das amostras diminui. Essa verificação não pode ser explicada somente pela redução do tamanho, mas também pela diferente quantidade de íons Fe^{3+} adicionada na superfície das nanopartículas.

Principalmente pela análise da ferrita de zinco, na região de EXAFS, pudemos corroborar o modelo “núcleo-superfície” de composição química para os nanogrãos, introduzido no capítulo 1, por medidas químicas. Essa tática, como visto anteriormente, foi imposta pela instabilidade química da ferrita em meio ácido. Dessa forma, esses resultados nos levam a acreditar que a partícula é constituída por um núcleo de ferrita (MFe_2O_4) que possui inversão catiônica diferente do material maciço circundada por uma camada superficial rica em ferro, de composição média $FeFe_2O_4$.

7 – Referências

- ¹ M. Henderson. “*CLCR Daresbury Laboratory: Annual Report*”. (1997-1998).
- ² H. Winick and S. Doniach. “*Synchrotron Radiation Research*”. New York: Plenum Press (1980).
- ³ P. Behrens. *Trac-Trends Anal. Chem.* **11(7)**, 234 (1992).
- ⁴ G.E.Jr Brown, C.J. Chisholm, G.A. Parks, K.F. Hayes, J.O. Leckie and A.L. Roe. *Am. Chem. Soc.* **196**, 66 (1988).
- ⁵ V.G. Harris, N.C. Koon, C.M. Williams, Q. Zhang, M. Abe, P.K. Kirkland and D.A. McKeown. *IEEE Trans. Mag.* **31 (6)**, 3473 (1995).
- ⁶ L. Signorini, L. Pasquini, L. Savini, F. Boscherini, E. Bonetti, A. Giglia, M. Piedo, N. Mahne and S. Nannarone, *Phys. Rev.B* **68**, 195423 (2003).
- ⁷ V.G. Harris, N.C. Koon, C.M. Williams, Q. Zhang, M. Abe and P.K. Kirkland. *Appl. Phys. Lett.* **68 (15)**, 2082 (1996).
- ⁸ M.F.F. Lelis, A.O. Porto, C.M. Gonçalves and J.D. Fabris. *J. Magn. Magn. Mater.* **278**, 263 (2004).
- ⁹ A. Manceau and W.P. Gates. *Clays Clay Miner.* **45(3)** 448 (1997).

-
- ¹⁰ B.K. Teo and C.D. Joy. “*EXAFS Spectroscopy Techniques and Applications*”. Plenum Press, New York (1980).
- ¹¹ H.Y. Lee, T.B. Wu and J.F. Lee. *J. Appl. Phys.* **80**, 2175 (1996).
- ¹² E.A. Stern. *Phys. Rev. B* **10**, 3027 (1974).
- ¹³ C.A. Aslhey and S. Doniach. *Phys. Rev. B* **11(4)**, 1279 (1975).
- ¹⁴ D. Zanchet, B.D. Hall and D. Ugarte. “*Characterization of Nanophase Materials*”. VCH-Wiley, Weinheim (1999).
- ¹⁵ A. Claassen. *Proc. Phys. Soc.* **38**, 482 (1925-1926).
- ¹⁶ C.G. Shull, E.O. Wollan and W.C. Koehler. *Phys. Rev.* **84**, 912 (1951).
- ¹⁷ M.G. Kim, K.S. Kwack, K.S. Roh and C.H. Yo. *Bull. Korean Chem. Soc.* **18(7)**, 743 (1997).
- ¹⁸ G.Y. Yurkov, S.P. Gubin, D.A. Pankratov, Y.A. Koksharov, A.V. Kozinkin, Y.I. Spichkin, T.I. Nedoseikina, I.V. Pirog and V.G. Vlasenko. *Inorg. Mater.* **38**, 137 (2002).
- ¹⁹ T. Liu, L. Guo, Y. Tao, T.D. Hu, Y.N. Xie and J. Zhang. *NanoStructured Mater.* **11(8)**, 1329 (1999).
- ²⁰ L. Guo, Z. Wu, T. Liu and S. Yang. *Phys. E.* **8**, 199 (2000).
- ²¹ J. Rockenberger. *J. Phys. Chem.* **101**, 2691 (1997).
- ²² A. Balerna. *Surf. Sci.* **156**, 206 (1985).
- ²³ A. Balerna and S. Mobílio. *Phys. Rev. B* **34**, 2293 (1986).
- ²⁴ A. Paolone, C. Castellano, R. Cantelli, G. Rouse and C. Masquelier. *Phys. Rev. B.* **68**, 014108 (2003).
- ²⁵ D. Zanchet, H. Toletino, M.C. Martins Alves, O.L. Alves and D. Ugarte. *Chem. Phys. Lett.* **323**, 167 (2000).
- ²⁶ R. Revel, D. Bazin, E. Elkaim, Y. Kihn and H. Dexpert. *J. Phys. Chem. B.* **104**, 9829 (2000).

-
- ²⁷ H. Roussel, V. Briois, E. Elkaim, A. De Roy and J.P. Besse. *J. Phys. Chem. B.* **104**, 5915 (2000).
- ²⁸ A.S. Albuquerque, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo and M.C.M. Alves. *J. Appl. Phys.* **87(9)**, 4352 (2000).
- ²⁹ M. Borovsky. *J. Phys. IV* **7**, C2-259 (1997).
- ³⁰ A. I. Frenkel, C. W. Hills and R. G. Nuzzo. *J. Phys. Chem. B* **105(51)**, 12689 (2001).
- ³¹ V.G. Harris, N.C. Koon, C.M. Williams, Q. Zhang and M. Abe. *J. Appl. Phys.* **79 (8)**, 4561 (1996).
- ³² A. Yang, V.G. Harris, S. Calvin, X. Zuo and C. Vittoria. *IEEE Trans. Magn.* **40(4)**, 2802 (2004).
- ³³ D.J. Fatemi, V.G. Harris, V.B. Browning and J.P. Kirkland. *J. Appl. Phys.* **83 (11)**, 6867 (1998).
- ³⁴ H.H. Hamdeh, J.C. Ho, S.A. Oliver, R.J. Willey, G. Oliveri and G. Busca. *J. Appl. Phys.* **81**, 1851 (1997).
- ³⁵ S.A. Morrison, C.L. Cahill, E.E. Carpenter, S. Calvin, R. Swaminathan, M.E. McHenry and V.G. Harris. *J. Appl. Phys.* **95(11)**, 6392 (2004).
- ³⁶ M. Newville. *J. Synchrotron Rad.* **8**, 322 (2001).
- ³⁷ A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. D. Conradson. *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).
- ³⁸ G. Calas and J. Petiau. *Solid State Commun.* **48**, 625 (1983).
- ³⁹ T. Jians and D.E. Ellis. *J. Mater. Res.* **11(12)**, 2242 (1996).
- ⁴⁰ J.M. Combes, A. Manceau, G. Calas and J.Y. Bottero. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 583 (1989).
- ⁴¹ A. Manceau, J.M. Combes and G. Calas. *Clays Clay Miner.* **38**, 331 (1990).
- ⁴² E.E. Carpenter, C.J. O'Connor and V.G. Harris, *J. Appl. Phys.* **85(8)** 5175 (1999).

⁴³ Veja documento do FEFFIT no site: cars1.chigago.edu:80~newville.feffit/.

⁴⁴ E.C. Sousa, M.H. Sousa, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, M.F.C.L. Lara, F.A. Tourinho and J. Depeyrot. *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **20-21**, 694 (2004).

CAPÍTULO 3 – REFINAMENTO DE RIETVELD DOS ESPECTROS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

1 – A DIFRAÇÃO DE RAIOS X	99
1.1 – HISTÓRICO.....	99
1.2 – A DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	99
1.2.1 – Espalhamento coerente por um elétron: espalhamento de Thomson	99
1.2.2 – Espalhamento por um cristal.....	100
1.2.3 – Efeito de agitação térmica: fator Debye-Waller	101
1.2.4 – Fator de Lorentz e fator de polarização.....	102
1.2.5 – Fatores de correção da intensidade espalhada	103
1.2.6 – Largura do feixe difratado.....	104
2 – O MÉTODO DE RIETVELD – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	105
2.1 – PRINCÍPIOS DO MÉTODO DE RIETVELD.....	106
2.2 – INTENSIDADE CALCULADA	107
2.3 – FATORES DE QUALIDADE DO REFINAMENTO	108
2.3.1 – Indicador de qualidade.....	108
2.3.2 – Indicador de precisão.....	109
3 – INVESTIGAÇÕES ESTRUTURAIS DE NANOPARTÍCULAS DE FERROFLUIDOS	109
3.1 – APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD EM SISTEMAS NANOSCÓPICOS.....	109
3.2 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS APÓS A ETAPA 1 DA SÍNTESE.....	111
3.2.1 – Procedimentos utilizados para o refinamento dos difratogramas obtidos	111
3.2.2 – Determinação do diâmetro médio e do parâmetro de imperfeição cristalina.....	112
3.2.3 – Resultados dos refinamentos efetuados	115
3.3 – DESCRIÇÃO DO MODELO “NÚCLEO-SUPERFÍCIE” UTILIZADO NO REFINAMENTO DAS NANOESTRUTURAS	117
3.4 – RESULTADOS DO MODELO	118
3.4.1 – Parâmetro de malha e posição do íon oxigênio	119
3.4.2 – Densidade da partícula.....	120
3.5 – CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA	122
3.5.1 – Experiências realizadas.....	122
3.5.2 – Resultados de m_s^{eff} : efeito de confinamento espacial	123
4 – CONCLUSÃO	125
5 – BIBLIOGRAFIA.....	126

CAPÍTULO 3 – REFINAMENTO DE RIETVELD DOS ESPECTROS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X



Devido ao tamanho reduzido, as nanopartículas magnéticas de ferritas do tipo espinélio que constituem os EDL-MF são materiais de grande interesse e de extrema importância para aplicações tecnológicas e biomédicas, já que possuem propriedades diferentes em comparação com os materiais maciços. Particularmente, na medicina, devido a sua manipulabilidade à distância pela aplicação de um campo magnético externo, cada nanopartícula pode ser usada, por exemplo, para transportar drogas em direção a regiões específicas do corpo para uma terapia mais eficiente¹. Tais aplicações requerem nanopartículas que podem ser funcionalizadas com moléculas biológicas para que estas possam interagir com o sistema biológico humano. Devido à relação entre as propriedades magnéticas, químicas e estruturais, um claro entendimento da cristalografia das nanopartículas é essencial para controlar suas propriedades bem como a adsorção de moléculas biológicas na superfície destas antes da funcionalização.

Nesse sentido, apresentamos nesse capítulo, resultados de difração de raios x obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Utilizamos o refinamento de Rietveld dos dados padrões obtidos no intuito de complementar os resultados de espectroscopia de absorção de raios x, apresentados no capítulo anterior.

Desta forma, a primeira seção desse capítulo trata de fundamentar teoricamente alguns princípios básicos e fatores essenciais da teoria de difração, utilizados no método de refinamento. Em seguida, são apresentadas as bases do método de Rietveld e, em particular, o cálculo da intensidade do feixe difratado. Ainda mostramos que o método se apóia em critérios objetivos de qualidade. A terceira seção reúne o método desenvolvido, que leva em conta a complexidade físico-química dos nanomateriais investigados nesse trabalho e, os resultados obtidos, mostram, mais uma vez, a importância fundamental das investigações estruturais.

1 – A difração de raios x

1.1 – HISTÓRICO

Quando se fala em raios x, a primeira aplicação que vem à mente da maioria das pessoas é a radiografia, processo que usa essa radiação para visualizar a parte interna do corpo humano. De fato, essa é a mais comum das aplicações desse tipo de radiação e a primeira a ser utilizada desde a sua descoberta, por Wilhelm Conrad Röntgen em 1895, quando realizava experimentos com descargas elétricas em gases rarefeitos. Por este descobrimento, Röntgen ganhou o Prêmio Nobel de 1901.

A primeira aplicação desses raios x na física foi o fenômeno de difração em cristais, investigado por Max von Laue a partir de 1912, ao discutir com Ewald sobre o modelo teórico da sua tese de doutorado, modelo que consistia em pequenos osciladores tridimensionais, espaçados periodicamente, com distâncias da ordem de 10^{-10} m. Dos experimentos de Röntgen, Laue sabia que o comprimento de onda dos raios x era da mesma ordem de grandeza que essa distância e propôs de considerar o cristal como uma grade ideal para a difração dos raios x. Laue conseguiu então obter o primeiro diagrama de difração e formulou também a primeira teoria de difração de raios x pelos cristais, obtendo assim o prêmio Nobel de Física em 1914.

No ano seguinte, em 1915, W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg ganharam o prêmio Nobel de Física por terem desenvolvido uma teoria mais prática de difração de raios x, como instrumento de análise estrutural dos materiais. Esta descoberta, que é devido aos feixes de raios x serem difratados pelos cristais e também pelo fato deles serem ondas eletromagnéticas com comprimento de onda, λ , da mesma ordem das distâncias interatômicas, ($\sim 10^{-10}$ m = 1 Å), foi de fundamental importância para o nascimento da Física do Estado Sólido, pois esta permitiu a investigação do arranjo ordenado dos sólidos.

1.2 – A DIFRAÇÃO DE RAIOS X

1.2.1 – Espalhamento coerente por um elétron: espalhamento de Thomson

Supomos 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 incidente exerce uma força sobre a partícula, produzindo um movimento oscilatório com aceleração dependente do campo elétrico. De acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo, uma partícula carregada em movimento acelerado cria uma radiação eletromagnética. Thomson mostrou que a intensidade espalhada pelo elétron, num ponto r do espaço, é dada por:

$$I_{Th} = I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \text{sen}^2 \varphi, \quad (3.1)$$

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

$$\text{sen} \varphi = P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}, \quad (3.2)$$

ainda chamado de fator de polarização. Este sugere que a intensidade espalhada é máxima na direção do feixe incidente enquanto é mínima na direção perpendicular.

1.2.2 – Espalhamento por um cristal

Essa seção trata das figuras de difração produzidas pela interação entre as ondas e a matéria. Esses padrões são produzidos por um sistema de átomos que são, em primeira aproximação, considerados estacionários e pertencem a uma estrutura cristalina organizada em planos reticulares. A condição para que ocorra interferência construtiva (figura 1), ou seja, raios difratados na direção 2θ , ângulo entre a direção do feixe incidente e a direção de observação é dada pela lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \text{sen} \theta = n\lambda, \quad (3.3)$$

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

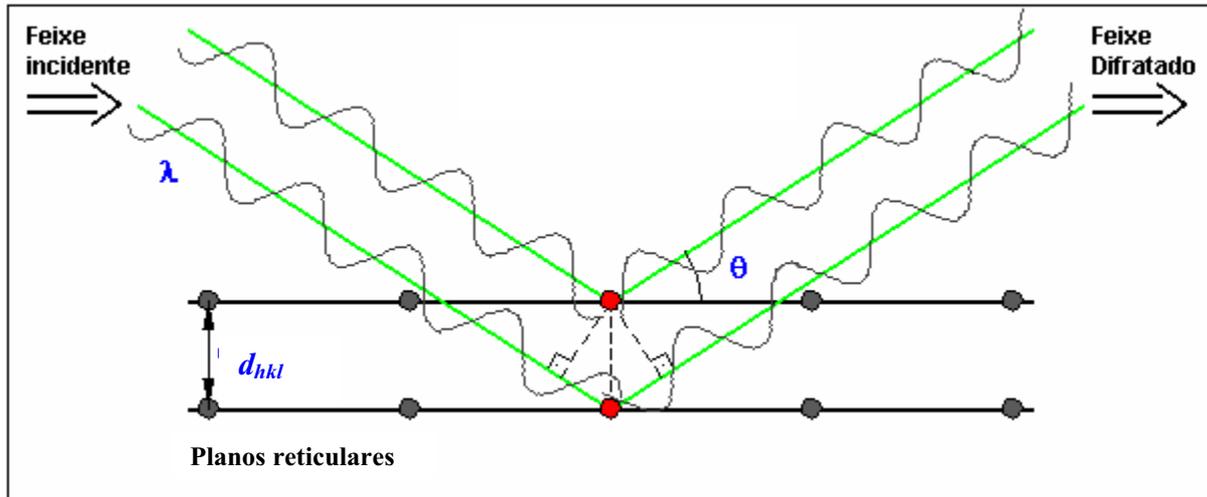


Figura 1 – Esquema para explicação dos Bragg para o fenômeno de difração de raios x em cristais.

Considerando o cristal como sendo a repetição infinita e periódica de uma base (conjunto de átomos idênticos ou não) em cada nó do retículo, a amplitude da onda espalhada pelo plano hkl , normalizada pela radiação espalhada por um único elétron, é dada pelo fator de estrutura, F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_j n_j f_{j0} \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (3.4)$$

onde a somatória é efetuada 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 3.1).

1.2.3 – Efeito de agitação térmica: fator Debye-Waller

Em uma estrutura cristalina os átomos não estão em repouso, mas oscilam em torno de suas posições de equilíbrio r_j , modificando a sua capacidade de espalhar. Nesse contexto é preciso introduzir no cálculo do fator de estrutura um termo de flutuação Δr_j e a equação 3.4 pode ser re-escrita substituindo o fator de espalhamento do átomo em repouso f_{j0} por um por

um fator de espalhamento f_j que leva em conta essas oscilações. No caso de um modelo isotrópico este escreve-se:

$$f_j = f_{jo} \exp\left[-B_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right], \quad (3.5)$$

onde $B_j = 8 \pi^2 U_j$ é o parâmetro de vibração isotrópica do átomo j , U_j^2 sendo o quadrado da amplitude média de vibração do átomo em relação a sua posição de equilíbrio. Como consequência a densidade eletrônica do átomo se torna mais difusa, reduzindo assim a capacidade de espalhamento com valores crescentes de $\sin\theta/\lambda$.

1.2.4 – Fator de Lorentz e fator de polarização

Na descrição de Ewald, o fenômeno de difração 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. Entretanto, na prática, esse tempo é diferente para cada nó do espaço recíproco, ou seja, para cada posição de difração. Fatores como divergência do feixe e feixe não totalmente 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. Este é o fator de Lorentz, dado no caso de um difratômetro de pó ($\theta-2\theta$) por:

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} \quad (3.6)$$

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

$$L_p = \frac{P_h + (1 - P_h) \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3.7)$$

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

1.2.5 – Fatores de correção da intensidade espalhada

Coeficiente de extinção:

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

A extinção secundária ocorre devido à atenuação da intensidade do feixe de raios x quando atravessa um material. A intensidade do feixe de raios x é reduzida devido à absorção e conversão em energia térmica. Desta forma, a difração em planos sucessivos da rede causa, nos planos mais profundos, redução da intensidade incidente e, portanto, da intensidade espalhada.

Correção de absorção:

Quando um feixe de raios x incide em um determinado material, várias formas de interação acontecem fazendo com que o feixe emergente tenha uma intensidade menor que a do feixe incidente. Dizemos neste caso que ocorreu *absorção* da radiação pelo material.

Essa absorção da radiação pela matéria ocorre devido a interações entre a radiação incidente e os átomos do material. Os principais fenômenos físicos relacionados com a absorção pelo material são: efeito fotoelétrico, espalhamentos Compton e Rayleigh...

Correção de fundo contínuo (“background”)

A radiação de fundo 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 fatores.

1.2.6 – Largura do feixe difratado

Tamanho finito do cristal

Um cristal perfeito é constituído pela repetição infinita e periódica de uma base utilizando-se as operações de simetria de posição e translação. Nesse caso, a intensidade difratada corresponde a uma linha infinitamente fina (pico de Dirac). A redução da extensão do cristal conduz a um alargamento do pico de difração, como observado primeiramente por Scherrer em 1918. O tamanho cristalino é relacionado com a largura do pico, pela chamada “fórmula de Scherrer”²:

$$D_{RX} = \frac{K\lambda}{\{\beta \cos \theta\}} \quad (3.8)$$

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

Efeitos instrumentais

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 do pico utilizando-se um monocristal padrão, no caso de nosso experimento uma amostra padrão de silício. A amostra padrão deve ser livre de deformação e ter cristalito suficientemente grande para não causar alargamento físico.

Parâmetro de imperfeição cristalina (“strain”)

O parâmetro de imperfeição cristalina ou “strain” é definido como a deformação de um objeto dividido pelo seu tamanho, $\Delta d_{hkl}/d$. O efeito dessa distorção no pico de difração pode ser evidenciado de forma simples diferenciando-se a lei de Bragg:

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \sim \left| \frac{\Delta \theta}{\operatorname{tg} \theta} \right| \quad (3.9)$$

Assim mostrando que uma pequena deformação Δd_{hkl} cria um alargamento do pico $\Delta \theta$. Em cristais podemos observar dois tipos de distorções:

Uma deformação uniforme, quando a célula unitária expande ou contrai de uma maneira isotrópica. Isso somente conduz a uma mudança no parâmetro de malha e há um deslocamento do pico. Não existe largura de pico associado com esse tipo de imperfeição.

Uma deformação não-uniforme que conduz a um deslocamento sistemático dos átomos a partir das posições ideais causando um alargamento do pico. Esse tipo de distorção é associado a defeitos pontuais (vacâncias, desordem na posição, etc.), deformação plástica (filmes finos, metais trabalhados a frio, etc.) ou pobre cristalinidade

Stokes e Wilson (1944) foram os primeiros a observarem que o “*strain*” (S) ou as imperfeições cristalinas alargam os picos de difração de maneira diferente daquela relativa ao tamanho finito. Deduziram a seguinte expressão:

$$S = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta} \quad (3.10)$$

Vale notar que as larguras provocadas por distorções e tamanho finito possuem diferente dependência em θ . Desta forma, podemos separar esses dois efeitos. Williamson e Hall (1953) propuseram um método³ para separar essas duas contribuições pelo comportamento da largura do pico em função de 2θ :

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D_{RX}} + 4S \operatorname{sen} \theta \quad (3.11)$$

2 – O método de Rietveld – Fundamentação Teórica

Amostras policristalinas 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 em um gráfico da intensidade, medida em contagens de fótons por segundo, em função da posição angular. A geometria mais utilizada é a de Bragg-Brentano, onde um feixe de radiação monocromática incide em uma amostra descrevendo um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move em 2θ .

A popularização dessa técnica se deu devido à facilidade tanto na preparação das amostras como na interpretação dos resultados. Esta simplicidade tem permitido o desenvolvimento de poderosos métodos cristalográficos, que tem sido utilizado extensivamente na determinação da estrutura dos materiais, dentre eles, o método de Rietveld.

2.1 – PRINCÍPIOS DO MÉTODO DE RIETVELD

Rietveld, em 1969, procurando soluções analíticas no estudo de difração de nêutrons, criou o primeiro programa computacional de tratamento dos dados, possibilitando assim, a obtenção de informações mais confiáveis sobre a estrutura cristalina e permitindo uma maior precisão na determinação dos parâmetros de malha, do tamanho das partículas, orientação preferencial e na análise quantitativa de amostras polifásicas. Posteriormente, o método foi estendido para o estudo de difração de raios x. O método de Rietveld^{4,5} é um método de refinamento de estruturas cristalinas, que utiliza dados de difração de pó de raios x ou nêutrons. Nesse sentido, 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, pelo método dos mínimos quadrados. A função minimização, M_p , é, portanto, dada por:

$$M_p = \sum w(I_o - I_c)^2 \quad (3.12)$$

onde I_o é intensidade medida no iésimo passo, I_c sendo a intensidade calculada para o mesmo dado, multiplicada por um fator de ponderação $w = 1/I_o$.

Os pré-requisitos básicos para o refinamento de Rietveld são utilizar dados de boa qualidade, incremento 2θ constante e, por ser um método de refinamento, inicialmente fornecer alguns parâmetros que sejam parecidos com a estrutura ideal (basicamente posições atômicas, fatores de vibração atômica, número de ocupação, parâmetros de rede e grupo

espacial), pois o padrão de difração calculado é ajustado (refinado) com base neste modelo inicialmente fornecido.

2.2 – INTENSIDADE CALCULADA

Uma grande quantidade de cálculos está envolvida no método e, portanto, são necessários programas computacionais especialmente escritos para isso. Existem atualmente vários programas computacionais dedicados à implementação desse método. Dentre esses programas, utilizamos nesse trabalho, devido ao seu uso na literatura, o programa “*General Structure Analysis System*” (GSAS), desenvolvido por Larson e Von Dreele⁶.

Nesse programa, a intensidade teórica calculada I_c , é dada por:

$$I_c = I_b + S \sum_p \left(\frac{S_p F_p^2 H_p E_p A_p O_p M_p L_p}{V_p} \right) \quad (3.13)$$

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

Fator de escala

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. A aproximação correta do fator de escala é fundamental na análise quantitativa de fases.

Fator de escala específico para cada fase p

A análise quantitativa de fases baseia-se em três considerações: se (i) cada material cristalino produz um padrão de difração característico; (ii) as intensidades 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 relativas de massa das fases que constituem a amostra podem ser obtidas dos fatores de escala obtidos pelo método de Rietveld. Esse fator de escala é aplicado somente a reflexões da *p*-ésima fase.

Função de perfil do pico

Devido ao fato dos picos não serem uma função delta, eles devem ser descritos por uma função analítica de distribuição. A função mais utilizada para ajuste do perfil de difração é a pseudo-Voigt que é uma combinação linear de uma função lorentziana com uma função 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

A orientação preferencial ocorre quando os cristalitos presentes em uma amostra tendem a se orientar mais em uma direção (ou conjunto de direções) do que em outras, ao invés de assumirem uma distribuição aleatória provocando alteração nas intensidades relativas das reflexões.

2.3 – FATORES DE QUALIDADE DO REFINAMENTO

Embora um gráfico da diferença entre a curva ajustada e os dados experimentais seja provavelmente a melhor maneira de informar a qualidade do refinamento, essa deve ser caracterizada por critérios quantitativos.

2.3.1 – Indicador de qualidade

O indicador de qualidade χ^2 ou “*goodness of fit*” (Gof), é uma medida estatística da qualidade do ajuste. Funciona não somente para ajustes que utilizam o método de Rietveld, mas para qualquer outro tipo de ajuste. É dado pela fórmula:

$$\chi^2 = \frac{M_p}{N_{\text{observáveis}} - N_{\text{variáveis}}} \quad (3.14)$$

onde M_p é a função minimização dada por 3.1.2, $N_{\text{observáveis}}$ é o número de pontos experimentais e $N_{\text{variáveis}}$ é o número de variáveis utilizado no processo de ajuste. Em outras palavras, χ^2 mede o quanto, em média, os dados estão distantes (desvios ao quadrado) da curva ajustada.

2.3.2 – Indicador de precisão

O indicador de precisão R_{wp} (“reliability factor”), é definido por:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M_p}{\sum wI_o^2}} \quad (3.15)$$

Esse indicador é útil para a avaliação de um refinamento, especialmente no exemplo de melhorias pequenas efetuadas entre um refinamento e outro, entretanto, não deve ser sempre super interpretado. Em particular, o sentido físico-químico (consistência dos parâmetros estruturais com suas determinações via outras técnicas de caracterização) do modelo estrutural deve ser o último critério empregado.

3 – Investigações estruturais de nanopartículas de ferrofluidos

3.1 – APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD EM SISTEMAS NANOSCÓPICOS

Medidas de difração de nêutrons foram realizadas em sistemas espinélio $Zn_xCu_{(1-x)}FeCrO_4$. Utilizando o refinamento de Rietveld, os autores⁷ encontraram um aumento do parâmetro de rede à medida que aumentavam a proporção de Zn na amostra, devido ao raio iônico do íon Zn^{2+} ser maior do que do íon Cu^{2+} . Em ferrita mista de ZnCu, os autores⁸ encontraram também um aumento do parâmetro de rede à medida que aumentavam a

proporção de Zn na amostra e verificaram que uma pequena porção dos íons Zn^{2+} se localizavam em sítios octaédricos. A mesma técnica foi utilizada para verificar a relação do parâmetro de malha, do parâmetro posicional do oxigênio e da distribuição catiônica em função da temperatura de aquisição do espectro de difração em nanoferrita de manganês⁹ mostrando uma forte influência da temperatura no grau de inversão. Os mesmos autores¹⁰ publicaram outro artigo onde utilizaram a mesma técnica de refinamento em amostras constituídas de nanoferrita de cobalto e encontraram um grau de inversão de 28%.

Em nanopartículas de ferrita de zinco, utilizando o refinamento de Rietveld dos dados de difração de nêutrons, os autores¹¹ não verificaram redistribuição dos cátions nos sítios da estrutura espinélio ($x < 1\%$) e mostraram que a ferrita possui a estequiometria esperada refinando-se a percentagem de cada elemento na estrutura. Também utilizando o refinamento de Rietveld dos dados de difração de nêutrons (em função da temperatura) em ferrita de zinco, os autores¹² encontraram que o parâmetro de malha aumenta com o aumento da temperatura, saindo de 8,44 Å (300K) até 8,54 Å (1500K). O mesmo acontecendo com o parâmetro de redistribuição catiônica $0,024 < x < 0,340$. Já a coordenada posicional do oxigênio diminui de 0,260 para 0,257 à medida que a temperatura aumenta. Guaita et al.¹³ utilizaram o refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios x para verificar a influência da síntese na formação e nas propriedades de ferrita de zinco. Eles encontraram que o grau de distribuição varia de acordo com o método de síntese e influencia fortemente as propriedades magnéticas das ferritas.

Estudando nanoferrita de níquel por difração de raios x, os autores¹⁴ verificaram que: (a) o diâmetro das mesmas diminui com o tempo de moagem; (b) o “*strain*” aumenta com o decréscimo do tamanho dos nanogrãos; (c) o comportamento magnético pode ser explicado pela distribuição catiônica e efeitos de tamanho finito. Em outro artigo¹⁵, foi utilizado o refinamento de Rietveld para determinar a ocupação dos cátions em sítios octaédricos e tetraédricos em ferrita de lítio ($x = 0,83$), valor que foi corroborado pela espectroscopia Mössbauer. Recente artigo em ferrita de magnésio pura, os autores¹⁶ determinaram um tamanho cristalino de 8,5 nm com um “*strain*” de $3,2 \cdot 10^{-3}$ pelo método de Rietveld. Já pela técnica de Mössbauer eles determinaram uma distribuição catiônica do núcleo diferente da superfície. Em geral, utiliza-se a difração de raios x em diversos tipos de materiais: ferrita mista de ZnNiCr¹⁷, ferrita mista de CuMn¹⁸, ferrita mista de CoFe¹⁹, ZnFe₂O₄²⁰, Li_{0,5}Fe_{2,5}O₄²¹, determinação de misturas de duas fases α -FeOOH/(Mn_xFe_{1-x})₃O₄²², etc. para a determinação dos parâmetros estruturais como parâmetro de malha, posição do íon oxigênio, o parâmetro de imperfeição cristalina, diâmetro dos grãos e densidade das partículas.

Ultimamente vários autores têm utilizado o refinamento de Rietveld em nano-amostras composta por um núcleo diferente da superfície (“*core-shell*”) para a determinação da percentagem de cada fase e dos parâmetros estruturais presentes no núcleo e na superfície dos nanogrãos, por exemplo em Fe / óxido de Fe^{23,24,25} ou Co / CoO²⁶.

3.2 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS APÓS A ETAPA 1 DA SÍNTESE

Os dados experimentais obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), foram coletados na linha XRD1 com um feixe monocromático de energia igual a 6,01 keV ($\lambda = 2.0633 \text{ \AA}$) apresentando uma área da ordem de 6 mm². O intervalo angular de difração 2θ explorado está compreendido entre 20° e 130°, com passo angular de 0,05° e tempo de contagem em cada passo de aproximadamente 5 segundos. Ainda uma rotação do porta-amostra é efetuada de maneira a eliminar a possibilidade de obter direções cristalinas privilegiadas provocadas por algum tipo de ordenamento. Após a etapa 1 de síntese, (ver seção 3.1.1 do capítulo 1) uma primeira análise dos produtos obtidos indica claramente que as nanopartículas possuem estrutura cristalina do tipo espinélio. Nessa seção, apresentamos os procedimentos utilizados para ajustar os difratogramas e os resultados típicos obtidos logo depois dessa etapa de coprecipitação hidrotérmica.

3.2.1 – Procedimentos utilizados para o refinamento dos difratogramas obtidos

As nanopartículas de ferrita, objetos de estudo deste trabalho, cristalizam em uma estrutura espinélio pertencendo ao grupo espacial Fd3m, com os cátions metálicos ocupando sítios tetraédricos (8a) e octaédricos (16d) e os íons de oxigênio na posição espacial 32e da tabela de Wyckoff²⁷ correspondente. Os valores dos parâmetros de malha e de ocupação dos cátions metálicos nos dois tipos de sítios intersticiais, a partir dos quais iniciamos o processo de refinamento, são os valores correspondentes às ferritas maciças^{28,29}. Ainda consideramos que ambos os sítios tetraédricos e octaédricos que devem ser ocupados, assim como as posições ocupadas pelos íons de oxigênio, são realmente preenchidos, ou seja, não há vacâncias, seja de cátions metálicos seja de íons de oxigênio, em nossas nano-estruturas.

O fator de estrutura é calculado a partir das coordenadas atômicas e dos fatores de forma atômica. O fator de forma atômica inclui contribuições de dispersão anômala⁴ e é

corrigido pela ocupação das posições atômicas e pelo fator Debye-Waller que induz uma diminuição da intensidade do feixe difratado com o aumento da temperatura. No caso das nano-estruturas estudadas neste trabalho, objetivamos a determinação com a maior precisão possível do grau de inversão x . Nesse sentido, em todos os refinamentos efetuados, o quadrado da amplitude média de vibração do átomo em relação a sua posição de equilíbrio (U) foi mantido fixo. Os valores escolhidos nesse trabalho resultam de uma média efetuada a partir dos valores coletados na literatura para as ferritas do tipo espinélio e valem $0,004 \text{ \AA}^2$ para os íons metálicos nos sítios A, $0,006 \text{ \AA}^2$ para os íons metálicos nos sítios B e $0,008 \text{ \AA}^2$ para os íons de oxigênio^{19,30}.

Ainda 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.

Nesse contexto, as variáveis cristalográficas ajustadas são o fator de escala, o parâmetro de malha, a posição dos íons de oxigênio e a percentagem de ocupação dos cátions metálicos nos sítios tetraédricos e octaédricos. No procedimento de refinamento, os valores do diâmetro médio cristalino das nanopartículas e do parâmetro que representa as imperfeições cristalinas (*strain*) são mantidos fixos nos valores determinados pelo método de Williamson-Hall (ver próxima seção). Cada difratograma é refinado até os critérios de convergência χ^2 e R_{wp} apresentarem valores abaixo dos níveis críticos³¹ $\chi^2 < 6,5$ e $R_{wp} < 10\%$.

3.2.2 – Determinação do diâmetro médio e do parâmetro de imperfeição cristalina

A equação 3.11 (seção 1.2.6) mostra a representação de $\beta \cos \theta$ versus $\sin \theta$, a qual fornece um método experimental para as determinações do diâmetro médio e do parâmetro relativo às distorções. Utilizando-se um processo de regressão linear, o coeficiente linear obtido é inversamente proporcional ao tamanho do nanocristal e o coeficiente angular é proporcional ao parâmetro de imperfeições cristalinas. A figura 2 mostra no caso da amostra M29 à base de nanopartículas de ferrita de zinco o comportamento de $\beta \cos \theta$ função de $\sin \theta$, indicando uma variação linear. Todas as amostras investigadas nesse trabalho apresentam o mesmo comportamento típico, permitindo, para cada amostra, a determinação experimental do diâmetro médio e do parâmetro de distorção. A tabela 1 apresenta, para todas as amostras,

os valores determinados do diâmetro e do “strain” juntamente com o parâmetro de malha cúbica calculado utilizando a lei de Bragg.

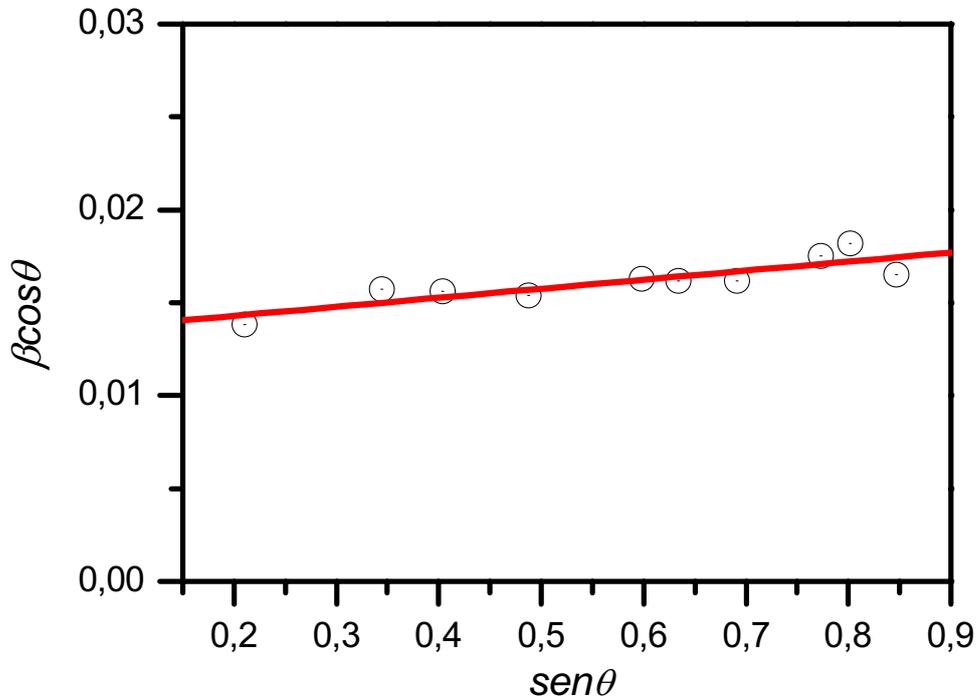


Figura 2 – Exemplo típico da determinação do diâmetro cristalino e do parâmetro de imperfeição cristalina utilizando o método de Williamson e Hall para uma amostra de ferrita de zinco (M29).

Os valores determinados do parâmetro de malha no caso da ferrita de zinco variam entre 8,41 Å e 8,44 Å, assim mostrando que nanopartículas de tamanhos diferentes e provenientes de várias sínteses químicas cristalizam numa estrutura que apresenta dimensões de malha elementar similares. Observamos também que à medida que o tamanho dos nanogrãos aumenta, o parâmetro de malha tende ao valor tabelado pela ASTM, $a_{ASTM} = 8,44$ Å. O mesmo tipo de análise pode ser feito para os demais tipos de ferrita, lembrando que $a_{ASTM} = 8,38$ Å para a ferrita de cobre e $a_{ASTM} = 8,34$ Å para a ferrita de níquel. Esses resultados podem ser interpretados à luz do enriquecimento com ferro da superfície das nanopartículas provocado pelo tratamento com nitrato férrico (etapa 2b). Esse enriquecimento é maior a medida que o tamanho das partículas diminui; simultaneamente é observado um decréscimo do parâmetro de malha, já que o raio iônico do íon de Fe^{3+} é o menor dos raios iônicos associados aos cátions metálicos.

<i>Amostras</i>	<i>Nome</i>	<i>D_{RX}</i> <i>(nm)</i>	<i><a></i> <i>(Å)</i>	<i>S</i> <i>(x 10⁻³)</i>
ZnFe₂O₄	M28	7,9	8,41	2
	M27	8,5	8,42	2
	M13	11,7	8,42	2
	M14	12,0	8,43	2
	M29	13,9	8,44	1
CuFe₂O₄	M31	8,6	8,35	2
	M01	9,6	8,36	2
	M05	11,0	8,36	2
	M02	11,0	8,36	2
	M06	11,5	8,36	2
	M03	13,9	8,37	1
	M30	14,3	8,37	1
	M04	15,2	8,37	1
CuFe₂O₄ (separada em tamanho)	E11	5,7	8,31	8
	E12	10,2	8,31	3
	E21	12,8	8,33	3
	E22	13,8	8,34	2
NiFe₂O₄	M21	5,3	8,31	2
	M18	6,0	8,32	1
	M20	9,2	8,32	1
	M25	10,0	8,32	1

Tabela 1 – Valor do diâmetro e do strain determinado pelo método de Williamson e Hall, juntamente com o parâmetro de malha calculado utilizando a lei de Bragg, para todas as nano-amostras estudadas neste trabalho.

O valor obtido do parâmetro de distorção aumenta com a diminuição do tamanho das nanopartículas indicando uma desordem maior no caso de partículas menores. Ainda, no caso das nanopartículas que passaram por uma separação de fase coloidal (separação de tamanhos), são observados valores maiores do parâmetro de deformação. Simultaneamente o valor do parâmetro de malha apresenta valores que divergem mais em relação ao material maciço quando comparado com nanopartículas de ferrita de cobre obtidas por variação da velocidade de adição dos reagentes (ver capítulo 1). Tal resultado pode ser associado ao estado químico da superfície das amostras separadas por tamanho que apresentam moléculas de citrato

adsorvidas. Já no caso das outras nanopartículas de ferrita de cobre, a superfície é livre de moléculas poli-funcionalizadas adsorvidas: o parâmetro de distorção é menor e o parâmetro de malha é maior e mais próximo do valor associado ao material maciço.

3.2.3 – Resultados dos refinamentos efetuados

A figura 3 apresenta o resultado do refinamento de Rietveld efetuado no caso do difratograma de difração de raios x para a amostra Z1 baseada em nanopartículas de ferrita de zinco obtido após a etapa 1 da síntese.

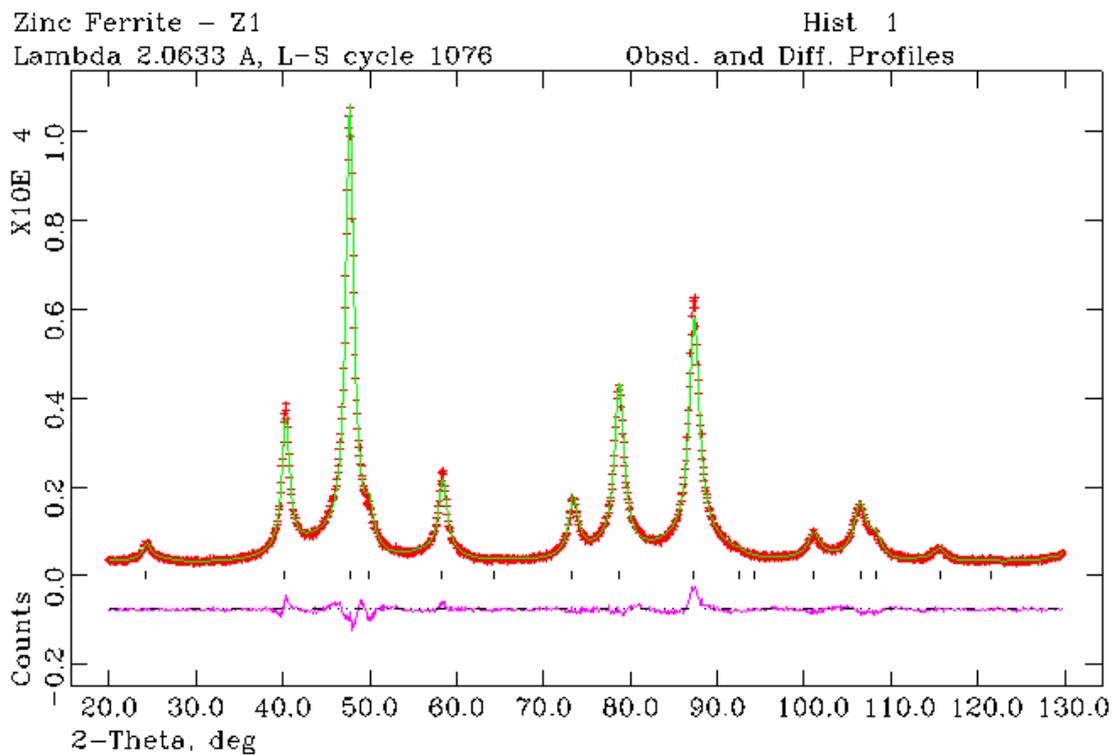


Figura 3 – Espectro de difração de raios x para o pó de uma amostra de ferrita de zinco obtido após a etapa 1 da síntese, mostrando os dados experimentais (+), o ajuste (linha sólida) e logo abaixo, a diferença entre os pontos experimentais e o ajustado pelo método de refinamento de Rietveld, indicando a qualidade do ajuste.

Na tabela 2, D_{RX} e S são o diâmetro médio cristalino das nanopartículas e o parâmetro que representa as imperfeições cristalinas. A tabela também reúne o valor dos parâmetros refinados: x é o fator de ocupação dos íons Fe^{3+} em sítios octaédricos, a é o tamanho do parâmetro de malha cúbica, a_{ASTM} é o valor tabelado e u é a posição do oxigênio. Ainda a tabela apresenta o fator de qualidade do ajuste χ^2 e o fator residual R_{wp} .

Constata-se um bom acordo entre os valores do parâmetro de malha determinados a partir do refinamento e o valor tabelado pela ASTM. Pode ser também observado que os valores da posição do íon oxigênio não são exatamente aqueles correspondentes a um empacotamento cúbico compacto perfeito já que difere do valor esperado 0,25. Por um lado, tal observação parece comum na maioria dos compostos que cristalizam na estrutura espinélio³⁰ já que as diferenças entre os raios iônicos de cada metal divalente podem induzir uma leve distorção nas posições dos íons oxigênio. Por outro lado, uma eventual redistribuição catiônica também pode induzir um valor diferente.

Os valores obtidos do fator de qualidade são todos inferiores a 3,5 assim mostrando a boa qualidade do ajuste obtido já que χ^2 deve sempre ser menor que 6,5 e tender a 1 no caso ideal. Os valores do fator residual, todos inferiores a 10%, indicam também uma boa precisão do ajuste obtido^{31,32}.

Amostra	Nome	D_{RX} (nm)	x	a (Å)	a_{ASTM} (Å)	u	S (10^{-3})	χ^2	R_{wp}
ZnFe ₂ O ₄	Z1	9,6 (1)	0,33 (2)	8,430 (1)	8,44	0,253 (1)	0	2,695	5,29
CuFe ₂ O ₄	C1	8,4 (1)	0,99 (2)	8,372 (1)	8,38	0,253 (1)	1	3,419	4,88

Tabela 2 – Parâmetros estruturais (diâmetro médio das nanopartículas, fração de ocupação, parâmetro de malha, posição do oxigênio e o valor do “strain”) e os fatores de qualidade e precisão do refinamento.

A tabela 2 ainda apresenta a fração de íons Fe⁺³ presentes em sítios A e deve ser analisada a partir da fórmula cristalográfica da ferrita do tipo espinélio detalhada no capítulo 1. Esta fração coincide com o parâmetro de redistribuição catiônica, x , e não atinge os valores limites relativos à estrutura espinélio normal ($x = 0$) ou inversa ($x = 1$). A amostra à base de ferrita de zinco apresenta uma distribuição catiônica $x = 0,33$ diferente da estrutura ideal do material maciço ($x = 0$). Esse resultado indica que em média, 2,56 íons de zinco por malha se deslocaram dos sítios tetraédricos (A) em direção aos sítios octaédricos (B) e conseqüentemente a mesma quantidade de íons de ferro migrou dos sítios B aos sítios A. Ainda o valor do grau de inversão obtido pelo refinamento está em excelente acordo com o valor determinado no capítulo 2 ($x = 0,34$) pela técnica de absorção de raios x, provando mais uma vez que a distribuição de cátions nas nanopartículas sintetizadas é diferente daquela relativa ao material maciço. No caso da ferrita de cobre, o grau de inversão encontrado pelo refinamento é pequeno (~ 1%), valor que foi corroborado pela análise de EXAFS apresentada no capítulo anterior (x entre 1 e 6%).

Depois dessa primeira análise, baseada em uma partícula de composição homogênea, o objetivo da próxima seção é modelar a estrutura dos nanogrãos após a etapa 2 de tratamento da superfície das nanopartículas.

3.3 – DESCRIÇÃO DO MODELO “NÚCLEO-SUPERFÍCIE” UTILIZADO NO REFINAMENTO DAS NANOESTRUTURAS

Antes de analisarmos os resultados experimentais do refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios x relativos às nanopartículas obtidas após a elaboração dos ferrofluidos, apresentamos 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 com grupo espacial $Fd3m$. O núcleo tem por composição química a composição estequiométrica com uma fração molar de metal divalente igual a 0,33 e a camada superficial apresenta uma composição química média do tipo $FeFe_2O_4$ que reflete a substituição dos cátions divalentes na superfície dos nanogrãos por íons de Fe^{3+} , como verificado no capítulo 1 por resultados de dosagens químicas e corroborado no capítulo 2 por medidas de absorção de raios x.

Ainda os resultados do capítulo 2, assim como os resultados dos refinamentos de difratogramas obtidos logo após a etapa de coprecipitação, indicam por um lado, que após a etapa 1, a distribuição dos cátions metálicos nos nanocristais sintetizados é diferente da ferrita maciça. Por outro lado, as medidas de absorção mostram também que o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico (etapa 2b) enriquece com ferro a superfície das nanopartículas e não modifica a distribuição dos cátions nos núcleos das partículas. Conseqüentemente, o modelo utilizado considera que a fase cristalina compondo o núcleo das nanopartículas é uma ferrita que apresenta um grau de inversão determinado por medidas de absorção e difração de raios x, nos casos das nanopartículas de ferritas de zinco e cobre, valores iguais a 0,33 e 0,95 respectivamente. No caso das nanopartículas de ferrita de níquel, utilizamos o valor de redistribuição igual a 0,90 fornecido por medidas de espectroscopia Mössbauer em presença de um campo externo³³.

Nesse processo de refinamento que utiliza duas fases, o valor da percentagem de cada fase foi fixado utilizando os valores das frações volumétricas de núcleos e de camadas

superficiais normalizadas pela fração volumétrica de partícula (tabela 6 da seção 3.4.2 do capítulo 1).

Novamente aqui, os valores do diâmetro cristalino (núcleo + superfície) e do parâmetro de imperfeições cristalinas foram fixados de acordo com o método de Williamson-Hall. Ainda de posse desses valores e da percentagem de cada fase, foi possível determinar o volume de cada fase, valores que foram fixados no processo de refinamento.

3.4 – RESULTADOS DO MODELO

A figura 4 apresenta um espectro de difração de raios x para uma amostra de ferrita de zinco (M28), mostrando os dados experimentais (+), o ajuste utilizando duas fases (linha sólida) assim como a diferença entre o espectro experimental e o calculado, indicando a boa qualidade do ajuste. Todas as outras amostras de ferritas estudadas neste trabalho apresentam, no mínimo, a mesma qualidade do refinamento.

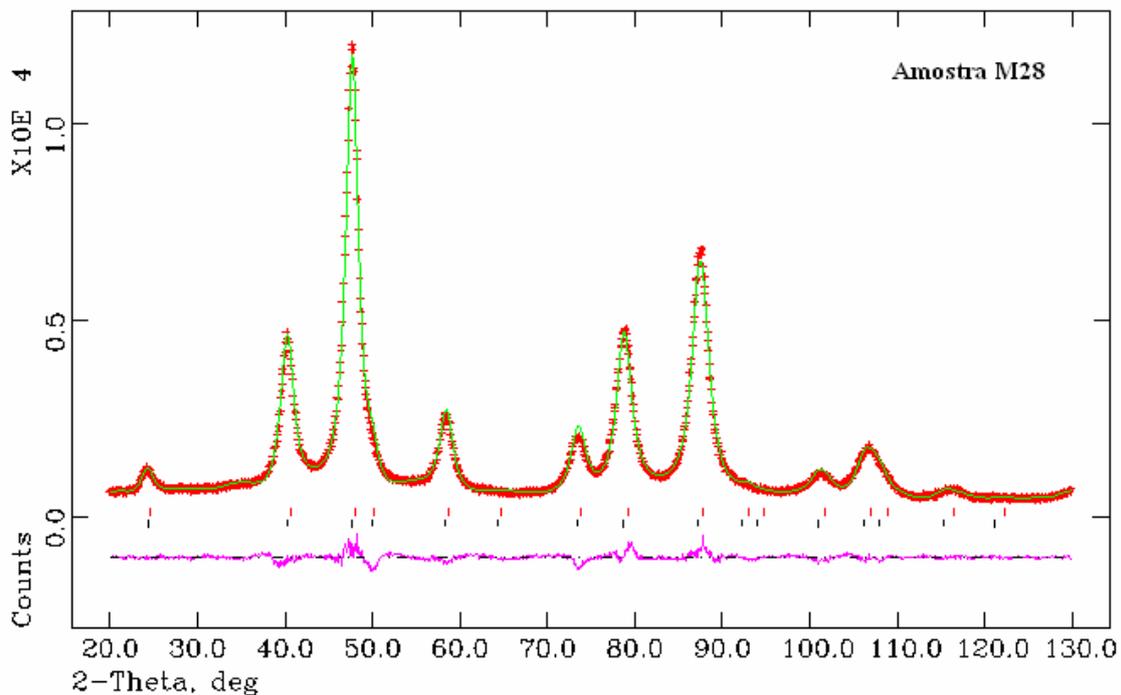


Figura 4 – Espectro de difração de raios x para o pó de uma amostra de ferrita de zinco utilizando-se duas fases no refinamento, mostrando os dados experimentais (+), o ajuste (linha sólida) e logo abaixo, a diferença entre os pontos experimentais e o ajustado pelo método de refinamento de Rietveld.

Os valores obtidos para o fator de qualidade são todos inferiores a 6 e para o fator residual todos inferiores a 10%, resultados que confirmam quantitativamente a boa qualidade do ajuste efetuado.

Nas seções seguintes analisamos os parâmetros estruturais assim como os valores deduzidos de densidade obtidos pelo método de Rietveld aplicado a nossas nanopartículas de ferrofluido.

3.4.1 – Parâmetro de malha e posição do íon oxigênio

A tabela 3 reúne os valores dos parâmetros de malha e da posição dos íons oxigênio refinados: D_{RX} é o diâmetro cristalino médio das nanopartículas, a_{nucleo} é o tamanho do parâmetro de malha cúbica do núcleo, $a_{superficie}$ é o tamanho do parâmetro de malha cúbica da superfície, u_{nucleo} é a posição dos íons oxigênio localizados no núcleo e $u_{superficie}$ é a posição dos íons oxigênio localizados na superfície.

Para cada ferrita analisada, os valores do parâmetro de malha cúbica dos núcleos de ferrita estequiométrica encontrados pelo refinamento de Rietveld estão em bom acordo com os parâmetros tabelados pela ASTM. Nesse sentido, são observados valores significativamente diferentes quando comparados entre nanomateriais à base de ferrita de zinco e nanomateriais à base de ferritas de cobre e níquel. Esse comportamento é também observado nos valores tabelados como atestam valores próximos para as ferrita de cobre e níquel maciças, diferentes do valor associado à ferrita de zinco maciça. Ainda, podemos ver que em média o parâmetro de malha do núcleo é ligeiramente menor do que o valor encontrado para a camada superficial. Esse resultado é surpreendente já que a camada superficial é enriquecida com íons de ferro, associados a um raio iônico menor. Entretanto, ele pode indicar que não houve somente substituição dos cátions divalentes pelos íons Fe^{3+} como também um preenchimento de sítios inicialmente intersticiais vazios, provocando, portanto um leve aumento do parâmetro de malha da superfície.

Pode também ser observado que os valores da posição do íon oxigênio em ambas fases espinélio não são exatamente aqueles correspondentes a um empacotamento cúbico compacto perfeito já que diferem do valor esperado 0,25. É oportuno lembrar que esse cálculo teórico efetuado no modelo de esferas rígidas não leva em conta o preenchimento dos sítios intersticiais por cátions metálicos que pode induzir uma leve distorção nas posições dos íons oxigênio.

<i>Amostras</i>	<i>Nome</i>	<i>D_{RX}</i> (nm)	<i>a_{nucleo}</i> (Å)	<i>a_{superficie}</i> (Å)	<i>u_{nucleo}</i>	<i>u_{superficie}</i>
ZnFe₂O₄	M28	7,9	8,424 (1)	8,422 (1)	0,254 (1)	0,257 (1)
	M27	8,5	8,424 (1)	8,439 (1)	0,254 (1)	0,256 (1)
	M13	11,7	8,421 (1)	8,434 (1)	0,255 (1)	0,255 (1)
	M14	12,0	8,428 (1)	8,421 (1)	0,255 (1)	0,255 (1)
	M29	13,9	8,426 (1)	8,423 (1)	0,255 (1)	0,255 (1)
CuFe₂O₄	M31	8,6	8,375 (1)	8,371 (1)	0,255 (1)	0,254 (1)
	M01	9,6	8,372 (1)	8,374 (1)	0,259 (1)	0,253 (1)
	M05	11,0	8,371 (1)	8,364 (1)	0,257 (1)	0,257 (1)
	M02	11,0	8,362 (1)	8,379 (1)	0,258 (1)	0,254 (1)
	M06	11,5	8,368 (1)	8,388 (1)	0,261 (1)	0,252 (1)
	M03	13,9	8,354 (1)	8,394 (1)	0,257 (1)	0,252 (1)
	M30	14,3	8,361 (1)	8,401 (1)	0,256 (1)	0,252 (1)
	M04	15,2	8,363 (1)	8,399 (1)	0,255 (1)	0,253 (1)
CuFe₂O₄ (separada em tamanho)	E11	5,7	8,592 (1)	8,371 (1)	0,264 (1)	0,256 (1)
	E12	10,2	8,355 (1)	8,370 (1)	0,269 (1)	0,252 (1)
	E21	12,8	8,369 (1)	8,370 (1)	0,268 (1)	0,253 (1)
	E22	13,8	8,360 (1)	8,373 (1)	0,267 (1)	0,251 (1)
NiFe₂O₄	M21	5,3	8,386 (1)	8,392 (1)	0,254 (1)	0,255 (1)
	M18	6,0	8,370 (1)	8,372 (1)	0,257 (1)	0,257 (1)
	M20	9,2	8,358 (1)	8,359 (1)	0,258 (1)	0,256 (1)
	M25	10,0	8,356 (1)	8,356 (1)	0,256 (1)	0,257 (1)

Tabela 3 – Parâmetros refinados (posição do oxigênio e parâmetro de malha) para ambas fases (núcleo e superfície).

3.4.2 – Densidade da partícula

A partir dos valores conhecidos das massas dos átomos compoendo a malha cúbica e do parâmetro refinado dessa malha, é possível ter acesso aos valores das densidades calculadas pelo refinamento de Rietveld para ambas as fases, d_{nucleo} e $d_{superficie}$. Utilizando-se esses valores assim como a percentagem de contribuição de cada fase, a densidade média das nanopartículas escreve-se:

$$d_p = \frac{\phi_{nucleo}}{\phi_p} d_{nucleo} + \frac{\phi_{superficie}}{\phi_p} d_{superficie} \quad (3.16)$$

Os valores obtidos estão representados em função do diâmetro das nanopartículas na figura 5 para todas as amostras. Os círculos abertos (o) são os dados calculados pelo refinamento e a curva pontilhada (---) somente indica a tendência. Como observado, à medida que o diâmetro das nano-estruturas aumenta, a densidade calculada das nanopartículas também aumentam tendendo a um valor bem próximo da densidade do material maciço (anexo 1), indicando, como esperado, uma diminuição da proporção da superfície enriquecida com ferro.

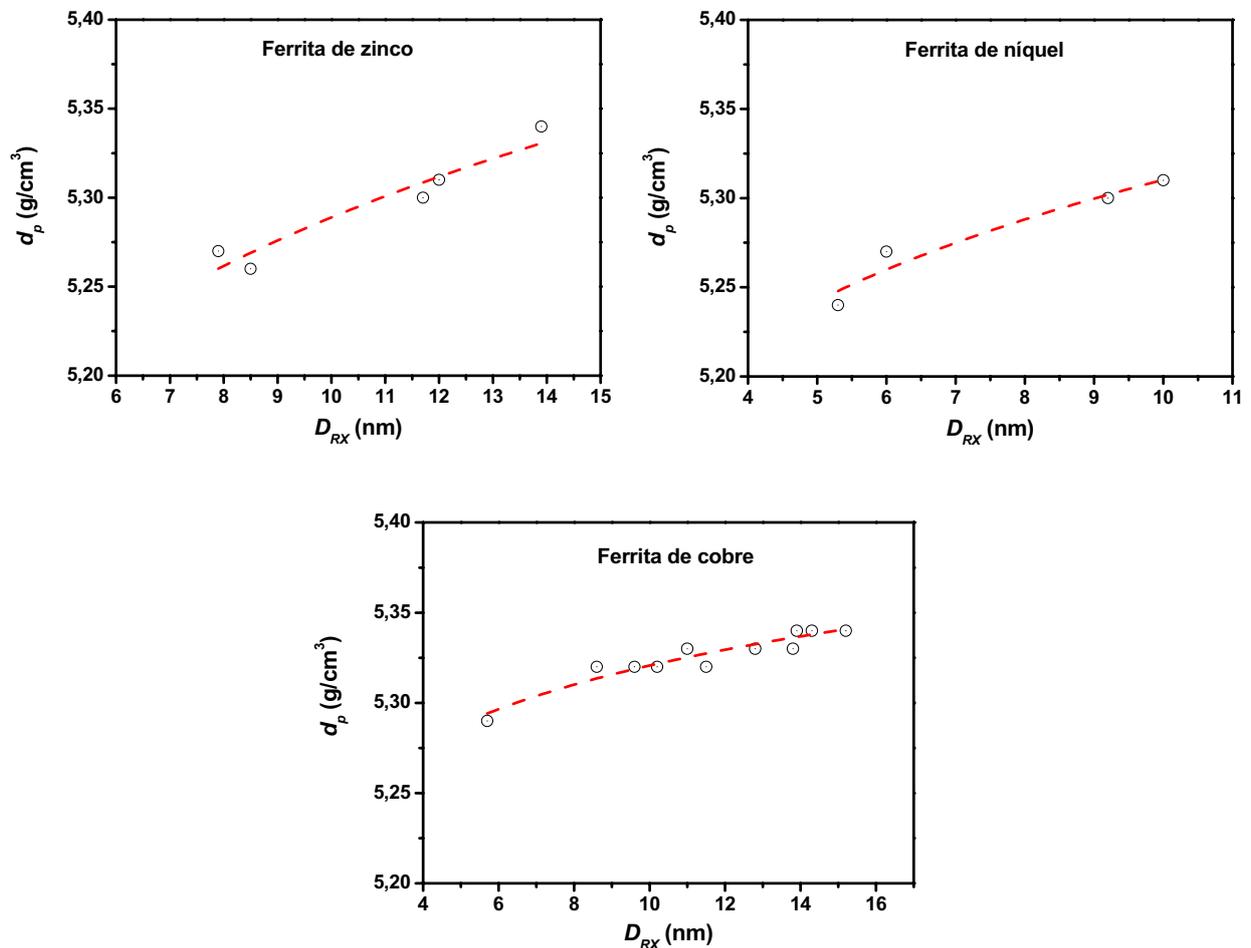


Figura 5 – Variação da densidade média dos nanogrãos em função do diâmetro médio das nanopartículas, para as amostras de ferrita de zinco, níquel e cobre estudadas neste trabalho.

3.5 – CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA

Nessa seção, apresentamos resultados de medidas de magnetização a baixa temperatura objetivando a comparação entre os parâmetros de distribuição catiônica determinados por investigações estruturais e seus valores deduzidos das investigações por magnetometria.

3.5.1 – Experiências realizadas

Nos colóides magnéticos objeto deste trabalho, o meio carreador é aquoso e portanto torna-se sólido em temperaturas T inferiores a 273 K. Se o processo de congelamento é rápido, a amostra preserva o mesmo estado de dispersão das partículas que à temperatura ambiente, e para a faixa de concentração e força iônica de todas as nossas amostras, o sistema ferrofluido é equivalente a uma dispersão gasosa, ou seja, um sistema de nanopartículas dispersas individualmente em uma matriz sólida.

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro do tipo SQUID, instalado no Groupe de Physique des Solides (GPS) da Université Pierre et Marie Curie. As experiências foram realizadas após o congelamento das amostras a campo nulo (ZFC, “zero field cooled”), processo que fixa as partículas com seus eixos de fácil magnetização orientados de forma aleatória. A faixa de campo investigado neste trabalho foi de: $-4.10^{+3} \text{ kA/m} \leq H \leq 4.10^{+3} \text{ kA/m}$ e a temperatura das medidas foi de 5 K. A figura 6 apresenta um resultado típico obtido para a amostra M14 à base de nanopartículas de ferrita de zinco. O valor da magnetização de saturação M_s é determinado a campo máximo, a saber 4000 kA/m. Para determinar o valor da magnetização de saturação m_s^{eff} de todas as amostras aqui investigadas, característica das partículas, é necessário dividir o valor medido para o fluido M_s por sua fração volumétrica em material magnético ϕ_p .

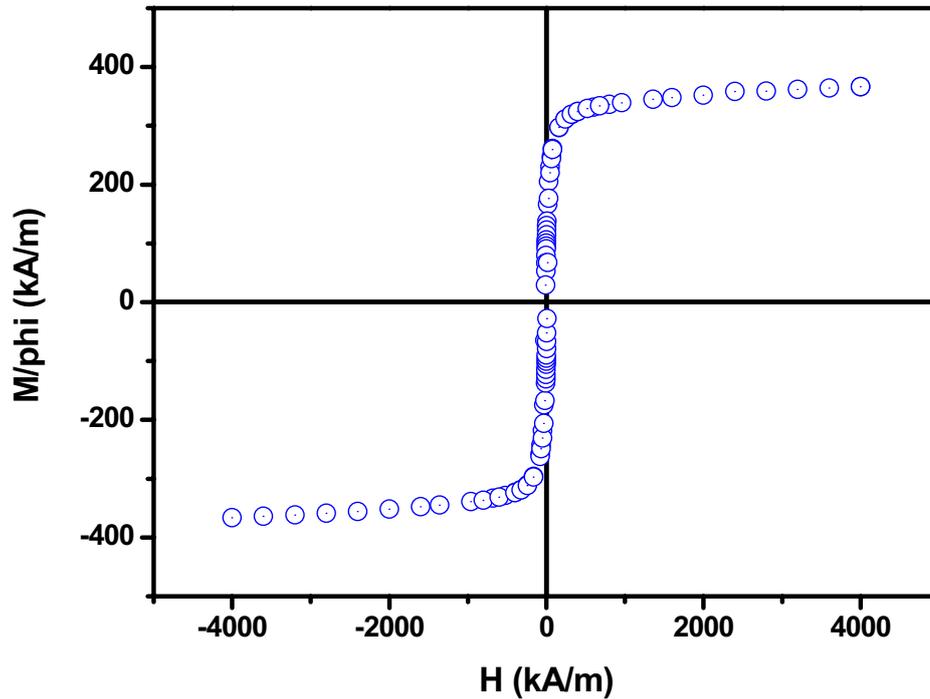


Figura 6 – Curva de magnetização típico obtido para a amostra M14 à base de nanopartículas de ferrita de zinco à 5 K.

3.5.2 – Resultados de m_s^{eff} : efeito de confinamento espacial

A tabela 4 apresenta dois tipos de resultados de magnetização. No caso das nanopartículas à base de ferrita de cobre, os valores são extraídos das referências 34 e 35 e representam o valor da magnetização da partícula extrapolado a 0 K a partir das variações em função da temperatura da magnetização de saturação. Essa determinação exclui a contribuição suplementar devida ao congelamento dos spins de superfície numa estrutura desordenada. Já no caso das nanopartículas de ferrita de zinco os valores apresentados na tabela 4 correspondem ao valor máximo da magnetização extraído do ciclo de histerese como apresentado tipicamente na figura 6. Entretanto, a análise qualitativa do ciclo apresentado mostra um bom comportamento de saturação no caso dessas nanopartículas indicando um efeito de desordem superficial menor.

	<i>ZnFe₂O₄</i>			<i>CuFe₂O₄</i>			
	M27	M13	M14	E11	E12	E21	E22
<i>D_{RX}</i>	8,5	11,7	12,0	5,7	10,2	12,8	13,8
<i>m_s^{eff}</i>	322	358	367	148	144	157	228
<i>x</i>	0,26	0,29	0,30	0,98	0,98	0,97	0,90

Tabela 4 – Magnetização de saturação de nanopartículas de ferrita de cobre, níquel e zinco investigadas nesse trabalho (resultados a baixa temperatura).

Os valores de magnetização obtidos no caso das nanopartículas de ferrita de zinco, compreendidos entre 322 kA/m e 367 kA/m são elevados e indicam um comportamento magnético comparável com as outras nanopartículas de ferrofluidos. Esse resultado é surpreendente já que, como comentado no capítulo 1, a ferrita de zinco maciça (distribuição catiônica ideal para um espinélio normal) não apresenta magnetização devido a não existência de interação de super troca entre os cátions metálicos em sítios A-B. Conseqüentemente, ele indica claramente a presença de íons de Zn^{2+} em sítios octaédricos e um grau de inversão diferente de zero.

Ainda a tabela 4 apresenta os valores do grau de inversão determinado a partir da magnetização de saturação utilizando as equações 1.4 e 1.5 do capítulo 1. Esses valores são da mesma ordem de grandeza quando comparado com os valores utilizados no refinamento de Rietveld dos difratogramas analisados no modelo núcleo-superfície $x = 0,33$ para nanopartículas à base de ferrita de zinco e $x = 0,95$ para nanopartículas à base de ferrita de cobre. É importante ressaltar também que esses valores estão consistentes com os valores determinados por EXAFS e por refinamento de Rietveld dos difratogramas em nanopartículas obtidas logo após a etapa 1 de síntese. Entretanto, os valores da distribuição catiônica deduzidos da magnetização são quase todos menores que o índice determinado por Rietveld e/ou EXAFS. Isto pode ser relacionado com o efeito de confinamento espacial que não é levado em conta em nosso cálculo.

Os valores do grau de inversão reunidos na tabela 4 aumentam significativamente em função do tamanho das nanopartículas. Ao contrário, os parâmetros de distribuição determinados a partir das medidas de absorção e difração de raios x, relativos aos núcleos de ferrita das nanopartículas, são constantes. Essa diferença de comportamento pode ser associada a um efeito de tamanho finito. Na realidade, a variação de magnetização não é devida a uma mudança de distribuição catiônica em função do tamanho. O confinamento espacial introduz uma restrição (corte) na densidade de ondas de spin podendo se propagar

(ver capítulo 1) e quanto menor é o tamanho menor é a magnetização. Um argumento extraído da referência 35 vem reforçar essa análise. No caso das nanopartículas de ferrita de manganês, as configurações eletrônicas do íon Mn^{2+} e Fe^{3+} são idênticas. Isso significa que uma eventual redistribuição catiônica não irá modificar a magnetização de saturação. Entretanto nessa mesma referência m_s^{eff} varia entre 200 kA/m ($D_{RX} = 3,3$ nm) e 515 kA/m ($D_{RX} = 9,0$ nm), um resultado que deve atribuído a efeito de confinamento espacial.

4 – Conclusão

A redução do tamanho das nanopartículas à escala nanométrica modifica significativamente as suas propriedades magnéticas ao levar em conta, por um lado os efeitos de redistribuição catiônica em sítios intersticiais da estrutura cristalina e por outro lado efeitos de tamanho finito e interface. Ainda nossas nanopartículas de ferrofluidos apresentam uma peculiaridade devida a composição química não homogênea com um núcleo de ferrita estequiométrica envolvido por uma camada superficial enriquecida com ferro. Isto vem complicar a análise da distribuição catiônica dessas nanopartículas bem como a análise de outras grandezas, ao exemplo da magnetização.

No que diz respeito à determinação da distribuição de cátions nos sítios intersticiais da estrutura cristalina mostramos que essas dificuldades podem ser vencidas do ponto de vista experimental, investigando-se a estrutura cristalina por difração de raios x após as etapas 1 e 3 da elaboração de fluidos magnéticos. Em particular os ajustes efetuados mostram que a distribuição de cátions é diferente da distribuição das estruturas ideais logo após a etapa de coprecipitação, um resultado que confirma as análises efetuadas por absorção de raios x.

Nesse sentido, incluímos o modelo núcleo-superfície de composição química na análise estrutural que utiliza o refinamento de Rietveld das nanopartículas obtidas após a etapa 3 de síntese. Os ajustes foram efetuados utilizando duas fases cristalinas do tipo estrutura espinélio. De maneira a obtermos um ajuste mais confiável fixamos o tamanho, a fração de núcleo, a fração de camada superficial e o grau de inversão relativo ao núcleo de ferrita com base nos resultados apresentados anteriormente.

Os resultados mostram que os parâmetros estruturais determinados estão em bom acordo com os parâmetros estruturais das ferritas maciça indicando que nanopartículas provenientes de síntese química diferentes cristalizam-se em estrutura com características similares entre si e ao material maciço. Ainda a modelização da estrutura cristalina das

nanopartículas permite determinar sua densidade cujo valor tende ao valor do material maciço à medida que o tamanho dos nanogrãos aumenta. Isto indica que contribuição proveniente da camada superficial enriquecida com ferro se torna menor com o aumento do diâmetro. Do ponto de vista das propriedades magnéticas, medidas de magnetização de saturação efetuadas a baixas temperaturas, mostram que a contribuição associada ao núcleo ordenado varia com o tamanho das nanopartículas. Essa variação não pode ser interpretada por uma mudança de distribuição catiônica nos sítios intersticiais dos nanocristais: ao contrário as investigações estruturais aqui apresentadas demonstram que o grau de inversão permanece constante com a variação do tamanho. Em consequência esse efeito é atribuído ao confinamento espacial que reduz o valor da magnetização de saturação no caso de partículas menores.

5 – Bibliografia

-
- ¹ C.C. Berry and A.S.G. Curtis *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R206 (2003).
 - ² P. Scherrer. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26**, 98 (1918).
 - ³ G.K. Williamson and W.H. Hall. *Acta. Metall.* **1**, 22 (1953).
 - ⁴ C. Giacovazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo, F. Scarderi, G. Gilli, G. Zanotti and M. Catti. “*Fundamentals of Crystallography*”. C. Giacovazzo, International Union of Crystallography (IUCr), Oxford Science Publications (1995).
 - ⁵ R.A. Young. “*The Rietveld Method*”; International Union of Crystallography: New York (1993).
 - ⁶ C. Larson and R.B. Von Dreele. “*General Structure Analysis System*”, Los Alamos National Laboratory. <ftp://ftp.lanl.gov/public/gsas> (2001).
 - ⁷ S.M. Yunus, H.-S. Shim, C.-H. Lee, M.A. Asgar, F.U. Ahmed and A.K.M. Zakaria. *J. Magn. Magn. Matter.* **241**, 40 (2002).
 - ⁸ M.U. Rana, M.U. Islam and T. Abbas. *Mater. Chem. Phys.* **65**, 345 (2000).
 - ⁹ Z.J. Zhang, Z.L. Wang, B.C. Chakoumakos and J.S. Yin. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1800 (1998).

-
- ¹⁰ A.J. Rondinne, A.C.S. Samia and Z.J. Zhang. *J. Phys. Chem. B* **103**, 6876 (1999).
- ¹¹ W. Schiessl, W. Potzel, H. Harzel, M. Steiner, G.M. Kalvius, A. Martin, M.K. Krause, I. Halevy, J. Gal, W. Schäfer, G. Will, M. Hillberg and R. Wäppling. *Phys. Rev. B.* **53(14)**, 9143 (1996).
- ¹² A. Pavese, D. Levy and A. Hoser. *Am. Miner.* **85**, 1497 (2000).
- ¹³ F.J. Guaita, H. Beltrán, E. Cordoncillo, J.B. Carda and P. Escribano. *J. Eur. Cer. Soc.* **19**, 363 (1999).
- ¹⁴ C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, R.J. Joseyphus, B. Jeyadevan, K. Tohji and K. Chattopadhyay. *J. Magn. Magn. Mater.* **238**, 281 (2002).
- ¹⁵ H.M. Widatallah, C. Johnson, F. Berry and M. Pekala. *Solid State. Comm.* **120**, 171 (2001).
- ¹⁶ V. Sepelák, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzen, F.J. Litterst, I. Bergmann and K.D. Becker. *Chem. Mater.* **18**, 3057 (2006).
- ¹⁷ A.K.M. Zakaria, M.A. Asgar, S.G. Eriksson, F.U. Ahmed, S.M. Yunus, A.K. Azad and H. Rundlöf. *Mater. Lett.* **57**, 4243 (2003).
- ¹⁸ M.U. Rana, M.U. Islam and T. Abbas. *Mater. Lett.* **41**, 52 (1999).
- ¹⁹ T.A.S. Ferreira, J.C. Waerenborgh, M.H.R.M. Mendonça, M.R. Nunes and F.M. Costa. *Solid State Sci.* **5**, 383 (2003).
- ²⁰ T. Kamiyama, K. Haneda, T. Sato, S. Ikeda and H. Asano. *Solid State Comm.* **81(7)**, 563 (1992).
- ²¹ H.M. Widatallah, C. Johnson, F.J. Berry, E. Jartych, A.M. Gismelseed, M. Pekala and J. Grabski. *Mater. Lett.* **59**, 1105 (2005).
- ²² E.E. Sileo, M. Alvarez and E.H. Rueda. *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 271 (2001).
- ²³ L.D. Bianco, D. Fiorani, A.M. Testa, E. Bonetti, L. Savini and S. Signoretti. *Phys. Rev B* **66**, 174418 (2002).

-
- ²⁴ L. Savini, E. Bonetti, L.D. Bianco, L. Pasquini, S. Signoretti, P. Allia, M. Coisson, J. Moya, V. Selvaggini, P. Tiberto and F. Vinai. *J. Appl. Phys.* **91(10)**, 8593 (2002).
- ²⁵ E. Bonetti, L. Savini, A. Deriu, G. Albanese and J. Moya. *J. Magn. Magn. Mater.* **262**, 132 (2003).
- ²⁶ J.A.D. Toro, J.P. Andrés, J.A. González, P. Muniz, T. Munoz, P.S. Normile and J.M. Riveiro. *Phys. Rev. B* **73**, 094449 (2006).
- ²⁷ W.G.R. Wyckoff. “*Crystal Structures*”, Second Edition, John Willey & Sons Inc., New York, (1965).
- ²⁸ U. Koenig and G. Chol. *J. of Appl. Crystallography* **1**, 124 (1968).
- ²⁹ K.N. Subramanyam. *J. of Phys. C* **4**, 2266 (1971).
- ³⁰ T. Kamiyama, K. Haneda, T. Sato, S. Ikeda and H. Asano. *Sol. Stat. Comm.* **81(7)**, 563 (1992).
- ³¹ D. Ko, K.R. Poeppelmeier, D.R. Kammler, G.B. Gonzalez, T.O. Mason, D.L. Williamson, D.L. Young and T.J. Coutts. *J. Solid State Chem.* **163**, 159 (2002).
- ³² M.U. Rana, Misbah-ul-Islam and T. Abbas. *Mater. Lett.* **41**, 52 (1999).
- ³³ E.C. Sousa, M.H. Sousa, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, M.F.C.L. Lara, F.A. Tourinho and J. Depeyrot. *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **20-21**, 694 (2004).
- ³⁴ M.H. Sousa. *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6, Universidade de Brasília (2003).
- ³⁵ R. Aquino, J. Depeyrot, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, E. Dubois and R. Perzynski. *Phys. Rev. B.* **72**, 184435 (2005).

CAPÍTULO 4 – INVESTIGAÇÃO DA ESTABILIDADE COLOIDAL DOS FLUIDOS MAGNÉTICOS

1 – INTRODUÇÃO – ESTABILIDADE COLOIDAL	132
2 – FORÇAS INTERPARTÍCULAS NO SISTEMA – DESCRIÇÃO DO POTENCIAL DLVO ESTENDIDO (X-DLVO) EM EDL-MF.....	135
2.1 – AGITAÇÃO BROWNIANA X ENERGIA TÉRMICA	135
2.2 – INTERAÇÃO ATRATIVA DE VAN DER WAALS (U_{VDW})	136
2.3 – INTERAÇÃO DIPOLAR MAGNÉTICA (U_{MAG})	136
2.3.1 – <i>Parâmetro de Agregação Magnética (γ/ϕ)</i>	138
2.4 – INTERAÇÃO REPULSIVA ELETROSTÁTICA (U_E)	139
2.5 – POTENCIAL DLVO ESTENDIDO (X-DLVO) EM EDL-MF	140
3 – ESPALHAMENTOS DE NÊUTRONS A BAIXO ÂNGULO.....	141
3.1 – PRINCÍPIO DA TÉCNICA	141
3.1.1 – <i>Intensidade espalhada por uma única partícula</i>	141
3.1.2 – <i>Intensidade espalhada por uma solução diluída</i>	145
3.1.3 – <i>Intensidade espalhada por partículas em interação</i>	147
3.2 – SEÇÃO EXPERIMENTAL	149
3.2.1 – <i>Montagem experimental</i>	149
3.2.2 – <i>Amostras</i>	149
3.2.3 – <i>Tratamento dos dados</i>	150
3.3 – ESPALHAMENTO EM REGIME DILUÍDO.....	151
3.3.1 – <i>Ferrofluido à base de nanopartículas de cobre</i>	151
3.3.2 – <i>Ferrofluido à base de nanopartículas de maguemita</i>	156
3.4 – FATOR DE ESTRUTURA.....	159
3.5 – ESPALHAMENTO EM FUNÇÃO DA APLICAÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO	160
4 – CONCLUSÃO	162
5 – BIBLIOGRAFIA.....	163

INVESTIGAÇÃO DA ESTABILIDADE COLOIDAL DOS FLUIDOS MAGNÉTICOS

1 – Introdução – Estabilidade coloidal

Um dos grandes desafios da ciência coloidal é prever e monitorar a estabilidade termodinâmica do sistema disperso, associando modelos teóricos a dados obtidos de procedimentos experimentais. Esse tipo de sistema permite a formação de uma solução macroscopicamente homogênea, mas microscopicamente heterogênea, ou seja, a matéria é parcialmente desordenada: não se coloca em evidência ordem a longas distâncias como, por exemplo, nos monocristais. Entretanto, a repartição espacial da matéria não é totalmente aleatória: ela apresenta heterogeneidades a escalas que podem variar de um a centenas de nanômetros.

A estabilidade das dispersões coloidais depende de um complexo contrabalanço entre as energias atrativas (que tendem a desestabilizar o sistema) e repulsivas (que tendem a estabilizar o sistema), efetuado durante o processo de síntese. Os parâmetros que influenciam a estabilidade da dispersão são: a dimensão e a morfologia das nanopartículas, o estado químico da sua superfície e as interações partícula-partícula e partícula-solvente. Uma particularidade comum a esse tipo de dispersão é a grande relação superfície/volume dos grãos que implica numa larga interface entre a fase dispersada e o meio de dispersão.

A abordagem que, comumente, é empregada na caracterização e na compreensão da estabilidade de colóides carregados convencionais foi desenvolvida há mais de 50 anos por *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*^{1,2,3} (teoria DLVO). Essa teoria avalia as interações entre partículas por meio de um potencial de par que inclui as interações repulsiva eletrostática, resultante da superposição das duplas camadas elétricas difusas das partículas; e atrativa de *van der Waals*.

O perfil do potencial DLVO (figura 1) apresenta um mínimo primário a curtas distâncias interpartículas e um mínimo secundário a distâncias mais afastadas, ambos relacionados a fenômenos de agregação. No caso de partículas de maior tamanho, em geral o mínimo secundário é moderadamente profundo, enquanto para partículas menores é bastante raso ou até mesmo inexistente⁴. Evidencia-se ainda, uma barreira de energia, cuja altura determina o acesso aos mínimos.

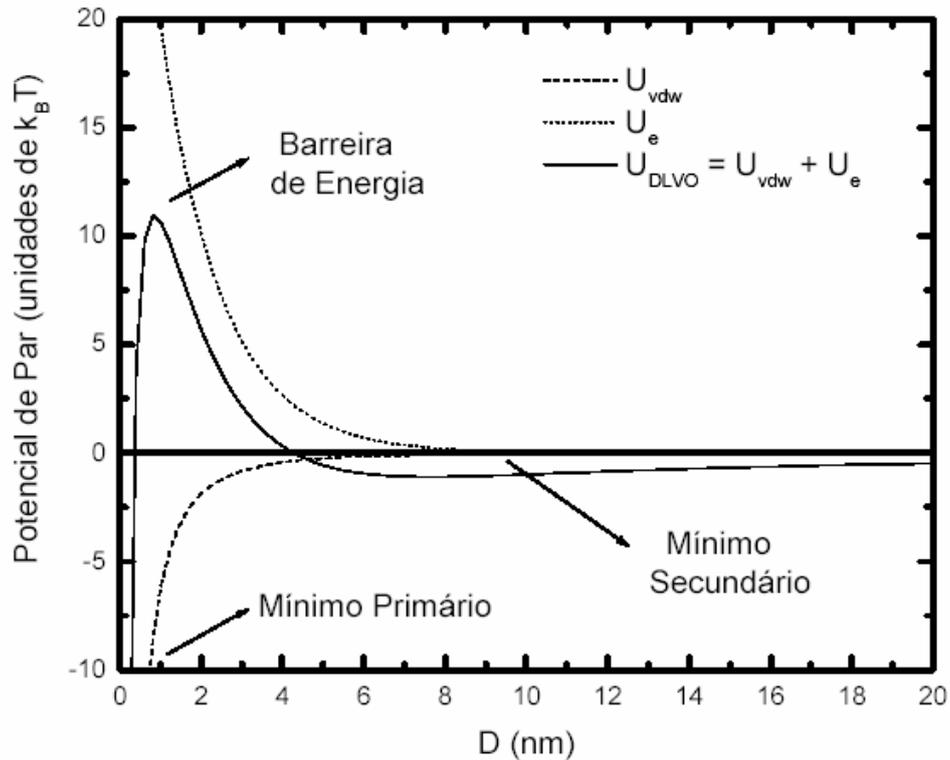


Figura 1 – Perfil do potencial DLVO para um par de partículas de maguemita de 20 nm de diâmetro em função da distância (D) entre as superfícies das mesmas (figura retirada da referência 5). Podem-se distinguir três regiões: dois mínimos, sendo que um primário e outro secundário, relacionados a fenômenos de agregação; uma barreira de energia cuja altura determina o acesso aos mínimos mencionados.

Dependendo da força iônica e da temperatura da dispersão, diversos regimes de interação podem ocorrer:

- Superfícies altamente carregadas em sistemas diluídos apresentam intensa repulsão, mesmo a longas distâncias. Nesse caso prevalecem as interações de dupla camada elétrica (figura 2a);
- Aumentando-se a concentração de eletrólito da dispersão, isto é, a força iônica, ou diminuindo-se a temperatura do meio, forma-se um mínimo secundário raso. Nessa situação, as partículas alcançam a estabilidade cinética: mantêm-se dispersas e não têm tendência em se agregar fortemente, já que não possuem energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia e serem conduzidas ao mínimo primário (figura 2b);
- O contínuo aumento da força iônica ou diminuição da temperatura da dispersão, promove um decréscimo significativo da altura da barreira de energia com decorrente formação de um mínimo secundário sensivelmente profundo, principalmente no caso

de partículas de maior tamanho⁴. Nessas condições, o sistema é conduzido à uma lenta e reversível forma de agregação, conhecida como floculação (figura 2c). Acima de uma concentração específica, a concentração crítica de coagulação, a barreira de energia cai abaixo de zero, provocando uma agregação rápida e irreversível, chamada de coagulação, que leva ao mínimo primário (figura 2d);

- Quando o potencial superficial aproxima-se de zero, a interação torna-se exclusivamente de *van der Waals*. Os mínimos primário e secundário colapsam-se e as partículas atraem-se mutuamente, coagulando-se mesmo para grandes separações (figura 2e).

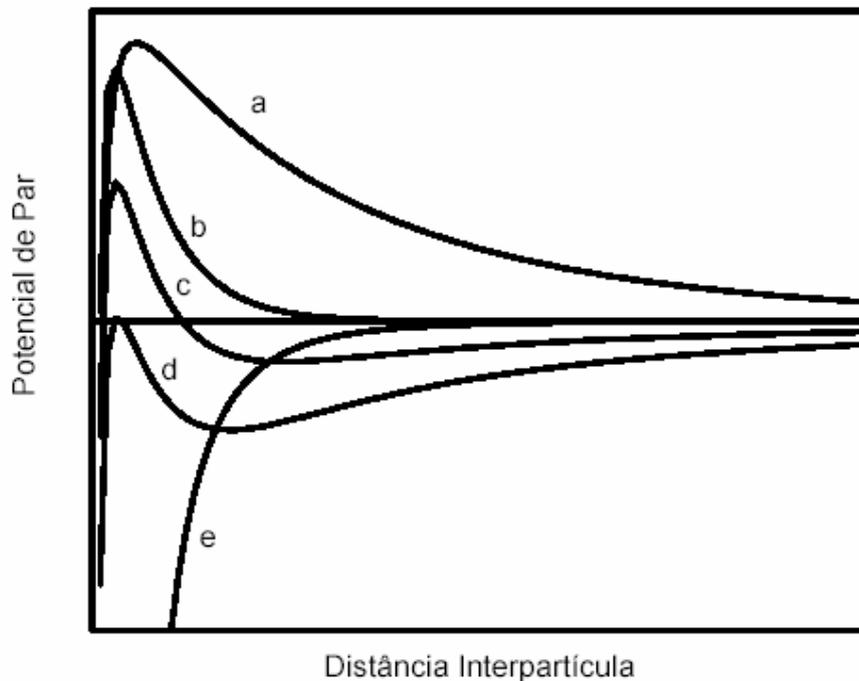


Figura 2 – Perfil do potencial DLVO (em unidades arbitrárias) em função da distância interpartícula para as diversas situações físico-químicas (figura retirada da referência 5).

No caso dos fluidos magnéticos com dupla camada elétrica, além das forças repulsiva do tipo eletrostática e atrativa de *van der Waals*, as partículas interagem magneticamente (potencial DLVO estendido ou simplesmente potencial X-DLVO⁶). Dentro dessa perspectiva, propomos, nesse capítulo, discutir algumas questões de estabilidade coloidal em EDL-MF utilizando medidas a baixo ângulo de nêutrons.

Nesse sentido, na primeira parte do capítulo apresentamos diferentes forças de interação que existem entre as partículas dentro do sistema coloidal magnético em termos do

potencial X-DLVO. Na parte final do capítulo, experimentos de espalhamentos a baixo ângulo de nêutrons são analisados. Esses experimentos constituem uma ferramenta importante para explorar a estrutura “microscópica” dessas soluções. Dois tipos de informações são acessíveis por essa técnica: i) em regime diluído, podemos conhecer a geometria das partículas, ou seja, determinar parâmetros como o tamanho e a morfologia das mesmas; ii) em regime concentrado, poderemos obter informações sobre a posição das partículas umas em relação às outras, isso quer dizer, sobre a estrutura da solução a curtas distâncias. Essa estrutura está diretamente ligada às interações entre os objetos que são relacionados a parâmetros externos como pH, força iônica, concentração, campo magnético aplicado, etc.

2 – Forças interpartículas no sistema – descrição do potencial DLVO estendido (X-DLVO) em EDL-MF

2.1 – AGITAÇÃO BROWNIANA X ENERGIA TÉRMICA

Em primeiro lugar, para evitar a sedimentação do colóide, o tamanho das partículas deve ser tal que a energia de agitação *Browniana* seja superior a energia gravitacional (figura 3).

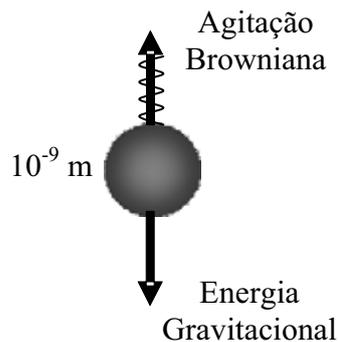


Figura 3 – Competição entre a força gravitacional e a agitação térmica para uma partícula coloidal.

Cálculos hidrodinâmicos determinam o diâmetro máximo que uma nanopartícula esférica deve possuir para permanecer em suspensão⁷, em função da viscosidade do líquido η , da diferença de densidade da fase sólida e da fase líquida Δd e da densidade da fase sólida d_s :

$$D \leq \left(\frac{\eta^2 k_B T}{d_s (\Delta d)^2 g^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.1)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e g é a aceleração da gravidade. No nosso caso, dado a densidade elevada das partículas, é preciso um diâmetro inferior a 15 nm para conter o efeito gravitacional pela agitação térmica.

2.2 – INTERAÇÃO ATRATIVA DE VAN DER WAALS (U_{vdw})

Por outro lado, as partículas são submetidas, como dentro de toda suspensão coloidal, a interações de *van der Waals*, formalizadas por *London*⁸, sempre atrativas entre duas partículas de mesma natureza. A energia de interação entre duas partículas de óxidos de ferro, esféricas, idênticas de diâmetro D , em meio aquoso, separadas por uma distância centro a centro r e normalizada pela energia de agitação térmica $k_B T$, foi estimada por *Scholten*⁹, e é dada pela seguinte relação:

$$\frac{U_{vdw}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[\frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right] \quad (4.2)$$

onde $\alpha = 2r/D$ e A é a constante de *Hamaker* da ordem de 10^{-19} J para o material estudado¹⁰.

2.3 – INTERAÇÃO DIPOLAR MAGNÉTICA (U_{MAG})

No caso dos ferrofluidos, existe, contrariamente às outras soluções coloidais convencionais, interações dipolares magnéticas pois cada partícula pode ser considerada como um pequeno dipolo permanente possuindo um momento magnético $\mu = m_s V$, onde m_s é a magnetização a saturação do nanomaterial. Essas interações dipolares magnéticas apresentam uma particularidade, são dependentes da orientação dos respectivos momentos.

Então, se considerarmos duas partículas esféricas idênticas, possuindo dipolos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ e separadas por uma distância r , o potencial de interação dipolar magnético dividido pela energia de agitação térmica $k_B T$ toma a seguinte forma¹¹:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -X (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \text{sen} \theta_1 \text{sen} \theta_2 \cos \varphi) \quad (4.3)$$

em que $X = \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$ é um parâmetro adimensional que caracteriza a intensidade do acoplamento magnético, sendo μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo. As direções dos dois dipolos são definidas a partir da figura 4: θ_1 é o ângulo entre $\vec{\mu}_1$ e r enquanto φ é o ângulo azimutal entre os momentos magnéticos. A uma dada distância entre os dipolos, o potencial normalizado $U_{mag}/k_B T$ é orientacional e varia entre $-2X$ e $+2X$, quando os mesmos estão girando. A máxima atração ($U_{mag} = -2X k_B T$) ocorre quando os dipolos estão alinhados nos mesmos sentidos e direção, o que pode ser obtido por aplicação de um campo magnético externo.

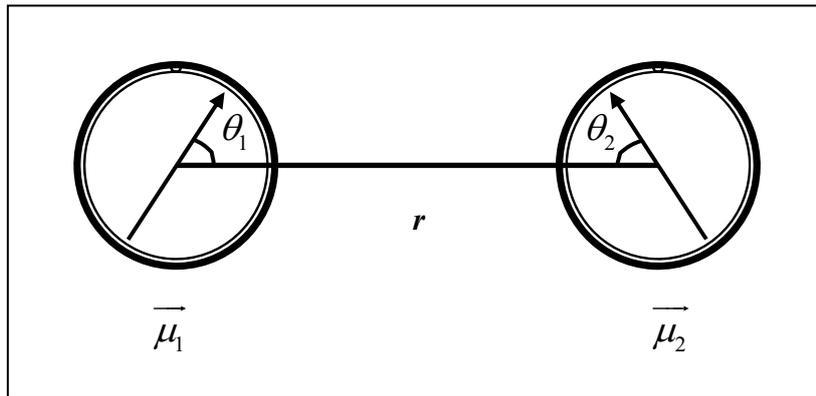


Figura 4 – Representação dos momentos magnéticos e suas orientações relativas.

No caso de um acoplamento magnético fraco ($X \ll 1$), característicos de sistemas diluídos, ou seja, nos quais a distância entre os dipolos é grande, a energia térmica torna-se preponderante sobre a energia de interação dipolar, de modo que os dipolos podem girar livremente. A energia de interação magnética pode ser, então, calculada a partir do teorema da distribuição de potencial¹² que considera uma média dos ângulos de orientação dos dipolos. O potencial decai com r^6 e pode ser escrito como:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{X^2}{3} = -\frac{1}{3} \frac{(k_B T)^2 \mu_0^2 (\mu_1 \mu_2)^2}{16\pi^2 r^6} \quad (4.4)$$

Para dois dipolos idênticos, podemos re-escrever a equação acima como:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma_0^2}{48\pi^2} \quad (4.5)$$

cujo parâmetro γ_0 representa o termo de acoplamento magnético, igual a $4\pi X$.

No caso oposto, ou seja, para um forte acoplamento magnético ($X \gg 1$), relativo a momentos de grande magnitude separados por pequenas distâncias, o potencial normalizado decai com r^3 e resume-se a¹⁰:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -2X = -\frac{\gamma_0}{2\pi} \quad (4.6)$$

No caso dos ferrofluidos com dupla camada elétrica que possuem momentos magnéticos $\mu \leq 10^4 \mu_B$, o comportamento dipolar magnético pode ser considerado como globalmente atrativo e isotrópico. Desta forma, em termos da interação magnética, o EDL-MF deve ser visto como um sistema de partículas isoladas, em que o caso de um fraco acoplamento magnético é suficiente para descrever o potencial dipolar magnético entre as nanopartículas, em ausência de campo aplicado⁵.

2.3.1 – Parâmetro de Agregação Magnética (γ/ϕ)

Em dispersões magnéticas diluídas, de partículas individuais, a magnetização pode ser descrita pelo modelo de *Langevin*¹³, de modo que para uma resposta linear e com $\xi \ll 1$, a susceptibilidade magnética χ_0 está relacionada ao termo de acoplamento magnético γ conforme a expressão:

$$\gamma = \frac{\mu_0 \mu m_s \phi}{k_B T} = 3\chi_0 \quad (4.7)$$

Dessa forma, a partir de medidas de susceptibilidade a campo baixo, pode-se determinar a razão (γ/ϕ), conhecida como parâmetro de agregação magnética, que exprime a

capacidade de resposta da amostra de colóide magnético a um campo magnético externo de baixa intensidade à temperatura ambiente¹⁴. Mais precisamente, esse parâmetro traduz o acoplamento magnético das nanopartículas normalizado pela fração volumétrica em material magnético da amostra de ferrofluido. No caso de nossas amostras, resultados de susceptibilidade¹⁴ mostram valores da ordem ou inferiores a 50, o que está em pleno acordo com resultados da literatura¹⁵. Esse resultado para o parâmetro de agregação magnética implica em $X \leq 4\phi \ll 1$, o que reforça quantitativamente nossa hipótese de que as interações dipolares entre as nanopartículas são em média atrativas e isotrópicas.

2.4 – INTERAÇÃO REPULSIVA ELETROSTÁTICA (U_E)

Para obtermos uma suspensão coloidal estável, é necessário contrabalançar as atrações que acabamos de descrever, ajuntando uma componente repulsiva. Os colóides magnéticos utilizados dentro desse trabalho são estabilizados pela introdução de uma repulsão eletrostática que resulta numa densidade superficial de carga elétrica presente na superfície das nanopartículas. Desta maneira, os grãos portadores de cargas são considerados como macro-íons onde a natureza das repulsões eletrostáticas dependem da distribuição dos íons em torno das partículas.

A magnitude do componente de interação repulsiva é obtida com a aproximação de *Debye-Hückel*¹⁶ que permite a resolução da equação de Poisson-Boltzmann, em sua forma linearizada. Dessa forma, o potencial repulsivo está fortemente relacionado ao comprimento de Debye, que delimita a extensão da parte difusa da dupla camada elétrica e é dado por¹⁷:

$$\frac{U_{Elet.}}{k_B T} = \frac{\sigma^2 \pi d^2 e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T \kappa^2 r} \exp[\kappa(d-r)] \quad (4.8)$$

onde r é a distância centro a centro entre as partículas, σ é a densidade superficial de cargas das partículas, $\varepsilon_0 \varepsilon_r$ a permissividade dielétrica do solvente e κ^{-1} é o comprimento de Debye,

ou seja, a espessura da camada difusa. Esse comprimento é dado por: $\kappa^{-1} = \left(\frac{e^2 \sum_i c_i z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \right)^{-\frac{1}{2}}$

onde c_i é o número de íons i (pontuais) de carga z_i por unidade de volume.

2.5 – POTENCIAL DLVO ESTENDIDO (X-DLVO) EM EDL-MF

A figura 5 representa o potencial de interação de par calculado para uma amostra típica de EDL-MF. Essa figura apresenta um mínimo primário, uma barreira de potencial intensa (que confirma a existência de uma repulsão eficaz que impede a agregação das partículas que entram no mínimo primário) e um mínimo secundário muito pouco profundo (visível no anexo da figura 5). A existência de uma barreira suficientemente alta é necessária para a obtenção de sols estáveis. De fato, quando a altura da barreira se torna da ordem de alguns $k_B T$, as flutuações térmicas são suficientes para vencer a barreira e para desestabilizar o colóide que coagula dentro do mínimo primário. Essa altura da barreira depende de vários parâmetros: no que concerne à interação eletrostática, é o pH que fixa o valor da densidade superficial de carga e a força iônica que controla a blindagem, mas é preciso também levar em conta as interações atrativas que dependem, entre outros, do tamanho dos nanogrãos e do material. Dentro de soluções usuais, o pH é fixado entre 2 e 2,5, a força iônica sendo inferior a 10^{-2} mol/L. Essas condições garantem geralmente uma altura de barreira máxima, a superfície das partículas sendo saturadas em carga e a blindagem suficientemente fraca.

Um fator de fundamental importância que deve ser ressaltado relaciona-se ao efeito da polidispersão em tamanho das nanopartículas de EDL-MF na energia de interação interpartículas. Como vimos, independentemente do método de elaboração, um colóide magnético sempre apresenta uma distribuição em diâmetros na dispersão coloidal. Uma vez que o potencial de interação de par considera duas partículas idênticas, a existência dessa polidispersão em tamanho provavelmente influencia, dentre outros aspectos, a difusão das partículas no solvente, a estabilidade das fases do sistema, e, evidentemente, as interações interpartículas, o que tende a alterar sensivelmente o perfil da energia potencial de interação entre as nanopartículas.

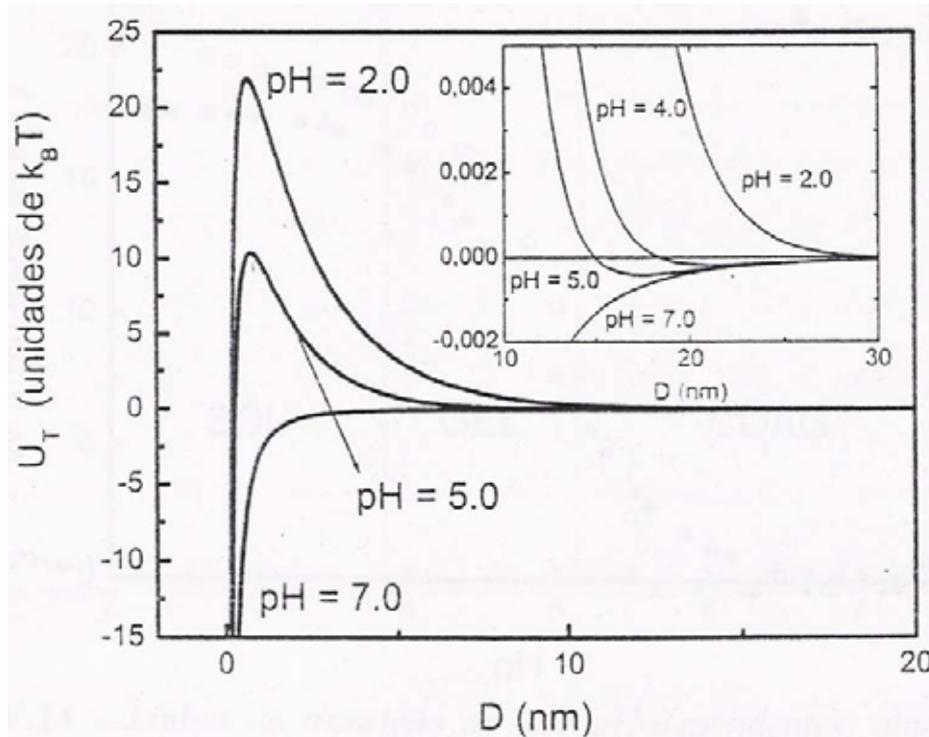


Figura 5 – Perfis de potencial de interação de par U_T calculados, em algumas condições de pH, para uma amostra típica de EDL-MF^{Erro! Indicador não definido.}

3 – Espalhamentos de nêutrons a baixo ângulo

3.1 – PRINCÍPIO DA TÉCNICA

Com o intuito de possibilitar uma introdução clara e objetiva dos princípios das técnicas de baixo ângulo apresentaremos resumidamente o formalismo matemático de espalhamento para nêutrons^{18,19}.

3.1.1 – Intensidade espalhada por uma única partícula

O princípio da experiência de espalhamento, relativamente simples, é descrito pela figura 6. Consiste em enviar sobre uma amostra um feixe de nêutrons e medir a distribuição espacial do espalhamento produzida pela amostra. A direção incidente do feixe é determinada por um vetor, chamado vetor de onda \vec{K}_0 , tal que $|\vec{K}_0| = 2\pi/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda do feixe utilizado. A direção do feixe espalhado é determinada pelo vetor \vec{K} .

Se a interação do feixe com a matéria é de natureza elástica, sem transferência de energia, o vetor \vec{K} terá o mesmo módulo que o vetor de onda incidente \vec{K}_0 . O ângulo entre \vec{K}_0 e \vec{K} , chamado ângulo de espalhamento, é notado como 2θ de tal maneira que podemos definir o vetor de espalhamento $\vec{q} = (\vec{K} - \vec{K}_0)$, por $|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}(\theta)$.

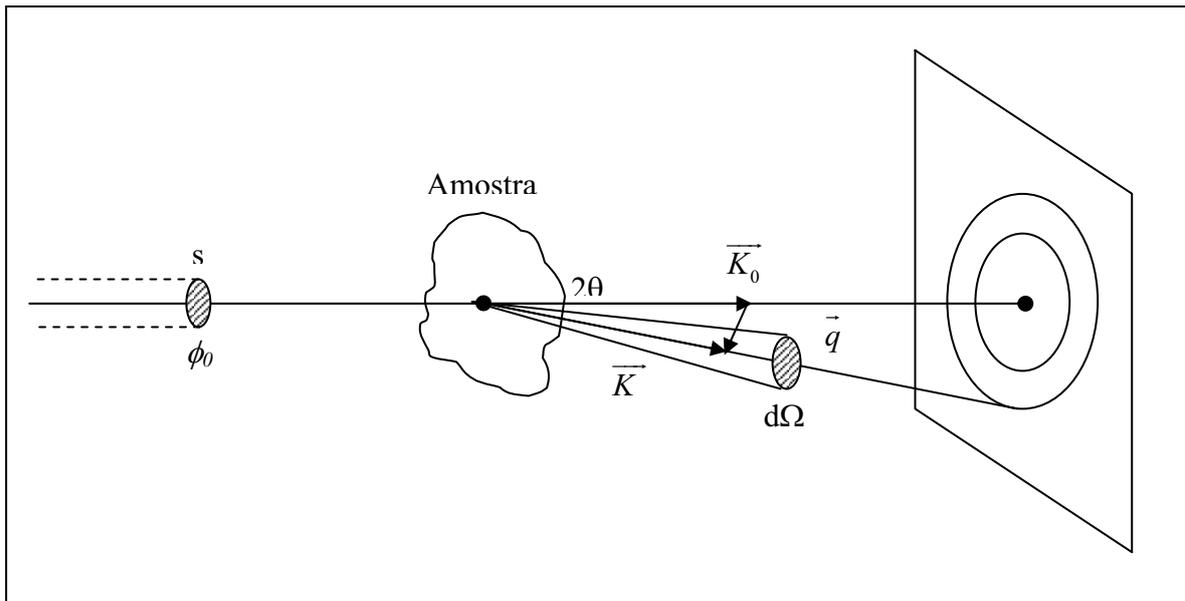


Figura 6 – Princípio de uma experiência de espalhamento. \vec{K}_0 define a direção do raio incidente, \vec{K} a direção do raio espalhado e \vec{q} é o vetor de espalhamento.

Quando aproximamos de pequenos valores de 2θ , aparece um halo espalhado que caracteriza o espalhamento central: é essa parte do espectro de espalhamento que vai nos interessar nesse capítulo (figura 7). Ela corresponde às heterogeneidades presentes dentro do sistema coloidal.

Essa técnica fundamenta-se sobre os mesmos princípios físicos que a difração que foi evocada anteriormente. Entretanto, uma diferença é essencial: a configuração da montagem de espalhamento, em particular a distância amostra-detector, permite sondar as heterogeneidades sobre distâncias entre 5 e 100 nm. No caso da difração de pó, as distâncias sondadas são da ordem de 1 nm permitindo estudar a organização estrutural à escala atômica.

O espalhamento de nêutrons interage com a matéria por intermédio do núcleo dos átomos. As ondas incidentes são espalhadas seja de maneira coerente, portanto com uma relação de fase entre as ondas espalhadas e incidentes que conduz a interferências, seja de

maneira incoerente, quando não existe relação de fase. Ao contrário do espalhamento incoerente que, independente do ângulo de espalhamento, constituirá um ruído de fundo a eliminar, o espalhamento coerente contém informações.

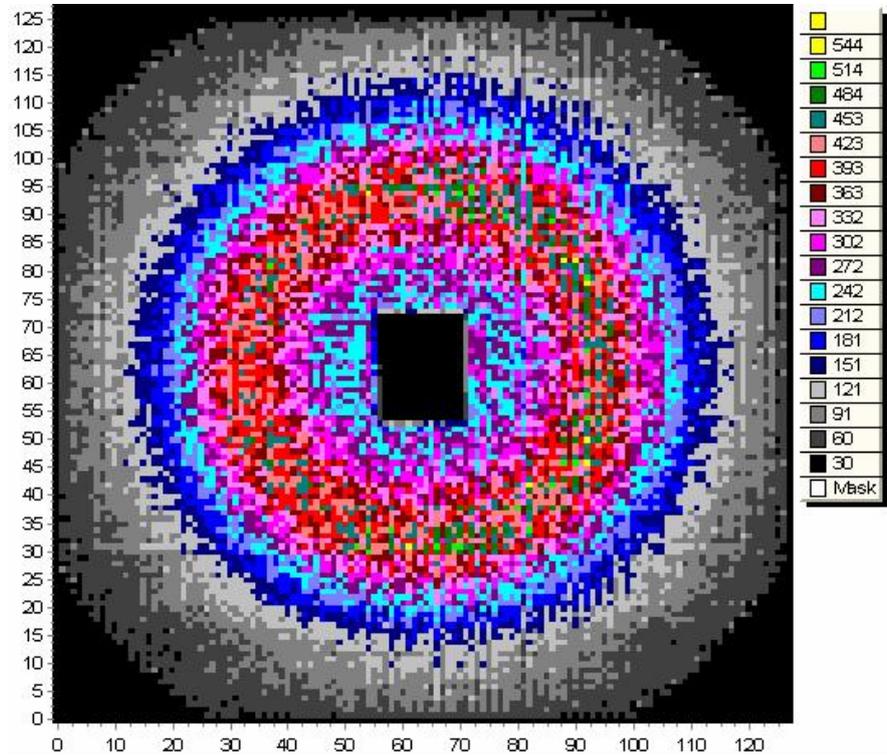


Figura 7 – Exemplo de diagrama de espalhamento de nêutrons para um ferrofluido à base de nanopartículas de ferritas do tipo espinélio.

No caso do espalhamento de nêutrons, os núcleos dos átomos são caracterizados por um comprimento de espalhamento b_i . Essas grandezas são tabeladas para cada átomo (veja alguns exemplos na tabela 1). Essas constantes permitem, para um objeto espalhado dado de

volume V , calcular a densidade do comprimento de espalhamento $\rho_i = \frac{\sum_i b_i}{V}$ a partir da soma dos comprimentos de espalhamento dos átomos que constituem o objeto considerado.

Para um líquido onde a densidade é conhecida o volume é dado por: $V(\text{cm}^3) = \frac{M}{dN_A}$ onde M

é a massa molar em gramas, d a densidade e N_A o número de Avogadro. O sinal de espalhamento é proveniente das diferenças de comprimento de espalhamento entre os constituintes do sistema.

<i>Elemento</i>	b_i (10^{-12} cm)
Hidrogênio	-0,3742
Deutério	0,6674
Carbono	0,6648
Nitrogênio	0,936
Oxigênio	0,5805
Sódio	0,363
Ferro	0,945
Cobalto	0,2490

Tabela 1 – Comprimentos de espalhamentos de nêutrons tabelados. Valores obtidos em V.F. Sears (AECL-8490) Chalk River Nuclear Laboratory (1984).

A amplitude A espalhada por um objeto se exprime da seguinte maneira:

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV, \quad (4.9)$$

onde \vec{r} refere-se à posição de um ponto em relação a uma dada origem, $\rho(\vec{r})$ sendo a densidade do comprimento de espalhamento. A grandeza acessível experimentalmente é a intensidade $I(q)$, dada por:

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A^*(\vec{q}) = \int_V \tilde{\rho}^2(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV \quad (4.10)$$

onde $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$ é o produto da convolução da função $\rho(\vec{r})$ por ela mesma. Isso é válido para uma partícula no vácuo, mas em geral, os elementos espalhadores são distribuídos dentro de um meio que consideraremos como homogêneo e o caracterizamos por um comprimento de espalhamento ρ_0 . Então, o parâmetro importante é $\Delta\rho^2 = (\rho - \rho_0)^2$, chamado de contraste. Dessa maneira, utilizando o contraste e a aproximação de Debye²⁰, podemos re-escrever a intensidade espalhada da seguinte forma:

$$I(q) = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \Delta \tilde{\rho}^2(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr \quad (4.11)$$

3.1.2 – Intensidade espalhada por uma solução diluída

Quando consideramos o espalhamento de um sistema de partículas, o caso mais simples é aquele onde o meio é bastante diluído de tal forma que não observamos correlações entre partículas. Desta forma, o sinal contém somente informações intrapartícula e a intensidade espalhada é a soma das intensidades de cada objeto dentro do sistema e pode ser escrita como:

$$I(q) = n.(\rho - \rho_0)^2 .P(q) \quad (4.12)$$

onde $(\rho - \rho_0)^2$ é o contraste em cm^{-4} , n o número de objetos espalhadores por unidade de volume (cm^{-3}) e $P(q)$ o fator de forma (cm^6), característico da geometria do objeto espalhador. Desta maneira, a intensidade é expressa em cm^{-1} .

Medidas de espalhamento efetuadas nessa situação, onde as partículas são consideradas como isoladas, permitem determinar um certo número de parâmetros geométricos do sistema. Dependendo dos valores de q , três domínios de análise podem ser considerados e são detalhados a seguir.

a) Pequenos valores de q (regime de Guinier):

Nessa região de pequenos valores de q , podemos expandir a função seno em uma série de potências de tal maneira que a intensidade pode ser re-escrita da seguinte maneira:

$$I(q) = I(q=0) \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (4.13)$$

Essa expressão é válida somente se $qR_g < 1$, onde R_g é um parâmetro geométrico característico da partícula que independe de qualquer suposição a respeito de sua forma. Este parâmetro, chamado de raio de giro, é por definição, a raiz quadrada da média dos quadrados

das distâncias de cada núcleo da partícula ao seu centro de massa eletrônico. O R_g é relacionado de maneira mais ou menos simples às dimensões das partículas: para uma esfera de raio R , temos $R_g^2 = 3R^2/5$.

b) Grandes valores de q (domínio de Porod):

O limite de Porod consiste na análise a região da curva de espalhamento onde os valores de q são muito maiores que o inverso do tamanho médio das partículas espalhadoras. Logo nesta região, a intensidade espalhada contém apenas informações sobre as características da interface. Nesse sentido, se a interface é bem definida, a intensidade pode ser escrita como:

$$I(q \rightarrow \infty) = \Delta\rho^2 \Phi \frac{2\pi}{q^4} \frac{3}{R_p} \quad (4.14)$$

de forma que definimos um novo raio R_p , chamado raio de Porod.

c) Toda a curva:

Como vimos na equação 4.12, a intensidade é proporcional ao fator de forma $P(q)$, que caracteriza a forma da partícula. A comparação dessa função e da curva experimental fornece também informações a respeito da geometria dos objetos. O caso mais simples é de partículas esféricas de raio R , onde o fator de forma pode ser escrito como:

$$P(q) = 9V^2 \left(\frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad (4.15)$$

onde V é o volume de uma partícula. Entretanto, numerosas outras formas de objetos espalhadores podem ser estudados²¹. Essa expressão é válida somente para partículas idênticas. Ao contrário, se as partículas são polidispersas em tamanho, a equação 4.12 toma a seguinte forma:

$$I(q) = \sum_i n_i \cdot (\rho_i - \rho_0)^2 \cdot P_i(q) \quad (4.16)$$

onde i designa cada classe de partículas de diâmetros dado. Então, as medidas da intensidade espalhada em regime diluído conduzem a grandezas médias R_g e R_p , como função da distribuição em tamanho. Esses tamanhos correspondem, de fato, a diferentes momentos da distribuição¹⁹:

$$R_g^2 = \frac{\sum_i n_i R_i^8}{\sum_i n_i R_i^6} \quad e \quad R_p = \frac{\sum_i n_i R_i^3}{\sum_i n_i R_i^2} \quad (4.17)$$

No caso de uma distribuição log-normal de diâmetros, que descreve bem o caso dos ferrofluidos (ver capítulo 1), temos:

$$R_g = 0,5d_0 \exp(7\sigma^2) \quad e \quad R_p = 0,5d_0 \exp(2,5\sigma^2). \quad (4.18)$$

Assim, nem sempre é fácil de medir o raio de giro em caso polidisperso, em particular se existe objetos grandes que espalham a pequenos valores de q . Em compensação, o raio de Porod será menos sensível às grandes partículas que o raio de giro.

3.1.3 – Intensidade espalhada por partículas em interação

Uma vez que a solução não é mais diluída e que as partículas não podem mais ser considerada como isoladas, começam a surgir os efeitos das interações entre os objetos no espectro obtido. Desta forma a intensidade é a combinação de um termo devido às partículas sozinhas e de um outro termo que leva em conta as interações. O mais freqüente é o sinal das partículas não correlacionadas predominar em grandes valores de q enquanto os efeitos das interações são mais visíveis em pequenos valores do vetor de espalhamento.

No caso de um potencial de interação de simetria esférica, se as partículas são orientadas de maneira isotrópica e são idênticas, a expressão da intensidade espalhada é dada por:

$$I(q) = n \cdot (\rho - \rho_0)^2 \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (4.19)$$

onde $S(q)$ (sem dimensão) é chamado de fator de estrutura e leva em conta as interações entre as partículas.

$S(q)$ é obtido dividindo a intensidade medida para uma amostra concentrada pela intensidade dessa mesma amostra medida em regime diluído: essas intensidades devem ser divididas pelas respectivas frações volumétricas, de modo a normalizar $S(q)$ em 1 quando q tende ao infinito:

$$S(q) = \frac{I(q, \Phi_2) / \Phi_2}{I(q, \Phi_1) / \Phi_1}, \quad (4.20)$$

os índices 1 e 2 representando as suspensões diluídas e concentradas respectivamente.

O valor do fator de estrutura em $q = 0$ está relacionado à compressibilidade osmótica da solução por:

$$S(q = 0) = \chi = \frac{kT}{V_w} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \pi} \right) \quad (4.21)$$

onde π é a pressão osmótica. O fator de estrutura de um sistema concentrado apresenta máximos e mínimos correspondentes às interferências criadas pelas partículas em interação. Dentro de um sistema repulsivo, é possível determinar a distância mais provável entre as partículas a partir da relação:

$$d = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (4.22)$$

onde q_{\max} representa o valor de q para a intensidade máxima. Se a dispersão é homogênea, a distância mais provável entre as nanopartículas é igual à distância média.

3.2 – SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.2.1 – Montagem experimental

As medidas experimentais de espalhamento a baixo ângulo de nêutron (Small Angle Neutron Scattering – SANS) foram realizadas em dois laboratórios diferentes:

- i) Em Berlim, Alemanha, no Hahn-Meitner Institute (HMI) – os experimentos foram feitos na linha V4 do reator BENSC onde coletamos medidas num intervalo do vetor de espalhamento entre $2,8 \cdot 10^{-3}$ e $0,12 \text{ \AA}^{-1}$. Foram coletadas também medidas sob ação de um campo magnético aplicado da ordem de 800 kA/m paralelamente e perpendicularmente à direção do feixe.
- ii) Em Grenoble, França, no Institut Laue Langevin (ILL) – os experimentos foram feitos na linha D11 do reator ILL onde coletamos medidas num intervalo do vetor de espalhamento entre $5 \cdot 10^{-3}$ e $0,15 \text{ \AA}^{-1}$.

3.2.2 – Amostras

Os ferrofluidos utilizados nas medidas de SANS estão no estado líquido sendo o solvente a água (H_2O). Aqui os objetos espalhadores da solução são partículas de maguemita ou ferrita de cobre, citratadas e a $\text{pH} = 7$. No espalhamento de nêutrons e no caso das nanopartículas magnéticas, dois mecanismos poderiam *a priori* contribuir para a intensidade espalhada: a interação dos nêutrons com o núcleo de cada átomo (descrito pelo comprimento de espalhamento), mas também a interação com os momentos magnéticos. Na realidade, essas duas contribuições podem ser separadas e analisadas utilizando-se o espalhamento de nêutrons polarizados assim mostrando que o sinal de espalhamento das nanopartículas dentro d'água é dominado pelo espalhamento nuclear^{22,23}.

Como vimos no início do capítulo, o parâmetro importante é o contraste entre as nanopartículas e o solvente. A tabela 2 reúne as principais densidades do comprimento de espalhamento utilizado nesse trabalho que permitiu calcular o contraste (tabela 3) e conseqüentemente a intensidade espalhada.

Composto	Fórmula Química	Nêutron (x 10 ¹⁰ cm ⁻²)
Ferrita de Cobre	CuFe ₂ O ₄	6,8
Maguemita	γ-Fe ₂ O ₃	7,0
Citrato de Sódio	NaC ₆ H ₈ O ₇	2,0
Água	H ₂ O	-0,56
Água pesada	D ₂ O	6,35
Glicerol	C ₃ H ₅ (OH) ₃	0,61

Tabela 2 – Densidades do comprimento de espalhamento por nêutrons para alguns materiais.

Composto	Fórmula Química	Nêutron (x 10 ¹⁰ cm ⁻²)
Ferrita de Cobre	CuFe ₂ O ₄	7,36
Maguemita	γ-Fe ₂ O ₃	7,56

Tabela 3 – Contraste calculado para os materiais considerados nesse trabalho.

3.2.3 – Tratamento dos dados

Quando o feixe de nêutron atravessa o porta-amostra, o fenômeno de espalhamento observado é em grande parte devido às partículas, mas existe ainda uma contribuição não nula do solvente e às vezes do próprio porta-amostra. Para se obter informações quantitativas é necessário subtrair o espalhamento do solvente e do porta-amostra. Nesse sentido, o sinal é então corrigido pela contribuição do porta-amostra vazio e posteriormente normalizado utilizando o espalhamento da água. Esse tratamento corresponde à fórmula seguinte:

$$I_{\text{agua+particulas}} = \frac{\frac{I_{\text{amostra}}}{T_{\text{amostra}} E_{\text{amostra}}} - \frac{I_{\text{porta-amostra vazio}}}{E_{\text{amostra}}}}{\frac{I_{\text{agua}}}{T_{\text{agua}}} - \frac{I_{\text{porta-amostra vazio}}}{T_{\text{porta-amostra vazio}}}} \quad (4.23)$$

onde T é a transmissão, E a espessura do porta-amostra e I a intensidade. Obtemos no fim dessa primeira etapa o sinal das partículas e da água.

Numa segunda etapa, a contribuição do solvente é subtraída de maneira a eliminar o ruído incoerente, principalmente devido aos átomos de hidrogênio, ou seja, do solvente. A quantidade subtraída é $(1-\Phi).I_{\text{solvente}}$, onde Φ é a fração volumétrica em partículas. Obteremos então, no fim desse tratamento, a intensidade espalhada pelas partículas.

3.3 – ESPALHAMENTO EM REGIME DILUÍDO

Dividiremos o estudo do espalhamento a baixo ângulo de acordo com o tipo de nanopartículas que constitui o ferrofluido. Começaremos por nanopartículas de cobre, onde faremos um estudo mais detalhado e posteriormente passaremos para as maguemitas.

3.3.1 – Ferrofluido à base de nanopartículas de cobre

Durante os experimentos no ILL foram obtidas medidas em ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de cobre de diferentes tamanhos médios, elaborados após o processo de separação de tamanhos utilizando transição de fase (ver capítulo 1). A figura 8 mostra a evolução da intensidade espalhada pela dispersão em função do tamanho das nanopartículas.

De modo geral as curvas apresentam comportamento análogo e indicam perfeitamente a influência do tamanho dos objetos espalhadores na intensidade espalhada: quanto maior for o objeto espalhador (maior tamanho dos nanogrãos), maior será o deslocamento da intensidade para maiores valores em q pequeno. Em q grandes, as curvas colapsam em uma curva só, com inclinação -4 em razão da forma esférica das nanopartículas.

a) Determinação de tamanhos médios

Traçando o logaritmo neperiano da intensidade em função de q^2 , ao exemplo da figura 9, poderemos determinar o valor do raio de giro. O ajuste dos dados tem que ser feito com uma reta cuja inclinação $-\frac{R_g^2}{3}$ permite determinar o valor de R_g . Entretanto, é necessário verificar a hipótese $qR_g < 1$, que não deixa um intervalo de valores de q muito extenso para o ajuste (ver figura 9).

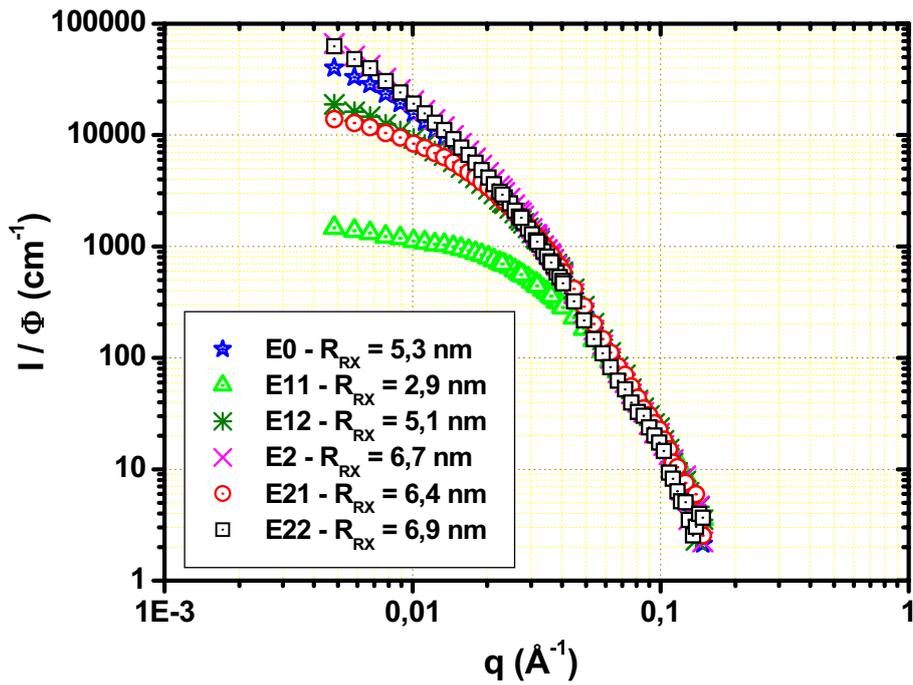


Figura 8 – I/Φ em função de q , em escala log-log, para amostras relativamente diluídas, constituídas de partículas de ferrita de cobre dispersas em água. $R_{RX} = D_{RX} / 2$.

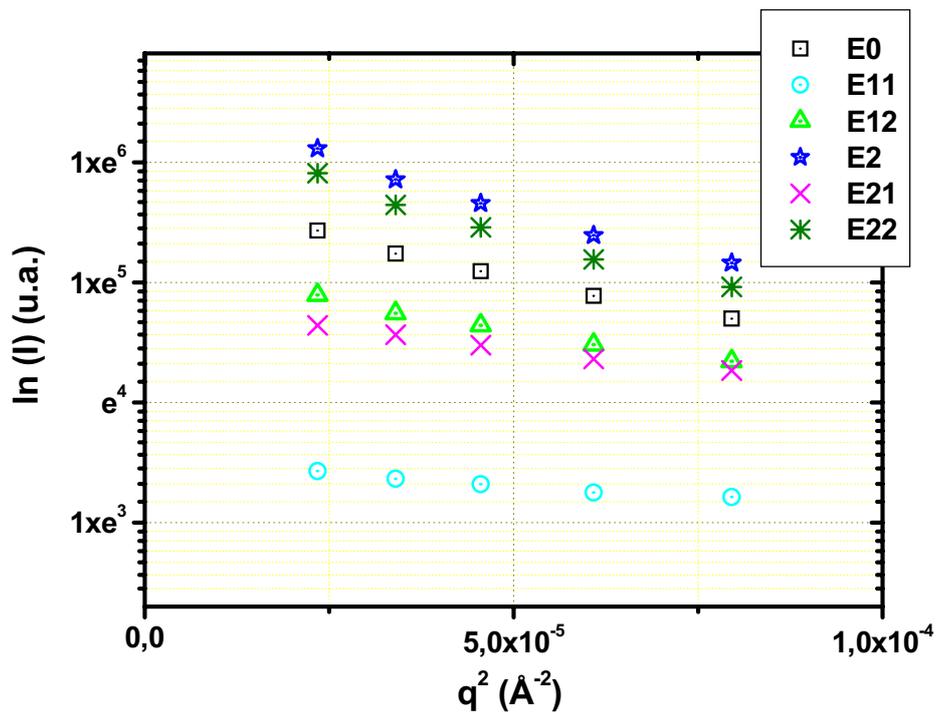


Figura 9 – $\ln[I(q)]$ em função de q^2 para todas amostras da série E, no intervalo de q , cuja hipótese $qR_g < 1$ é válida.

Para se determinar o valor do raio de Porod, plotamos $I(q \rightarrow \infty)/\phi$ em função de q^{-4} . O ajuste dos dados tem que ser feito com uma reta cuja inclinação $\frac{6\pi\Delta\rho^2}{R_p}$ permite determinar o valor de R_p .

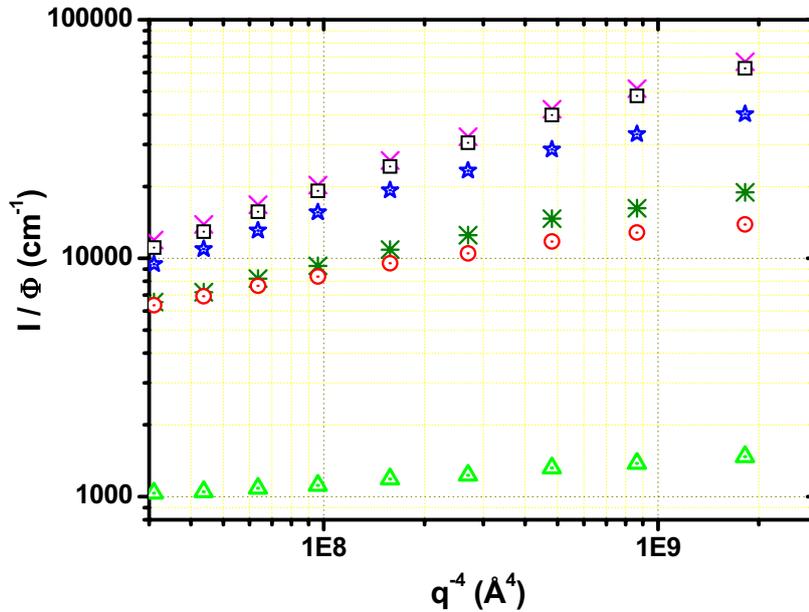


Figura 10 – I/ϕ em função de q^{-4} para todas amostras da série E no domínio de Porod válido.

A tabela abaixo resume para todas amostras com tamanhos diferentes os valores de R_g e R_p deduzidos utilizando os modelos descritos anteriormente.

Amostra	ϕ_p (%)	R_{RX} (nm)	Espalhamento	
			R_g (nm)	R_p (nm)
E0	0,57	5,3	19,7	5,8
E11	2,10	2,9	10,8	4,2
E12	0,71	5,1	17,1	3,6
E2	0,68	6,7	22,4	6,9
E21	0,75	6,4	14,3	3,8
E22	0,59	6,9	22,3	6,2

Tabela 4 – Parâmetros geométricos deduzidos utilizando os modelos de espalhamento a baixo ângulo mencionados no texto. $R_{RX} = D_{RX} / 2$.

Os valores de R_g deduzidos pelo espalhamento são muito maiores quando comparados com os valores de R_p . Esse resultado é provavelmente devido ao efeito das interações entre as nanopartículas, efeito mais aparente na região de Guinier que sonda principalmente objetos espalhadores de grande tamanho. Ao contrário na região de Porod o raio determinado corresponde a objetos espalhadores de menor tamanho, o valor sendo comparável com o valor determinado por difração de raios x.

b) Determinação do fator de forma

Calculamos o fator de forma de duas maneiras e comparamos os resultados dessas simulações aos resultados experimentais. Consideramos que as partículas são esféricas: os clichês de microscopia eletrônica apresentadas no capítulo 1 mostram, de fato, que as partículas são aproximadamente esféricas. Ainda nesse cálculo consideramos somente as densidades de comprimento de espalhamento relativas ao núcleo de ferrita de cobre e à água.

Inicialmente foi feito um ajuste considerando os objetos espalhadores como sendo constituídos por esferas monodispersas. O resultado do ajuste é mostrado na figura 11 para a amostra E22 e indica fortes discrepâncias entre o cálculo e os resultados experimentais. O valor encontrado para d_0 é da ordem de 25nm, muito maior que o diâmetro médio determinado no capítulo anterior pelo refinamento de Rietveld ($D_{RX} = 13,8$ nm).

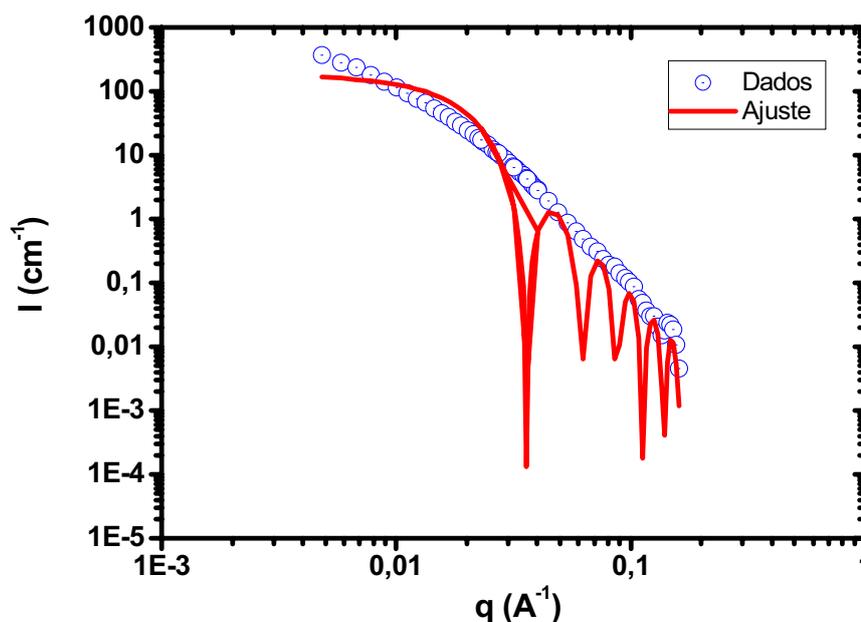


Figura 11 – Ajuste experimental da amostra E22 considerando esferas monodispersas e $d_0 = 25$ nm.

Efetuamos um ajuste incluindo agora a distribuição log-normal de tamanho e o resultado é apresentado na figura 12. O efeito da polidispersão é visualizado na região de q grande, agora bem ajustada, que não apresenta mais as oscilações características de sistemas monodispersos. Entretanto na região de q pequenos o nosso cálculo continua apresentando discrepâncias com a intensidade experimental. Vários parâmetros podem tentar explicar essas diferenças. Como discutido nos capítulos precedentes, nossas nanopartículas são recobertas por uma camada rica em ferro e moléculas de citrato adsorvidas na superfície: isso quer dizer que são esferas não homogêneas. Além disso, as amostras não estão diluídas o suficiente para negligenciar as interações²⁴. Essa diferença a pequenos valores de q pode corresponder também à presença de grandes objetos dentro da solução: esses objetos teriam de fato uma contribuição muito forte nessa zona.

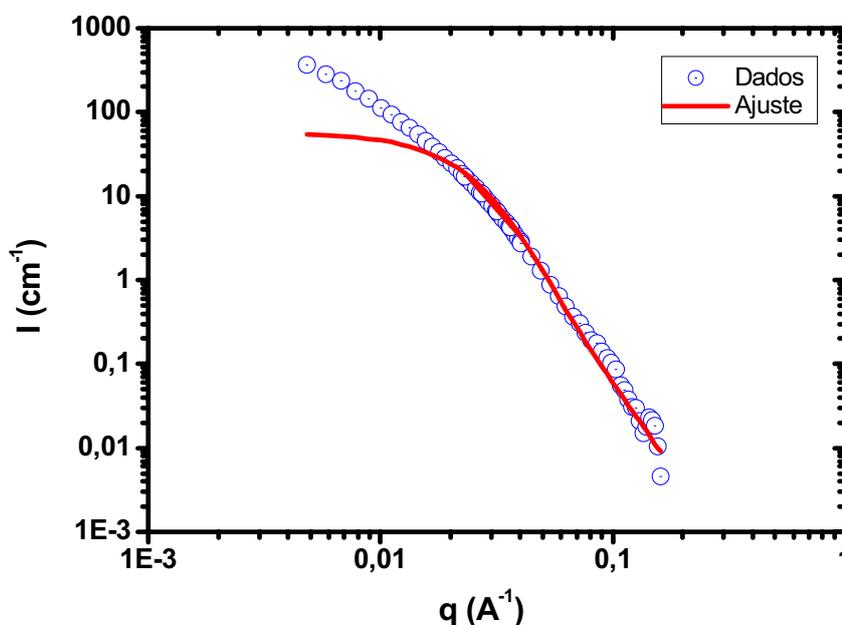


Figura 12 – Ajuste experimental da amostra E22 considerando esferas polidispersas: $d_0 = 10$ nm e $s = 0,37$.

Utilizando-se as fórmulas dadas na seção 2.1.2 assim como os parâmetros d_0 e σ determinados pela intensidade espalhada calculada é possível obter os valores de R_g e R_p apresentados na tabela 5. Ainda essa tabela reúne os mesmos parâmetros geométricos deduzidos a partir das características da distribuição de tamanho determinadas por medidas de magnetização¹⁴. Podemos observar uma diferença entre os valores determinados para o raio de giro e o raio de Prod. Como discutido anteriormente, esse fato é devido o raio de Prod ser sensível somente às partículas isoladas e o raio de giro ser muito sensível às possíveis

interações. Nesse sentido, $R_g > R_p$ significa que em todas as amostras estudadas ainda temos interação entre as partículas, ou seja, a interação repulsiva eletrostática não foi o suficiente para garantir uma eficiente repulsão entre as partículas e/ou a interação atrativa de van der Waals é muito grande e nesse tipo de material não se consegue atingir o regime de repulsão entre as partículas.

Amostra	R_{RX} (nm)	Espalhamento		Magnetização	
		R_g (nm)	R_p (nm)	R_g (nm)	R_p (nm)
E11	2,9	5,9	3,2	4,0	1,7
E12	5,1	9,1	4,9	6,0	3,5
E2	6,7	11,5	5,6	7,9	4,6
E21	6,4	9,1	4,9	6,1	3,5
E22	6,9	13,0	7,0	7,7	5,0

Tabela 5 - Parâmetros geométricos deduzidos utilizando os modelos de espalhamento a baixo ângulo acima mencionados e calculados utilizando os resultados obtidos por medidas de magnetização (obtidos utilizando a equação 4.20), para ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de cobre de tamanhos médio diferentes citratados a $pH = 7$. $R_{RX} = D_{RX} / 2$.

3.3.2 – Ferrofluido à base de nanopartículas de maguemita

Aqui, as superfícies das nanopartículas são livres de moléculas adsorvidas e as dispersões são estabilizadas em meio ácido. Durante os experimentos no HMI foram tomadas medidas em ferrofluidos à base de nanopartículas de maguemita de dois diferentes tamanhos médios (denotadas amostras P e G). As nanopartículas são dispersadas em água com várias frações volumétricas ($\phi_p = 1,5\%$ e $5,1\%$), diferentes pH (variando entre 2,3 e 3,7) e várias forças iônicas (C_S variando entre 10^{-3} mol/L e $0,13$ mol/L).

A figura 13 mostra a evolução da intensidade espalhada pela dispersão em função do tamanho das nanopartículas (P – menor tamanho médio e G maior tamanho médio). As condições físico-químicas são especificadas na legenda. De novo na região de q grande as curvas colapsam em uma curva só com inclinação -4 características de objetos espalhadores esféricos. Na região de q pequenos as discrepâncias entre as duas curvas são principalmente devido aos diferentes tamanhos das nanopartículas em cada amostra. Ainda na região de q

intermediários é observado um pico nas variações da intensidade espalhada, característico de balanço repulsivo das interações²⁵.

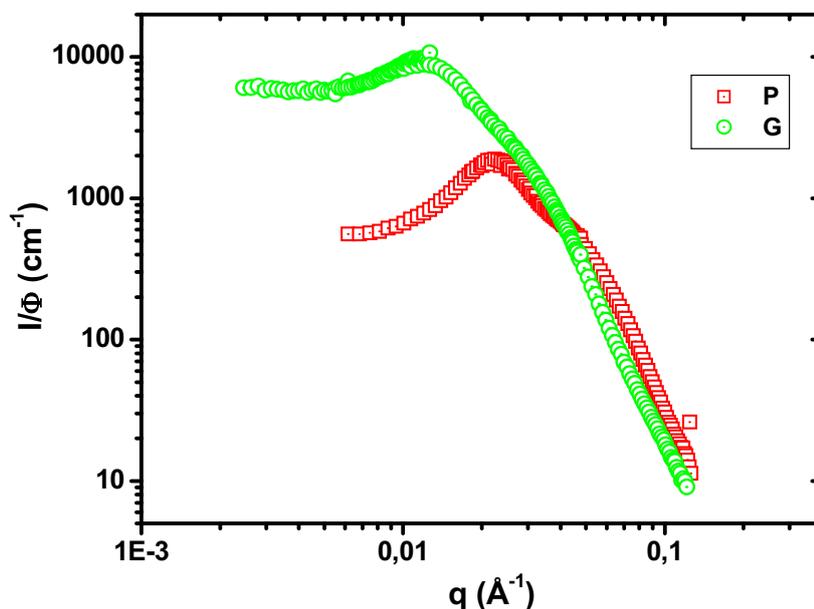


Figura 13 – Intensidade espalhada reduzida (I/ϕ) para nanopartículas de maguema a $\phi_p = 1,5\%$, $\text{pH} = 3$ e $C_s = 10^{-3}$ mol/L, de dois diferentes tamanhos médios.

A figura 14 mostra a evolução da intensidade espalhada pela dispersão à base de nanopartículas menores (P) para vários balanços de interação, ou seja, estamos variando a espessura da camada difusa (comprimento de Debye, κ^{-1} , da equação 4.8). Quando acrescentarmos sal, aumentamos a força iônica e conseqüentemente diminuimos a espessura da dupla camada elétrica. As interações entre as partículas vão desde uma repulsão (curva de baixo a $\text{pH} = 3$ e $C_s = 10^{-3}$ mol/L) até uma clara atração (curva de cima a $\text{pH} = 3,5$ e $C_s = 0,13$ mol/L). Desta forma, na primeira situação, as nanopartículas são individualmente dispersadas, enquanto que nas duas outras, fenômenos de agregação começam a aparecer devido a interação repulsiva eletrostática não ser suficientemente grande para garantir a repulsão entre as partículas. A linha sólida na figura 14 representa o melhor ajuste do fator de forma da amostra P no caso de partículas esféricas com uma distribuição do tipo log-normal de: $d_0 = 6,7$ nm e $\sigma = 0,24$. Além da figura mostrada na figura 14, o ajuste foi feito utilizando duas outras configurações de plotagem: Iq^4/ϕ em função de q na escala linear e log-log (ver

figura 15). Resultados similares são obtidos para as nanopartículas da amostra G, sendo o melhor ajuste associado a uma distribuição $d_0 = 8,7$ nm e $\sigma = 0,39$.

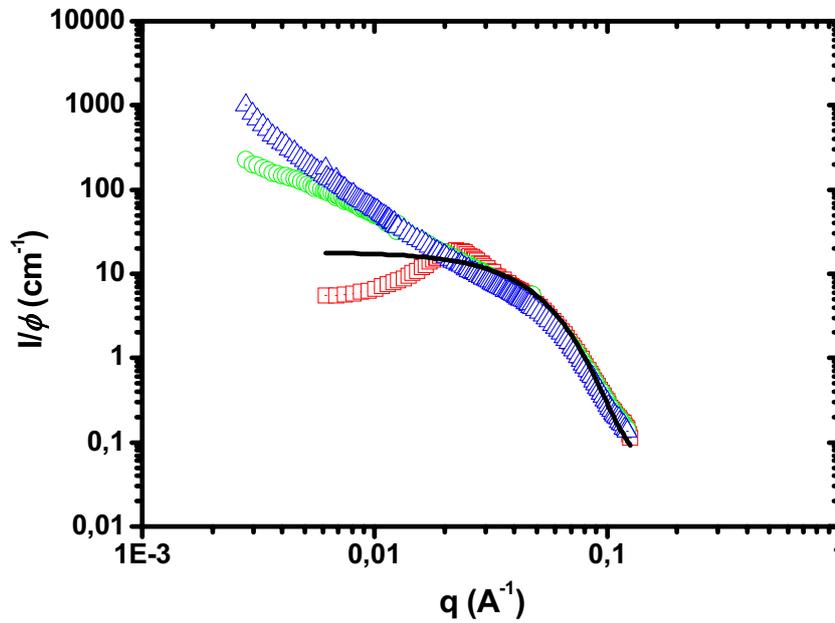


Figura 14 – Intensidade espalhada reduzida (I/ϕ) para nanopartículas de maguemita (P) a $\phi_p = 1,5\%$ e vários estados de interação (pH aproximadamente constante e força iônica variável).

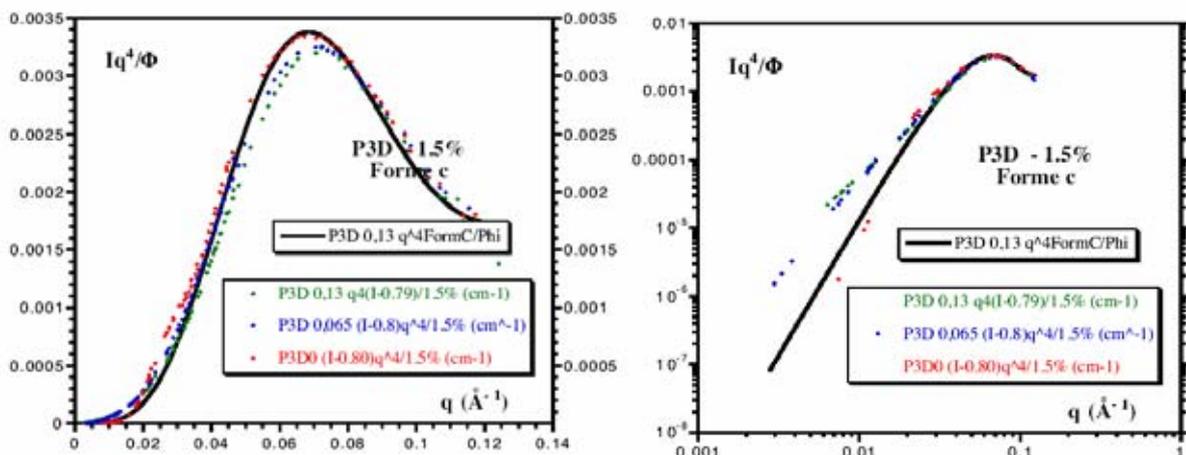


Figura 15 – Intensidade espalhada reduzida (I/ϕ) multiplicada por q^4 para nanopartículas de maguemita (P) a $\phi_p = 1,5\%$ e vários estados de interação (pH aproximadamente constante e força iônica variável na escala linear (a esquerda) e log-log (a direita) mostrando um bom ajuste.

A figura 16 mostra que a uma fração volumétrica constante ($\phi = 5,1\%$) e um pH variando entre 2 e 3 (sem nenhuma força iônica adicional), acontece somente um fraco efeito na estrutura repulsiva da dispersão baseada em nanopartículas de menor tamanho médio (P), sendo que similar resultados são encontrados para as nanopartículas maiores – G (dados não mostrados). Ainda em condições de pH e força iônica constante o pico aparecendo na intensidade espalhada é deslocado para q maior no caso das amostras mais concentradas.

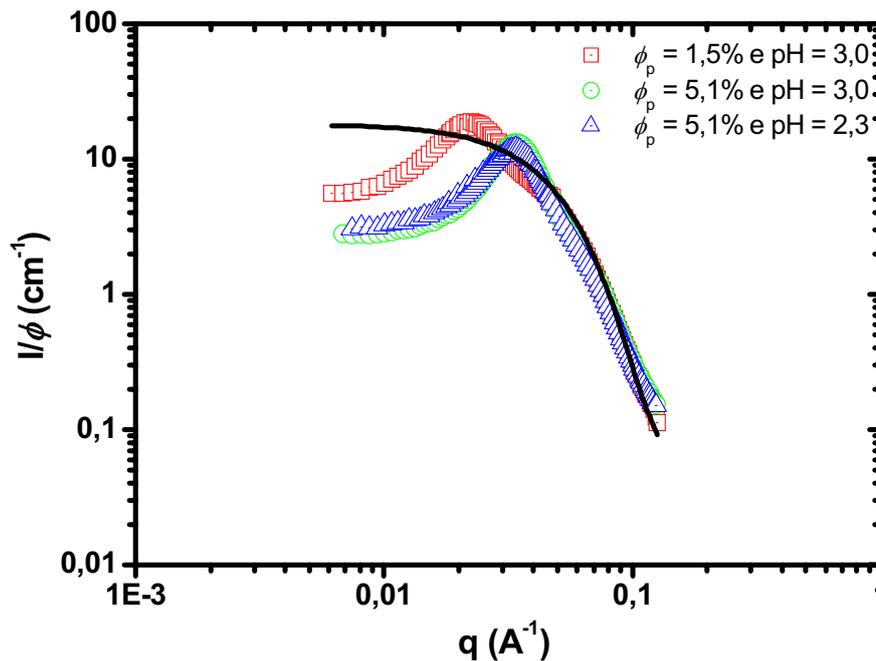


Figura 16 – Intensidade espalhada reduzida (I/ϕ) para nanopartículas de maguemita de menor tamanho médio – P. A linha sólida representa o fator de forma.

3.4 – FATOR DE ESTRUTURA

Os fatores de estrutura experimentais, obtidos normalizando as intensidades espalhadas pelo fator de forma determinado a partir do ajuste, estão representados na figura 17 para as amostras à base de maguemita. A figura 17 compara os fatores de estrutura das dispersões P e G, de mesma fração volumétrica ($\phi_p = 1,5\%$), aproximadamente mesmo pH e força iônica diferentes (ver legenda). Essa figura ilustra o efeito do tamanho dos nanogrãos na estrutura do colóide mantendo a repulsão interpartículas constante.

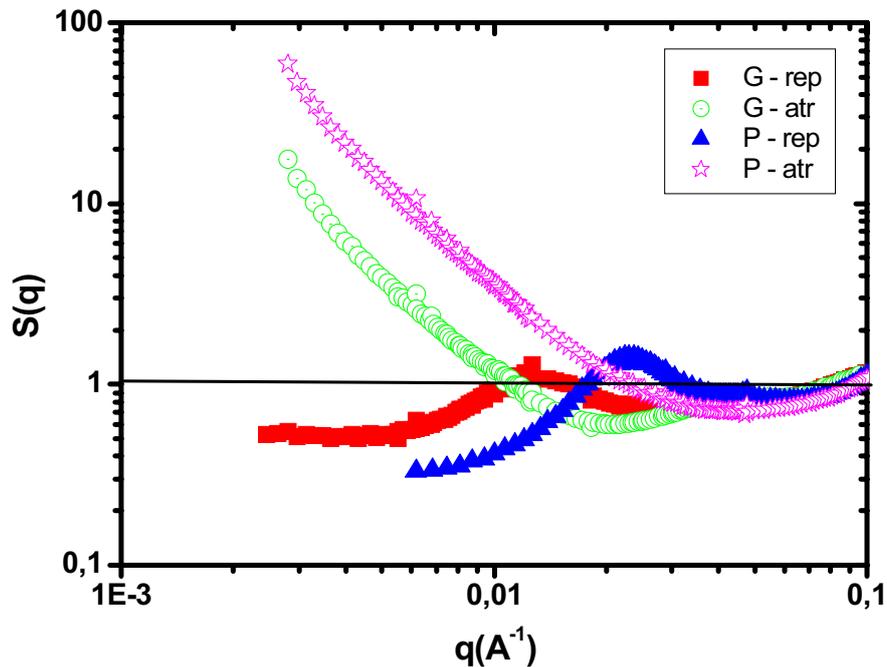


Figura 17 – Fator de estrutura da dispersão à $\phi_p = 1,5\%$ baseado em nanopartículas de maguemita P (triângulos e estrelas) e nanopartículas de maguemita G (quadrados e círculos). Símbolos cheios: pH = 3 e $C_S = 10^{-3}$ mol/L; Símbolos abertos: pH = 3,7 e $C_S = 0,13$ mol/L.

3.5 – ESPALHAMENTO EM FUNÇÃO DA APLICAÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO

Quando se aplica um campo magnético, as partículas da solução globalmente superparamagnética se orientam paralelamente ao campo magnético. A figura 18 apresenta, no caso das duas amostras P e G, os padrões bidimensionais obtidos em presença de um campo magnético de 800 kA/m perpendicular a direção do feixe incidente. O padrão observado para a amostra P é isotrópico enquanto o padrão coletado para a amostra G mostra uma anisotropia, resultado indicando que a anisotropia do padrão de espalhamento aumenta com o tamanho das nanopartículas devido à interação dipolar magnética mais intensa para partículas de maior tamanho²⁶.

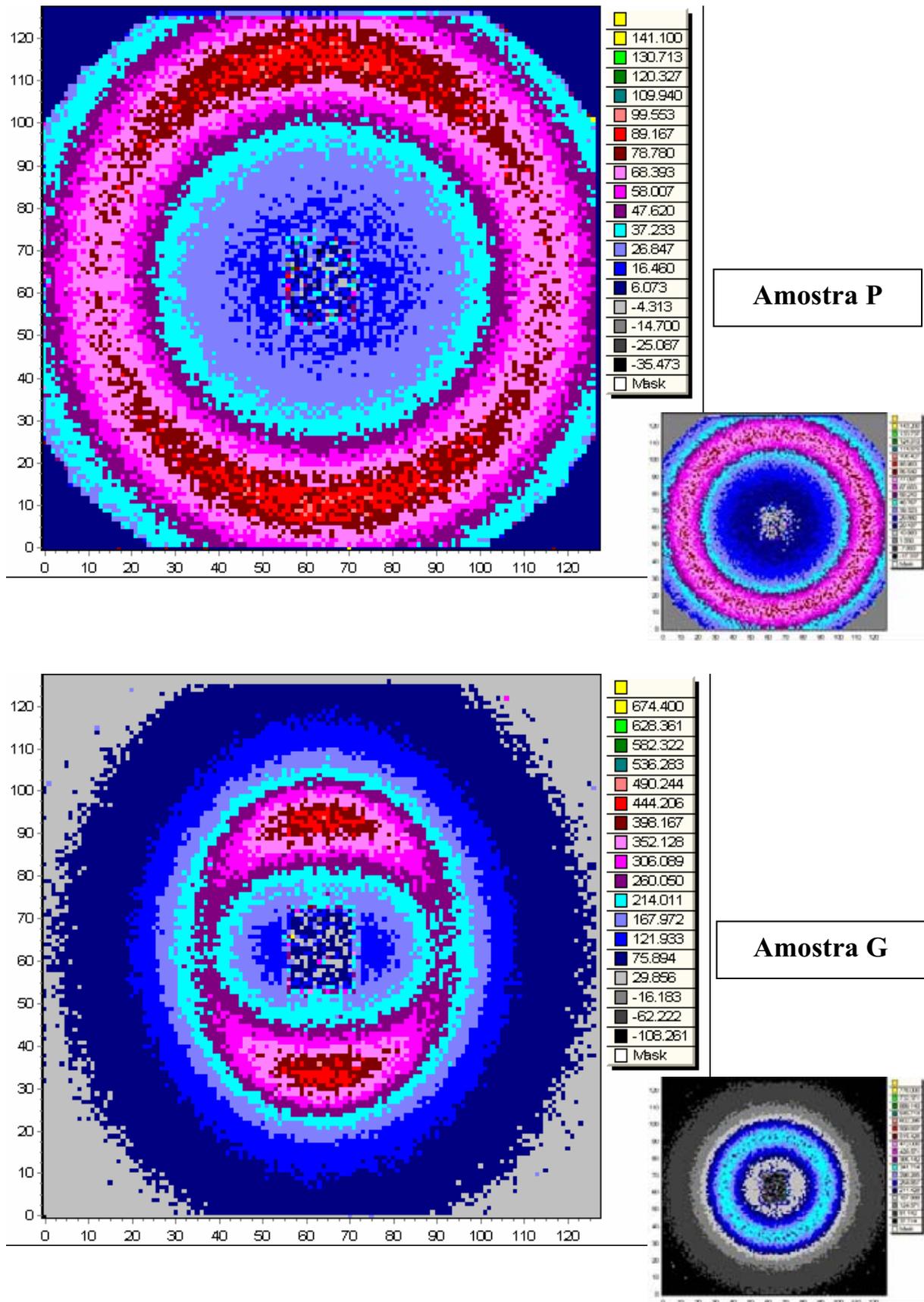


Figura 18 – Diagrama de espalhamento de nêutrons para um ferrofluido à base de nanopartículas de maguemita P (em cima) e G (em baixo). Figuras principais: aplicação de um campo magnético de 850 kA/m; Anexos: sem aplicação de um campo magnético.

Como vimos no início desse capítulo na seção 2.2.2, o sinal espalhado é constituído de uma parte magnética (interação dos nêutrons com o momento magnético da partícula) e de uma parte nuclear (interação dos nêutrons com os núcleos dos átomos constituintes da partícula). Em presença de um campo magnético externo o sinal de origem magnética é anisotrópico; entretanto ele é negligenciável em relação à contribuição nuclear. A obtenção de um espectro isotrópico para a amostra P permite então atribuir a anisotropia observada na amostra G a uma anisotropia de interação das partículas e eventuais flutuações da posição dentro da solução.

Dentro desses sistemas e sobre um campo magnético, a possível presença de pequenos agregados ainda complica o tratamento: estes se orientam sob campo mais facilmente que as partículas isoladas. O fator de forma poderá então ser diferente entre as duas direções²⁶.

4 – Conclusão

O espalhamento de nêutrons é um método bem adaptado para se estudar ferrofluidos, pois fornece informações sobre partículas individuais em regime diluído e sobre as interações interpartículas em regime concentrado.

Em regime diluído, as determinações dos tamanhos médios efetuadas nesse capítulo estão em acordo com os valores determinados pela técnica da difração de raios x assim como mostram a presença de uma pequena proporção de grandes objetos espalhadores.

Demonstramos nesse capítulo que é possível controlar a microestrutura de dispersões magnéticas através de vários parâmetros físico-químicos como: tamanho dos nanogrãos (momento magnético e interação dipolar), pH e força iônica (densidade de carga superficial e blindagem do potencial de superfície). Os ferrofluidos aquosos estudados aqui estão claramente em regime repulsivo quando a força iônica é baixa. Os resultados obtidos quando adicionamos eletrólitos correspondem ao efeito usual de aumento da força iônica que conduz a uma diminuição das repulsões interpartículas.

No que diz respeito ao efeito do campo magnético, mostramos que o efeito observado em ferrofluidos em regime repulsivo é de pequena intensidade. Para aprofundar mais sobre esse efeito será necessário trabalhar com partículas maiores e/ou amostras mais concentradas.

Outros experimentos com diferentes ferritas, diferentes tamanhos são necessários juntamente com uma fina exploração da variação do pH e da força iônica para permitir uma modelização mais completa.

5 – Bibliografia

- ¹ P.M. Chaikin, P. Pincus, S. Alexander and D. Hone, *J. Colloid Interface Sci.* **89**, 555 (1982).
- ² D. Hone, S. Alexander, P.M. Chaikin and P. Pincus, *J. Chem. Phys.* **79**, 1474 (1983).
- ³ M.O. Robbins, K. Kremer and G.S. Grest, *J. Chem. Phys.* **88**, 3286 (1988).
- ⁴ R. Hogg and J.C. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **56**, 573 (1976).
- ⁵ A.F.C. Campos, *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília (2005).
- ⁶ A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, G.J. da Silva and J. Depeyrot. *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 171 (2005).
- ⁷ M.I. Shiliomis. *Sov. Phys. Usp.* **17**, 153 (1974).
- ⁸ F.M. Folkes, “*The Interaction of Polar Molecules, Micelles and Polymers in non-Aqueous Media in Surfactant Science Series. Vol. 2 Solvent Properties of Surfactant Solutions*”, Shunoda, K. Dekker (1967).
- ⁹ P.C. Scholten, “*Colloid Chemistry of Magnetic Fluids. Thermomechanics of magnetic fluids*”. Berkovsky, Hemisphere Publishing Corporation, Bristol (1978).
- ¹⁰ C. Menager, L. Belloni, V. Cabuil, M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki and Th. Zemb, *Langmuir* **12**, 3516 (1996).
- ¹¹ B.D. Cullity, “*Introduction to Magnetic Materials*”. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts (1972).
- ¹² L.D. Landau and E.M. Lifshitz. “*Statistical Physics*”. Pergamon, Oxford (1980).
- ¹³ R. Rosensweig. “*Ferrohydrodynamics*”, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1985).
- ¹⁴ M.H. Sousa, *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6 e Universidade de Brasília (2003).
- ¹⁵ F. Gazeau, E. Dubois, J.C. Bacri, F. Boué, A. Cebers and R. Perzynski, *Phys. Rev. E* **65**, 031403 (2002).
- ¹⁶ R.J. Hunter, “*Zeta Potential in Colloid Science*”, Academic Press, London (1981).

-
- ¹⁷ W.B. Russel, D.A. Saville and W.R. Schowalter. “*Colloidal Dispersions*”, Cambridge University Press, Great Britain (1989).
- ¹⁸ O. Glatter. “*Néutron, X-Ray and Light Scattering*”, North-Holland, Delta Series, Elsevier Science Publisher (1991).
- ¹⁹ D. Espinat. “*Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons x et des neutrons à l’étude des systèmes colloïdaux*”, Revue de L’Institut Français du Pétrole (1990).
- ²⁰ P. Debye. *Ann. Physik* **46**, 809, (1915).
- ²¹ D. Svergun. “*Néutron, X-Ray and Light Scattering*”, North-Holland, Delta Series, Elsevier Science Publisher (1991).
- ²² R.J. Hunter. “*Foundations of colloid science*”, Vol II, Oxford University Press (1991).
- ²³ F. Gazeau, F. Boué, E. Dubois and R. Perzynski. *J. Phys. Cond. Mat.* **15**, S1305, (2003).
- ²⁴ E. Dubois. *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6 (1997).
- ²⁵ E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué and R. Perzynski. *J. Phys. Chem.* **111**, 7147 (1999).
- ²⁶ G. Mériguet, F. Cousin, E. Dubois, F. Boué, A. Cebers, B. Farago and R. Perzynski. *J. Phys. Chem. B* **110**, 4378 (2006).

CAPÍTULO 5 – ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE NANO-ESTRUTURAS MAGNÉTICAS DOPADAS COM ÁTOMOS DE TERRA RARA VISANDO APLICAÇÕES BIOLÓGICAS

1 – INTRODUÇÃO – OS FLUIDOS RADIOMARCADOS	168
2 – SELEÇÃO DO RADIONUCLÍDEO E ATIVAÇÃO POR FEIXE DE NÊUTRONS.....	170
2.1 – γ - EMISSORES.....	170
2.2 – α E β EMISSORES.....	172
2.3 – ATIVAÇÃO POR FEIXE DE NÊUTRONS	174
3 – FERROFLUIDOS À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE MAGUEMITA DOPADAS COM ÁTOMOS DE SM E Y.....	175
3.1 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	175
3.2 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR TEM	177
3.3 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	179
4 – MEDIDAS DE XAS	181
4.1 – XANES.....	182
4.1.1 – <i>Maguemita puras e dopadas: borda K do ferro</i>	182
4.1.2 – <i>Maguemita dopadas: borda L_{III} do Samário e borda K do Ítrio</i>	182
4.2 – ABORDAGEM QUALITATIVA DAS OSCILAÇÕES DE EXAFS.....	184
4.3 – ABORDAGEM QUANTITATIVA DAS OSCILAÇÕES DE EXAFS	186
5 – PROPRIEDADES MAGNETOSTÁTICAS DOS FLUIDOS MAGNÉTICOS.....	191
5.1 – MODELO DE LANGEVIN DA MAGNETIZAÇÃO DOS FM.....	191
5.2 – MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE	193
5.2.1 – <i>Curvas de Magnetização à temperatura ambiente</i>	193
5.2.2 – <i>Análise das Curvas de Magnetização – Determinação da distribuição de momentos</i>	194
5.2.3 – <i>Susceptibilidade magnética: estudo do parâmetro de interação dipolar</i>	195
5.2.4 – <i>Estudo da distribuição em tamanho magnético dos nanogrãos</i>	197
6 – CONCLUSÃO	198
7 – BIBLIOGRAFIA.....	199

CAPÍTULO 5 – ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE NANO-ESTRUTURAS MAGNÉTICAS DOPADAS COM ÁTOMOS DE TERRA RARA VISANDO APLICAÇÕES BIOLÓGICAS



1 – Introdução – Os fluidos radiomarcados

De maneira geral, os fluidos radiomarcados são dispersões de partículas não magnéticas em um meio portador, e nesse caso, as partículas são radiomarcadas. Os portadores com partículas radiomarcadas (Radiolabeled microparticles - RMIP) são classificados em três categorias principais: radiocolóides (suspensões, aerossóis etc.), lipossomas e nano ou microcápsulas. O primeiro grupo já é de uso rotineiro em medicina (diagnóstico e tratamento) e em pesquisas sobre novas aplicações. Os outros são foco de crescente interesse de pesquisa. Não apenas os processos de preparação e caracterização, mas também as propriedades radioativas e de biocompatibilidade (pH, toxicidade, biodistribuição e localização) são baseadas nas características das partículas que formam o radiofluido. Mais especificamente, o tamanho e a polispersão das partículas são critérios essenciais na determinação da eficácia clínica desses produtos, quer em diagnóstico por imagem, terapia com radionuclídeos ou estudos experimentais. Por exemplo, foram relatados problemas na distribuição da radioatividade em partículas com tamanhos diferentes, dependendo de como o radionuclídeo é incorporado à partícula (no seio ou adsorvido à superfície da partícula)¹. A composição química é também de importância crítica, pois determina como, e a que velocidade as partículas são eliminadas, reabsorvidas ou biodegradadas pelo organismo. As propriedades superficiais das partículas têm sido um intenso foco de atenção no que tange a fagocitose, biodistribuição e localização das partículas pelo organismo. Esta área, também atrai atenção em relação ao “design” de nanocapsulas e lipossomas extremamente específicos, que podem ser concentrados em células e tecidos escolhidos, especialmente em tumores². Os termos radionuclídeo, radiomarcadores e portadores de radionuclídeos são em geral empregados sem distinção, por vários autores, para designar substâncias químicas radioativas ou espécies portadoras de radionuclídeos utilizadas para fazer a marcação radiológica da RMIP. A tabela 1 esquematiza os principais tipos de radiofluidos, destacando o tamanho e a composição das partículas (RMIP).

Fluido radiomarcado	Composição (RMIP)	Tamanho das RMIPs
Colóides verdadeiros	^{99m}Tc -albumina, ^{90}Y -citrato, ^{196}Er -citrato	5-1000 nm
Suspensões	^{99m}Tc -hidróxido de ferro (agregados), ^{99m}Tc -fosfato crômico (agregados)	1- 200 μm
Lipossomas	^{99m}Tc -Lipossomas, ^{111}In -Lipossomas	20-300 μm
Nano/microcapsulas	Partículas (contendo radionuclídeos) encapsuladas por materiais poliméricos.	1- 200 μm

Tabela 1 – Principais categorias de fluidos radiomarcados da referência 3.

Como pode ser constatado da tabela 1, a maioria das RMIP são marcadas com ^{99m}Tc (um emissor γ puro, com $t_{1/2} = 6$ h) que é idealmente adequado para aplicações em diagnóstico por imagem. Todavia, RMIPs marcadas com amplo espectro de γ emissores são utilizadas em técnicas de imagem, e ainda, RMIPs marcadas com β emissores são utilizados em terapia oncológica. Além disso, partículas contendo α emissores vêm também sendo estudados para possíveis usos terapêuticos. Na seção 2 deste capítulo, serão discutidas as propriedades e aplicações dos γ , α e β emissores e o seu interesse para as aplicações biomédicas.

No que diz respeito à preparação das RMIPs, as propriedades radioativas podem ser incorporadas às partículas por três mecanismos principais: durante a elaboração das partículas, marcando radioativamente partículas já obtidas, ou ainda, ativando um radioelemento que já faça parte da composição da partícula por meio do bombardeio por feixe de nêutrons. No primeiro caso, o radionuclídeo é geralmente coprecipitado quimicamente com elementos não radioativos para formar a partícula, e desta forma o radionuclídeo é aleatoriamente distribuído nas partículas. No segundo mecanismo, o radionuclídeo é incorporado nas partículas por ligação química, complexação, adsorção ou troca iônica. Neste caso, o radionuclídeo se localiza principalmente na superfície das partículas. As características e a eficácia do uso da ativação por nêutrons serão também discutidas na seção 2 deste capítulo.

A terceira e a quarta seção apresentam uma caracterização química, morfológica e estrutural dos ferrofluidos elaborados com nanopartículas dopadas. A determinação da concentração dos cátions metálicos é efetuada por emissão atômica de plasma, a caracterização da distribuição de tamanhos por microscopia eletrônica de transmissão e a

estrutura cristalina é investigada por difração de raios x e o posterior refinamento de Rietveld. Ainda espectros de absorção de raios x são obtidos nas bordas dos cátions de ferro e de terra rara, permitindo uma análise da estrutura local na vizinhança destes.

A última seção trata da caracterização magnética a temperatura ambiente de soluções diluídas de ferrofluidos à base de partículas dopadas e permite, utilizando o modelo de Langevin, deduzir as características da distribuição de momentos magnéticos associados.

2 – Seleção do Radionuclídeo e ativação por feixe de nêutrons

A disponibilidade de uma variedade de radionuclídeos com diferentes propriedades nucleares, físicas, químicas e biológicas permite combinar essas características com as necessidades para o uso em diagnóstico, tratamento e pesquisa. Apesar do grande número de radionuclídeos investigado no intuito de marcar as RMIPs, apenas alguns são de uso clínico, pois atendem aos critérios requeridos de biocompatibilidade e de detecção. Os principais tipos de radionuclídeos empregados são os γ emissores utilizados em diagnóstico por imagem (câmeras de detecção γ) e os β emissores utilizados principalmente em aplicações terapêuticas.

2.1 – γ - EMISSORES

Os radionuclídeos γ emissores são de uso preferencial no diagnóstico “*in vivo*” por imagem, pois apresentam uma grande penetrabilidade nos tecidos biológicos e alta detectabilidade pelas câmeras de detecção γ . As características físicas dos principais γ emissores, utilizados em diagnósticos, são listadas na tabela 2.

Modo de decaimento, tempo de meia vida $t_{1/2}$, energia γ E_γ , abundância do isótopo e o método de produção são os parâmetros mais importantes na escolha de um emissor para aplicação em pesquisa ou diagnóstico clínico. Para usos “*in vivo*”, o tempo de meia vida deve ser relativamente curto (de horas) e não deve ser maior do que 2 ou 3 dias. Longos períodos de meia vida limitam a quantidade de radioatividade administrada, reduzindo assim a sensibilidade da detecção, especialmente quando a absorção da RMIP pelo tecido é baixa.

Radionuclídeo	$t_{1/2}$	Modo de decaimento	E_{γ} (MeV)	Abundância	Método de produção
^{67}Ga	78 h	EC (100%)	0,093	37 %	$^{65}\text{Zn} (p, 2n)^{67}\text{Ga}$ C
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	6 h	IT (100%)	0,140	87 %	$^{98}\text{Mo} (n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ R
					$^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta} ^{99\text{m}}\text{Tc}$ G
^{123}I	2,8 dias	EC (100%)	0,159	83 %	$^{121}\text{Sb} (\alpha, 2n)^{123}\text{I}$ C
					$^{124}\text{Te} (p, 2n)^{123}\text{I}$ C

Tabela 2 – Características físicas dos principais γ emissores da referência 3. Abrev.: IT, transição isomérica; EC, captura de elétron; n, neutron; p próton; C, ciclotron; R, reator; G, gerador.

A administração de grandes doses de radiação pode resultar em uma alta absorção de radiação pelo corpo, e especialmente por órgãos vitais (ex: medula óssea). O modo de decaimento de um γ emissor deve ser 100% por captura de elétrons ou transição interna, resultando em alta quantidade e uma única componente de E_{γ} . Os valores ideais de E_{γ} para uma detecção eficiente estão na faixa de 80-300 keV. A tabela 3 resume as características idealmente desejáveis em um radionuclídeo para aplicações em diagnóstico “*in vivo*”.

1	Emissão de uma única componente E_{γ} ;
2	Modo de decaimento 100% IT ou EC;
3	Valor de E_{γ} entre 80 – 300 keV, preferencialmente 150 keV;
4	Nenhuma emissão do tipo α ou β ;
5	Prontamente disponível por um gerador;
6	Produção em reator preferível do que em ciclotron;
7	Curto tempo de meia vida (horas);
8	Quimicamente estável e prontamente disponível para adsorção das micropartículas;
9	Processo de marcação radioativa simples.

Tabela 3 – Características ideais para a aplicação em diagnóstico por imagem γ da referência 2.

2.2 – α E β EMISSORES

Os emissores α e β são de uso preferencial na terapia interna de tecidos malignos ou inflamatórios, devido ao alto impacto local de energia radioativa. Esses podem ser muito úteis para matar células de tumores, desde que se consiga passá-los eficientemente pela membrana celular, de forma que eles ataquem o núcleo destruindo o DNA. A tabela 4 resume as características idealmente desejáveis em um radionuclídeo para aplicações terapêuticas.

Entretanto, mais geralmente, a escolha de um radionuclídeo para uma terapia em particular depende sensivelmente da faixa de penetração da sua energia α ou β no tecido⁴. Essa penetração deve coincidir com o tamanho do tumor na terapia interna com radionuclídeos (IRT) ou da cavidade na terapia regionalizada com radionuclídeos (RRT)⁵. A faixa de penetração máxima e média dos α e β emissores mais utilizados atualmente são listados na tabela 5.

1	Emissão α ou β pura
2	Emissão γ aceitável, se a $E_\gamma < 300$ keV e a abundância $< 10\%$
3	Prontamente disponível por um gerador;
4	Produção em reator preferível do que em ciclotron;
5	Curto tempo de meia vida (horas);
6	Quimicamente estável e prontamente disponível para adsorção das micropartículas;
7	Processo de marcação radioativa simples

Tabela 4 – Características ideais para a aplicação em terapia com radionuclídeos da referência 2.

A efetividade da IRT pode ser aumentada pela introdução de RMIPs não encapsuladas no local da doença, resultando no aumento do contato com as células doentes, e ao mesmo tempo confinando a radiação localmente. Isto pode ser alcançado, usando nanopartículas estáveis marcadas ou dopadas com radionuclídeos α ou β emissores. Uma pequena quantidade de emissão gama ($< 10\%$) é aceitável e pode ser até útil para o monitoramento da localização do radionuclídeo em relação ao tumor.

Radionuclídeo	Energia (MeV)		Faixa de penetração no tecido (mm)	
	Max	média	Máx	média
β emissores	E_{β}			
^{153}Sm	0,809	0,225		1,2
^{169}Er	0,351	0,0996	0,9	0,51
^{186}Re	1,075	0,323	3,6	1,8
^{90}Y	2,28	0,934	11	3,9
α emissores	E_{α}			
^{211}At	7,45	6,8	80 μm	67 μm
^{212}Bi	8,78	7,5	90 μm	77 μm

Tabela 5 – Energia e faixa de penetração no tecido dos principais α e β emissores das referências 5, 6 e 7.

As principais características físicas dos β emissores, utilizados em terapia com radionuclídeos são listadas na tabela 6.

Radionuclídeo	$t_{1/2}$	Modo de decaimento	E_{γ} (complementar)	
			(MeV)	%
^{169}Er	9,4 dias	β (100 %)	-	-
^{90}Y	2,67 dias	β (100 %)	-	-
^{153}Sm	1,95 dias	β (100 %)	0,070	5
^{186}Re	3,8 dias	β (92 %)	0,137	9
^{198}Au	2,69 dias	β (100 %)	0,412	95,5
^{165}Dy	2,34 h	β (100 %)	0,095	4

Tabela 6 – Características físicas dos principais β emissores da referência 4.

Radionuclídeos com longo tempo de meia vida como o ^{32}P correm o risco de aumentar o escape de radiação para os tecidos vizinhos, e até atingir tecidos e órgãos distantes. Portanto, radionuclídeos com tempo de meia vida menores são preferíveis, no sentido de

garantir que a energia radioativa se esgote antes que possa ocorrer qualquer "vazamento" para regiões fora do alvo da terapia, assim minimizando o risco de que tecidos normais se exponham à radiação⁸. Além disso, radionuclídeos com pequenos tempos de meia vida induzem a um menor tempo de imobilização pós-injeção ou hospitalização, o que causa menos desconforto ao paciente e também reduz gastos.

2.3 – ATIVAÇÃO POR FEIXE DE NÊUTRONS

A aplicação de radionuclídeos em radiofarmacologia vem sendo estabelecida já há algum tempo⁴. Entretanto, existem certas limitações, que têm impacto nas possibilidades de radiomarcagem. Devido ao curto período de meia vida dos isótopos radioativos, utilizados no processo de manufatura das RMIPs, a dosagem é limitada pelo tempo. Por causa do risco de contaminação, uma outra restrição no processo de preparação da RMIP é o método utilizado para manifestação da propriedade radioativa.

A ativação por feixe nêutrons vem sendo proposta como uma alternativa eficiente e segura para esse problema⁹. Em princípio, a ativação por feixe de nêutrons pode prover uma forma de induzir as propriedades radioativas, e ainda ser uma solução ideal para o vazamento de radiação das RMIPs, especialmente na radioterapia interna de tumores. O nuclídeo de interesse deve ser incorporado uniformemente na estrutura estável da micro ou nanopartícula, e em seguida seus radioisótopos são ativados pela captura de nêutrons em um reator¹⁰. O isótopo incorporado deve ser 100% abundante, com uma alta seção eficaz (“*cross-section*”) de captura de nêutrons, tal como ¹⁵¹Eu e ¹⁵²Sm¹¹. A tabela 7, apresenta os parâmetros de alguns nuclídeos de interesse na elaboração de RMIPs.

Nuclídeo	Radionuclídeo (formado)	“ <i>Cross-section</i> ” (barns = 10 ⁻²⁴ cm ²)	<i>t</i> _{1/2}
¹⁵¹ Eu	^{152m} Eu	3150	9,27 h
¹⁵² Sm	¹⁵³ Sm	206	46,75 h
⁸⁹ Y	⁹⁰ Y	1,28	64,1 h
¹⁹⁷ Au	¹⁹⁸ Au	98,8	64,56 h

Tabela 7 – Parâmetros de nuclídeos com isótopos de interesse da referência 3.

A ativação por feixe de nêutrons como um método de radiomarcas as RMIPs traz vantagens essenciais, uma vez que as partículas podem ser preparadas com tamanho, superfície química, toxicidade específicos e então irradiadas sem perda dessas propriedades. Esse método elimina ainda a exposição pessoal à radiação durante o processo de elaboração e radiomarcasção.

3 – Ferrofluidos à base de nanopartículas de maguemita dopadas com átomos de Sm e Y

Nessa seção, apresentamos as características químicas, estruturais e morfológicas das partículas de maguemita dopadas com átomos de samário (Sm) e ítrio (Y). Por medidas de densidade do ferrofluido associadas com dosagens químicas evidenciamos a presença de íons Sm e Y nas partículas sintetizadas. Em seguida, pela técnica de difração de raios x e microscopia eletrônica de transmissão foram determinados: o parâmetro de malha, o diâmetro cristalino médio e o parâmetro de imperfeição cristalina dos nanogrãos, bem como a forma e a polidispersão das nanopartículas. Ainda, pelo refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios x, determinamos a percentagem de vacâncias nos sítios octaédricos da estrutura espinélio dos nanocristais dopados.

3.1 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

As partículas foram sintetizadas também pelo método da coprecipitação hidrotérmica de mistura equimolar de soluções aquosas de FeCl_3 e $\text{R}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Sm}$ e Y) em meio alcalino. Uma dependência do diâmetro da partícula com a velocidade de adição de reagentes foi anteriormente verificada para partículas a base de ferrita de cobalto e manganês¹², e utilizada aqui como estratégia para produzir amostras com diâmetros diferentes.

A composição química das partículas foi verificada através da dosagem da quantidade dos íons metálicos Fe^{3+} e R ($\text{R} = \text{Sm}$ e Y). A medida da concentração destes íons é efetuada a partir do fluido. Os elementos terras raras e o ferro foram dosados por emissão atômica de plasma (ICP)¹³. Os resultados destas dosagens são apresentados na tabela 8, e evidencia a presença de átomos de Sm e Y em nossas partículas.

Amostra	[Fe] mol.L ⁻¹	[R] (10 ⁻³ mol.L ⁻¹) (R = Sm or Y)
Y 22	1,69 (1)	7,0 (1)
Y 23	1,33 (1)	3,0 (1)
Sm 25A	1,26 (1)	8,0 (1)

Tabela 8 – Concentração de Ferro e R (R = Sm e Y) determinadas por dosagem química das amostras.

A figura 1, apresenta medidas de densidade dos fluidos (d_{FF}) a base de maguemita dopadas com átomos de Sm e Y e de fluidos a base de maguemita pura em função da fração volumétrica ϕ_p . Para tanto, o valor de ϕ_p é aqui calculado a partir da hipótese de uma estrutura espinélio para nossas partículas e utilizando as concentrações determinadas pelas dosagens químicas. Tais medidas permitem determinar o valor da densidade das nanopartículas (d_p), como já visto pela equação 1.14 do capítulo 1.

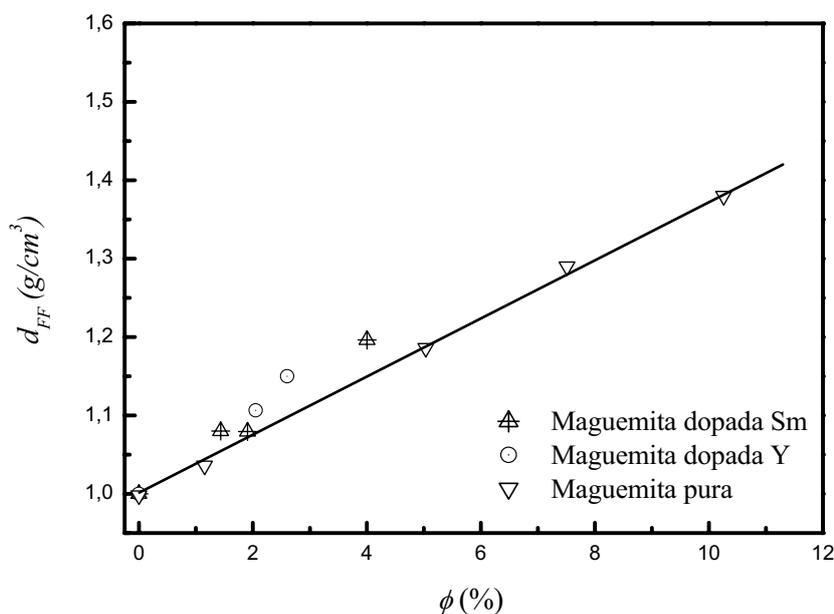


Figura 1 – Densidade dos fluidos magnéticos a base de maguemita dopada com átomos de Sm e Y e a base de maguemita pura em função da fração volumétrica.

As densidades calculadas para as nanopartículas dopadas com átomos de samário e ítrio são apresentadas na tabela 9 e comparadas à densidade da maguemita pura maciça.

Amostra	d_p	$d_{(maguemita)}$
Y 22	6,89 g/cm ³	
Y 23	6,69 g/cm ³	4,90 g/cm ³
Sm 25A	5,83 g/cm ³	

Tabela 9 – Densidade calculada para as partículas dopadas com átomos de Sm e Y e comparada com a densidade da maguemita pura.

Os valores obtidos mostram que a densidade das nanopartículas dopadas é maior que a densidade associada a maguemita maciça indicando presença de átomos de terra rara nos nanocristais sintetizados.

3.2 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR TEM

A partir da difração de raios x, não é possível obter informação sobre a polidispersão em tamanho das partículas. A microscopia eletrônica de transmissão permite complementar a análise por difração de raios x. Pois esta técnica proporciona uma visão direta da morfologia das partículas e permite avaliar a distribuição em tamanho por uma contagem das partículas nas micrografias associada a uma função de distribuição em tamanho. No capítulo 1 a metodologia utilizada para a análise das micrografias e determinação dos parâmetros de distribuição em tamanho foi apresentada. A figura 2 apresenta as micrografias obtidas para as amostras à base de maguemita dopada com átomos de samário e ítrio e a figura 3 mostra os histogramas provenientes da contagem sobre as micrografias, ajustados por uma função de distribuição do tipo log-normal.

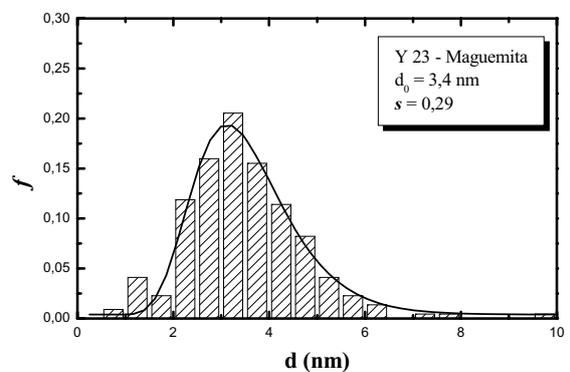
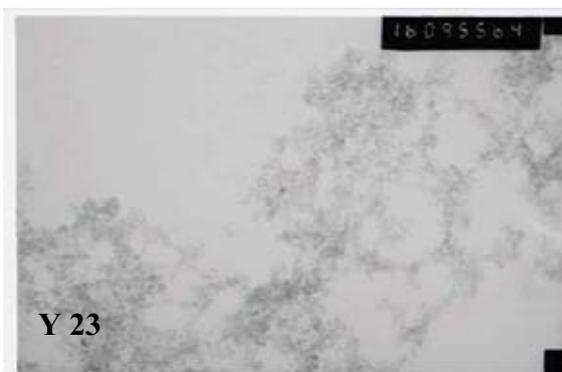
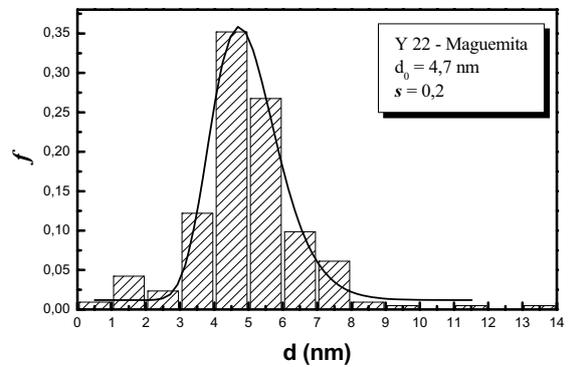
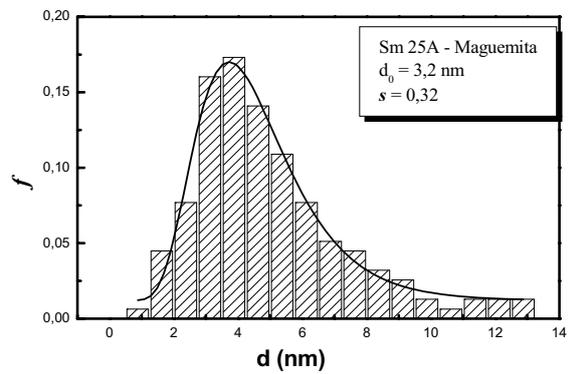


Figura 3 – Micrografia obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

Figura 2 – Histograma de distribuição em tamanho, e ajuste com log-normal.

A tabela 10, agrupa os valores obtidos para d_0 , s , d_{mp} , $\langle d \rangle$, d_{RX} e d_{RX}^{calc} para as amostras apresentadas na figura 2.

Amostra	d_0	s	$\langle d \rangle$	d_{mp}	d_{RX}^{calc}
Y 22	4,7 nm	0,20	4,8 nm	4,9 nm	5,2 nm
Y 23	3,4 nm	0,29	3,5 nm	3,7 nm	4,2 nm
Sm 25A	3,2 nm	0,32	3,4 nm	3,5 nm	4,1 nm

Tabela 10 – Parâmetros determinados a partir da análise da micrografia apresentada na Figura 2 com uma distribuição log-normal retirado da referência 14.

3.3 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios x foi utilizada para determinar a estrutura, o diâmetro médio cristalino e o parâmetro de imperfeição cristalina das partículas sintetizadas. A figura 4 mostra os difratogramas obtidos para as amostras a base de maguemita dopada com átomos de samário ou ítrio. Utilizando a lei de Bragg, vários picos de difração podem ser indexados, e correlacionados com as famílias de planos [111], [220], [311], [400], [422], [511], [440] e [533] da estrutura espinélio.

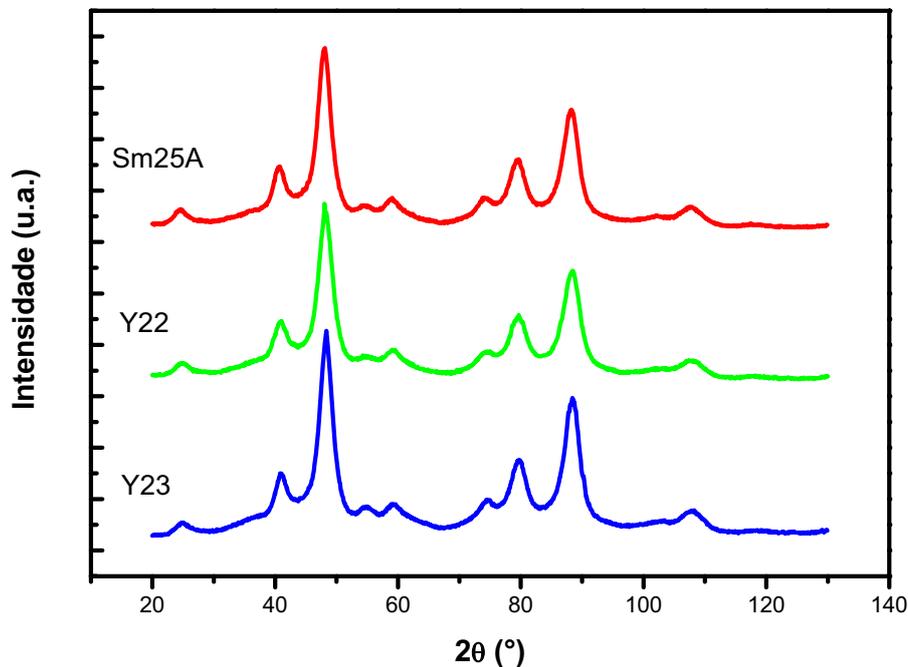


Figura 4 – Difratogramas obtidos para as amostras a base de maguemita dopadas com samário e ítrio. $\lambda = 2,0633485 \text{ \AA}$.

Ainda foram comparadas as intensidades medidas para os picos de difração com os valores tabelados ASTM para a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$)¹⁵ a fim de confirmar a estrutura de nossas partículas. A tabela 11 apresenta o parâmetro de malha médio, a , deduzido a partir da posição dos picos de difração que são bem próximos quando comparado com o valor $a_{\text{ASTM}} = 8,35 \text{ \AA}$ para a maguemita.

Amostra	Velocidade de mistura de reagentes	D_{RX} (nm)	S (10^{-3})	a (\AA)
Y 22	Rápida	3,8	1	8,36
Y 23	Lenta	4,6	1	8,33
Sm 25A	Média	4,4	1	8,38

Tabela 11 – Diâmetros médio cristalino e strain determinados através da difração raios x pelo método de Williamson-Hall e o valor do parâmetros de malha calculado para as amostras de FM com partículas dopadas com Sm e Y.

O diâmetro médio cristalino bem como o strain foram deduzidos utilizando o método de Williamson-Hall apresentado no capítulo 3. Como esperado, observamos pequenas partículas para uma adição rápida que mantém uma concentração elevada de íons metálicos, privilegiando assim a nucleação em detrimento do crescimento cristalino, e ao contrário observamos maiores partículas para uma adição lenta que favorece o crescimento cristalino em detrimento da nucleação¹⁶. Ainda, o valor do strain determinado para todos nanogrãos é igual pois as partículas apresentam diâmetros médios cristalinos próximos.

Vale ressaltar que a maguemita também é uma estrutura do tipo espinélio mas com deficiência em cátions. Além disso, as vacâncias são localizadas nos sítios octaédricos. Sua estrutura cristalográfica pode ser escrita como:



onde A e B representam respectivamente os sítios tetraédricos e octaédricos e o símbolo \square representa as vacâncias. Em geral, para partículas menores que 20 nm em diâmetro não é observado nenhum sinal de vacâncias na estrutura¹⁷. Conhecendo-se então a estrutura cristalográfica da maguemita efetuamos o refinamento de Rietveld dos dados de difração de

raios x. No refinamento, a quantidade de íons dopante foi fixada de acordo com os resultados de dosagens químicas apresentados na tabela 8. Ainda consideramos que esses metais terra rara ocupam somente os sítios octaédricos, como veremos mais adiante à partir dos resultados de EXAFS. O resultado do refinamento mostrou que a percentagem de vacâncias (entre 19 e 22%) na estrutura das nanopartículas de maguemita dopadas com átomos de terra rara aumentou em relação ao material padrão (16,7% de vacância em sítios octaédricos). Essa diferença na deficiência de cátions é provavelmente devido ao grande raio iônico dos metais de terra rara (ver anexo 1) quando comparados ao raio iônico do íon Fe^{3+} , que devem distorcer a estrutura das nanopartículas em relação ao material maciço.

4 – Medidas de XAS

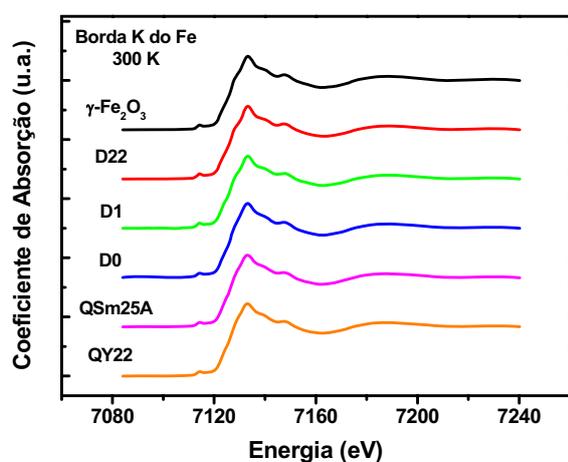
Nessa seção mostraremos resultados de medidas de absorção de raios x efetuadas em nanopartículas à base de maguemita dopadas com átomos de terra rara e em nanopartículas à base de maguemita pura para uma efetiva comparação dos resultados. Inicialmente, apresentaremos análises na região de XANES que nos permitiu deduzir a valência média dos íons de ferro e dos metais de terra rara nas nanopartículas de maguemita estudadas. Em seguida, uma análise na região de EXAFS será feita, onde determinamos parâmetros estruturais como o número médio de coordenação, distâncias interatômicas e distribuição dos metais nos sítios intersticiais da estrutura espinélio.

As medidas foram realizadas na linha BM29 do síncrotron europeu (European Synchrotron Radiation Facilities – ESRF) em Grenoble, França. Na aquisição das medidas, utilizamos um criostato com circuito fechado de hélio. Além do mais, a maioria das medidas foram executadas na geometria de transmissão, onde câmaras de ionização gravavam a dependência de energia do fluxo de raios x incidente e transmitido. Somente as medidas na borda do Sm e do Y, nas maguemitas dopadas, que foram coletadas na geometria de fluorescência devido à pequena quantidade dos elementos dopantes na estrutura. Além das amostras à base de nanopartículas e do material maciço de maguemita, foram realizadas medidas em pós comerciais de Sm_2O_3 , Y_2O_3 como materiais de referência.

4.1 – XANES

4.1.1 – Maguemita puras e dopadas: borda K do ferro

Os espectros de XANES, após a subtração do background e a normalização do salto de absorção estão sendo exibidos na figura 5 para a borda K do ferro, à temperatura ambiente. As posições da borda, para cada amostra, foram tomadas no máximo da primeira derivada do espectro e está representada na tabela 12 ao lado da figura 5.



<i>Amostra</i>	<i>D_{RX}</i> (nm)	<i>Energia da Borda</i> (eV)	<i>Valência</i>
γ -Fe ₂ O ₃	–	7126,4 (±0,5)	+3
D22	11,4	7126,5 (±0,5)	+3
D1	6,3	7126,4 (±0,5)	+3
D0	4,3	7126,3 (±0,5)	+3
Sm 25A	4,4	7126,5 (±0,5)	+3
Y22	3,8	7126,4 (±0,5)	+3

Figura 5 – Espectros de XANES para as amostras à base de nanopartículas de maguemita pura e dopadas e para o material maciço, na borda K do ferro à temperatura ambiente.

Tabela 12 – Energia da borda para o material maciço e para as nanopartículas à base de maguemita pura e dopadas, na borda K do ferro.

De modo geral, os perfis dos espectros associados às nanopartículas apresentam grande similaridade entre si e com o do material maciço (Figura 5), tanto na posição quanto na amplitude. A energia da borda de absorção, sempre em torno de 7126,4 eV, demonstra sem ambigüidade que a valência média dos íons de ferro compondo as nanopartículas sintetizadas é sempre igual a +3. Podemos observar que não há modificações do estado de oxidação quando dopamos as maguemitas com íons de Y ou Sm. Ainda, vemos pela tabela 12 que o tamanho dos nanogrãos não influencia a valência dos íons de ferro.

4.1.2 – Maguemita dopadas: borda L_{III} do Samário e borda K do Ítrio

A interpretação do espectro de XANES na borda dos metais terra rara é equivalente à feita anteriormente para a borda K do ferro. As medidas foram coletadas na borda K do ítrio,

para as duas amostras dopada com ítrio e, a única diferença, é que a medida foi tomada na borda L_{III} do samário ao invés de ser na borda K, devido esta ter uma energia muito alta. O valor da energia da borda de absorção no caso das nanopartículas está em bom acordo com o valor obtido no caso do material maciço, todos associados à valência média dos metais terra rara, igual a +3. Novamente, em todos os nanomateriais investigados a variação do tamanho não induz modificações do estado de oxidação do metal terra rara.

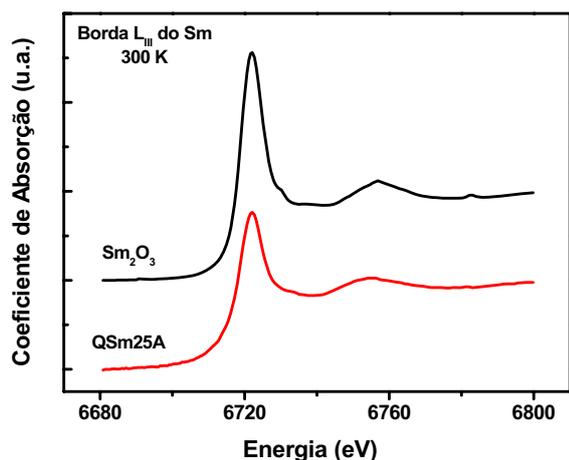


Figura 6 – Espectros de XANES para a amostra à base de nanopartículas de maguemita dopada com Sm e para o material maciço, na borda L_{III} do samário à temperatura ambiente.

<i>Amostra</i>	D_{RX} (nm)	Energia da Borda (eV)	Valência
Sm 25A	4,4	6719,2 ($\pm 0,5$)	+3
Sm ₂ O ₃	–	6719,3 ($\pm 0,5$)	+3

Tabela 13 – Energia da borda para o material maciço e para a nanopartícula à base de maguemita dopada com Sm, na borda L_{III} do samário.

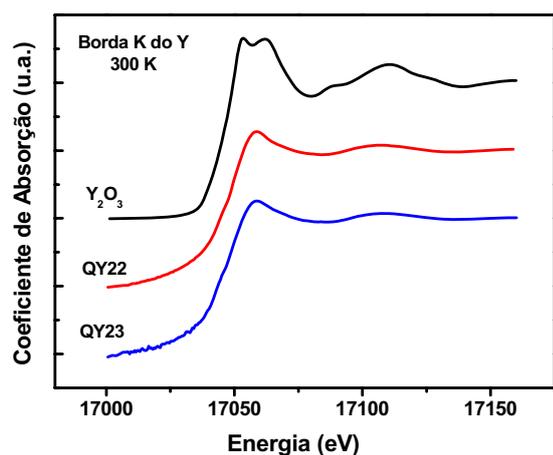


Figura 7 – Espectros de XANES para as amostras à base de nanopartículas de maguemita dopada com Y e para o material maciço, na borda K do ítrio à temperatura ambiente.

<i>Amostra</i>	D_{RX} (nm)	Energia da Borda (eV)	Valência
Y 22	3,8	17049,6 ($\pm 0,5$)	+3
Y 23	4,6	17049,7 ($\pm 0,5$)	+3
Y ₂ O ₃	–	17049,8 ($\pm 0,5$)	+3

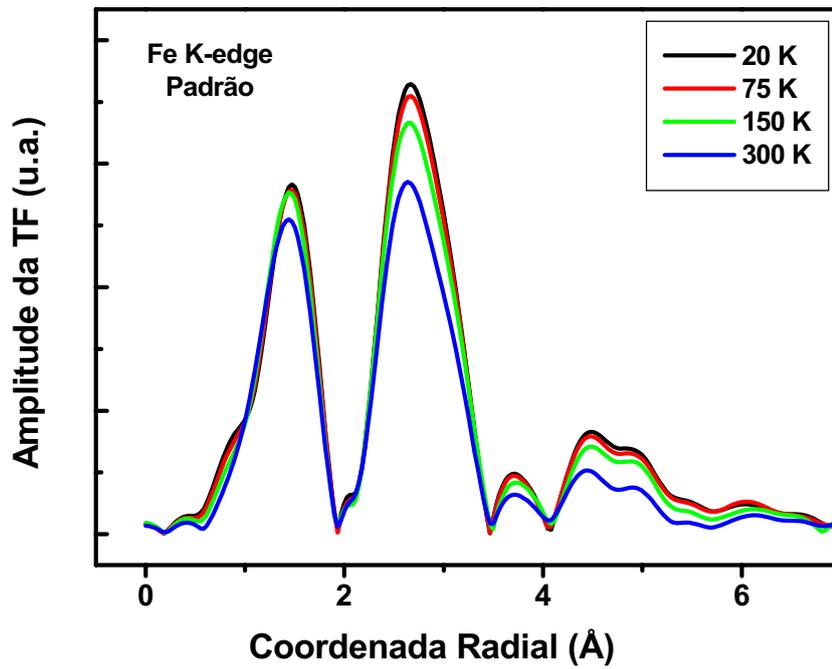
Tabela 14 – Energia da borda para o material maciço e para as nanopartículas à base de maguemita dopada com Y, na borda K do ítrio.

4.2 – ABORDAGEM QUALITATIVA DAS OSCILAÇÕES DE EXAFS

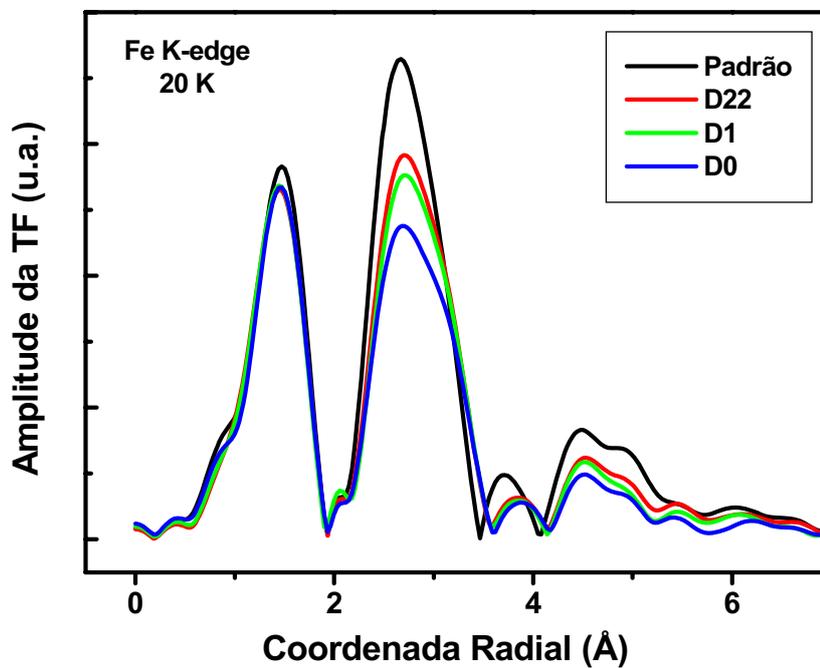
A figura 8a representa a amplitude da transformada de Fourier dos dados de EXAFS somente para o padrão de maguemita em função da temperatura. Essa figura mostra um decréscimo da intensidade dos picos à medida que a temperatura aumenta, como verificado anteriormente para as ferritas (vide capítulo 2). Mais uma vez, podemos ver a influência do efeito térmico no espectro de EXAFS, visto que os íons possuem maior energia cinética, quer dizer, eles têm uma oscilação relativa em torno da posição de equilíbrio maior, que implica no aumento da desordem térmica, diminuindo a “perfeição” da estrutura e conseqüentemente da intensidade dos picos no espectro, já que estes refletem diretamente o comportamento da estrutura.

Na figura 8b, vemos uma redução na intensidade dos picos em função do tamanho dos nanogrãos. À medida que o tamanho diminui, a intensidade diminui, implicando num aumento da desordem devido a uma maior contribuição da superfície. Ainda, observa-se uma diferença na forma do segundo pico do espectro das amostras à base de nanopartículas de maguemita em relação ao material maciço: notamos que existe uma assimetria maior para os nanogrãos. Esse resultado pode ser atribuído a uma distribuição de íons de ferro diferente do material maciço. Ao invés de ocorrer uma inversão catiônica entre os metais, como visto anteriormente para as ferritas, no caso da maguemita, que existe somente ferro trivalente na estrutura, existe uma modificação no número de lacunas na estrutura.

A figura 9 representa uma comparação da transformada de Fourier dos dados de EXAFS para as amostras à base de nanopartículas de maguemita pura (D 0) e dopadas com átomos de samário (Sm 25A) ou ítrio (Y 22). Vale salientar aqui que todas as três amostras apresentam tamanhos comparáveis, em torno de 4 nm. Como podemos ver, a única diferença entre os espectros da amostra à base de maguemita pura com relação as dopadas é a amplitude que variou um pouco: a intensidade dos picos diminuiu quando se introduziram os átomos de terra rara na estrutura, mesmo que a quantidade desses íons dopantes sejam pequena, pois estamos tratando de estruturas dopadas (concentração da ordem de 10^{-3} mol/L). Esta observação está em bom acordo com o esperado visto que os raios iônicos destes átomos de terra raras (anexo 1) são maiores que o raio iônico dos íons de ferro, ou seja, esses íons dopantes precisam de maior espaço para se acomodar, de forma que estes deformam a estrutura. E essa deformação, isto é, esse aumento na desordem estrutural diminui a intensidade da amplitude da transformada de Fourier dos dados de EXAFS.



a)



b)

Figura 8 – Amplitude da transformada de Fourier do sinal de EXAFS, tomado na borda K do ferro (a) para a amostra de maguemita maciça em função da temperatura e (b) em função do tamanho dos nanogrãos de maguemita não dopados e o material maciço.

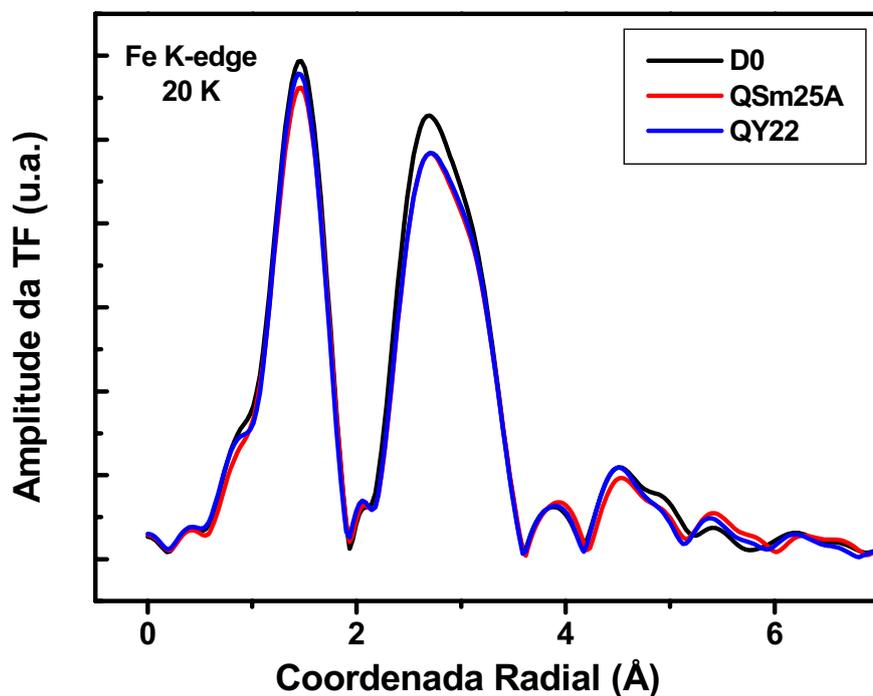


Figura 9 – Amplitude da transformada de Fourier do sinal de EXAFS, tomado na borda K do ferro para as amostras à base de nanopartículas de maguemita dopadas ou não com átomos de terra rara.

4.3 – ABORDAGEM QUANTITATIVA DAS OSCILAÇÕES DE EXAFS

Todos os dados de EXAFS para as nanopartículas de maguemita puras ou dopadas foram analisados utilizando os programas Athena e Artemis¹⁸, da mesma maneira que foi feito para as ferritas estudadas no capítulo 2. A figura 10 mostra a contribuição filtrada das primeiras camadas de coordenação e seus respectivos ajustes na borda K do ferro a 20 K para as amostras à base de nanopartículas de maguemita puras e dopadas e o respectivo material maciço (padrão). Os círculos abertos são os dados experimentais e a linha sólida o respectivo ajuste. No intuito de termos resultados mais precisos, realizamos o ajuste simultaneamente em diversas temperaturas. Como podemos ver, existe uma boa coerência entre os dados experimentais e o ajuste, fato que também se verifica para as outras temperaturas (75 K, 150 K e 300 K).

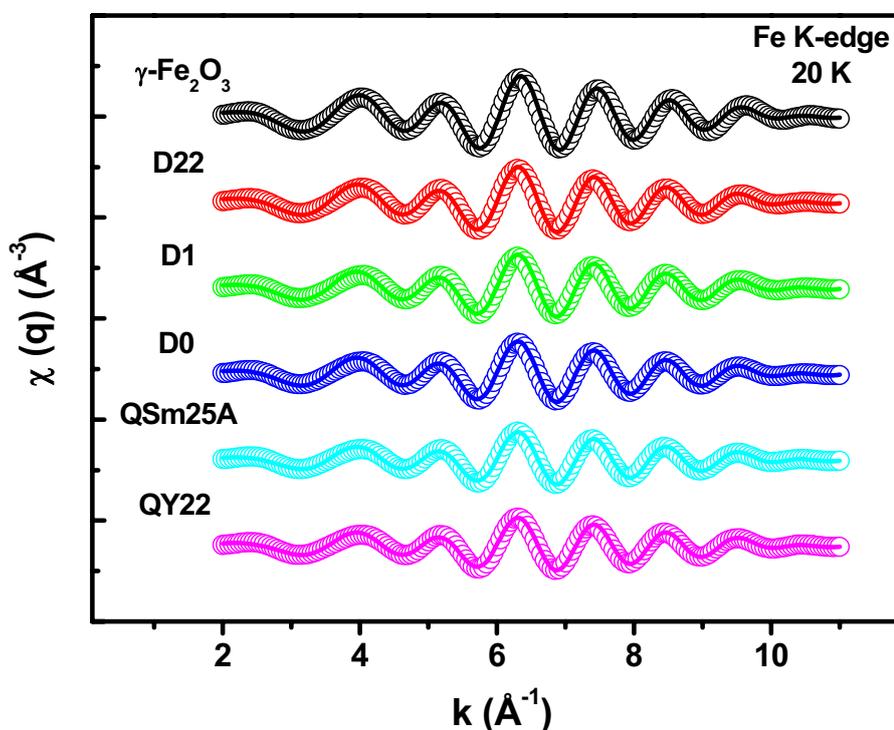


Figura 10 – Contribuição filtrada das primeiras camadas de coordenação e seus respectivos ajustes na borda K do ferro a 20 K para amostras à base de nanopartículas de maguemita puras e dopadas e o respectivo material maciço (padrão).

A tabela 15 resume os resultados das distâncias interatômicas e do número de coordenação na borda K do ferro para todas nanopartículas à base de maguemita estudadas nesse capítulo. Nessa tabela, o termo “Fe(Ai) – O” corresponde a distância em Å entre os ferros em sítios tetraédricos (A) e a primeira camada de oxigênio em torno destes; o termo “Fe(Bi) – O” corresponde a distância entre os ferros em sítios octaédricos (B) e a primeira camada de oxigênio em torno destes e o termo “Fe(V) – O” corresponde a distância entre os outros ferros em sítios octaédricos (B) e a primeira camada de oxigênio em torno destes.

Desta forma, comparando-se as distâncias encontradas para o material maciço com relação às amostras à base de nanopartículas de maguemita, constatamos um bom acordo, ou seja, as distâncias são relativamente próximas. Ainda esses valores não mudam com o tamanho dos nanogrãos indicando que nanopartículas provenientes de sínteses diferentes cristalizam-se em estruturas parecidas entre si e também em estruturas próximas ao material maciço. Além disso, vemos também que os metais dopantes não afetam as distâncias

interatômicas médias, embora possuem maior raio iônico que o Fe^{3+} . Fato que é provavelmente devido à pequena quantidade desses íons dopantes na estrutura.

Amostras	D_{RX} (nm)	distâncias	R (Å)	N	$\sigma^2 (10^{-3} \text{Å}^2)$			
					20 K	75 K	150 K	300 K
Bulk	-	Fe(A1) – O	1,82	3	8,2	8,2	8,5	9,7
		Fe(A2) – O	1,87	1				
		Fe(B1) – O	1,99	2				
		Fe(B2) – O	2,03	2				
		Fe(B3) – O	2,04	2				
		Fe(V) – O	2,08	6				
D22	11,4	Fe(A1) – O	1,83	2,52	7,6	7,6	7,8	9,1
		Fe(A2) – O	1,88	0,84				
		Fe(B1) – O	2,00	1,68				
		Fe(B2) – O	2,04	1,68				
		Fe(B3) – O	2,05	1,68				
		Fe(V) – O	2,08	5,04				
D1	6,3	Fe(A1) – O	1,83	2,28	7,1	7,1	7,3	8,5
		Fe(A2) – O	1,88	0,76				
		Fe(B1) – O	2,00	1,52				
		Fe(B2) – O	2,04	1,52				
		Fe(B3) – O	2,05	1,52				
		Fe(V) – O	2,09	4,56				
D0	4,3	Fe(A1) – O	1,83	2,28	7,4	7,4	7,6	8,8
		Fe(A2) – O	1,88	0,76				
		Fe(B1) – O	2,00	1,52				
		Fe(B2) – O	2,04	1,52				
		Fe(B3) – O	2,05	1,52				
		Fe(V) – O	2,09	4,56				
Y 22	3,8	Fe(A1) – O	1,83	1,74	6,0	-	-	-
		Fe(A2) – O	1,88	0,58				
		Fe(B1) – O	2,00	1,16				
		Fe(B2) – O	2,04	1,16				
		Fe(B3) – O	2,05	1,16				
		Fe(V) – O	2,08	3,48				
Sm 25A	4,4	Fe(A1) – O	1,83	1,71	6,0	-	-	-
		Fe(A2) – O	1,88	0,57				
		Fe(B1) – O	2,00	1,14				
		Fe(B2) – O	2,04	1,14				
		Fe(B3) – O	2,05	1,14				
		Fe(V) – O	2,08	3,42				

Tabela 15 – Resultados da distância interatômica, do número de coordenação e do fator Debye-Waller obtidos pelo ajuste dos dados de EXAFS, na borda K do ferro, para todas amostras à base de nanopartículas de maguemitas puras e dopadas estudadas nesse trabalho. Os erros associados a R, NN e σ^2 são respectivamente $\pm 0,01 \text{Å}$, $\pm 0,05$ e $\pm 0,2$.

Comparando o valor do número de coordenação do material maciço com as amostra à base de nanopartículas de maguemitas, vemos que existe uma redução significativa do valor do

número de coordenação. Por exemplo, a amostra D22 de 11,4 nm de diâmetro é 16% menos coordenado que o material maciço, já a amostra D0 de 4,3 nm de diâmetro é 24% menos coordenado que o material maciço devido, obviamente, à redução do tamanho como já constatado para as ferritas. Ainda, as amostras que foram dopadas com átomos de terra rara, a redução do número de coordenação é mais significativa: 42% menos coordenado que o material maciço, devido efeitos de confinamento espacial mas também do grande raio iônico dos metais terra rara que devem provocar uma maior redução do número de coordenação.

Vemos também na tabela 15 os valores encontrados para o fator Debye-Waller. Podemos ver que à medida que o valor da temperatura aumenta, o valor determinado pelo ajuste dos dados de EXAFS do fator Debye-Waller aumenta gradativamente para todas amostras analisadas. Ainda, os valores do “*R-factor*”, não mostrados na tabela, são todos inferiores a 5% indicando um ótimo ajuste dos dados.

A figura 11 mostra a contribuição filtrada das primeiras camadas de coordenação e seus respectivos ajustes na borda K do ítrio e na borda L_{III} de samário a 20 K para as amostras à base de nanopartículas de maguemita dopadas com átomos de terra rara. Os círculos abertos são os dados experimentais e a linha sólida o respectivo ajuste, mostrando um bom acordo entre os dados experimentais e o ajuste.

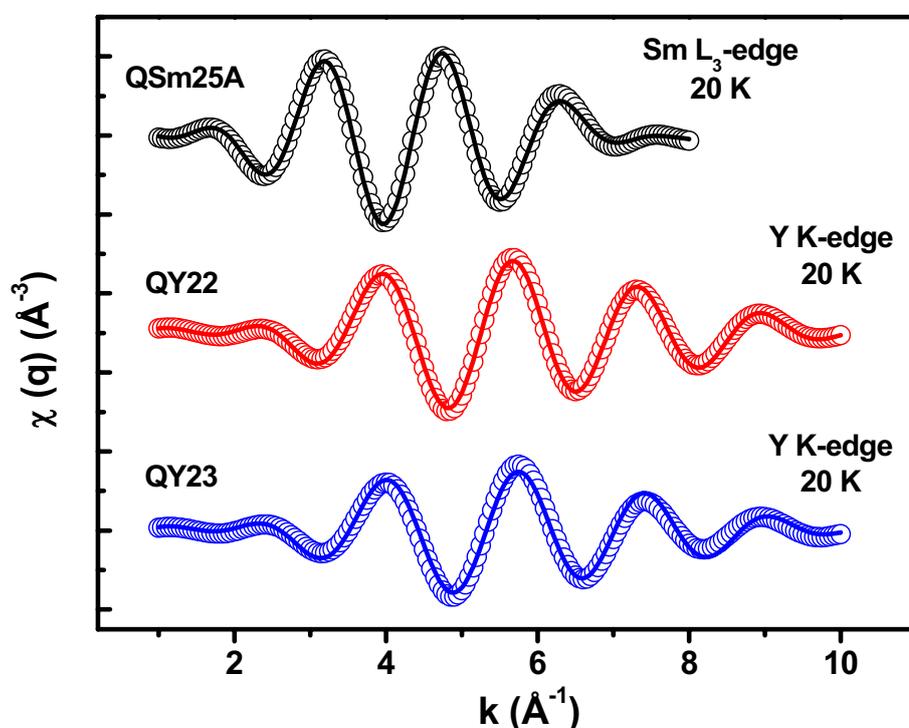


Figura 11 – Contribuição filtrada das primeiras camadas de coordenação e seus respectivos ajustes na borda K do ferro a 20 K para as nano-amostras e o respectivo material maciço (padrão).

A tabela 16 resume os resultados das distâncias interatômicas e do número de coordenação na borda K do ítrio e na borda L_{III} do samário para as nanopartículas à base de maguemita dopada. Como mostrado na tabela 16, através do ajuste dos dados de EXAFS, não encontramos átomos de terra rara (Sm ou Y) em sítios tetraédricos: esses átomos encontram-se somente em sítios octaédricos. Ainda, os valores das distâncias encontradas no caso da amostra dopada com samário são maiores do que àquelas encontradas para as amostras dopadas com ítrio. Ainda ambas distâncias são maiores do que as encontradas na borda do ferro. Essas diferenças são devidas às diferenças nos raios iônicos dos metais analisados:

$$r_{\text{ionico}}^{\text{Sm}} > r_{\text{ionico}}^{\text{Y}} > r_{\text{ionico}}^{\text{Fe}} \quad (\text{veja valores no anexo 1}).$$

Amostras	D_{RX} (nm)	<i>distâncias</i>	R (Å)	N	σ^2 (10^{-3}Å^2)
Sm 25A	4,4	Sm(A1) – O	–	–	16,2
		Sm (A2) – O	–	–	
		Sm (B1) – O	2,39	0,96	
		Sm (B2) – O	2,44	0,96	
		Sm (B3) – O	2,45	0,96	
		Sm (V1) – O	2,50	2,88	
Y 22	3,8	Y(A1) – O	–	–	6,2
		Y(A2) – O	–	–	
		Y(B1) – O	2,31	0,68	
		Y(B2) – O	2,36	0,68	
		Y(B3) – O	2,37	0,68	
		Y(V1) – O	2,42	2,04	
Y 23	4,6	Y(A1) – O	–	–	6,0
		Y(A2) – O	–	–	
		Y(B1) – O	2,29	0,54	
		Y(B2) – O	2,34	0,54	
		Y(B3) – O	2,35	0,54	
		Y(V1) – O	2,39	1,62	

Tabela 16 – Resultados da distância interatômica, do número de coordenação e do fator Debye-Waller obtidos pelo ajuste dos dados de EXAFS, na borda K do ítrio e L_{III} do samário, para as amostras de maguemitas dopadas. Os erros associados a R , N e σ^2 são respectivamente $\pm 0,01 \text{ Å}$, $\pm 0,05$ e $\pm 0,2$.

Comparando o valor do número de coordenação das amostras à base de nanopartículas de maguemita dopadas, vemos que os valores são menores do que na borda do ferro: por exemplo, a amostra Sm 25A é 52% menos coordenada que o material maciço na borda do ferro, já a amostra Y 23 é 73% menos coordenado que o material maciço devido efeitos de confinamento espacial mas também do grande raio iônico dos metais terra rara, que devem provocar uma maior redução do número de coordenação. Ainda a tabela 16 apresenta os valores encontrados para o fator Debye-Waller.

5 – Propriedades magnetostáticas dos Fluidos Magnéticos

No meio líquido, as partículas sintetizadas se comportam como grãos que podem agora utilizar graus de liberdade de rotação mecânica no líquido carreador para se orientarem. Portanto estas são totalmente livres para orientar seus momentos magnéticos μ ao longo de um campo aplicado. O modelo que melhor descreve o comportamento magnético de um FM a base de nanopartículas é o formalismo proposto por Langevin¹⁹ para substâncias paramagnéticas. Como o momento magnético μ associado a cada uma das partículas do ferrofluido é tipicamente da ordem de 10^4 magnétons de Bohr (μ_B), este paramagnetismo é chamado de gigante. É importante salientar que esta descrição no entanto desconsidera vários aspectos ligados à existência de uma superfície livre e da não homogeneidade da magnetização dentro da partícula. Apresentamos um modelo que supõe que cada partícula de um FM tem um núcleo homogêneo que forma um monodomínio magnético perfeito. Em seguida apresentamos os resultados experimentais das medidas de magnetização em função do campo aplicado objetivando a determinação da distribuição de momentos magnéticos e do valor do parâmetro de interação dipolar de nossas soluções coloidais.

5.1 – MODELO DE LANGEVIN DA MAGNETIZAÇÃO DOS FM

Em um FM, cada partícula se comporta, em uma primeira aproximação, como um pequeno ímã onde o momento magnético associado é determinado pelo volume da partícula e pela magnetização do material magnético. À temperatura ambiente e na ausência de campo magnético, os momentos magnéticos das partículas estão orientados de maneira aleatória e a magnetização global do fluido é nula. Ao contrário, em presença de campo, cria-se uma direção privilegiada para a orientação dos momentos e o fluido adquire uma magnetização. Devido à competição entre a energia térmica e magnética, a direção de cada momento oscila em torno do campo em um “cone de flutuação”. Com o aumento do campo, o ângulo do cone diminui e para valores altos de campo obtêm-se a saturação da magnetização do fluido magnético M_s , cada momento sendo então paralelo ao campo aplicado. Se o campo é retirado, não há histerese e a magnetização global relaxa para um valor nulo, uma vez que os momentos magnéticos das partículas estão novamente orientados aleatoriamente devido a agitação térmica. O comportamento da magnetização é portanto reversível e o fluido apresenta sempre um paramagnetismo gigante, freqüentemente chamado de *superparamagnetismo*.

Consideramos aqui, um modelo simplificado válido a temperatura ambiente para soluções diluídas de ferrofluidos, onde as interações dipolares magnéticas interpartículas são desprezíveis²⁰. As partículas são monodomínios magnéticos, de forma esférica, de diâmetro d idêntico e possuem um momento magnético $\vec{\mu}$ de módulo $m_s V$ onde m_s é a magnetização de saturação da partícula e $V = \frac{\pi d^3}{6}$.

A distribuição de orientação dos momentos $\vec{\mu}$ resulta da competição entre a energia térmica $k_B T$ e a energia magnética $E_{mag} = -\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}$. No caso de um sistema monodisperso, esta é dada, no equilíbrio termodinâmico, por uma distribuição de Boltzmann do tipo²¹:

$$\frac{\langle M \rangle}{M_s} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(-\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} \quad (1.2)$$

onde $d\Omega$ é o ângulo sólido. Portanto, a magnetização de uma solução coloidal de fração volumétrica ϕ é dada por:

$$M = M_s L_1(\xi), \quad (1.3)$$

$M_s = m_s \phi$ sendo a magnetização de saturação da solução, onde $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$ o parâmetro de

Langevin e $L_1(\xi) = \coth \xi - \frac{1}{\xi}$ a primeira função de Langevin.

Entretanto, este modelo não é suficiente para os ferrofluidos, pois a polidispersão modifica a descrição de Langevin. Esta pode ser levada em conta introduzindo-se uma função de distribuição de momentos magnéticos $Q(\mu)$ do tipo log-normal²², de largura S_μ :

$$Q(\mu) = \frac{1}{\mu S_\mu \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu^0)}{2S_\mu^2}\right], \quad (1.4)$$

onde $\ln \mu^0 = \langle \ln \mu \rangle$.

A magnetização da solução coloidal magnética de fração volumétrica ϕ é então a soma ponderada das diversas contribuições de cada partícula de momento magnético μ e escreve-se:

$$\frac{M}{m_s \phi} = \frac{\int L_1 \left[\xi(\mu, S_\mu) \right] Q(\mu) d\mu}{\int Q(\mu) d\mu}. \quad (1.5)$$

5.2 – MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE

5.2.1 – Curvas de Magnetização à temperatura ambiente

As Curvas de magnetização à temperatura ambiente foram realizadas utilizando um magnetômetro do tipo SQUID (*superconducting-quantum-interference-device*) instalado no Groupe de Physique des Solides GPS da Université Pierre et Marie Curie –Paris VI.

A magnetização dos ferrofluidos normalizada pelo seu valor máximo $\frac{M}{M_{max}}$, é apresentada na figura 12 em função do campo magnético aplicado para todas as amostras de fluidos magnéticos a base de maguemitas dopadas com átomos de samário e ítrio.

O valor da fração volumétrica ϕ_p de cada amostra foi escolhido de maneira a poder desprezar as interações interpartículas. Este último ponto será particularmente verificado na seção 5.2.3 deste capítulo, através da determinação experimental do parâmetro de interação dipolar magnética. A distância média entre as partículas (superfície-superfície) é da ordem de cinco vezes o diâmetro da partícula, assim o fluido magnético pode ser considerado como um gás de partículas isoladas que contém eventualmente alguns agregados²³.

A análise qualitativa das curvas de magnetização, mostra que em presença de um campo magnético externo, nossas amostras apresentam um comportamento superparamagnético: já que M é igual a zero a campo nulo, M é função crescente do campo aplicado, não apresenta histerese no intervalo de campo estudado. Ainda M sendo proporcional à fração volumétrica em material magnético justifica a utilização de um modelo de partículas independentes. De fato, quando normalizadas pela fração em volume, as curvas obtidas para várias diluições se colapsam numa curva só.

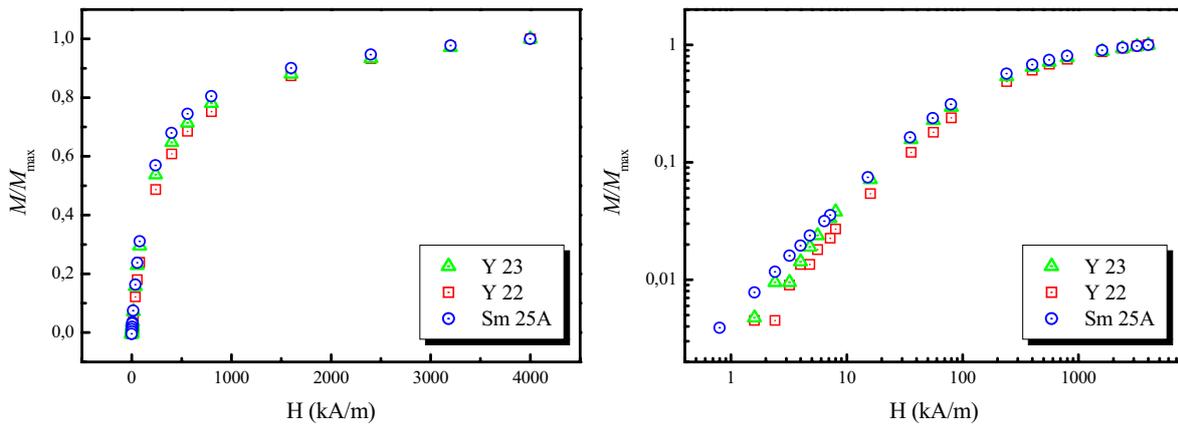


Figura 12 – Curvas de magnetização normalizadas por M_{\max} para os fluidos magnéticos objeto de estudo desse trabalho, representação linear e logarítmica.

5.2.2 – Análise das Curvas de Magnetização – Determinação da distribuição de momentos

Análises das curvas de magnetização, apresentada na figura 12, utilizando o modelo de Langevin permite deduzir os parâmetros da distribuição em momentos magnéticos das nanopartículas. A equação 5.6 mostra que a magnetização de um ferrofluido torna-se função de dois parâmetros independentes, o momento magnético das partículas $\mu_{\text{mag}}^0 \left(\ln(\mu_{\text{mag}}^0) = \langle \ln(\mu) \rangle \right)$ e a largura da distribuição S_{μ} . Aqui $M_S = m_s \phi$ é o valor de $M(H)$ quando $H = 4000$ kA/m. A figura 13, apresenta um exemplo de curva de magnetização para amostra à base de maguemita dopada com átomos de samário, onde esta foi normalizada pelo seu valor máximo. O traço contínuo representa o ajuste dos pontos experimentais utilizando a equação 5.6.

A tabela 17 reúne os parâmetros μ_{mag}^0 e S_{μ} , assim como o valor médio do momento magnético $\langle \mu \rangle = \mu_{\text{mag}}^0 \exp(-S_{\mu}^2/2)$ e da magnetização de saturação, m_s . A fim de deduzir os parâmetros de distribuição no caso das amostras de momento magnético pequeno, foi necessário extrapolar o valor da magnetização de saturação como na referencia 24, uma vez que esta não é atingida para o campo $H = 4 \times 10^3$ kA/m. O conjunto de valores mostra que as magnetizações obtidas são relativamente próximas.

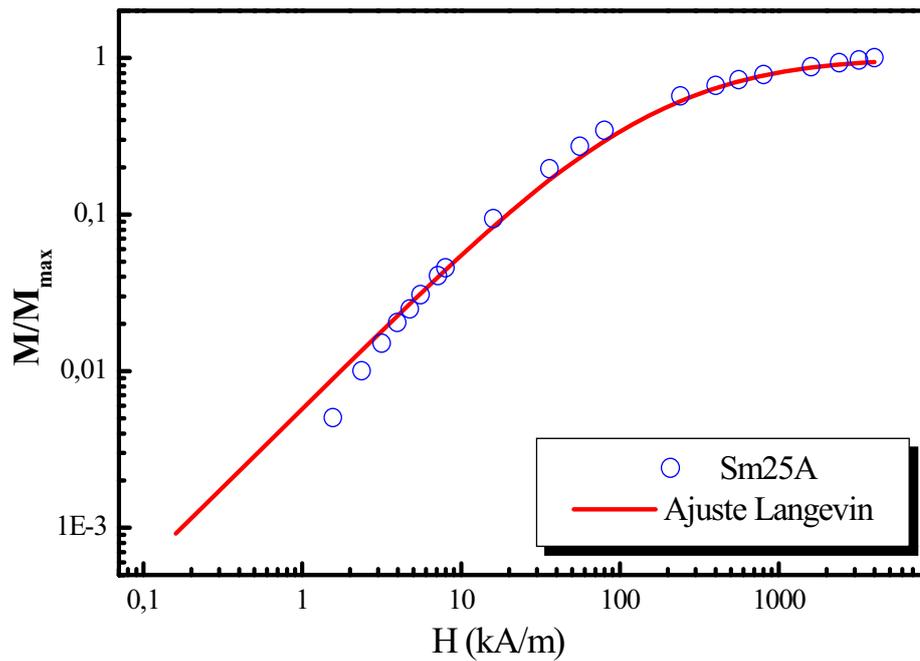


Figura 13 – Curvas de magnetização típicas. O traço contínuo representa o melhor ajuste dos pontos experimentais.

Amostra	D_{RX} (nm)	$\langle \mu \rangle$ ($10^3 \mu_B$)	μ_{mag}^0 ($10^3 \mu_B$)	S_μ	ϕ_P %	m_s (kA/m)
Y 22	3,8	1,2	0,5	1,5	0,5	207
Y 23	4,6	1,5	0,7	1,5	0,5	230
Sm 25A	4,4	1,1	0,45	1,3	0,8	260

Tabela 17 – Propriedades magnéticas das amostras de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de maguemita dopada com átomos de terra rara.

5.2.3 – Susceptibilidade magnética: estudo do parâmetro de interação dipolar

Uma característica importante de um material magnético é sua capacidade de resposta a um campo pouco intenso. Considerando uma resposta linear, pode ser definido para $\xi \ll 1$, a susceptibilidade magnética inicial como $\chi_0 = M/H$. Para soluções diluídas, onde as interações entre partículas são desprezíveis e onde a magnetização pode ser descrita por um

formalismo do tipo Langevin, temos, quando $\xi \ll 1$, $M = m_s \phi \xi / 3$. A equação 5.4 pode então ser reescrita sob a forma:

$$M / m_s \phi = \mu_0 \mu H / 3 k_B T, \quad (1.6)$$

e a magnetização do fluido é linearmente proporcional ao campo aplicado, a susceptibilidade magnética sendo:

$$\chi_0 = M / H = m_s \phi \mu_0 \mu / 3 k_B T \quad (1.7)$$

Podemos relacionar esta expressão ao parâmetro de interação dipolar magnético:

$$\gamma = \mu_0 m_s \mu \phi / k_B T = 3 \chi_0 \quad (1.8)$$

Em um fluido magnético de fração volumétrica ϕ_P a interação dipolar magnética será por definição desprezível se $\gamma < 1$. Uma outra característica intrínseca das partículas é a relação γ / ϕ_P , algumas vezes chamado de *parâmetro de agregação*. Para fluidos magnéticos padrões (estáveis do ponto de vista coloidal) a base de partículas de maguemita ou de ferrita de cobalto os valores de γ / ϕ são tipicamente inferiores ou da ordem de 50^{25} .

Os valores de γ e de γ / ϕ para todas as amostras aqui estudadas constam na tabela 18. Podemos ainda, utilizando a expressão 5.8 obter um valor médio a campo baixo para o momento magnético da partícula μ_{mag}^{BC} . Os valores de μ_{mag}^{BC} encontrados são também reunidos na tabela 18.

Amostra	D_{RX} (nm)	γ	γ / ϕ_P	μ_{mag}^{BC} ($10^3 \mu_B$)	$\langle \mu \rangle$ ($10^3 \mu_B$)
Y 22	3,8	0,011	2,10	2,76	1,2
Y 23	4,6	0,009	1,90	2,49	1,5
Sm 25A	4,4	0,014	3,00	3,94	1,1

Tabela 18 – Características magnéticas de nossas amostras a baixo campo.

Estes valores são bastante superiores aos valores de $\langle \mu \rangle$ e μ_{mag}^0 determinados pelo ajuste de Langevin utilizando a curva completa. Isto é devido ao método de ponderação que privilegia a baixo campo as partículas de maiores momentos magnéticos. Isto pode ser entendido também pelo fato das partículas maiores, que possuem um momento magnético maior, serem mais susceptíveis a um campo aplicado pouco intenso. Destacamos ainda na tabela 18, que o parâmetro de interação dipolar magnética γ mantêm-se inferior a 1, justificando quantitativamente a nossa hipótese inicial a respeito das interações dipolares magnéticas entre partículas, totalmente desprezíveis, no caso dos nossos experimentos à temperatura ambiente.

5.2.4 – Estudo da distribuição em tamanho magnético dos nanogrãos

A análise das curvas de magnetização, também permite deduzir a distribuição em tamanho magnético de nanopartículas⁹. Podemos transformar a distribuição log-normal de momentos magnéticos numa distribuição log-normal de diâmetros através das seguintes

expressões, $d_{mag}^0 = \left(\frac{6\mu_{mag}^0}{\pi m_S} \right)^{0,333}$ (onde $\ln(d_{mag}^0) = \langle \ln(d_{mag}) \rangle$) para o diâmetro característico e

$S_d = S_\mu / 3$ para a largura da distribuição. Entretanto, já que o valor de m_S é mal avaliado, a dedução do valor exato de d_{mag}^0 a partir da determinação de μ_{mag}^0 pode se tornar imprecisa. A tabela 19 apresenta as características da distribuição em tamanho obtidas utilizando a magnetização efetiva m_S^{eff} .

A tabela 19 ainda contém o diâmetro D_{RX} . As medidas de difração de raios x fornecem uma média sobre a distribuição de tamanhos dada por $d_{RX}^{calc} = d^0 \exp(2,5 S_d^2)$. Para verificar a coerência da distribuição de diâmetros obtida a partir das curvas de magnetização ou a partir das medidas de difração de raios x, calculamos o valor d_{RX}^{calc} utilizando os parâmetros d_{mag}^0 e S_d .

Levando-se em conta os erros experimentais e a nossa imprecisão sobre a determinação de m_S , os dois tamanhos D_{RX} e d_{RX}^{calc} se mostram em bom acordo.

Amostra	D_{RX} (nm)	d_{mag}^0 (nm)	S_d	d_{RX}^{calc} (nm)
Y 22	3,8	2,9	0,43	4,6
Y 23	4,6	3,2	0,40	4,8
Sm 25A	4,4	2,8	0,43	4,5

Tabela 19 – Tamanhos médios deduzidos das curvas de magnetização.

6 – Conclusão

Os resultados apresentados nesse capítulo corroboram o modelo adotado para a estrutura das partículas que contem átomos de Sm e Y, caracterizando-as como maguemitas dopadas, de estrutura cristalina do tipo espinélio. O resultado do refinamento mostrou que a percentagem de vacâncias na estrutura das nanopartículas de maguemita dopadas com átomos de terra rara aumentou em relação ao material padrão provavelmente devido ao grande tamanho do raio iônico dos metais terra rara quando comparados ao raio iônico do íon Fe^{3+} , que devem distorcer a estrutura das nanopartículas em relação ao material maciço.

Verificamos por medidas de absorção de raios x que os átomos de Sm e Y se encontram nas lacunas dos sítios octaédricos da estrutura. Ainda a partir da comparação do valor do número de coordenação do material maciço com as amostra à base de nanopartículas de maguemita, vimos que existe uma redução significativa do valor do número de coordenação. Efeito que é mais significativo para as amostras dopadas devido efeitos de confinamento espacial mas também do grande raio iônico dos metais terra rara que devem provocar uma maior distorção na estrutura. Demonstramos sem ambigüidade que a valência média dos íons de ferro e dos metais dopantes compondo as nanopartículas sintetizadas é sempre igual a +3.

Análises das curvas de magnetização utilizando o modelo de Langevin permitiu deduzir os parâmetros da distribuição em momentos magnéticos das nanopartículas. Vimos também que a temperatura ambiente e para uma diluição tal que o parâmetro de interação dipolar γ seja inferior a 1, as nanopartículas de maguemita dopadas que compõe os fluidos magnéticos em estudo, apresentam propriedades magnéticas características de um

monodomínio. Estas apresentando um momento magnético médio que varia entre $1,1 \times 10^3 \mu_B$ e $1,5 \times 10^3 \mu_B$.

Todos esses resultados criam grandes perspectivas, desde que fluidos magnéticos à base de nanopartículas com átomos de terra rara podem ser ativados por bombardeamento com feixe de nêutrons, abrindo o caminho para uma *nanoradioterapia*. Os próximos passos serão sintetizar partículas maiores com uma percentagem maior de átomos dopantes na estrutura.

7 – Bibliografia

-
- ¹ G. B. D. Scott, H. S. Williams and P. M. Mariott. *Br. J. Exp. Pathol.* **48**, 411 (1967).
 - ² T. Kubo, T. Sugita, S. Shimose, Y. Nitta, Y. Ikuta and T. Murakami. *Int J Oncol* **17**, 309-315 (2000).
 - ³ E. Browne and R. B. Firestone. “*Table of Radioactive Isotopes*”, Wiley, New York (1986).
 - ⁴ S. E. M. Charke. *Cancer Treatment Rev.* **20**, 51 (1994).
 - ⁵ J. Zweit. *Phys. Med. Biol.* **14**, 1905 (1996).
 - ⁶ I. Vergote, R. H. Larsen, L. De Vos, M. Winderen, T. Ellingsen, J. Bjorgum, P. Hoff. M. Aas, C. Trope and K. Nustad. *Gynecol. Oncol.* **47**, 358 (1992).
 - ⁷ S. J. Wang, W. Y. Lin, B. T. Hsieh, L. H. Shen, Z. T. Tsai, G. Ting and F. F. Knapp. *Eur. J. Nucl. Med.* **22**, 505 (1995).
 - ⁸ M. B. Zubillaga, J. R. Boccio, J. O. Nicolini, R. Ughetti, E. Lanari and R. A. Caro. *Nucl. Med. Biol.* **24**, 559 (1997).
 - ⁹ G. A. Digenis. *J. Congr. Int. Tech Pharm 5th*, **4**, 80 (1989).
 - ¹⁰ S. F. Ahrabi, J. Heinamaki, S. A. Sande and C. Graffner. *Eur. J. Pharm. Sci.* **10**, 225 (2000).
 - ¹¹ K. Buszello, C. Schnier and B. W. Müller. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **47**, 247 (1999).

-
- ¹² F. A. Tourinho, R. Frank and R. Massart. *J. Mater. Sci.* **25**, 3249 (1990).
- ¹³ D. A. Skoog, E. J. Holler and T. A. Nieman. "*Principles of Instrumental Analysis*", 5^a edição, Saunders College Publishing, London. p. 242 (1998).
- ¹⁴ R. Aquino. *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília e Universtité Paris 6 (2003).
- ¹⁵ ASTM N° 24-81.
- ¹⁶ R.J. Hunter. "*Foundations of Colloid Science*", vol 1. Oxford University Press, Oxford
- ¹⁷ K. Haneda and A.H. Morrish. *Solid State Commun.* **22**, 779 (1977).
- ¹⁸ M. Newville. *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 322 (2001).
- ¹⁹ R. Rosensweig. "*Ferrohydrodynamics*", Cambridge Univ. Press, Cambridge (1985).
- ²⁰ "*Magnetic Fluids and Applications*" – Handbook, edited by B. Berkovsky.
- ²¹ É. du Trémolet de Lacheisserie. "*Magnétisme – I Fondements, Collection Grenoble Sciences*", Grenoble, p.121 (1999).
- ²² R. J. Hunter. "*Fundations of Colloid Science*" – Vol. I. Clarendo Press, Oxford (1989).
- ²³ E. Dubois, V.Cabuil, F. Boué and R. Perzynski. *J. Chem. Phys.* **111**, 7147 (1999).
- ²⁴ J.C. Bacri, V. Cabuil, R. Massart, R. Perzynski and D. Salin. *J. Magn. Magn. Mater.* **54**, 287 (1987).
- ²⁵ F. Gazeau, E. Dubois, J.-C. Bacri, F. Boué, A. Cebers and R. Perzynski. *Phys. Rev. E* **65**, 031403 (2002).

CONCLUSÃO GERAL



As aplicações tecnológicas dos materiais magnéticos são numerosas, mais particularmente, o emprego dos ferrofluidos apresentou um desenvolvimento importante nessas últimas décadas. A investigação desses materiais sintéticos é de evidente interesse no que tange à pesquisa fundamental assim como à pesquisa mais aplicada, principalmente na área de biociências. Do ponto de vista fundamental, a redução do tamanho das partículas na escala nanométrica, conduz a fenômenos diferentes dos observados em materiais maciços. Um efeito evidente é o aumento da proporção dos cátions situados na superfície da partícula em relação aos do volume. As propriedades destes cátions são modificadas pelo fato que são localizados num meio de superfície diferente: a falta de vizinhos destrói a simetria da rede cristalina, modificando fortemente a coordenação. Assim, se por um lado à diminuição do tamanho da partícula induz a existência de uma configuração estável de monodomínio magnético, por outro lado, é necessário levar em conta o aumento da contribuição dos spins de superfície, que pode impor manifestações tais como desordem superficial de spins. Ainda o núcleo monodomínio pode apresentar uma redistribuição de cátions nos sítios intersticiais da estrutura cristalina conduzindo assim a um aumento do valor da magnetização. Do ponto de vista aplicado, a utilização de fluidos magnéticos vem ganhando importância na biomedicina, como na vetorização magnética de drogas, em separação de células, em diagnóstico de tumores por imagem de ressonância magnética (MRI) e no tratamento localizado de alguns tipos de câncer por hipertermia. Nesse sentido, há um grande esforço por parte dos laboratórios de síntese química em desenvolver produtos cada vez mais especificados, com propriedades bem definidas. Isto requer a utilização e a combinação de várias técnicas experimentais de caracterização físico-química. Os trabalhos apresentados dentro dessa tese contemplam esse contexto combinando o estudo detalhado da estrutura cristalina local dos nanogrãos magnéticos que constituem os ferrofluidos bem como do comportamento dessas nanopartículas dentro do líquido carreador.

Inicialmente mostramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferritas do tipo espinélio de vários tamanhos médios. Dois métodos são propostos: um baseado na monitoração da velocidade de adição dos íons metálicos durante a síntese e outro, que utiliza

as transições de fase do tipo líquido-gás, onde sob aumento da força iônica da solução, um ferrofluido inicial separa-se em uma fase concentrada (líquido) contendo partículas de maior tamanho e uma fase diluída (gás) contendo partículas de menor tamanho. Desta forma obtivemos partículas à base de ferritas de níquel, cobre e zinco de tamanho médio variando entre 5 e 15 nm. Essas nanoestruturas são dispersas em meio ácido graças a uma estratégia “núcleo-superfície”. Essa tática foi imposta pela não estabilidade química das nanopartículas em meio ácido. Entretanto, o método utilizado para proteger as partículas da dissolução em meio ácido induz 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 média Fe_3O_4 , permite avaliar de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético e determinar a densidade das nanopartículas.

A espectroscopia de absorção de raios x é um método bem adaptado para o estudo de nanopartículas magnéticas. Entretanto, mostramos nesse trabalho que a análise dos resultados deve levar em conta as diversas etapas da síntese de colóides magnéticos, que vem modificar a composição química das nanopartículas. Em todas as amostras investigadas, a valência média dos cátions estudados, deduzida dos espectros na região da borda, está conforme com o resultado esperado, +3 para o íon de ferro e + 2, para os íons de cobre, níquel ou zinco. Ainda, a dependência do módulo da transformada de Fourier em função da distância radial apresenta padrões característicos dos cátions metálicos em sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio. O uso de programas de ajuste permite determinar as distâncias interatômicas, o número médio de coordenação, a percentagem de ocupação dos cátions metálicos em sítios tetraédricos e octaédricos bem como o fator Debye-Waller.

As distâncias interatômicas deduzidas do ajuste para os nanomateriais estão em bom acordo com os valores encontrados para os materiais maciços, não mudam com o tratamento térmico de superfície, nem com o tamanho dos nanogrãos. Isto indica que, pelo menos do ponto de vista das distâncias interatômicas, nanopartículas provenientes de sínteses diferentes cristalizam-se em estruturas parecidas entre si e também em estruturas próximas a estrutura do material maciço. Observamos também uma redução significativa do número médio de coordenação devido à existência da interface que induz uma vizinhança peculiar dos átomos da superfície. Esse efeito é intensificado na borda do ferro quando investigamos o número médio de coordenação em amostras obtidas antes e depois do tratamento de superfície, devido ao enriquecimento da superfície das nanopartículas com átomos de ferro. A distribuição dos

cátions, em sítios tetraédricos e octaédricos dos nanocristais, é diferente da distribuição ideal, entretanto a determinação do grau de inversão é dificultada pela composição química, não homogênea, das nanopartículas. Experimentos realizados em partículas obtidas antes do tratamento com nitrato férrico mostram que, logo após a etapa de coprecipitação, a distribuição catiônica já não é a distribuição ideal. Nesse sentido, o modelo núcleo-superfície de composição química deve levar em conta um núcleo de ferrita estequiométrica com certo grau de inversão, independente do tamanho e da fração molar de metal divalente dos nanomateriais. Através de medidas efetuadas em várias temperaturas e dos ajustes efetuados simultaneamente em todas as temperaturas, foi possível separar as contribuições dinâmicas e estáticas do fator Debye-Waller. A desordem estrutural aumenta à medida que o tamanho das nanopartículas diminui e que a concentração em ferro da camada superficial aumenta.

O enriquecimento com ferro, da superfície das nanopartículas, vem complicar a análise da distribuição catiônica e, por consequência, o refinamento de estrutura. Entretanto, a utilização de um modelo que leva em conta duas fases cristalinas do tipo espinélio permite contornar essa dificuldade e ajustar os espectros experimentais. Esse modelo considera 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 ($FeFe_2O_4$) reflete a substituição dos cátions divalentes na superfície dos nanogrãos por íons de Fe^{3+} , devido ao tratamento hidrotérmico efetuado para proteger os nanogrãos da dissolução em meio ácido. Ainda as medidas de difratometria efetuadas em amostras obtidas antes do tratamento de superfície indicam que as nanopartículas apresentam uma distribuição de cátion diferente da distribuição associada à estrutura ideal, corroborando os resultados de absorção de raios x. Consequentemente, em nosso modelo, o núcleo de ferrita estequiométrica apresenta um grau de inversão cujo valor é fixado de acordo com resultados de EXAFS e difração em amostras obtidas logo a etapa de coprecipitação. Os resultados mostram que os parâmetros estruturais determinados estão em bom acordo com os parâmetros estruturais das ferritas maciças. Ainda a densidade média da partícula, calculada a partir do modelo cristalino, tende ao valor do material maciço à medida que o tamanho dos nanogrãos aumenta. Isto indica que a contribuição proveniente da camada superficial enriquecida com ferro se torna menor com o aumento do diâmetro.

Ainda, do ponto de vista das propriedades magnéticas, medidas de magnetização de saturação efetuadas a baixas temperaturas, mostraram que a contribuição associada ao núcleo ordenado corresponde a um grau de inversão comparável com os valores determinados por

EXAFS e difratometria. Entretanto, a variação de magnetização observada com o tamanho das nanopartículas não pode ser interpretada por uma mudança de distribuição catiônica nos sítios intersticiais dos nanocristais: ao contrário as investigações estruturais aqui apresentadas demonstraram que o grau de inversão permanece constante com a variação do tamanho. Em consequência, a variação de magnetização é atribuída ao confinamento espacial, que reduz o valor da magnetização de saturação no caso de partículas menores.

O espalhamento a baixo ângulo de nêutrons é um método bem adaptado para investigar os colóides magnéticos, pois fornece informações, por um lado em regime diluído, sobre partículas individuais, mostrando que os tamanhos médios determinados estão em acordo com os valores determinados pela técnica da difração de raios x, e por outro lado em regime mais concentrado, sobre as interações interpartículas. Demonstramos que é possível controlar a microestrutura de dispersões magnéticas através de vários parâmetros físico-químicos como: tamanho dos nanogrãos (momento magnético e interação dipolar), pH e força iônica (densidade de carga superficial e espessura da dupla camada).

Quando se aplica um campo magnético, as partículas da solução, globalmente superparamagnética, se orientam paralelamente ao campo magnético. Em presença de um campo externo, o padrão observado para partículas de menor tamanho médio é isotrópico enquanto o padrão coletado para partículas de maior tamanho médio apresenta uma anisotropia, resultado indicando que a anisotropia da intensidade espalhada aumenta com o tamanho das nanopartículas, em razão da interação dipolar magnética, mais intensa para partículas de maior tamanho. A obtenção de um espectro isotrópico no caso de partículas menores permite atribuir a anisotropia observada em partículas maiores, a uma anisotropia de interação das partículas dentro da solução.

Os resultados de difração de raios X apresentados para nanopartículas contendo átomos de terra rara mostram que esses nanomateriais são constituídos de maguemita dopada com átomos de Sm ou Y. O refinamento de estrutura indica que a percentagem de vacâncias na estrutura espinélio dos nanocristais dopados aumenta em relação ao material padrão. Isto é provavelmente devido ao tamanho dos íons de metais de terra rara, maior que o tamanho do íon Fe^{3+} , que deve provocar distorções da estrutura das nanopartículas em relação ao material maciço. Ainda, medidas de absorção de raios x provam que os átomos de Sm e Y se encontram nas lacunas dos sítios octaédricos da estrutura e que a valência média dos íons de ferro e dos metais dopantes é sempre igual a +3. O valor do número de coordenação é

significativamente reduzido no caso das nanopartículas, efeito mais intenso quando as partículas são dopadas com átomos de terra rara. Por tanto, com os efeitos de confinamento espacial, deve ser considerado o grande raio iônico dos metais de terra rara que devem provocar uma maior distorção da estrutura.

Análises das curvas de magnetização, utilizando o modelo de Langevin, permitem deduzir os parâmetros da distribuição de momentos magnéticos das nanopartículas, que apresenta um momento médio variando entre $1,1 \times 10^3 \mu_B$ e $1,5 \times 10^3 \mu_B$, comparável com outras nanopartículas de ferrita de tamanho similares.

Todos esses resultados criam grandes perspectivas, desde que fluidos magnéticos à base de nanopartículas com átomos de terra rara podem ser ativados por bombardeamento com feixe de nêutrons, abrindo o caminho para uma *nanoradioterapia*.

ANEXO 1

Algumas grandezas relativas as ferritas de Níquel, Cobre e Zinco

	Ferrita de Níquel	Ferrita de Cobre	Ferrita de Zinco
Fórmula	NiFe ₂ O ₄	CuFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄
Estrutura	Inversa	Inversa	Normal
Massa molar (g/mol)	234,38	239,23	241,08
Densidade (g/cm ³)	5,38	5,41	5,39
Volume molar (cm ³ /mol)	43,56	44,22	44,73
Parâmetro de malha ¹ (Å)	8,34	8,35	8,44
Magnetização a saturação ² (kA/m)	270 (20°C) 300 (0 K)	135 (20°C) 160 (0 K)	~ 0 (20°C) -

Raio iônico dos cátions metálicos³

Íon	Coordenação	Raio iônico (Å)
Fe ³⁺	Tetraédrica	0,49
	Octaédrica	0,65
Ni ²⁺	Tetraédrica	0,55
	Octaédrica	0,69
Cu ²⁺	Tetraédrica	0,57
	Octaédrica	0,73
Zn ²⁺	Tetraédrica	0,60
	Octaédrica	0,74
Y ³⁺	Octaédrica	0,90
Sm ³⁺	Octaédrica	0,96

¹ P. Pascal, "Lês Ferrites – Nouveaus Traité de Chimic Minérale", toma XVII, Masson et Cie Éditeurs, Paris, (1967).

² B.D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts, (1972)

³ R.D. Shannon. *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976)

ANEXO 2

PDF#25-0283: QM>Not Indexed; d>Debye-Scherrer; I>Film-Visual Estimate

Cuprospinel

Cu Fe₂ O₄ <Black>

Radiation: CuK α 1 Lambda= 1.5406 Filter=

Calibration: d-Cutoff= I/Ic(RIR)=

Ref: Nickel.

Can. Mineral., 11 1003 (1973)

Cubic (Powder Diffraction), F(0) Z= 8mp=

Cell= 8.349 Pearson: cF56 (?)

Dx= 5.310 Dm= Mwt= 239.24 Vol= 145.49 F(11)=4.0(0.106,26)

Ref: Ibid.

ea= nwB= ey= Sign: 2V=

Ref:

Strong Line: 2.52/X 1.48/6 2.96/5 1.61/4 4.79/3 2.10/3 1.09/3 1.27/2 0.96/2 2.42/1

Specimen from oxidized copper-zinc ore, Baie Verte, Newfoundland, Canada.

Microprobe analysis given; minor FeO, MgO, ZnO, CoO, Al₂ O₃ also present, which may stabilize this phase.

Two weak diffraction reflections for hematite, deleted.

Reference reports: a=8.369.

High temperature polymorph.

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	2-Theta	Theta	1/(2d)
4.7900	30	15	1	1	1	18.508	9.254	0.1044
2.9600	50	42	2	2	0	30.167	15.084	0.1689
2.5170	100	98	3	1	1	35.640	17.820	0.1986
2.4170	10	10	2	2	2	37.168	18.584	0.2069
2.1000	30	35	4	0	0	43.037	21.518	0.2381
1.6130	40	61	5	1	1	57.050	28.525	0.3100
1.4790	60	100	4	4	0	62.773	31.387	0.3381
1.2720	20	39	5	3	3	74.539	37.270	0.3931
1.2040	10	20	4	4	4	79.549	39.775	0.4153
1.0870	30	68	7	3	1	90.247	45.124	0.4600
0.9640	20	51	7	5	1	106.078	53.039	0.5187

PDF#10-0325: QM>Indexed; d>Diffractometer; I>Diffractometer

Trevorite

Ni Fe₂ O₄ <Black>

Radiation: CoK α 1 Lambda= 1.7889 Filter= Fe

Calibration: d-Cutoff= I/Ic(RIR)=

Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 10 44 (1960)

Cubic (Powder Diffraction), Fd3m(227) Z= 8mp=

Cell= 8.339 Pearson: cF56 (Al₂ Mg O₄)

Dx= 5.368 Dm= 5.164Mwt= 234.39 Vol= 144.97 F(23)=34.4(0.026,26)

Ref: Ibid.

ea= nwB= 2.3 ey= Sign: 2V=

Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 698 (1944)

Strong Line: 2.51/X 1.48/4 2.95/3 1.61/3 2.09/3 4.82/2 1.09/2 1.27/1 0.96/1 2.41/1

Optical data on specimen from Transvaal.

Sample prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA, by solid state reaction at 1400 C in an oxidizing atmosphere between coprecipitated hydroxides of ferric iron and nickel.

Spectroscopic analysis showed <0.1% Ag, Al, As, Ca, Mg, Pt, Zn; <0.01% Ba, Co, Mn, Mo, Sb, Sr.

Pattern taken at 25 C.

To replace 23-1119.

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	2-Theta	Theta	1/(2d)
4.8200	20	10	1	1	1	18.392	9.196	0.1037
2.9480	30	26	2	2	0	30.293	15.147	0.1696
2.5130	100	100	3	1	1	35.699	17.850	0.1990
2.4080	8	8	2	2	2	37.312	18.656	0.2076
2.0850	25	30	4	0	0	43.362	21.681	0.2398
1.9125	4	5	3	3	1	47.502	23.751	0.2614
1.7025	8	12	4	2	2	53.801	26.900	0.2937
1.6051	30	47	5	1	1	57.357	28.679	0.3115
1.4760	40	68	4	4	0	62.916	31.458	0.3388
1.4100	2	4	5	3	1	66.227	33.113	0.3546
1.3187	6	11	6	2	0	71.482	35.741	0.3792
1.2706	10	20	5	3	3	74.635	37.318	0.3935
1.2573	4	8	6	2	2	75.562	37.781	0.3977
1.2036	6	13	4	4	4	79.581	39.790	0.4154
1.1676	<1	2	5	5	1	82.556	41.278	0.4282
1.1145	6	14	6	4	2	87.442	43.721	0.4486
1.0857	16	37	7	3	1	90.385	45.192	0.4605
1.0424	6	14	8	0	0	95.284	47.642	0.4797
0.9827	2	5	6	6	0	103.227	51.614	0.5088
0.9630	10	26	7	5	1	106.237	53.118	0.5192
0.9566	2	5	6	6	2	107.264	53.632	0.5227
0.9324	8	22	8	4	0	111.406	55.703	0.5363
0.9152	2	5	9	1	1	114.630	57.315	0.5463

PDF#22-1012: QM>Indexed; d>(Unknown); I>Diffractometer

Franklinite

Zn Fe₂ O₄ <Brown>

Radiation: CuK α 1 Lambda= 1.54056 Filter=

Calibration: d-Cutoff= I/Ic(RIR)= 3.80

Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 9 60 (1971)

Cubic (Powder Diffraction), Fd3m(227) Z= 8mp=

Cell= 8.4411 Pearson: cF56 (?)

Dx= 5.324 Dm= 5.070Mwt= 241.07 Vol= 150.36 F(28)=52.4(.0157,34)

Ref: Ibid.

ea= nwB= 0 ey= Sign: 2V=

Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 608

Strong Line: 2.54/X 2.98/4 1.49/4 1.62/3 2.11/2 1.72/1 1.10/1 1.29/1 0.86/1 4.87/1

Pattern taken at 25 C.

The sample was prepared by coprecipitation of the hydroxides, followed by heating at 600 C for 17 hours and one hour at 800 C.

To replace 1-1108 and 10-467.

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	2-Theta	Theta	1/(2d)
4.8730	7	4	1	1	1	18.190	9.095	0.1026
2.9840	35	30	2	2	0	29.919	14.960	0.1676
2.5430	100	100	3	1	1	35.264	17.632	0.1966
2.4360	6	6	2	2	2	36.867	18.434	0.2053
2.1090	17	20	4	0	0	42.844	21.422	0.2371
1.9370	<1	1	3	3	1	46.865	23.432	0.2581
1.7230	12	18	4	2	2	53.110	26.555	0.2902
1.6240	30	47	5	1	1	56.629	28.314	0.3079
1.4910	35	60	4	4	0	62.212	31.106	0.3353
1.4270	1	2	5	3	1	65.339	32.669	0.3504
1.3348	4	8	6	2	0	70.490	35.245	0.3746
1.2872	9	18	5	3	3	73.513	36.757	0.3884
1.2721	4	8	6	2	2	74.532	37.266	0.3931
1.2184	2	4	4	4	4	78.426	39.213	0.4104
1.1820	1	2	5	5	1	81.336	40.668	0.4230
1.1280	5	11	6	4	2	86.137	43.069	0.4433
1.0990	11	25	5	5	3	88.997	44.499	0.4550
1.0553	4	10	8	0	0	93.759	46.879	0.4738
0.9949	2	5	6	6	0	101.470	50.735	0.5026
0.9747	6	16	7	5	1	104.422	52.211	0.5130
0.9684	2	5	6	6	2	105.389	52.695	0.5163
0.9439	2	5	8	4	0	109.385	54.692	0.5297
0.8999	1	3	6	6	4	117.732	58.866	0.5556
0.8848	5	14	9	3	1	121.050	60.525	0.5651
0.8616	8	24	8	4	4	126.764	63.382	0.5803
0.8277	4	12	10	2	0	137.066	68.533	0.6041
0.8159	6	19	9	5	1	141.499	70.750	0.6128

ANEXO 3

Expomos a seguir os resultados de absorção na região (XANES) das bordas K do ferro para o conjunto de medidas.

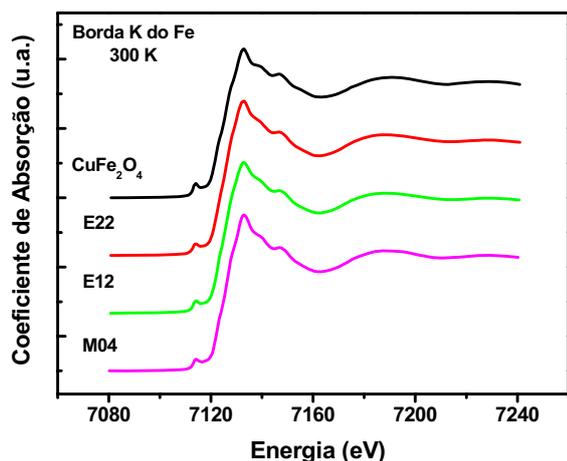


Figura 1 – Espectros de XANES para as amostras à base de nanopartículas de ferrita de cobre e para o material maciço, na borda K do ferro à temperatura ambiente.

<i>Amostra</i>	<i>D_{RX}</i> (nm)	<i>Energia da</i> <i>Borda (eV)</i>	<i>Valência</i>
Maciço	–	7126,4 (±0,5)	+3
E22	10,2	7126,4 (±0,5)	+3
E12	13,8	7126,3 (±0,5)	+3
M04	15,2	7126,4 (±0,5)	+3

Tabela 1 – Energia da borda para o material maciço e para as nanopartículas à base de ferrita de cobre, na borda K do ferro.

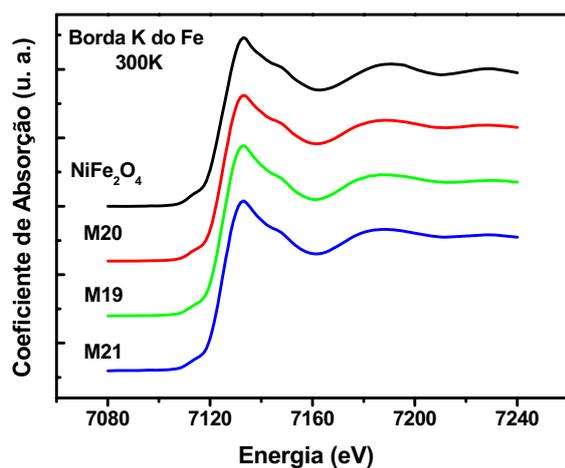


Figura 2 – – Espectros de XANES para as amostras à base de nanopartículas de ferrita de níquel e para o material maciço, na borda K do ferro à temperatura ambiente.

<i>Amostra</i>	<i>D_{RX}</i> (nm)	<i>Energia da</i> <i>Borda (eV)</i>	<i>Valência</i>
Maciço	–	7126,4 (±0,5)	+3
M20	9,2	7126,4 (±0,5)	+3
M19	6,0	7126,3 (±0,5)	+3
M21	5,3	7126,4 (±0,5)	+3

Tabela 2 – Energia da borda para o material maciço e para as nanopartículas à base de ferrita de níquel, na borda K do ferro.

Expomos a seguir os resultados de absorção na região (XANES) na borda K do níquel para o conjunto de medidas.

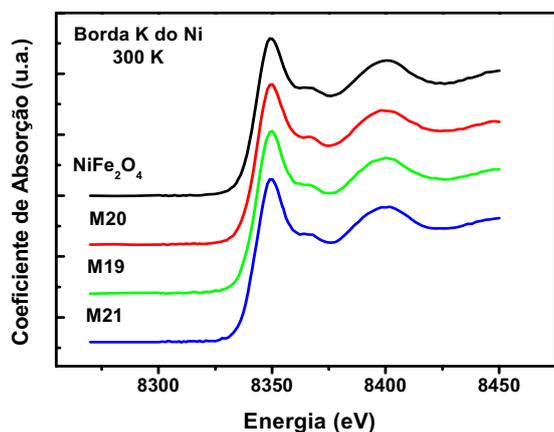


Figura 3 – Espectros de XANES para as amostras à base de nanopartículas de ferrita de níquel e para o material maciço, na borda K do níquel à temperatura ambiente.

<i>Amostra</i>	<i>D_{RX}</i> <i>(nm)</i>	<i>Energia da</i> <i>Borda (eV)</i>	<i>Valência</i>
Maciço	–	8343,6 (±0,5)	+2
M20	9,2	8343,6 (±0,5)	+2
M19	6,0	8343,7 (±0,5)	+2
M21	5,3	8343,7 (±0,5)	+2

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

Expomos a seguir os resultados de absorção na região (XANES) na borda K do cobre para o conjunto de medidas.

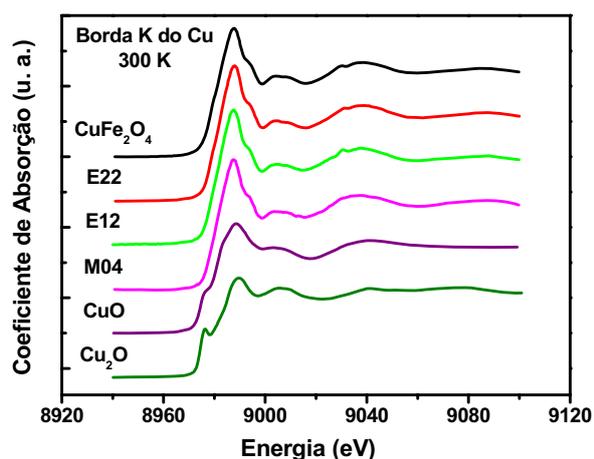


Figura 4 – Espectros de XANES para as amostras à base de nanopartículas de ferrita de cobre e para o material maciço, na borda K do cobre à temperatura ambiente.

<i>Amostra</i>	<i>D_{RX}</i> <i>(nm)</i>	<i>Energia da</i> <i>Borda (eV)</i>	<i>Valência</i>
Maciço	–	8982,3 (±0,5)	+2
E22	10,2	8982,3 (±0,5)	+2
E12	13,8	8982,4 (±0,5)	+2
M04	15,2	8982,3 (±0,5)	+2
CuO	–	8982,3 (±0,5)	+2
Cu ₂ O	–	8974,2 (±0,5)	+1

Tabela 4 – Energia da borda para o material maciço e para as nanopartículas à base de ferrita de cobre, na borda K do cobre.

ANEXO 4

1 – EXTRAÇÃO DO SINAL DE EXAFS

No intuito de simplificar a exposição das etapas envolvidas na análise do sinal de EXAFS, optamos apenas pela utilização dos dados da amostra de ferrita de níquel M21 (diâmetro de aproximadamente 5,3 nm) coletado no modo de transmissão, à temperatura ambiente.

A primeira etapa do tratamento de dados de EXAFS corresponde à correção no background e posterior normalização dos dados. O método habitual consiste em ajustar, utilizando-se um polinômio de grau variável, uma curva de oscilações que representa a curva experimental (linha vermelha na figura 1), uma reta passando pela pré-borda (linha verde na figura 1) e, a seguir, efetuar a normalização (figura 2).

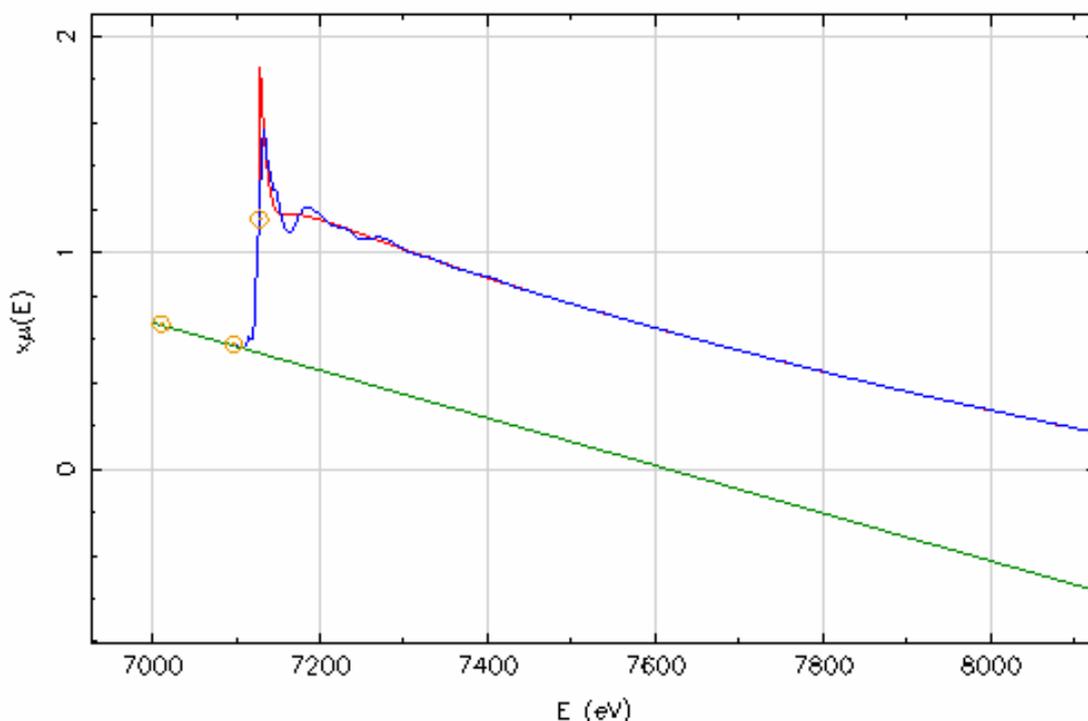


Figura 1 – Etapas iniciais do tratamento de dados: ajuste polinomial para a correção do background (linha vermelha) e prolongamento da região de pré-borda (linha verde) para a posterior normalização (figura 2).

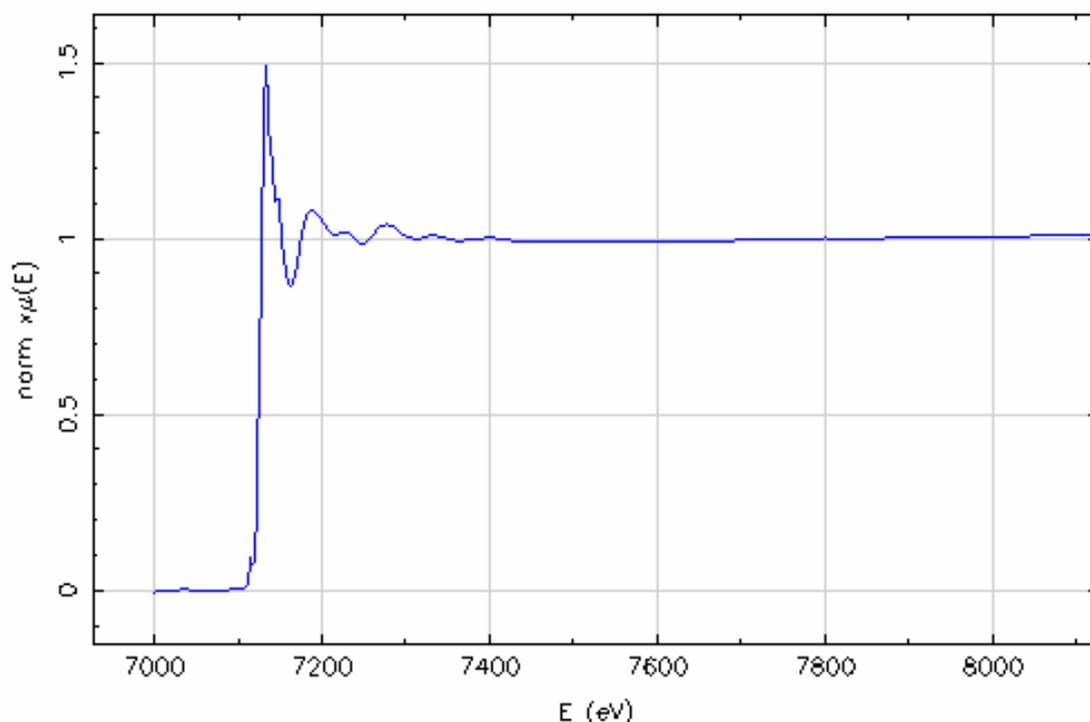


Figura 2 – Normalização dos dados de EXAFS.

Para se extrair as informações estruturais, como vimos nos tópicos precedentes, o coeficiente de absorção deve ser expresso em função do vetor de onda k dos fotoelétrons. Desta forma, o valor da energia da borda de absorção que, corresponde à inflexão na subida da curva de absorção é determinado a partir de cálculos da primeira e segunda derivada no ponto. Posteriormente, esta energia é transformada para um vetor de onda. A seguir, como $\chi(k)$ é uma função decrescente no espaço dos k , é necessário multiplicar $\chi(k)$ por k^n ($n = 1, 2$, ou 3) para compensar o declínio da amplitude em elevados valores de k (veja figura 3) e, portanto, realçar a contribuição das oscilações de EXAFS.

O sinal de EXAFS extraído corresponde à soma das contribuições de diferentes camadas atômicas. A separação do sinal proveniente de cada camada é feita através da transformada de Fourier de $k^2\chi(k)$. A transformada de Fourier fornece uma representação da distribuição dos átomos em função da distância radial até o átomo absorvedor, R .

Na transformada de Fourier, cada pico está centrado em uma distância R_n , correspondente a n ésima esfera de coordenação (figura 4) e, sua amplitude é proporcional ao número de átomos nessa esfera. Só que, dependendo do material, esses picos podem se sobrepor e, desta forma, cada pico representar mais de uma camada de coordenação, devido à possibilidade das camadas de coordenações vizinhas serem muito próximas entre si.

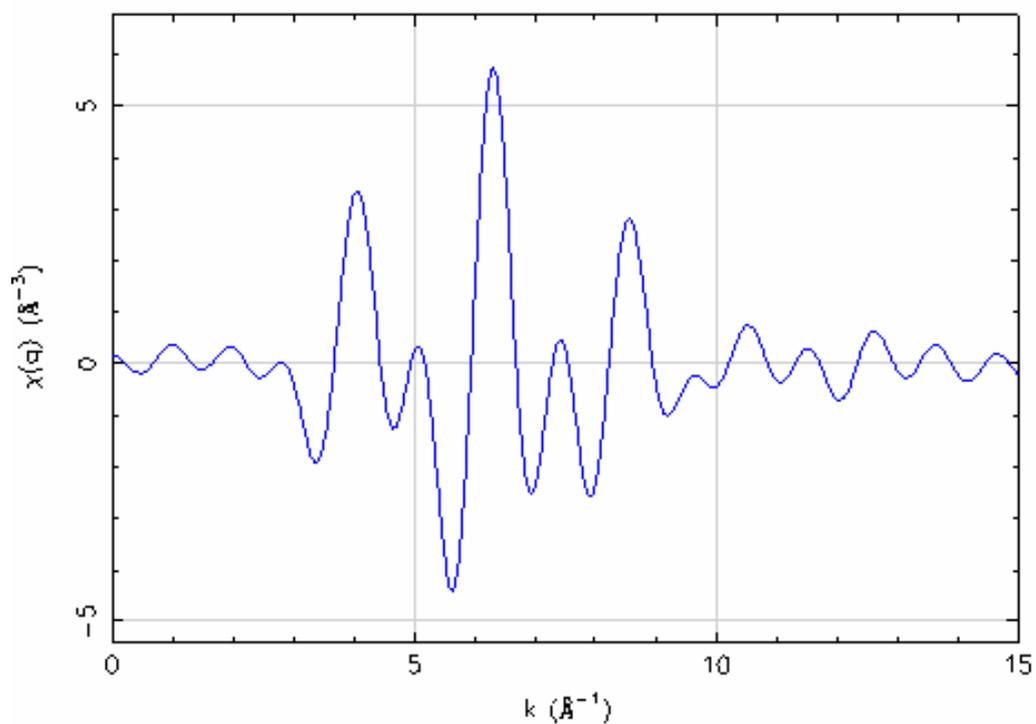


Figura 3 – Transformação das oscilações de EXAFS $\chi(k)$, multiplicado por k^2 para realçar a contribuição das oscilações para altos valores de k .

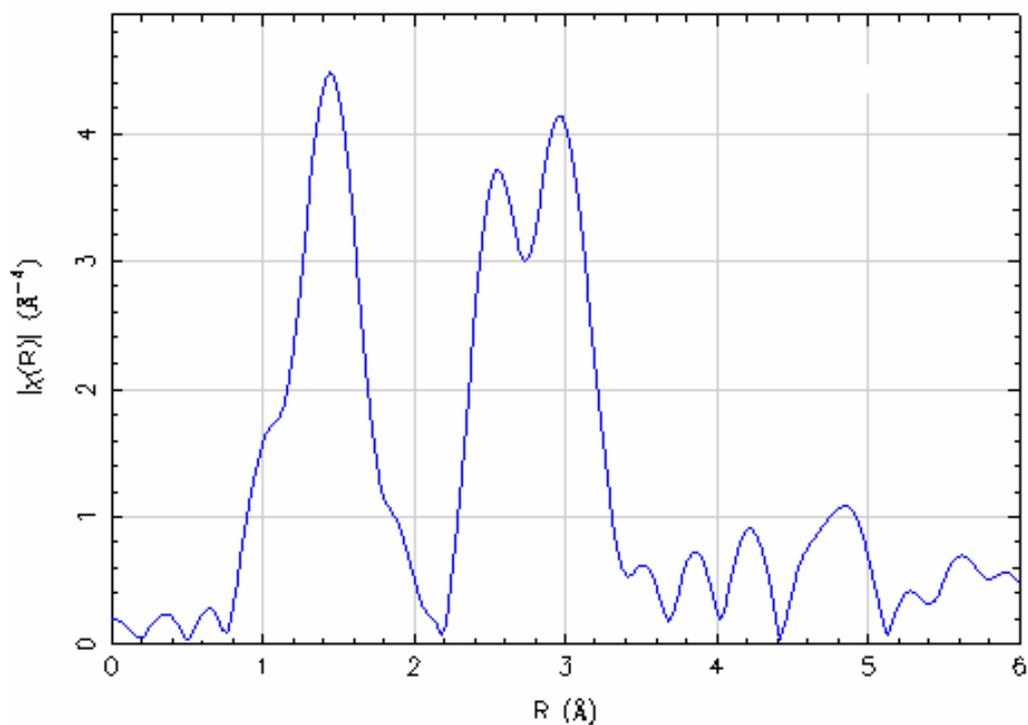


Figura 4 – Transformada de Fourier de $k^2\chi(k)$ mostrando picos que são característicos das camadas de coordenação em torno do átomo absorvedor.