



Universidade de Brasília

Thiago Fiuza Lima da Silva

**Estudo da Microestrutura de Nanocoloides
Magnéticos por Espalhamento de Raio-X em
Baixo Ângulo**

Brasília - DF

2016

Thiago Fiuza Lima da Silva

**Estudo da Microestrutura de Nanocoloides
Magnéticos por Espalhamento de Raio-X em
Baixo Ângulo**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. JÉRÔME DEPEYROT

(ORIENTADOR - IF - UNB)

PROF. DR. ALEX FABIANO CORTEZ CAMPOS

(MEMBRO - FUP - UNB)

PROF. DR. FÁBIO LUÍS DE OLIVEIRA PAULA

(MEMBRO - IF - UNB)

PROFA. DRA. RENATA AQUINO

(SUPLENTE - FUP - UNB)

Brasília - DF

2016

“Estudo da microestrutura de nanocolóides magnéticos por espalhamento de raio-X em baixo ângulo.”

Por

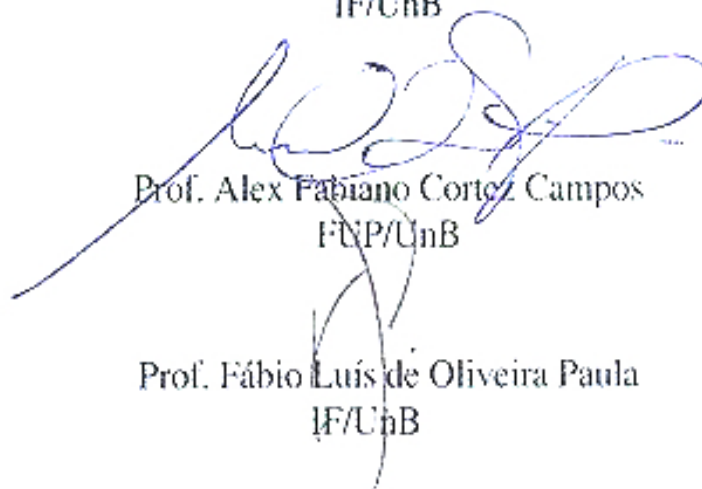
Thiago Fiuza Lima da Silva.

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada por:



Prof. Jerome Depeyrot
IF/UnB



Prof. Alex Fabiano Cortez Campos
FUP/UnB

Prof. Fábio Luís de Oliveira Paula
IF/UnB

Prof. Dr. Fernando de Oliveira Albuquerque
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

*Essa dissertação é dedicada aos meus pais, Katia Nadiejda e Antônio Donizetti
que sempre me apoiaram incondicionalmente.*

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, pelo apoio e carinho que me deram para seguir nessa difícil carreira profissional que é ser um físico.

Ao meu orientador, Jérôme que gentilmente me recebeu no Grupo de Fluidos Complexos, tornando-se para mim um exemplo a ser seguido não só de cientista, mas também como pessoa. Sou grato por todas as oportunidades, confiança, dedicação e liberdade que me concedeu e pelos ensinamentos que com certeza levarei pelo resto da vida.

A professora Renata Aquino pelas diversas vezes que me auxiliou e pelas ideias e sugestões sempre pertinentes. A maneira como lida com o ambiente acadêmico serve de inspiração para querer fazer ciência.

Ao professor Francisco Augusto Tourinho que mesmo nos poucos momentos que dividimos no laboratório contribuiu enormemente para a realização desse trabalho.

Ao professor Alex Fabiano por aceitar participar da minha banca e pelo curso de ciência coloidal e de superfícies que me deu toda a base teórica necessária para adentrar esse assunto.

Ao professor Fábio Luís por aceitar participar da minha banca e que mesmo com o pouco tempo que convivemos no laboratório se mostrou extremamente solícito e prestativo.

Ao Franciscarlos e Priscila por terem sintetizado e cedido à mim as amostras que renderam o trabalho aqui desenvolvido. Ainda, agradeço por toda a ajuda nas demais medidas, nas dúvidas teóricas e nos procedimentos experimentais.

Ao Guilherme por toda a ajuda e paciência com o Xeuss. Pelas discussões e ideias imprescindíveis que facilitaram e impulsionaram minha trajetória neste mestrado.

À Vanessa pelas micropipetas que possibilitaram medidas confiáveis. Agradeço também a disposição, paciência e auxílio com as diversas dúvidas teóricas e experimentais que você me esclareceu.

Ao Clauber e Rafael pelas opiniões, sugestões e momentos de descontração que facilitaram a convivência no laboratório.

Aos demais colegas do grupo que de alguma forma contribuíram para minha formação.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos pelo apoio e incentivo a sempre continuar seguindo em frente.

*“Knowing how to think empowers you far beyond
those who know only what to think.”*
- **Neil deGrasse Tyson**

Resumo

Nanopartículas magnéticas são de grande interesse no design e síntese de materiais com avançadas propriedades magnéticas, óticas e eletrônicas com emprego em diversas áreas tecnológicas, desde aplicações industriais até biomédicas. Neste trabalho são investigadas propriedades estruturais de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF) constituídos de nanopartículas à base de ferrita de cobalto por meio de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS). Um estudo preliminar é realizado acerca da estabilidade coloidal, onde seus aspectos visuais e texturas são checados por microscopia ótica. Nestas observações são sondadas a coexistência e a transição de fases coloidais com e sem a aplicação de campo magnético externo. Com o intuito de controlar o pH e a força iônica são realizados procedimentos de diálise e compressão osmótica, com os quais são alcançadas amostras estáveis com fração volumétrica de nanopartículas de 7-10%, sendo diluídas a pH constante até valores de 0,1%. Para fins comparativos, suas propriedades de tamanho e polidispersão são determinadas por MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão), magnetização a temperatura ambiente e DRX (Difração de Raios X). O método de medida por SAXS é adequado às especificidades das amostras e perfis de intensidade são obtidos utilizando o equipamento Xeuss 2.0 produzido pela Xenocs. O fator de forma é estabelecido a partir de uma amostra suficientemente diluída, com a qual são determinados os fatores de estrutura experimentais. Os dados apresentam um regime de interação globalmente repulsivo, no qual o comportamento dos picos de estrutura em função da concentração de nanopartículas condizem com características de fluidos bem estruturados. Análises qualitativas e quantitativas são realizadas utilizando três abordagens teóricas: esferas duras, distorções paracristalinas e potencial coulombiano blindado. Os modelos possibilitam a extração de parâmetros físicos como a compressibilidade isotérmica, o comprimento de Debye, a fração volumétrica de nanopartículas e o diâmetro médio. O modelo de potencial coulombiano blindado apresenta a maior similaridade com os dados experimentais, sendo obtidos valores de fração volumétrica e diâmetro médio semelhantes aos aferidos pelas demais técnicas de caracterização realizadas.

Palavras-chave: Fluidos Magnéticos. Propriedades Coloidais. Ferrita de Cobalto. SAXS.

Abstract

Magnetic nanoparticles are of great interest in the design and synthesis of materials presenting advanced magnetic, optical and electronic properties which are employed in several technological areas, from industrial to biomedical applications. In this work, structural properties of electric double layer magnetic fluids (EDL-MF) composed of nanoparticles based on cobalt ferrite are investigated by small angle x-ray scattering (SAXS). A preliminary study of the colloidal stability is performed, in which visual aspects and textures are checked by optical microscopy. These observations probe the coexistence and transitions of colloidal phases with and without the appliance of an external magnetic field. In order to control the pH and the ionic strength, a dialysis and an osmotic compression procedures are performed, accomplishing stable samples with nanoparticles volume fractions of about 7-10%, which are diluted at constant pH reaching values of 0,1%. For comparative means, size and polydispersity values are measured by TEM (Transmission Electron Microscopy), room temperature magnetization and XRD (X-ray Diffraction). The SAXS measurement method is adjusted taking in consideration the samples specificities and intensities profiles are acquired using a Xeuss 2.0 equipment developed by Xenocs. The form factor is established from a sufficiently diluted sample with which are resolved the experimental structure factors. The data presents a globally repulsive interaction regime, where the structure peaks behavior due to the variation of the nanoparticles concentration agrees with the characteristics of well-structured fluids. Qualitative and quantitative analysis are made by three theoretic approaches: hard spheres, paracrystalline distortions and screened Coulomb potential. Physical parameters are extract by these models such as the isothermal compressibility, the Debye length, the nanoparticles volume fraction and the mean diameter. The screened Coulomb potential presents the best fit with the experimental data, which presents values of nanoparticle volume fraction and mean diameter similar to those found by the mentioned characterization techniques performed.

Keywords: Magnetic Fluids. Colloidal Properties. Cobalt Ferrite. SAXS.

Sumário

Introdução Geral	10
I Fluidos Magnéticos	13
1 Sistemas coloidais	14
1.1 Definição e Características Gerais	14
1.2 Fluidos Magnéticos de Dupla Camada Elétrica - EDL-MF	15
2 Estabilidade Coloidal	19
2.1 Interações Interpartículas	20
2.1.1 Interação de Van der Waals	20
2.1.2 Interação Magnética	20
2.1.3 Interação Eletrostática	21
2.2 Potencial de Par: X-DLVO	21
3 Fases Coloidais	24
3.1 Expansão do Virial	24
3.2 Diagrama de Fases	25
3.3 Transições de Fase Induzidas	26
3.3.1 Amostras e o Processo de Diálise	27
3.3.2 Força Iônica e pH	29
3.3.3 Campo Magnético	33
II Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (SAXS)	36
4 Difração de Raios X	37
4.1 Princípios de Espalhamento de Raios X	37
4.2 Espalhamento por uma Dispersão Coloidal de Nanopartículas	39
4.2.1 Fator de Forma	40
4.2.1.1 Regime de Guinier	43
4.2.1.2 Regime de Porod	44
4.2.2 Fator de Estrutura	44
5 Xeuss 2.0 - O Equipamento	49
5.1 A Fonte	50
5.2 A Colimação e a Geometria	52
5.2.1 As Fendas e a Tubulação a Vácuo	52
5.2.2 Calibração dos Vetores de Espalhamento	53
5.3 O Porta-amostra e o PIN-Diode	53
5.4 O Detector e o Beamstop	55

6	Aquisição e Tratamento de Dados	57
6.1	Alinhamento, Imagem 2D e $I(q)$	57
6.2	Intensidade em Escala Absoluta	59
6.2.1	Transmissão, Espessura e Tempo de Medida	60
6.2.2	Calibração da Intensidade Espalhada	61
6.3	Reduções	62
6.3.1	Capilar, Água e Fluorescência	63
6.3.2	Anisotropias e Background	64
6.4	Normalização pelo ϕ e Obtenção dos Fatores de Estrutura	65
III	Resultados Experimentais e Discussão	67
7	Medidas de SAXS	68
7.1	Perfil de Intensidades	68
7.2	Fator de Forma	69
7.3	Fator de Estrutura	71
7.3.1	S_{max} e q_{max}	72
7.3.2	Ajustes Teóricos	75
	Conclusão	79
	Referências	82
	Apêndices	89
	APÊNDICE A Determinação da Fração Volumétrica de Nanopartículas	90
	Anexos	92

Introdução Geral

A nanociência proporcionou avanços em diversas áreas do conhecimento tornando-se atualmente uma extensa linha de pesquisa com crescente desenvolvimento científico e tecnológico. Apesar de haver controvérsias quanto a efetiva interdisciplinaridade^[1] nas pesquisas em nanotecnologia, elas apresentam uma gama de aplicações altamente diversificadas como: o diagnóstico^[2] e tratamento de câncer^[3], *drug delivery*^[4], catálise de reações químicas^[5], aplicações ambientais^[6,7], cosméticos^[8], componentes eletrônicos^[9] e fluidos magnéticos^[10].

Convencionalmente nanoestruturas são caracterizadas por possuírem ao menos uma dimensão na faixa de 1 - 100 nanômetros^[11], o que em geral concede a elas propriedades diferenciadas do material na forma *bulk*¹, ao passo que a redução das dimensões aumentam a razão área/volume tornando os efeitos de superfície preponderantes. Elas são compostas dos mais variados elementos químicos e existem em diversos formatos e níveis de complexidade, sendo oriundas de um processo que ocorre espontaneamente na natureza, bem como projetadas e sintetizadas em laboratórios de pesquisa ou para produção industrial.

As dispersões coloidais inserem-se nessa categoria por serem constituídas de uma mistura de pelo menos duas fases (dispersa e dispersante) em que alguma delas está usualmente entre 1 nm e 10 μm ^[12]. Assim, esses compostos possuem aparência homogênea a olho nu, mas a distinção entre as fases pode ser evidenciada com a utilização de um equipamento que possua resolução nesse *range* de tamanho, ou no caso de ocorrer uma desestabilização que propicie a separação das fases. Os coloides fazem parte de nosso cotidiano e interagimos com eles a todo momento, como quando entramos em contato com fumaça, espuma e neblina ou quando ingerimos alimentos como gelatina, leite ou maionese. Eles estão presentes até no nosso corpo como, por exemplo, o sangue, o humor vítreo e o cristalino.

O estudo das propriedades coloidais permitiram o surgimento de fluidos magnéticos, já que sua concepção por meio apenas da fusão de um material magnético *bulk* é inviável. Fluidos magnéticos são comumente chamados de ferrofluidos e sua obtenção só foi atingida por meio de uma dispersão coloidal de partículas magnéticas (ferromagnéticas ou ferrimagnéticas) em um líquido carreador. A maneira utilizada para gerar um coloide magnético foi originalmente concebida por Papell^[13] a fim de solucionar um problema no fluxo de propelente em foguetes, o qual tornava-se insatisfatório a medida que o efeito da gravidade diminuía com a altitude. Com um combustível magnético

¹ Do inglês: maciço, massivo (Tradução do Autor).

um direcionamento artificial poderia ser induzido por meio da aplicação de um campo magnético externo, simulando assim a ação gravitacional. O método *top-down*² que obtinha bom resultado prático consistia em moer magnetita (Fe_3O_4) em um moinho na presença de um propelente e um agente de moagem até tamanhos pequenos o suficiente para a formação de uma suspensão coloidal.

As amostras que são objeto de estudo nesse trabalho foram produzidas no Laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília por um método diferente do mencionado anteriormente, por se tratar de um processo do tipo *bottom-up*³, obtido através de síntese química. Com metodologia detalhadamente descrita por Gomes et al.^[14], foram sintetizados ferrofluidos de nanopartículas magnéticas do tipo *core-shell* com o *core* a base de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) obtido por co-precipitação em meio alcalino. O *shell* de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foi desenvolvido através de uma etapa de tratamento superficial. O produto final é uma dispersão em meio aquoso de pH ácido regulado pela adição de ácido nítrico (HNO_3). Parâmetros como a velocidade de agitação, taxa de adição dos reagentes, pH determinado pela base utilizada, tempo e temperatura de preparação permitem regular características como o tamanho médio das nanopartículas^[15]. Dessa maneira, foram produzidas duas amostras (FGCo1 e FPCo1) à base de ferrita de cobalto com tamanhos diferenciados ajustados pelo processo de síntese.

Fluidos magnéticos são considerados coloides do tipo *Sol*. Esse tipo de suspensão é descrita por uma fase sólida, que nesse caso são as nanopartículas magnéticas, dispersa em uma fase líquida atribuída ao meio aquoso acidificado. O movimento *browniano* advindo da agitação térmica é um importante mecanismo responsável por manter as partículas suspensas e dispersas na fase fluida. Esse efeito será bem sucedido apenas até um limite de tamanho, pois quanto maior a dimensão da partícula mais intensa será a atração gravitacional favorecendo a precipitação. Outro fator que leva o sistema ao desequilíbrio são as forças de van der Waals (vdW) e a interação dipolar magnética, sendo atrativas propiciam a aglomeração e sedimentação. Elas podem ser contrabalanceadas por repulsões eletrostáticas ou por barreiras estéricas, possibilitando o coloide permanecer em um estado consideravelmente estável por um longo período de tempo. Caso não ocorra uma aglomeração irreversível é possível modificar determinados parâmetros como força iônica, pH, natureza dos íons e adição de surfactantes para promover um balanço de interações que minimizem ou corrijam as instabilidades. Esses sistemas de nanopartículas podem ser comparados com sistemas atômicos, de forma que vale a analogia com as fases gás, líquido, fluido e sólido

² Do inglês: topo-baixo. (Tradução do Autor) Esse processo é denominado assim por consistir em partir do material maciço e particioná-lo até atingir um tamanho diminuto.

³ Do inglês: fundo-cima. Esse método consiste em partir de reações químicas com o intuito de promover a formação de nanopartículas.

ao levar em conta a distância e o grau de interação entre as nanopartículas. Assim, pode-se analisar a presença das fases a partir de um diagrama de Π vs ϕ , onde foram substituídas as variáveis termodinâmicas convencionais pela pressão osmótica (Π) e fração volumétrica (ϕ) de nanopartículas, um assunto que é abordado na primeira parte desse trabalho.

Em dimensões da ordem do nanômetro coletar dados e obter informações de objetos tão pequenos tornam-se desafios experimentais que dependem principalmente de novas tecnologias e de equipamentos cada vez mais precisos. Com o passar dos anos várias técnicas foram desenvolvidas, aperfeiçoadas e atualmente são amplamente utilizadas em diversos tipos de pesquisas como a microscopia eletrônica de transmissão (MET)^[16], o espalhamento de raios X / nêutrons a baixo ângulo (SAXS/SANS)^[17], a termodifusão e termoeletricidade^[18], a birrefringência^[19] e a eletroacústica^[20]. Nesse trabalho foram realizadas medidas de MET, difração de raios X (DRX) e magnetização à temperatura ambiente para sondar características morfológicas, de tamanho e polidispersão com o objetivo de complementar a análise dos dados obtidos com SAXS. Foi necessário o desenvolvimento e aperfeiçoamento de um método para realizar as medidas de SAXS nas amostras supracitadas pelo fato de dificuldades experimentais aparecerem em diferentes etapas dos processos de medida, estas foram averiguadas e por conseguinte foram implementadas soluções adequadas à cada tipo de situação. O espalhamento em baixo ângulo é uma técnica com bastante fundamentação na Física, a qual será desenvolvida nesse trabalho desde sua teoria até os resultados práticos.

Essa dissertação está dividida em três partes:

- Parte I** Aborda a temática de dispersões coloidais a base de nanopartículas magnéticas tratando de assuntos relacionados a propriedades gerais, estabilidade, transição e coexistência de fases, físico-química de coloides e estudos a cerca das texturas de ferrofluidos produzidos *in house*.
- Parte II** Trata da base teórica e do método experimental utilizado em SAXS e em específico do equipamento que possibilitou a coleta do conjunto de dados apresentados, bem como apresenta os desafios e as metodologias desenvolvidas para o estabelecimento de parâmetros e procedimentos para adequar o equipamento às necessidades e especificidades de nossas amostras.
- Parte III** É uma análise e discussão dos resultados obtidos fazendo o uso de bases teórico-experimentais a fim de investigar a estrutura, as propriedades coloidais e as interações presentes nas amostras. Com isso traçamos um panorama visando perspectivas para aprimoramentos dos parâmetros físico-químicos dos ferrofluidos estudados, revisão das técnicas utilizadas que por ventura possam ser otimizadas em pesquisas futuras.

Parte I

Fluidos Magnéticos

1 Sistemas coloidais

1.1 Definição e Características Gerais

A etimologia da palavra coloide é proveniente das palavras gregas *kolla* referente à “cola” e *oeides* que remete a “tipo” ou “forma”, sendo atribuída à essa classe de sistemas por [Graham](#)^[21] devido a alta viscosidade que apresentavam coloides gelatinosos identificados por ele em experimentos de difusão. A principal diferença dos sistemas coloidais e das soluções verdadeiras (por exemplo, sal dissolvido em água) são a coexistência de pelo menos duas fases (dispersa e dispersante) em que uma delas está na escala de tamanho microscópica ou nanoscópica. Ambas as fases podem variar entre os estados sólido, líquido ou gasoso, possibilitando diversos tipos de dispersões, como os exemplos apresentados na [tabela 1](#). Os coloides não estão fixados em cada categoria, podendo ocorrer o trânsito (estável ou instável) de uma para outra de acordo com as propriedades físico-químicas e interações de seus componentes.

		Fase Dispersa		
Fase		Gás (Bolhas)	Líquida (Gotas)	Sólida (Partículas)
Fase Dispersante	Gás	Solução Molecular	Aerossol Líquido (Desodorante)	Aerossol Sólido (Fumaça)
	Líquida	Espuma (Espuma de Sabão)	Emulsão (Leite)	Sol (Tinta)
	Sólida	Espuma Sólida (Poliestireno Expandido)	Emulsão sólida (Gelatina)	Suspensão Sólida (Vidro Pigmentado)

Tabela 1 – Tipos de coloides baseados em diferentes estados físicos das fases dispersas (Horizontal) e dispersantes (Vertical). Baseada em tabela de [Goodwin](#)^[12].

As leis que regem tais misturas são fundamentadas na Física e Química que descrevem desde compósitos macroscópicos à soluções moleculares, entretanto é evidente o surgimento de propriedades incomuns e aplicações inovadoras com esse tipo de arranjo coloidal. Essas características distintas advêm principalmente de suas propriedades de superfície, que são realçadas em escala diminuta pelo aumento da interface em detrimento do volume. Tais fenômenos estão associados às características estruturais individuais dos objetos dispersos, como por exemplo: geometria, composição química, flexibilidade, tamanho e densidade eletrônica; e às propriedades decorrentes de interações da fase dispersa/dispersante: afinidade e reatividade do disperso com o

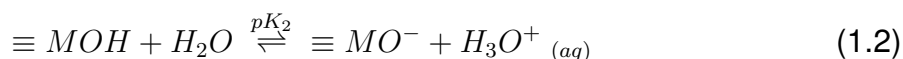
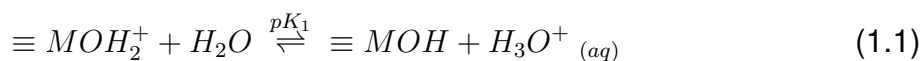
dispersante, adsorção específica, molhamento, tensão superficial, viscosidade, interações magneto-eletrônicas, entre outras. Um desafio experimental é o ajuste fino de tais propriedades para conquistar um conjunto que maximize a aplicabilidade do material em sua finalidade almejada.

Dado o contexto de fluidos magnéticos, o enfoque será em dispersões coloidais do tipo *Sol*¹, mais especificamente nanopartículas magnéticas em um meio aquoso. Os fluidos magnéticos aqui descritos são coloides carregados, ou seja, quando estáveis as NP's possuem carga superficial não nula garantido entre elas um potencial eletrostático repulsivo. A seguir são tratados de aspectos relacionados às características da interface desencadeadas pela presença das cargas elétricas, que servirão de alicerce para o alcance da estabilidade coloidal.

1.2 Fluidos Magnéticos de Dupla Camada Elétrica - EDL-MF

Os mecanismos de produção de carga superficial em interfaces imersas em um meio líquido são duas: por ionização ou dissociação de grupos superficiais e por adsorção de íons presentes na solução.^[22] Um modo de obtenção de fluidos magnéticos estáveis é realizando a suspensão das partículas em meio ácido ou básico, pois a densidade de carga superficial obedece a uma pH-dependência, a qual se aproxima do ponto de carga nula (PCN) em meio neutro (pH \approx 7).

O modelo *two-pK*^[23] descreve o surgimento de cargas em óxidos metálicos por meio da hidrólise de cátions de metais de transição (M) que superficialmente sofreram reações de *aquation*.^[24] O equilíbrio é alcançado por meio das seguintes reações de hidrólise:^[25]



As constantes termodinâmicas pK_1 e pK_2 ² dependem da natureza da superfície das partículas, a qual é comparável a um ácido fraco diprótico de Brønsted³. Dessa forma, o pH do líquido carreador irá favorecer a formação dos sítios: MOH_2^+ no caso de um meio fortemente ácido, MOH em meio neutro ou MO^- em meio fortemente básico.

Como referido anteriormente, o pH neutro implica na aproximação de um pH_{PCN} caracterizado pela dominância do anfótero MOH. Nos casos extremos, pela valência

¹ Essa classe também é denominada suspensão coloidal.

² O fator pK obedece relação similar a do pH: $pK = -\log(K)$, onde K é a constante de equilíbrio ácido-base.

³ Na teoria de Brønsted-Lowry ácidos e bases são classificados, respectivamente, pela sua capacidade de doar e receber prótons (H^+).

dos sítios é possível notar que para $\text{pH} < \text{pH}_{PCN}$ as partículas terão predominantemente carga positiva, enquanto para o caso inverso $\text{pH} > \text{pH}_{PCN}$ a carga será majoritariamente negativa.

Como o número de sítios é finito existe um valor inferior (superior) de pH para o qual a superfície sofrerá saturação, isto é, alterações nas concentrações de H^+ (OH^-) não provocarão um aumento significativo de densidade de carga superficial nas nanopartículas (figura 1a).

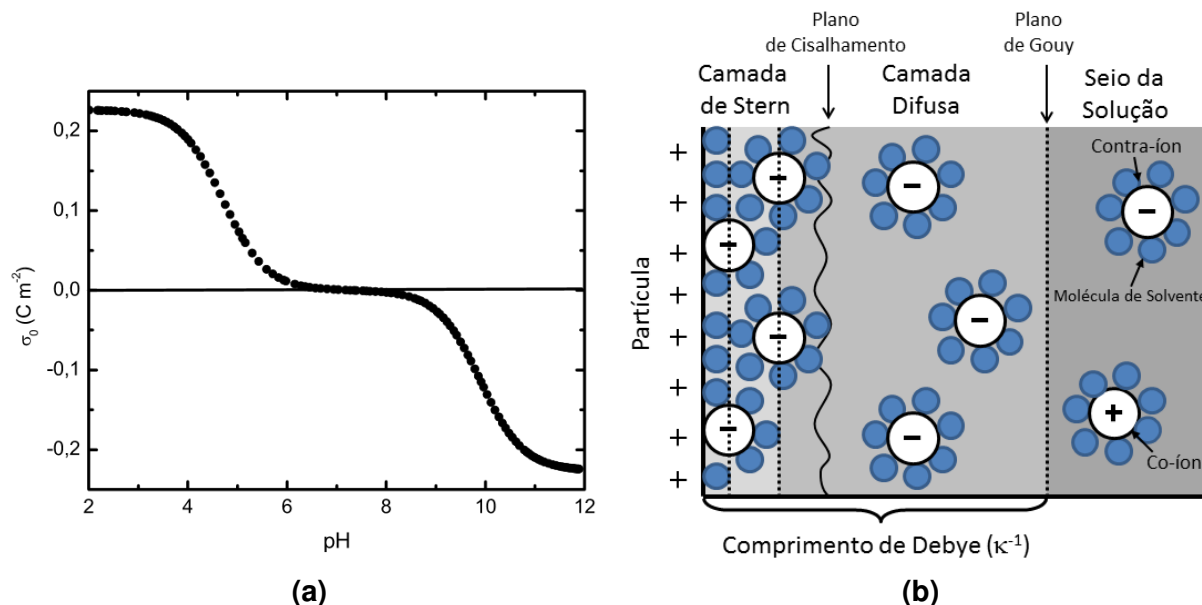


Figura 1 – a) pH-dependência da densidade de carga superficial na qual valores extremos de pH apresentam uma saturação de carga.^[26] b) Estrutura da dupla camada elétrica baseada no modelo de Stern-Grahame.^[27]

Levando em consideração aplicações médicas, por exemplo, esses limites de pH não são biologicamente compatíveis. Um maneira de contornar esta situação é modificando esse *range* de pH pela adição controlada de ligantes que serão adsorvidos na superfície da partícula garantindo carga mesmo em condições neutras, como é o caso do citrato de sódio que desloca o regime de instabilidade para $\text{pH} < 4$.^[28]

Independentemente da forma como é carregada a superfície, o campo elétrico gerado pelos co-íons na interface da partícula é completamente balanceado por uma região de contra-íons de carga oposta advindos do meio. Essa região é composta de um primeiro grupo de contra-íons que se localizam na intitulada camada de Stern ou de Helmholtz, a qual é subdividida em duas seções: alguns contra-íons são adsorvidos na interface da partícula compondo o plano interno e outros contra-íons possuem uma camada de hidratação formam o plano externo de Helmholtz. Um outro grupo de contra-íons situam-se nas imediações da superfície formando uma “atmosfera” denominada de Dupla Camada Elétrica Difusa ou camada de Gouy. Nessa camada os contra-íons se movem rapidamente com a agitação térmica e, por estarem situados após o plano

de cisalhamento, não “acompanham” a movimentação da partícula. Por fim, após o plano de Gouy é considerado o seio da solução onde o potencial elétrico da superfície é desprezível e a concentração de co-íons e contra-íons é balanceada igualmente.

O desenvolvimento matemático para descrever o comportamento eletrônico na dupla camada elétrica pode ser obtido partindo do modelo de Gouy-Chapman.^[29,30] Considera-se a presença apenas de contra-íons em um meio de constante dielétrica uniforme, onde o potencial químico é dado por:

$$\mu_i = z_i e \psi + k_B T \ln \rho_i, \quad (1.3)$$

com ψ o potencial eletrostático, e a carga elementar, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura e ρ_i a densidade numérica de contra-íons de valência z_i à uma distância qualquer da superfície. Considerando que para $x = \infty$ o potencial ψ é desprezível, tal como sua derivada $d\psi/dx = 0$, a condição de equilíbrio na qual o potencial químico tem o mesmo valor em todos os pontos produz uma distribuição de Boltzmann para a densidade, expressa por:

$$\rho_i = \rho_{i\infty} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right), \quad (1.4)$$

onde $\rho_{i\infty}$ é a densidade no seio da dispersão. O potencial pode ser obtido com o auxílio da equação de Poisson, para o caso unidimensional:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{ez\rho}{\epsilon_0\epsilon_r}, \quad (1.5)$$

em que ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo, ϵ_r é a permissividade relativa do meio e ρ a densidade total de contra-íons. Assim, para uma densidade $\rho = \sum_i \rho_i z_i e$ aplicada na equação de Poisson determina-se a equação de Poisson-Boltzmann (PB):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_0\epsilon_r} \sum_i z_i \rho_{i\infty} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right). \quad (1.6)$$

Com a solução dessa equação diferencial de segunda ordem é obtido o potencial ψ , conseqüentemente o campo elétrico $\vec{E} = -\nabla\psi$ e a densidade de contra-íons ρ seja na superfície ou na dispersão, sendo as considerações realizadas para essa dedução geralmente razoáveis.^[31]

A solução analítica dessa equação é adquirida para poucas condições de contorno (como superfícies planas), por vezes realizadas aproximações para que sejam galgados resultados práticos. A aproximação de Debye-Hückel é realizada para potenciais pequenos ($\psi_0 < 25$ mV)⁴ e resulta em:

$$\psi(x) \cong \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (1.7)$$

⁴ ψ_0 é o potencial superficial, ou seja, valor em $x=0$.

com:

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i \rho_{i\infty} z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.8)$$

O inverso do parâmetro κ (κ^{-1}) possui unidade de comprimento e em vista disso é nomeado comprimento de Debye, correspondendo a distância necessária para o potencial decair em $1/e$. Seu significado físico está associado à espessura da dupla camada elétrica difusa. Esse parâmetro pode ser escrito em função da força iônica (I):

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 N_A e^2 I} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.9)$$

com I definido por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2, \quad (1.10)$$

onde c_i é a concentração do eletrólito i e N_A é a constante de Avogadro.

Vale notar que um aumento na força iônica provoca um encurtamento dessa camada pela blindagem adicional do potencial causada pelos contra-íons, podendo até ocasionar em uma condição de aglomeração. O mesmo ocorre para uma redução da temperatura que promove uma diminuição do comprimento pela contenção da energia térmica. Na seção de fases coloidais é evidenciado o papel dessas duas variáveis no controle das interações interpartículas, pois mediante a alteração do comprimento da dupla camada interfere-se diretamente nas distâncias entre as partículas.^[32]

No capítulo seguinte será abordada uma questão primordial na conquista de fluidos magnéticos com propriedades bem definidas: a estabilidade. Será especificando as diferentes interações que levam o sistema ao equilíbrio ou desequilíbrio da suspensão coloidal, tratando do caso típico de partículas magnéticas.

2 Estabilidade Coloidal

A estabilidade de um *Sol* está ligada a sua capacidade de manter as partículas em suspensão e homogeneamente distribuídas. Desta forma, um ferrofluido estável não apresenta formação de corpo de fundo e possui uma aparência uniforme.

O primeiro fator que leva à desestabilização do coloide é a força gravitacional. Como as partículas apresentam tamanho reduzido, existe um limiar de tamanho no qual apenas o movimento Browniano advindo da agitação térmica já é suficiente para impedir a tendência à sedimentação. O limite de tamanho pode ser aproximado no caso estático por:^[33]

$$d_{lim} \leq 2,5 \left(\frac{\eta^2 k_B T}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g^2} \right)^{1/7}, \quad (2.1)$$

onde η é a viscosidade do meio, $\Delta\rho$ a diferença entre a densidade do meio e a densidade da fase sólida ρ_s e a constante g referente à aceleração gravitacional. Para o caso das amostras estudadas nesse trabalho (compostas de partículas a base de ferritas e água como líquido carreador) temos um tamanho limitante aproximado de $d_{lim} \approx 15$ nm.^[34,35]

Um dos principais fatores necessários para que uma suspensão coloidal seja mantida por um longo período de tempo é o balanço das interações partícula-partícula e partícula com o meio, sendo a estabilidade coloidal atingida quando há uma prevalência das interações repulsivas sobre as atrativas.

Em geral, dispersões de nanopartículas magnéticas em meio aquoso estão fora do equilíbrio termodinâmico, em razão da formação de agregados ser energeticamente mais favorável. Uma situação meta-estável pode ser originada através de interações de médio e/ou longo alcance que ocasionem o surgimento de uma barreira termodinâmica responsável por impedir uma aproximação acentuada entre as partículas.

As interações atrativas que tendem a desestabilizar o sistema são as forças de van der Waals (vdW) (Força de Keeson, Debye e London)¹, a interação dipolo-dipolo magnética e a interação dipolo-campo caso exista a aplicação de um campo magnético externo. O balanço dessas forças é comumente feito por interações eletrostáticas repulsivas e/ou repulsão estérica provida pela adsorção de surfactantes. A seção a seguir descreve as principais interações presentes nesses sistemas as quais servem de base para a determinação do potencial de par.

¹ Forças de vdW podem ser repulsivas em determinadas situações, mas no âmbito aqui tratado sempre serão atrativas pelo fato das partículas serem de mesmo material, implicando em uma maximização da correlação entre as mesmas.

2.1 Interações Interpartículas

2.1.1 Interação de Van der Waals

As forças de van der Waals são interações de curto alcance provenientes de dipolos produzidos pelas nuvens eletrônicas, das quais a força de dispersão de London (dipolo induzido - dipolo induzido) é sua componente dominante. As interações de vdW foram originalmente derivadas para descrever gases reais, porém sua aplicação não é restrita a átomos e pode ser adaptada para moléculas, superfícies, e para nosso caso em específico, partículas esféricas.

Assim, a energia de interação para duas partículas esféricas com mesmo diâmetro D imersas em meio aquoso é:^[36]

$$\frac{U_{vdW}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[\frac{2}{\alpha_r^2 - 4} + \frac{2}{\alpha_r^2} + \ln \left(\frac{\alpha_r^2 - 4}{\alpha_r^2} \right) \right], \quad (2.2)$$

onde $\alpha_r = \frac{2r}{D}$, r é a distância centro a centro e A a constante de Hamaker, a qual assume valores positivos para interações atrativas e com magnitude da ordem de 10^{-19} J.^[31,37] Nesse modelo efeitos de retardamento foram desconsiderados.

2.1.2 Interação Magnética

A interação magnética é proveniente das induções causadas pelo acoplamento dos momentos magnéticos das nanopartículas. Isso pois, cada partícula pode ser considerada um monodomínio magnético com momento de dipolo magnético permanente $\mu = m_s V_p$, onde m_s é a magnetização de saturação e V_p o volume da nanopartícula.

O potencial de interação de duas partículas separadas por uma distância \vec{r} , com dipolos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ é resolvida por:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{\mu_0}{k_B T} \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi r^3} (2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi), \quad (2.3)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, θ_1 o ângulo entre $\vec{\mu}_1$ e \vec{r} , θ_2 o ângulo entre $\vec{\mu}_2$ e \vec{r} e φ o ângulo azimutal. O termo $\gamma \equiv \frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{k_B T r^3}$ é um parâmetro adimensional que caracteriza a intensidade do acoplamento magnético. Para as condições de acoplamento fraco ($\gamma/4\pi \ll 1$) e forte ($\gamma/4\pi \gg 1$) temos:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2} \quad \text{para} \quad \frac{\gamma}{4\pi} \ll 1 \quad (2.4)$$

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma}{2\pi} \quad \text{para} \quad \frac{\gamma}{4\pi} \gg 1. \quad (2.5)$$

Dessa forma, os acoplamentos têm uma grande influência do tamanho das partículas em razão de $\gamma \propto D^6$. No caso de fraco acoplamento os dipolos giram livremente

apresentando uma interação isotrópica que varia com a distância da mesma maneira que a interação de vdW ($-1/r^6$). Porém para acoplamentos fortes a interação apresenta caráter anisotrópico e o alcance de ação aumenta significativamente ($-1/r^3$).^[38] Nos ferrofluidos as atrações dipolares são globalmente atrativas e na ausência de campo podem ser consideradas de fraco acoplamento.

2.1.3 Interação Eletrostática

A interação eletrostática é a responsável por gerar equilíbrio meta-estável se contrapondo as duas forças atrativas supracitadas. A repulsão é resultado da interação entre as duplas camadas elétricas das partículas, conseqüentemente sua energia pode ser determinada solucionando a equação de Poisson-Boltzmann (equação 1.6) com uma aproximação de Debye-Hückel, considerando duas esferas de mesmo diâmetro D:

$$\frac{U_{elet}}{k_B T} = \frac{\sigma_s^2 \pi D^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T \kappa^2 r} \exp[\kappa(D - r)], \quad (2.6)$$

onde σ_s é a densidade de carga superficial. Nota-se que é uma interação de longo alcance pela dependência inversa em r. Logo, com a superfície satisfatoriamente carregada e uma blindagem moderada é possível uma restrição das distâncias interpartículas, apresentando apenas separações grandes o suficiente para as interações magnética e de vdW não serem dominantes.

Em ferrofluidos ácidos é de se esperar que a força iônica seja proveniente apenas da ionização do ácido em meio aquoso (por exemplo, com o uso de ácido nítrico os íons gerados serão H^+ e NO_3^-), o mesmo vale para ferrofluidos básicos considerando, neste caso, a dissociação da base.² Vale lembrar que a dependência desse parâmetro de blindagem não está expressa diretamente na equação apresentada acima, pois está contido na definição do comprimento de Debye.

2.2 Potencial de Par: X-DLVO

A abordagem convencional da estabilidade coloidal foi desenvolvida por Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek^[39,40] apresentando uma representação quantitativa para uma interação de par baseada nos potenciais de van der Waals e eletrostático:

$$U_{DLVO} = U_{vdW} + U_{Elet} . \quad (2.7)$$

Essa teoria apresenta uma forma de realizar análises qualitativas e em determinados casos descreve bem o sistema quantitativamente.^[41] Uma análise qualitativa pode ser feita a partir do potencial representado na figura 2:

² No caso de fluidos magnéticos citratados, a força iônica será dada pela concentração de citrato livre.

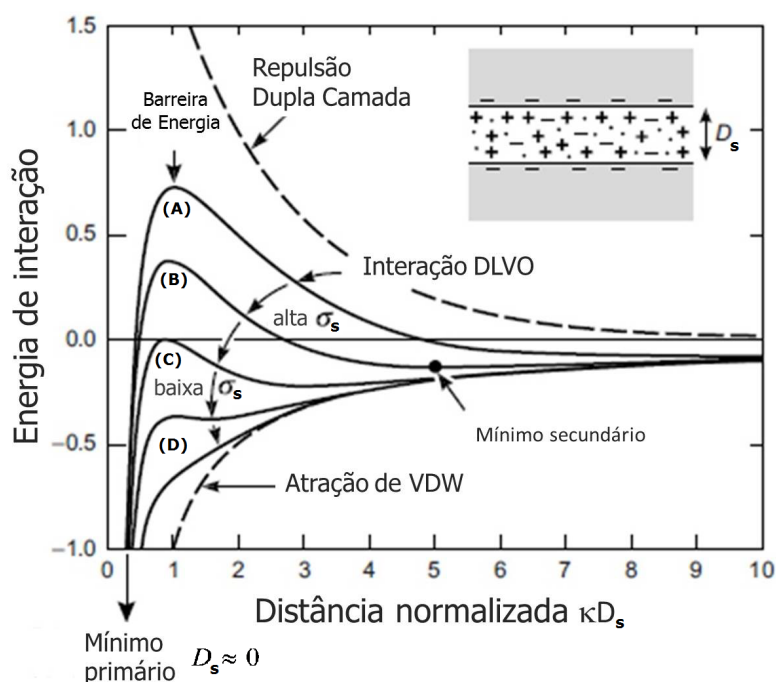


Figura 2 – Esquema do potencial de interação DLVO entre duas superfícies separadas por uma distância D_s em função da variação de repulsão eletrostática, causada pela alteração de concentração de eletrólitos e pela variação de densidade de carga superficial (σ_s). Figura adaptada de Gomes^[42].

- (A) Em uma condição de alta densidade de carga superficial σ_s e uma baixa concentração de eletrólitos no meio dispersante, uma alta barreira de energia é formada (muitos $k_B T$), devido a forte repulsão e longo comprimento de Debye, prevalecendo as interações repulsivas de longo alcance.
- (B) Com o aumento de eletrólitos na solução, uma redução da temperatura ou uma diminuição da densidade de carga superficial, o potencial apresenta um mínimo secundário. O mínimo primário é o ponto de equilíbrio termodinâmico e encontra-se na distância de contato (onde a distância intersuperfícies D_s é aproximadamente nula). Entretanto, nesta situação a barreira de energia ainda é suficiente para impedir a passagem para o mínimo primário, dessa forma as partículas podem encontrar-se completamente dispersas na solução ou acomodadas no mínimo secundário em um estado *cineticamente estável*.
- (C) Conforme a barreira de potencial é reduzida pelos fatores citados em (B), o sistema passa a realizar uma lenta aglomeração, porém reversível chamada de floculação. Quando a barreira chega a valores menores ou iguais a zero, o sistema entra em uma condição de rápida coagulação irreversível localizada no mínimo primário, caracterizando um sistema instável.

(D) A medida que o potencial elétrico superficial da partícula se aproxima de zero, o potencial DLVO tende a equiparar-se com o potencial de vdW possuindo fortes interações atrativas em todas as distâncias interpartículas.

Apesar de consistente a teoria DLVO convencional apresenta limitações que com o passar dos anos impulsionaram tentativas de adaptação para englobar as diversas complexidades dos sistemas coloidais.^[43] No caso de fluidos magnéticos não foi diferente, sendo desenvolvido um potencial estendido intitulado de X-DLVO,^[44] no qual a influência da interação dipolar magnética é considerada. Na figura 3 são apresentadas as curvas das três interações que compõem a energia de interação U_{X-DLVO} em termos de unidades de $k_B T$.

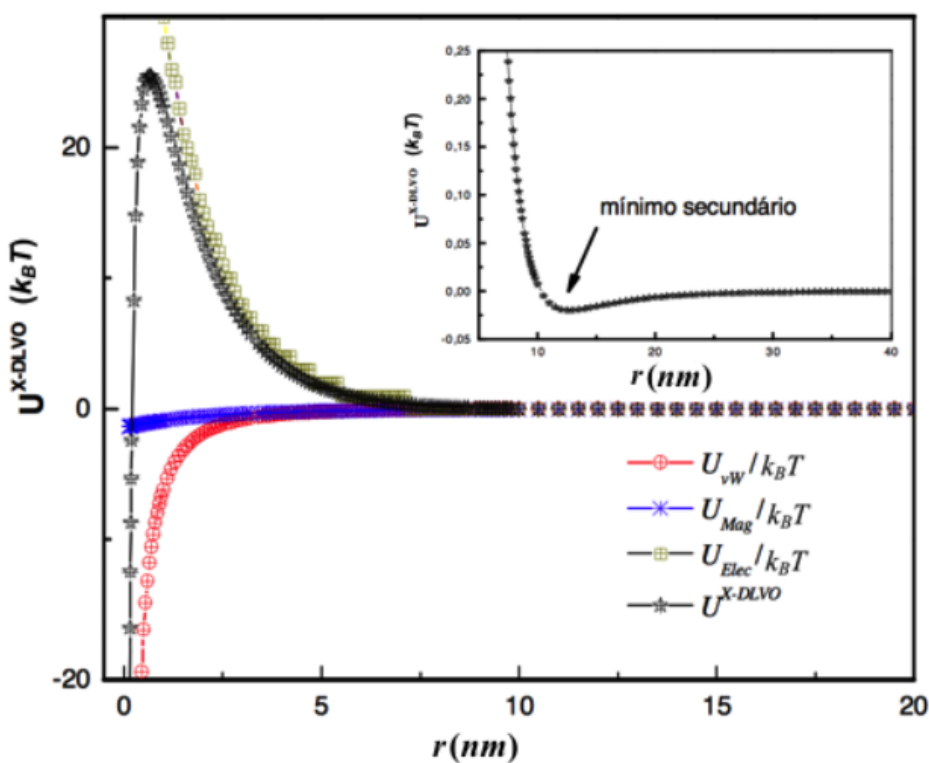


Figura 3 – Potencial X-DLVO de um ferrofluido a base de ferrita de cobalto a $pH \approx 2$, $D_{rx} = 7,5$ nm e $\phi = 1,8\%$.^[45]

Como esperado as interações dipolar magnética e de vdW são atrativas, contrapostas pela interação eletrostática que nessa situação apresenta forte repulsão. O mínimo primário é impedido por uma alta barreira de energia da ordem de $20 k_B T$, o que demonstra um regime repulsivo dominante mas com a presença de um mínimo secundário raso que possibilita agregação reversível (floculação). A contribuição dipolar magnética é de curto alcance o que implica em um fraco acoplamento, atestado pela pouca contribuição energética no potencial repulsivo predominantemente oriundo da interação de vdW.

3 Fases Coloidais

Foi mostrado no [capítulo 1](#) que coloides magnéticos eletrostaticamente estabilizados são basicamente partículas com simetria esférica providas de uma densidade de carga elétrica imersas em um água. No [capítulo 2](#) ficou estabelecido que no meio dispersante as partículas movem-se de maneira browniana em razão da agitação térmica e possuem uma componente de interação atrativa, para acoplamentos fracos, dependente de $1/r^6$. As partículas por serem constituídas de material sólido cristalino apresentam um comportamento de *Hard Core Repulsion* (repulsão de núcleo duro), ou seja, por não poderem se interpenetrar apresentam uma alta repulsão para separações menores que a distância de contato.

Esses quesitos fazem com que o comportamento dos fluidos magnéticos se assemelhe bastante com o dos sistemas atômicos¹ apesar das diferenças de escala. Desta forma, as fases de um sistema coloidal são comparáveis aos estados da matéria.^[46]

Gás Baixa concentração de partículas e pouca interação.

Líquido Grande concentração de partículas.

Fluido Grande interação interpartícula com aumento de viscosidade.

Sólido Fase extremamente densa amorfa ou cristalina.

Os parâmetros utilizados para controlar as transições de fase em coloides carregados são em geral a temperatura, a força iônica e o pH, todos responsáveis por agirem nas propriedades da dupla camada elétrica e regularem a interação eletrostática. As grandezas termodinâmicas na conjuntura coloidal são a pressão osmótica, a fração volumétrica e a temperatura. A relação aproximada dessas variáveis pode ser obtida por meio da expansão do virial, que é realizada na seção a seguir.

3.1 Expansão do Virial

A expansão do virial é uma generalização da lei de gases ideais realizada por uma série de potências da forma:

$$P V = N k_B T \left(1 + A_2 \frac{N}{V} + A_3 \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right), \quad (3.1)$$

¹ A interação de um par de átomos pode ser aproximada pelo potencial de Lennard-Jones (potencial 6-12), comparável ao potencial experienciado pelas NP's.

com V e P sendo o volume e a pressão de um gás contendo N moléculas na temperatura T e A_n os coeficientes do virial².

Para sistemas contendo N_p partículas de volume V_p suficientemente diluídos é possível realizar um desenvolvimento para a pressão osmótica da forma:

$$\frac{\Pi}{k_B T} = \frac{N_p}{V_a} \left(1 + A_2 \left(\frac{N_p}{V_a} \right) + A_3 \left(\frac{N_p}{V_a} \right)^2 + \dots \right) \quad (3.2)$$

$$\frac{\Pi V_p}{k_B T} = \phi + \frac{A_2}{V_p} \phi^2 + \frac{A_3}{V_p^2} \phi^3 + \dots, \quad (3.3)$$

onde o desenvolvimento original para a pressão P foi adaptado para a pressão osmótica Π e a fração volumétrica de nanopartículas é definida por $\phi = \frac{N_p \cdot V_p}{V_a}$, sendo V_a o volume da dispersão.

Os coeficientes A_n estão relacionados com as interações, sendo em geral necessária apenas uma aproximação até o segundo termo para se atingir uma representação razoável do sistema. Para os coeficientes $A_{n \geq 2} = 0$ temos a forma convencional da lei dos gases ideais, caracterizando um sistema de partículas não interagentes dependendo apenas das proporcionalidades das grandezas termodinâmicas Π , ϕ e T .

3.2 Diagrama de Fases

Um diagrama $\Pi V_p / k_B T$ vs ϕ permite delimitar as condições de fração volumétrica e pressão osmótica para as quais o fluido magnético encontra-se no limiar da coexistência de fases. O método consiste em variar os parâmetros de força iônica e/ou temperatura sistematicamente, realizando observações de microscopia ótica para evidenciar a separação das fases e estudos de espalhamentos a baixo ângulo para avaliar escalas inferiores.

Na [figura 4](#) é apresentado o diagrama de fases de amostras de maguemita citratada obtido por [Dubois et al.](#)^{[47][38]} O citrato (eletrólito 3:1) é adsorvido na partícula gerando uma densidade de carga superficial negativa com valor de saturação $\sigma_{sat} = 2 \text{ e}^-/\text{nm}^2$ ^[48] neutralizada por contra-íons de Na^+ hidratados na dupla camada elétrica, tendo como resultante potenciais eletrostáticos superficiais não nulos em pH neutro.^[49] A vantagem de citar a partícula é que a força iônica pode ser regulada facilmente pela adição de sal ou por diálise com banho controlado.

No diagrama, para valores pequenos de ϕ e baixa força iônica a dependência é linear caracterizada pelo segundo coeficiente do virial ser nulo. Nesse regime, as partículas estão na fase gás, sem interação mútua, e portanto o sistema é bem descrito pela lei dos gases ideais.

² O primeiro coeficiente do virial é igual a 1, o qual acompanha ϕ em primeira potência.

Conforme a dependência com ϕ atinge valores maiores, e conseqüentemente intensifica as interações interpartículas, situações distintas emergem. Tomando como referência a reta de $A_2=0$, são obtidos valores de $A_2>0$ e $A_2<0$, característico de regimes repulsivo e atrativo respectivamente. Para o caso repulsivo apenas a transição F-S ocorre, enquanto para condições atrativas há transições G-L e L-S.

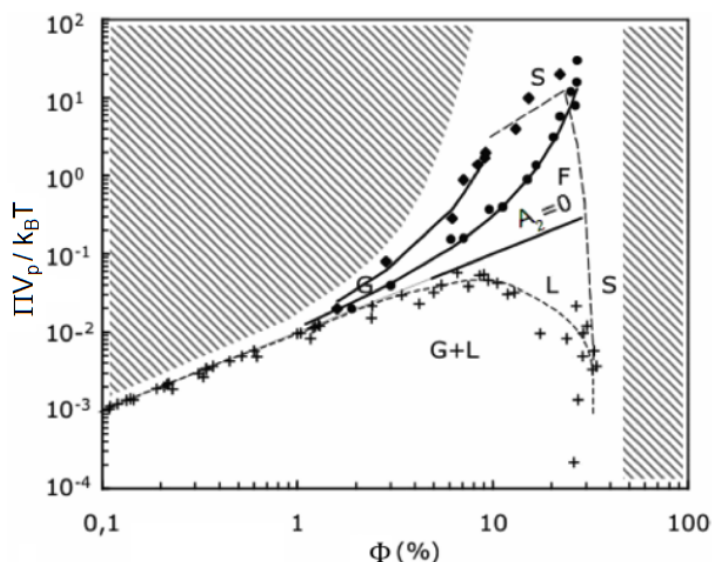


Figura 4 – Diagrama de fases de fluidos magnéticos de maguemita citratados. As regiões hachuradas são limitadas experimentalmente: pelo limite de empacotamento em alto ϕ e impossibilidade de aumentar a repulsão em baixo ϕ . A linha pontilhada delimita a coexistência das fases G+L, L+S e F+S. A linha reta cheia representa a lei dos gases ideais ($A_2=0$). Figura retirada de Frka-Petecic^[50].

Em ambos os casos, atrativo e repulsivo, em frações volumétricas elevadas as amostras passam por uma transição para a fase sólida. Essa fase pode ser amorfa ou cristalina, e no caso de alta polidispersão o fluido magnético forma um sólido vítreo.^[46]

3.3 Transições de Fase Induzidas

As transições de fase podem ser induzidas experimentalmente pela variação dos parâmetros: pH,^[51] força iônica^[52] (pressão osmótica^[53]), temperatura^[54] e campo magnético.^[28] Como visto no diagrama de fases, o sistema pode exibir uma ou mais fases em determinadas combinações desses parâmetros. O ajuste dessas variáveis está diretamente ligado com a estabilidade coloidal, portanto, sua investigação permite avaliar quais critérios podem ser utilizados para reverter possíveis instabilidades.

3.3.1 Amostras e o Processo de Diálise

Antes de desenvolver o assunto de transições de fase, é conveniente apresentar as características e propriedades das amostras e os processos que foram realizados nas mesmas. As amostras aqui estudadas são constituídas de nanopartículas do tipo *core-shell* com o *core* de ferrita de cobalto (FPCo1, FGCo1 e FG3) e de ferrita de manganês (FPMn2), e *shell* de maguemita. Os dados pré-diálise das amostras encontram-se na [tabela 2](#).

Amostra	pH	Força Iônica (mol/L)	Base (síntese)	Fração de Metal Divalente (χ)	ϕ
FGCo1	1,43	$3,3 \times 10^{-2}$	NaOH	0,25	3,17%
FPCo1	1,60	$2,5 \times 10^{-2}$	CH ₃ NH ₂	0,18	2,75%
FG3	2,05	$0,9 \times 10^{-2}$	NaOH	0,26	0,36%
FPMn2	1,64	$2,3 \times 10^{-2}$	CH ₃ NH ₂	0,24	1,80%

Tabela 2 – Propriedades das amostras analisadas por microscopia ótica. O pH e a força iônica foram obtidos com o uso de um peagâmetro. A fração de metal divalente e a fração volumétrica de nanopartículas foram determinadas por absorção atômica e dicromatometria (consulte o apêndice A para o cálculo da fração volumétrica).

Um estudo preliminar baseou-se em observações microscópicas das amostras em seu estado inicial (pré-diálise), com e sem a presença de campo magnético externo, nas quais foi evidenciado que as amostras apresentavam transições e coexistência de fases. Partindo destas observações foi deduzido que o principal fator de instabilidade era provavelmente a força iônica. Assim, as amostras FGCo1, FPCo1 e FPMn2 foram diluídas em alíquotas de 50 mL com uma fração volumétrica de aproximadamente 1%. Em seguida, foi realizado um processo de diálise na tentativa de reverter os quadros de instabilidade, já que por meio desse procedimento é possível o controle do pH e da força iônica.

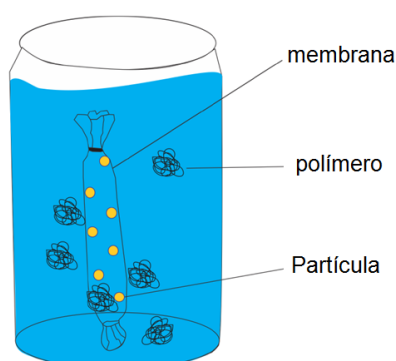


Figura 5 – Esquema do princípio de diálise e compressão osmótica realizado nas amostras FGCo1, FPCo1 e FPMn2.

O processo de diálise consiste em inserir a amostra em um saco de diálise constituído de uma membrana semi-permeável de celulose e colocá-lo em um reserva-

tório com uma quantidade suficiente de solução (banho) a qual possa ser considerada infinita, levando em conta os efeitos físico-químicos. A membrana possui um limiar de permeabilidade entre 12.000 e 14.000 g/mol, correspondendo a poros de diâmetro em torno de 25 Å. Assim, esse procedimento permite que duas soluções (neste caso, o banho e o meio dispersante) realizem trocas de íons e de solvente, mas não possibilita a passagem de macromoléculas ou nanopartículas, em razão do tamanho limitado do poro. Quando o equilíbrio é atingido, o pH e a força iônica da amostra é aproximadamente igual ao do banho devido ao fluxo de íons imposto pelo gradiente de concentração.

Para evitar que a amostra acumule uma quantidade acentuada de água é adicionado ao banho em pouca quantidade (1% de fração em massa) um polímero (Polietilenoglicol com massa molar 35.000 g/mol da Fluka³) que regula o potencial químico na solução, e com isso, a pressão osmótica⁴. Dessa forma, nas primeiras 3 semanas pouca alteração na concentração de nanopartículas foi observada, porém o pH sofreu, inicialmente, significativas mudanças como está exposto na [tabela 3](#).

Amostra	pH		
	1ª Semana	2ª Semana	3ª Semana
FGCo1	2,3	2,07	2,03
FPCo1	2,5	2,05	2,05
FPMn2	2,4	2,12	2,04

Tabela 3 – Variação do pH das amostras durante a diálise.

As amostras FGCo1 e FPCo1 apresentaram significativa melhora com a diálise (resultados apresentados nas próximas seções), por esse motivo, ambas foram mantidas no banho por mais 4 semanas (totalizando 7 semanas) a fim de promover uma compressão osmótica visando os estudos de SAXS. A partir da 4ª semana as amostras apresentaram significativa redução de volume, ou seja, um aumento da fração volumétrica de nanopartículas. O equilíbrio foi atingindo na 7ª semana resultando em valores de $\phi = 10,41\%$ para a amostra FGCo1 e $7,56\%$ para a amostra FPCO1 (para detalhes sobre a determinação da fração volumétrica consulte o apêndice A). As amostras apresentavam uma viscosidade moderada e uma alta adesão, porém permaneceram fluidas e mantiveram-se em pH=2. Além disso, passaram a apresentar uma tonalidade bastante escura, o que impediu de serem observadas por microscopia ótica.

Para serem realizadas medidas de SAXS das amostras em diversas frações volumétricas sem variar o pH, foram efetuadas sucessivas diluições utilizando uma

³ Comumente abreviado de PEG 35000.

⁴ Esse polímero possui pressão osmótica independente do pH e da força iônica do banho.

solução com pH=2 de ácido nítrico e água destilada. As amostras foram diluídas até atingirem concentrações da ordem de 0,1% para a amostra FGCo1 e 0,5% para a amostra FPCo1. Suas texturas foram novamente checadas por microscopia ótica atestando ferrofluidos estáveis.

Além disso, as amostras FGCo1 e FPCo1 foram caracterizadas por diferentes técnicas, com o intuito de complementar os estudos com informações sobre o tamanho, sendo elas MET, DRX e magnetização. Os dados de diâmetro e de polidispersão estão representados na [tabela 4](#).

Amostra	DRX	Magnetização		MET	
	D_{rx}	D_0^{mag}	σ_{mag}	D_0	σ
FGCo1	13,4 nm	8,0 nm	0,37	12,5 nm	0,3
FPCo1	7,2 nm	5,5 nm	0,38	6,8 nm	0,3

Tabela 4 – Dados de caracterização das amostras: Diâmetro Médio e Polidispersão.

O diâmetro obtido por MET é determinado pelo histograma elaborado a partir das imagens registradas pelo microscópio eletrônico, o diâmetro de DRX é obtido a partir do parâmetro de largura dos picos do perfil de difração e o diâmetro de magnetização é obtido a partir da curva de magnetização em função do campo aplicado. Os gráficos e histogramas estão em anexos, bem como as equações utilizadas para os ajustes.

Nas seções a seguir são apresentadas as imagens de microscopia ótica das amostras supracitadas, sendo feitas comparações com resultados obtidos na literatura.

3.3.2 Força Iônica e pH

Em amostras ácidas, sua força iônica está diretamente relacionada ao pH do meio, tendo em vista que os íons da solução são provenientes apenas da ionização do ácido. Nesse contexto especificamente, uma variação de pH implica uma variação da força iônica.

O sistema pode formar uma fase densa de nanopartículas caso os parâmetros físico-químicos gerem uma blindagem do potencial que leve à acomodação das partículas no mínimo secundário do potencial de par. Essa condição pode promover um fenômeno de gelificação ou transição sol-gel, que por ser caracterizada por interações físicas, possui caráter transiente.^[55] Mas dependendo do balanço global de interações também é possível gerar uma fase de clusters (mínimo primário do potencial de par), cuja a atração de curto alcance promove a formação de agregados enquanto a repulsão de longo alcance limita o tamanho dos aglomerados, sendo formados clusters estáveis em torno de um tamanho finito.^[56]

Os clusters são constituídos desde algumas poucas partículas a quantidades que formam estruturas em escala micrométrica, sendo definido como um fenômeno de coagulação (Coag). Essas condições foram desenvolvidas experimentalmente para ferrofluidos ácidos e básicos por Hasmonay et al.^[51] para variações de pH entre 2~12, onde foi possível determinar o limite das transições Sol-Gel, tal como das transições Gel-Coag.

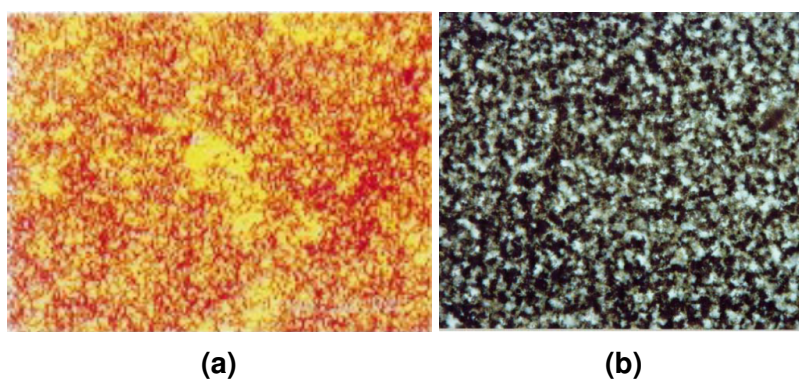


Figura 6 – Comparativo de aglomerados de nanopartículas: a) EDL-MF a base de maguemita originalmente em meio ácido na condição de coágulo em $\text{pH} \approx 7$ e $\phi \approx 1,6$.^[51] b) EDL-MF a base de ferrita de cobalto coagulado a $\text{pH} = 7$.^[44]

Na figura 6a e na figura 6b são apresentados resultados obtidos respectivamente para fluidos magnéticos a base de maguemita^[51] e ferrita de cobalto^[44] onde a variação de pH para valores próximos ao ponto de carga nula (PCN) favorece a formação de coágulos. Um resultado visualmente similar é observado na amostra de manganês (FPMn2 - $\text{pH} = 1,64$), no qual um possível aumento excessivo da força iônica gera uma intensa blindagem das partículas, que comprime a dupla camada elétrica e reduz a barreira de potencial eletrostático formando um gel (figura 7a) em uma fase diluída. A amostra encontra-se com um pH provavelmente bem abaixo do valor de saturação de carga superficial, dessa maneira o excesso de ácido não contribui para o aumento da repulsão eletrostática. Mas pelo contrário, a adição de ácido promove um incremento da força iônica, e como consequência um aumento na concentração de contra-íons na solução, que reduz a intensidade da repulsão eletrostática interpartícula.

Assim, uma maneira encontrada de corrigir esses empecilhos foi a realização de uma diálise, a qual promove a retirada dos íons indesejados regulando o pH da amostra com o de um banho controlado. Na figura 7 encontram-se os resultados do processo de diálise para a amostra FPMn2. Na figura 7a é apresentada a amostra pré-dialise na ausência de campo magnético externo, na qual nota-se uma fase mais concentrada (escura) em uma fase mais diluída (clara). Após sucessivas aproximações e afastamentos de um ímã, a amostra apresenta a configuração da figura 7b. Esse procedimento promove uma anisotropia na organização dos aglomerados que estavam distribuídos de maneira consideravelmente isotrópica. Aparentemente, as estruturas

formadas apresentam características fractais, tendo uma preferência de alinhamento ao longo da direção do campo magnético que fora aplicado. É possível notar a existência de pelo menos três fases, além da mais concentrada e da mais diluída, uma fase intermediária escurece algumas áreas da figura.

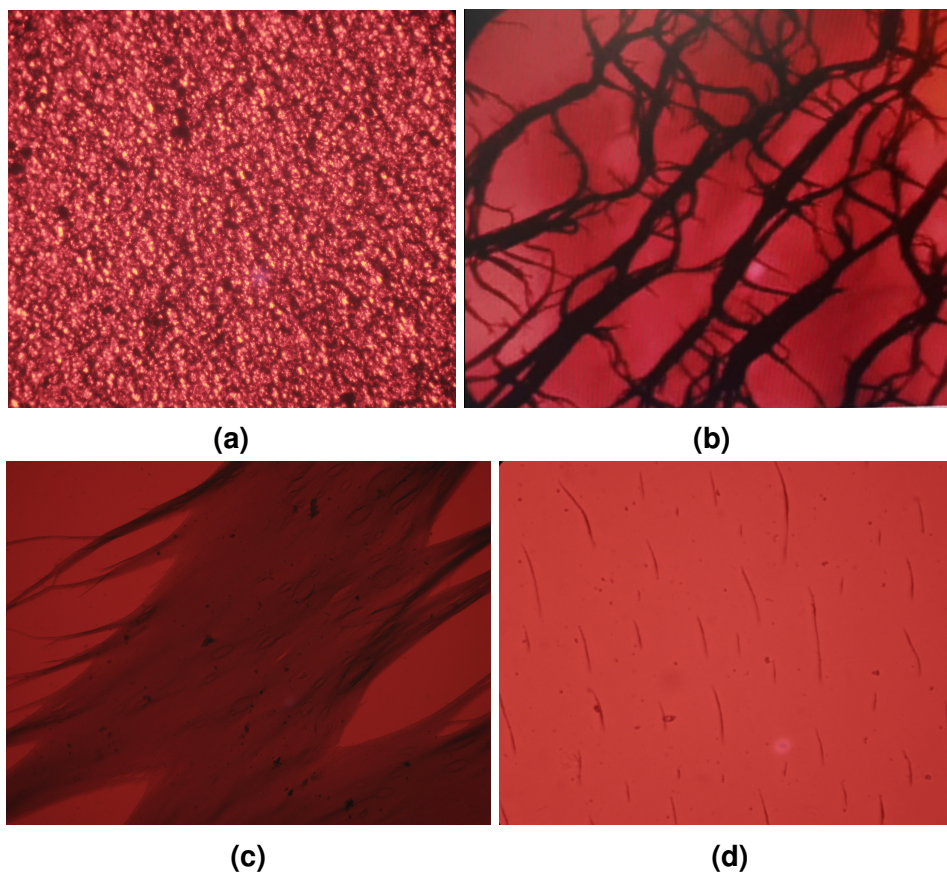


Figura 7 – Imagens de microscopia ótica da amostra FPMn2 em diversos estágios do processo de diálise: **a)** Situação pré-diálise sem aplicação de campo magnético externo. **b)** Situação pré-diálise após a aplicação e remoção sucessiva de campo magnético externo. **c)** Amostra após uma semana inserida em saco de diálise imerso em banho apresentando $\text{pH} \approx 2,4$ sem aplicação de campo magnético externo. **d)** Amostra após 3 semanas de diálise, sendo por fim atingido o equilíbrio com o banho com aplicação de campo magnético externo. Informações adicionais contidas no texto.

Após uma semana de diálise a amostra apresenta-se no estado retratado na [figura 7c](#), com um $\text{pH} \approx 2,4$, moderadamente acima⁵ do valor medido do banho (se manteve em $\text{pH}=2$). Visualmente a fase agregada aparenta possuir menor densidade que na condição anterior, por possuir um aspecto mais claro, implicando um possível aumento de repulsão eletrostática que demonstra coerência com a esperada redução da força iônica. Nota-se ainda a presença de pontos escuros que persistirão até o final do processo de diálise.

⁵ O pH da amostra apresenta valores superiores ao do banho, condição que também foi constatada em outros estudos realizados pelo grupo,^[42] não existindo um consenso do motivo causador deste fato.

A [figura 7d](#) apresenta o estado da amostra ao final do processo de diálise, o qual atinge o equilíbrio por volta de 3 semanas. Na ausência de campo magnético externo ainda são observados pequenos aglomerados, que com a aproximação de um ímã aumentam de tamanho e alongam-se seguindo as linhas de campo, o que denota possivelmente uma fase coagulada irreversível. Apesar da amostra não estabilizar-se em um sistema monofásico é notável a reversão da fase gel com o controle do pH e redução da força iônica por meio da diálise.

Na [figura 8a](#) uma coexistência de fases líquida-gás foi obtida por [Cousin, Dubois e Cabuil^{\[32\]}](#) variando a força iônica e/ou a temperatura de uma amostra de maguemita a uma fração volumétrica de 15,5%. A formação de bolhas ocorre no limite da linha de coexistência (vide diagrama de fase da [figura 4](#)) por nucleação da fase gás.

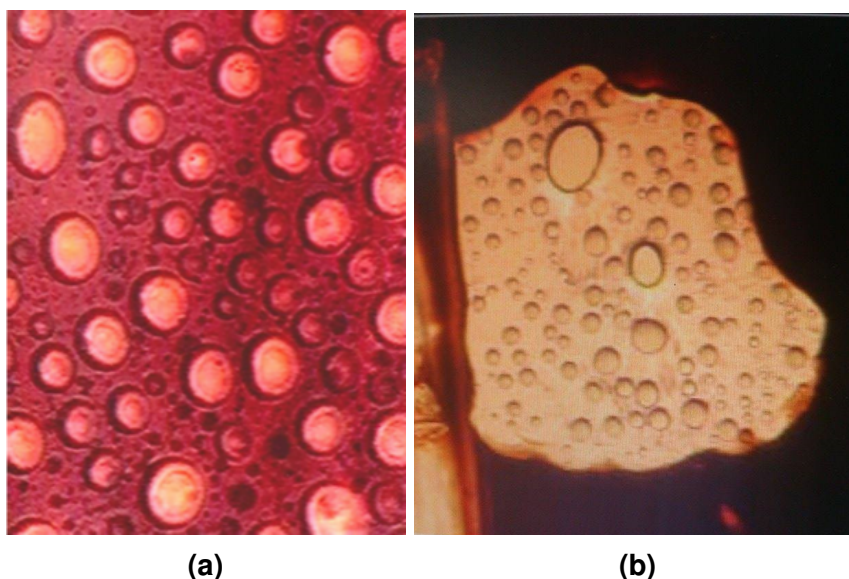


Figura 8 – a) Amostra de maguemita citratada com tamanho médio de 8,8 nm, $\sigma=0,2$ e $\phi=15,5\%$ apresentando separação de fases líquido-gás decorrente da nucleação (bolhas) de uma fase diluída em uma fase concentrada.^[32] b) Ferrofluido ácido a base de ferrita de cobalto apresentando separação de fases. Na fase líquida é observado o aparecimento de bolhas de uma fase gás por nucleação. Informações adicionais no texto.

Na amostra FPCo1 (ferrita de cobalto - pH=1,60) foi observada a coexistência de três fases: gás, líquido e gel. Na [figura 8b](#) é possível notar a coexistência da fase líquida na fase gel, e a fase gás no interior da fase líquida. O contato da fase líquida com a fase gel induz a formação de uma fase gás por coalescência e *Ostwald ripening*^[32] na fase líquida. A fase gás só coexiste na fase líquida, evidenciado pelo fato de as bolhas ao interagirem com a interface da fase gel serem “absorvidas” causando momentaneamente uma redução da densidade local no gel. Conforme o sistema evolui a formação de bolhas vai sendo reduzida e a fase líquida tem sua concentração aumentada.

3.3.3 Campo Magnético

Na [subseção 2.1.2](#) ficou evidente que a atração magnética possui pouca influência em sistemas fracamente acoplados magneticamente, porém transições de fases podem ser observadas com aplicação de um campo magnético externo suficientemente intenso.

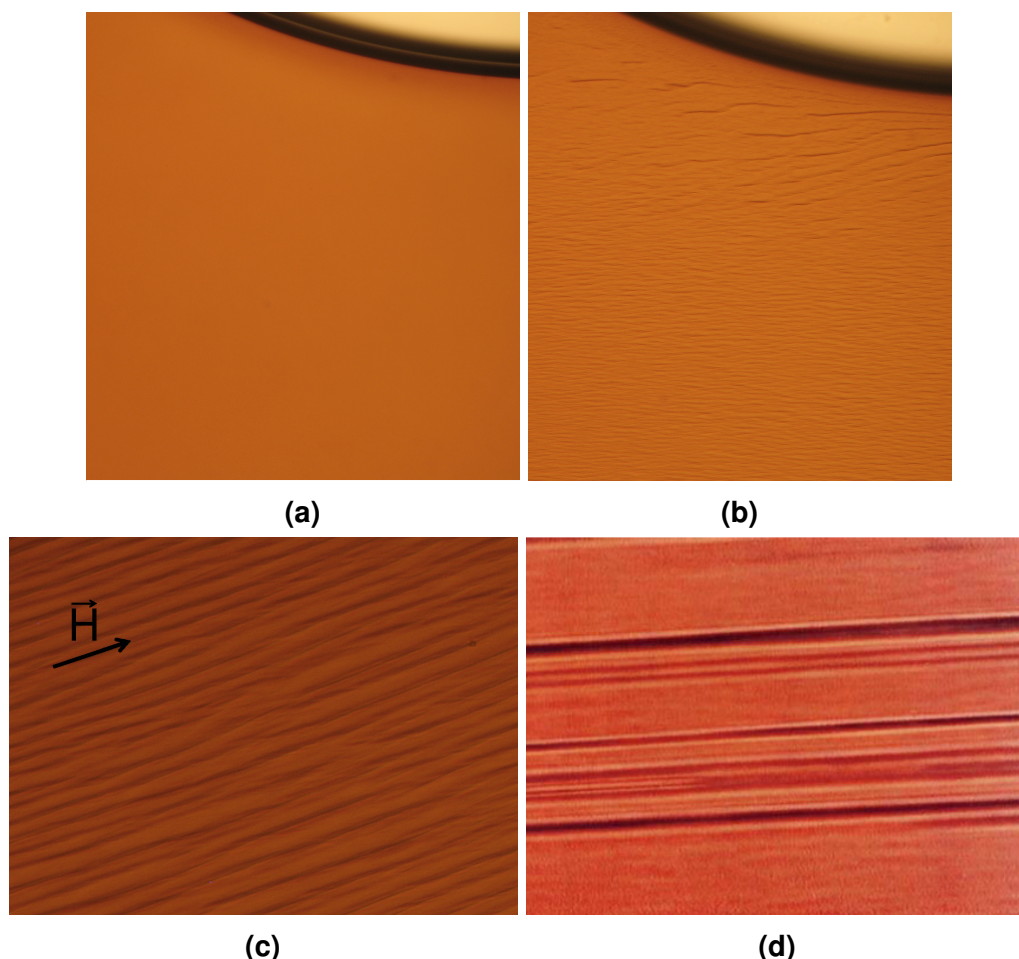


Figura 9 – Amostra FG3: **a)** Na ausência de campo magnético externo aplicado. **b)** Com campo magnético externo aplicado. **c)** Efeito da separação de fase com ampliação. **d)** Amostra de maguemita sob ação de campo magnético externo obtida por [Massart et al.](#)^[54].

Na [figura 9a](#) é apresentada uma amostra (FG3 - pH =2,05) homogênea na ausência de campo magnético externo. Em **(b)** um campo externo é aplicado pela aproximação de um ímã da amostra e o sistema passa a apresentar um *demixing* com flutuações de densidade seguindo as linhas de campo, condição essa que pode ser revertida a situação inicial apresentada em **(a)** bastando que o campo externo seja retirado. Dessa forma, essa separação de fase é anisotrópica e transiente sendo fruto de um acoplamento forte de longo alcance dependente da intensidade do campo magnético externo aplicado.

Em **(c)** é apresentado no detalhe a separação de fase gás-líquido quando sob efeito do campo, onde pode ser destacada a similaridade com o resultado obtido por

Massart et al.^[54] exibido em (d) correspondente a uma amostra de maguemita de diâmetro médio de 12 nm em um campo $< 0,1$ Tesla.

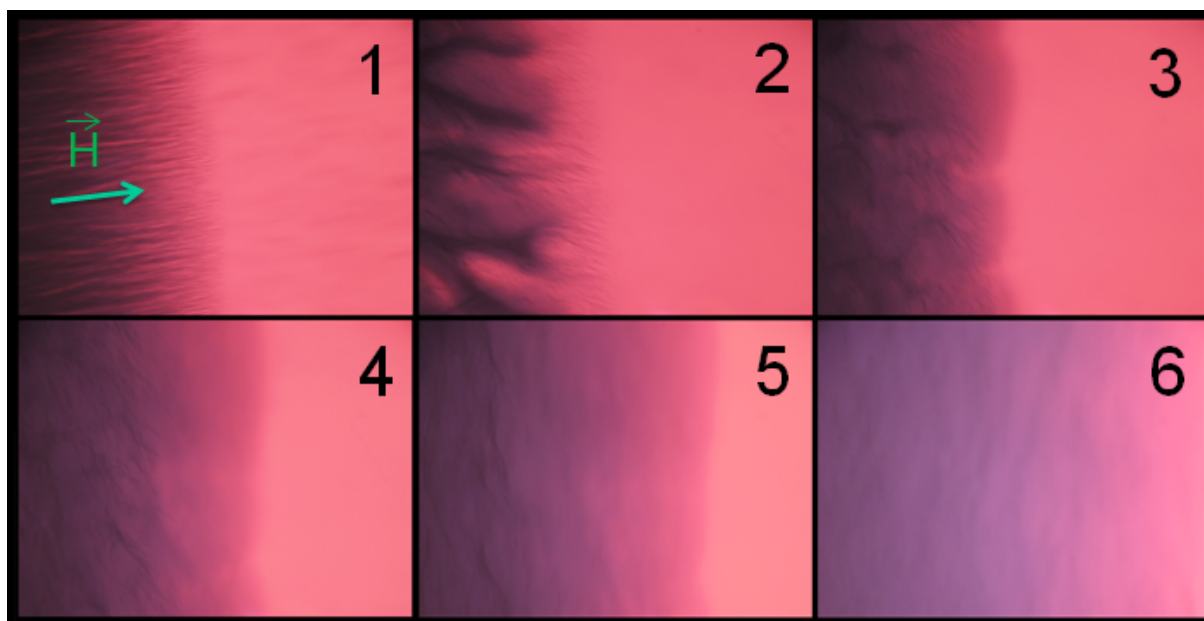


Figura 10 – Amostra FGCo1 antes da diálise: 1) Apresentando separação de fases sob efeito de um campo magnético externo. 2-6) O campo magnético é removido e o sistema evolui para a condição de equilíbrio.

Na [figura 10](#) temos a amostra FGCo1 apresentando uma separação de fases por aplicação de campo magnético em uma condição pré-diálise. Em 1, o campo magnético está sendo aplicado pela esquerda e com isso uma fase líquida é separada da fase gás apresentando maior concentração nessa região. Nas figuras seguintes (2-6) o campo magnético foi retirado e é apresentada uma sequência de imagens de um intervalo de cerca de 30 segundos. Como consequência da agitação térmica e repulsão eletrostática entre as partículas um fluxo de difusão é formado em direção a fase mais diluída. Com tempo suficientemente grande será re-estabelecido o estado anterior a aplicação do campo magnético externo, formando uma fase aproximadamente homogênea.

Por fim, na [figura 11](#) são apresentadas as amostras FPCo1 e FGCo1 após a diálise e compressão osmótica, tendo sido diluídas a pH constante. São obtidas amostras homogêneas e estáveis a nível microscópico, mesmo na presença de campo magnético externo, demonstrando que o estado inicial era reversível por meio apenas da variação de parâmetros termodinâmicos.

O estudo por microscopia ótica permitiu analisar a microestrutura das amostras visualizando instabilidades que, por vezes, não podem ser observadas a olho nu. Assim, as transições de fases observadas na escala micrométrica, em conjunto com as informações sobre as condições iniciais, serviram de indicativo para a possível causa das instabilidades: a força iônica imposta pelo pH. Ainda, as imagens de microscopia serviram como guia para determinar se o procedimento adotado na tentativa de reverter

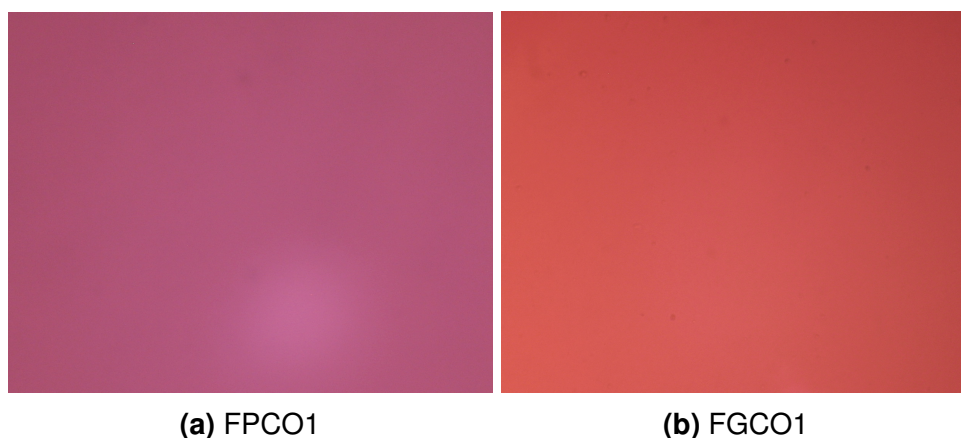


Figura 11 – Microscopia ótica das amostras após compressão osmótica e diluição a pH constante. Os aspectos visuais atestam que possuem aspecto homogêneo e não há flutuações de densidade na presença de campo magnético externo.

a situação de desequilíbrio, neste caso a diálise, estava obtendo resultados satisfatórios. Por fim, a sondagem realizada nessa escala (um pouco superior a 1000 Å) foi essencial na obtenção de amostras homogêneas e bem controladas (FGCo1 e FPCo1) que puderam ser analisadas por uma técnica mais sofisticada como o SAXS, que investiga a organização local das nanopartículas na dispersão.

Parte II

Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (SAXS)

4 Difração de Raios X

A difração é um fenômeno físico ondulatório que ocorre quando uma onda se propaga através de um orifício ou sofre espalhamento por um obstáculo e somente existe quando o comprimento de onda incidente é da ordem de grandeza do objeto espalhador.^[57]

Os raios X foram descobertos por Röntgen^[58] em 1895, sendo nomeados de tal forma em razão de sua natureza desconhecida. Além do seu uso cotidiano mais comum, a radiografia, os raios X apresentam-se ótimos candidatos para o estudo de espalhamento na escala nanométrica pelo seu comprimento de onda ser de 10^2 \AA (Soft - Espectro do ultravioleta) até 10^{-2} \AA (Hard - Espectro nos raios Gama).^[59]

Dado a dualidade da radiação, na maioria dos casos os raios X serão tratados como uma onda eletromagnética, contudo alguns efeitos só poderão ser analisados com a interpretação de fótons. Esse capítulo tratará da base para compreender o experimento e as análises que serão feitas posteriormente.

4.1 Princípios de Espalhamento de Raios X

O espalhamento dos raios x incidente é proveniente da interação com os elétrons do material, dessa forma o perfil espalhado terá correspondência com a estrutura, o tamanho, a natureza e as interações dos objetos espalhadores. Ele pode ser elástico (Espalhamento Rayleigh) de maneira que o comprimento de onda espalhado será o mesmo do incidente, ou incoerente (Espalhamento Compton) que para ângulos pequenos pode ser ignorado.

Na [figura 12](#) temos o esquema do espalhamento de uma onda plana incidente $\psi_i(\mathbf{k}_0, t) = \psi_0 \exp(-i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_j - \omega t))$ de amplitude ψ_0 , em função de um instante de tempo t , de frequência angular ω , com vetor de onda \vec{k}_0 ao incidir sobre a amostra. A onda espalhada por um elétron na posição \vec{r}_j com vetor de onda \vec{k} ($|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$) é da forma:

$$\psi_j(\vec{k}, t) = \frac{\psi_0}{L} A_j e^{-i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_j - \omega t)} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{det} - \vec{r}_j)}, \quad (4.1)$$

onde L é a distância do elétron difusor j até o ponto no qual o fóton espalhado é detectado \vec{r}_{det} (posição do detector) e $A_j = f_j(\vec{q}) \cdot r_0$ seu comprimento de espalhamento dado pelo produto do fator de espalhamento do elétron e do comprimento de espalhamento Thomson (também conhecido como raio clássico do elétron $r_0 = e^2/m_e c^2$).^[60]

Reescrevendo a amplitude da [equação 4.1](#),

$$\psi_j(\vec{k}, t) = \frac{\psi_0}{L} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r}_{det} - \omega t)} A_j e^{-i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}_j}. \quad (4.2)$$

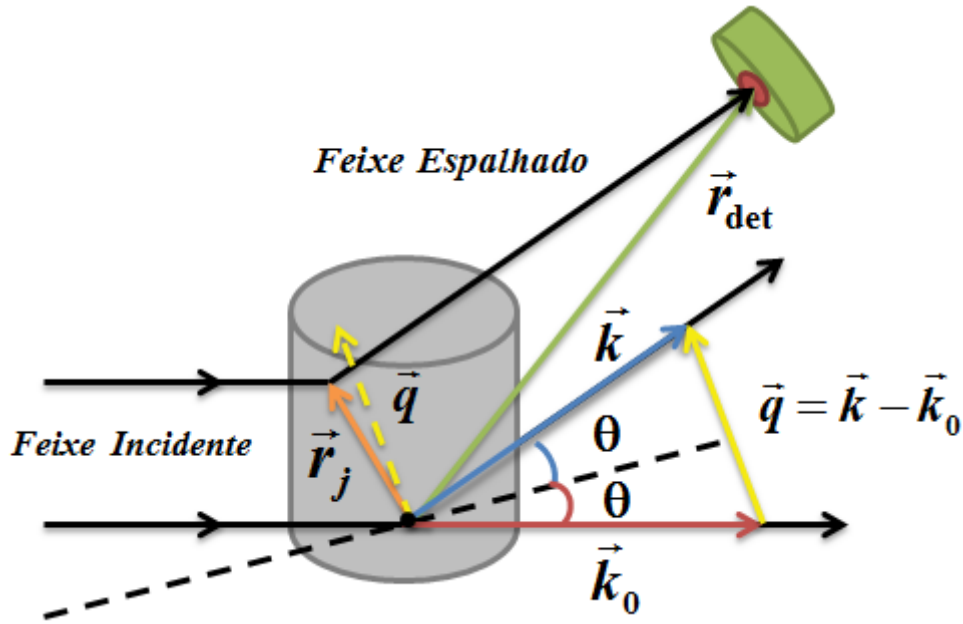


Figura 12 – Espalhamento elástico realizado por uma onda plana incidente ao interagir com um objeto espalhador.

Ainda pela [figura 12](#) temos a definição do vetor de espalhamento $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$. Como o espalhamento considerado é apenas o elástico, isso implica em $|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$ que geometricamente define $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, onde θ é metade do ângulo de espalhamento entre o feixe incidente e o feixe espalhado. Pela lei de Bragg.^[61]

$$n\lambda = 2d \sin \theta . \quad (4.3)$$

Podemos fazer a correspondência das distâncias no espaço real (d) com o vetor de onda no espaço recíproco (q):

$$q = \frac{2\pi}{d} \Leftrightarrow d = \frac{2\pi}{q} . \quad (4.4)$$

Considerando o espalhamento de N elétrons, temos na [equação 4.2](#) o somatório das N contribuições:

$$\psi_j(\vec{q}, t) = \frac{\psi_0}{L} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r}_{det} - \omega t)} \sum_{j=1}^N A_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} , \quad (4.5)$$

por simetria temos:

$$\psi_j(\vec{q}, t) = \frac{\psi_i}{L} \sum_{j=1}^N A_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} . \quad (4.6)$$

Logo, a amplitude de espalhamento é:

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N A_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} . \quad (4.7)$$

Considerando que o espalhamento será realizado por uma quantidade colossal de elétrons torna-se mais pertinente assumir uma quantidade de elétrons $\rho(r)dV$, definindo $\rho(r)$ como uma densidade de elétrons e dV como elemento de volume ocupado. Logo, o somatório deve ser substituído por uma integração no volume da amostra:

$$F(\vec{q}) = \int_V \rho(r) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (4.8)$$

Por conseguinte, um espalhamento coerente prevê que a intensidade $I(\vec{q})$, também intitulada seção de choque diferencial $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ é o módulo quadrado da amplitude de espalhamento:

$$I(q) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = F(\vec{q}) \cdot F^*(\vec{q}) = \int_{V_1} \int_{V_2} \rho(r_1) \rho(r_2) e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (4.9)$$

Por fim, a intensidade é uma integral de Fourier da distribuição de densidade de elétrons tomadas as distâncias relativas (r_1-r_2) para todos os pares de pontos espalhadores.

4.2 Espalhamento por uma Dispersão Coloidal de Nanopartículas

O sistema coloidal será considerado apenas do material disperso e do meio dispersante, dessa forma, o espalhamento é proveniente das inomogeneidades eletrônicas no solvente provocadas pelas densidades de elétrons dos diferentes corpos em suspensão. A intensidade final detectada será uma média global de todos os espalhamentos realizados individualmente por cada partícula. A densidade de elétrons diversas vezes aqui mencionada é calculada por meio das ponderações de seus constituintes:

$$\rho_i = \frac{r_0 \cdot N_A}{M} \sum_i n_i Z_i, \quad (4.10)$$

onde r_0 é o comprimento de espalhamento Thomson, M a massa molecular, N_A a constante de Avogadro, n_i o número de átomos do tipo i e Z_i o número atômico do elemento i . Assim, a intensidade advinda das NP's será em função da diferença de densidade eletrônica dada por:

$$\Delta\rho = \rho_{partículas} - \rho_{meio}. \quad (4.11)$$

Essa grandeza é denominada contraste. O cálculo do contraste foi realizado pelo SASFIT^[62] para a ferrita de cobalto e para a água, estando ambos dispostos na [tabela 5](#).

Partindo da [equação 4.9](#) considerando partículas esféricas, homogêneas e monodispersas obtém-se a intensidade de espalhamento em escala absoluta (seção

Composição	Contraste ($\times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)
CoFe ₂ O ₄	40,3
H ₂ O	9,46
$\Delta\rho$	30,84

Tabela 5 – Contrastes calculados para as amostras analisadas.

de choque diferencial por unidade de volume $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$):

$$I(q) = \frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{N_p}{V_a} (\Delta\rho)^2 V_w^2 P(q) = (\Delta\rho)^2 \phi V_p P(q) S(q). \quad (4.12)$$

A intensidade é dependente de dois fatores de escala entre o disperso e o dispersante: o contraste e a fração volumétrica; e de fatores relacionados a amostra: o volume das nanopartículas V_p , o fator de forma $P(q)$ e o fator de estrutura $S(q)$.

O fator de forma é dado pelo quadrado da transformada de Fourier da correlação das densidades nas nanopartículas, sendo um determinante da forma das nanopartículas. Temos:

$$P(q) = \left| \frac{1}{V_p} \int_{V_p} n(\vec{r}_p) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_p} d\vec{r}_p \right|^2. \quad (4.13)$$

O fator de estrutura é dado pela transformada de Fourier da função de correlação de par $g(\vec{r})$, com N_p o número de partículas no volume V_a de amostra. Logo:

$$S(q) = 1 + \frac{N_p}{V_a} \int [g(\vec{r}) - 1] e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (4.14)$$

Em função da intensidade ser o somatório do espalhamento de todas as nanopartícula, ambos não representam as peculiaridades individuais, mas sim uma média do comportamento global do sistema. A seguir vamos tratar separadamente de cada fator, realizando aproximações e observações que são frequentemente aplicadas experimentalmente.

4.2.1 Fator de Forma

O fator de forma está intimamente ligado às propriedades internas e de superfície das partículas, assim sendo, a partir dele é possível extrair informações com respeito à geometria, ao tamanho, à polidispersão e à simetria dos corpos espalhadores.

O tamanho das partículas no espaço real delimita regiões do fator de forma no espaço recíproco, as quais estão esquematizadas na [figura 13](#). Duas regiões serão tratadas nessa seção: a região de Guinier e a de Porod.

Para valores de q mais altos é atingida a região de WAXS onde o espalhamento ocorre em função dos planos atômicos formadores da estrutura cristalina interna da partícula, o qual contém informações interessantes, porém fogem do escopo dessa abordagem a baixo ângulo.¹

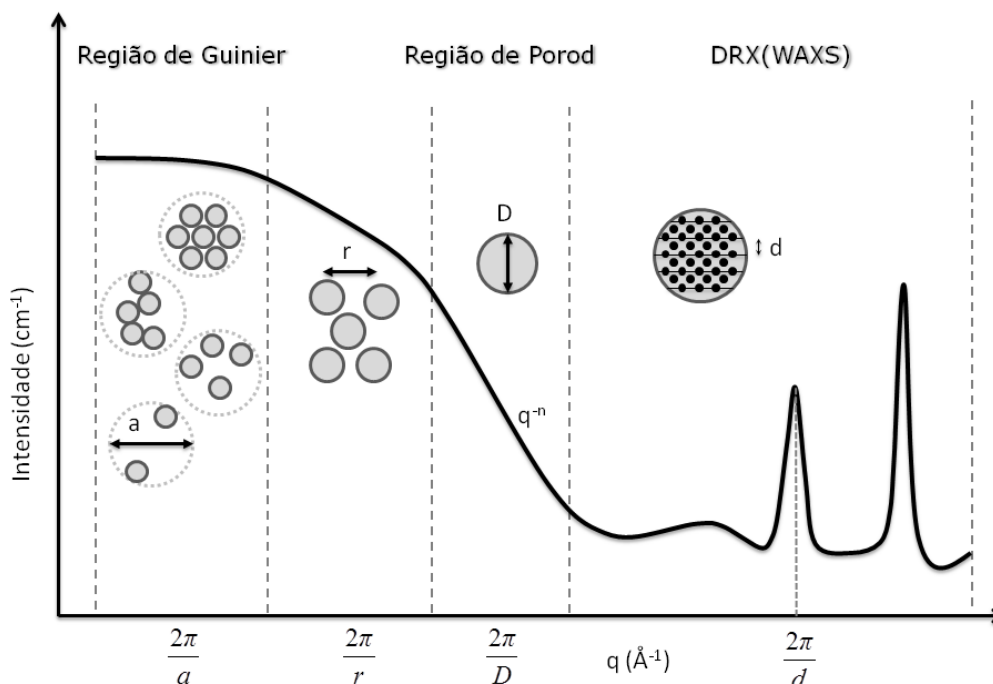


Figura 13 – Esquema do fator de forma em função das distâncias no espaço real.

Concebendo nossas amostras como aproximadamente esféricas, é oportuno desenvolver o caso particular de esferas idênticas de densidade uniforme com raio R , no qual o fator de forma é:^[63]

$$P_{esf}(qR) = \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2. \quad (4.15)$$

Em geral as nanopartículas possuem uma distribuição de tamanhos. Esse fator pode ser minimizado pelo método de síntese ou por procedimentos de triagem de tamanho,^[64] contudo, apesar de serem até consideradas experimentalmente monodispersas ainda existe uma variação de tamanho significativa em relação ao caso ideal.

Assim, considera-se esferas seguindo uma distribuição log-normal designada por²:

$$f(D) = \frac{1}{\sigma D \sqrt{2\pi}} \exp \left[- \frac{(\ln(D) - \ln(D_0))^2}{2\sigma^2} \right], \quad (4.16)$$

¹ Essas propriedades foram medidas em experimentos de DRX.

² Essa distribuição não é só obtida na prática por meio de medidas diretas como a MET, mas também pode ser determinada teoricamente.^[65]

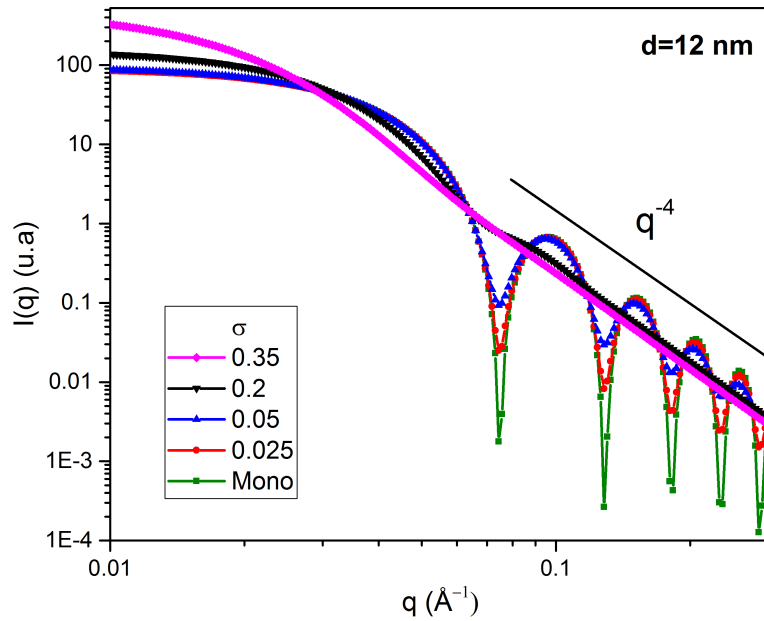


Figura 14 – Influência da polidispersão no perfil de intensidade de esferas homogêneas. Temos um comparativo de esferas monodispersas até um σ de 0,35

onde σ é a polidispersão e D_0 é o diâmetro médio. O fator de forma é adaptado^[66] em função da distribuição log-normal por:

$$P(q) = \frac{\int_0^\infty f(R) \cdot P_{esf}^2(qR) \cdot R^6 dR}{\int_0^\infty f(R) \cdot R^6 dR} . \quad (4.17)$$

A intensidade (para o caso não interagente) é reescrita como:

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 \phi V_w P(q) . \quad (4.18)$$

O volume V_w é definido como:

$$V_w = \frac{\pi}{6} D_w^3 , \quad (4.19)$$

onde o diâmetro ponderado D_w é expresso para a distribuição log-normal como:^[10]

$$D_w = D_0 \exp(4,5\sigma^2) . \quad (4.20)$$

Na [figura 14](#) foi plotado um gráfico dessa intensidade de espalhamento para diversos valores de polidispersão utilizando o pacote de análise do NCNR desenvolvido por [Kline^{\[67\]}](#). Nota-se que o aumento da polidispersão reduz as oscilações na região de Porod e gera um incremento na inclinação da região de Guinier, o que suaviza a curva e dificulta o ajuste da teoria com o resultado experimental. Dentre outros fatores que também distorcem a curva está o fato das esferas não serem perfeitamente simétricas, possuindo alguma excentricidade.

4.2.1.1 Regime de Guinier

O regime de Guinier é a região de baixo q do fator de forma a qual obedece a seguinte proporcionalidade :

$$P(q) \sim \exp\left(-\frac{(qR_g)^2}{3}\right), \quad (4.21)$$

onde R_g é o raio de giro, uma grandeza que está relacionada com o momento de inércia da partícula.

A aproximação para o raio de giro tem validade na condição $qR_g \ll 1$, o que implica em quanto maior o tamanho da partícula menor deverão ser os valores de q a baixo ângulo para que se obtenha uma medida confiável, o que pode ser uma limitação experimental.

O raio de giro, *per se*, não apresenta informação da forma da partícula, mas se for possível estimar de outra maneira seu formato é possível calcular o raio do objeto espalhador. Para o caso de uma esfera, o raio é relacionado ao raio de giro por:

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R_0. \quad (4.22)$$

Essa relação é válida apenas para o caso monodisperso, quando leva-se em consideração a polidispersão temos:

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R_0 \exp(7\sigma^2). \quad (4.23)$$

Ainda na região de Guinier pode ser feita uma classificação³ grosseira da geometria da partícula por meio da lei de potência obedecida nesse regime. O coeficiente é 0 para partículas globulares, -1 para cilíndricas e -2 para lamelares. Caso a inclinação seja menor que esses valores, então apenas o regime de Porod deve ser levado em consideração.^[68]

Outro fator que pode ser obtido com informações dessa região é o *invariante de Porod*. Esse é uma constante independente da organização das partículas, sendo definido como:

$$Q = \int_0^\infty I(q, t) q^2 dq \quad (4.24)$$

$$= \int_0^\infty (\Delta\rho)^2 \phi V P(q) S(q, t) q^2 dq \quad (4.25)$$

$$= 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \phi (1 - \phi). \quad (4.26)$$

³ Ela é válida para razões axiais maiores que 5.

Considerado um sistema diluído sem interação, o volume da nanopartícula é dado por:

$$V_w = 2\pi^2(1 - \phi) \frac{I(q \rightarrow 0)}{Q} \quad (4.27)$$

$$V_w = \frac{I(q \rightarrow 0)}{(\Delta\rho)^2 \phi} . \quad (4.28)$$

O invariante de Porod é habitualmente determinado em cm^{-4} , assim sendo, essa relação só é válida com $I(q)$ em escala absoluta (cm^{-1}). Com ele pode ser verificado se uma curva é de fato o fator de forma ou apresenta contribuições de um fator de estrutura, seja atrativo bem como repulsivo.

4.2.1.2 Regime de Porod

O regime de Porod é uma região que apresenta uma lei de potência característica da geometria da nanopartícula. Isso porque nesse *range* de q , a distância no espaço real está próxima do tamanho do objeto espalhador, evidenciando as características da interface. Para o caso de partículas com 3 dimensões bem definidas o expoente de q é -4, para corpos lamelares -2 e para objetos predominantemente uniaxiais -1.

Assim, para q grandes o suficiente, temos a seguinte relação da intensidade:

$$I(q \rightarrow \infty) = (\Delta\rho)^2 \phi \frac{2\pi}{q^4} \frac{3}{R_p} , \quad (4.29)$$

onde R_p é o raio de Porod, em função do raio R_0 por:

$$R_p = R_0 \exp(2,5\sigma^2) . \quad (4.30)$$

Nessa região existe pouca contribuição do fator de estrutura, o que permite ser utilizada como parâmetro para determinar uma boa normalização do ϕ , tal como retirar contribuições de background indesejadas.

4.2.2 Fator de Estrutura

O fator de estrutura torna-se relevante a medida que as interações interpartículas são intensificadas, como por exemplo, quando é reduzida a distância entre os primeiros vizinhos. Seguindo o mesmo princípio do fator de forma, a estrutura medida é um balanço global de todas as interações, o que não exclui a coexistência de mais de um regime interagente na amostra.

A medida que $q \rightarrow \infty$ o fator de estrutura tende a 1, com isso as regiões mais influentes são as predecessoras do regime de Porod. As duas características mais importantes desse fator são a zona de $q \rightarrow 0$ e os picos de estrutura. Para o caso repulsivo, $S(0)$ está diretamente relacionado com a compressibilidade isotérmica:

$$S(q = 0) = \frac{K_B T}{V_w} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)_T^{-1} = \chi_T . \quad (4.31)$$

Assumindo valores entre 0 e 1, para $S(0) \leq 1$. Considerando uma dispersão pouco concentrada⁴ é possível fazer uma análise pelo segundo coeficiente do Virial realizando a expansão para a pressão osmótica:

$$\frac{1}{S(0)} \approx 1 + 2 \frac{A_2}{V_w} \phi, \quad (4.32)$$

onde A_2 é o segundo coeficiente do Virial para o qual: $A_2 < 0$ corresponde a um sistema atrativo e $A_2 > 0$ a um sistema repulsivo. Para um sistema atrativo, o valor de $S(0)$ está associado com o número de partículas em um agregado N_{ag} :

$$S(0) = N_{ag}. \quad (4.33)$$

Pode-se ainda determinar o número de agregados por meio da intensidade absoluta, utilizando a equação 4.28:

$$\frac{I(q \rightarrow 0)}{\phi} = (\Delta\rho)^2 V_w N_{ag}. \quad (4.34)$$

A vantagem do primeiro método é que não é necessária a intensidade em escala absoluta, porém o segundo método é mais vantajoso por não sofrer influência de possíveis erros provenientes da obtenção do fator de estrutura.

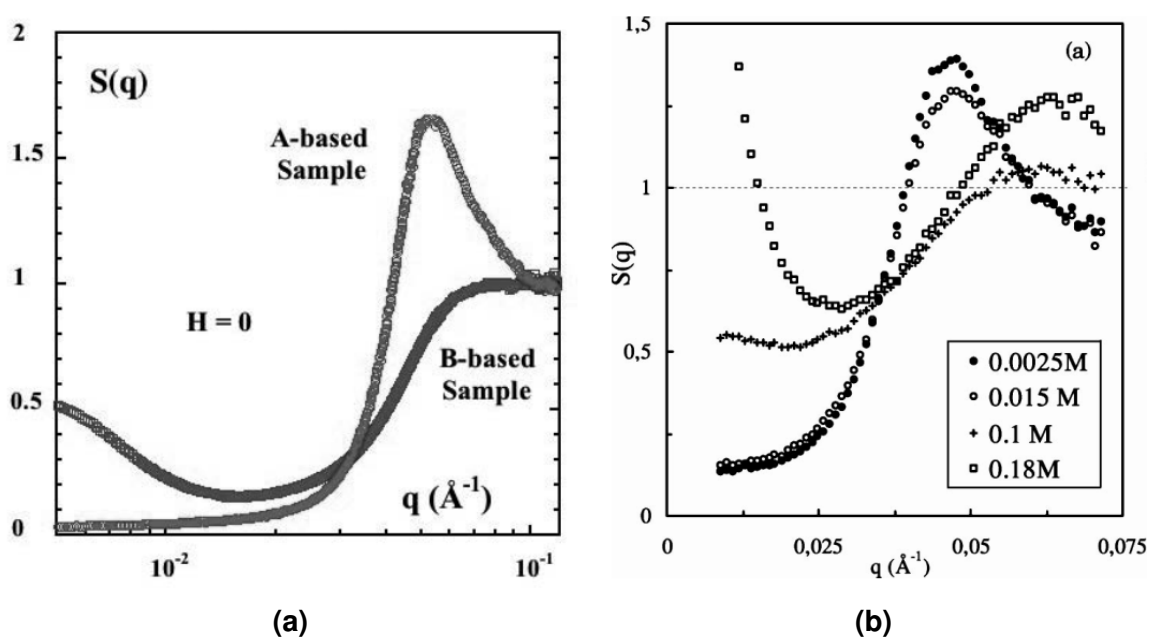


Figura 15 – Fatores de estrutura de nanopartículas de maguemeita em meio aquoso citradas: a) Amostra A com $\phi = 30\%$ e $[cit]_{livre} = 0,03$ mol/L apresentando interações repulsivas e amostra B com $\phi = 29\%$ e $[cit]_{livre} = 0,5$ mol/L com interações atrativas caracterizadas pelo aumento na curvatura em baixo q .^[69] b) Amostra com $\phi = 7\%$ em diferentes concentrações de citrato, exceto os quadrados vazios que são de outra amostra com $\phi = 9\%$.^[38]

Nas figura 15 são apresentados exemplos de fatores de estrutura repulsivos e atrativos de nanopartículas de magemita citrada. As interações foram modificadas

⁴ Em que pode-se assumir o comportamento similar ao de um gás.

pela concentração de citrato livre, que em grandes quantidades blinda o potencial eletrostático das partículas e implica predominância da atração de vdW. Nota-se também a existência de picos de estrutura bem definidos para amostras com interação repulsiva, evidenciando a distância de equilíbrio entre as forças de atração e repulsão para a determinada fração volumétrica.

Os picos de estrutura determinam a distância mais provável (d_{mp}) entre as partículas. Denominando a posição do pico por q_{max} temos:

$$q_{max} = \frac{2\pi}{d_{mp}}. \quad (4.35)$$

Fazendo a aproximação para uma rede cúbica, deriva-se a fração volumétrica em função da distância média por:

$$\phi = \frac{V_w}{d_{mp}^3}. \quad (4.36)$$

Em um sistema homogeneamente disperso a distância mais provável coincide com a distância média interpartículas (d_m). Para um sistema com a presença de agregados e um fator de estrutura atrativo, em geral, ocorre a existência de um máximo secundário que apresenta uma distância mais provável da ordem do diâmetro das partículas.

A altura do pico S_{max} apresenta um comportamento linear crescente com o aumento da concentração para sistemas pouco concentrados. Contudo, com o aumento exacerbado da concentração é provocada uma transição do sistema para uma fase vítrea, na qual há um comportamento decrescente do máximo com o incremento da fração volumétrica. Logo, é possível determinar de forma aproximada as condições de transição vítrea de uma amostra investigando o ponto de inflexão desse parâmetro, comportamento esse que pode ser visto na [figura 16](#).

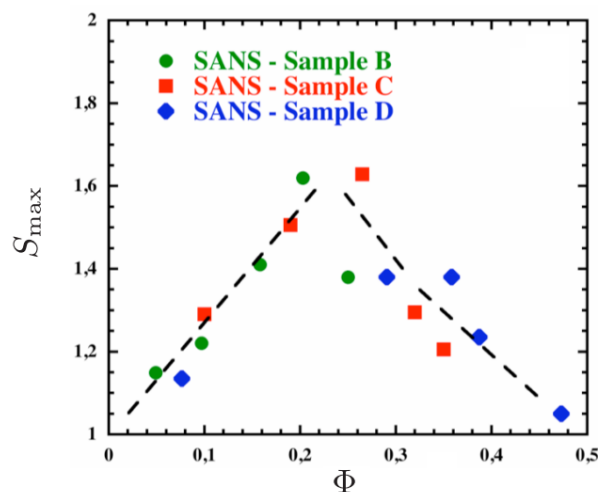


Figura 16 – Comportamento do pico S_{max} com a variação de fração volumétrica de diferentes amostras, apresentando alteração da inclinação por volta de $\phi \approx 24\%$. [70].

O fator de estrutura pode ser ajustado teoricamente por meio de aproximações que descrevem parcialmente o sistema, já que o tratamento em sua totalidade apresenta uma excessiva complexidade. Nesse trabalho serão levadas em conta três abordagens: Esferas Duras (Hard Sphere), Potencial Coulombiano Blindado (Screened Coulomb Potential) e Distorção Paracristalina de Sistema Cúbico (Paracrystalline Distortions).

O modelo de esfera dura considera um potencial do tipo:

$$\frac{U(r)}{k_B T} = \begin{cases} \infty & r \leq D \\ 0 & r > D. \end{cases} \quad (4.37)$$

O fator de estrutura é obtido a partir da [equação 4.14](#). Pela isotropia do sistema a equação é simplificada para:

$$S(q) = 1 + 4\pi \frac{N_p}{qV_p} \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr, \quad (4.38)$$

a função de correlação de par $g(\vec{r})$ é obtida a partir da solução da equação de Ornstein-Zernicke:

$$h(r) = g(r) - 1 = c(r) + n \int c(|\vec{r} - \vec{x}|) h(x) d\vec{x}, \quad (4.39)$$

onde $h(r)$ é a correlação total entre duas partículas, $c(r)$ é a correlação direta entre elas e o termo na integral é a contribuição das correlações indiretas de todas as outras partículas. Para obter uma aproximação da correlação total utiliza-se uma relação para a correlação direta, denominada relação de fechamento, dependente do potencial. Uma solução analítica para o sistema de esferas duras foi desenvolvida por [Wertheim^{\[71\]}](#) fazendo o uso da relação de fechamento de Percus-Yevick:

$$c(r) = g(r) \left[1 - e^{\beta u(r)} \right], \quad (4.40)$$

onde β é uma constante. Essa relação apresenta uma razoável descrição de fluidos com interações de curto alcance.

Nesse trabalho foi utilizado o já mencionado pacote de análise do NCNR^[67] para realizar o ajuste dos dados por mínimos quadrados. Os parâmetros ajustáveis nesse modelo para o potencial de esferas duras são a fração volumétrica e o diâmetro da partícula.

O modelo de potencial coulombiano blindado é basicamente uma situação de esfera dura com a adição de um potencial de Yukawa no seu exterior:

$$\frac{U(r)}{k_B T} = \begin{cases} \infty & r \leq D \\ K \cdot \frac{\exp[-\kappa(r - D)]}{r} & r > D. \end{cases} \quad (4.41)$$

A função de correlação de par para este caso pode ser encontrada por uma solução numérica da equação de Ornstein-Zernicke utilizando a relação de fechamento

MSA (*Mean Spherical Approximation*):

$$c(r) = -\beta u(r) . \quad (4.42)$$

Neste caso também é utilizando o mesmo pacote de análise, com o qual são ajustados a fração volumétrica, o diâmetro da partícula, a constante de escala K e a constante de decaimento κ (comprimento de Debye). Um exemplo desse modelo aplicado em fluidos magnéticos foi realizado por [Mériguet et al.](#)^[49]

Por fim, o último modelo é desenvolvido geométricamente e corresponde à distorções paracrystalinas de um sistema cúbico considerando interações de primeiros vizinhos.^[72] Esse modelo já foi utilizado para caracterizar a estrutura de soluções de latex^[73] e amostras concentradas de ferrofluidos.^[74]

Essa abordagem descreve fluidos de alta correlação por:

$$S(q) = \frac{\sinh\left(\frac{\sigma_0^2 q^2}{2}\right)}{\cosh\left(\frac{\sigma_0^2 q^2}{2}\right) - \cos(q\bar{d})} , \quad (4.43)$$

onde σ_0 é o deslocamento quadrático médio e \bar{d} está relacionado a distância média interpartícula $d_{mp} = \frac{2\pi}{q_{max}}$ para a condição de $\sigma_0 / \bar{d} \ll 1$. A curva foi ajustada aos dados experimentais pela variação desses dois parâmetros (σ_0 e \bar{d}) até obter a melhor descrição do pico.

Por fim, esses parâmetros permitem uma aproximação da compressibilidade por:

$$\chi_T = \left(\frac{\sigma_0}{\bar{d}}\right)^2 . \quad (4.44)$$

5 Xeuss 2.0 - O Equipamento

O Xeuss 2.0 é um equipamento capaz de efetuar medidas de SAXS/WAXS/GISAXS desenvolvido pela XENOCS. No ano de 2015 foi instalado e está em funcionamento um instrumento desse modelo no Laboratório de Fluidos Complexos da UnB. Esse capítulo aborda de maneira geral os princípios básicos de funcionamento dos componentes que compõem o aparato, enunciando algumas especificações técnicas e descrevendo o *set-up* utilizado para realizar as medidas presentes nessa dissertação.

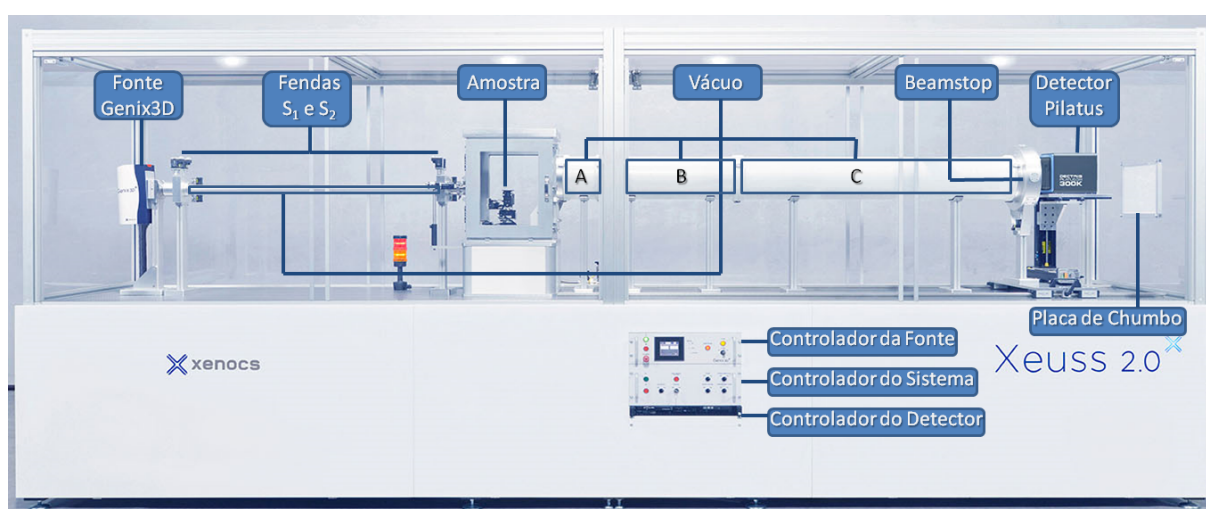


Figura 17 – Xeuss 2.0 : Equipamento desenvolvido pela XENOCS com a identificação de seus principais componentes. Ilustração adaptada.^[75]

Na [figura 17](#) é apresentado um esquema com os principais elementos que integram o Xeuss 2.0: a fonte, os *slits*¹, a tubulação a vácuo, o suporte do porta-amostras², o beamstop, o detector, os controladores e a proteção traseira. O sistema completo também conta com um computador que por meio de um software^[76] faz a integração dos três controladores (fonte, sistema e detector) gerenciando todos os mecanismos necessários para a realização das medidas.

O sistema é fechado por 8 janelas de policarbonato que correm horizontalmente permitindo acesso aos seus componentes, as quais servem como mecanismo de segurança para que os usuários não sejam expostos de maneira direta ao feixe acidentalmente, assim quando abertas o obturador do feixe sempre será fechado. Além do obturador presente na fonte e da placa de chumbo localizada no vidro lateral não há nenhuma outra proteção contra os raios X emitidos, o que é totalmente seguro, pois

¹ Do inglês: Fendas

² Na [figura 17](#) está ilustrada uma câmara de vácuo na qual a amostra é posicionada em seu interior, porém ela não está inclusa no modelo do LFC.

em razão do feixe ser altamente colimado tornam-se desnecessárias outras providências. Esse fato pode ser ratificado com medidas de um contador Geiger-Müller nas imediações.

5.1 A Fonte

Uma das necessidades primordiais de um experimento de difração de raios X é uma fonte de alta intensidade que possibilite um sinal espalhado considerável, ainda mais no caso de um experimento de baixo ângulo o qual exige uma distância relativamente grande entre a amostra e o detector. A geração de raios X pode ser obtida naturalmente por materiais radioativos, porém uma forma muito mais conveniente é por meio de equipamentos que se utilizam da aceleração de elétrons, por bombardeamento em um ânodo ou radiação sincrotrônica.

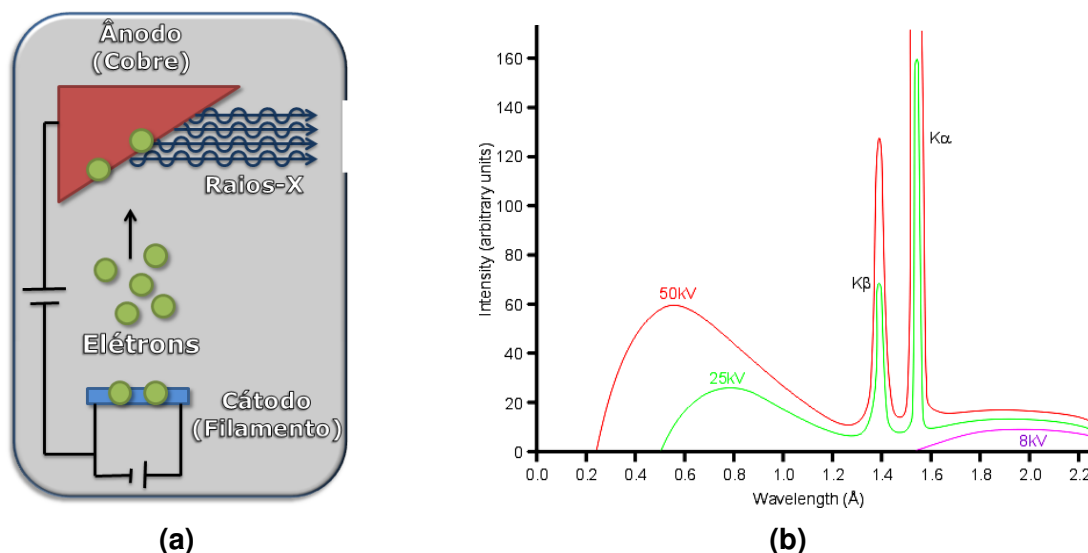


Figura 18 – a) Esquema simplificado do funcionamento da fonte de raios X Genix3D e b) Bremsstrahlung e os picos de emissão k_{α} e k_{β} do Cu^[77].

Como ilustrado na [figura 18a](#) o funcionamento básico da fonte Genix3D consiste de um filamento (cátodo) que por efeito termiônico emite elétrons, os quais são acelerados por uma diferença de potencial contra um anteparo de cobre³ (ânodo) emitindo raios X majoritariamente de duas formas. A primeira é fruto da desaceleração sofrida pelos elétrons ao interagirem com o ânodo, que obedecendo à conservação da energia eles convertem energia cinética em radiação eletromagnética produzindo uma continua escala de comprimentos de onda na região de raios X. Essa radiação é denominada Bremsstrahlung⁴ e as energias relacionadas aos seus comprimentos de onda são limitadas pela diferença de potencial aplicada.

³ A XENOCSS produz as fontes com diferentes tipos de metais como ânodo, sendo outras opções molibdênio e cromo, mas em nosso caso especificamente é o cobre.

⁴ Termo advindo do alemão referente à radiação de frenagem.

O segundo efeito que ocorre concomitante ao bremsstrahlung é a expulsão de elétrons pertencentes às camadas internas dos átomos de cobre, como resultado da interação com os elétrons provenientes do cátodo. Isso acarreta em um rearranjo eletrônico do átomo, que resulta em emissão por fluorescência de comprimentos de onda bem definidos, os quais são determinados pelas diferenças de energias entre níveis eletrônicos profundos. Dessa forma, esse tipo de emissão gera picos característicos de cada material que pode observado na [figura 18b](#) para o caso do cobre. Partindo desse espectro é feita uma monocromatização e colimação por meio da reflexão ótica dos raios X (sistema FOX3D)^[78] para criar um feixe de comprimento de onda de 1.541 \AA ^[75], proveniente do pico de maior intensidade do cobre (K_{α}).



Figura 19 – Fonte Genix3D.^[79]

A Genix3D é uma fonte do tipo *microsource*⁵ o que lhe garante as vantagens de ter uma densidade de fluxo fotônico (brilho) similar a uma fonte de tubo regular, no caso de colimações estreitas, com menos gasto de eletricidade, um sistema de refrigeração mais simples, maior facilidade de colimação e tudo isso em um equipamento de pequeno porte. Já a radiação sincrotônica tem a vantagem de possibilitar diversos comprimentos de onda e de ter um brilho de altíssima intensidade, porém consumindo uma enorme quantidade de energia elétrica e sendo necessária uma avaliação de proposta submetida através de um processo seletivo. Isso para obter um tempo relativamente curto de utilização do equipamento, que por ter grandes proporções existem apenas poucas unidades.

⁵ Em uma fonte *microsource* os elétrons são focados em uma área reduzida, da ordem de μm .

5.2 A Colimação e a Geometria

5.2.1 As Fendas e a Tubulação a Vácuo

A colimação é responsável por tornar o feixe o mais bem resolvido possível, diminuindo assim os efeitos de *smearing*⁶ e maximizando a densidade de fluxo de fótons. O sistema do nosso equipamento é composto por 2 fendas, S1 (Ilustrada na figura 20) e S2, que se localizam uma próxima a fonte e a outra próxima a amostra, respectivamente. Cada uma dispõem de um par de lâminas na direção horizontal e outro par na direção vertical, assim, totalizando 8 motores controladores do sistema de colimação utilizados para regular a abertura das fendas independentemente. Um fator importante para a boa qualidade do feixe é o alinhamento das duas fendas que pode ser ajustado automaticamente pelo software, otimizando a intensidade, bem como o formato, além de centralizar o feixe pelos tubos de vácuo.



Figura 20 – Fenda S1 utilizada para realizar a colimação do feixe, é possível visualizar os 2 motores que controlam as lâminas horizontais na sua parte superior.^[79]

Na [tabela 6](#) são apresentadas as configurações pré-definidas de abertura das fendas e seu fluxo relativo ao modo *High Flux*. A colimação padrão para a maioria dos porta-amostras e capilares de espessura em torno de 1 mm é a HR, todavia foi necessário utilizar uma colimação especial HR* (S1 (0,6x0,6) mm e S2 (0,3x0,5) mm) para reduzir os efeitos de borda que ocorrem em capilares de diâmetro inferior. Esse sistema de fendas conta com uma tecnologia de redução de espalhamento o qual permite em determinadas configurações atingir q_{min} de até 0,001 Å.^[80]

O sistema de tubulação a vácuo conta com um tubo entre as fendas e 3 partes móveis a, b e c medindo respectivamente 180 mm , 650 mm e 1300 mm que podem

⁶ São efeitos que tornam a imagem “manchada” ou “borrada” devido a espalhamentos indesejados

ser visualizadas na [figura 17](#). Esses tubos cumprem o papel de reduzir a atenuação dos feixes incidente e refratado, como também diminuir o *background* causado pelo espalhamento do ar e de artefatos em suspensão no mesmo.

	Nome	S1 (mm)	S2(mm)	Fluxo Relativo ⁷
UHR	Ultra-High Resolution	0,3 x 0,3	0,3 x 0,3	0,25
HR*	High Resolution Especial	0,6 x 0,6	0,3 x 0,5	0,25~0,69
HR	High Resolution	0,6 x 0,6	0,5 x 0,5	0,69
HF	High Flux	1,2 x 1,2	0,6 x 0,6	1,00
VHF	Very High Flux	-	-	1.50
FO	Full Open	8,0 x 8,0	8,0 x 8,0	Sem colimação

Tabela 6 – Fluxo de diferentes combinações de abertura (Horizontal x Vertical) das fendas.^[81]

5.2.2 Calibração dos Vetores de Espalhamento

A [tabela 7](#) apresenta as diferentes geometrias que podem ser utilizadas para obter vetores de espalhamento em diferentes *ranges* de tamanho no espaço real. Para que a distância entre a amostra e o detector seja determinada com precisão é utilizado um padrão de *Silver Behenate* (AgBeh), pois esse composto possui um pico bem definido em $q = 1,07 \text{ nm}^{-1}$.^[75] O procedimento padrão é primeiramente obter o perfil de espalhamento da amostra de AgBeh, realizando uma medida com ela posicionada no mesmo ponto onde serão colocadas as demais amostras. A distância aproximada para aquela configuração de tubos é colocada no *software* que realiza o cálculo do vetor q para todo o perfil de espalhamento a partir dessa informação. Em seguida é variado o valor da distância no programa até que a posição do pico corresponda com o valor tabelado mencionado anteriormente. As medidas contidas neste estudo foram realizadas apenas na configuração (a+b+c) com uma distância determinada experimentalmente pelo AgBeh de 2.488,51 mm.

5.3 O Porta-amostra e o PIN-Diode

O porta-amostra é o elemento mais variável dos componentes necessários para realizar medidas de SAXS. Ele é completamente dependente da amostra que será investigada e deve ser adaptado para as diferentes necessidades específicas de cada material estudado. No caso dos fluidos magnéticos foi necessário um porta-amostra pouquíssimo absorvente em decorrência das NPs possuírem um baixo coeficiente de transmissão, o que é agravado em altas frações volumétricas. Dentre outras exigências, a espessura deve ser de dimensões pequenas, controladas e constantes em todo corpo

⁷ Relativo ao High Flux.

⁸ Distância aproximada entre Amostra - Detector

A-D ⁸ (mm)	Seções de Tubo Utilizadas	q_{max} (\AA^{-1})	q_{min} (\AA^{-1})	Distância (\AA^{-1})
2500	180 mm + 650 mm + 1300 mm a b c	0,0042	0,221	28 a 1500
2320	650 mm + 1300 mm b c	0,0044	0,238	26 a 1420
1850	180 mm + 1300 mm a c	0,0055	0,298	21 a 1140
1670	1300 mm c	0,0061	0,330	19 a 1030
1200	180 mm + 650 mm a b	0,0085	0,458	14 a 730
1020	650 mm b	0,01	0,538	12 a 630
550	180 mm a	0,018	0,98	6,4 a 340
370	Nenhum	0,027	1,42	4,4 a 23

Tabela 7 – Valores aproximados do vetor de espalhamento para diferentes distâncias Amostra - Detector considerando toda a janela do tubo de vácuo e o feixe centralizado com o beamstop.^[75]

do porta-amostra, dessa forma evita-se anisotropias e determina um parâmetro bem definido (a medida da espessura é necessária para obter a intensidade em escala absoluta); ser de material não-interagente química e fisicamente com as amostras; ser capaz de acomodar a amostra homoganeamente.

Assim, os porta-amostras utilizados foram tubos de kapton⁹ produzidos para fins médicos, mas que atendem nossas necessidades de maneira muito conveniente por possuírem um coeficiente de transmissão de raios X da ordem de 90-95%, espessura de 0,7 mm e resistirem a acidez das amostras. Os tubos possuem cerca de 20 cm e são seccionados em tamanhos da ordem de 2 cm, os quais geram um perfil de espalhamento praticamente invariável, como explicitado na [figura 21a](#) de um conjunto de 4 capilares de partes diferentes do tubo. Um detalhe importante é que o porta-amostra deve ser vedado antes de realizar a medida com ferrofluido, pois como o tempo de medida pode levar horas a amostra sofrerá perda de água caso fique em contato direto com o ar.

O porta-amostras (capilar de kapton) é colocado no suporte ([figura 21b](#)), e esse é posicionado sobre um sistema de motores que permite o ajuste da posição da amostra em relação ao feixe.

O PIN-Diode é denominado dessa maneira por consistir de um diodo que possui uma camada de semicondutor intrínseco sem dopagem no meio de uma camada do tipo P e uma do tipo N de cada lado. Dessa forma ao ser atingido por uma radiação de energia suficiente para gerar um par Elétron - Vacância (no nosso caso elaborado para energia da ordem de raios X) é produzida uma contagem proporcional ao número de fótons incidentes. Dessa forma, ele é o elemento responsável pelo alinhamento e pela medida do coeficiente de transmissão em conjunto com uma câmera que auxilia na visualização da amostra, ambos descritos no [capítulo 6](#). O PIN-Diode possui uma

⁹ Kapton é um filme feito a base de poliimida, um polímero formado por monômeros de imida.

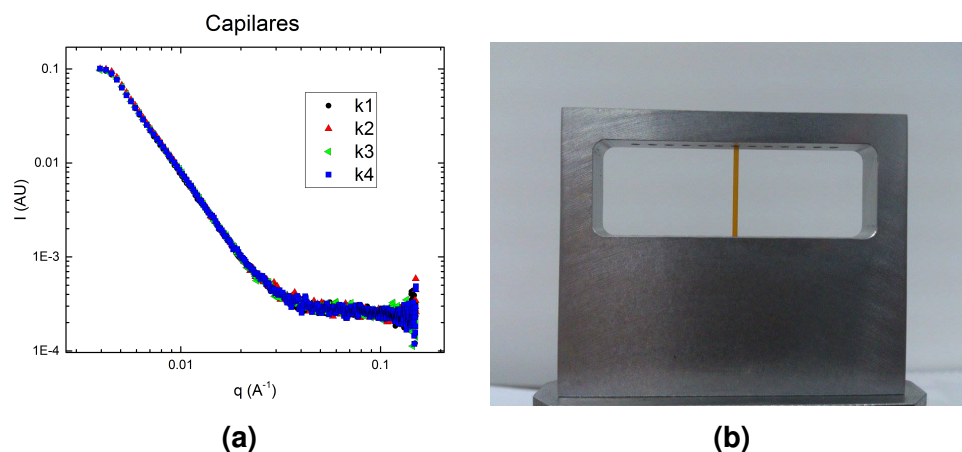


Figura 21 – a) Perfil de intensidade de espalhamento de 4 capilares de mesma espessura. b) Porta-amostra de tubo de kapton em suporte para capilares.

*dark current*¹⁰, de em média 460 *counts*, que deve ser levada em conta no momento da determinação da transmissão.

5.4 O Detector e o Beamstop

O detector é um equipamento Pilatus3R 200k-a da detrics, nomeado a partir da abreviatura de **Pixel Apparatus** for the **SLS** (Swiss Light Source), desenvolvido originalmente pelo Instituto Paul Scherrer para a cristalografia de proteínas.^[82] Os sensores são de silício com uma matriz pixelada bidimensional de diodos-pn conectados aos leitores (SMOC¹¹ chips) por uma microesfera de índio^[83] (Parte superior de cor azul da [figura 22b](#)). A principal vantagem do sistema desse detector é que ele realiza uma contagem única de fóton, transformando os raios X diretamente em carga elétrica. Assim sendo diferente do PIN-Diode ele não possui *dark count*, portanto todos os fótons detectados são provenientes de alguma fonte de raios X, seja ela do feixe ou de raios cósmicos. Por fim, a imagem obtida possui um pixel de tamanho 172 μm x 172 μm .

O beamstop consiste de um material denso que bloqueia o feixe direto, impedindo que o mesmo incida diretamente no detector. Apesar de existirem detectores que são danificados pela alta intensidade do feixe, esse não é o caso do Pilatus que pode receber o feixe diretamente. Porém, o retroespalhamento do feixe advindo do detector causa um sinal intenso em baixos q 's que sobrepõem-se ao sinal da amostra. Dessa forma, deve-se alinhar o beamstop com o feixe direto reduzindo ao máximo o sinal indesejado. Contudo, não é necessário realizar um alinhamento centro a centro, isso porque dependendo da colimação o beamstop será relativamente maior que a área do feixe. Logo, é possível realizar um leve deslocamento do beamstop a fim de

¹⁰ Consiste em uma corrente produzida mesmo na ausência de fótons incidentes.

¹¹ Semicondutor de metal-óxido complementar.

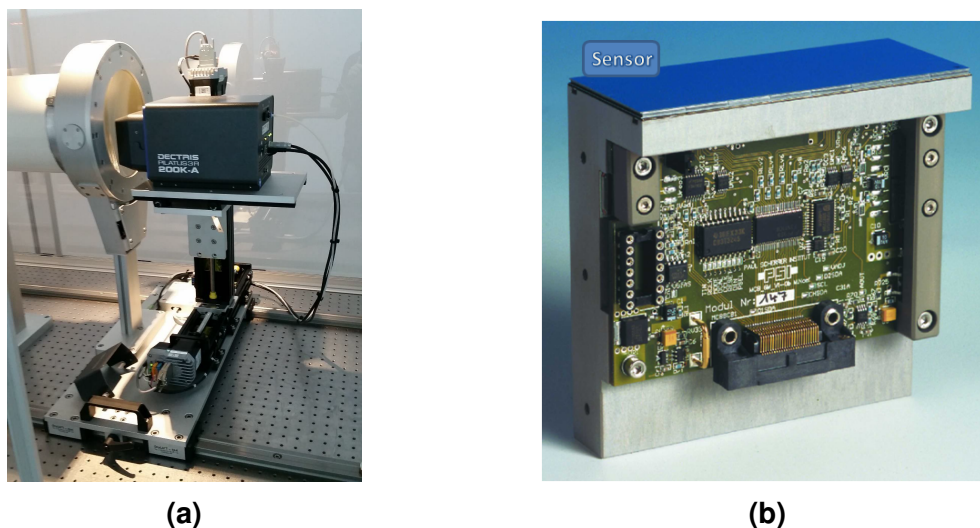


Figura 22 – a) Detector Dectris Pilatus3R 200k-a.^[79] b) Módulo do sensor, o detector completo é formado por múltiplos desses acoplados^[84].

obter ângulos levemente mais baixos, contanto que não gere significativamente o efeito mencionado anteriormente.

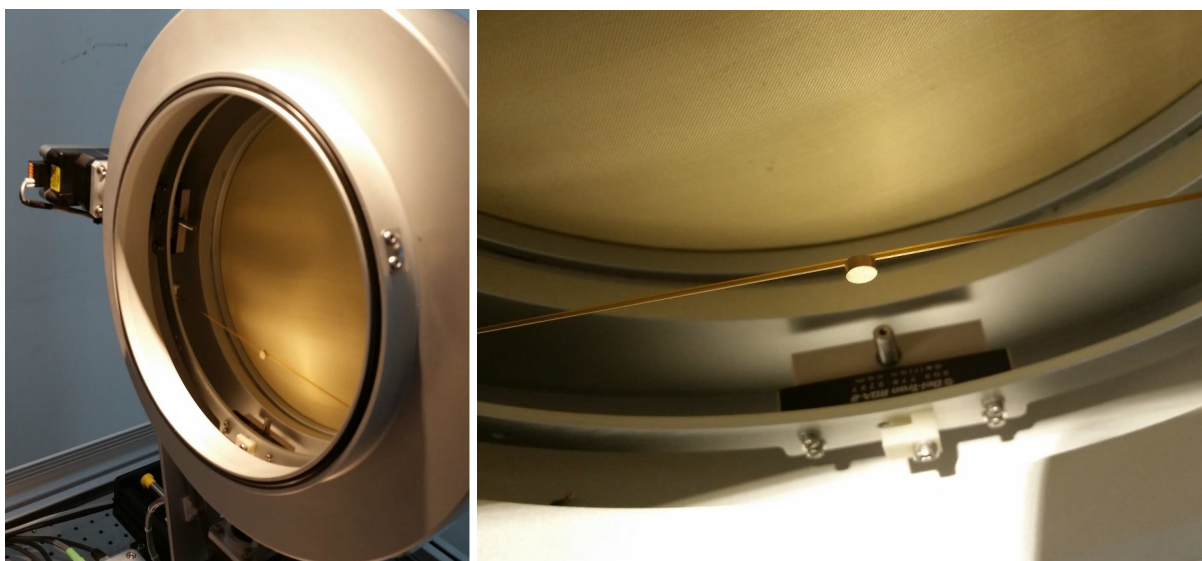


Figura 23 – Detalhe do Beamstop no interior da junção do tubo de vácuo.^[79]

O beamstop possui motores que o movem em duas direções (x,z) controladas pelo software no computador, sendo sempre possível realinha-lo ou deslocá-lo para fora da área em que se encontra o detector caso seja necessário, por exemplo, determinar as coordenadas do centro do feixe. A [figura 23](#) são fotos do beamstop, o qual é sustentado por um fio de Kapton para reduzir o espalhamento. Na região esquerda da imagem é possível visualizar parte do motor que controla seu posicionamento.

6 Aquisição e Tratamento de Dados

Realizar uma medida no Xeuss 2.0 requer a escolha de parâmetros que vão determinar a qualidade dos dados adquiridos pelo detector. Além disso, um tratamento dos dados deve ser realizado para obter o sinal exclusivamente do seu objeto de estudo removendo influências indesejadas. A seguir será descrita a metodologia e os parâmetros utilizados na obtenção dos dados apresentados na [Parte III](#). Aqui serão tratadas de questões no âmbito prático, sendo recomendada as referências [\[75, 76, 83, 85\]](#) para aspectos técnicos e detalhes operacionais dos *softwares* e componentes do equipamento.

6.1 Alinhamento, Imagem 2D e $I(q)$

Inicialmente o feixe direto deve estar centralizado com o sistema de tubos a vácuo, com o PIN-diode e a câmera. Essa centralização só precisa ser realizada em situações específicas de desalinhamento, sendo independente da mudança de distância do detector ou da colimação do feixe. Por meio do Spec^[76] (software de controle do equipamento) e do Foxtrot^[85] (software de tratamento e análise de dados) são determinadas as coordenadas do centro do feixe, realizado o alinhamento do beamstop e a calibração da distância.

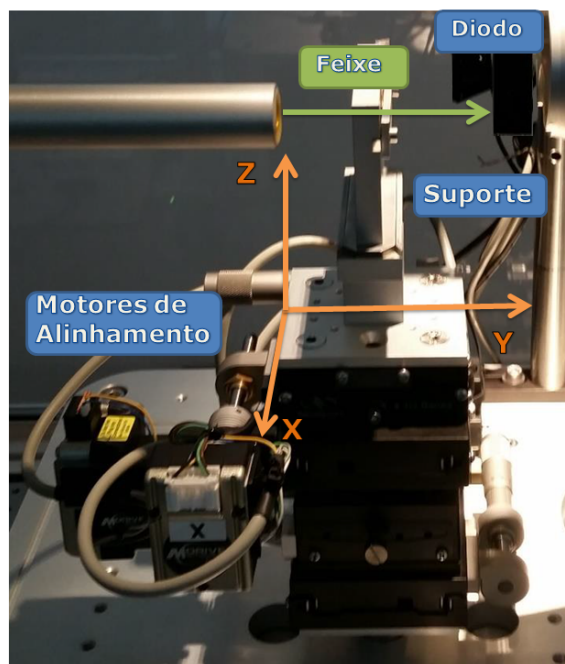


Figura 24 – Sistema composto pelo PIN-Diode e câmera utilizados para o alinhamento da amostra e determinação do coeficiente de transmissão. Adaptação de foto tirada por [Gomide^{\[79\]}](#).

O primeiro passo para medir a intensidade espalhada $I(q)$ (proporcional ao número de fótons medidos em função do vetor de espalhamento) de uma amostra é realizar seu alinhamento com o feixe, inserindo entre a amostra e o detector o PIN-Diode (figura 24). O alinhamento é realizado com o auxílio de motores que movem o suporte do porta-amostra no sentido vertical e horizontal sendo medida a intensidade com o diodo e visualmente acompanhada pela câmera. O processo de alinhamento também é útil para detectar inomogeneidades na disposição da amostra no interior do porta-amostras, evidenciada pela variação da intensidade transmitida. Assim, evita-se que o feixe incida em uma região irregular ou conclui-se que o processo de inserção da amostra no porta-amostra deve ser refeito.

Com o feixe e amostra alinhados deve ser liberada a passagem do feixe até o detector, movendo da trajetória dos mesmos o sistema de alinhamento (diodo e câmera). O processo de medida pode ser então inicializado, resultando em uma imagem 2D ilustrada na figura 25a. As imagens geradas por amostras sem uma direção preferencial para o espalhamento de raios X apresentarão simetria radial. Algumas regiões da imagem não devem ser consideradas, por não representarem o espalhamento proveniente da amostra, e portanto devem ser feitas “máscaras”. As máscaras são regiões que serão ignoradas quando for realizado o processo de transformar a imagem de 2D para o gráfico $I(q)$.

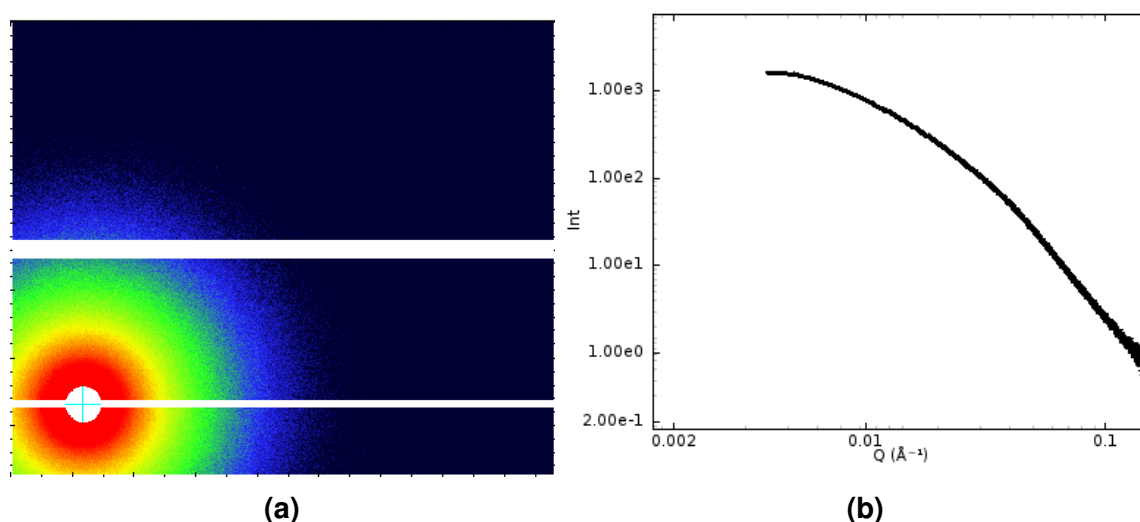


Figura 25 – a) Imagem 2D capturada pelo detector. A região em branco são as máscaras criadas para o beamstop e a junção dos módulos do detector. b) Gráfico gerado pelo Foxtrot da imagem 2D através da integração radial de todos os pixels da imagem.

O gráfico da intensidade $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q em \AA^{-1} é criado com o auxílio do programa Foxtrot que realiza uma integração circular de todos os pixel não mascarados da imagem, a partir das coordenadas do centro do feixe, tamanho do pixel, comprimento de onda do feixe e distância amostra-detector (figura 25b).

O $I(q)$ obtido varia de intensidade dependendo de parâmetros experimentais relacionados a como o experimento foi realizado, sendo assim, é mais interessante tratar da *Intensidade em escala absoluta* que é independente de fatores relacionados ao equipamento. Na seção seguinte será descrito como obter a intensidade em cm^{-1} a partir da intensidade detectada.

6.2 Intensidade em Escala Absoluta

Nosso objetivo é obter a seção de choque diferencial por unidade de volume ($\frac{d\Sigma}{d\Omega}$), normalmente denominada $I(q)$ em escala absoluta (usualmente cm^{-1}), a partir de parâmetros mensuráveis em nosso experimento. Temos a intensidade medida pelo detector da forma:^[86]

$$I = I_0 \cdot \varepsilon \cdot \Delta t \cdot T \cdot \Delta\Omega \cdot A_{Feixe} \cdot e_{Amostra} \cdot \frac{d\Sigma}{d\Omega} + Bg, \quad (6.1)$$

onde:

I : Intensidade medida pelo detector [número de fótons]

I_0 : Fluxo de fótons do feixe incidente [número de fótons por unidade de área e por unidade de tempo]

ε : Eficiência do detector [porcentagem]

Δt : Tempo de exposição [unidade de tempo]

$\Delta\Omega$: Ângulo sólido captado por cada elemento do detector [esferorradianos]

T : coeficiente de transmissão da amostra [adimensional]

$e_{Amostra}$: espessura da amostra [unidade comprimento]

$\frac{d\Sigma}{d\Omega}$: Seção de choque diferencial por unidade de volume [unidade de comprimento⁻¹]

Bg: Background

Isolando a intensidade em escala absoluta, a [equação 6.1](#) torna-se:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{I_b}{(I_0 \cdot A_{Feixe} \cdot \varepsilon \cdot \Delta\Omega) \cdot (\Delta t \cdot T \cdot e_{Amostra})}. \quad (6.2)$$

A intensidade I_b corresponde à intensidade medida no detector subtraída do background. O quociente apresenta um parâmetro com termos exclusivamente dependentes do feixe e do detector, e outro parâmetro dependente apenas da amostra e tempo de experimento. Assim, vamos definir o parâmetro instrumental que é independente das características da amostra:

$$\alpha \equiv I_0 \cdot A_{Feixe} \cdot \varepsilon \cdot \Delta\Omega. \quad (6.3)$$

Por fim, obtemos a intensidade em escala absoluta:

$$I_{absoluta} = \frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{I_b}{\alpha \cdot (\Delta t \cdot T \cdot e_{Amostra})}. \quad (6.4)$$

6.2.1 Transmissão, Espessura e Tempo de Medida

A transmissão, a espessura e o tempo de medida são parâmetros associados à amostra, que estão intimamente relacionados entre si no que diz respeito a qualidade da medida. Experimentalmente a transmissão é medida com o PIN-Diode da seguinte maneira: mede-se o feixe direto e determina-se uma contagem, aqui denominada de \tilde{I}_{Feixe} ; com o feixe desligado é feita uma aquisição similar a anterior e obtido um valor de fundo intitulado \tilde{I}_{fundo} ; no procedimento de alinhamento é registrado o valor da intensidade transmitida pela região uniforme central da amostra, com isso define-se a contagem $\tilde{I}_{Amostra}$. A transmissão é calculada por:

$$T = \frac{\tilde{I}_{amostra} - \tilde{I}_{fundo}}{\tilde{I}_{Feixe} - \tilde{I}_{fundo}}, \quad (6.5)$$

esse valor varia com a quantidade de amostra incidida pelo feixe, e portanto pode ser regulada pela espessura do porta-amostra. Logo, no caso de transmissões muito baixas o sinal se torna altamente ruidoso, e o ideal é reduzir a espessura do porta-amostra a fim de diminuir o efeito de absorção. Porém, com o uso de capilares isso resultará em uma redução de tamanho em todas as direções, o que pode acarretar em espalhamentos indesejados pela borda do tubo gerando uma anisotropia horizontal na imagem, caso o feixe não esteja colimado o suficiente para atingir apenas a região mais interna do porta-amostra. Estreitar o feixe implicará em uma diminuição do número de fótons incidentes, dessa forma sendo necessário analisar caso a caso se haverá vantagem nesse procedimento.

O uso de um porta-amostra lamelar é mais vantajoso nessa situação, já que sua espessura não está diretamente atrelada as suas outras dimensões. Todavia, para nós ainda existe uma dificuldade em confeccionar um recipiente com espessura dessa ordem que seja constante e regular em todos os pontos. Portanto, por um lado estreita-se o feixe reduzindo parcialmente a intensidade para evitar efeitos de borda, por outro mantém-se o feixe mas perde-se precisão na espessura e homogeneidade por conta de limitações técnicas no preparo do porta-amostra.

Uma forma de resolver esse dilema está no tempo de medida. Quanto mais tempo a amostra é irradiada, maior é a quantidade de fótons detectados, o que aumenta a qualidade estatística e propicia a redução de ruído. Em todos os casos sempre é feita uma normalização pela duração da medida, como visto na [equação 6.4](#), sendo o tempo um parâmetro que pode ser livremente alterado. Contudo, a escolha não é totalmente arbitrária, pois existem algumas complicações relacionadas ao tempo de exposição que devem ser consideradas: a sensibilidade da amostra aos raios X pode alterar suas propriedades e características físico-químicas; a amostra pode evoluir caso o porta-amostra não apresente um isolamento do ambiente; a disponibilidade do equipamento para medidas de longa duração.

Uma outra forma de melhorar o sinal espalhado é mudando a geometria, pois a medida que a distância entre a amostra e o detector é reduzida ocorre uma diminuição do ruído no regime de q 's maiores, mas também uma perda de medidas de intensidade de q 's pequenos. O ideal seria realizar medidas em configurações bem distintas mas que possuam uma região de q em comum, por exemplo com seções $(a+b+c)$ e apenas (b) , e mesclar os dados posteriormente, selecionando a região em que a resolução e a intensidade são melhor obtidas em cada caso. O inconveniente é que: esse ajuste não é feito de forma trivial; dobram o número de medidas; ao modificar a geometria deve-se toda vez determinar a distância da amostra ao detector com o *Silver Behenate*; aumenta-se o tempo de medida podendo ocasionar nos problemas supracitados e deve-se recalibrar o parâmetro instrumental para cada situação.

Encontrar o balanço ideal dessas variáveis em geral é realizado por tentativa e erro, sendo guiado pela qualidade das curvas $I(q)$ medidas. No experimento efetuado nesse trabalho optou-se por garantir a espessura ao utilizar capilares produzidos com diâmetro controlado de 0,7 mm, reduzir a colimação do feixe na direção horizontal com uma colimação HR* (vide [tabela 6](#)) sem muito prejuízo no fluxo e aumentar o tempo de medida checando a estabilidade da amostra. O tempo de medida foi determinado por consecutivas medidas de intervalos de 20 minutos, até encontrar um valor ótimo de 3 horas o qual o perfil de intensidade das amostras se mantinha sem alteração significativa, constatando que os fluidos magnéticos examinados mostravam-se resistentes aos raios X e a vedação era satisfatória para essa janela temporal.

Com isso duas tarefas foram realizadas: a primeira foi medir uma curva de espalhamento com qualidade, por meio da variação dos parâmetros ajustáveis (colimação do feixe, espessura da amostra, distância do detector e tempo de medida); e a segunda foi definir todos os fatores relacionados com a amostra necessários para determinar a intensidade em escala absoluta (Δt , T e $e_{Amostra}$).

6.2.2 Calibração da Intensidade Espalhada

O parâmetro instrumental é de difícil determinação utilizando apenas aspectos técnicos e geométricos. Uma forma bem simples e prática de aferi-lo é por meio de um padrão. O carbono vítreo (*glassy carbon*) possui um perfil de intensidade com uma forma bem definida e a vantagem de apresentar uma transmissão razoável, sendo necessário apenas poucos minutos¹ de medida. Utilizando o padrão em escala absoluta (cm^{-1}) determinado por [Zhang et al.](#)^[87], foi possível obter a constante instrumental α por meio da curva $I(q)$ medida no equipamento.

Em nosso caso, o procedimento consiste em medir a amostra de carbono vítreo com a colimação e geometria desejada, bastando realizar a normalização pela

¹ Cerca de 1-10 minutos já são o suficientes.

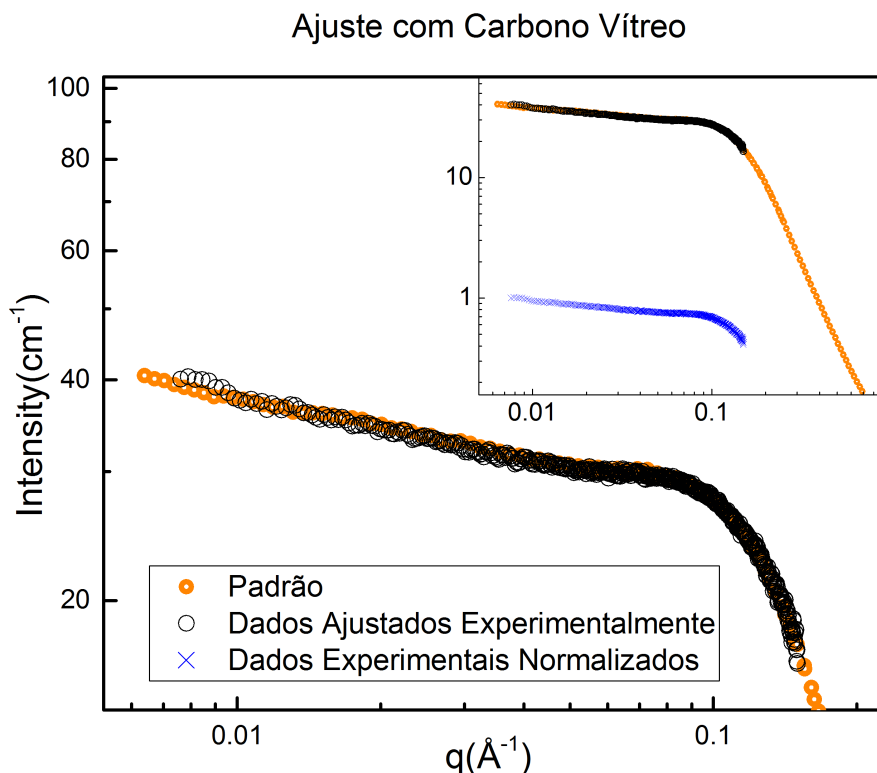


Figura 26 – Intensidade em escala absoluta (cm^{-1}) do padrão para o carbono vítreo e dos dados experimentais ajustados. O inset apresenta um comparativo com os dados normalizados apenas pelo coeficiente de transmissão, tempo e espessura.

transmissão, tempo e espessura que o único parâmetro restante a ser normalizado será o instrumental, como descrito na equação 6.4 da intensidade absoluta. O coeficiente de transmissão é determinado pela equação 6.5 ($T \approx 0,53$), o Δt pelo tempo de medida do detector (geralmente 300 segundos são suficientes) e a espessura da nossa amostra é de 0,1 cm. O fator divisor que melhor calibra a curva experimental normalizada ao padrão mencionado determina o valor de α . A figura 26 apresenta o ajuste realizado para a distância de 2488,51 mm e o feixe em colimação HR* com um $\alpha = 0,025 \text{ s}^{-1}$.

6.3 Reduções

A intensidade obtida é um conjunto de sinais que não correspondem somente ao espalhamento coerente proveniente da amostra, sendo necessário o tratamento dela por meio de reduções, já que as intensidades dos espalhamentos são aditivas.

Os principais fatores que afetam o sinal da amostra são os espalhamentos incoerentes, o *background* e a matriz². Segue uma descrição do tratamento dado a curva bruta para obtenção do perfil de intensidade espalhada pelas NP's.

² Conjunto porta-amostra e líquido carreador.

6.3.1 Capilar, Água e Fluorescência

O objetivo das nossas medidas é obter um sinal apenas das partículas magnéticas, porém é necessário que elas estejam dispersas em um meio e inseridas em um porta-amostra. O capilar e a água com ácido nítrico também causam espalhamentos dos raios X, o que interfere no sinal das nanopartículas e por isso devem ser reduzidos do perfil de espalhamento.

A forma de realizar esse ajuste é medir separadamente, o porta-amostra (Capilar - **C**), o porta-amostra com uma solução carregadora (Matriz - **M**) e o capilar com a amostra (Amostra - **A**). Temos assim a intensidade em escala absoluta proveniente apenas das nanopartículas por:

$$I_{absoluta}^{NP} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{I_A^*}{e_A} - \frac{I_M^*}{e_M} \right), \quad (6.6)$$

com:

$$I_A^* = \frac{I_A}{T_A \cdot \Delta t_A} - \frac{I_{C_A}}{T_{C_A} \cdot \Delta t_{C_A}}, \quad (6.7)$$

$$I_M^* = \frac{I_M}{T_M \cdot \Delta t_M} - \frac{I_{C_M}}{T_{C_M} \cdot \Delta t_{C_M}}, \quad (6.8)$$

onde I^* é a intensidade normalizada pelo tempo e pela transmissão reduzida do sinal do porta-amostra. Note que é possível realizar a medida da matriz e da amostra em capilares distintos, e por isso tanto I_A^* como I_M^* são o resultado da retirada da contribuição da intensidade espalhada pelos seus respectivos porta-amostras. É conveniente utilizar o mesmo porta-amostra para ambas as medidas (amostra e matriz) pois a espessura da matriz deverá ser corrigida em função da fração volumétrica de nanopartículas. Dessa forma a espessura da matriz pode ser dada em função da espessura da amostra por:

$$e_M = (1 - \phi) \cdot e_A. \quad (6.9)$$

Essa correção é irrisória para amostras bastante diluídas, pois nesses casos $e_M \approx e_A$.

Esse modelo de subtração é bastante simplificado e não leva em conta, por exemplo, o fato do feixe incidir no capilar acarretando em uma primeira absorção e espalhamento, em seguida passar pela amostra realizando uma segunda absorção e espalhamento, por fim passar pelo capilar novamente ocasionando em uma terceira absorção e espalhamento.^[88] Entretanto, como o capilar possui um alto coeficiente de transmissão e as amostras apresentam uma intensidade de espalhamento ordens de grandeza maior, considerações além das que já foram feitas induzem contribuições desprezíveis que não implicarão em uma medida mais acurada.

A maior contribuição em altos q 's é da água e da fluorescência. Como pode ser observado na [figura 27](#) o sinal da água é aproximadamente constante,^[89] bem como o efeito de fluorescência do ferro, apesar desse ser mais intenso.

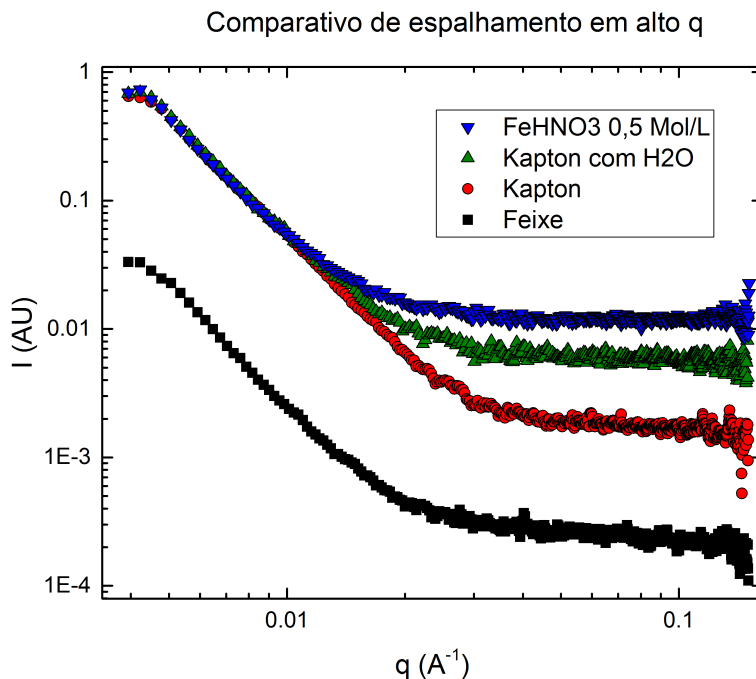


Figura 27 – Comparativo do feixe direto, do kapton, do Kapton com água e do Kapton com Nitrato Férrico.

O método utilizado para corrigir essa contribuição é plotar um gráfico de $I \cdot q^4$ em função de q . Assim, para realizar a retirada dos espalhamentos incoerentes que por ventura estão presentes na curva de intensidade final³ é feito a subtração de um valor constante para que seja formado um platô na região de Porod.

6.3.2 Anisotropias e Background

A maioria das anisotropias ocorrem em pequenos q 's devido a proximidade com o centro do feixe. Problemas como o mau alinhamento do beamstop e má colimação geram artefatos que causam um aumento na intensidade dos primeiros pontos de intensidade obtidos pela integração radial. Um problema ilustrado na [figura 28a](#) mencionado anteriormente é o efeito de borda causado pelas paredes do capilar. Esse problema pode ser resolvido por meio de uma máscara, porém ocorre uma perda de pixels reduzindo a qualidade do perfil de intensidade.

³ Curva obtida após terem sido subtraídas as contribuições do capilar e da água

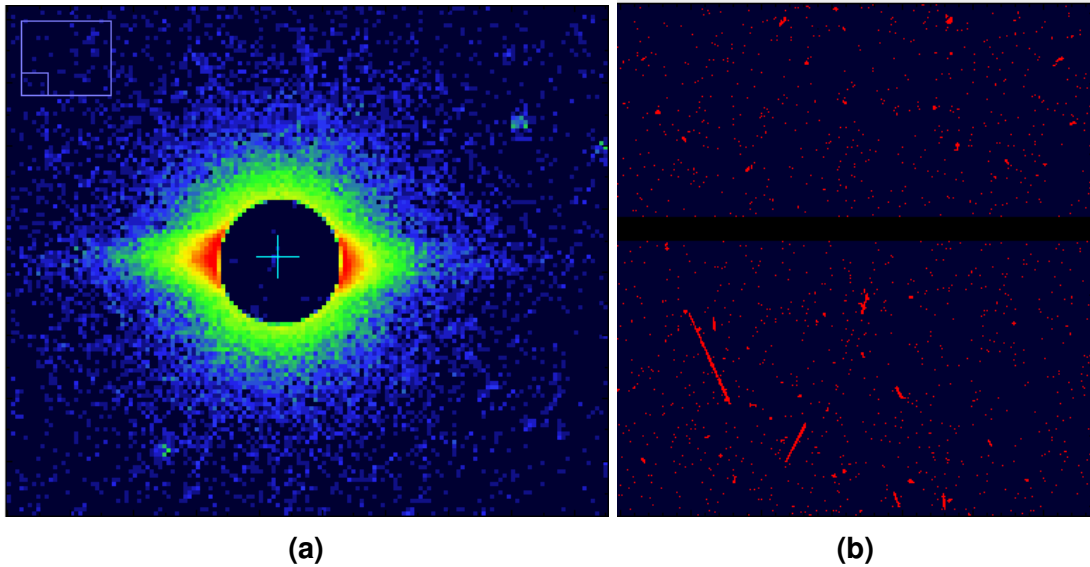


Figura 28 – a) Anisotropia causada por um efeito de borda do capilar. b) Background captado pelo detector com o feixe desligado, rastros de raios cósmicos são detectados.

O background é composto de fótons de altas energias que não são provenientes da fonte. Eles apresentam uma intensidade bem distribuída por todo o detector, ocorrendo ocasionalmente um rastro. Ele é dependente do tempo, ou seja, quanto maior o tempo de medida maior será sua intensidade. O background é de baixíssima intensidade comparado a intensidade espalhada pelas amostras medidas, quando feita a redução mencionada anteriormente, é altamente provável que toda sua contribuição seja retirada.

6.4 Normalização pelo ϕ e Obtenção dos Fatores de Estrutura

A normalização final é realizada pela divisão das intensidades em escala absoluta pela fração volumétrica. Esse processo é simples, porém é necessária uma boa precisão no ϕ . Dessa forma basta utilizar:

$$I_{\phi} = \frac{I_{absoluta}}{\phi} . \quad (6.10)$$

Os fatores de estrutura $S(q)$ são obtidos a partir da relação:

$$I \propto S(q) \cdot P(q) . \quad (6.11)$$

A medida que a distância interpartícula aumenta $S(q) \approx 1$, e portanto a intensidade torna-se apenas dependente do fator de forma. Assim, as curvas com baixa fração volumétrica devem representar experimentalmente o fator de forma.

Assim, o fator de estrutura é dado por:

$$S_q = \frac{I_\phi}{I_{Forma}}, \quad (6.12)$$

onde I_{Forma} é correspondente à amostra com espalhamento proveniente apenas do fator de forma.

Parte III

Resultados Experimentais e Discussão

7 Medidas de SAXS

Os resultados experimentais foram obtidos a partir das amostras FGCo1 e FPCo1. Para consultar os dados medidos e procedimentos dessas amostras recorra à [subseção 3.3.1](#) na [Parte I](#) e aos os anexos. A [tabela 8](#) resume os dados que serão mencionados nessa parte do trabalho.

Amostra	Mag		MET		DRX	pH	Força Iônica (mol/L)
	D_0^{mag} (nm)	σ_{mag}	D_0 (nm)	σ	D_{rx} (nm)		
FGCo1	8,0	0,37	12,55	0,3	13,4	2,0	10^{-2}
FPCo1	5,5	0,38	6,8	0,32	7,2	2,0	10^{-2}

Tabela 8 – Resumo das propriedades das amostras FGCo1 e FPCo1.

7.1 Perfil de Intensidades

O perfil de intensidades de cada amostra foi obtido através do tratamento dos dados e normalização pela fração volumétrica. Na [figura 29](#) são exibidas as intensidades em escala absoluta para diferentes concentrações de nanopartículas, as quais demonstram comportamentos característicos do efeito da diluição. Em ambas as amostras a redução da fração volumétrica provocou um aumento da intensidade em pequenos q 's e uma variação praticamente desprezível no regime de altos q 's. O primeiro efeito é consequência direta da elevação da compressibilidade e redução da contribuição do fator de estrutura, neste caso, de interações globalmente repulsivas. A independência da fração volumétrica em regime de alto q corrobora o resultado teórico obtido nas sessões anteriores: nessa região a intensidade se aproxima do fator de forma ($S_q \approx 1$), como a diluição realizada não altera as propriedades geométricas da superfície ou a composição da partícula, esperar-se que sua forma permaneça inalterada, como de fato é observado experimentalmente.

A redução do ϕ também provocou uma suavização do “ombro”, tal como sua movimentação em direção valores de q mais elevados, sendo feito o destaque dessa ocorrência nos *insets* das imagens. Como prevê a teoria, em cada uma das sequência de diluições percebe-se que essa suavização torna as curvas da amostra em baixo ϕ mais semelhantes, permitindo a aproximação do fator de forma em regime suficientemente diluído.

A intensidade no regime de Porod apresenta dependência com o expoente de q relativamente próximo de -4, concordando com a suposição de objetos aproximada-

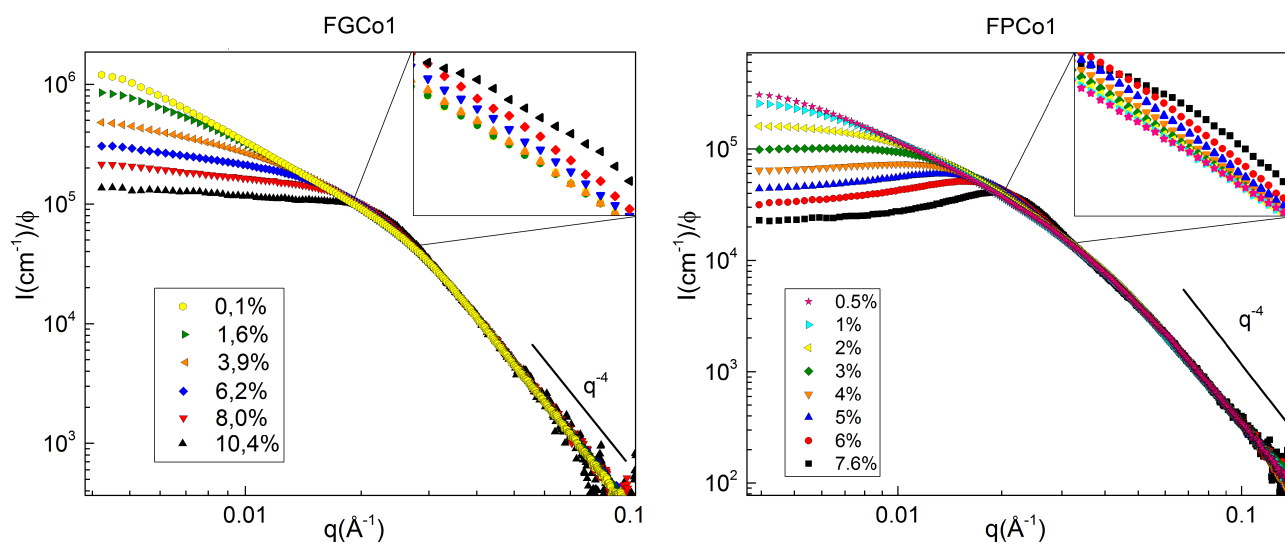


Figura 29 – Perfil de espalhamento em escala absoluta normalizada por ϕ das amostras FGCo1 e FPCo1 em diferentes frações volumétricas de nanopartículas.

mente esféricos pautada em observações de microscopia eletrônica de transmissão (figura 39 e figura 40) e previsto a partir dos processos de síntese química empregados. Uma dificuldade experimental pode ser observada nessa região: a medida que a concentração aumenta o ruído do sinal é amplificado, reduzindo a quantidade de pontos confiáveis. Os motivos e possíveis soluções desse inconveniente foram destacados previamente no capítulo 6.

7.2 Fator de Forma

A curva de espalhamento correspondente a um regime não-interagente encontra-se em torno de uma fração volumétrica de $\phi \leq 1\%$.^[32,90] Esse parâmetro foi utilizado para estabelecer as curvas que seriam utilizadas como I_{forma} .

O I_{forma} da amostra FGCo1 foi estabelecido em um ϕ de 0,1% e para a amostra FPCo1 foi em 1%. No caso da amostra FPCo1 não foi utilizada a curva correspondente a 0,5% pois essa apresentava um pequeno pico em alto q que pode estar relacionado com uma condição de aglomeração. (Esse fato será desenvolvido na seção a seguir). Na figura 30 temos as duas curvas normalizadas pelos seus respectivos ϕ .

Com um propósito comparativo foi calculada^[67] teoricamente uma intensidade de espalhamento a partir da equação 4.18 com adaptação do fator de forma para esferas com distribuição log-normal, utilizando como parâmetros os valores de polidispersão e diâmetro médio obtidos por magnetização e o contraste obtido na tabela 5. O regime de alto q apresenta uma boa correlação com a curva considerada experimentalmente, porém em baixo q a curva simulada apresenta uma menor intensidade em ambas as

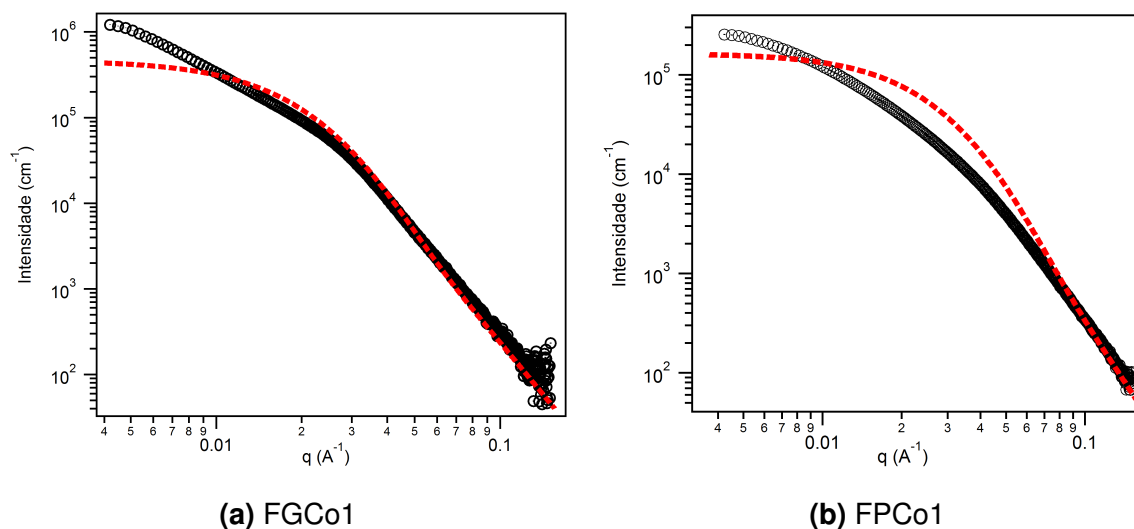


Figura 30 – Intensidades de espalhamento em escala absoluta normalizada por ϕ das curvas FCo1 ($\phi=0,1\%$) e FPCo1 ($\phi=1\%$).

amostras. De forma geral, os dados experimentais da FCo1 aparentam uma maior similaridade com a curva simulada do que a amostra FPCo1.

Outras abordagens podem ser utilizadas a fim de obter uma melhor correspondência com os dados experimentais adicionando parâmetros e adaptando suas peculiaridades, como por exemplo, o modelo proposto por [Beaucage](#)^[91] que utiliza uma função global de espalhamento relacionando as regiões de Guinier e de Porod. Por outro lado, o procedimento utilizado nesse trabalho para obter os fatores de estrutura é amplamente empregado em diversos trabalhos acadêmicos^[32, 38, 47, 48, 50, 53, 69, 70, 90, 92–94] apresentando resultados razoáveis, não sendo necessária a preocupação direta com as especificidades do fator de forma.

Amostra	Interceptação ($\text{\AA}^{-5} \times 10^{-8}$)	R_p (nm)	D_p^{0-mag} (nm)	D_p^0 (nm)
FCo1	0,0302	5,92	9,67	10,88
FPCo1	0,0366	4,89	7,71	8,57

Tabela 9 – Valores aproximados de diâmetro a partir do raio de Porod.

Um gráfico de Iq^4 vs q^4 foi plotado a fim de se estimar um raio de Porod a partir da relação expressa na [equação 4.29](#), utilizando o ajuste apresentado na [figura 31](#) (obtendo inclinações bem próximas de zero o que constata uma redução satisfatória do background) e o contraste descrito neste trabalho ([tabela 5](#)). O cálculo dos diâmetros foram realizados a partir da polidispersão obtida pela MET para obtenção do D_p^0 e da polidispersão obtida pela magnetização para a obtenção do D_p^{0-mag} (ambas aplicando a [equação 4.30](#)).

Comparando os valores calculados descritos na [tabela 9](#) com os dados medidos experimentalmente, temos uma semelhança maior dos dados de D_0 com D_p^0 , ocorrendo

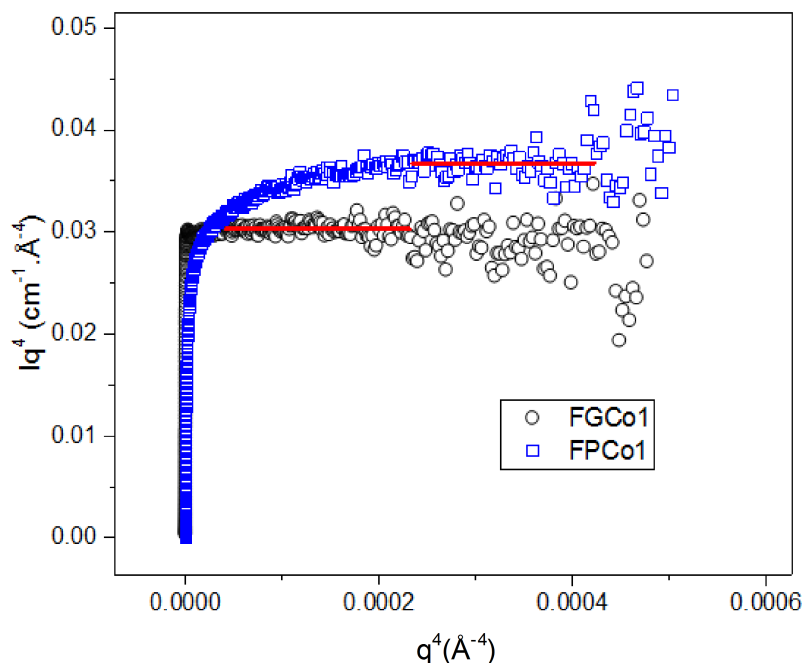


Figura 31 – Gráfico Iq^4 vs q^4 das amostras FGCo1 e FPCo1 com ajustes realizados para o cálculo aproximado do raio de Porod.

um erro relativo menor para amostra FGCo1 (13%) do que para a amostra FPCo1 (26%). No caso da amostra FGCo1 o diâmetro calculado é subestimado em relação a D_0 e superestimado para D_0^{mag} , já no caso da amostra FPCo1 ambos os cálculos apresentam valores superestimados.

7.3 Fator de Estrutura

Com as curvas não-interagentes usadas como referência do fator de forma definidas, a [equação 6.12](#) é utilizada para as demais concentrações sendo obtidos os fatores de estrutura exibidos na [figura 32](#).

A amostra FGCo1 apresenta fatores de estrutura com valores crescentes partindo de pequenos q 's, culminando em picos de estrutura bem definidos. Esse comportamento manifesta o predomínio de uma interação global repulsiva, decorrente da repulsão eletrostática possuir magnitude suficiente para assegurar a estabilidade coloidal. Os valores de $S(q \rightarrow 0)$ aumentam com a redução da fração volumétrica, seguindo o bom sentido, no qual a compressibilidade isotérmica deve aumentar com a redução da concentração de nanopartículas. A distância média entre os primeiros vizinhos também deve aumentar conforme a fração volumétrica é reduzida em sistemas repulsivos. Esse fato também pode ser validado pelo deslocamento dos picos em direção a valores menores de q (que possui relação inversa com d_m) para uma redução de concentração de nanopartículas.

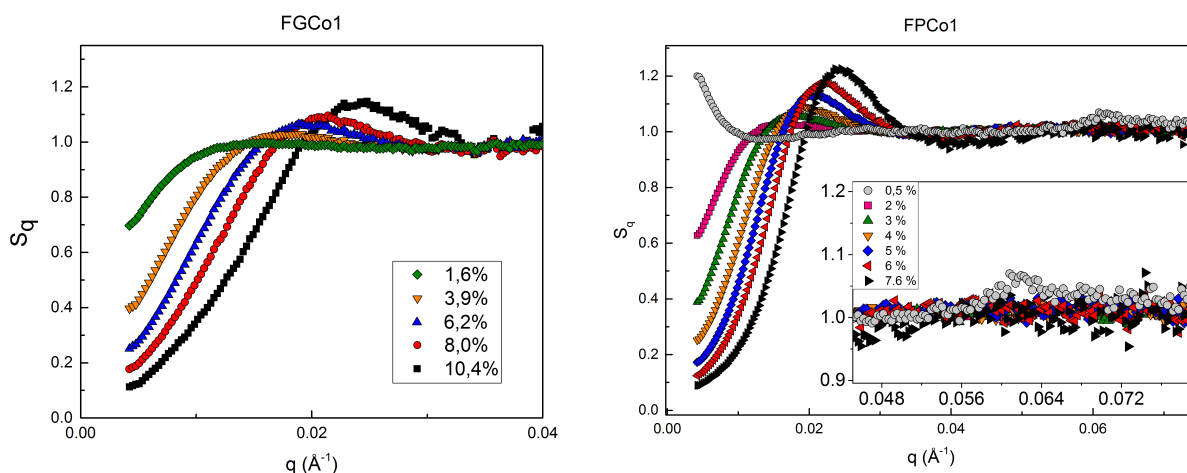


Figura 32 – Fatores de estrutura experimentais calculados para as amostras FGC01 e FPC01

Todas essas observações são válidas para a amostra FPC01, com exceção da curva proveniente da diluição com $\phi=0,5\%$. Nessa curva houve o aparecimento de um pequeno pico de estrutura em valores muito acima do esperado, contrariando a tendência de redução que ocorre para as outras frações volumétricas. Na realidade, a posição do pico no fator de estrutura está relacionada com a distância mais provável interpartícula (d_{mp}), que para o caso de partículas homoganeamente dispersas deve corresponder a d_m .^[32] A posição do pico é aproximadamente $0,0623 \text{ \AA}^{-1}$, que realizando a correspondência para o espaço direto via equação 4.4 é encontrada uma distância de $d_{mp}= 10,1 \text{ nm}$. Esse valor é bem próximo de $2R_p= 9,78 \text{ nm}$ estimado pelo raio de Porod, nesse caso acarretando em uma separação próxima da distância de contato, o que estaria em concordância com o fato desse fator de estrutura apresentar a dominância de uma fraca interações atrativa. Todavia, é difícil determinar ao certo que fatores influenciaram a formação desses pequenos aglomerados, ou até se caso eles já estivessem presentes na amostra e se tornaram evidentes em pequenas diluições pelo fato da interação global dominante ter sido reduzida.

7.3.1 S_{max} e q_{max}

Os dois fatores relacionados aos picos dos fatores de estrutura (S_{max} e q_{max}) possuem propriedades interessantes a respeito da estrutura do coloide. Em sistemas coloidais monofásicos fluidos com regime preponderantemente repulsivo, o S_{max} aumenta linearmente com o aumento da fração volumétrica, sendo o caso de ambas as amostras na faixa de $\phi= 1\sim 10\%$ (figura 33).

Logo, as amostras mais concentradas apesar de estarem mais densas e de difícil manipulação não haviam transicionado de fase, usando como suporte para essa afirmação o comportamento crescente de S_{max} e parâmetros de amostras simi-

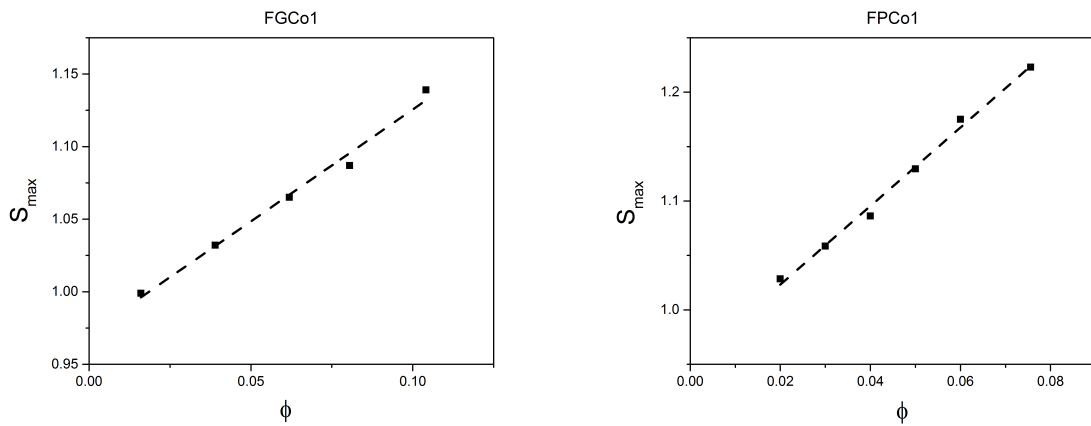


Figura 33 – Valores de S_{max} para as amostras FGC01 e FPC01 apresentando valores crescentes caracterizando uma amostra em estado líquido sem transição de fase nesse *range* de fração volumétrica.

lares encontrados na literatura, que descrevem uma transição de fase por volta de $\phi=20\sim30\%$.^[70]

O comportamento de q_{max} similar ao de S_{max} nas condições descritas anteriormente é de aumentar linearmente com respeito de $\phi^{1/3}$. Porém, ao contrário da altura do pico (reduz com a transição fase) q_{max} tem sua inclinação acentuada devido a desorganização do sistema tornar a distância mais provável (d_{mp}) menor. Portanto, para as condições das amostras tratadas aqui, o comportamento apresentado na [figura 34](#) está de acordo com o esperado.

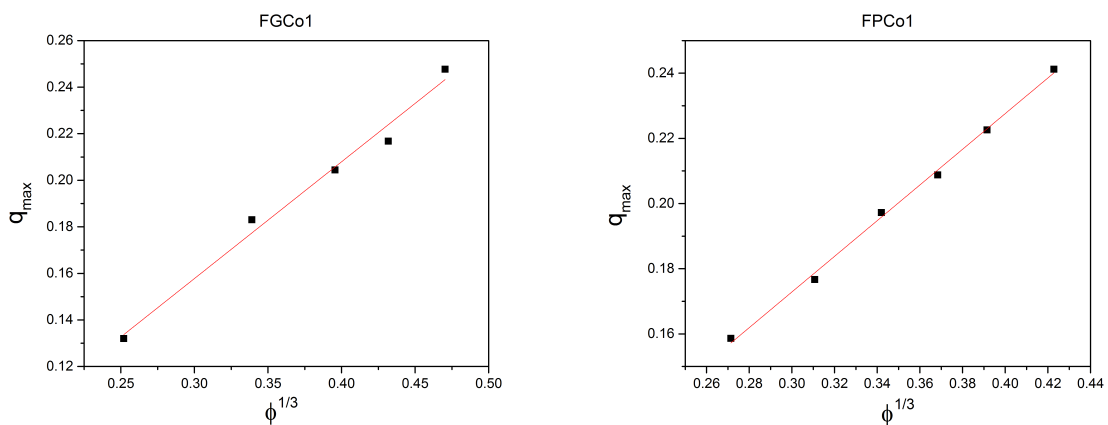


Figura 34 – Valores de q_{max} em função de $\phi^{1/3}$ para as amostras FGC01 e FPC01.

Essa dependência linear pode ser analisada pela aproximação realizada na [equação 4.36](#), sendo reescrita da seguinte maneira:

$$q_{max} = \frac{2\pi}{V_w^{1/3}} \phi^{1/3} . \tag{7.1}$$

Dessa forma, é possível fazer uma estimativa para D_w a partir do ajuste da inclinação do gráfico. Os resultados obtidos estão descritos na [tabela 10](#).

Amostra	D_w (nm)	D_w^{0-mag} (nm)	D_w^0 (nm)
FGCo1	15,54	8,39	10,36
FPCo1	14,24	7,43	8,98

Tabela 10 – Diâmetro estimado a partir dos picos de estrutura e do ϕ calculado por dicromatometria. O valor de D_w^0 foi obtido a partir de σ e D_w^{0mag} foi obtido a partir de σ_{mag} .

Os valores obtidos seguem o mesmo princípio de cálculo utilizado com o raio de Porod, para D_w^{0-mag} foi utilizada a polidispersão σ_{mag} e para D_w^0 foi utilizada a polidispersão σ ambas aplicando a [equação 4.20](#) razoáveis com as outras estimativas realizadas previamente com os raios de Porod, porém é surpreendente a proximidade atingida tendo em vista que a aproximação utilizada é extremamente simples dada a complexidade de um sistema dessa espécie.

7.3.2 Ajustes Teóricos

Foram realizados ajustes (descritos na [subseção 4.2.2 da Parte II](#)) por três abordagens diferentes : esferas duras, potencial coulombiano blindado e distorção paracristalina. Os resultados são apresentados na figura e nas tabelas a seguir.

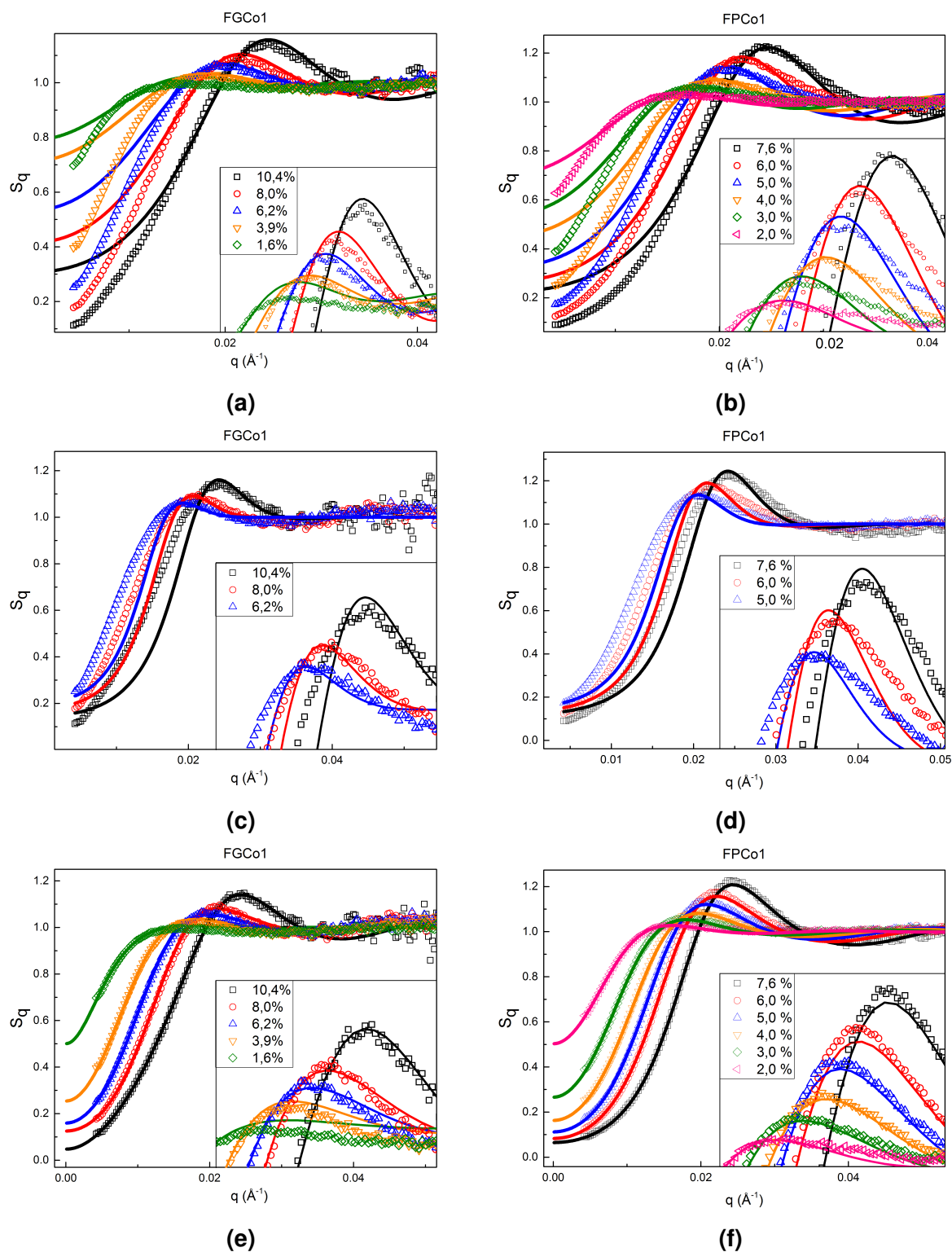


Figura 35 – Ajustes realizados nas amostras FGC01 e FPC01 por: (a) e (b) Aproximação de Esfera Dura; (c) e (d) Distorção Paracristalina; (e) e (f) Potencial Coulombiano Blindado.

Em todos os ajustes foi preferencialmente ajustado o pico e em seguida realizado a melhor adaptação possível ao resto da curva. No escopo desse trabalho visou comparar três parâmetros obtidos nos ajustes: o diâmetro médio, a fração volumétrica e a compressibilidade. Deve-se ter em mente que esses métodos não levam em conta a polidispersão, fator que pode ter ponderações diferentes dependendo do método.

O *fit* realizado por esferas duras (hard spheres) apresenta um bom ajuste do pico mas em regiões de baixo q ele não retrata com exatidão a compressibilidade obtida experimentalmente.

Amostra	Parâmetros						
FGCo1	ϕ (%)	10,4	8	6,2	3,9	1,6	
	Φ_{Fit} (%)	15,0	11,2	7,9	4,2	2,96	
	D_w^0 (nm)	16,33	18,26	19,46	21,20	22,90	
	D_w^{0-mag} (nm)	12,78	14,30	15,24	16,59	17,92	
	χ_T	0,308	0,416	0,535	0,715	0,792	
FPCo1	ϕ_{Fit} (%)	7,6	6	5	4	3	2
	Φ_{Fit} (%)	19,0	16,8	14,2	10,06	7,77	4,4
	D_w^0 (nm)	15,53	17,09	18,12	18,90	20,69	22,20
	D_w^{0-mag} (nm)	13,30	14,64	15,51	16,18	17,71	19,01
	χ_T	0,227	0,269	0,330	0,455	0,544	0,707

Tabela 11 – Valores de ajuste da aproximação de esfera dura.

Em geral, os valores de fração volumétrica destoaram bastante dos valores obtidos por titulação química, sendo essa divergência maior para a amostra FPCo1. A respeito dos diâmetros houve uma superestimação para valores bem a cima do esperado. Um fato curioso sobressai desse ajuste: os diâmetros médios das duas amostras são bastante parecidos. Isso vem do fato dos picos de estrutura apresentarem os q_{max} em uma faixa de valores extremamente similares apesar da diferença de ϕ e de tamanho ($q_{max} = 0,013 \sim 0,024 \text{ \AA}^{-1}$), sendo esse o principal fator de determinação do diâmetro da partícula nesse modelo. O motivo pelo qual as distâncias médias serem parecidas não está claro, podendo estar relacionado com uma pequena agregação na amostra FPCo1. O número de partículas por agregado pode ser estimado substituindo os valores determinados pelas técnicas de DRX, TEM e magnetização na [equação 4.36](#) adaptada por:

$$\phi = N_p \frac{V_w}{d_m^3}, \quad (7.2)$$

onde N_p é o número de partículas por agregado. Os valores obtidos são de $N_p < 3$, o que caracteriza a formação de pequenos agregados reversíveis. Porém, é difícil afirmar com precisão esse fato sem estudos mais elaborados e dados mais específicos sobre o assunto.

Como visto nos gráficos os valores de compressibilidade nesse modelo estão bastante a cima dos obtidos experimentalmente chegando a ser duas vezes maior que o esperado.

Para o modelo de distorção paracristalina os valores de χ_T não se distanciam muito dos valores mais baixos obtidos de q experimentalmente.

Amostra	Parâmetros			
FGCo1	ϕ (%)	10,4	8	6,2
	σ_0 (nm)	9,0	11,5	13,0
	\bar{d} (nm)	23,5	27	28,5
	χ_T	0,15	0,18	0,21
FPCo1	ϕ (%)	7,6	6	5
	σ_0 (nm)	8,4	9,8	10,9
	\bar{d} (nm)	24	26,5	27,5
	χ_T	0,12	0,14	0,16

Tabela 12 – Valores de ajuste da aproximação de distorção paracristalina.

Todavia, o ajuste foge muito nos valores de crescimento do S_q sendo possível aproximar os valores teóricos dos experimentais somente próximos ao máximo do pico, o que ainda é feito de forma não muito satisfatória. O fato desse modelo não apresentar resultados mais razoáveis pode estar relacionado a fração volumétrica das amostras não estar suficientemente alta, já que esse fit depende de σ_0/\bar{d} ser muito menor que 1, o que nesses ajustes não é menor que 0,3.

Na literatura são encontrados para amostras citratadas na faixa de fração volumétrica de 5~10%, compressibilidades em torno de 0,2~0,4^[70,95], valores mais próximos dos resultados obtidos pelo ajuste de Hard Sphere. Porém, medidas de termodifusão realizadas por Gomes^[42] utilizando amostras ácidas apresentam compressibilidades com valores abaixo de 0,2 para ϕ acima de 2%, condizente com os ajustes realizados pela abordagem de distorções paracristalinas.

Por fim, a aproximação do potencial coulombiano blindado foi a que qualitativamente obteve melhores resultados. Quantitativamente, os valores de fração volumétrica se aproximaram bastante dos esperados a baixas concentrações para ambas as amostras. Os diâmetros médios são superestimados comparativamente com as outras técnicas (MET, magnetização e DRX) contudo encontram-se abaixo dos valores obtidos pela abordagem de esfera dura, apresentando uma medida intermediária. A compressibilidade segue com suavidade a curva experimental, mas sem medidas diretas dessa grandeza não é possível fazer inferências concretas a respeito de sua acurácia.

Amostra	Parâmetros						
FGCo1	ϕ (%)	10,4	8	6,2	3,9	1,6	
	Φ_{Fit} (%)	15,57	7,73	6,27	3,87	1,66	
	D_w^0 (nm)	15,66	14,44	15,24	15,62	16,27	
	D_w^{0-mag} (nm)	12,26	11,30	11,93	12,23	12,73	
	χ_T	0,047	0,125	0,159	0,254	0,501	
	K (nm)	20,5	28,6	25,2	23,5	15,5	
	κ^{-1} (nm)	14,5	7,6	8,8	9,2	11,4	
FPCo1	ϕ (%)	7,6	6	5	4	3	2
	Φ_{Fit} (%)	6,10	4,65	4,56	3,80	2,94	1,97
	D_w^0 (nm)	10,54	11,17	11,97	12,51	13,69	15,81
	D_w^{0-mag} (nm)	9,03	9,56	10,25	10,71	11,72	13,53
	χ_T	0,065	0,083	0,112	0,163	0,266	0,503
	K (nm)	58,5	54,5	45,8	37,0	31,73	27,0
	κ^{-1} (nm)	6,5	7,8	7,9	8,3	8,2	7,2

Tabela 13 – Valores de ajuste da aproximação de potencial coulombiano blindado.

Os valores obtidos para a compressibilidade são os de mais baixo valor entre os ajustes, todavia também são coerentes com os resultados obtidos por termodifusão mencionados anteriormente. Foi possível extrair os valores de comprimento de Debye (κ^{-1}), que para a amostra FGCo1 apresentou valores oscilantes de até 6 nm de diferença. Já amostra FPCo1 exibiu valores mais constantes com variações por volta de 1 nm. O comprimento de Debye pode ser calculado a partir da seguinte expressão:^[48]

$$\kappa^{-1}(nm) = \frac{0,434}{\sqrt{2I}}, \quad (7.3)$$

que para a força iônica de 10^{-2} temos um comprimento de cerca de 3,1 nm, dessa forma, os valores obtidos pelo ajuste estão na mesma ordem de grandeza, porém são relativamente maiores.

Conclusão

Neste trabalho investigou-se nanocoloides magnéticos sintetizados pelo Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília com enfoque em sua microestrutura, mediante o espalhamento de raio-X em baixo ângulo. Os fluidos magnéticos estudados são compostos de nanopartículas do tipo *core-shell* dispersas em meio aquoso acidificado, o qual promove o surgimento de uma densidade de carga positiva na superfície das partículas. Em razão disso, uma suspensão coloidal estável é possível de ser conquistada caso ocorra um balanço entre as interações atrativas (van der Waals e dipolar magnética) e repulsivas (eletrostática e estérica) que favoreça a dispersão das partículas no meio.

Um estudo a cerca da estabilidade coloidal foi realizado com amostras do tipo *Sol* compostas de nanopartículas a base de ferrita de cobalto (FGCo1, FPCo1 e FG3) e ferrita de manganês (FPMn2) por intermédio de microscopia ótica, com o objetivo de analisar a aparência e a textura das dispersões, com e sem um campo magnético externo aplicado. Foram observadas transições de fase sol-gel, gás-líquido e a formação de bolhas em virtude de um desequilíbrio nos parâmetros físico-químicos; além de flutuações de densidade e *demixing* gerados pela aplicação de campo magnético proveniente de um ímã. Em razão das amostras apresentarem transição e coexistência de fases foi optado por realizar um procedimento de diálise na tentativa de obter um ferrofluido homogêneo e uniforme a partir do controle do pH e da força iônica, principais suspeitos de estarem induzindo as instabilidades. O processo perdurou por três semanas, sendo medido o pH das amostras semanalmente, atingindo o equilíbrio com valores muito próximos de 2. Ainda com o auxílio do microscópio ótico foi possível constatar a melhora gradual da amostra FPMn2 durante todo o processo. Porém, ao final do procedimento a amostra apesar de possuir pH=2, ainda apresentava uma fase coagulada, que ampliava de tamanho quando era realizada a aplicação de campo magnético.

As amostras FGCo1 e FPCo1 tornaram-se estáveis, por isso, após a diálise foi realizada a compressão osmótica até concentrações moderadas (10 e 7% respectivamente). Em seguida foi realizou-se sucessivas diluições a pH constante com o propósito de terem sua estrutura local investigada por meio de SAXS em frações volumétricas variadas. Por uma última vez, sua aparência foi checada por microscopia ótica, constando um fluido estável na escala micrométrica. A partir desses resultados foi possível concluir que os estados de instabilidade das amostras eram reversível, oriundos de desajustes de pH e força iônica, que nesta situação puderam ser resolvidos com uma diálise. A microscopia ótica mostrou-se uma importante ferramenta de diagnóstico e

monitoramento da estabilidade da microestrutura coloidal.

Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão foi utilizadas para se obter uma estimativa de diâmetro médio e polidispersão, além de identificar a morfologia das partículas como aproximadamente esféricas. A magnetização a temperatura ambiente também apresentou valores de diâmetro médio e polidispersão, como esperado, apontou valores distintos dos já obtidos por MET. Seu diâmetro de raio X também foi obtido por DRX, mas em grandes ângulos com uma amostra no estado de pó. Essas medidas serviram de base comparativa para os resultados de SAXS.

Foi descrito de maneira detalhada e técnica o Xeuss 2.0, equipamento utilizado para realizar as medidas de SAXS, enunciando seus componentes e fornecendo uma breve noção de seu funcionamento como um todo, para que fique claro como é realizada uma aquisição de dados. Assim, foi relatado as dificuldades e desafios encontrados para adequar os aspectos específicos das amostras: como sua baixa transmissão, efeito de fluorescência e escolha do porta-amostra mais adequado.

Os perfis de intensidade em escala absoluta para diversas frações volumétricas de nanopartículas das amostras FGCo1 e FPCo1 foram obtidos através de medidas de longa duração (3 horas) de SAXS. O perfil das amostras conforme vão sendo diluídas tornam-se mais próximas do fator de forma, e por isso podem ser utilizadas para determinar um fator de estrutura experimental, após serem normalizadas pelo ϕ .

As frações volumétricas escolhidas como fator de forma experimental foram a de 0,1% para a amostra FGCo1 e de 1% para a amostra FPCo1. A curva correspondente a fração volumétrica de 0,5% da amostra FPCo1 foi desconsiderada como fator de forma, pois apresentava um pequeno pico em valores de q próximos a distância de contato, indicando uma possível aglomeração.

A região de Porod dos fatores de forma de ambas as amostras apresentou uma lei de potência próxima de -4, caracterizando objetos com três dimensões bem definidas, corroborando as análises feitas a partir das imagens de MET. Uma simulação do fator de forma de esferas polidispersas, na qual foi utilizando parâmetros de diâmetro médio e polidispersão obtidos por magnetização, obteve resultado similar aos dados experimentais, exibindo maior semelhança com a curva da amostra FGCo1 e se aproximando mais dos pontos em regime de alto q .

Com base em um plot de Iq^4 vs q^4 foi possível aproximar valores para o raio de Porod. Os diâmetros encontrados a partir dele foram razoáveis, porém a precisão não é suficiente para considera-los uma boa medida independentemente.

Os fatores de estrutura experimentais apresentaram resultados qualitativos dentro do esperado, caracterizando um regime de interação globalmente repulsivo como verificado pela microscopia ótica. O aumento linear de S_{max} ratifica que as

amostras não realizaram uma transição para a fase vítrea, tendo em vista que elas apesar de mais viscosas ainda escoavam de maneira fluida.

Partindo dos valores de q_{max} e fração volumétrica (obtida por titulação química) foi possível realizar uma aproximação razoável para o diâmetro médio das nanopartículas utilizando os valores de polidispersão provenientes de outras técnicas.

O ajuste de esfera dura e o ajuste coulombiano blindado apresentaram pouca precisão nos diâmetros médios, porém o segundo demonstrou um bom resultado quantitativo para as frações volumétricas. O melhor ajuste qualitativo foi obtido também pelo potencial coulombiano blindado e o que menos se aproximou da curva experimental foi o de distorção paracristalina. O ajuste da compressibilidade que mais se aproximou dos valores encontrados na literatura foi o de esfera dura, mas obteve pouca correlação com os dados experimentais nessa região, sendo as amostras comparadas diferentes em vários aspectos.

De maneira geral, o estudo por espalhamento de raios X em baixo ângulo apresenta coerência com os demais dados medidos e possibilita o desenvolvimento de uma metodologia cada vez mais bem elaborada a medida que resultados vão sendo obtidos.

Como perspectivas futuras, podemos utilizar a técnica de SAXS em conjunto com a síntese objetivando a investigação de possíveis alternativas e aprimoramento das propriedades estruturais e morfológicas das nanopartículas, sondando progressivamente as etapas e os processos aplicados nas amostras. É também interessante utilizar métodos de redução de polidispersão com o objetivo de realizar estudos de interação e transições de fase com maior controle e estabelecer padrões de amostras. E por fim, realizar estudos de espalhamento na presença de campo magnético externo, com diferentes intensidades e orientações do campo.

Referências

- 1 HUANG, C.; NOTTEN, A.; RASTERS, N. Nanoscience and technology publications and patents: a review of social science studies and search strategies. *The Journal of Technology Transfer*, v. 36, n. 2, p. 145–172, 2011. Citado na página 10.
- 2 MIRKIN, C. A. et al. (Ed.). *Nanotechnology-Based Precision Tools for the Detection and Treatment of Cancer*. Cham: Springer International Publishing, 2015. v. 166. Citado na página 10.
- 3 SCHROEDER, A. et al. Treating metastatic cancer with nanotechnology. *Nature Reviews Cancer*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 1, p. 39–50, 2011. Citado na página 10.
- 4 PANKHURST, Q. A. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of physics D: Applied physics*, v. 36, n. 13, p. 167–181, 2003. Citado na página 10.
- 5 ASTRUC, D.; LU, F.; ARANZAES, J. R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 48, p. 7852–7872, 2005. Citado na página 10.
- 6 THERON, J.; WALKER, J. A.; CLOETE, T. E. Nanotechnology and Water Treatment: Applications and Emerging Opportunities. *Critical Reviews in Microbiology*, v. 34, n. 1, p. 43–69, 2008. Citado na página 10.
- 7 TRATNYEK, P. G.; JOHNSON, R. L. Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today*, v. 1, n. 2, p. 44–48, 2006. Citado na página 10.
- 8 BECK, R.; GUTERRES, S.; POHLMANN, A. *Nanomedicines, nanocosmetics and new approaches for skin care*. 2011, 368 p. Citado na página 10.
- 9 LU, W.; LIEBER, C. M. Nanoelectronics from the bottom up. *Nature materials*, v. 6, n. 11, p. 841–50, 2007. Citado na página 10.
- 10 BASHTOVOY, V.; BERKOVSKY, B. Magnetic fluids and applications handbook. *Series of Learning Materials, New York: Begell house*, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 42.
- 11 HORNYAK, G. et al. *Fundamentals of nanotechnology*. 2008. Citado na página 10.
- 12 GOODWIN, J. W. *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers - An Introduction*. [S.l.]: John Willey & Sons, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 14.
- 13 PAPELL, S. S. Low Viscosity Magnetic Fluid Obtained By the Colloidal Suspension Of Magnetic Particles. p. 9–12, 1965. Citado na página 10.
- 14 GOMES, J. D. a. et al. Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: Chemical and magnetic analysis. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 16, p. 6220–6227, 2008. Citado na página 11.

- 15 AQUINO, R. et al. Size control of MnFe₂O₄ nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 252, p. 23–25, 2002. Citado na página 11.
- 16 PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. Nanobelts of Semiconducting Oxides. *Science*, v. 291, n. 5510, p. 1947–1949, 2001. Citado na página 12.
- 17 PAULA, F. L. O. et al. Small-angle X-ray and small-angle neutron scattering investigations of colloidal dispersions of magnetic nanoparticles and clay nanoplatelets. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 40, p. S269–S273, 2007. Citado na página 12.
- 18 HUANG, B. T. et al. Thermoelectricity and thermodiffusion in charged colloids. *The Journal of chemical physics*, v. 143, n. 5, p. 054902, 2015. Citado na página 12.
- 19 KÖBER, M. et al. Transient magnetic birefringence for determining magnetic nanoparticle diameters in dense, highly light scattering media. *Nanotechnology*, v. 23, n. 15, p. 155501, 2012. Citado na página 12.
- 20 PUSSET, R. et al. Nonideal effects in electroacoustics of solutions of charged particles: combined experimental and theoretical analysis from simple electrolytes to small nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 17, n. 17, p. 11779–11789, 2015. Citado na página 12.
- 21 GRAHAM, T. Liquid Diffusion Applied to Analysis. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 11, n. 0, p. 243–247, 1860. Citado na página 14.
- 22 ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. 3. ed. San Diego: Academic Press, 2010. 710 p. Citado na página 15.
- 23 ZUYI, T.; WENMING, D. Comparison between the One pK and Two pK Models of the Metal Oxide–Water Interface. v. 208, p. 248–251, 1998. Citado na página 15.
- 24 STUMM, W.; MORGAN, J. *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria In Natural Waters*. New York: J. Wiley & Sons, 1981. Citado na página 15.
- 25 CAMPOS, A. F. C.; TOURINHO, F. A.; SILVA, G. J. D. Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach. *The European Physical Journal E*, v. 35, n. 2001, p. 29–35, 2001. Citado na página 15.
- 26 CAMPOS, A. F. C. *Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos : uma abordagem eletroquímica*. 2005. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 90.
- 27 SHAW, D. J. *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*. São Paulo: Editora Blucher, 1992. Citado na página 16.
- 28 BACRI, J. C. et al. Ionic ferrofluids: A crossing of chemistry and physics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 85, n. 1-3, p. 27–32, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 26.

- 29 GOUY, G. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Radium*, v. 9, p. 457, 1910. Citado na página 17.
- 30 CHAPMAN, D. L. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Phil. Mag.*, v. 25, n. 148, p. 475–481, 1913. Citado na página 17.
- 31 PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. *Applied Colloid and Surface Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 20.
- 32 COUSIN, F.; DUBOIS, E.; CABUIL, V. Approach of the critical point of gas-liquid transitions in an electrostatically stabilized colloidal suspension. *Journal of Chemical Physics*, v. 115, n. 13, p. 6051–6057, 2001. Citado 5 vezes nas páginas 18, 32, 69, 70 e 72.
- 33 SHLIOMIS, M. I. Magnetic Fluids. *Sov. Phys. Usp*, v. 17, p. 153, 1974. Citado na página 19.
- 34 PAULA, F. L. d. O. *Investigação da ordem local de nanocolóides magnéticos por espalhamento em baixo ângulo*. 2009. Citado na página 19.
- 35 GOMES, J. A. *Estudo Das Propriedades Estruturais Locais De Fluidos Magnéticos : Da Nanopartícula à Dispersão*. 221 p. Tese (Doutorado), 2007. Citado na página 19.
- 36 SCHOLTEN, P. C. *In Colloid Chemistry of Magnetic Fluids in Thermomechanics of the Magnetic Fluids*. Bristol: Hemisphere Publishing Corporation, 1978. Citado na página 20.
- 37 MÉNAGER, C. et al. Osmotic Equilibrium between an Ionic Magnetic Fluid and an Electrostatic Lamellar Phase. *Langmuir*, v. 12, n. 10, p. 3516–3522, 1996. Citado na página 20.
- 38 COUSIN, F.; DUBOIS, E.; CABUIL, V. Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension. *Physical review E*, v. 68, p. 021405, 2003. Citado 4 vezes nas páginas 21, 25, 45 e 70.
- 39 DERJAGUIN, B.; LANDAU, L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Physicochim*, v. 14, p. 633–662, 1941. Citado na página 21.
- 40 VERWEY, E. J. W.; OVERBEEK, J. T. G. *Theory of the stability of lyophobic colloids - The Interaction of Sol Particles Having an Electrical Double Layer*. 1948. Citado na página 21.
- 41 HERMANSSON, M. The DLVO theory in microbial adhesion. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 14, n. 1-4, p. 105–119, 1999. Citado na página 21.
- 42 GOMES, R. C. *Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell : propriedades magnéticas e termodifusivas*. 2014. Citado 3 vezes nas páginas 22, 31 e 77.
- 43 NINHAM, B. On progress in forces since the DLVO theory. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 83, n. 1-3, p. 1–17, 1999. Citado na página 23.

- 44 CAMPOS, A. F. C. et al. X-DLVO Interactions between nanocolloidal magnetic particles: the quantitative interpretation of the pH-dependent phase diagram of EDL-MF. *Brazilian Journal of Physics*, v. 39, n. 1a, p. 230–235, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 30.
- 45 SILVA, A. F. da. Estrutura Local e Propriedades Termodifusivas de Nanocolóides Magnéticos. 2013. Citado na página 23.
- 46 COUSIN, F. et al. Overview of the phase diagram of ionic magnetic colloidal dispersions. *Brazilian Journal of Physics*, v. 31, n. 3, p. 350–355, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 26.
- 47 DUBOIS, E. et al. Liquid-gas transitions in charged colloidal dispersions: small-angle neutron scattering coupled with phase diagrams of magnetic fluids. *Langmuir*, v. 16, n. 13, p. 5617–5625, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 70.
- 48 DUBOIS, E. et al. Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 111, p. 7147, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 25, 70 e 78.
- 49 MÉRIGUET, G. et al. Understanding the structure and the dynamics of magnetic fluids: coupling of experiment and simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, p. S2685–S2696, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 48.
- 50 FRKA-PETESIC, B. *Agrégats de nanoparticules magnétiques auto-assemblées*. Tese (Doutorado), 2010. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 70.
- 51 HASMONAY, E. et al. pH effect on an ionic ferrofluid: Evidence of a thixotropic magnetic phase. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, p. 6421–6428, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 30.
- 52 BACRI, J. C. et al. Phase diagram of an ionic magnetic colloid: Experimental study of the effect of ionic strength. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 132, n. 1, p. 43–53, 1989. Citado na página 26.
- 53 CABUIL, V.; COUSIN, F. Fluid-solid transitions in aqueous ferrofluids. *Progress in Colloid & Polymer Science*, v. 115, p. 77–83, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 70.
- 54 MASSART, R. et al. Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 149, p. 1–5, 1995. Citado 3 vezes nas páginas 26, 33 e 34.
- 55 ZACCARELLI, E. Colloidal gels: equilibrium and non-equilibrium routes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, n. 32, p. 323101, 2007. Citado na página 29.
- 56 SCIORTINO, F. et al. Equilibrium cluster phases and low-density arrested disordered states: The role of short-range attraction and long-range repulsion. *Physical Review Letters*, v. 93, n. 5, p. 5–8, 2004. Citado na página 29.
- 57 NUSSSENSVEIG, M. *Curso de Física Básica - Vol. 4*. 1998. Citado na página 37.
- 58 RÖNTGEN, W. C. On a new kind of rays. *Science*, v. 3, n. 59, p. 274–277, 1896. Citado na página 37.

- 59 ENGE, H. A.; WEHR, M. R.; RICHARDS, J. A. *Introduction to Atomic Physics*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, 1972. Citado na página 37.
- 60 EVANS, R. D.; NOYAU, A. *The atomic nucleus*. New York: McGraw-Hill, 1955. Citado na página 37.
- 61 CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2001, 95 p. Citado na página 38.
- 62 KOHLBRECHER, J.; BRESSLER, I. *Software package SASfit for fitting small-angle scattering curves*. Villigen: Paul Scherrer Institute, 2010. Citado na página 39.
- 63 RAYLEIGH, L. The Incidence of Light upon a Transparent Sphere of Dimensions Comparable with the Wave-Length. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A-84, n. 567, p. 25–46, 1910. Citado na página 41.
- 64 LEFEBURE, S. et al. Monodisperse magnetic nanoparticles: Preparation and dispersion in water and oils. *Journal of Materials Research*, v. 13, p. 2975–2981, 1998. Citado na página 41.
- 65 KISS, L. B. et al. New approach to the origin of lognormal size distributions of nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 25, n. 1, p. 25–28, 1999. Citado na página 41.
- 66 PAULA, F. L. O. et al. Gravitational and Magnetic Separation in Self-Assembled Clay-Ferrofluid Nanocomposites. *Brazilian Journal of Physics*, v. 39, n. 1A, p. 163–170, 2009. Citado na página 42.
- 67 KLINE, S. R. Reduction and analysis of SANS and USANS data using IGOR Pro. *Journal of Applied Crystallography*, v. 39, n. 6, p. 895–900, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 42, 47 e 69.
- 68 SCHNABLEGGER, H.; SINGH, Y. The SAXS guide: getting acquainted with the principles. *Anton Paar GmbH*, 2013. Citado na página 43.
- 69 WANDERSMAN, E. et al. Repulsive and attractive ferroglasses: a SAXS and XPCS study. *Brazilian Journal of Physics*, v. 39, p. 210–216, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 70.
- 70 MÉRIGUET, G. et al. Magnetic fluids with tunable interparticle interaction: Monitoring the under-field local structure. *Magneto hydrodynamics*, v. 48, n. 2, p. 415–425, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 46, 70, 73 e 77.
- 71 WERTHEIM, M. S. Exact solution of the percus-yevick integral equation for hard spheres. *Physical Review Letters*, v. 10, n. 8, p. 321–323, 1963. Citado na página 47.
- 72 HOSEMANN, R.; BAGCHI, S. N. *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. North-Holland, Amsterdam, 1962. Citado na página 48.
- 73 MATSUOKA, H. et al. Elastic scattering from cubic lattice systems with paracrystalline distortion. *Phys. Rev. B*, v. 36, n. 3, p. 1754–1765, 1987. Citado na página 48.
- 74 WANDERSMAN, E. et al. The cage elasticity and under-field structure of concentrated magnetic colloids probed by small angle X-ray scattering. *Soft Matter*, v. 9, p. 11480, 2013. Citado na página 48.

- 75 MAHE, R.; MICHA, M.; ACCOMO, P. *Xeuss 2.0 Operation Manual*. 2014. Citado 5 vezes nas páginas 49, 51, 53, 54 e 57.
- 76 Certified Scientific Software. *SpecTM X-Ray Diffraction Software User Manual*. 2000. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 57.
- 77 PANINE, P. *Characterization of sub micron size objects using x-ray light*. Santa Clara: Nanotech - Conference & Expo, 2012. Citado na página 50.
- 78 HOGHOJ, P. et al. *Device for providing a high energy x-ray beam*. 2012. Citado na página 51.
- 79 GOMIDE, G. S. *Saxs - Aspectos Experimentais e Técnicos. Seminário do Grupo de Fluidos Complexos*. 2015. Citado 4 vezes nas páginas 51, 52, 56 e 57.
- 80 ZHENG, N. et al. Achieving grazing-incidence ultra-small-angle X-ray scattering in a laboratory setup. *Journal of Applied Crystallography*, v. 48, n. 2, p. 608–612, 2015. Citado na página 52.
- 81 FERNÁNDEZ, M. *Xenocs Scientific Training - SAXS data Aquisition and Reduction. Seminário*. 2015. Citado na página 53.
- 82 BRÖNNIMANN, C. et al. Pixel detector for the protein crystallography (PX) beamline. *SLS Annex report about the pixel detector development; Swiss Light Source, Paul Scherrer Institut : Villigen PSI, Switzerland*, 1998. Citado na página 55.
- 83 DETRICS. User manual - Pilatus3. *Manual, versão 2.1*, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 57.
- 84 KRAFT, P. et al. Performance of single-photon-counting PILATUS detector modules. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 16, n. 3, p. 368–375, 2009. Citado na página 56.
- 85 XENOCs. Foxtrot. *Manual, versão C*, 2014. Citado na página 57.
- 86 DREISS, C. A.; JACK, K. S.; PARKER, A. P. On the absolute calibration of bench-top small-angle X-ray scattering instruments: a comparison of different standard methods. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 39, n. 1, p. 32–38, 2006. Citado na página 59.
- 87 ZHANG, F. et al. Glassy carbon as an absolute intensity calibration standard for small-angle scattering. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 41, n. 5, p. 1151–1158, 2010. Citado na página 61.
- 88 BRÛLET, A. et al. Improvement of data treatment in small-angle neutron scattering. *Journal of Applied Crystallography*, v. 40, n. 1, p. 165–177, 2007. Citado na página 63.
- 89 ORTHABER, D.; BERGMANN, A.; GLATTER, O. SAXS experiments on absolute scale with Kratky systems using water as a secondary standard. *Journal of Applied Crystallography*, v. 33, n. 2, p. 218–225, 2000. Citado na página 64.
- 90 MÉRIGUET, G. et al. What tunes the structural anisotropy of magnetic fluids under a magnetic field? *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 4378–4386, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 70.

- 91 BEAUCAGE, G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering. v. 28, p. 717–728, 1995. Citado na página 70.
- 92 GAZEAU, F. et al. Anisotropy of the structure factor of magnetic fluids under a field probed by small-angle neutron scattering. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, v. 65, p. 1–15, 2002. Citado na página 70.
- 93 GAZEAU, F. et al. Static and quasi-elastic small angle neutron scattering on biocompatible ionic ferrofluids: magnetic and hydrodynamic interactions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, p. S1305–S1334, 2003. Citado na página 70.
- 94 WANDERSMAN, E. Transition Vitreuse de Nanoparticules Magnétiques en Interaction. 2007. Citado na página 70.
- 95 MÉRIGUET, G. et al. Experimental Determination of the Soret Coefficient of Ionic Ferrofluids: Influence of the Volume Fraction and Ionic Strength. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, v. 32, n. 3, p. 271–279, 2007. Citado na página 77.
- 96 KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures. *Vol. 2. New York: Wiley*, 1954. Citado na página 93.
- 97 SILVA, F. G. da. Propriedades magnéticas, desordem de superfície e polarização por intercâmbio de nanopartículas magnéticas. 2013. Citado na página 94.

Apêndices

APÊNDICE A – Determinação da Fração Volumétrica de Nanopartículas

A fração volumétrica de nanopartículas é definida como a razão entre o volume ocupado pelas nanopartículas e o volume total da dispersão coloidal:

$$\phi = \frac{\text{Volume de Nanopartículas}}{\text{Volume de Amostra}} \quad (\text{A.1})$$

O volume de nanopartículas pode ser determinado a partir das propriedades de densidade e massa molar do material do qual as partículas são compostas.

No caso das partículas estudadas nesse trabalho, um tratamento hidrotérmico com nitrato férrico enriquece a superfície com ferro. Assim, um modelo *core-shell* (núcleo-casca) deve ser aplicado para determinar o ϕ corretamente:

$$\phi = \phi_{core} + \phi_{shell} \quad (\text{A.2})$$

A fração volumétrica correspondente a cada camada pode ser expressa em função da concentração molar de íons de metal divalente $[M^{2+}]$ e de ferro $[Fe^{3+}]$, e do volume molar V_m por:

$$\phi_{core} = [M^{2+}] \cdot V_m^{core} \quad (\text{A.3})$$

$$\phi_{shell} = \frac{([Fe^{3+}] - 2[M^{2+}])}{2} \cdot V_m^{shell} \quad (\text{A.4})$$

Os valores de volume molar podem ser calculados a partir de dados estabelecidos pela literatura. Na [tabela 14](#) são apresentados valores obtidos para o shell ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e para os cores (CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e CuFe_2O_4) comumente sintetizados pelo GFC.

Material	$V_m \times 10^{-3} \text{ (L mol}^{-1}\text{)}$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	31,47
CoFe_2O_4	43,53
MnFe_2O_4	46,23
CuFe_2O_4	44,22

Tabela 14 – Valores de volume molar para os elementos que compõem as nanopartículas sintetizadas pelo Grupo de Fluidos Complexos da UnB. ^[26]

A concentração de ferro e de metal divalente pode ser obtida por dicromatometria e por espectroscopia de absorção atômica. A partir dessas medidas pode ser definida a fração de metal divalente por:

$$\chi = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]} \quad (\text{A.5})$$

Para a ferrita estequiométrica essa fração vale $\chi_m = 0,33$, porém o tratamento de superfície reduz esse valor pelo aumento da concentração de ferro, como pode ser deduzido pela relação descrita a cima.

Portanto, torna-se possível estabelecer experimentalmente a fração volumétrica ϕ de uma determinada amostra a partir apenas da sua concentração molar de ferro $[Fe^{3+}]$, sabendo de antemão sua fração de metal divalente χ e sua composição química do *core* e do *shell*.

Anexos

O ajuste do histograma foi realizado utilizando a função de distribuição log-normal:

$$f(D) = \frac{1}{\sigma D \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln(D) - \ln(D_0))^2}{2\sigma^2}\right].$$

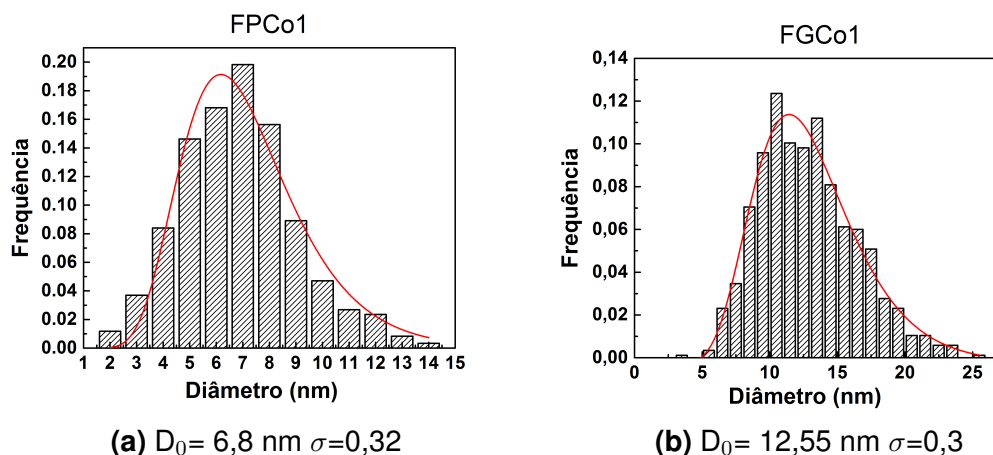


Figura 36 – Histogramas de microscopia eletrônica de transmissão.

O diâmetro de DRX foi obtido a partir da equação de Scherrer^[96]: $D_{rx} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$, com a largura dos picos w sendo determinada por um fit utilizando a função gaussiana:

$$g(x) = g_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left[-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}\right].$$

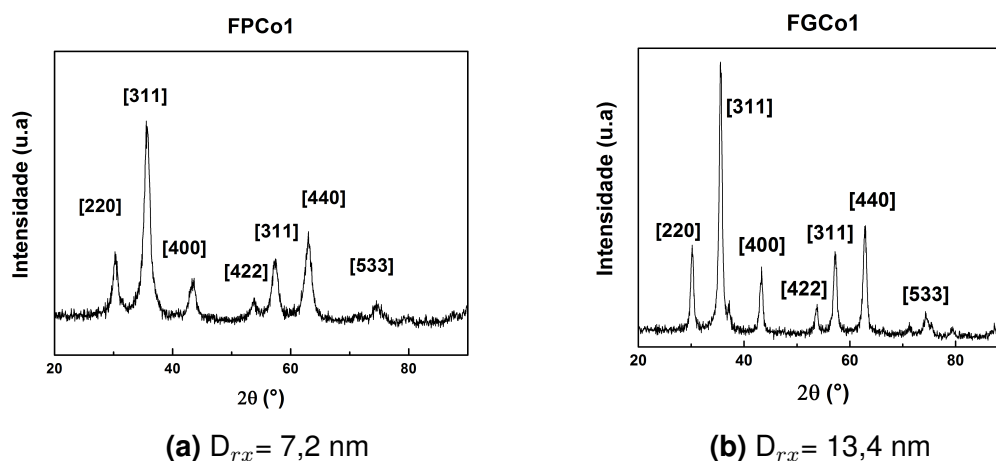
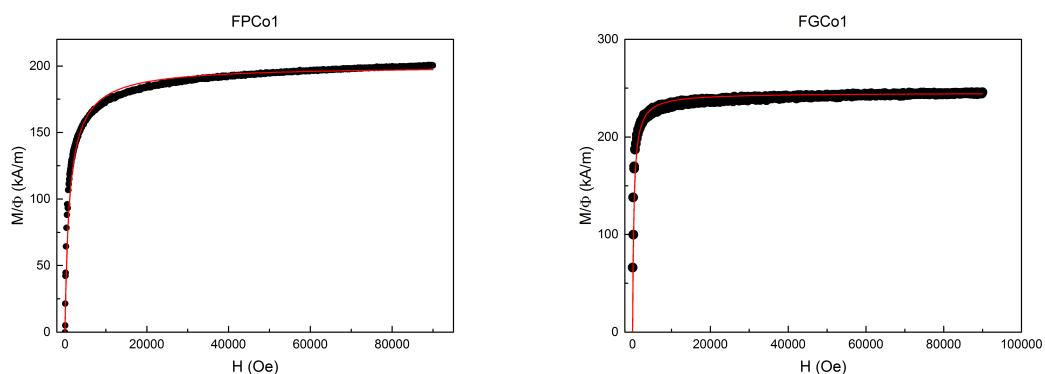


Figura 37 – Difração de raios X.

A constante k é de 0,9 para partículas aproximadamente esféricas, o comprimento de onda λ do feixe incidente é de 0,15406 e θ é metade do ângulo de espalhamento.

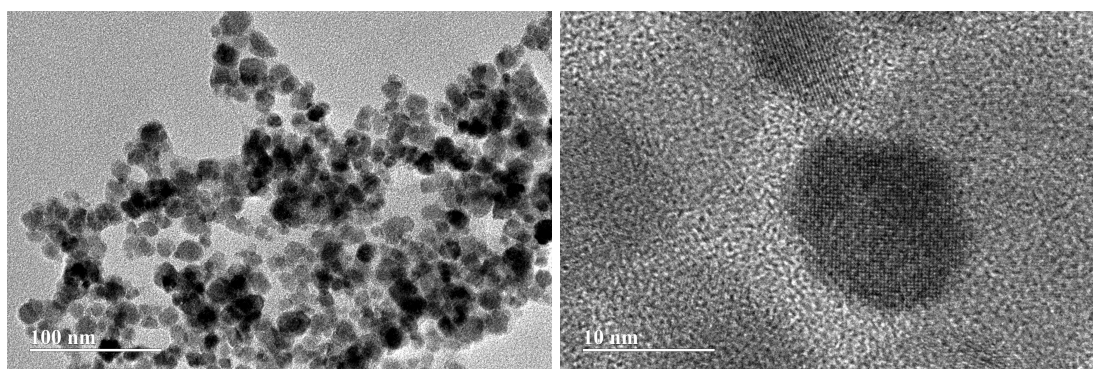
O ajuste das curvas de magnetização são realizados utilizando o formalismo de Langevin. Para detalhes da função utilizada consulte a referência [97].



(a) $D_0^{mag} = 5,5 \text{ nm}$ $\sigma=0,38$

(b) $D_0^{mag} = 8,0 \text{ nm}$ $\sigma=0,37$

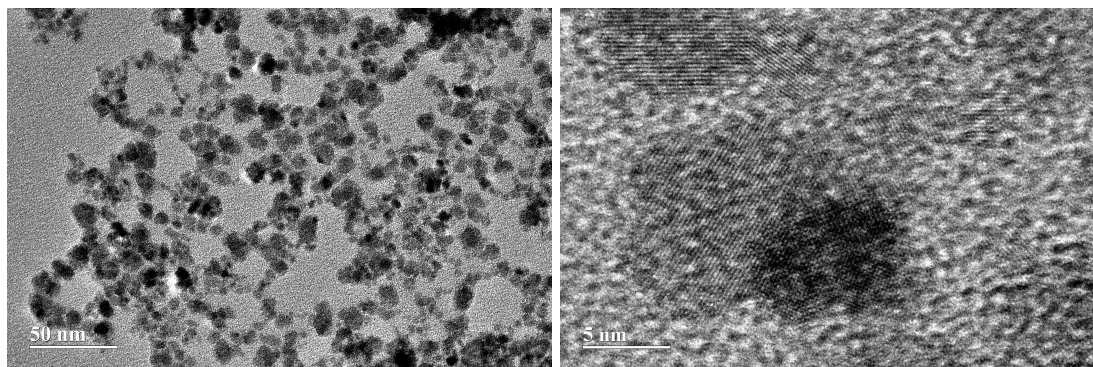
Figura 38 – Curva de magnetização a 300k.



(a)

(b)

Figura 39 – Imagens de Microscopia eletrônica e microscopia eletrônica de alta resolução da amostra FGCo1 apresentando partículas aproximadamente esféricas e com distribuição log-normal de tamanho.



(a)

(b)

Figura 40 – Imagens de Microscopia eletrônica e microscopia eletrônica de alta resolução da amostra FPCo1 apresentando partículas aproximadamente esféricas e com distribuição log-normal de tamanho.