

Universidade de Brasília
Instituto de Química

**O Uso de Líquidos Iônicos na Obtenção de Materiais
Magnéticos Nanoestruturados**

Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de Brasília como parte do
requisito para obtenção do título de Doutor
em Química.

Flavia Carneiro da Cunha Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Joel C. Rubim
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Liane M. Rossi

Brasília – 2010



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado da aluna Flavia Carneiro da Cunha Oliveira, intitulada **O USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS NA OBTENÇÃO DE MATERIAIS MAGNÉTICOS NANOESTRUTURADOS**, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 15 de janeiro de 2010.

Prof. Dr. Joel Camargo Rubim
Presidente (IQ – UnB)

Prof. Dr. Lívio Amaral
Membro Titular (CAPES)

Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza
Membro Titular (IQ – UnB)

Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa
Membro Titular (Ceilândia – UnB)

Prof. Dr. Alexandre Perez Umpierre
Membro Titular (IQ - UnB)

Brasília, 15 de janeiro de 2010.

À minha família, em especial à minha avó,
mãe e irmão.

Gostaria de agradecer àqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Minha família
..... por tudo.

Melqui
..... pelo amor, carinho e atenção.

Ao Professor Joel Rubim
..... por toda a paciência, carinho, amizade e ensinamentos ao longo de todos esses anos.

A Professora Liane Rossi
..... por toda amizade e ensinamentos.

Ao Professor Paulo Suarez
..... por tudo ao longo desses anos.

Ao Anderson
..... pela ajuda na parte experimental.

Ao Professor Renato Jardim
..... pelas medidas magnéticas.

Ao Professor Jairton Dupont
..... pela ajuda com líquidos iônicos.

Todos colegas do laboratório e amigos da Química
..... pela ajuda e companheirismo.

Aos colegas da Diretoria de Avaliação da CAPES
..... pelas conversas e companheirismo.

Ao CNPq
..... pela bolsa recebida.

Ao Laboratório de Nanomateriais Multifuncionais e Catálise (IQ- USP)

Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular (IQ- USP)

Ao Laboratorio de Catálise Molecular (IQ- UFRGS)

Ao Grupo de Transições de Fase e Supercondutividade (IF-USP)

RESUMO

As propriedades dos materiais magnéticos são fortemente influenciadas pelo diâmetro, morfologia e distribuição de tamanho das partículas. Neste sentido, a busca por novos materiais magnéticos e por métodos alternativos de síntese com tamanho e forma controlados, através do uso de moduladores e reagentes menos tóxicos, continua sendo um desafio. Esse tipo de material encontra aplicações especiais em controle de poluição ambiental, biomedicina e catálise. Neste trabalho reporta-se a obtenção de uma nova classe de materiais magnéticos baseados em dispersões estáveis de nanopartículas de γ - Fe_2O_3 ou CoFe_2O_4 com a superfície modificada no líquido iônico BMI. BF_4 . As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, medidas de magnetização e espectroscopia Raman. A estabilidade das nanopartículas foi explicada pela formação de uma camada protetora semi-organizada composta de agregados supramoleculares do tipo $[(\text{BMI})_2(\text{BF}_4)_3]^-$. Também é apresentado um processo de síntese e modificação de nanopartículas magnéticas, em uma só etapa, através da decomposição térmica do $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em BMI. NTf_2 , como solvente e oleilamina. Esse processo pode ser utilizado para a síntese de ferritas do tipo MFe_2O_4 (com $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) pela adição do precursor de acetilacetonato do metal desejado. A temperatura e o tempo de reação utilizado são inferiores aos reportados na literatura. O tamanho e morfologia das nanopartículas podem ser modulados pela temperatura ou tempo de reação.

ABSTRACT

The properties of these magnetic materials are strongly influenced by the diameter, shape and size distribution of the nanoparticles. Therefore, the search for new magnetic materials and for alternative methods that allow the synthesis of these magnetic nanoparticles with controlled size and shape using modulate fluids and less toxic reactants is still a challenge. These kinds of materials find special applications in environmental pollution control, biomedicine and catalysis. Here we reported a disclosure of new class of magnetic material based on a stables dispersions of surface modified $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ or CoFe_2O_4 nanoparticles in the BMI.BF_4 ionic liquid. The magnetic NPs were characterized by X-ray powder diffraction, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and magnetic measurements. The stability of the nanoparticles in BMI.BF_4 was explained by the formation of a semi-organized protective layer composed of supramolecular aggregates in the form of $[(\text{BMI})_2(\text{BF}_4)_3]^-$. We also report an easy synthesis of magnetic nanoparticles by thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ as a precursor, BMI.NTf_2 as solvent and oleylamine. These process can be extended to the synthesis of MFe_2O_4 nanoparticles (with $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) by simple adding a different metal acetylacetonate precursor to the mixture. The reaction temperature is lower than those used in the decomposition processes reported above. The size and shape of these nanoparticles can be modulated by the reaction temperature or time.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS	IX
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
1 INTRODUÇÃO	2
1.1 Fluidos Magnéticos	2
1.1.1 Novos métodos de preparação de NPs magnéticas	5
1.1.2 Propriedades magnéticas	8
1.1.3 Estrutura Cristalina	10
1.2 Líquidos Iônicos	11
1.2.1 Estrutura do líquido iônico	12
1.3 Objetivos	16
2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	18
2.1 Fundamentos teóricos	18
2.1.1 Infravermelho	18
2.1.2 Espalhamento Raman	21
2.1.3 Difração de raios X	26
2.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	27
2.1.5 SQUID	28
3 METODOLOGIA	31
3.1 Preparação dos Líquidos Iônicos Magnéticos	31
3.1.1 Reagentes utilizados	31
3.1.2 Síntese da maguemita	31
3.1.3 Síntese da ferrita de cobalto (CoFe ₂ O ₄)	31
3.1.4 Preparação do BMI.BF ₄	32
3.1.5 Preparação do líquido iônico magnético (LIM)	33
3.2 Preparação de nanopartículas magnéticas em Lis	33
3.2.1 Reagentes utilizados	33
3.2.2 Preparação do BMI.PF ₆	33
3.2.3 Preparação do BMI.NTf ₂ [BMI.N(CF ₃ SO ₂) ₂]	34
3.2.4 Preparação de nanopartículas magnéticas LI	35
3.3 Técnicas de caracterização	36
3.3.1 Espectros FT-Raman	36
3.3.2 Difractogramas de raios X	36
3.3.3 Medidas de magnetização	37
3.3.4 Espectros FTNIR	37
3.3.5 Espectros FTIR	37
3.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão	37
3.3.7 Análise elementar	38
3.3.8 ICP - AES	38
3.3.9 TG-MS	38

3.3.10	TG	38
3.3.11	DSC	38
4	RESULTADOS	40
4.1	Líquidos Iônicos Magnéticos	40
4.1.1	Caracterização estrutural por raios X	40
4.1.2	Microscopia eletrônica de transmissão	41
4.1.3	Espectros Raman das amostras	42
4.1.4	Medidas de Magnetização	46
4.2	Nanopartículas Magnéticas geradas em Líquidos Iônicos	51
4.2.1	Magnetita em BMI.NTf ₂	51
4.2.1.1	Espectros de infravermelho próximo (FTNIR)	51
4.2.1.2	Difratogramas de raios X	52
4.2.1.3	Espectros de infravermelho médio (FTIR)	53
4.2.1.4	Diâmetro das nanopartículas	54
4.2.1.5	Análise Elementar	56
4.2.1.6	Medidas de magnetização	58
4.2.1.7	Análises TG/MS	60
4.2.1.8	Uma proposta para o mecanismo da reação	61
4.2.1.9	Aplicações Biomédicas	63
4.2.1.10	Algumas considerações	64
4.2.2	Magnetita em BMIPF ₆	65
4.2.2.1	Espectro de infravermelho próximo (FTNIR)	65
4.2.2.2	Espectros de infravermelho médio (FTIR)	65
4.2.2.3	Diâmetro das nanopartículas	67
4.2.2.4	Análise elementar	68
4.2.2.5	Medidas de magnetização	69
4.2.3	Ferritas do tipo MFe ₂ O ₃ em BMI.NTf ₂ (M= Fe, Co, Ni e Mn)	70
4.2.3.1	Espectros de infravermelho próximo (FTNIR)	70
4.2.3.2	Espectros de infravermelho médio (FTIR)	71
4.2.3.3	Diâmetro das nanopartículas	74
4.2.3.4	Difratogramas de raios X	77
4.2.3.5	Medidas de magnetização	79
4.2.3.6	Análise elementar	82
4.2.3.7	ICP	86
4.2.4	Comparação entre os resultados	88
5	CONCLUSÕES	91
5.1	Conclusões	91
6	BIBLIOGRAFIA	93

Lista de abreviaturas e Acrônimos

FC- Field Cooled

FM- Fluido Magnético

ICP- Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido

LI- Líquido Iônico

LIM- Líquido Iônico Magnético

MET- Microscopia de Transmissão Eletrônica

NP- Nanopartícula

NPM- Nanopartícula Magnética

SQUID- Superconducting Quantum Interference Device

Tb- Temperatura de Bloqueio

Tc- Temperatura de Curie

TG/MS- Análise Termogravimétrica Acoplada a Espectrometria de Massas

VOC- solventes orgânicos voláteis

ZFC- Zero Field Cooled

Lista de Tabelas

Tabela 1 Temperatura de transição vítrea (T_g), viscosidade cinemática (ν) e dinâmica (η) e densidade (ρ) de amostras de BMI.BF ₄ e BMI.BF ₄ /CoFe ₂ O ₄ medidas à 30 °C	50
Tabela 2 Resultados da análise de CHN	58
Tabela 3 Resultados da análise de CHN	69
Tabela 4 Bandas típicas de absorção das ferritas	74
Tabela 5 Diâmetro médio das partículas	79
Tabela 6 Resultados das análises CHN	83
Tabela 7 Resultados das análises por ICP	86
Tabela 8 Resultados das análises EDS	87
Tabela 9 Comparação entre os resultados obtidos	88

Lista de Figuras

Figura 1.1 Representação de uma NP com a superfície modificada pela adsorção de moléculas.	4
Figura 1.2 Modelo da dupla camada elétrica.	4
Figura 1.3 Principais tipos de magnetismo.	9
Figura 1.4 Representação da estrutura do tipo espinélio.	11
Figura 1.5 Alguns exemplos de líquidos iônicos, onde BMI é cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio.	12
Figura 1.6 Esquema tridimensional de um LI com estrutura supramolecular do tipo $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{+n}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{-n}$	13
Figura 2.1 Absorção no infravermelho.	19
Figura 2.2 Esquemas dos mecanismos de espalhamento.	22
Figura 2.3 Difração de raio X por um cristal.	26
Figura 2.4 Componentes de um microscópio de transmissão eletrônica.	27
Figura 4.1 Difractogramas de raios X de pó das amostras de maguemita (a) e ferrita de cobalto (b) utilizadas na preparação dos LIMs.	40
Figura 4.2 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e histogramas da maguemita. (a,b) e $CoFe_2O_4$ (c,d).	41
Figura 4.3 Espectros Raman de: (a) BMI.BF ₄ ; (b) BMI.BF ₄ /maguemita; (c) diferença: (b) – (a); (d) maguemita.	43
Figura 4.4 Espectros Raman de: (a) BMI.BF ₄ ; (b) BMI.BF ₄ /CoFe ₂ O ₄ ; (c) diferença: (b) – (a); (d) CoFe ₂ O ₄	43
Figura 4.5 Representação esquemática da nanopartícula de maguemita e do agregado supramolecular $[(BMI)_2(BF_4)_3]^-$, representado por X.B.X.B.X, onde X = BF ₄ ⁻ e B = BMI ⁺	45
Figura 4.6 Dependência da temperatura com a magnetização. (curvas FC e ZFC) sob campo magnético (H = 500 Oe) para a amostra maguemita/BMI.BF ₄	47
Figura 4.7 Curva de histerese à 300 K do LIM para a amostra maguemita/BMI.BF ₄	47
Figura 4.8 Curva M vs H da amostra de maguemita à 300 K.	48
Figura 4.9 Curvas DSC de amostras de BMI.BF ₄ e BMI.BF ₄ /CoFe ₂ O ₄ com 30% (m/m) de CoFe ₂ O.	49
Figura 4.10 Imagem de duas amostras de CoFe ₂ O ₄ dispersa em BMI.BF ₄ , uma sem água e outra com a adição de água e seu comportamento na presença de um campo magnético.	50
Figura 4.11 Comportamento de uma amostra de CoFe ₂ O ₄ dispersa em BMI.BF ₄ na presença de um campo magnético.	50
Figura 4.12 Espectros FTNIR de Fe ₃ O ₄ gerada em BMI.NTf ₂ a: (a) 150 °C (b) 250 °C.	52
Figura 4.13 Difractogramas de raios X de pó das amostras de magnetita geradas em BMI.NTf ₂ (a) 150 °C (b) 250 °C.	52
Figura 4.14 Espectros FTIR do (a) BMI.NTf ₂ e (b) BMI.NTf ₂ após re-uso.	53
Figura 4.15 Espectros FTIR de (a) Fe ₃ O ₄ gerada em BMI.NTf ₂ (b) BMI.NTf ₂	54
Figura 4.16 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) e histograma de distribuição de tamanho das partículas (b) geradas em BMI.NTf ₂ à 150 °C.	55

Figura 4.17 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) e histograma de distribuição de tamanho das partículas (b) geradas em BMI.NTf ₂ à 250 °C.....	55
Figura 4.18 HRTEM para as amostras de magnetita geradas em BMI.Tf ₂ N (barra de escala = 2 nm).....	56
Figura 4.19 TGA da amostra de magnetita gerada em BMI.NTf ₂ (150 °C).....	57
Figura 4.20 M vs T (50 Oe) da magnetita gerada em BMI.NTf ₂ à 150 °C.	58
Figura 4.21 M vs T (500 Oe) da magnetita gerada em BMI.NTf ₂ à 150 °C.	59
Figura 4.22 Curvas de histerese (300 K) das NPs de Fe ₃ O ₄ obtidas à 150 °C (a) e 250 °C (b).....	60
Figura 4.23 Análises TG/MS do sistema Fe(acac) ₃ /LI (BMI.NTf ₂) /AO(oleilamina).	61
Figura 4.24 Espectro RMN H ¹ do ciclohexeno (superior) e do ciclohexeno após 10 minutos com os sistemas conectados(inferior).	63
Figura 4.25 Fotografia de um sistema bifásico água/diclorometano com magnetita dispersa na fase orgânica (esquerda) e na fase aquosa (direita).	64
Figura 4.26 Comportamento do FM gerado com as NPMs obtidas em BMI.NTf ₂ e dispersas em hexano na presença de um magneto de Nd.	64
Figura 4.27 Espectros FTNIR de Fe ₃ O ₄ gerada em BMI.PF ₆ a 150 °C.	65
Figura 4.28 Espectros FTIR do (a)BMI.PF ₆ e (b) BMI.PF ₆ após re-uso.	65
Figura 4.29 Espectros FTIR de (a) Fe ₃ O ₄ gerada em BMI.PF ₆ (b) BMI.PF ₆	66
Figura 4.30 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e histograma de distribuição de tamanho das partículas geradas em BMI.PF ₆	67
Figura 4.31 HRTEM para a amostra de magnetita gerada em BMI.PF ₆ (barra de escala = 2 nm).....	68
Figura 4.32 M vs T da magnetita gerada em BMI.PF ₆ a 50 Oe.....	69
Figura 4.33 M vs T da magnetita gerada em BMI.PF ₆ a 500 Oe.....	69
Figura 4.34 M vs H da magnetita gerada em BMI.PF ₆ a 300 K.....	70
Figura 4.35 Espectros FTNIR das amostras de (a) Fe ₃ O ₄ , (b) CoFe ₂ O ₄ , (c) NiFe ₂ O ₄ e (d) MnFe ₂ O ₄ geradas em BMI.NTf ₂ com 1h30 de reação.....	71
Figura 4.36 Espectros FTIR de (a) Fe ₃ O ₄ , (b) CoFe ₂ O ₄ , (c) NiFe ₂ O ₄ e (d) MnFe ₂ O ₄ geradas em BMI.NTf ₂ com 1h30 de reação.....	72
Figura 4.37 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e histograma de distribuição de tamanho das partículas de magnetita geradas em BMI.NTf ₂ em (a) 1h30 e (b) 3h00.	74
Figura 4.38 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e histograma de distribuição de tamanho das partículas de CoFe ₂ O ₄ geradas em BMI.NTf ₂ em (a) 1h30 e (b) 3h00.	75
Figura 4.39 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e histograma de distribuição de tamanho das partículas de NiFe ₂ O ₄ geradas em BMI.NTf ₂ em (a) 1h30 e (b) 3h00.	76
Figura 4.40 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e histograma de distribuição de tamanho das partículas de MnFe ₂ O ₄ geradas em BMI.NTf ₂ em (a) 1h30 e (b) 3h00.	77
Figura 4.41 Difração de Raios – X das amostras de ferritas sintetizadas em diferentes condições: Fe ₃ O ₄ , NiFe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ e MnFe ₂ O ₄ com 3,0h de reação e Fe ₃ O ₄ , NiFe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ e MnFe ₂ O ₄ com 1h30.Os picos com * representam a fase não espinélio	78

Figura 4.42 M vs H da magnetita gerada em BMI.NTf ₂ em ○1h30 e ● 3h00 ...	79
Figura 4.43 M vs H de CoFe ₂ O ₄ gerada em BMI.NTf ₂ em ○1h30 e ● 3h00	80
Figura 4.44 M vs H de NiFe ₂ O ₄ gerada em BMI.NTf ₂ em ○1h30 e ● 3h00.....	81
Figura 4.45 M vs H de MnFe ₂ O ₄ gerada em BMI.NTf ₂ em ○1h30 e ● 3h00	82
Figura 4.46 TGA da amostra de CoFe ₂ O ₄ gerada em BMI.NTf ₂	83
Figura 4.47 TGA da amostra de NiFe ₂ O ₄ gerada em BMI.NTf ₂	84
Figura 4.48 TGA da amostra de MnFe ₂ O ₄ gerada em BMI.NTf ₂	85
Figura 4.49 EDS da amostra de CoFe ₂ O ₄	86
Figura 4.50 EDS da amostra de MnFe ₂ O ₄	87

Capítulo 01

Introdução

1 Introdução

1.1 Fluidos Magnéticos

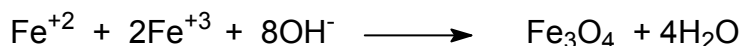
Nanopartículas magnéticas (NPMs) têm despertado muito interesse nos últimos anos por apresentarem propriedades físicas e químicas únicas, diferentes daquelas observadas em material de dimensões macroscópicas. Além disso, apresentam enorme potencial em aplicações tecnológicas na área biomédica, tais como vetorização de drogas,^{1,2} hipertermia,^{3,4} e diagnóstico,⁵ e na química, por exemplo, em catálise⁶ e para descontaminação de recursos hídricos.⁷

Esse grande interesse tem resultado no desenvolvimento de novas metodologias de síntese e de uma grande variedade de técnicas de caracterização e modificação da superfície das NPMs, a fim de obter nanomateriais magnéticos com propriedades mais adequadas para as novas aplicações tecnológicas. Algumas dessas aplicações utilizam as NPMs dispersas em um líquido carreador, formando dispersões coloidais estáveis, que, sob a ação de um campo magnético, agem macroscopicamente como uma única fase líquida, chamada de fluido magnético (FM) ou ferrofluido.⁸

Os primeiros trabalhos referentes a sínteses de partículas magnéticas de óxidos de ferro e à formação de colóides relativamente estáveis são encontrados na década de 1930^{9,10} Entretanto, a primeira suspensão estável de partículas magnéticas foi obtida por Papell, quase trinta anos depois das primeiras publicações.¹¹ O fluido magnético (FM) de Papell foi obtido com a dispersão de partículas de magnetita (Fe_3O_4), com diâmetro menor que $25 \mu\text{m}$, modificadas com ácido oléico. Essas partículas foram dispersas em solventes não polares (líquido carreador), formando um FM estável, e foram utilizadas para conferir propriedades magnéticas a combustíveis. Depois disso, Rosensweig obteve vários tipos de FMs com diferentes líquidos carreadores, tais como querosene, água, fluorocarbonos e ésteres.^{12,13} Esses FMs foram preparados pela dispersão de partículas de magnetita, obtidas pela trituração dos cristais em moinhos, na presença de surfactantes e solventes orgânicos.

Em 1979, Massart dispersou nanopartículas (NPs) de magnetita em solventes polares sem a presença de surfactantes.¹⁴ Essas NPMs foram

obtidas por um procedimento químico envolvendo a co-precipitação de uma mistura estequiométrica de sais de Fe(II) e Fe(III), na presença de hidróxido de sódio, e a formação de uma dupla camada elétrica na superfície da NP. O método de co-precipitação é, provavelmente, o mais simples para a obtenção de NPMs, pois permite a obtenção de uma grande quantidade de material, embora o controle de tamanho e morfologia das partículas sejam limitados. A reação de formação da magnetita por este método é dada por¹⁵



A magnetita formada não é muito estável e oxida facilmente, transformando-se em maguemita. Massart adaptou sua metodologia para conseguir melhor estabilidade do FM, oxidando a magnetita à maguemita antes da obtenção do FM.¹⁶

Tourinho e colaboradores¹⁷ modificaram o processo de Massart e obtiveram FMs muito estáveis e com alta concentração de diferentes NPs magnéticas, baseadas em ferritas do tipo espinélio $[(\text{M}_{1-x}^{+2}\text{Fe}_x^{+3})_A[\text{Fe}_x^{+2}\text{M}_x^{+3}]_B\text{O}_4$ (M = Mn, Co). Em 1996, Sousa e colaboradores¹⁸ obtiveram FMs estáveis, baseados em ferritas do tipo $[(\text{M}_{1-x}^{+2}\text{Fe}_x^{+3})_A[\text{Fe}_x^{+2}\text{M}_x^{+3}]_B\text{O}_4$ (M = Zn, Ni e Cu). Recentemente, Gomes e colaboradores¹⁹ apresentaram um novo método de tratamento da superfície dessas ferritas para aumentar sua estabilidade.

Para a maioria das aplicações de FMs, a suspensão coloidal de partículas magnéticas deve permanecer estável, isto é, não deve formar agregados, pois assim perde suas propriedades de fluido magnético.¹⁹⁻²¹ Em aplicações biomédicas, tais como o transporte magnético de drogas,^{1,2} a hipertermia⁴ ou o aumento do contraste em imagens de ressonância magnética,⁵ é necessária a modificação da superfície das partículas para que fiquem estáveis em pH fisiológico. Em geral, FMs biocompatíveis são obtidos com o uso de ácidos dicarboxílicos²³ ou carboxidextran.⁴ Por outro lado, FMs utilizados em sensores, atuadores eletromecânicos ou em aplicações envolvendo dispositivos baseados em micro/nanofluidos,^{21,22} requerem NPs estáveis em líquidos carreadores com diferentes polaridades, incluindo solventes orgânicos não polares, como o hexadecano.²³ Para estabilização em solventes não polares, as NPs devem ter a superfície modificada pela adsorção de ácidos carboxílicos de cadeia longa^{13,24} e o processo normalmente envolve

a síntese das NPs, seguida da modificação química de sua superfície.²⁵ Em FMs aquosos, a superfície da NP é eletricamente carregada para manter o sistema coloidal estável.^{14,16,17,26} Nesses casos, o líquido carreador é água e o pH da solução varia de 2 a 12. Em pH ácido, a superfície se encontra carregada positivamente e, em pH básico, encontra-se com cargas negativas.²⁷ A superfície de uma nanopartícula modificada pela adsorção de ácidos carboxílicos é representada na Figura 1.1.

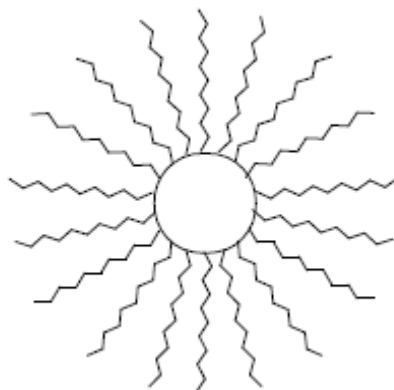


Figura 1.1 Representação de uma NP com a superfície modificada pela adsorção de moléculas. Adaptada da ref.²⁷

A Figura 1.2 apresenta, de forma esquemática, a superfície de uma NP com dupla camada elétrica.

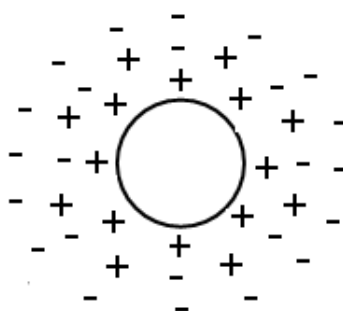


Figura 1.2 Modelo da dupla camada elétrica. Adaptada da ref.²⁷

As aplicações de FMs aquosos e de solventes orgânicos polares ou não polares encontram limitações relacionadas a seu campo de aplicação, principalmente ao se considerar sistemas para trabalhar a pressões reduzidas (alto vácuo ou ultra alto vácuo) em temperaturas baixas ou altas.

Essas limitações estimulam a busca por líquidos carreadores que possuam estabilidade nessas condições, como é o caso dos líquidos iônicos (LIs).

1.1.1 Novos métodos de preparação de NPs magnéticas

As propriedades físicas e químicas das NPs estão relacionadas com sua estrutura cristalina e sua superfície. Por esse motivo, um dos desafios enfrentados pelos cientistas é o desenvolvimento de métodos simples e eficientes de síntese de NPs, com tamanho e formas controlados.

A preparação de óxidos magnéticos era realizada tradicionalmente por dois métodos: a moagem de blocos de materiais magnéticos (limitada à magnetita) e a co-precipitação química desses materiais em meio alcalino (que permite a obtenção de uma grande variedade de ferritas magnéticas).^{18,19,23,28-}

³⁰ Por esses métodos, não é possível controlar o tamanho das NPs com precisão.

Nesse sentido, vários processos de obtenção de NPMs têm sido desenvolvidos para controlar suas propriedades e adequá-las à aplicação desejada, tais como métodos sonoquímicos³⁰ (ultrassom), processos não aquosos, entre outros.³¹⁻⁴⁰

Suslick e colaboradores³¹ desenvolveram um método para obtenção de maguemita a partir da decomposição sonoquímica do complexo $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Eles obtiveram NPMs com tamanhos variando de 3 a 8 nm, utilizando polivinilpirrolidona (PVP) como surfactante. Uma distribuição mais uniforme de tamanho, com partículas em torno de 8 nm, foi obtida utilizando ácido oléico no lugar da PVP.³¹

A obtenção de CoFe_2O_4 por decomposição a altas temperaturas (~300 °C) de $\text{Co}(\text{acac})_2$ e $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em dioctil éter com 1,2-hexanodiol foi proposta por Bhattacharyya.³² Esse trabalho não difere da proposta feita por Sun e colaboradores em 2004.³⁹

Na patente WO 2003031323, Hyeon e Hyun³³ reportam a síntese de NPs de maguemita e ferrita de cobalto, monodispersas, em várias etapas, utilizando como precursor o complexo $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Em outro trabalho, Hyeon e colaboradores³⁴ obtiveram maguemita monodispersa por um método não hidrolítico. O tamanho de partículas pode variar de 4 a 16 nm, em função da temperatura utilizada na decomposição térmica do complexo $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em dioctil éter e ácido oleico como surfactante, que envolve a formação do complexo ferro-oleato.

Li e colaboradores³⁵ sugeriram a modificação e a síntese de magnetita dispersa em meio aquoso, em apenas uma etapa, pela decomposição térmica do $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em 2-pirrolidona sob refluxo. As partículas geradas apresentaram tamanho em torno de $5,0 \pm 1,2$ nm; outras maiores ($11,2 \pm 2,5$ nm) foram obtidas, utilizando as primeiras como sementes.

Park e colaboradores³⁶ obtiveram NPs de magnetita monodispersas, por processo de síntese em larga escala, através da decomposição de um complexo de oleato de ferro preparado a partir de cloreto de ferro (III) e oleato de sódio. NPs com tamanho variando de 5 a 22 nm de diâmetro foram obtidos, sendo o controle do tamanho possível através do uso de diferentes solventes orgânicos, como 1-hexadieno e trioctilamina. As temperaturas utilizadas foram superiores a 274 °C.

Pinna e colaboradores³⁷ propuseram a síntese de magnetita, em meio não aquoso, a partir do $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em álcool benzílico, que leva à formação de NPs com tamanhos de 8 a 25 nm. O produto foi obtido em temperatura entre 175 °C e 200 °C, durante dois dias. Os resultados apresentaram polidispersão e a necessidade de modificação posterior da superfície, dependendo do líquido carreador a ser utilizado.

Sun e Zeng³⁸ obtiveram NPs de magnetita com tamanhos controlados, de 4 a 16 nm, utilizando acetilacetato de Ferro(III), $\text{Fe}(\text{acac})_3$, na presença de difenil éter, 1,2-hexanodiol, ácido oléico e oleilamina em altas temperaturas (265 °C). Em outro trabalho, Sun e colaboradores³⁹ obtiveram NPs de MFe_2O_4 (M = Co, Mn), por uma metodologia baseada na decomposição térmica do $\text{Fe}(\text{acac})_3$ na presença de 1,2-hexadecanodiol, ácido oléico e oleilamina, e $\text{Co}(\text{acac})_2$ ou $\text{Mn}(\text{acac})_2$, resultando em NPs de CoFe_2O_4 ou MnFe_2O_4 monodispersas. O produto final são NPMS modificadas com ácido oléico, prontas para serem dispersas em solventes não polares.

Zhu e colaboradores⁴⁰ propuseram a síntese hidrotérmica de nanocristais de magnetita e sua posterior oxidação para maguemitita, utilizando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, hidrazina hidratada e peróxido de hidrogênio. As NPs geradas apresentaram diâmetro médio de 70 nm.

Outra síntese de maguemitita foi proposta por Woo e colaboradores,⁴¹ utilizando $\text{Fe}(\text{CO})_5$ na presença de O_2 em dioctil éter e ácido oléico como

surfactante. O tamanho de partícula foi variado, mudando a razão surfactante/precursor.

A patente KR2006012346-A apresentou um método de preparação de magnetita e CoFe_2O_4 utilizando o complexo do metal formado pela adição de oleato de sódio em uma solução contendo Fe(III) ou Co(II) e a pirólise do complexo a $250\text{ }^\circ\text{C}$.⁴²

A patente WO2006095002 reportou a síntese de NPs estáveis, em uma etapa, com distribuição homogênea de tamanho a partir de precursores do tipo $\text{M}_x(\text{CO})_y$ (M é o metal e x e y são números inteiros de um a vinte), em solventes orgânicos.⁴³

Liang e colaboradores⁴⁴ obtiveram magnetita monodispersa a partir do $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em um sistema formado por ácido oléico/álcool/NaOH, aquecido à $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas.

Bilecka e colaboradores⁴⁵ apresentaram uma metodologia de preparação de magnetita em álcool benzílico, utilizando microondas e partindo de diferentes precursores derivados de complexos de ferro com carbonila, resultando em partículas de diferentes tamanhos. Apesar das vantagens com relação ao tempo e, conseqüentemente, ao consumo de energia, esse método utiliza precursores instáveis e solventes orgânicos tóxicos, que geram resíduos para o meio ambiente.

A síntese de NPs de magnetita por uma rota livre de solventes foi proposta por Maity e colaboradores.⁴⁶ O produto foi obtido apenas com o uso do $\text{Fe}(\text{acac})_3$, oleilemina e ácido oléico à $300\text{ }^\circ\text{C}$, modulando o tamanho pelo tempo de reação que variou de 30 minutos até 24 horas.

Recentemente, Xu e colaboradores⁴⁷ reportaram a síntese de magnetita (7-10 nm) a partir do $\text{Fe}(\text{acac})_3$, oleilemina e benzil éter. A temperatura utilizada foi de $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Os métodos de síntese de NPMs descritos acima apresentam, como principal desvantagem, a geração de resíduos tóxicos, pois utilizam solventes orgânicos, meios aquosos básicos ou precursores instáveis. Outras desvantagens referem-se ao tempo e a temperatura utilizadas nessas síntese. Assim, a busca por solventes alternativos e reagentes menos tóxicos para a

síntese de NPMs com tamanhos controlados passa a ser um desafio. Uma alternativa é o uso de líquidos iônicos como solventes.

1.1.2 Propriedades magnéticas

Os diversos materiais podem ser classificados de acordo com seu comportamento diante de um campo magnético aplicado. Os principais tipos de magnetismo, representados na Figura 1.3 são: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo.¹³

São diamagnéticas as substâncias que, em geral, não contêm elétrons desemparelhados e, portanto, são fracamente repelidas por um campo magnético: o campo magnético aplicado força um movimento dos elétrons, que provoca o aparecimento de uma corrente elétrica na molécula. Essa corrente cria seu próprio campo magnético que se opõe ao primeiro. É importante mencionar que o diamagnetismo é uma propriedade de todas as formas de matéria, mesmo uma substância que tem elétrons desemparelhados apresenta diamagnetismo, graças às suas camadas completas.

Por outro lado, qualquer átomo, molécula ou íon que tiver um ou mais elétrons não emparelhados é paramagnético, ou seja, será atraído por um campo magnético. Entretanto, como os spins dos átomos ou moléculas vizinhos se alinham quase que ao acaso, o paramagnetismo é muito fraco. Quando os átomos ou íons paramagnéticos estão muito próximos, podem interagir cooperativamente e aparecem formas mais intensas e complicadas de magnetismo, o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. As regiões de spins alinhados são chamadas de domínios. Esse alinhamento espontâneo, onde os elétrons desemparelhados acoplam entre si, só se dá abaixo de uma temperatura específica, a temperatura Curie (T_c). Acima dessa temperatura, o efeito da agitação cinética, que tende a tornar ocasionais as orientações dos spins, começa a prevalecer sobre as interações de acoplamento e o material se torna paramagnético.

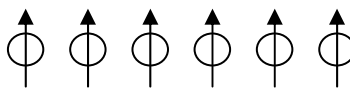
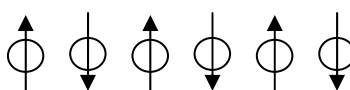
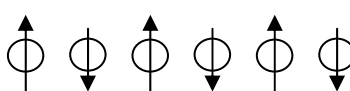
Formação espontânea de domínio	Ferromagnetismo	 Momentos dos átomos individuais alinhados.
	Antiferromagnetismo	 Momentos alternados de átomos vizinhos.
	Ferrimagnetismo	 Momentos alternados desiguais.
Sem domínio	Paramagnetismo	Sem ordem de longo alcance, alinhamento paralelo ao campo aplicado.
	Diamagnetismo	Sem ordem de longo alcance, alinhamento oposto ao campo aplicado.

Figura 1.3 Principais tipos de magnetismo. Adaptada da ref.¹³

Um material ferromagnético tem os momentos magnéticos paralelos e de igual intensidade. Isso aumenta enormemente a grandeza da suscetibilidade magnética da substância (medida da força exercida pelo campo por unidade de massa do corpo), em comparação com a que possuiria no caso de haver independência entre os momentos magnéticos. O antiferromagnetismo ocorre quando a natureza das interações entre espécies paramagnéticas vizinhas favorece a orientação antiparalela dos momentos magnéticos, provocando uma anulação dos momentos magnéticos. Em um material ferrimagnético, os spins vizinhos também são presos em um arranjo antiparalelo dentro dos domínios, mas não possuem a mesma magnitude, logo o momento magnético resultante não é nulo. A presença de elétrons d desemparelhados, nos estados fundamentais dos elementos do bloco d , explica porque alguns desses metais, principalmente ferro, cobalto e níquel, formam bons ímãs permanentes.

Materiais ferromagnéticos são formados por uma estrutura de multidomínios, constituída por regiões com magnetização uniforme e separadas por paredes de domínios. Esses domínios são magnetizados aleatoriamente e, assim, o material pode apresentar um aspecto desmagnetizado do ponto de vista macroscópico. Se o tamanho da partícula é reduzido, existe um volume crítico em que o sistema não se dividirá mais, e manterá a estrutura magnética em monodomínios. Esse valor crítico depende da magnetização de saturação da partícula, da energia anisotrópica e das interações individuais entre os spins.

Uma partícula de monodomínio é uniformemente magnetizada com os spins alinhados na mesma direção. Cada partícula paramagnética se comporta como um átomo, mas com um momento magnético gigante. Esse efeito ocorre quando o tamanho das partículas diminuem e a energia térmica começa a se equiparar à energia necessária para reverter a direção do spin, formando assim o estado superparamagnético. Um fluido magnético coloidal consiste em um conjunto de monodomínios de partículas ferro ou ferrimagnéticos sem ordem de longo alcance. O comportamento resultante, superparamagnetismo, é similar ao paramagnetismo, com exceção da magnetização em campos baixos a moderados, que é muito maior.

1.1.3 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina das ferritas é do tipo espinélio (Fig. 1.4). Essa estrutura é formada por uma rede cúbica unitária de face centrada (fcc), com 32 íons de oxigênio, que gera 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos. Apenas 8 sítios tetraédricos (1/8) e 16 sítios octaédricos (1/2) são preenchidos. De acordo com a ocupação dos sítios, a estrutura pode ser classificada como espinélio direto (M(II) nos sítios tetraédricos e Fe(III) nos octaédricos) ou inverso (Fe(III) nos sítios tetraédricos e M(II) e Fe(III) nos octaédricos)^{27, 48}

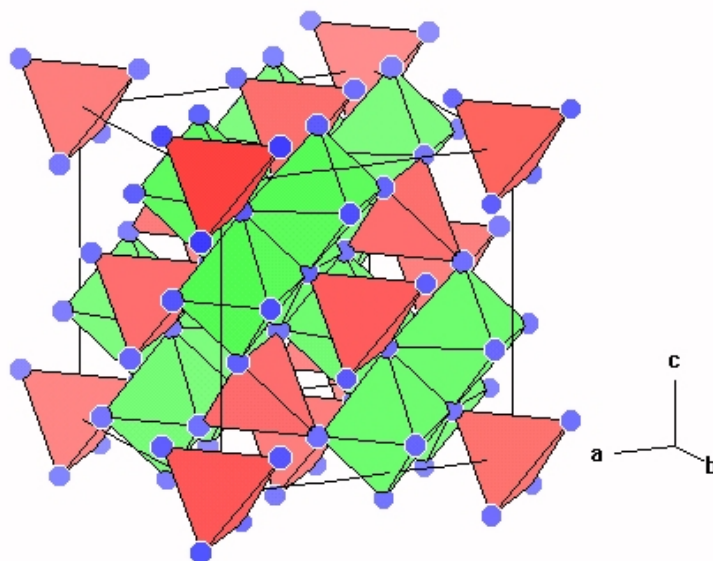


Figura 1.4 Representação da estrutura do tipo espinélio. Retirada da ref.⁴⁹

Magnetita e Maguemita

A magnetita e maguemita são similares em algumas propriedades físicas e na estrutura cristalina. Ambas exibem ferrimagnetismo, porém a maguemita apresenta magnetização de saturação inferior a da magnetita. Essa diferença em sua resposta magnética se deve à interação entre as subredes do cristal.

A magnetita apresenta, em sua estrutura, íons Fe(II) e Fe(III) em uma razão molar de 1:2, onde metade dos íons Fe(II) se encontra em sítios tetraédricos e a outra metade está em sítios octaédricos. Os íons Fe(II) estão em sítios octaédricos. A NP de magnetita é uma ferrita com estrutura cúbica do tipo espinélio inverso. A maguemita apresenta em sua estrutura apenas íons de Fe(III). Em sua estrutura cristalina, metade dos íons de Fe(III) se encontram em sítios tetraédricos e a outra metade em sítios octaédricos.

1.2 Líquidos Iônicos

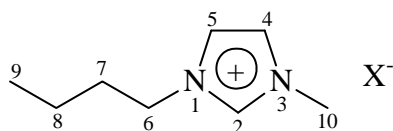
Na literatura, é possível encontrar diversas definições de líquidos iônicos (LIs). Entre elas, a mais comum é que são materiais fluidos (ou aproximadamente) à temperatura ambiente.⁵⁰ Outra definição afirma que são eletrólitos compostos inteiramente por íons, que são líquidos próximo à temperatura ambiente.⁵¹ Também é possível encontrar definições que

relacionam o termo com a temperatura de ebulição da água, ou seja, que são compostos líquidos em temperaturas abaixo de 100 °C.⁵²

O termo sais fundidos é usado como sinônimo de líquidos iônicos com baixas temperaturas de transição de fase,⁸ ou para designar compostos iônicos no estado líquido, que possuam elevadas temperaturas de fusão.⁵³

Os sais fundidos começaram a ser utilizados há quase dois séculos e a descoberta de LIs com baixas temperaturas de transição de fase despertou um grande interesse em diversas áreas da química, principalmente na eletroquímica e na síntese orgânica.⁵⁴

Nos últimos anos, os LIs ganharam mais atenção, em especial aqueles formados com o cátion 1,3-dialquilimidazólio (DAI). Alguns exemplos estão representados na Figura 1.5. Esses compostos foram destacados como excelentes solventes para catálise bifásica por metais de transição, estabilizando espécies que, em solventes convencionais, seriam instáveis. A literatura relata sistemas com excelente separação dos produtos no final da reação e reutilização dos catalisadores, com baixa geração de subprodutos e ausência de solventes orgânicos.^{50, 53}



X= Cl, BMICl
 X= PF₆, BMIPF₆
 X= BF₄, BMIBF₄
 X= AlCl₄, BMIAICl₄

Figura 1.5 Alguns exemplos de líquidos iônicos, onde BMI é cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio. Adaptada da ref.⁵¹

Os LIs possuem propriedades físico-químicas únicas, tais como baixa pressão de vapor^{55,56} e alta estabilidade térmica,^{56,57} que podem ser muito interessantes para a indústria, pois podem ser utilizados em substituição aos solventes voláteis tradicionais (VOCs), sendo, portanto, conhecidos como “solventes verdes”, podendo ser reaproveitados diversas vezes.⁵⁰

1.2.1 Estrutura do líquido iônico

A estrutura microscópica dos LIs é uma característica interessante. A organização estrutural dos LIs derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio segue um padrão estrutural polimérico supramolecular do tipo $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{+n}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{-n}$, onde X representa o ânion. Estudos realizados com esses LIs sugerem

que possuem a mesma estrutura, tanto no estado líquido, quanto no estado sólido.⁵⁸ A Figura 1.6 apresenta a estrutura padrão do LI.⁵⁹

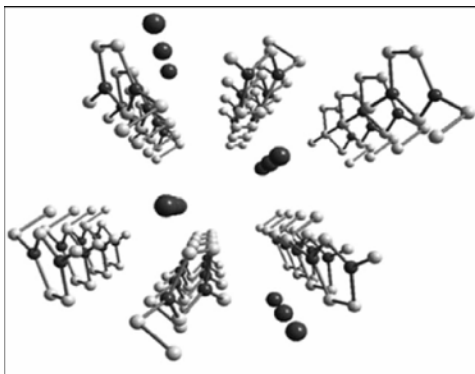


Figura 1.6 Esquema tridimensional de um LI com estrutura supramolecular do tipo $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{+n}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{-n}$. Retirada da ref. ⁵⁹

A maioria dos líquidos iônicos apresenta uma variação de volume de 10 a 15%, na transição da fase sólida para líquida. Apesar do ordenamento de longa distância, característico da fase sólida, se perder, a organização básica é mantida pelas forças de Coulomb entre os íons. Outras interações também contribuem no ordenamento estrutural, como ligações de hidrogênio, interações do tipo π entre anéis aromáticos paralelos, interações fracas entre os hidrogênios dos grupos CH_2 e CH_3 e os orbitais π do anel e interações tipo Van der Waals entre as cadeias alifáticas.⁵³ Embora os LIs pareçam líquidos homogêneos, a sua forte tendência à auto-organização, levando à geração de estruturas mesoscópicas localizadas, em nível nanométrico,⁵⁸ torna-os líquidos heterogêneos.

Devido ao potencial de aplicações tecnológicas, principalmente naquelas onde se trabalha a pressões extremamente reduzidas, por exemplo, sondas espaciais ou sistemas de ultra alto vácuo ($<10^{-8}$ Torr), o desenho de novos materiais baseados em LIs são de fundamental importância. Por exemplo, Borra e colaboradores⁶⁰ demonstram que filmes metálicos depositados na superfície de líquidos iônicos poderiam ser usados como espelhos telescópicos para operação em base lunar ou em estação espacial, isso, graças à pressão de vapor extremamente baixa e à estabilidade térmica dos LIs. Assim, líquidos iônicos com propriedades magnéticas também poderiam ser usados em sondas espaciais ou em sistemas de ultra alto vácuo,

ou em qualquer outra aplicação em que fluidos magnéticos precisem apresentar características tais como: estabilidade térmica e baixa pressão de vapor.

Recentemente, foram publicados trabalhos reportando a descoberta de um LI com propriedades magnéticas⁶¹⁻⁶⁵. O primeiro trabalho foi desenvolvido por Hayashi e Hamaguchi.⁶³ Esses autores obtiveram um líquido iônico magnético (LIM), misturando FeCl_3 e cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl), que resultou na formação do LIM BMI. FeCl_4 . Apesar desse LI ter sido descrito em trabalhos de outros autores,⁶⁶ suas propriedades magnéticas não haviam sido mencionadas. Clavel e colaboradores⁶¹ obtiveram magnetos moleculares com cianoferratos em LI, com as composições $\text{M}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/[\text{RMIM}][\text{BF}_4]$ ($\text{M}(\text{II}) = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}$) e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3/[\text{RMIM}][\text{BF}_4]$. As NPs poliméricas contendo íons metálicos apresentaram diâmetros de 2-3 nm. Migowsky e colaboradores⁶⁵ reportaram a síntese e a estabilização de NPs de Ni^0 , com diâmetro médio de 5 nm, dispersas nos LIs BMI. BF_4 e BMI. NTf_2 . Todos LIs mencionados possuem magnetização baixa, bem menor do que as observadas para FMs tradicionais.

Guerrero Sanches e colaboradores⁶⁷ reportaram a invenção de FMs, utilizando LIs como carreadores. Esses FMs se baseiam na dispersão de magnetita em pó (μm), em diferentes líquidos iônicos. Os inventores afirmam que o FM formado é relativamente estável e que, para aumentar a estabilidade, podem ser adicionados aditivos, como ácidos orgânicos de cadeia longa, sílica, etc. Esses inventores também publicaram seus resultados na literatura científica.⁶⁸ Tanto a patente, como o artigo, afirmam que algumas dispersões se mostraram estáveis em relação à agregação (ou floculação) por mais de 1.500 horas. No entanto, seus resultados não comprovam a estabilidade dessas dispersões frente à magnetização. Para algumas aplicações, a sedimentação parcial do material magnético não é de todo um empecilho, como reconhecem os inventores da referida patente. No entanto, para outras, em especial no caso de selos para ultra alto vácuo, esse tipo de material não pode ser usado. Por exemplo, ao se aplicar o campo magnético, somente os agregados magnéticos seriam deslocados pela ação do campo e o LI (líquido carreador) não o seria.

Os autores da patente⁶⁷ reconhecem que fluidos magnéticos obtidos pela dispersão de NPMs em LI pela simples mistura mecânica, como reportado, não são estáveis, ou seja, em alguns minutos ocorre agregação das partículas, com a separação de duas fases, a sólida, constituída pelas partículas magnéticas, e o LI. Portanto, esse trabalho é contestado neste ponto. Não se questiona aqui a modificação da superfície da partícula por agente tensoativo, por sílica ou por qualquer das metodologias nele citadas, que visam garantir a estabilidade das NPs, como reivindicado pelos inventores. Nossa proposta é a modificação da superfície das NPs pela formação de uma dupla camada elétrica e posterior dispersão nos LIs. Essa metodologia permite a obtenção de LIMs com diferentes magnetizações, podendo ser adequado à aplicação desejada.

Com relação à síntese de NPMs em LI, recentemente, foi publicado um trabalho reportando a obtenção de maguemita utilizando o LI BMI.NTf₂. Os autores obtiveram NPs de maguemita através da decomposição térmica e posterior oxidação do complexo de Fe(CO)₅. Apesar do uso de um solvente “verde” no trabalho, eles utilizaram um complexo de ferro extremamente instável e tóxico. Além disso, a temperatura utilizada para a reação foi de, aproximadamente, 280 °C, o que demanda um alto gasto de energia.⁶⁹

Nosso trabalho se diferencia do trabalho anterior, uma vez que nossa metodologia propõe a síntese de NPs magnéticas e sua modificação superficial, em uma única etapa, por um processo diferente daquele descrito, uma vez que partimos de complexos de acetilacetonato dos metais, precursores menos tóxicos que os complexos de carbonila, para formação de ferritas do tipo MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn e Ni). O uso do LI como solvente apresenta como vantagem a possibilidade de reciclo e a temperatura necessária para a decomposição desses complexos em LI é inferior às reportadas nas sínteses não aquosas e não hidrolíticas. O material obtido nesse processo apresenta estabilidade quanto à sedimentação, tanto na ausência, como na presença de campo magnético, apresentando-se totalmente disperso em solventes orgânicos não polares.

1.3 Objetivos

O objetivo geral desse trabalho de doutorado é a obtenção de materiais magnéticos através da preparação de fluidos magnéticos que utilizam LIs como líquido carreador e da obtenção de nanopartículas magnéticas em líquidos iônicos.

Um dos objetivos específicos do trabalho é o desenvolvimento de um método de obtenção de líquidos iônicos magnéticos que apresentem estabilidade frente à agregação ou à floculação na ausência e presença de um campo magnético, além de propor modelos das interações nesses FMs. Uma vez que esses LIMs se tratam de dispersões de nanopartículas magnéticas (maguemita e CoFe_2O_4), usando um líquido iônico como líquido carreador, eles apresentariam alta estabilidade térmica, boa condutividade e baixíssima pressão de vapor. Essas propriedades físico-químicas possibilitariam a aplicação desses novos materiais em sistemas de ultra alto vácuo ou em pesquisas espaciais, onde esses LIM poderiam, por exemplo, ser usados como elementos de vedação por acionamento magnético.

Outro objetivo específico do trabalho refere-se ao desenvolvimento de um método de preparação e modificação da superfície de ferritas do tipo MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) em uma só etapa, a partir dos complexos de acetilacetonato dos metais, utilizando como solventes os LIs, além da caracterização e a proposta de um mecanismo de formação desse material em LI.

Capítulo 02

Métodos de Caracterização

2 Métodos de caracterização

2.1 Fundamentos teóricos

Neste capítulo serão descritas as principais características das técnicas de análise utilizadas na caracterização das amostras.

2.1.1 Infravermelho

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de (12.800 a 10 cm^{-1}). Por ser uma faixa muito extensa, é convenientemente dividida em infravermelho próximo (12.800 a 4.000 cm^{-1}), infravermelho médio (4.000 a 200 cm^{-1}) e infravermelho distante (200 a 10 cm^{-1}).⁷⁰

A região do infravermelho médio está relacionada principalmente com as transições vibracionais fundamentais, que envolvem o estado fundamental e o primeiro estado vibracional excitado. O infravermelho próximo corresponde à região onde são observadas as bandas correspondentes às harmônicas ou modos de combinação de frequências fundamentais. As ligações envolvidas nesses modos de vibração são normalmente C-H, N-H e O-H. As transições nos infravermelhos próximo e médio estão representadas na Figura 2.1, onde $v = 0$ representa o estado vibracional fundamental e $v = 1, 2$ e 3 representam os primeiro, segundo e terceiro estados vibracionais excitados.

A absorção no infravermelho ocorre quando a energia da radiação tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética.

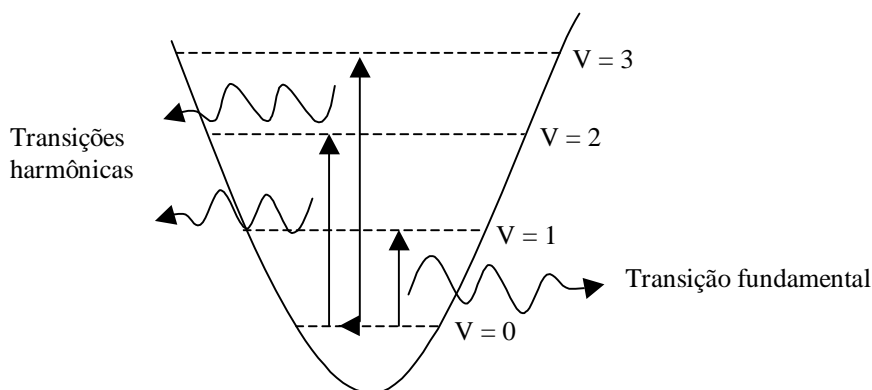


Figura 2.1 Absorção no infravermelho

Classicamente, para um modo vibracional ser ativo no infravermelho é necessário que haja variação no momento dipolar durante essa vibração.

O momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear e, durante a vibração, o momento de dipolo da molécula pode variar. Em casos de moléculas diatômicas, a única coordenada normal do sistema coincide com a coordenada interna da ligação, q . Então, expandindo o momento de dipolo em uma série de Taylor da coordenada q para cada um dos componentes μ_x , μ_y e μ_z obtemos a Equação 2.1, expressa a seguir:⁷¹

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2.1)$$

onde μ_0 é o vetor do momento de dipolo permanente e a derivada é considerada na posição de equilíbrio.

Para pequenas vibrações, pode-se desprezar os termos de ordem superior, uma vez que o termo $\left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0$ terá um valor desprezível. Para haver absorção no infravermelho, a condição de variação no momento de dipolo com a vibração implica que o termo $\left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0$ seja diferente de zero, para, pelo menos, uma das componentes μ_x , μ_y e μ_z do momento de dipolo.

Pela mecânica quântica, a transição entre dois estados, caracterizados pelas funções de onda Ψ_m e Ψ_n (m para estado inicial e n para estado final) é descrita pelo momento de transição de dipolo μ_{mn} :

$$\mu_{mn} = \int \Psi_m \mu \Psi_n d\tau \quad (2.2)$$

ou pelas componentes:

$$(\mu_x)_{mn} = \int \Psi_m \mu_x \Psi_n d\tau \quad (2.3)$$

$$(\mu_y)_{mn} = \int \Psi_m \mu_y \Psi_n d\tau \quad (2.4)$$

$$(\mu_z)_{mn} = \int \Psi_m \mu_z \Psi_n d\tau \quad (2.5)$$

O momento de transição pode ser entendido como a medida do dipolo associado com o movimento dos elétrons durante a transição entre os dois estados envolvidos. Os valores das integrais definem a intensidade no infravermelho, que é proporcional à probabilidade de transição $|\mu_{mn}|^2$. Para que a transição seja permitida, é necessário que, pelo menos, uma das integrais seja diferente de zero.

Considerando as equações (2.1) e (2.2) e rearranjando os termos, a série de Taylor que descreve o momento de dipolo pode ser escrita como:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (2.6)$$

Pela ortogonalidade das funções de onda, a parte integral do segundo membro da equação é igual a zero e, para que o segundo termo seja diferente de zero, é necessário que as seguintes condições sejam satisfeitas:

1) $\left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 \neq 0$ ou seja, deve haver variação do dipolo com a pequena vibração

na posição de equilíbrio;

2) $\int \Psi_m q \Psi_n d\tau \neq 0$, para que esta integral seja diferente de zero, o produto $\Psi_m q \Psi_n$ deve ser uma função par. Como q é função ímpar, é necessário que o produto $\Psi_m \Psi_n$ seja função ímpar, ou seja, as funções devem ter diferentes paridades. A regra de seleção para o oscilador harmônico é $\Delta_v = \pm 1$, onde o

sinal + vale para a absorção e o sinal – para emissão e v é o número quântico vibracional.

Se for considerado apenas o modelo simples do oscilador harmônico, regra de seleção $\Delta_v = \pm 1$, os espectros de absorção no IV só apresentariam absorções associadas aos modos fundamentais. Por exemplo, no caso do HCl só seria observada uma única transição. Na realidade, assim como o HCl, outras transições são constatadas, como as bandas harmônicas e os modos de combinação. A observação dessas outras transições pode ser explicada considerando a anarmonicidade elétrica, que, no desenvolvimento da série do momento de dipolo, leva em conta os termos adicionais, como pode ser observado na equação 2.7:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dq^2}\right) q^2 + \dots \quad (2.7)$$

Para o aparecimento da primeira harmônica, considera-se o termo quadrático; para o aparecimento da segunda harmônica, considera-se o termo cúbico; e para harmônicas de ordem superior são considerados os termos superiores da série de Taylor. Então são possíveis transições com $\Delta_v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$, etc.

Em meados da década de 1960, ocorreu um grande avanço na tecnologia de instrumentos utilizados em espectroscopia de infravermelho, com o desenvolvimento dos equipamentos interferométricos usando transformada de Fourier. Esses equipamentos permitem que sejam obtidos espectros IR e Raman no mesmo instrumento, além de permitir o registro, de uma só vez, de uma ampla região espectral.

2.1.2 Espalhamento Raman

Quando a radiação passa por um meio transparente, a espécie presente espalha uma fração do feixe em todas as direções. Em 1928, C.V. Raman observou que o comprimento de onda da radiação espalhada era diferente do comprimento de onda da radiação incidente e que o deslocamento em relação ao comprimento de onda da radiação incidente dependia da estrutura das moléculas responsáveis pelo espalhamento.⁷¹

Em 1931, C.V. Raman é agraciado com o premio Nobel pela descoberta e pesquisa do fenômeno, mas a espectroscopia Raman só passou a ser utilizada, como rotina, a partir da década de 1960, período em que os lasers se tornaram disponíveis.

Espectros Raman são obtidos irradiando-se uma amostra com uma fonte laser monocromática no UV, visível ou no infravermelho próximo. Com um espectrômetro apropriado, o espectro da radiação espalhada é coletado a um ângulo de 90° em relação ao feixe de luz incidente. As intensidades das linhas são, em geral, 0,001% da intensidade da fonte; por esse motivo, a medida e a detecção do sinal Raman requerem detectores muito mais sensíveis que os usados em espectroscopia de absorção no IR.

O espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico da luz e, apesar da molécula poder passar de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção no infravermelho.

O espalhamento Raman é um fenômeno inelástico de colisão entre fóton e matéria, pois a energia do fóton espalhado pode ser menor (Stokes) ou maior (Anti-Stokes) que a energia do fóton incidente.

O espalhamento Rayleigh é um fenômeno elástico de colisão entre fóton e matéria, pois a energia do fóton espalhado é igual à energia do fóton incidente. A Figura 2.2 representa o espalhamento Raman Stokes, anti-Stokes e Rayleigh.

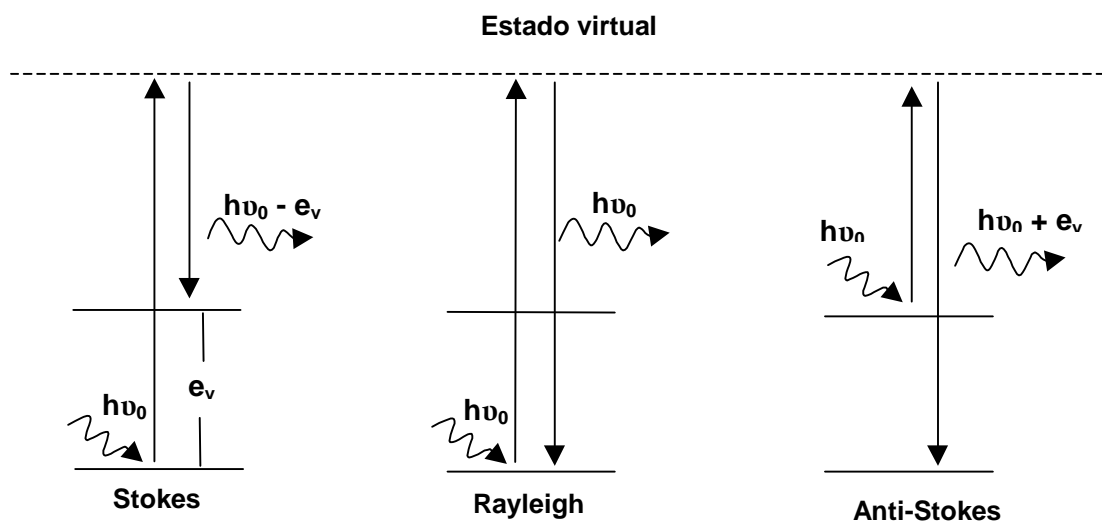


Figura 2.2 Esquemas dos mecanismos de espalhamento

A intensidade do espalhamento Raman está relacionada diretamente ao quadrado do momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da radiação eletromagnética incidente:

$$I_R = |\vec{P}|^2 \quad (2.8)$$

onde \vec{P} , o momento de dipolo induzido, é dado por: $\vec{P} = \alpha \vec{E}$, onde α corresponde à polarizabilidade da molécula e E ao vetor campo elétrico da radiação incidente. O momento de dipolo pode ser expandido em uma série de Taylor da coordenada interna q , representada pela equação 2.9:⁷¹

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2.9)$$

Considerando que a coordenada q e o campo elétrico E são descritos por:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.10) \text{ e}$$

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.11)$$

onde ν_v e ν_0 são, respectivamente, as frequências vibracional e da radiação incidente.

O momento de dipolo induzido pode ser reescrito, então, como sendo:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.12)$$

Os termos de ordem superior podem ser desprezados para pequenas vibrações. Lembrando que $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, a equação anterior pode ser reescrita como:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (2.13)$$

onde o primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh, o segundo ao espalhamento Raman anti-Stokes e o terceiro ao espalhamento Raman Stokes. Para que os dois últimos termos tenham contribuição, é necessário que $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$, ou seja, que haja variação da polarizabilidade com a vibração.

Considerando o modelo clássico, as linhas Raman Stokes e anti-Stokes deveriam apresentar a mesma intensidade, mas observa-se que as linhas Stokes são mais intensas que as anti-Stokes. Para explicar esse comportamento, é necessária utilização do modelo quântico.

Pela mecânica quântica, pode-se introduzir, para a polarizabilidade, uma expressão semelhante à eq. 2.2 para o momento de transição de dipolo, resultando na equação 2.14:

$$\alpha_{mn} = \int \Psi_m \alpha \Psi_n d\tau \quad (2.14)$$

A relação entre as componentes do momento de dipolo induzido e as componentes do campo elétrico é dada por:

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \quad (2.15)$$

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad (2.16)$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \quad (2.17)$$

As componentes α_{ij} , que relacionam os dois vetores, formam um tensor simétrico no efeito Raman normal ($\alpha_{xy}=\alpha_{yx}$, $\alpha_{xz}=\alpha_{zx}$, $\alpha_{yz}=\alpha_{zy}$).

Para cada transição entre os estados vibracionais m e n , são consideradas as componentes $(\alpha_{ij})_{mn}$, onde i e j são x , y ou z . Para que haja atividade Raman, é necessário que, pelo menos, uma das componentes das seis integrais $(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau$ seja diferente de zero.

Substituindo 2.14 em 2.9, tem-se:

$$\alpha_{mn} = \alpha_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (2.18)$$

No espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes, os estados vibracionais m e n são diferentes e a primeira integral do segundo membro é sempre igual à zero, pela ortogonalidade entre ψ_m e ψ_n . Para que o segundo termo seja diferente de zero, é necessário que sejam satisfeitas duas condições:

- 1) $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$ ou seja, deve haver variação do polarizabilidade com a pequena vibração na posição de equilíbrio;
- 2) $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$, para que esta integral seja diferente de zero, o produto $\psi_m q \psi_n$ deve ser uma função par. Como q é função ímpar, é necessário que o

produto $\psi_m \psi_n$ seja função ímpar, ou seja, as funções devem ter diferentes paridades. A regra de seleção para o oscilador harmônico é $\Delta_v = \pm 1$, onde o sinal + vale para Stokes e o sinal – para anti-Stokes.

De acordo com a lei de distribuição de Boltzmann, a razão entre o número de moléculas no estado vibracional fundamental e no primeiro estado excitado pode ser definida pela equação 2.19:⁷²

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{\frac{-(E_i - E_j)}{kT}} \quad (2.19)$$

onde i refere-se ao estado vibracional fundamental e j ao primeiro estado excitado, N corresponde à população em cada estado e E a suas respectivas energias.

Lembrando que o espalhamento Stokes corresponde à colisão do fóton com a molécula em seu estado vibracional fundamental, os valores de energia vibracionais característicos e as temperaturas normalmente utilizadas garantem, pela distribuição de Boltzmann, uma população expressiva do estado fundamental em relação ao excitado, resultando em linhas Stokes mais intensas que as anti-Stokes.

A intensidade Raman depende de forma complexa da probabilidade de transição e da intensidade da fonte, podendo ser expressa por:

$$I_{mn} = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4} \right) I_0 \nu^4 \sum_i \sum_j |(\alpha_{ij})_{mn}|^2 \quad (2.20)$$

onde I_0 é a intensidade da fonte e ν é a frequência da fonte.

Essa expressão mostra que maior será a intensidade da radiação espalhada quanto maior a energia do fóton incidente. Portanto, o espalhamento Raman com excitação em 1064 nm apresenta baixíssima intensidade em relação à excitação no visível. Essa dificuldade é superada, hoje, pelo uso da espectroscopia por transformada de Fourier e pelo uso de detectores extremamente sensíveis no infravermelho próximo, como semicondutores de Ge refrigerados com N_2 líquido.

Existem outras formas de se ganhar intensidade no espalhamento Raman, tais como os efeitos Raman ressonante e o efeito Raman intensificado por superfícies (SERS), os quais não serão aqui descritos, pois fogem ao

escopo deste trabalho. Ao interessado, alguns trabalhos de revisão sobre o tema podem ser encontrados na literatura.^{73,74}

2.1.3 Difração de raios X

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética com curtos comprimentos de onda produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições dos elétrons internas dos átomos. O raio X característico de uma transição da camada L para a camada K do cobre tem comprimento de onda de $1,5416 \text{ \AA}$.⁷⁰

A análise de difração de raios X é uma ferramenta útil na obtenção de parâmetros, como a cristalinidade da amostra, tamanho de partícula e estrutura cristalina. Os padrões de difração são produzidos quando a luz atravessa ou é refletida por uma estrutura periódica, que possui um padrão que se repete de forma regular. Após o espalhamento, ocorre a interferência entre os raios espalhados. Para que esse padrão seja evidente, a distância que se repete na estrutura periódica deve ser, aproximadamente, igual ao comprimento de onda da radiação. O resultado é a difração.

Existem várias teorias e equações que relacionam a estrutura do material e os padrões de difração. A Lei de Bragg é uma das mais simples formas de descrever esse fenômeno. Como pode ser observado na Figura 2.3, se um feixe de raios X com comprimento de onda λ atinge a amostra em um ângulo θ , uma parte da radiação é espalhada no ângulo θ . A parte não espalhada penetra na segunda camada de átomos e novamente uma parte da radiação é espalhada, com o restante passando para a terceira camada.

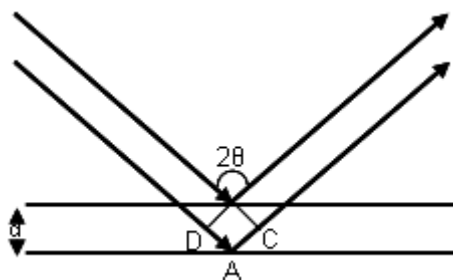


Figura 2.3 Difração de raio X por um cristal.

O feixe que penetra para a segunda camada de átomos atravessa uma distância ($DA+AC$) maior que a camada superior. As duas fileiras de átomos são separadas pela distância d . Para produzir uma máximo de difração, a

diferença deve ser múltiplo do comprimento de onda. Tem-se que DA e AC serão igual a $d \cdot \sin\theta$ e a condição para a difração máxima será:⁷⁰

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (2.20)$$

Essa é a Equação de Bragg, conhecendo o ângulo e o comprimento de onda de excitação, é possível calcular a distância interplanar do cristal.

A identificação de uma espécie a partir de seu difratograma em pó baseia-se na posição das linhas (θ ou 2θ). O ângulo de difração 2θ é função do espaçamento um conjunto de planos específicos, onde a distancia d é calculada com auxílio da equação de Bragg.

2.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Um dos instrumentos mais poderosos para identificação de materiais nanoestruturados é a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Essa técnica fornece informação visual direta do tamanho, morfologia e dispersão de materiais particulados.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão utiliza um feixe de elétrons produzidos pelo aquecimento de um filamento de tungstênio ou cristal de LaB_6 e acelerados por uma diferença de potencial de 120 a 400keV, entre catodo e anodo. O comprimento de onda dos elétrons é da ordem de 0,01 nm. Lentes magnéticas direcionam e aumentam consideravelmente o poder de resolução. Essa resolução pode chegar a 500.000 vezes, com possibilidade de observar estruturas com dimensões próximas a 0,1nm.⁷⁵ A Figura 2.4 representa os componentes de um microscópio de transmissão eletrônica.

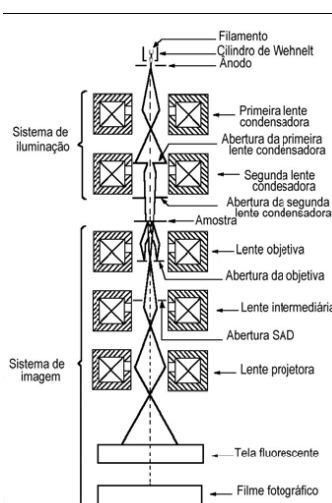


Figura 2.4 Componentes de um microscópio de transmissão eletrônica. Adaptado ref. ⁷⁵

Um MET é formado por:

- sistema de lentes condensadoras: responsável por reduzir a seção transversal do feixe e iluminar a área de interesse;
- corrente da lente objetiva: controla o foco e a ampliação inicial;
- corrente da lente projetiva: proporciona ampliações de 1.000 a 250.000x;
- sistema de vácuo: pressão menor que 10^{-4} torr, bomba difusora e rotativa;
- sistema de registro de imagens: filmes negativos ou CCD.

2.1.5 SQUID

O princípio de funcionamento do magnetômetro SQUID, que opera com um dispositivo de interferência quântica supercondutora (Superconducting Quantum Interference Device), combina o fenômeno físico da quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado, com o efeito Josephson.⁷⁶ Esse efeito resulta em uma corrente crítica, onde abaixo dela a junta é supercondutora. A corrente crítica é uma função do fluxo magnético aplicado e apresenta periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $h/2e$, onde h é a constante de Planck e e a carga do elétron. A variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo. Portanto, esses dispositivos podem ser entendidos como conversores sensíveis da variação de fluxo magnético na variação da corrente crítica, que são amplificadas e detectadas.⁷⁶

Para investigar efeitos de interações entre as partículas e distribuição de tamanhos são realizadas curvas de ZFC (Zero Field Cooled), onde amostra é resfriada da temperatura ambiente até 5 K. A seguir, um campo magnético H é aplicado e a magnetização da amostra é medida quando a temperatura é aumentada até a temperatura ambiente (300 K). Um máximo, nesse modo de medida, corresponde a temperatura de bloqueio (T_b) do material.

Uma vez que as partículas são congeladas em campo nulo, sua tendência é magnetizar-se na rede ao longo das direções cristalinas preferenciais. Com um pequeno campo magnético aplicado, os momentos permanecem orientados nas direções preferenciais. Ao aumentar a

temperatura, a energia térmica causa uma perturbação no sistema, permitindo o alinhamento dos momentos com a direção do campo externo. Em uma determinada temperatura (temperatura de bloqueio, T_b), o momento do sistema chega a um máximo onde a maior população de momentos está alinhada com o campo externo. Acima da T_b , as NPs são superparamagnéticas e não competem mais com a energia térmica.

No modo Field Cooled (FC), a magnetização do material é medida, com o decréscimo de T , a partir de 300 K na presença de um campo magnético uniforme, aplicado quando se resfria a amostra. O momento total é medido normalmente no aquecimento da amostra. Os dados indicam o comportamento do sistema composto de NPs e como elas interagem entre si.

A caracterização macroscópica das NPMs é realizada pelas curvas de magnetização em função do campo aplicado (M vs H), que são também chamadas de curva de histerese. A magnetização de saturação, M_s , é o valor máximo da magnetização. Nesse caso, todos os dipolos magnéticos do material estão alinhados com o campo (H). A M_s depende da magnitude dos momentos magnéticos atômicos (m) e do número de átomos por unidade de volume (n). Portanto, M_s é característico do material presente na amostra, não sendo sensível à estrutura. Além da magnetização de saturação, as curvas de histerese permitem a determinação da remanência e a coercividade da amostra. A ausência de histerese na curva M vs H é um dos requisitos para que o material seja considerado superparamagnético, ou seja, o material apresenta coercividade e remanência nulas em campo zero.³¹

Capítulo 03

Metodología

3 Metodologia

3.1 Preparação dos Líquidos Iônicos Magnéticos

3.1.1 Reagentes utilizados

Foram utilizados $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 97% da LabSynth LTDA, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98%, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 99%, NaOH 98%, acetona 99,5%, n-butanol, trietilamina, HCl, NaCl, Na_2SO_4 , MgSO_4 e $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, todos grau analítico da VETEC Química Fina LTDA, cloreto de metanosulfonato da Alfa Aesar, metilimidazol e tetrafluoroborato de sódio da Acros Organic.

3.1.2 Síntese da maguemita

As nanopartículas foram preparadas pelo método da coprecipitação, já descrito na literatura.¹⁷ 250 mL de uma solução aquosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,09 \text{ molL}^{-1}$), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,18 \text{ molL}^{-1}$) e 5 mL de HCl foram rapidamente adicionados a 1,25 L de uma solução de NaOH $1,5 \text{ molL}^{-1}$ à 60°C , com agitação vigorosa. O precipitado preto formado foi lavado diversas vezes com água até pH 8.

O precipitado obtido na etapa 1, contendo as nanopartículas agregadas, foi submetido a um tratamento conhecido como passivação, descrito na literatura por Tourinho e colaboradores.²⁶ Uma solução de HNO_3 2 molL^{-1} foi adicionada no precipitado, deixado em repouso por doze horas. O líquido sobrenadante foi removido e uma solução em ebulição de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $0,5 \text{ molL}^{-1}$ foi adicionada. O precipitado foi lavado duas vezes, com acetona, para remoção do excesso de íons. O pH foi ajustado para 7 (Ponto de zero carga-PZC), com uma solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$. O produto foi lavado com água. O pH foi ajustado para 2 com HNO_3 e um fluido magnético estável foi obtido.

3.1.3 Síntese da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4)

A ferrita de cobalto foi preparada de acordo com método já descrito na literatura.¹⁸ Foram adicionados 120 mL de NaOH (2 molL^{-1}) a 500 mL de uma solução formada por FeCl_3 ($0,05 \text{ molL}^{-1}$), CoCl_2 ($0,025 \text{ molL}^{-1}$) e 6 mL de HNO_3 à 95°C , sob agitação vigorosa. O precipitado foi lavado algumas vezes com

acetona e o pH ajustado até 7 (Ponto de zero carga, PZC), com uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 . No PZC, as partículas coagularam e o precipitado resultante foi lavado várias vezes para remover o excesso de íons. A seguir, o material sólido foi redisperso em água e o pH foi ajustado para 2 com HNO_3 , levando à obtenção de um fluido magnético estável.

3.1.4 Preparação do BMI.BF₄

A preparação do tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) foi realizada a partir de procedimentos publicados na literatura, envolvendo três etapas.^{77,78}

- Preparação do butil metanosulfonato - O cloreto de metanosulfonato (1,60 mol) foi adicionado, sob agitação vigorosa, a uma solução de n-butanol (1,60 mol) e de trietilamina (1,60 mol) em diclorometano. Um banho de gelo foi utilizado para controlar a temperatura da reação entre 10 e 20 °C. Após a adição, a fase aquosa contendo cloreto de trietilamina foi separada. A fase orgânica foi lavada com água e seca com carbonato de sódio. O rendimento desta etapa foi de aproximadamente 90%.

- Preparação do Metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio – Uma quantidade equimolar de butil metanosulfonato foi adicionada no metilimidazol e a mistura reacional foi deixada em temperatura ambiente, em banho de água. Após 24 horas, foi adicionado um cristal de 1-n-butil-3-metilimidazólio e o recipiente foi deixado, em temperatura ambiente, por 72 horas. A recristalização foi feita utilizando acetona como solvente e o recipiente foi colocado na geladeira, por 12h. Os cristais formados foram secos no vácuo e o rendimento desta etapa foi de aproximadamente 92%.

- Preparação do Tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio – Uma mistura de Metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (350 mmol), de tetrafluoroborato de sódio (387 mmol) e água destilada deixada em agitação vigorosa, por 30 minutos. A fase aquosa foi descartada e foi adicionado tetrafluoroborato de sódio (27,3 mmol) e água destilada. A agitação foi mantida por mais 15 minutos e, em seguida, adicionado diclorometano. A fase orgânica foi separada, seca com sulfato de magnésio e filtrada. O rendimento desta etapa foi de aproximadamente 71%.

O LI obtido foi deixado no vácuo, durante 24 horas, para a remoção da água.

3.1.5 Preparação do líquido iônico magnético (LIM)

Foram preparados LI magnéticos utilizando o BMI.BF₄ como líquido carreador pela mistura do FM aquoso das ferritas (maguemita e CoFe₂O₄) com BMI.BF₄. O material (fluido) magnético resultante foi colocado em banho de ultrassom, por 2 a 20 minutos. A água foi removida no vácuo, com aquecimento brando (50 °C) e o sistema se apresentou estável, sem sedimentação, após mais de 20 dias em repouso. Em todos os casos, foi possível a preparação de LIM com concentrações de 0.1 até 30% m/m, sem deposição de partículas. Observou-se resposta do material ao ser submetido à presença de um campo magnético.

3.2 Preparação de nanopartículas magnéticas em LIs

3.2.1 Reagentes utilizados

Foram utilizados acetonitrila, 1-clorobutano, acetato de etila, acetona 99,5%, n-butanol, trietilamina, diclorometano, todos grau analítico da VETEC Química Fina LTDA, cloreto de metanosulfonato e oleilamina da Alfa Aesar, trifluorometanosulfoimidato de lítio, metilimidazol, hexafluorofosfato de potássio e acetilacetato de ferro III, acetilacetato de cobalto, acetilacetato de níquel, acetilacetato de Manganês da Acros Organic.

3.2.2 Preparação do BMI.PF₆

O hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆) foi sintetizado com base em procedimentos já descritos na literatura.⁷⁹ Essa metodologia envolve a síntese e a cristalização do cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl), seguidas pela metátese do íon cloreto com um sal de metal do grupo 1 (KPF₆).

O reagente metilimidazol foi purificado por destilação simples, sendo utilizado logo após esse procedimento. Foram utilizados 100 mL de acetonitrila, 150 mL de metilimidazólio e 250 mL de 1-clorobutano, mantendo o sistema em agitação e refluxo por 48 horas, não ultrapassando 80 °C.

Os voláteis foram eliminados no vácuo, com aquecimento brando. A solução obtida foi dissolvida em acetonitrila. Essa solução foi gotejada em atmosfera de N₂ em acetato de etila e um germen de BMI.Cl foi adicionado para induzir a cristalização. O precipitado foi lavado e foi obtido um sólido branco. O rendimento desta etapa foi de 85 %. Em seguida, a metátese do íon haleto foi efetuada, com hexafluorofosfato de potássio. Em um Becker, foram colocados 65,6 g de KPF₆, 69,3 g de BMI.Cl e 70 mL de água destilada. A reação foi mantida à temperatura ambiente, em agitação, formando um sistema bifásico. A fase orgânica foi lavada. A suspensão foi filtrada sob atmosfera inerte. O rendimento desta etapa foi de 81%.

3.2.3 Preparação do BMI.NTf₂ [BMI.N(CF₃SO₂)₂]

A preparação do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.NTf₂) foi realizada em três etapas a partir de procedimentos descritos por Cassol na patente US2008045723-A1, BR200603210-A⁷⁷ e em trabalho publicado.⁷⁸

- Preparação do butil metanosulfonato - O cloreto de metanosulfonato (1,60 mol) foi adicionado, sob agitação vigorosa, a uma solução de n-butanol (1,60 mol) e trietilamina (1,60 mol) em diclorometano. Um banho de gelo foi utilizado para controlar a temperatura da reação entre 10 e 20 °C. Após a adição, a fase aquosa contendo cloreto de trietilamina foi separada. A fase orgânica foi lavada com água e seca com carbonato de sódio. O rendimento desta etapa foi de aproximadamente 90%.

- Preparação do Metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio – Uma quantidade equimolar de butil metanosulfonato foi adicionada no metilimidazol e a mistura reacional foi deixada em temperatura ambiente, em banho de água. Após 24 horas, foi adicionado um cristal de 1-n-butil-3-metilimidazólio e o recipiente foi deixado em temperatura ambiente por 72 horas. A recristalização foi feita utilizando acetona como solvente e o recipiente foi colocado na geladeira, por 12 horas. Os cristais formados foram secos no vácuo e o rendimento desta etapa foi de aproximadamente 92%.

- Preparação do N-triflato de 1-n-butil-3-metilimidazólio – Uma mistura de Metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (165 mmol), de trifluorometanosulfonilimidato de lítio (174 mmol) e de água destilada foi

mantida sob agitação vigorosa, por 30 minutos, e, em seguida, foram acrescentados 200 mL de diclorometano. A fase orgânica foi separada, lavada com água e seca com sulfato de magnésio. O rendimento desta etapa foi de aproximadamente 81%.

O LI obtido foi deixado, no vácuo, durante 24 horas para a remoção da água.

3.2.4 Preparação de nanopartículas magnéticas LI

A) Geração de Fe_3O_4 em BMI.NTf₂

Foram adicionados 0,2 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 0,4 mmol de oleilamina e 2 mL de BMI.NTf₂ em um frasco de Schlenk. A mistura foi colocada no vácuo, para remoção do O_2 . Em seguida, foi aquecida por 1 hora e 30 minutos, sob agitação, a 150 °C. Observou-se a formação de um sólido preto, que foi removido do LI com auxílio de um ímã. As NPs formadas foram lavadas três vezes com acetona. Foi adicionado hexano e as NPs apresentaram-se completamente dispersas nesse meio. O LI foi lavado com hexano e reutilizado dez vezes nas mesmas condições, gerando novamente NPs de magnetita.

Para verificar a influência do tempo e temperatura no tamanho e na morfologia das NPs de magnetita geradas em BMI.NTf₂ foram realizadas sínteses em diferentes temperaturas (150 °C, 200 °C, 250 °C) e tempos (1 hora e 30 minutos e 3 horas). O BMI.NTf₂ foi escolhido para esses testes devido à sua estabilidade térmica.

B) Geração de Fe_3O_4 em BMI.PF₆

Foram adicionados 0,2 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 0,4 mmol de oleilamina e 2 mL de BMI.PF₆ em um frasco de Schlenk. A mistura foi colocada no vácuo para remoção do O_2 e aquecida por 1 hora e 30 minutos, sob agitação, a 150 °C. O precipitado formado foi separado magneticamente do LI e lavado com acetona. Adicionou-se hexano e as NPs apresentaram-se completamente dispersas neste meio. O LI foi lavado com hexano e reutilizado três vezes nas mesmas condições, gerando novamente magnetita.

C) Geração de $M^{2+}Fe_2O_4$ em BMI.NTf₂ (M= Fe, Co, Ni e Mn)

Foram utilizados complexos de $Co(acac)_2$, $Mn(acac)_2$, $Ni(acac)_2$ além de $Fe(acac)_3$. O complexo $M^{2+}Fe_2O_4$ foi escolhido de acordo com a ferrita pretendida. Foram adicionados 0,1 mmol do complexo $M^{2+}Fe_2O_4$, 0,2 mmol de $Fe(acac)_3$, 0,6 mmol de oleilamina e 2 mL de BMI.NTf₂ em um frasco de Schlenk. A mistura foi colocada no vácuo para remoção do O₂. Em seguida, foi aquecida por 1 hora e 30 minutos, sob agitação a 200 °C. Observou-se a formação de um sólido, que foi removido do LI com auxílio de um imã. As NPs formadas foram lavadas algumas vezes com acetona. Foi adicionado hexano e as NPs apresentaram-se completamente dispersas nesse meio. O LI foi lavado com hexano e reutilizado dez vezes nas mesmas condições, gerando novamente NPs magnéticas.

A reação foi repetida com 3 horas de duração para verificação da influência do tempo no tamanho e morfologia das NPs.

Essas condições de reação (200 °C, 1 hora e 30 minutos e 3 horas) foram utilizadas, também, na geração de magnetita para utilização desses resultados nesta etapa do trabalho.

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Espectros FT-Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Renishaw Raman System 3000, equipado com um microscópio Olympus (BTH2), com uma objetiva de 50x, usada para focar o laser na amostra, do Laboratório de Espectroscopia Molecular da USP/SP. Os espectros foram obtidos com laser de He/Ne refrigerado a ar, com excitação em 632,8 nm (Spectra Physics). A resolução espectral utilizada foi de 6 cm⁻¹.

3.3.2 Difratogramas de raios X

As análises de difração de raios X foram obtidas em um instrumento da Bruker, modelo D8-Focus Discover, do Instituto de Química da UnB, com o gerador operando a 40 kV/30 mA. O comprimento de onda de excitação selecionado foi de 1.540562 Å. O passo utilizado foi de 0,5 e a velocidade de 0,25 °/min. As amostras estavam na forma de pó.

3.3.3 Medidas de magnetização

As medidas de magnetização M vs. H das amostras das NPs em forma de pó e no LI foram realizadas em um magnetômetro SQUID (Superconducting quantum interference device) da Quantun Design, do Instituto de Física da USP/SP, com campos aplicados na faixa de -80 a 80 kOe. As medidas M vs. T foram obtidas a 50 e 500 Oe no mesmo equipamento.

3.3.4 Espectros FTNIR

Os espectros de infravermelho próximo (FTNIR) foram obtidos em um equipamento Tensor 37 da Bruker, do IBAMA, DF. Foi utilizado um acessório para janelas de NaCl. O ar foi usado como referência. Os parâmetros utilizados para a aquisição são apresentados abaixo:

- resolução = 8 cm^{-1} ;
- número de interferogramas = 32;
- faixa de número de onda registrada = 4000 a 15000 cm^{-1} .

3.3.5 Espectros FTIR

Os espectros **FTIR** das amostras foram obtidos no mesmo equipamento descrito anteriormente, utilizando uma célula de NaCl:

- resolução = 4 cm^{-1} ;
- número de interferogramas = 64;
- faixa de número de onda registrada = 400 a 4000 cm^{-1} .

3.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão

As análises de MET foram realizadas em um microscópio Philips CM200 operando com uma voltagem de aceleração de 200 kV no Instituto de Física da USP e em um Microscópio Jeol, com uma voltagem de aceleração de 200 kV, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, ambos em São Paulo, SP. As amostras foram preparadas coletando-se uma gota de amostra suspensa em solvente adequado em uma grade de cobre revestida com filmes finos de carbono e *Formvar* (Ted Pella Inc.) e secas ao ar. O tamanho médio das nanopartículas foi estimado através da medida de duas dimensões de 300 nanopartículas com auxílio do programa *Image Tool for Windows 3.0* e a construção de um histograma de distribuição de tamanho, realizado com auxílio do software Origin 7.0.

Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Jeol modelo 3010 URP, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, SP (proposta TEM-HR 6784).

3.3.7 Análise elementar

A análise elementar de CNH foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química, da USP, em uma unidade Perkin-Elmer CHN 2400.

3.3.8 ICP - AES

As análises de teor de ferro por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP, em um equipamento Spectro Cirrus (CCD).

3.3.9 TG-MS

A decomposição do precursor $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em função da temperatura foi acompanhada por análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas (TG/MS) realizada em um equipamento NETZSCH STA 409 PC LUXX conectado a um espectrômetro de massas quadrupolo NETZSCH Q MS 403 C, do Instituto de Química da USP/SP. O sistema foi purgado com gás nitrogênio a uma taxa de 50 mL min^{-1} . As amostras foram aquecidas de 30 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.3.10 TG

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas em um equipamento Shimadzu TG-60, do Laboratório de Materiais e Combustíveis, IQ/UnB. O sistema foi purgado com gás nitrogênio a uma taxa de 50 mL min^{-1} . As amostras foram aquecidas de 40 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.3.11 DSC

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas no equipamento descrito em 3.3.10. O sistema foi purgado com gás nitrogênio a uma taxa de 50 mL min^{-1} . Foi utilizada a faixa de temperatura de -120 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Capítulo 04

Resultados

4 Resultados

4.1 Líquidos Iônicos Magnéticos

4.1.1 Caracterização estrutural por raios X

Os difratogramas de raios X de pó das amostras de maguemita e CoFe_2O_4 obtidas por co-precipitação são apresentados na Figura 4.1. Eles apresentam um padrão de difração típico das ferritas, com sete picos bem definidos em ângulos 2θ de 18.2° , 30.3° , 35.6° , 43.3° , 53.6° , 57.1° , e 62.6° , correspondentes aos planos (111), (220), (311), (400), (422), (511) e (440) da estrutura cristalina tipo espinélio da maguemita e de CoFe_2O_4 .⁸⁰⁻⁸¹ O tamanho médio das partículas foi determinado pela equação de Scherrer.⁸²

$$d = 0.89\lambda / B \cos\theta \quad (4.1)$$

onde λ é o comprimento de onda do raio X incidente, B é a largura a meia altura efetiva e θ ângulo do pico mais intenso, que, nesse caso, refere-se ao plano de difração (311).

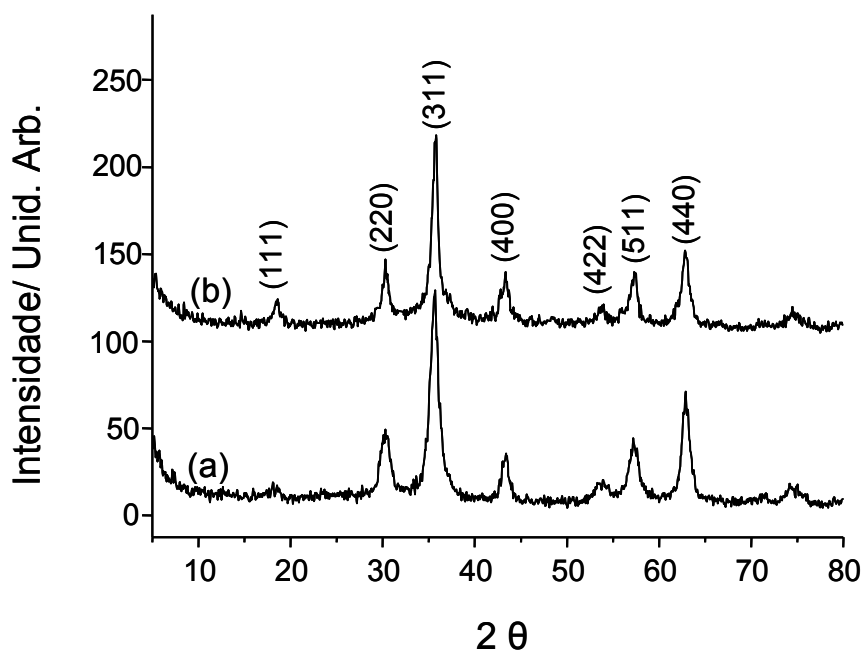


Figura 4.1 Difratogramas de raios X de pó das amostras de maguemita (a) e ferrita de cobalto (b) utilizadas na preparação dos LIMs.

O diâmetro médio de partículas para as amostras apresentadas na Figura 4.1, maguemita e CoFe_2O_4 , tal como determinado pela equação 4.1, é de 8,2 e 11,3 nm, respectivamente.

4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 4.2 apresenta imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e histogramas de distribuição dos tamanhos das nanopartículas de maguemita (a,b) e CoFe_2O_4 (c,d). Essas figuras mostram um formato aproximadamente esférico das partículas. O tamanho médio das partículas foi determinado com a ajuda do software livre UTHSCSA Image Tool, a partir da medida do diâmetro de aproximadamente 300 partículas, em imagens obtidas por MET. O valor do diâmetro médio e da distribuição de tamanho das NPs obtidas a partir dos histogramas, assumindo um formato esférico das partículas, foi de 10,6 nm, com largura de distribuição de 0,27 nm para a maguemita; e de 15,3 nm, com largura de distribuição de 0,37 nm para as NPs de CoFe_2O_4 . A distribuição log-normal é utilizada para descrever a polidispersão de partículas que possuem tamanhos pequenos, agregadas, difíceis de medir.⁸³

A diferença entre os valores obtidos por MET e os valores obtidos por raios X pode ser explicada devido à presença de outras fases que serão discutidas a seguir.

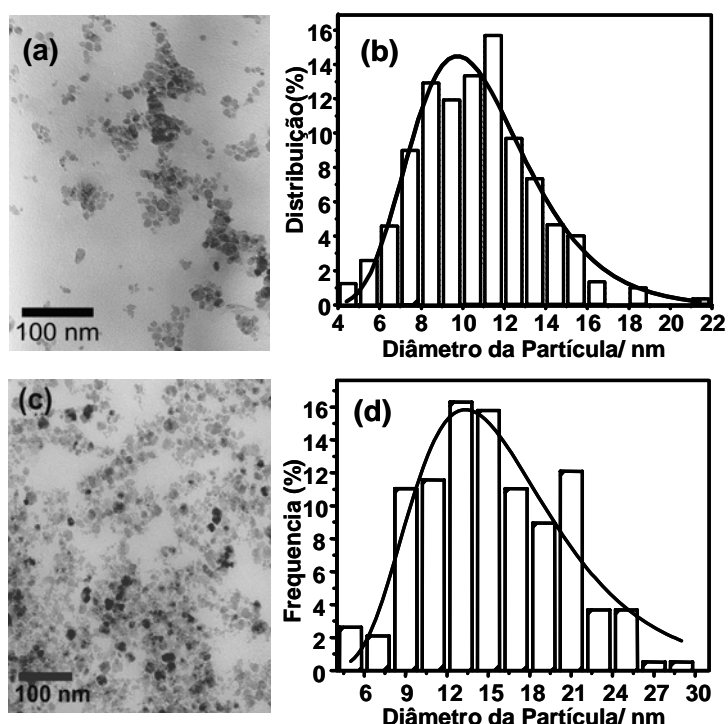


Figura 4.2 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e histogramas da maguemita. (a,b) e CoFe_2O_4 (c,d)

4.1.3 Espectros Raman das amostras

A espectroscopia Raman é uma ferramenta fundamental para a caracterização de materiais nanoestruturados, em especial no caso de fluídos magnéticos^{84,85} e líquidos iônicos.⁸⁶ Como pode ser observado na Figura 4.1, os dados de difração de raios X não são suficientes para distinguir uma ferrita da outra, sem o refinamento dos dados. Para caracterizar melhor essas ferritas, assim como sua dispersão no BMI.BF₄, utilizou-se a espectroscopia Raman.

O espectro Raman do BMI.BF₄ cobrindo a faixa espectral de 100 a 1700 cm⁻¹ é apresentado na Figura 4.3(a). A banda em 764 cm⁻¹ é o estiramento simétrico do $\nu_s(\text{BF}_4^-)$, as outras bandas são características do cátion BMI⁺.⁸⁶ O espectro Raman do colóide BMI.BF₄/maguemita é mostrado na Figura 4.3(b). O LI apresenta um melhor espalhamento Raman que as NPs de maguemita. Portanto, para recuperar o espectro das NPs, o espectro da Figura 4.3(a) foi subtraído do espectro da Figura 4.3(b). Essa diferença é apresentada na Figura 4.3(c). Para comparação, a Figura 4.3(d) mostra o espectro Raman de NPs de maguemita usadas na preparação do LIM. Os sinais Raman observados em 362, 493 e 712 cm⁻¹, incluindo o ombro próximo a 680 cm⁻¹, são característicos da maguemita.^{22,87}

Um procedimento similar foi adotado para recuperar os dados do espectro Raman das NPs de CoFe₂O₄ dispersas em BMI.BF₄. O espectro Raman do BMI.BF₄ é apresentado na Figura 4.4(a) e a Figura 4.4(b) mostra o espectro Raman do colóide BMI.BF₄/CoFe₂O₄. Após a subtração do espectro do BMI.BF₄, o espectro resultante pode ser observado na Figura 4.4(c), o qual é muito semelhante ao espectro de NPs de CoFe₂O₄, que é mostrado na Figura 4.4(d). As bandas observadas em 183, 322, 475, 632 e 681 cm⁻¹ e suas intensidades relativas são similares às reportadas para cristais tetragonais de CoFe₂O₄.⁸²

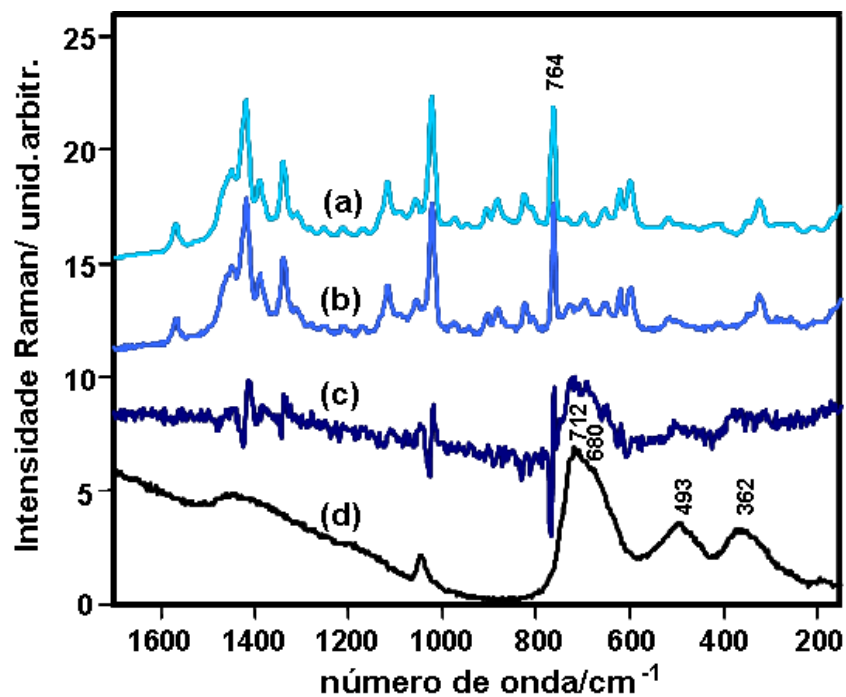


Figura 4.3 Espectros Raman de: (a) BMI.BF₄; (b) BMI.BF₄/maguemita; (c) diferença: (b) – (a); (d) maguemita.

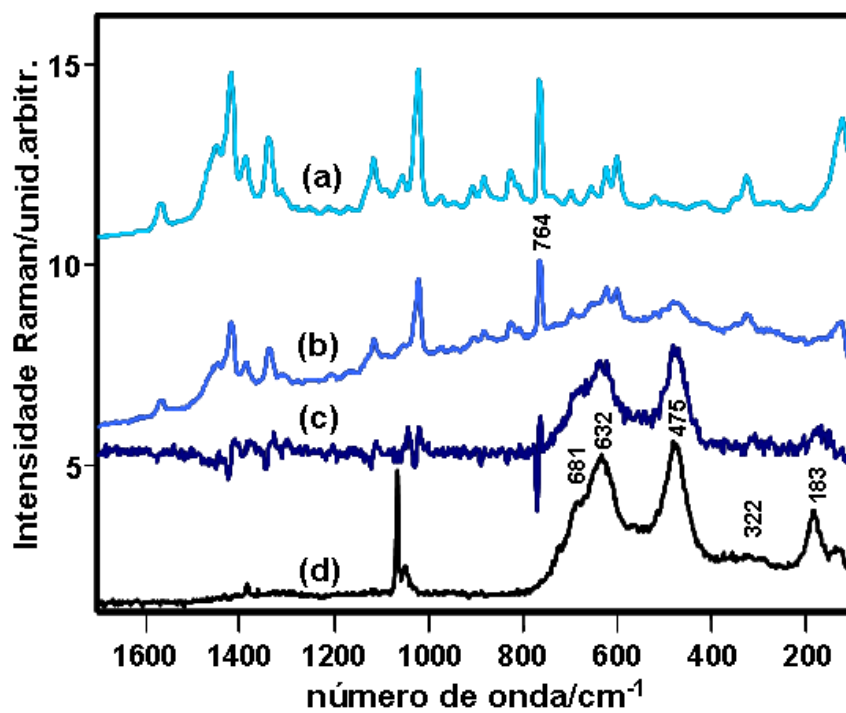


Figura 4.4 Espectros Raman de: (a) BMI.BF₄; (b) BMI.BF₄/CoFe₂O₄; (c) diferença: (b) – (a); (d) CoFe₂O₄.

O espectro Raman das NPs de maguemita e CoFe_2O_4 não fornecem informações suficientes da estrutura da interface formada pelas NPMs e os LIs. Jacintho e colaboradores,⁸⁴ em trabalho recente, investigaram o comportamento espectroeletróquímico de NPs de maguemita sintetizadas da mesma forma que nessa etapa do trabalho. O espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS, surface-enhanced Raman scattering) e a voltametria cíclica foram utilizados para obter informações sobre a composição das espécies presentes na superfície da maguemita. Baseados nos experimentos SERS e em medidas voltamétricas, esses autores propuseram que a maguemita possui um núcleo composto por $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, uma camada interna de $\delta\text{-FeOOH}$ e uma camada externa de um óxi-hidróxido não estequiométrico protonado $[\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}]\text{H}^+$ ($x < 1$) (ver Figura 4.5).

É importante destacar que não é possível obter um sistema estável com magnetita em BMI.BF_4 usando a metodologia proposta neste trabalho. Isso porque o tratamento da magnetita com $\text{Fe}(\text{NO}_3)/\text{HNO}_3$ leva à formação de maguemita. Cabe mencionar que a maguemita e a ferrita de cobalto somente ficam estáveis no LI após a remoção do excesso de água com uma bomba de vácuo. O excesso de carga positiva na superfície das NPs garante que as forças Coulombicas repulsivas superem as forças atrativas, resultando em um FM estável. Na presença de pequenas quantidades de água, a carga positiva provavelmente é capturada por moléculas de água e as forças Coulombicas não são suficientemente fortes para compensar as forças atrativas, causando a agregação das NPs e sua consequente precipitação.

Schreeren e colaboradores⁸ investigaram a estrutura de NPs de $\text{Pt}(0)$ dispersas em LI, como BMI.BF_4 e BMI.PF_6 . Esses autores propuseram que a NP de $\text{Pt}(0)$ estaria carregada positivamente e rodeada por uma camada composta provavelmente por espécies aniônicas semi-organizadas, apresentando agregados supramoleculares do tipo $[(\text{BMI})_y(\text{X})_{y+1}]^-$ com $y = 2$ para $\text{X} = \text{BF}_4^-$ e $y = 3$ para $\text{X} = \text{PF}_6^-$.

As NPs de maguemita apresentam uma superfície carregada positivamente na camada externa. Portanto, é razoável assumir que essas NPs possuam a mesma estrutura aniônica semi-organizada de agregados supramoleculares proposta por Schreeren *et al.*, que pode ser responsável pela

formação de uma camada protetora para estabilização da maguemita em BMI.BF₄. A Figura 4.5 mostra uma representação esquemática das NPs e do agregado aniônico supramolecular. Foram utilizados os valores médios de diâmetros das NPs estimados por difração de raios X e MET para a representação.

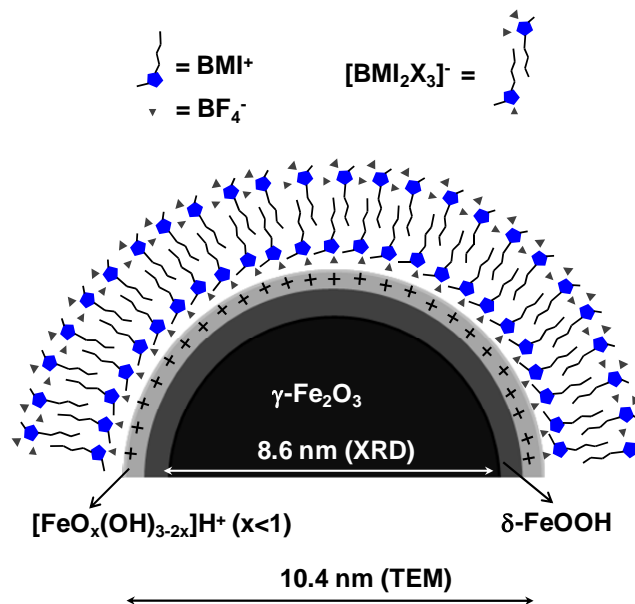


Figura 4.5 Representação esquemática da nanopartícula de maguemita e do agregado supramolecular $[(\text{BMI})_2(\text{BF}_4)_3]^-$, representado por X.B.X.B.X, onde $X = \text{BF}_4^-$ e $B = \text{BMI}^+$.

A presença dessa camada protetora deve ser responsável pela estabilidade das NPs de maguemita no BMI.BF₄, na ausência de água. A presença de água, nesse caso, provavelmente, causa instabilidade dessa camada protetora, devido à afinidade do BMI.BF₄ com a água.

Uma estrutura similar pode ser sugerida para as NPs de CoFe₂O₄, uma vez que foram tratadas com HNO₃ até pH 2, para obtenção de uma dispersão estável em água. Acredita-se que esse tratamento leve à formação de uma camada superficial carregada positivamente.

É importante ressaltar que a simples dispersão de NPs magnéticas em pó, derivadas das ferritas aqui descritas, em BMI.BF₄ ou BMI.PF₆ ou BMI.NTf₂, por agitação mecânica de qualquer natureza ou em qualquer temperatura, não produz um líquido iônico magnético estável. Em poucos minutos, observa-se forte sedimentação por ação da gravidade ou pela aplicação de um campo magnético. A formação de dispersões estáveis dessas ferritas só foi obtida para o BMI.BF₄ após o tratamento hidrotérmico de passivação com

Fe(NO₃)/HNO₃. No caso dos líquidos iônicos BMI.PF₆ e BMI.NTf₂, não se observou a formação de dispersões estáveis para as ferritas tratadas hidrotermicamente. Ao contrário do BMI.BF₄, esses LIs são hidrofóbicos e os ânions PF₆⁻ e NTf₂⁻ são maiores que o BF₄⁻. É possível que a afinidade do LI com a água e o tamanho do anion sejam fatores importantes que afetam a estabilização das NPs em LIs.

4.1.4 Medidas de Magnetização

As propriedades magnéticas do LIM formado por NPs de maguemita/BMI.BF₄ foram estudadas e o LIM apresentou temperatura de bloqueio próxima a 136 K e alguma interação entre as partículas, como pode ser notado pelas curvas de ZFC e FC, apresentadas na Figura 4.6. Outras propriedades das NPs podem ser observadas na curva de dependência da magnetização (M) com a intensidade magnética (H) (Fig. 4.7), onde é possível observar que a coercividade e remanência são praticamente ausentes em M vs H a 300 K, temperatura maior que T_B.

A partir da T_B, determinada pelo máximo na curva apresentada na Figura 4.6 (136 K), é possível estimar o raio médio das NPs (r_{TB}) a partir da relação $K_{\text{eff}}\langle V \rangle \sim 25k_B T_B$, onde K_{eff} é a constante de anisotropia, $\langle V \rangle$ é a média de volume das NPs e k_B é a Constante de Boltzmann.⁸³ Considerando o valor de K_{eff} como $1.4 \times 10^5 \text{ Jm}^{-3}$, encontrado em NPs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,⁸⁸ chega-se ao valor do $r_{TB} \sim 4,3 \text{ nm}$. Esse valor está de acordo com os valores obtidos por raios X (4,2 nm) e próximo ao obtido por TEM (5,3 nm). Além disso, a figura inserida na Figura 4.6 mostra a irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC permanece até $T_{\text{irr}} \approx 310 \text{ K}$, sugerindo uma fraca interação dipolar entre as partículas.

A Figura 4.6 indica que a magnetização de saturação (M_S) a 300 K e H= 2 kOe obtida para o LIM maguemita/BMI.BF₄ é de 18 emu/g. Esse valor corresponde a cerca de 30% do valor da magnetização de saturação encontrado para a amostra de maguemita (65 emu/g, T=300K, H = 2 kOe), como pode ser observado na Figura 4.8.

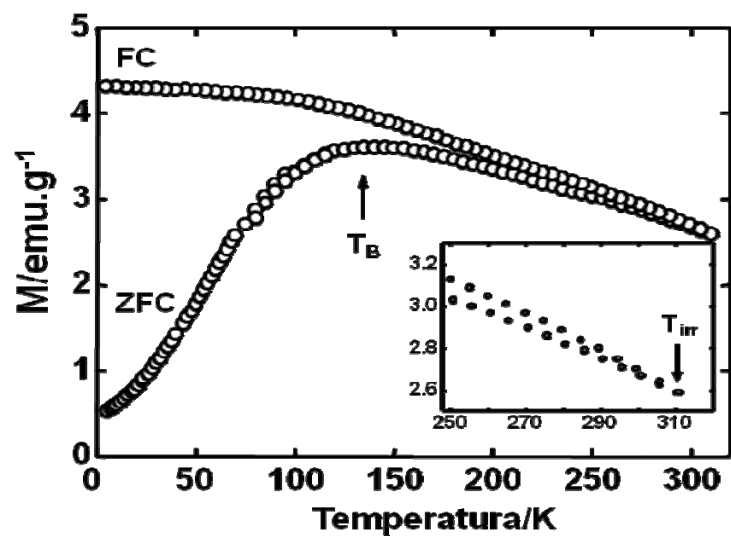


Figura 4.6 Dependência da temperatura com a magnetização. (curvas FC e ZFC) sob campo magnético ($H = 500$ Oe) para a amostra maguemita/BMI.BF₄.

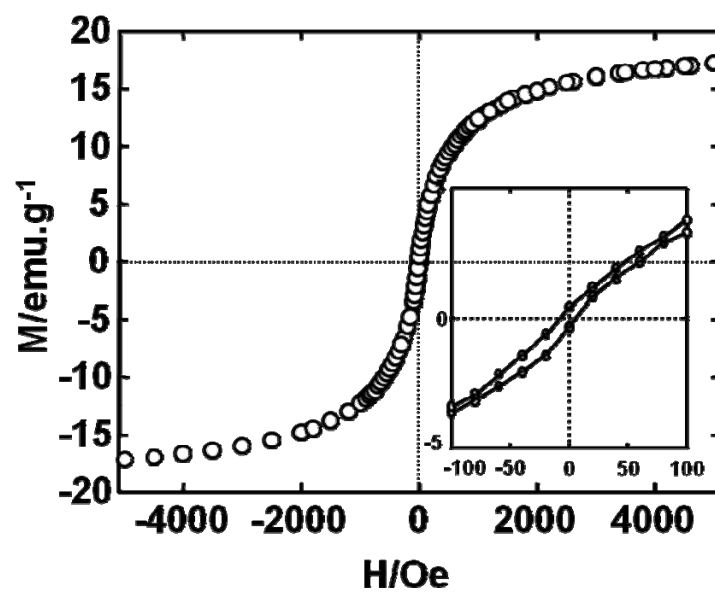


Figura 4.7 Curva de histerese à 300 K do LIM para a amostra maguemita/BMI.BF₄.

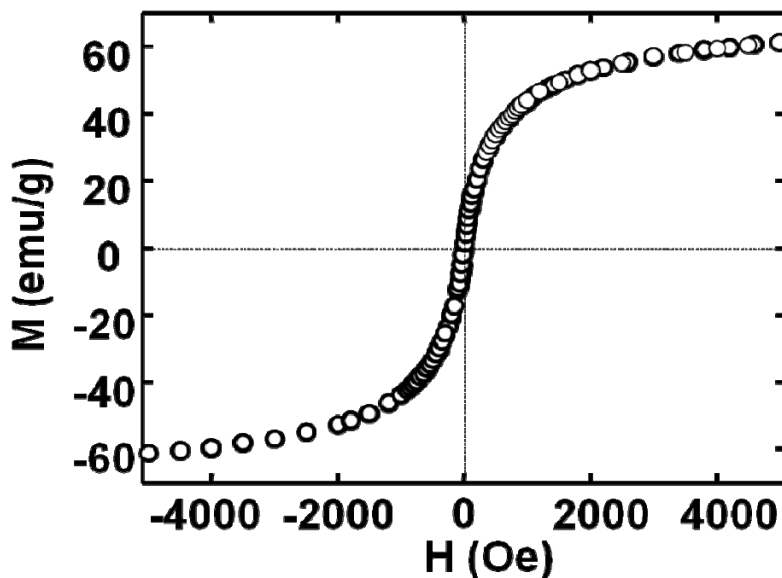


Figura 4.8 Curva M vs H da amostra de maguemita à 300 K.

Foram realizadas medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), viscosidade e densidade do BMI.BF₄ e da amostra de BMI.BF₄/CoFe₂O₄. Os resultados podem ser observados na Tabela 1. Os valores entre parênteses representam valores encontrados na literatura. As curvas DSC dessas amostras são apresentadas na Figura 4.9. Os valores de densidade e viscosidade do BMI.BF₄ estão próximos a valores apresentados na literatura.⁷⁹ No entanto, ao dispersar NPs de CoFe₂O₄ no LI, os valores de viscosidade e densidade aumentam.

O valor encontrado para a transição vítrea do BMI.BF₄ (- 86 °C) encontra-se de acordo com o valor apresentado por Schrekker e colaboradores para esse LI.⁸⁹ A curva DSC da amostra BMI.BF₄/CoFe₂O₄ (Fig. 4.7) exibe uma T_g de - 84 °C, indicando que a presença das NPs de CoFe₂O₄ no LI não afeta a temperatura de transição vítrea, apesar de aumentos nos valores de viscosidade e densidade de terem sido observados na amostra BMI.BF₄/CoFe₂O₄, quando comparada ao LI puro. Esse tipo de material pode, portanto, ser utilizado em sistemas de selo magnético mesmo em baixas temperaturas.

Tabela 1 Temperatura de transição vítrea (T_g), viscosidade cinemática (ν) e dinâmica (η) e densidade (ρ) de amostras de BMI.BF₄ e BMI.BF₄/CoFe₂O₄ medidas à 30 °C.

Amostra	T_g (°C)	ν_{30} (cSt)	η_{30} (cP)	ρ_{30} (g/cm ³)
BMI.BF ₄	-86 (-86)	187.8 (199.1)	219.7 (233)	1.17 (1.17)
BMI.BF ₄ /CoFe ₂ O ₄ ^a	-84	207.1	296.2	1.43

^a 30 % (m/m) de CoFe₂O₄ Valores entre parênteses retirados da Ref.⁸⁹

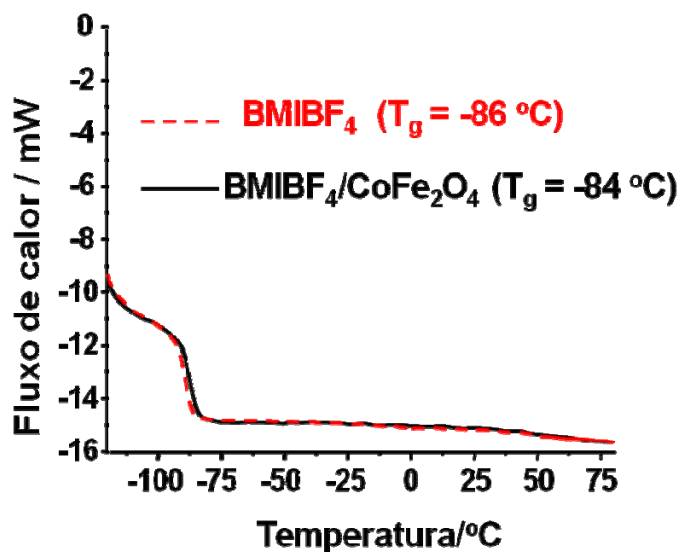


Figura 4.9 Curvas DSC de amostras de BMI.BF₄ e BMI.BF₄/CoFe₂O₄ com 30% (m/m) de CoFe₂O.

Para ilustrar o comportamento dos LIM derivados do BMI.BF₄ na presença de um campo magnético, a Figura 4.10 (a,b,c) mostra fotos de duas amostras de NPs de CoFe₂O₄ dispersas em BMI.BF₄, uma sem água e outra após a adição de água. Pode-se observar a presença de agregados das NPs na amostra com adição de água, após um tempo sob a ação do campo magnético, enquanto a amostra que não contém água permanece com apenas uma fase.

O comportamento da amostra de CoFe₂O₄/BMI.BF₄ na presença de um campo magnético é apresentado na Figura 4.11. Observa-se que o sistema responde de forma homogênea ao campo magnético.

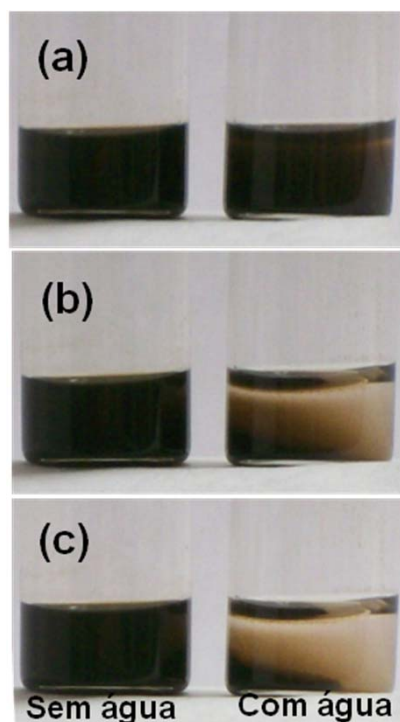


Figura 4.10 Imagem de duas amostra de CoFe_2O_4 dispersa em BMI.BF_4 , uma sem água e outra com a adição de água e seu comportamento na presença de um campo magnético.



Figura 4.11 Comportamento de uma amostra de CoFe_2O_4 dispersa em BMI.BF_4 na presença de um campo magnético.

Nesta etapa do trabalho, um dos objetivos foi alcançado, com a obtenção de LIMs com alta magnetização, podendo essa característica ser controlada de acordo com a aplicação desejada, pela variação da concentração das NPs. O material apresentou-se estável por mais de 200 horas. Esses LIMs podem ser utilizados em diversas aplicações tecnológicas, uma vez que apresentam baixa pressão de vapor e alta estabilidade térmica, como no caso de sistemas de ultra alto vácuo, altas temperaturas ou sondas espaciais.

4.2 Nanopartículas Magnéticas geradas em Líquidos Iônicos

A geração de nanopartículas magnéticas em líquidos iônicos foi realizada em diferentes condições. No item 4.2.1, é apresentada a caracterização dos materiais e resultados obtidos no estudo da influência da temperatura no tamanho e morfologia de magnetita gerada em BMI.NTf₂. No item 4.2.2, são apresentados os resultados obtidos na síntese de magnetita gerada em BMI.PF₆. No item 4.2.3, encontram-se as caracterizações das ferritas do tipo MFe₂O₄ (M= Fe, Co, Ni, Mn) obtidas em BMI.NTf₂ a 200 °C, em 1 hora e 30 minutos e 3 horas de reação. O BMI.NTf₂ foi escolhido para essa parte do estudo devido a sua estabilidade térmica.⁸⁹

4.2.1 Magnetita em BMI.NTf₂

4.2.1.1 Espectros de infravermelho próximo (FTNIR)

Por ser uma ferramenta útil para a caracterização de ferritas, em especial para distinguir a magnetita da maguemita, a espectroscopia de infravermelho próximo foi utilizada para verificar entre essas duas possibilidades qual foi o produto obtido.²⁵ Os espectros FTNIR das amostras de magnetita geradas em BMI.NTf₂ nas temperaturas de 150 °C e 250 °C são apresentados na Figura 4.12. É possível observar nos espectros a presença de uma banda larga com máximo em torno de 7.000 cm⁻¹, característica da magnetita, o que sugere ser esse o produto da reação.^{90,91}

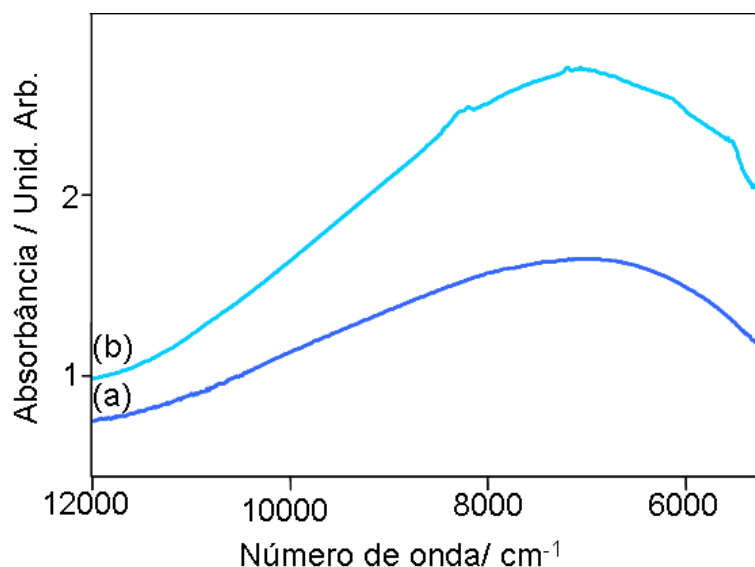


Figura 4.12 Espectros FTNIR de Fe_3O_4 gerada em BMI.NTf_2 a: (a) 150 °C (b) 250 °C.

4.2.1.2 Difratogramas de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras de magnetita são apresentados na Figura 4.13. O tamanho médio das partículas foi determinado pela equação de Scherrer (equação 4.1). Os diâmetros médios das partículas obtidos para as amostras de magnetita a 150 °C e 250 °C são de 7,9 e 12,8 nm, respectivamente.

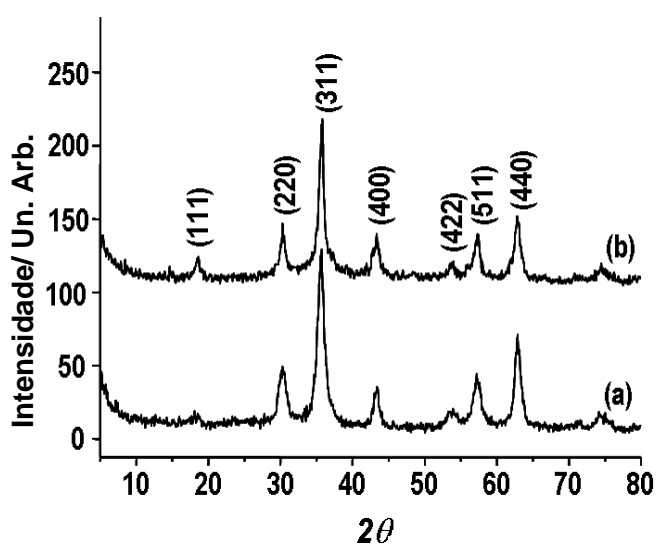


Figura 4.13 Difratogramas de raios X de pó das amostras de magnetita geradas em BMI.NTf_2 (a) 150 °C (b) 250 °C.

4.2.1.3 Espectros de infravermelho médio (FTIR)

A estabilidade dos LIs utilizados na geração de magnetita foi monitorada por FTIR. Com o intuito de observar se houve decomposição ou algum tipo de mudança estrutural no LI, foram obtidos espectros FTIR do BMI.NTf₂ (Figura 4.14), antes e depois das reações.

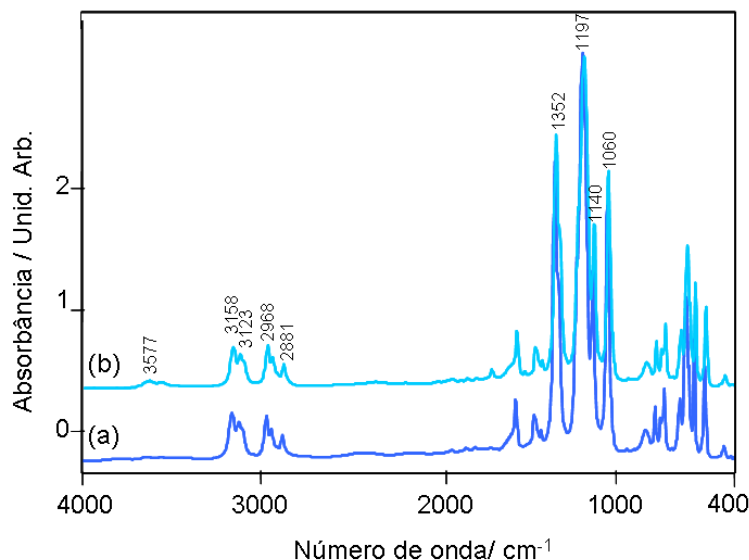


Figura 4.14 Espectros FTIR do (a)BMI.NTf₂ e (b) BMI.NTf₂ após re-uso.

As bandas mais intensas presentes na Figura 4.14 referem-se ao ânion do Líquido iônico BMI.NTf₂ (N(CF₃SO₂)₂) e correspondem ao estiramento anti-simétrico do grupo SO₂ (ν_a SO₂⁻) em 1352 cm⁻¹ e ao estiramento simétrico do grupo SO₂ (ν_s SO₂⁻) entre 1120 e 1160 cm⁻¹. A banda com máximo em 1.197 cm⁻¹ refere-se ao estiramento simétrico do grupo CF₃. A banda intensa em 1.060 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento simétrico do grupo S-N-S.⁹² As bandas na região entre 2.800 e 3.000 cm⁻¹ referem-se ao estiramento CH dos grupos aquil ligados ao anel imidazol. As bandas localizadas entre 3.000 e 3.200 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos simétricos e anti-simétricos dos modos C-H do anel imidazólico. Como pode ser observado na Figura 4.14, pode-se concluir que não houve decomposição do LI após a reação, podendo esse ser reutilizado nas mesmas condições. O LI foi reaproveitado em três sínteses posteriores. Observa-se apenas um aumento na quantidade de água, caracterizada pelas bandas fracas próximas a 3.550 cm⁻¹.

A Figura 4.15 apresenta os espectros da amostra de magnetita obtida em BMI.NTf₂ (a) e do LI puro(b).

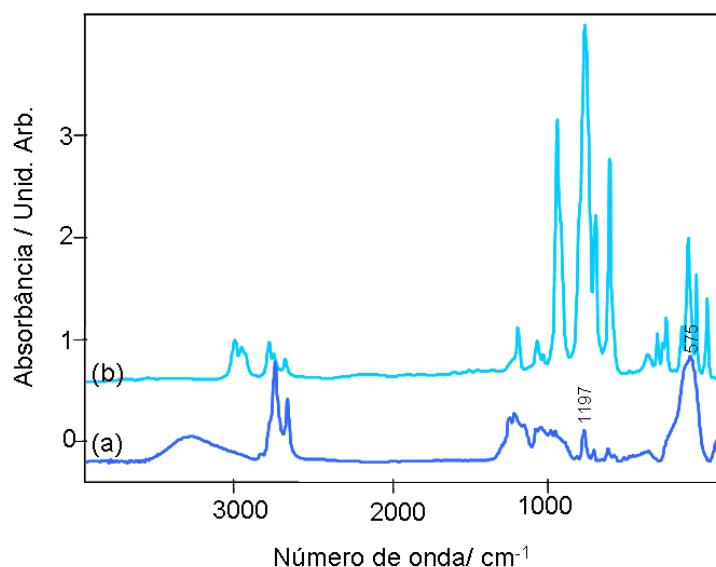


Figura 4.15 Espectros FTIR de (a) Fe_3O_4 gerada em BMI.NTf₂ (b) BMI.NTf₂

É possível observar, na Figura 4.15(a), uma banda larga em 575 cm^{-1} característica da magnetita e referente ao modo de estiramento do grupo Fe-O dos sítios tetraédricos e octaédricos.⁹³ As absorções observadas entre 2.800 e 3.000 cm^{-1} referem-se a modos de estiramento CH dos carbonos sp^3 da oleilamina adsorvida na superfície da NP. A presença de oleilamina também é caracterizada pela banda larga próxima a 3.200 cm^{-1} , característica de estiramento NH. Nota-se que o espectro da Figura 4.15(a) apresenta uma banda em 1.197 cm^{-1} , característica do estiramento simétrico do grupo CF_3 do ânion $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ do LI. Esse fato sugere a presença do ânion na superfície da NP. Diante do observado, foi realizada a análise de enxofre por ICP para essa amostra. Foi obtido o resultado de $0,33\%$ m/m para o teor de S na amostra, o que aumenta a suspeita da presença de NTf₂ na superfície da NP.

4.2.1.4 Diâmetro das nanopartículas

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e histogramas de distribuição das tamanhos das nanopartículas geradas em BMI.NTf₂ à $150\text{ }^\circ\text{C}$ são apresentadas na Figura 4.16 e a Figura 4.17 exibe as imagens das partículas geradas em $250\text{ }^\circ\text{C}$.

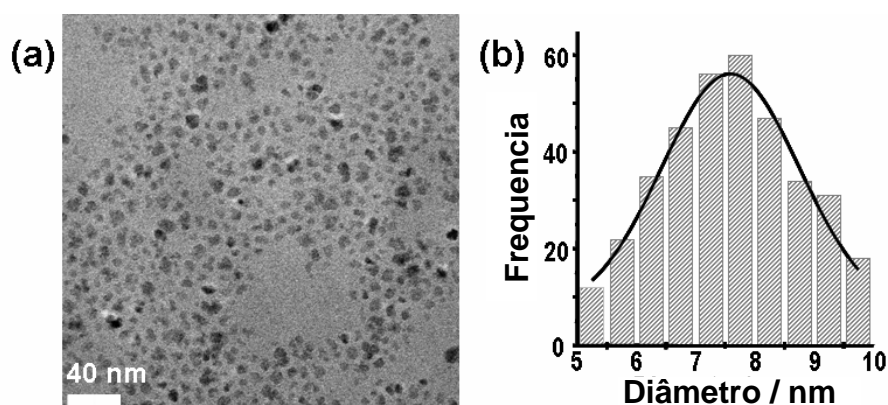


Figura 4.16 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) e histograma de distribuição de tamanho das partículas (b) geradas em BMI.NTf₂ à 150 °C.

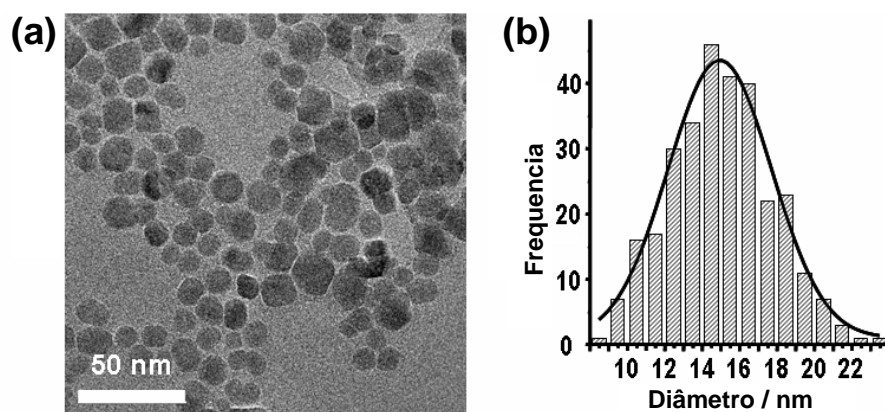


Figura 4.17 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) e histograma de distribuição de tamanho das partículas (b) geradas em BMI.NTf₂ à 250 °C

É possível observar, na Figura 4.16, uma certa homogeneidade nos tamanhos das partículas, mas morfologias não muito uniformes. Com o aumento da temperatura da síntese (Figura 4.17), observa-se uma maior uniformidade na morfologia das partículas. O tamanho médio das partículas foi determinado com a ajuda do software livre UTHSCSA Image Tool, a partir da medida do diâmetro de, aproximadamente, 300 partículas em imagens obtidas por MET. O valor do diâmetro médio e da distribuição de tamanho das NPs obtidas a partir dos histogramas foi de 8,0 nm para as NPs produzidas em 1

hora e trinta minutos e de 14,0 nm para as NPs produzidas em 3 horas de síntese. Em ambos os casos, a polidispersão foi inferior à 15%.

Ao observar-se a Figura 4.16, percebe-se que algumas partículas parecem estar sobrepostas. Para investigar melhor essa situação, foi feita microscopia de alta resolução dessa amostra (HRTEM). A Figura 4.18 apresenta a imagem HRTEM para a amostra de magnetita gerada em BMI.NTf₂ à 150 °C.

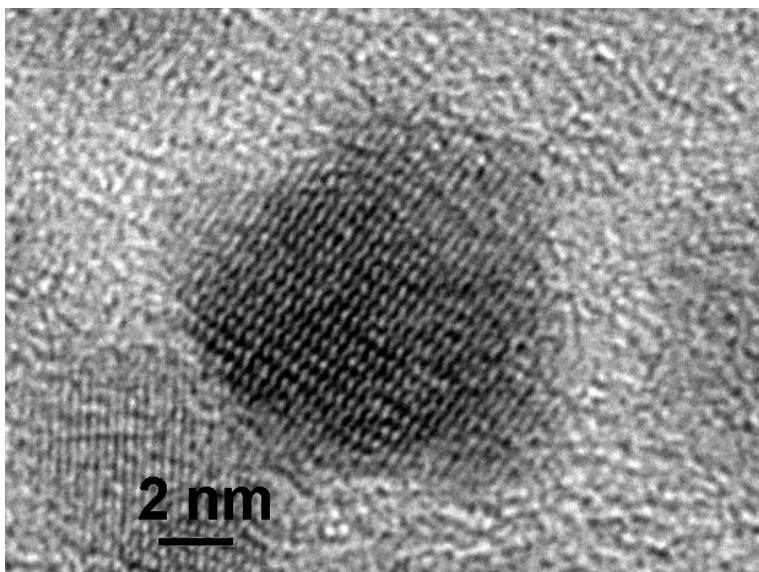


Figura 4.18 HRTEM para as amostras de magnetita geradas em BMI.NTf₂N (barra de escala = 2 nm)

A imagem em alta resolução obtida confirma que a amostra é constituída de nanopartículas de magnetita de elevada cristalinidade. Os planos atômicos observados correspondem a distâncias interplanares, calculadas com auxílio do programa Gatan, de 2,52 e 2,96 Å. Esses valores podem ser atribuídos, respectivamente, às distâncias interplanares (311) e (220) da Fe₃O₄.

4.2.1.5 Análise Elementar

A análise elementar de CNH de 10 mg de Fe₃O₄ preparada em BMI.NTf₂ a 150 °C revelou existir em torno de 1.41 mg de oleilamina na superfície da magnetita, considerando a oleilamina como a única fonte de C do material. As amostras foram lavadas três vezes com acetona e álcool, para retirar o excesso de oleilamina antes da análise. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos na análise.

Tabela 2. Resultados da análise de CHN para a amostra preparada à 150 °C

LI	%C (m/m)	%H (m/m)	%N (m/m)	M(Fe ₃ O ₄)* (mg)	%oleilamina (m/m)
BMI.NTf ₂	11,42	2,17	0,62	10,0	14,13

*M(Fe₃O₄) = massa da amostra

Assumindo o formato esférico das NPs e considerando o diâmetro médio obtido por raios X de 7,9 nm, a densidade da magnetita como 5,15 g.cm⁻³ e que a superfície coberta por oleilamina corresponde a 2 moléculas por nm²,⁹⁴ chega-se ao valor de 1.27 mg de oleilamina na superfície da amostra, valor próximo ao encontrado por CHN. Esse resultado teórico refere-se à superfície da NPs recoberta com uma única camada de oleilamina.

Para confirmação de quantas camadas de oleilamina existem na superfície da NP, foi realizada análise térmica da amostra, que é apresentada na Figura 4.19.

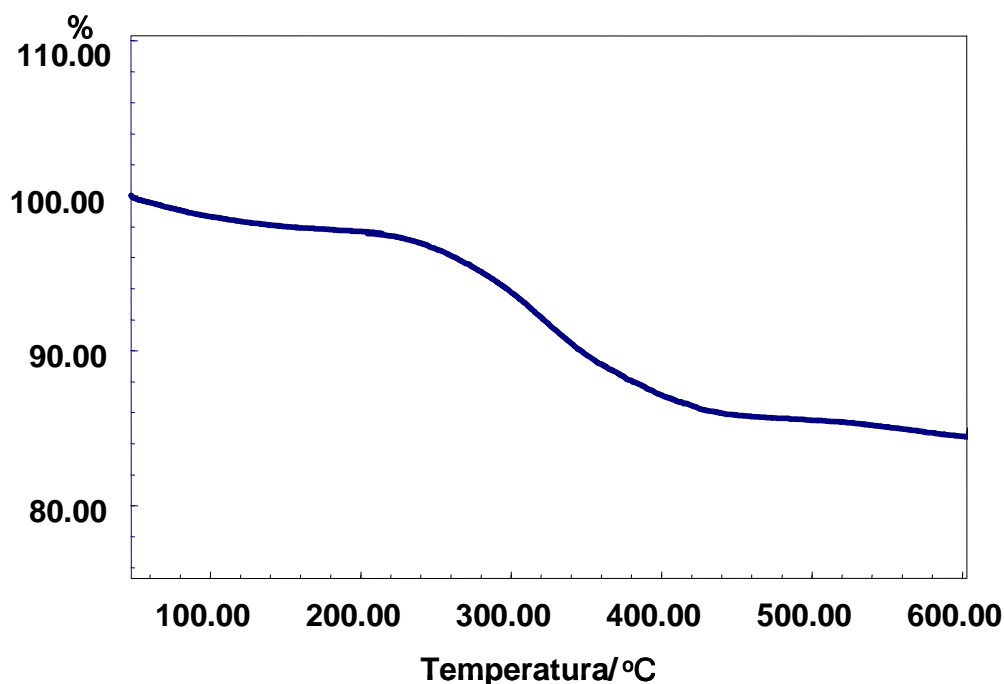


Figura 4.19 TGA da amostra de magnetita gerada em BMI.NTf₂ (150 °C)

O perfil da curva da Figura 4.19 apresenta apenas um evento de perda de massa, entre 200 a 450 °C, de aproximadamente 13,5 %, valor próximo ao

calculado e ao obtido por CHN, o que reforça a hipótese de que haja apenas uma camada de oleilamina na superfície da magnetita.

4.2.1.6 Medidas de magnetização

As medidas M vs T (50 Oe e 500 Oe) da amostra de magnetita em pó, preparada em BMI.NTf₂ (150 °C) foram obtidas e são apresentadas nas Figuras 4.20 e 4.21.

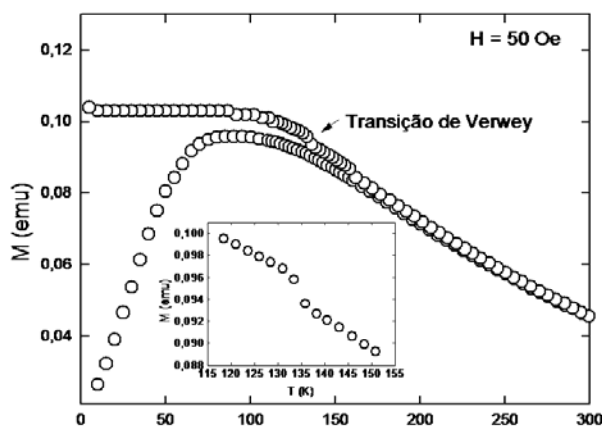


Figura 4.20 M vs T (50 Oe) da magnetita gerada em BMI.NTf₂ à 150 °C.

De acordo com a análise da curva ZFC da Figura 4.19, observa-se que a curva apresenta um comportamento curioso próximo a 130 K, que poderia ser associado à transição de Verwey. A figura inserida corresponde à ampliação da região onde foi observado o fenômeno.

Na temperatura ambiente, os elétrons circulam livremente entre os cátions Fe(III) e Fe(II) da magnetita e não há ordenamento de carga. A transição de Verwey (T_v) ocorre por volta de 120 K e está relacionada com o ordenamento de carga dos íons Fe(III) e Fe(II) nos sítios octaédricos da magnetita.⁹⁵ Esse fenômeno ainda não é bem explicado.⁹⁶ Abaixo da temperatura de Verwey (a temperatura que a transição ocorre depende da estequiometria da amostra), a estrutura do cristal é distorcida, devido à diferença de tamanho e muda de cúbica para monoclinica.

O aparecimento desse fenômeno na curva em temperatura diferente da do cristal de magnetita pode estar relacionada com diferenças na estequiometria causadas por esse novo método de síntese.

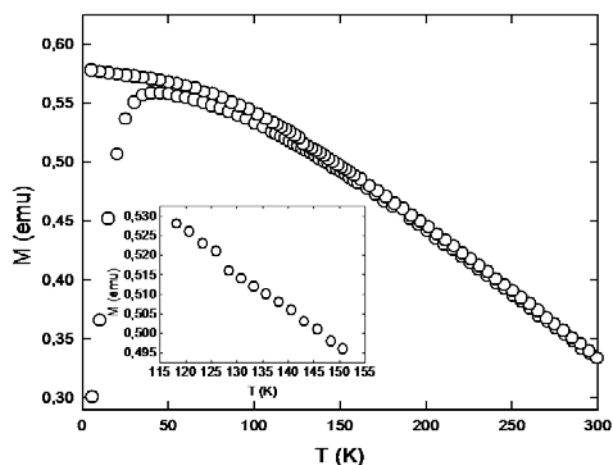


Figura 4.21 M vs T (500 Oe) da magnetita gerada em BMI.NTf₂ à 150 °C.

A curva gerada em campos maiores (500 Oe) apresenta um discreto salto em uma temperatura ligeiramente inferior à temperatura atribuída a T_v , na Figura 4.20. A figura inserida corresponde à ampliação da região onde foi observado o fenômeno. Esse fato sugere que pode haver a transição de estrutura. Esse fenômeno normalmente é observado em partículas maiores. Estudos mais detalhados serão realizados para correta interpretação desses resultados. A temperatura de bloqueio (T_B) da amostra é de ~ 50 K e a curva indica que não há interação entre as partículas.

A partir da T_B , determinada pelo máximo na curva apresentada na Figura 4.21 (50 K), é possível estimar o raio médio das NPs (r_{TB}) a partir da relação $K_{eff}\langle V \rangle \sim 25k_B T_B$, onde K_{eff} é a constante de anisotropia, $\langle V \rangle$ é a média de volume das NPs e k_B é a Constante de Boltzmann. Considerando o valor de K_{eff} como 3×10^5 erg/cm³, encontrado em NPs de Fe₃O₄,⁹⁷ chega-se ao valor do r_{TB} $\sim 5,1$ nm. Esse valor está um pouco acima dos valores obtidos por raios X (3,95 nm) e próximo ao obtido por TEM (4,0 nm).

Outras características podem ser observadas na curva de dependência da magnetização (M), com a intensidade magnética (H) (Figura 4.22) que apresenta o comportamento das amostras de magnetita obtidas nas duas temperaturas.

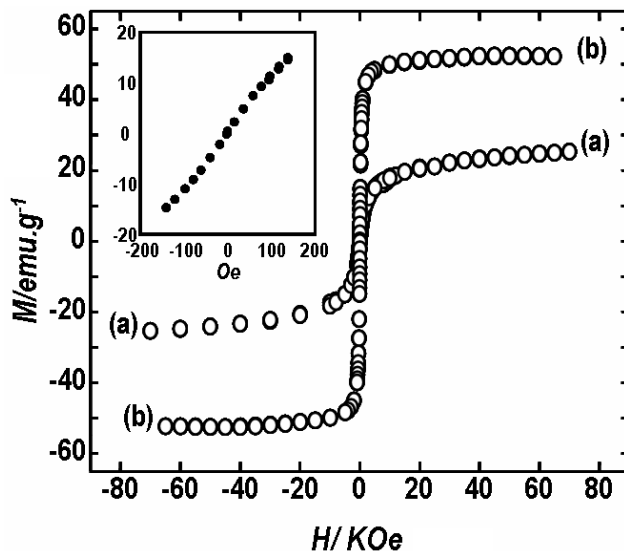


Figura 4.22 Curvas de histerese (300 K) das NPs de Fe_3O_4 obtidas à 150 °C (a) e 250 °C (b).

Os dados apresentados na Figura 4.22 indicam que a magnetização de saturação a 70 kOe para a amostra de Fe_3O_4 obtidas à 150 °C e 250 °C é de 25 e 53 emu.g^{-1} . A diferença na magnetização das amostras pode ser atribuída à diferença no tamanho das partículas. Esses valores são próximos aos encontrados em partículas geradas por outros métodos de síntese com tamanhos similares.³² A Figura inserida indica o comportamento superparamagnético desses materiais, uma vez que nela é possível observar que a coercividade e magnetização remanescente são praticamente ausentes em M vs H a 300 K.

4.2.1.7 Análises TG/MS

Para verificar a influência do LI na temperatura de decomposição do $\text{Fe}(\text{acac})_3$, foram obtidos dados de TG-MS. Os resultados são apresentados na Figura 4.23 e mostram o íon molecular referente à decomposição do ligante acac detectado em função da rampa de temperatura aplicada na amostra. As intensidades são relativas às massas utilizadas. No caso do uso de LI, verifica-se que a presença de oleilamina diminui a temperatura de decomposição do

complexo (liberação do acac), quando comparado ao sistema formado apenas pelo complexo e o LI. Esses dados sugerem a participação da oleilamina no mecanismo da reação, uma vez que há uma diminuição considerável da temperatura de decomposição do complexo (aproximadamente 35 °C).

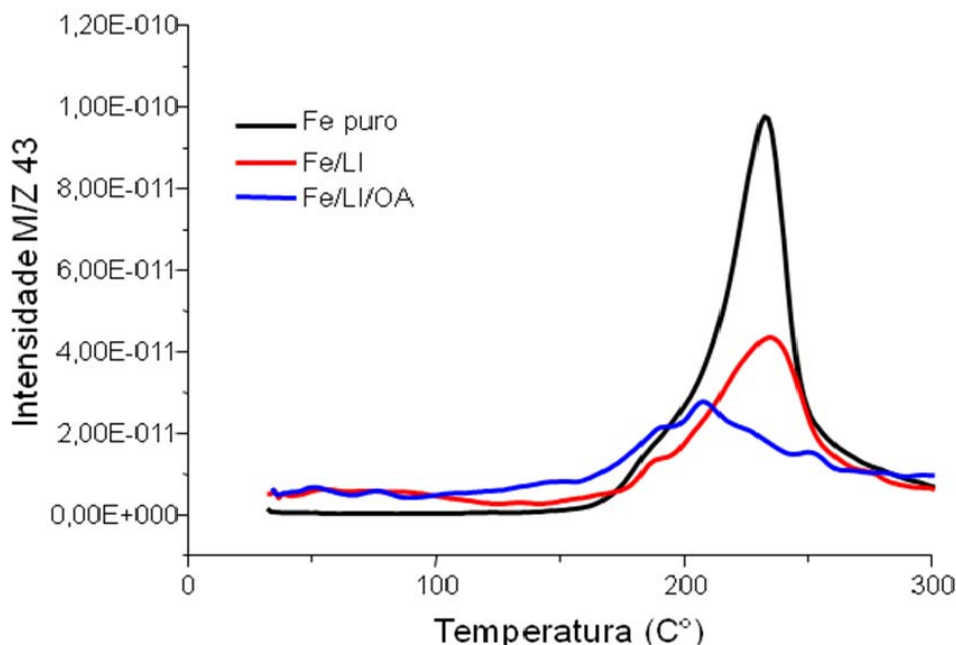


Figura 4.23 Análises TG/MS do sistema $\text{Fe}(\text{acac})_3$ /LI (BMI.NTf₂) /AO(oleilamina).

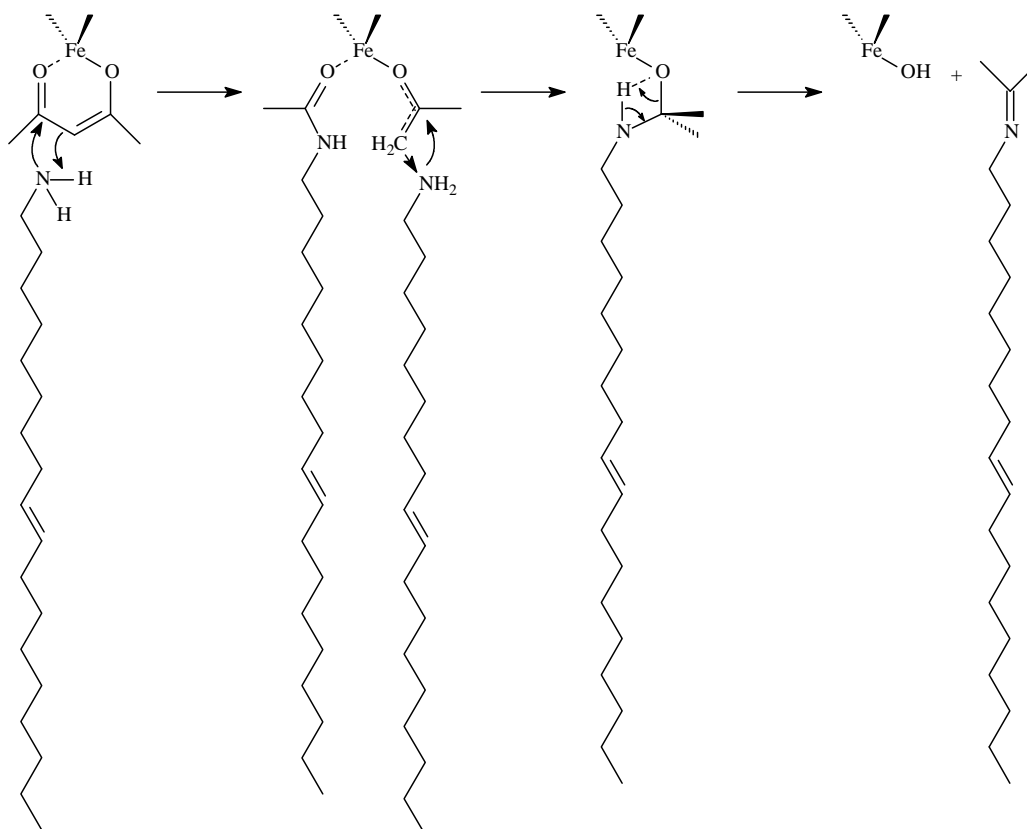
4.2.1.8 Uma proposta para o mecanismo da reação

Não há na literatura artigo que apresente o mecanismo de decomposição do $\text{Fe}(\text{acac})_3$ na presença de oleilamina.

Pinna e colaboradores⁹⁸ propuseram um mecanismo de decomposição para a conversão de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em Fe_3O_4 na presença de benzilamina.

Esse processo ocorre em quatro etapas: 1.) A carbonila do ligante acac sofre ataque nucleofílico do grupo amina; 2) Aminólise levando à formação de N-benzil-acetamida e um ligante acetonato/enolato coordenado com o centro metálico; 3) O ataque nucleofílico do grupo amina no carbono eletrofílico promove a condensação entre o acetonato e outra benzilamina, levando a liberação do grupo hidroxila e a formação de uma imina; 4) O grupo hidroxil ligado ao Fe(III) induz a condensação de outro centro metálico, formando Fe-O-

Fe. A representação de uma das etapas da reação pode ser observada no Esquema 1:



Esquema 1 Representação de uma das etapas de formação da magnetita

Em uma das etapas da reação proposta por Pinna, ocorre a condensação de duas moléculas de benzilamina, levando à liberação de NH_3 e H_2 , sendo o último responsável pelo processo de redução de Fe(III) para Fe(II) no óxido de ferro formado.

Observou-se a liberação de gás durante a reação de formação de magnetita em BMI.NTf_2 . Portanto, ao final da reação, o gás formado foi liberado para um outro frasco Schlenk, em um sistema fechado, contendo ciclohexeno e Pd(acac)_3 como catalisador para a reação de hidrogenação. O espectro RMN H^1 da solução antes e depois da liberação do gás pode ser observado na Figura 4.24.

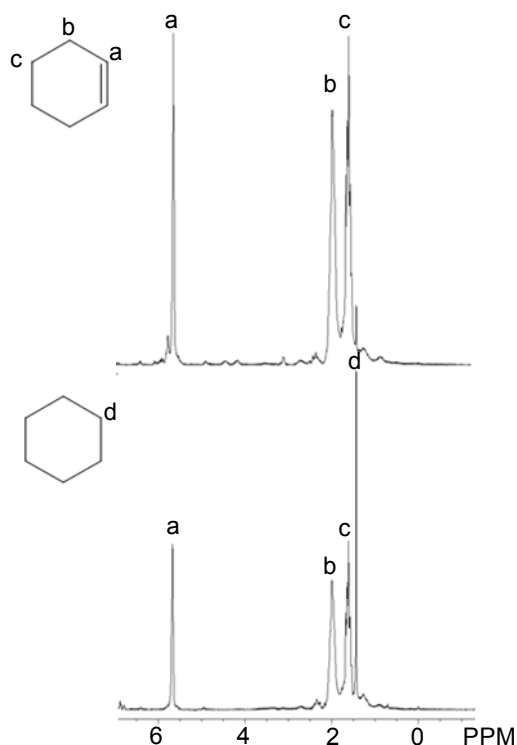


Figura 4.24 Espectro RMN H^1 do ciclohexeno (superior) e do ciclohexeno após 10 minutos com os sistemas conectados(inferior).

É possível observar, na Figura 4.24, a formação de ciclohexano, o que é um forte indício da liberação de H_2 durante a reação de formação da magnetita. Assume-se, portanto, que o mecanismo de formação da magnetita em BMI.NTf₂ na presença de oleilamina seja parecido com o mecanismo proposto por Pinna e colaboradores⁹⁸ para a formação de magnetita na presença de benzilamina.

4.2.1.9 Aplicações Biomédicas

Ao serem consideradas aplicações biomédicas, torna-se essencial a dispersão das NPs em água. A superfície hidrofóbica da Fe₃O₄ preparada pode ser modificada de forma a tornar-se hidrofílica e ser dispersa em água. As NPs de Fe₃O₄ inicialmente dispersas em diclorometano (Fig. 4.25 –esquerda) foram tratadas com um ligante bi-funcional, o ácido 3-mercaptopropiônico, e passaram para a fase aquosa (Fig. 4.25- direita).⁹⁹ Esse procedimento combina as vantagens da síntese em LIs e permite vislumbrar possíveis aplicações biológicas desse material, levando a um FM aquoso estável.



Figura 4.25 Fotografia de um sistema bifásico água/diclorometano com magnetita dispersa na fase orgânica (esquerda) e na fase aquosa (direita).

4.2.1.10 Algumas considerações

É importante ressaltar que em apenas uma etapa foram obtidas NPs magnéticas com a superfície modificada com oleilamina, tornando possível sua completa dispersão em solventes não polares. Outro destaque deve ser dado ao fato de que com uma pequena quantidade de LI é possível gerar diversas vezes essas NPs, uma vez que uma das propriedades mais marcantes desse solvente é a possibilidade de reciclo, devido a sua estabilidade térmica.

O comportamento magnético do FM obtido a partir da dispersão de NPMs de Fe_3O_4 gerada em BMI.NTf_2 em hexano é mostrado na Figura 4.26.



Figura 4.26 Comportamento do FM gerado com as NPMs obtidas em BMI.NTf_2 e dispersas em hexano na presença de um magneto de Nd.

4.2.2 Magnetita em BMIPF₆

4.2.2.1 Espectro de infravermelho próximo (FTNIR)

A espectroscopia de infravermelho próximo foi utilizada para verificar se o produto obtido na decomposição do Fe(acac)₃ em BMI.PF₆ era maguemita ou magnetita e o espectro obtido encontra-se na Figura 4.27. A presença da banda larga em torno de 7.000 cm⁻¹, característica da magnetita, sugere ser esse o produto da reação.^{90,91}

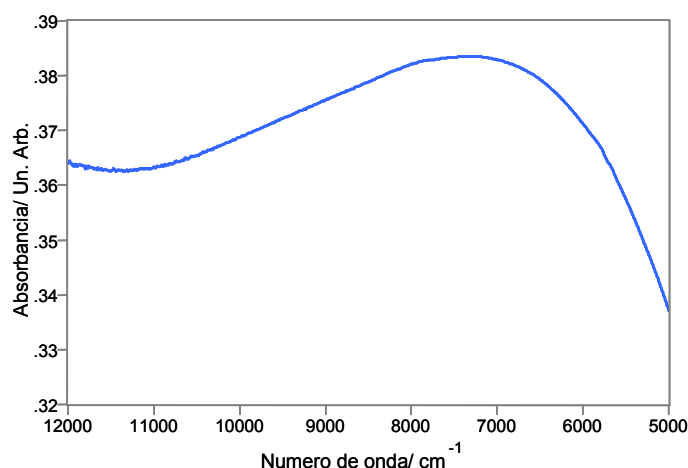


Figura 4.27 Espectros FTNIR de Fe₃O₄ gerada em BMI.PF₆ a 150 °C.

4.2.2.2 Espectros de infravermelho médio (FTIR)

Os espectros FTIR do LI BMI.PF₆ antes e depois do uso são apresentados na Figura 4.28.

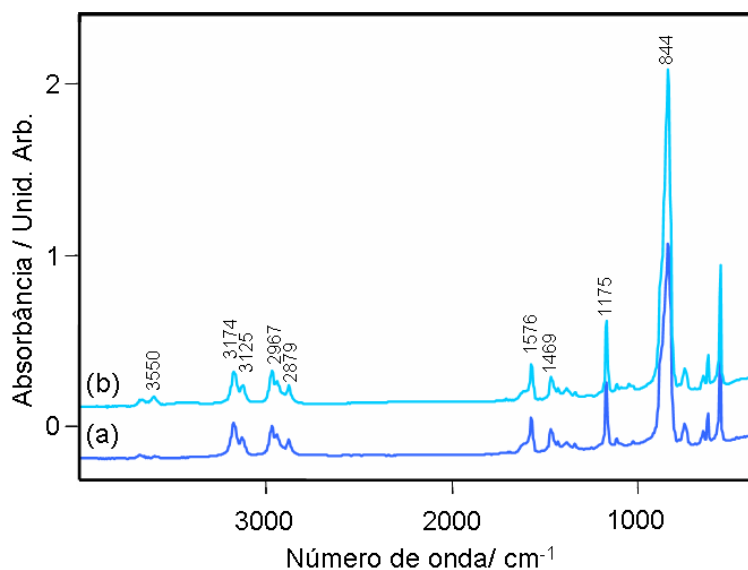


Figura 4.28 Espectros FTIR do (a)BMI.PF₆ e (b) BMI.PF₆ após re-uso.

É possível observar, na Figura 4.28, uma banda em 844 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico do grupo PF_6 . A banda em 1.175 cm^{-1} corresponde ao estiramento dos grupos $\text{CH}_3(\text{N})$, $\text{CH}_2(\text{N})$. A banda localizada em 1.469 cm^{-1} é atribuída a deformação angular do grupo HCH . A banda em 1.576 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico no plano do anel.¹⁰⁰ As bandas na região entre 2.800 e 3.000 cm^{-1} referem-se ao estiramento CH dos grupos aquil ligados ao anel imidazol. As bandas localizadas entre 3.000 e 3.200 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos simétricos e anti-simétricos dos modos C-H do anel. Como pode ser observado na Figura 4.28, o espectro do LI após o uso é igual ao espectro obtido antes da reação, o que sugere que não houve decomposição do LI durante a síntese.

Os espectros FTIR da magnetita gerada em BMI.PF_6 e do LI BMI.PF_6 puro podem ser observados na Figura 4.29.

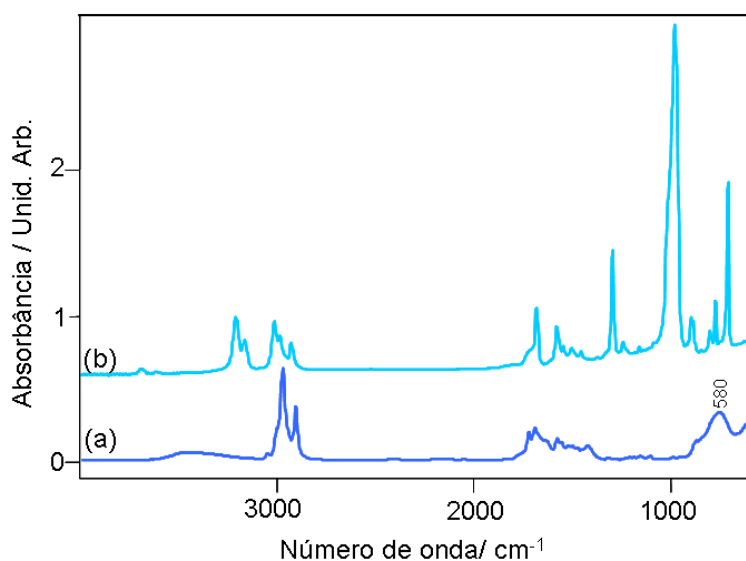


Figura 4.29 Espectros FTIR de (a) Fe_3O_4 gerada em BMI.PF_6 (b) BMI.PF_6

A banda característica do estiramento do grupo Fe-O da magnetita em 580 cm^{-1} , assim como as bandas características dos modos de estiramento CH e NH da oleilamina, podem ser observadas na Figura 4.29, o que vem a ser uma evidência da adsorção dessa molécula na superfície da NP.

4.2.2.3 Diâmetro das nanopartículas

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e histogramas de distribuição das tamanhos das NPs geradas em BMI.PF₆ à 150 °C são apresentadas na Figura 4.30.

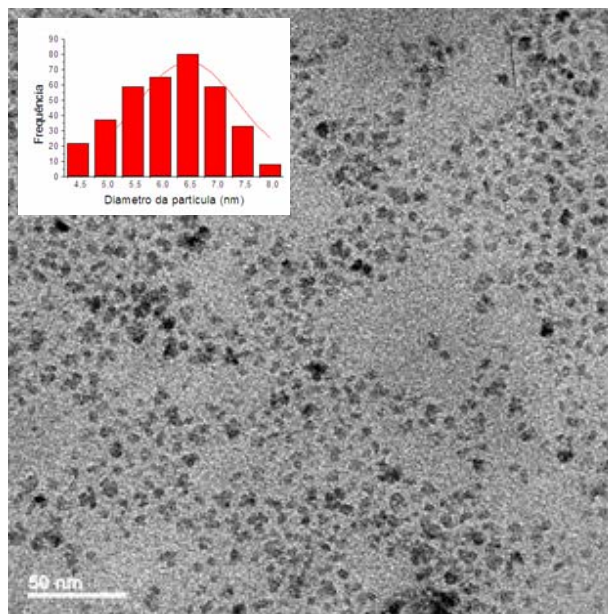


Figura 4.30 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e histograma de distribuição de tamanho das partículas geradas em BMI.PF₆.

É possível notar, na Figura 4.30, uma certa homogeneidade nos tamanhos das partículas, mas morfologias não muito uniformes. O tamanho médio das partículas foi determinado com a ajuda do software livre UTHSCSA Image Tool, a partir da medida do diâmetro de, aproximadamente, 300 partículas em imagens obtidas por MET. O valor do diâmetro médio e da distribuição de tamanho das NPs foi de $6,2 \pm 0,9$ nm. A polidispersão foi inferior à 15%.

Foi realizada a microscopia de alta resolução da amostra (HRTEM) e a imagem obtida pode ser observada na Figura 4.31.

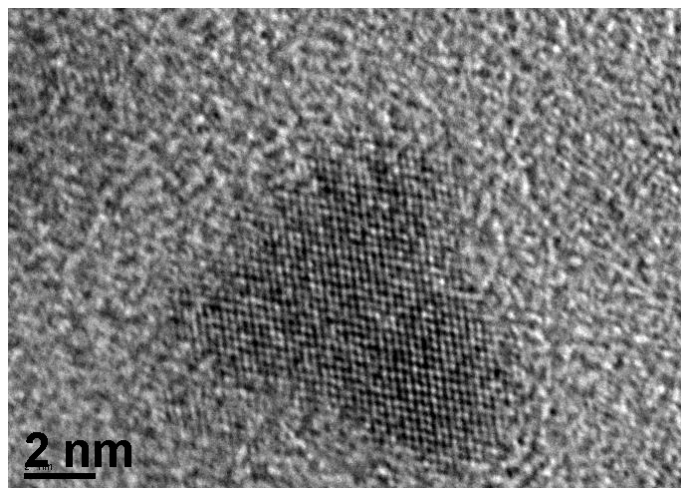


Figura 4.31 HRTEM para a amostra de magnetita gerada em BMI.PF₆ (barra de escala = 2 nm).

Para a amostra preparada em BMI.PF₆ (Figura 4.31). os planos atômicos observados correspondem a distâncias interplanares, calculadas com auxílio do programa Gatan, de 2,53 e 2,09 Å. Esses valores podem ser atribuídos, respectivamente, às distâncias interplanares (311) e (400) de Fe₃O₄.

4.2.2.4 Análise elementar

A análise elementar de CNH de 11,9 mg de Fe₃O₄, preparada em BMI.PF₆ à 150 °C, revelou existir em torno de 15,12% de oleilamina na superfície da magnetita, considerando a oleilamina como única fonte de C do material. As amostras foram lavadas três vezes com acetona e álcool, para retirar o excesso de oleilamina antes da análise. A Tabela 3 apresenta os valores obtidos na análise.

Tabela 3. Resultados da análise de CHN para a amostra preparada à 150 °C

LI	%C (m/m)	%H (m/m)	%N (m/m)	M(Fe ₃ O ₄)* (mg)	%oleilamina (m/m)
BMI.PF ₆	12,28	2,29	0,55	11,9	15,12

*M(Fe₃O₄) = massa da amostra utilizada na análise de CHN.

As considerações do item 4.2.1.5 foram feitas para a amostra, mas foi utilizado o diâmetro médio obtido por TEM (6,2 nm). O valor obtido para uma

camada de oleilamina foi de 1,98 mg (16,7 %). Como o obtido por CHN encontra-se um pouco abaixo, isso indica que deve haver apenas uma camada de oleilamina na amostra.

4.2.2.5 Medidas de magnetização

As curvas ZFC/FC foram obtidas para a amostra gerada em BMI.PF₆ são apresentadas nas Figuras 4.32 (50 Oe) e 4.33 (500 Oe).

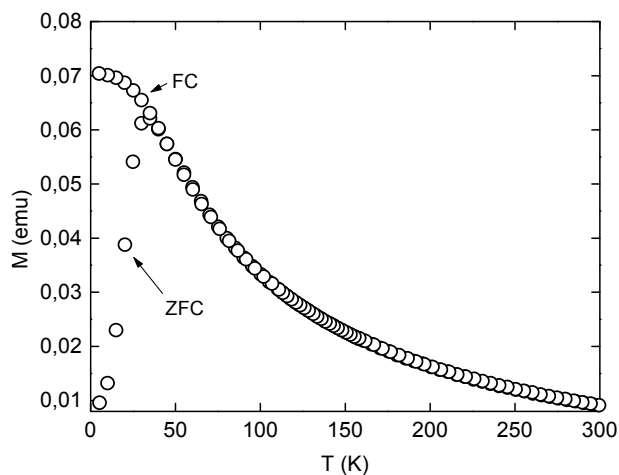


Figura 4.32 M vs T da magnetita gerada em BMI.PF₆ a 50 Oe.

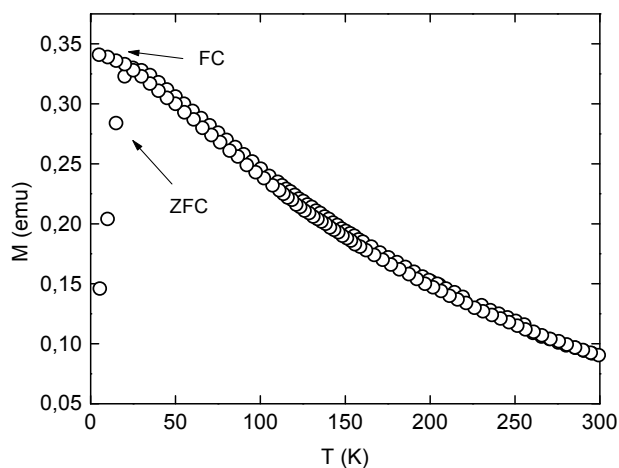


Figura 4.33 M vs T da magnetita gerada em BMI.PF₆ a 500 Oe.

As curvas FC das Figuras 4.32 e 4.33 apresentam um comportamento que indica a ausência de interação entre as partículas. A T_B é, aproximadamente, 45 K.

A partir da T_B , determinada pelo máximo na curva apresentada na Figura 4.32 (45 K), foi estimado o raio médio das NPs (r_{TB}) e o valor encontrado foi de $r_{TB} \sim 4,9$ nm. Esse valor está um pouco acima dos valor obtido por TEM (3,1 nm).

A curva M vs H da amostra é apresentada na Figura 4.34.

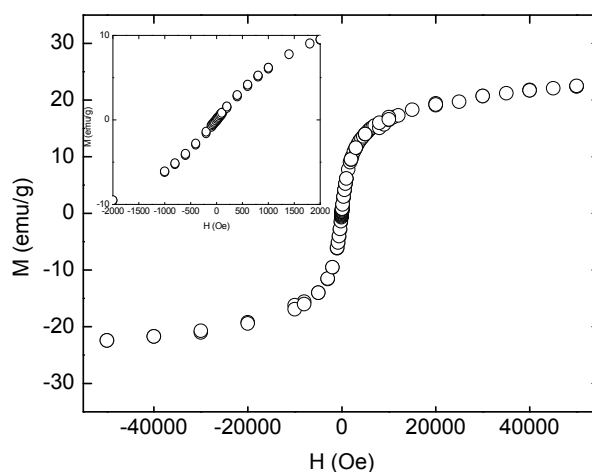


Figura 4.34 M vs H da magnetita gerada em BMI.PF₆ a 300 K

Os dados a $T = 300$ K (Fig. 4.34) indicam que a coercividade é essencialmente nula e o sistema é superparamagnético, o que pode ser observado pela ausência de histerese, que pode ser melhor constatada na ampliação da região em baixos campos exibida na figura inserida. A M_s para a amostra é de 25 emu/g.

4.2.3 Ferritas do tipo MFe_2O_3 em BMI.NTf₂ (M= Fe, Co, Ni e Mn)

4.2.3.1 Espectros de infravermelho próximo (FTNIR)

Os espectros de infravermelho próximo (NIR) das amostras de Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ e $MnFe_2O_4$ foram obtidos e são apresentados na Figura 4.35.

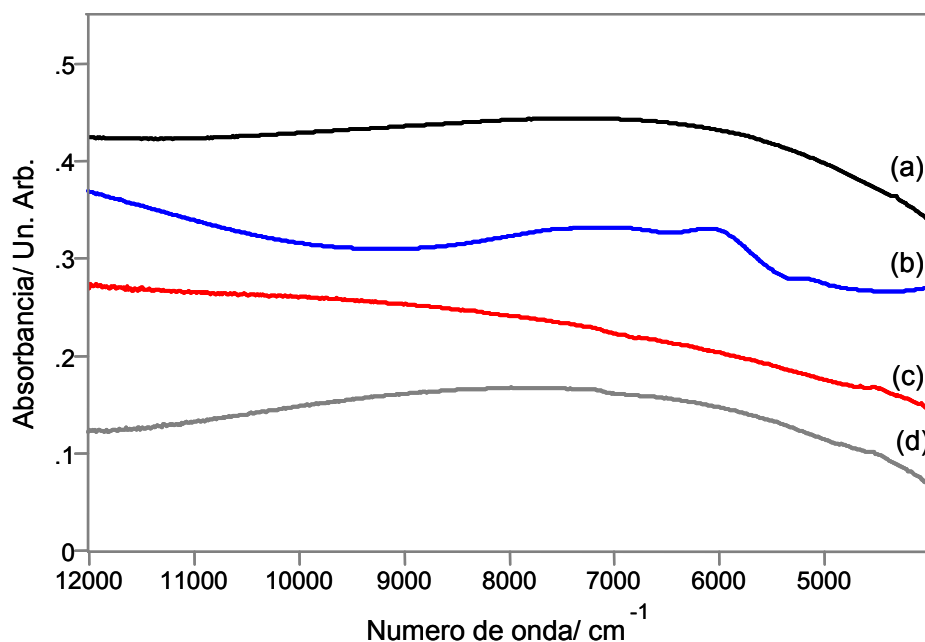


Figura 4.35 Espectros FTNIR das amostras de (a) Fe_3O_4 , (b) CoFe_2O_4 , (c) NiFe_2O_4 e (d) MnFe_2O_4 geradas em BMI.NTf_2 com 1h30 de reação.

O espectro (a) exibe uma banda larga com máximo em torno de 7.000 cm^{-1} , que é uma característica da magnetita.^{90,91} O espectro (b) exibe duas diferentes bandas de absorção, características da ferrita de cobalto, a primeira em torno de 6.000 cm^{-1} e a segunda com máximo em torno de 7.500 cm^{-1} , que podem atribuídas aos cátions de Co(II) dos sítios tetraédricos e aos cátions de Co(II) dos sítios octaédricos, respectivamente.¹⁰¹ O espectro (c) não apresenta absorção no NIR e o espectro (d) exibe uma banda larga em torno de 7.500 cm^{-1} . Não foram encontradas referências na literatura com espectros NIR de ferritas de níquel e manganês.

4.2.3.2 Espectros de infravermelho médio (FTIR)

Os espectros FTIR das amostras de amostras de Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e MnFe_2O_4 obtidas em 1 hora e trinta minutos de reação são apresentados na Figura 4.36.

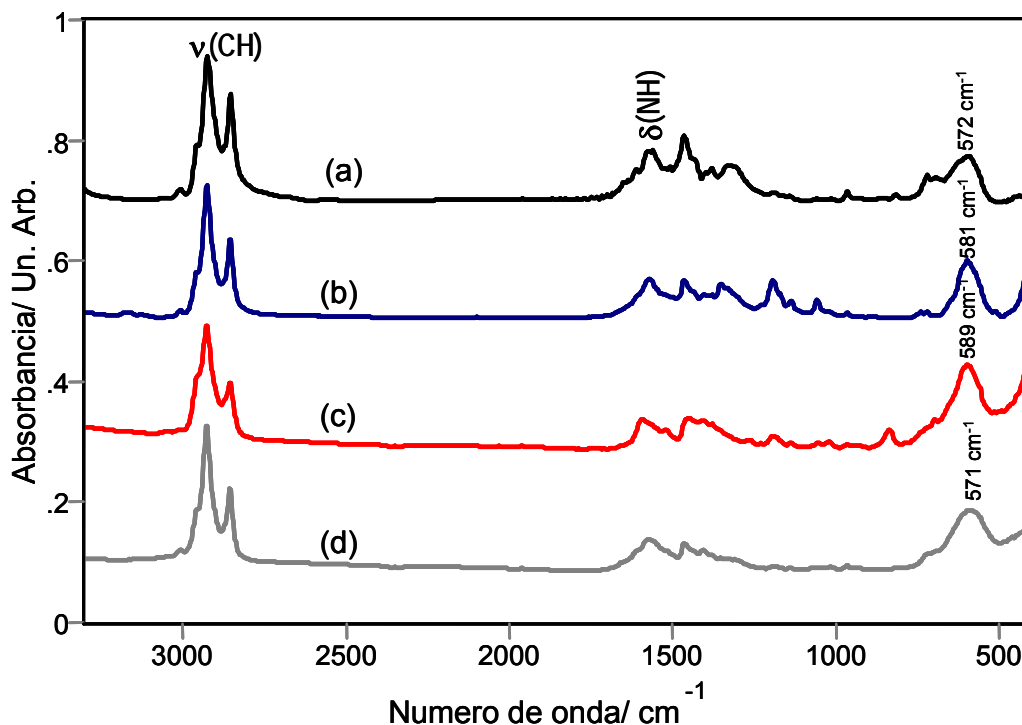


Figura 4.36 Espectros FTIR de (a) Fe_3O_4 , (b) CoFe_2O_4 , (c) NiFe_2O_4 e (d) MnFe_2O_4 geradas em BMI.NTf_2 com 1h30 de reação.

Em todos os espectros apresentados na Figura 4.36, pode-se observar absorções entre 2.800 e 3.000 cm^{-1} referentes a modos de estiramento CH dos carbonos sp^3 da oleilamina adsorvida na superfície da NP. A presença de oleilamina também é caracterizada pela banda próxima a 1.600 cm^{-1} , característica de deformação angular do grupo NH_2 .¹⁰² A ausência de bandas de absorção acima de 3.000 cm^{-1} , referentes ao estiramento CH de carbonos sp^2 sugere que a dupla ligação da oleilamina seja reduzida durante a reação.

É possível notar, nos espectros (a), (b) e (c), a presença de uma banda em 1.197 cm^{-1} , característica do estiramento simétrico do grupo CF_3 do ânion $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ do LI, assim como foi observado no espectro (a) da Figura 4.15. Esse fato sugere a presença do ânion na superfície da NP. Observa-se que no espectro da Fe_3O_4 , obtida à 200°C (Figura 4.36 (a)), a fraca intensidade dessa banda quando comparado com o espectro da Fe_3O_4 obtida à 150°C , o que vem a ser um indício de que a temperatura da reação contribui na modificação da superfície da NP.

É possível observar na Figura 4.36 (a) uma banda larga em 575 cm^{-1} , característica da magnetita e referente ao modo de estiramento do grupo Fe-O

dos sítios tetraédricos e octaédricos.⁹³ Os espectros (b), (c) e (d) apresentam bandas com o máximo próximo a esse número de onda. A Tabela 4 apresenta as principais bandas de absorção observadas nessas ferritas, segundo Waldron.¹⁰³

Tabela 4 . Bandas típicas de absorção das ferritas observadas em espectros FTIR*

Composto	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)
Fe ₃ O ₄	570	370-380
CoFe ₂ O ₄	575	374
NiFe ₂ O ₄	587	396
MnFe ₂ O ₄	550	392

* Adaptada de ref.¹⁰³

As bandas de absorção observadas na Figura 4.36 estão com o máximo um pouco deslocado com relação às expostas na Tabela 3, apesar disso exibem um comportamento parecido, onde a ferrita MnFe₂O₄ apresenta absorção em um número de onda menor (571 cm⁻¹) com relação às outras quatro e à amostra de NiFe₂O₄, em um maior número de onda (589 cm⁻¹).

4.2.3.3 Diâmetro das nanopartículas

As Figuras 4.37, 4.38, 4.39, 4.40 apresentam imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e histogramas de distribuição das tamanhos das nanopartículas de Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e MnFe_2O_4 , geradas em BMI.NTf_2 com 1 hora e 30 minutos (a) e 3 horas (b) de reação. O tamanho médio das partículas foi determinado com a ajuda do software livre UTHSCSA Image Tool, a partir da medida do diâmetro de, aproximadamente, 300 partículas em imagens obtidas por MET.

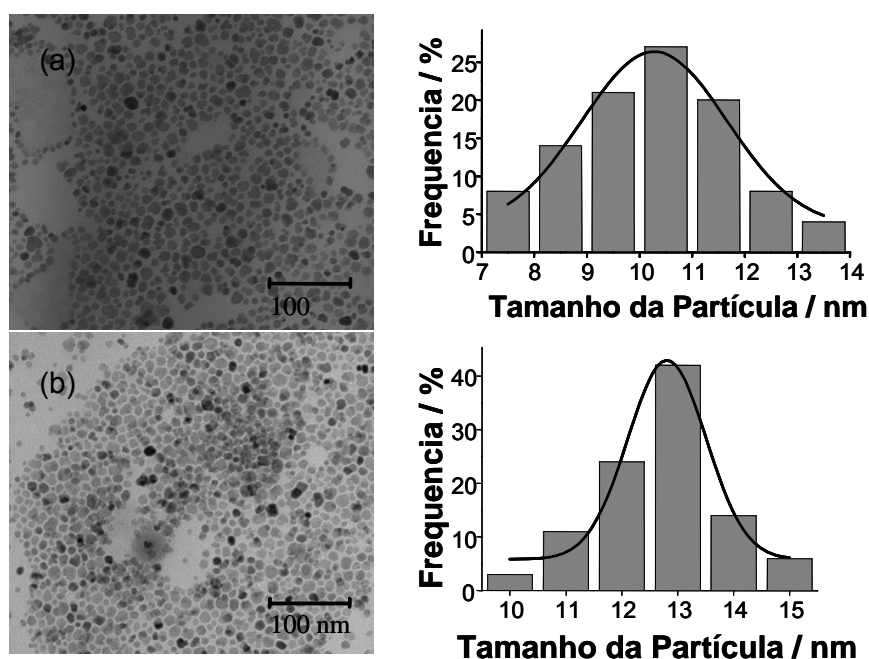


Figura 4.37 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e histograma de distribuição de tamanho das partículas de magnetita geradas em BMI.NTf_2 em (a) 1h30 e (b) 3h00.

O valor do diâmetro médio e da distribuição de tamanho das NPs obtidas a partir dos histogramas para a magnetita (Fig. 4.37) foi de $10,3 \pm 1,4$ nm para as NPs produzidas em 1 hora e 30 minutos e de $12,8 \pm 1,2$ nm para as NPs produzidas em 3 horas de síntese. Em ambos os casos, a polidispersão foi inferior à 15%. O aumento do tempo da reação, nesse caso, não influenciou de forma significativa no tamanho das partículas, mas tornou a morfologia mais uniforme, diminuindo a polidispersão.

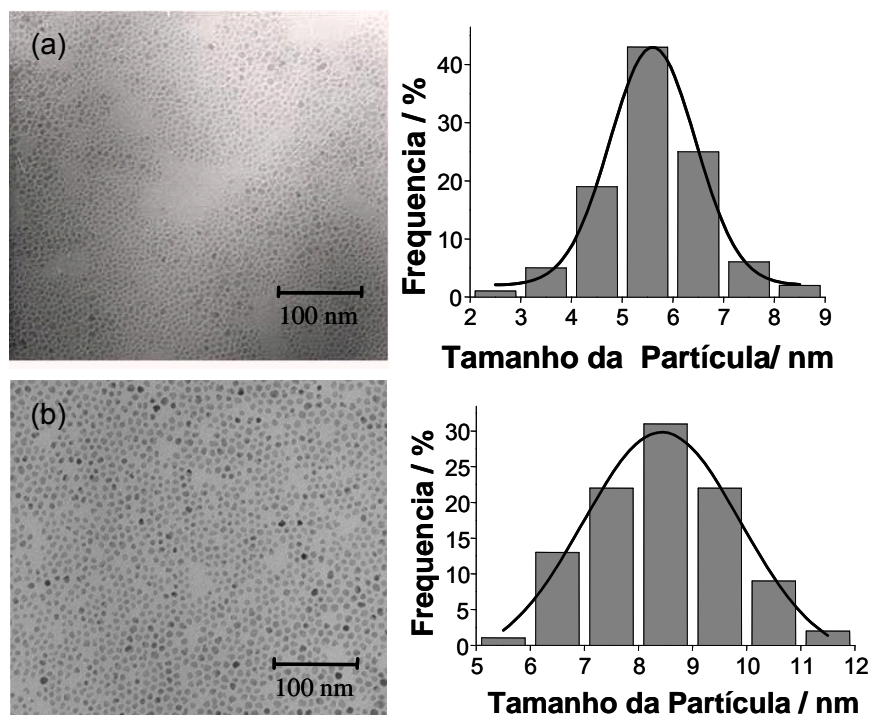


Figura 4.38 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e histograma de distribuição de tamanho das partículas de CoFe_2O_4 geradas em BMI.NTf_2 em (a) 1h30 e (b) 3h00.

O valor do diâmetro médio e da distribuição de tamanho das NPs obtidas a partir dos histogramas para a amostra de CoFe_2O_4 (Fig. 4.38) foi de $5,6 \pm 0,8$ nm para as NPs produzidas em 1 hora e 30 minutos e de $8,4 \pm 1,4$ nm para as NPs produzidas em 3 horas de síntese. Em ambos os casos, a polidispersão foi inferior à 20%. O aumento do tempo dessa reação resultou em um aumento de ca. de 50%. É possível suspeitar de um aumento na cristalinidade do material, observando a melhoria na nitidez da imagem (b) em relação à imagem (a).

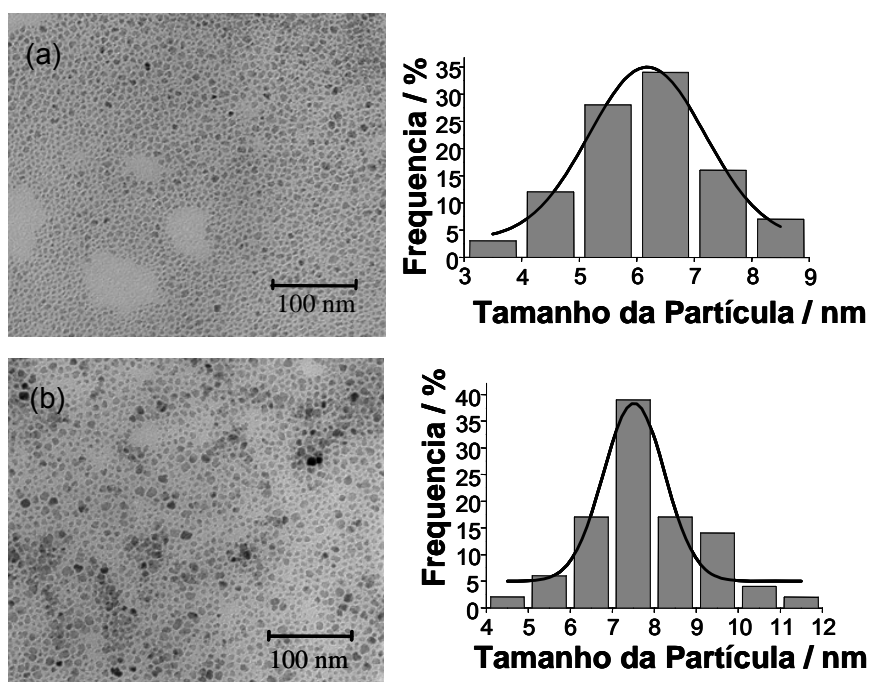


Figura 4.39 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e histograma de distribuição de tamanho das partículas de NiFe_2O_4 geradas em BMI.NTf_2 em (a) 1h30 e (b) 3h00.

O valor do diâmetro médio e da distribuição de tamanho das NPs obtidas a partir dos histogramas para a amostra de NiFe_2O_4 (Fig. 4.39) foi de $6,8 \pm 1,0$ nm para as NPs produzidas em 1 hora e 30 minutos e de $7,5 \pm 0,7$ nm para as NPs produzidas em 3 horas de síntese. Assim como no caso da magnetita, o aumento do tempo da reação não influenciou de forma significativa no tamanho das partículas, mas tornou a morfologia mais uniforme, diminuindo consideravelmente a polidispersão para menos de 10% em 3 horas de reação.

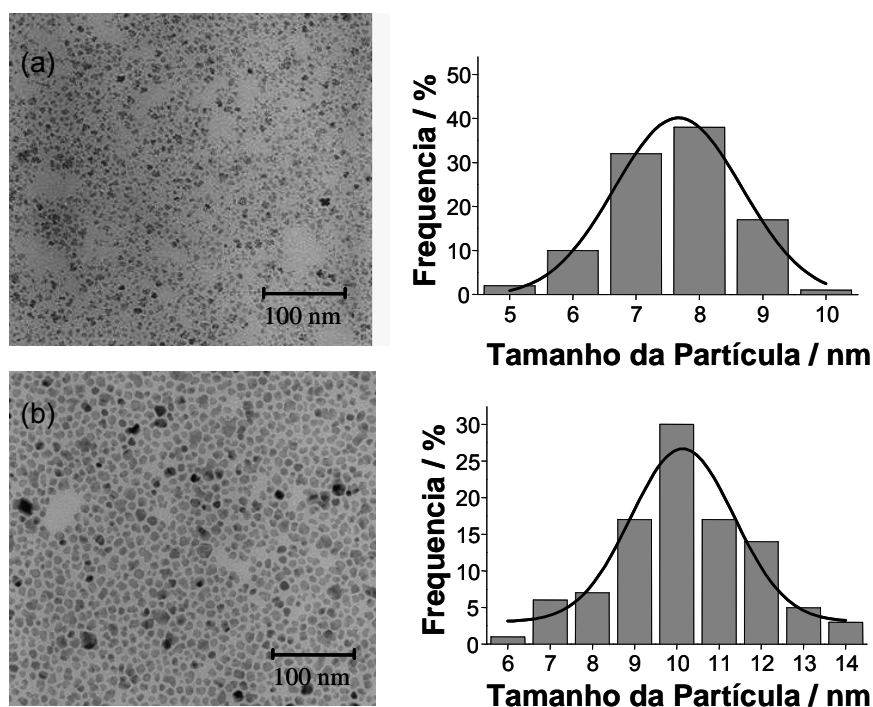


Figura 4.40 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e histograma de distribuição de tamanho das partículas de MnFe₂O₄ geradas em BMI.NTf₂ em (a) 1h30 e (b) 3h00.

O valor do diâmetro médio e da distribuição de tamanho das NPs obtidas a partir dos histogramas para a amostra de MnFe₂O₄ (Fig. 4.40) foi de $7,7 \pm 1,0$ nm para as NPs produzidas em 1 hora e 30 minutos e de $10,4 \pm 1,2$ nm para as NPs produzidas em 3 horas de síntese. O aumento do tempo de reação resultou em uma partícula 35% maior, com morfologia mais uniforme e, conseqüentemente, menor dispersão. Em ambos os casos, a polidispersão foi inferior à 15%.

4.2.3.4 Difratoogramas de raios X

Os difratogramas de raios X das NPs magnéticas sintetizadas a 200°C e com diferentes tempos de reação (1 hora e 30 minutos e 3 horas) são apresentados na Figura 4.41. As imagens TEM das amostras das NPs de Fe₃O₄ obtidas em 1 hora e 30 minutos e 3 horas de tempo de reação (Figura 4.37 (a) e (b), respectivamente) mostra um ligeiro aumento no tamanho da partícula e um menor polidispersão com o aumento do tempo da reação. Resultados parecidos foram obtidos para as ferritas de CoFe₂O₄ e NiFe₂O₄ (Figura 4.38 (a),(b) e Figura 4.39 (a),(b)).

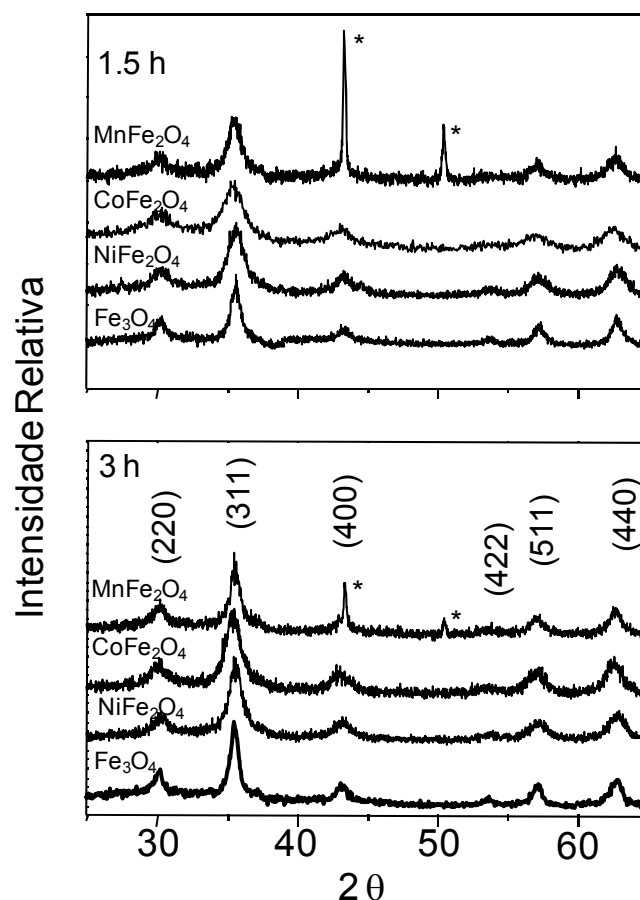


Figura 4.41 Difração de Raios – X das amostras de ferritas sintetizadas em diferentes condições: Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 com 3,0h de reação e Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 com 1h30. Os picos com * representam a fase não espinélio

A média de tamanho obtida por TEM e raios X é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Diâmetro médio das partículas determinado por TEM e raios X de acordo com o tempo de reação.

	TEM		RDX	
MFe_2O_4	1h30	3h00	1h30	3h00
Fe	10,3	12,8	9,9	12,6
Co	5,6	8,4	5,1	6,1
Ni	6,8	7,5	6,3	7,4
Mn	7,7	10,5	7,6	10,3

É importante observar que com o aumento do tempo da reação, há um aumento no tamanho das partículas em todas as amostras, que é mais acentuado, considerando as análises de raios X, na MnFe_2O_4 , onde houve um

aumento de aproximadamente 30% após 3 horas de reação. A diferença no tamanho observada por TEM e raios X pode ser devido à existência de uma camada de oleilamina na superfície da NP, além de outros fatores, como erros experimentais nas duas medidas. É possível observar na Figura 4.41, no difratograma referente a amostra de MnFe_2O_4 , a presença de uma fase não espinélio, que pode ser atribuída ao MnO . Com o aumento do tempo de reação, observa-se uma diminuição na intensidade relativa dos picos dessa fase, o que sugere que o MnO , seja um intermediário da reação.

4.2.3.5 Medidas de magnetização

As propriedades magnéticas das amostras foram investigadas através da curva de dependência da magnetização (M) com a intensidade magnética (H), que são apresentadas nas Figuras 4.42 (Fe_3O_4), 4.43 (CoFe_2O_4), 4.44 (NiFe_2O_4), e 4.45 (MnFe_2O_4). Os dados de magnetização foram normalizados utilizando a concentração de óxido encontrada depois de descontado o valor encontrado de matéria orgânica por CHN.

As medidas magnéticas indicam superparamagnetismo para todas as amostras com coercividade e remanência praticamente ausentes em M vs H a 300 K.

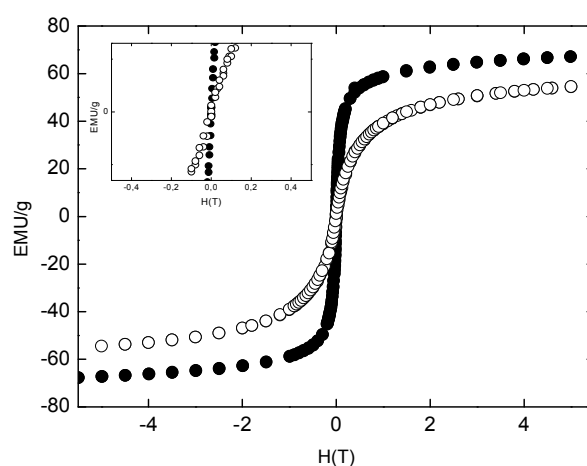


Figura 4.42 M vs H da magnetita gerada em BMI.NTf_2 em \circ 1h30 e \bullet 3h00

A magnetização de saturação (M_s) encontrada para as amostras de Fe_3O_4 com 9,9 nm (1 hora e 30 minutos) e 12,6 nm (3 horas) foi de 56 e 68 emu/g, respectivamente, como pode ser observado na Figura 4.42.

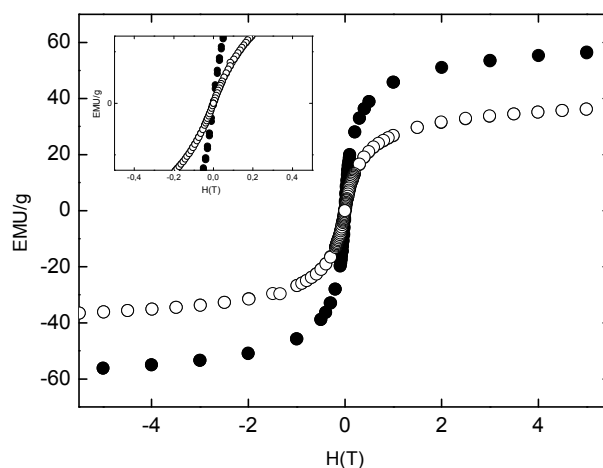


Figura 4.43 M vs H de CoFe_2O_4 gerada em BMI.NTf₂ em \circ 1h30 e \bullet 3h00

A magnetização de saturação (M_s) encontrada para as amostras de CoFe_2O_4 com 5,1 nm (1 hora e 30 minutos) e 6,1 nm (3 horas) foi de 38 e 59 emu/g, respectivamente, como pode ser observado na Figura 4.43.

Esse valor é superior ao reportado na literatura para a CoFe_2O_4 com 6,3 nm de diâmetro, de 27,3 emu/g.¹⁰⁴

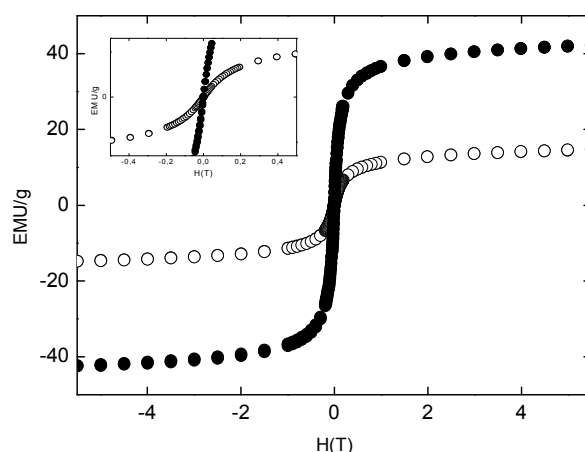


Figura 4.44 M vs H de NiFe_2O_4 gerada em BMI.NTf_2 em \circ 1h30 e \bullet 3h00

A magnetização de saturação (M_s) encontrada para as amostras de NiFe_2O_4 com 6,3 nm (1 hora e 30 minutos) e 7,4 nm (3 horas) foi de 17 e 45 emu/g, respectivamente, como pode ser observado na Figura 4.44. Essa diferença nos valores de magnetização, apesar da pouca variação de tamanho das partículas pode ser explicado pela presença de algum intermediário de reação, provavelmente uma fase amorfa no material preparado com 1 hora e 30 minutos, que com o aumento do tempo de reação, a reação de NiFe_2O_4 .

Nathani¹⁰⁵ reporta um valor de 25 emu/g para NPs com 8 nm, sendo, portanto a magnetização do material obtido neste trabalho maior que o obtido pelo autor.

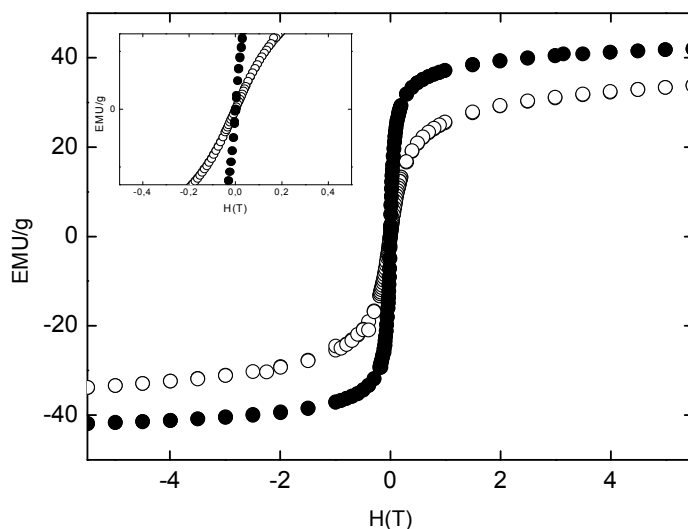


Figura 4.45 M vs H de MnFe_2O_4 gerada em BMI.NTf_2 em \circ 1h30 e \bullet 3h00

A magnetização de saturação (M_s) encontrada para as amostras de MnFe_2O_4 com 7,6 nm (1 hora e 30 minutos) e 10,3 nm (3 horas) foi de 32 e 43 emu/g, respectivamente, como pode ser observado na Figura 4.45. Apesar do aumento de cerca de 30% do tamanho da partícula, não foi observado um aumento significativo na magnetização do material, provavelmente devido à fase óxido observada no difratograma de raios X da amostra (4.41).

Lopez e colaboradores encontraram para as NPs de MnFe_2O_4 com 5,2 e 8,0 nm uma M_s de 41 e 48 emu/g, respectivamente, valores superiores ao encontrado nas amostras obtidas em LIs.¹⁰⁶ Assim como previsto na literatura,¹⁰⁷ foi possível observar o mesmo comportamento para todas as amostras apresentadas (Figs. 4.42, 4.43, 4.44 e 4.45), onde um aumento no tamanho da partícula provocou o aumento da magnetização de saturação.

4.2.3.6 Análise elementar

Os resultados da análise elementar de CNH das amostras de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e MnFe_2O_4 obtidas em 1 hora e 30 minutos de reação são apresentados na Tabela 6. As amostras foram lavadas três vezes com acetona e álcool, para retirar o excesso de oleilamina.

Tabela 6. Resultados das análises CHN

Amostra	%C (m/m)	%H (m/m)	%N (m/m)	m(mg)	%oleilamina (m/m)
CoFe ₂ O ₄	13,53	2,25	0,30	36,3	16,08
NiFe ₂ O ₄	11,83	1,98	0,72	16,9	14,51
MnFe ₂ O ₄	11,77	1,53	0,42	18,5	13,72

*m= massa de amostra utilizada na análise de CHN.

Para verificar a existência de uma ou mais camadas de oleilamina nas amostras foi feita análise térmica das amostras de CoFe₂O₄, NiFe₂O₄ e MnFe₂O₄ obtidas em 1 hora e 30 minutos de reação e os resultados são apresentados nas Figuras 4.46, 4.47 e 4.48, respectivamente.

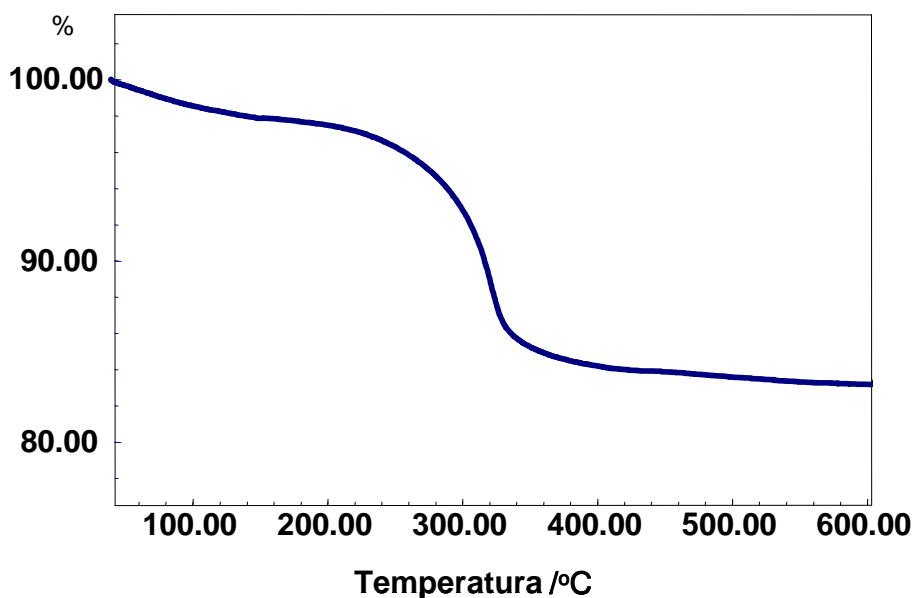


Figura 4.46 TGA da amostra de CoFe₂O₄ gerada em BMI.NTf₂ (1h30 de reação)

O perfil da curva da Figura 4.46 apresenta apenas um evento de perda de massa, entre 200 a 450 °C, de aproximadamente 16,7 %, valor próximo ao obtido por CHN. Esse perfil de curva é um forte indício de que haja apenas uma camada de oleilamina na superfície da CoFe₂O₄. Ao comparar esse valor de perda de massa com o observado na amostra de magnetita (Fig. 4.19) é possível imaginar que o Cobalto tenha uma maior afinidade com a oleilamina, uma vez que foi encontrada uma maior quantidade de massa dessa

substância. A análise TG também foi realizada para a amostra obtida em 3 horas de reação e não foram encontradas diferenças significativas no perfil da curva ou no valor da perda de massa (16,3%).

Assumindo o formato esférico das NPs e considerando o diâmetro médio obtido por raios X de 5,1 nm, a densidade da amostra de CoFe_2O_4 como $5,3 \text{ g.cm}^{-3}$ e que a superfície coberta por oleilamina corresponde a 2 moléculas por nm^2 ¹⁰⁸ chega-se ao valor de 7,15 mg de oleilamina na superfície da amostra (19,7%), valor próximo ao encontrado por CHN. Esse resultado teórico refere-se à superfície da NPs recoberta com uma única camada de oleilamina, sendo, portanto, mais uma evidência da presença da monocamada de oleilamina.

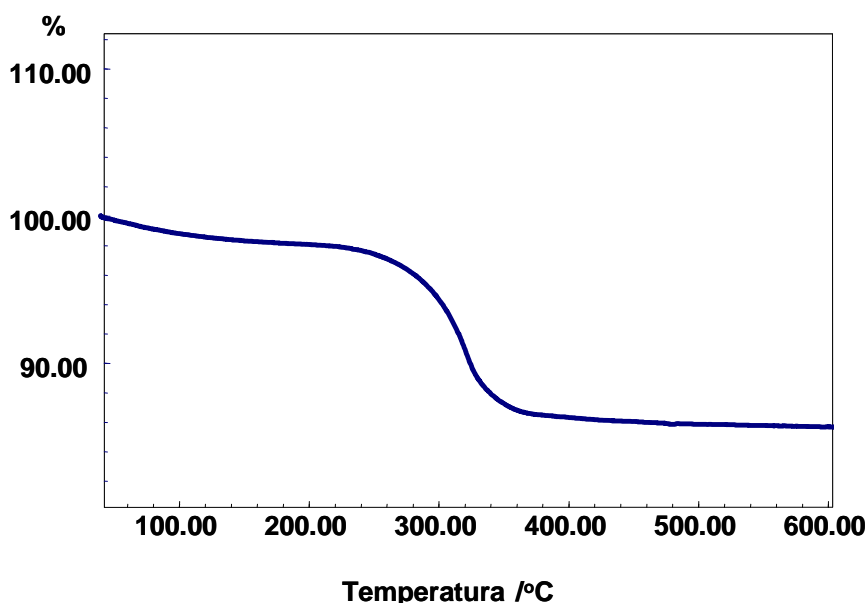


Figura 4.47 TGA da amostra de NiFe_2O_4 gerada em BMI.NTf_2 (1h30 de reação)

O perfil da curva da Figura 4.47 também apresenta apenas um evento de perda de massa, entre 200 a 450 °C, de aproximadamente 14,3 %, valor próximo ao obtido por CHN. Esse perfil de curva é um forte indício de que haja apenas uma camada de oleilamina na superfície da NiFe_2O_4 .

Assim como feito para a CoFe_2O_4 , assumiu-se o formato esférico das NPs de NiFe_2O_4 , foi considerado o diâmetro médio obtido por raios X (6,8 nm), a densidade da amostra de como $5,37 \text{ g.cm}^{-3}$ e que a superfície coberta por

oleilamina corresponde a 2 moléculas por nm^2 ¹⁰⁸. O valor obtido de oleilamina na superfície da amostra foi de 2,46 mg (14,6%), valor próximo ao encontrado por CHN.

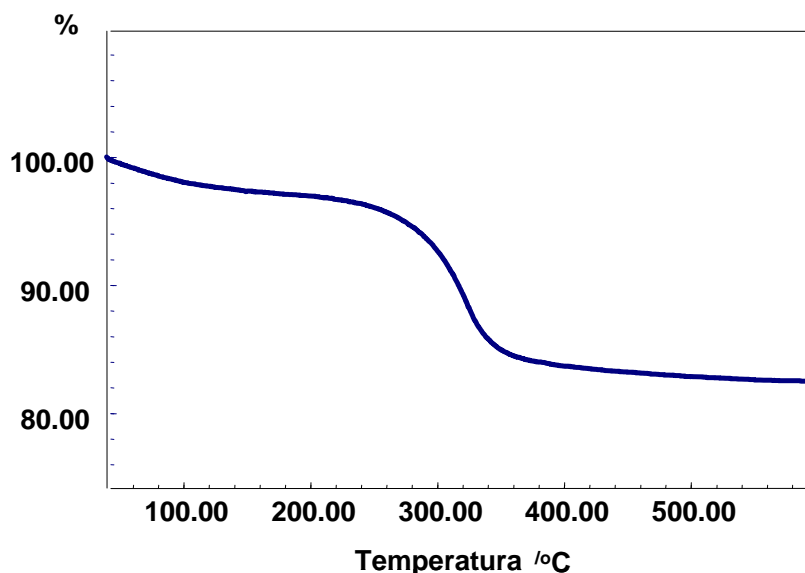


Figura 4.48 TGA da amostra de MnFe_2O_4 gerada em BMI.NTf_2 (1h30 de reação)

O perfil da curva da Figura 4.48 também apresenta apenas um evento de perda de massa, entre 200 a 450 °C, de, aproximadamente, 12,6 %, valor ligeiramente superior ao obtido por CHN. Esse perfil de curva é um forte indício de que haja apenas uma camada de oleilamina na superfície da NiFe_2O_4 .

Assumindo o formato esférico das NPs de MnFe_2O_4 , foi considerado o diâmetro médio obtido por raios X (7,7 nm), a densidade da amostra de como $5,0 \text{ g.cm}^{-3}$ e que a superfície coberta por oleilamina corresponde a 2 moléculas por nm^2 ¹⁰⁸. O valor obtido de oleilamina na superfície da amostra foi de 2,56 mg (13,8%), valor próximo ao encontrado por CHN.

Considerando os resultados apresentados nas Figuras 4.46, 4.47 e 4.48 e os valores teóricos calculados para a massa de oleilamina que deveria formar uma monocamada, é possível assumir que a síntese em BMI.NTf_2 , na razão molar e demais condições utilizadas, gera NPs modificadas com apenas uma camada de oleilamina.

4.2.3.7 ICP

Para confirmar a formação das ferritas propostas, as amostras foram submetidas à análise de ICP e os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados das análises por ICP

Amostra	%Fe (m/m)	%Co (m/m)	%Ni (m/m)	%Mn (m/m)
CoFe ₂ O ₄	35,78	13,83	-	-
NiFe ₂ O ₄	39,23	-	13,05	-
MnFe ₂ O ₄	39,23	-	-	15,49

Analisando os resultados obtidos, percebe-se que houve êxito na obtenção das ferritas do MFe₂O₄ com uma razão de aproximadamente 1:2 M:Fe (M= Co, Ni, Mn).

Para complementar, foram realizadas análises por EDS (Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva) das amostras de CoFe₂O₄ e MnFe₂O₄, que são apresentadas nas Figuras 4.49 e 4.50, respectivamente. Não foi possível a análise da amostra de níquel, devido a interferências do artefato.

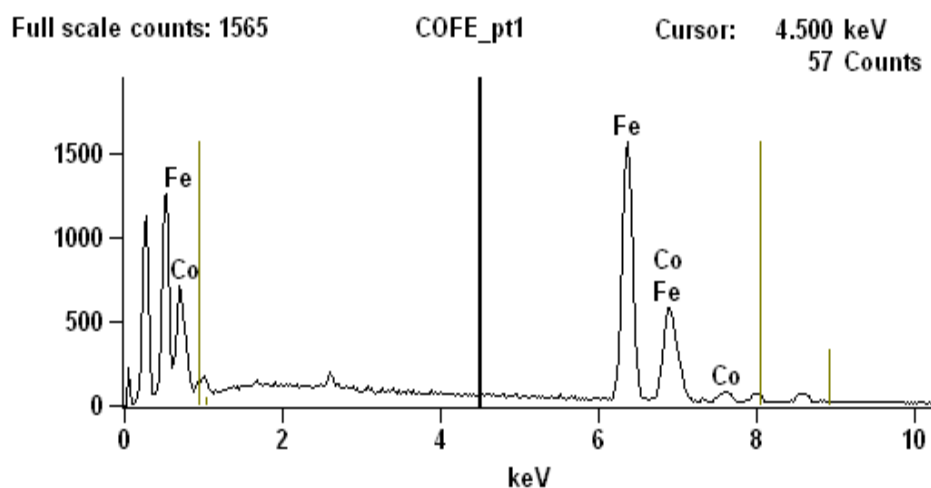


Figura 4.49 EDS da amostra de CoFe₂O₄.

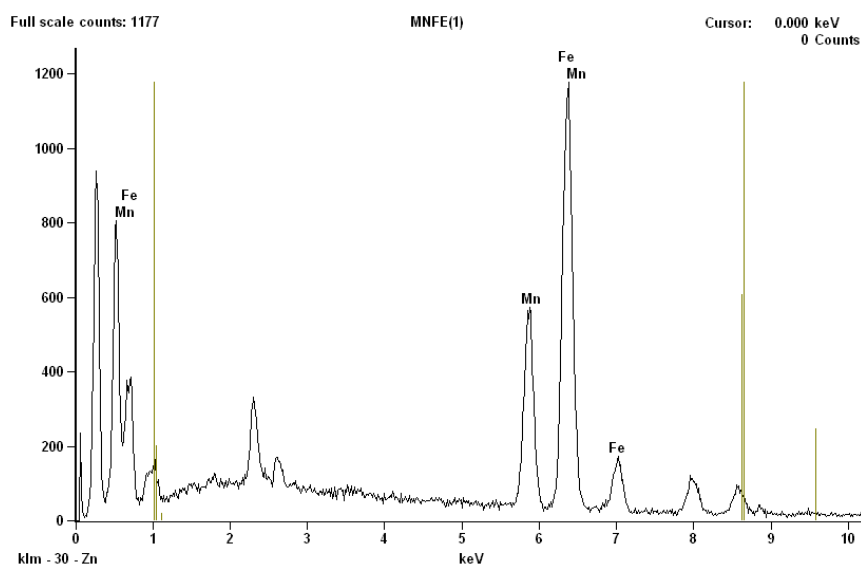


Figura 4.50 EDS da amostra de MnFe₂O₄.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados das análises EDS.

Amostra	%Fe (m/m)	%Co (m/m)	%Mn (m/m)
CoFe ₂ O ₄	70,22	29,78	-
MnFe ₂ O ₄	70,55	-	29,45

Os resultados apresentados na Tabela 8 corroboram para a conclusão de que realmente houve êxito na formação das NPs de CoFe₂O₄ e MnFe₂O₄ com aproximadamente 40% de M (M=Co, Mn), assim como obtido por ICP.

4.2.4 Comparação entre os resultados

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho, para as diferentes condições de reação, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Comparação entre os resultados obtidos.

MFe ₂ O ₄	TEM		Raios X		Magnetização (emu/g)	
	1h30	3h00	1h30	3h00	1h30	3h00
Fe (150 °C)	8,0	-	7,9	-	25	-
Fe (150 °C) ^a	6,2	-	-	-	25	-
Fe (250 °C)	12,8	-	14,0	-	53	-
Fe (200 °C)	10,3	12,8	9,9	12,6	56	68
Co (200 °C)	5,6	8,4	5,1	6,1	38	59
Ni (200 °C)	6,8	7,5	6,3	7,4	17	45
Mn (200 °C)	7,7	10,5	7,6	10,3	32	43

^a Amostra gerada em BMI.PF₆

Observa-se, entre os resultados apresentados na Tabela 8, os efeitos da variação de tempo, temperatura das reações e do uso de diferentes LIs para obtenção de amostras de Fe₃O₄.

As amostras de Fe₃O₄ geradas em BMI.PF₆ apresentaram menor diâmetro médio, mas a mesma M_s obtida para as amostras geradas em BMI.NTf₂ nas mesmas condições (150 °C, 1 hora e 30 minutos de reação). O fato das amostras apresentarem diferentes tamanhos, mas a mesma magnetização, pode estar relacionado com a formação de intermediários amorfos não magnéticos na reação em BMI.NTf₂, que pode ser em menor quantidade em BMI.PF₆. O tamanho menor obtido em BMI.PF₆ poderia ser devido ao tamanho do anion desse LI, menor que do BMI.NTf₂, o que levaria a formação de canais mais estreitos na estrutura supramolecular desse LI e limitaria o crescimento da partícula.

O aumento da temperatura de reação, na formação da Fe₃O₄ em BMI.NTf₂, se mostrou mais significativo na mudança do diâmetro médio das partículas do que o aumento do tempo de reação. Os valores de M_s para as amostras obtidas em 200 °C e em 250 °C, com 1 hora e 30 minutos de reação não variaram significativamente apesar da diferença no diâmetro. Já com o aumento do tempo de reação pode ser observado um aumento significativo da

M_s da amostra, que pode ser atribuído à formação de maior quantidade magnetita a partir dos intermediários de reação que devem estar em maior quantidade em tempos menores.

Para as demais ferritas do tipo MFe_2O_4 (Co, Ni e Mn) os resultados apresentados na Tabela 8 indicam que o aumento do tempo da reação causou o aumento do diâmetro médio da partícula e, conseqüentemente, o aumento da magnetização de saturação.

Capítulo 05

Conclusões

5 Conclusões

5.1 Conclusões

Os resultados obtidos permitem concluir que:

1) A obtenção de líquidos iônicos magnéticos através da dispersão de nanopartículas magnéticas em líquidos iônicos é possível utilizando a metodologia de modificação da superfície da nanopartícula magnética, conhecida como formação de dupla camada elétrica. Com o uso dessa metodologia, só foi possível a obtenção de um fluido magnético estável quando utilizamos o LI BMI.BF₄ com líquido carreador. Acreditamos que a estabilidade possa estar relacionada ao tamanho do ânion, uma vez que em LIs como o BMI.PF₆ e o BMI.NTf₂ não foram obtidos fluidos estáveis. A concentração de NPs magnéticas no LI BMI.BF₄ variou de 0,1 a 30 %(m/m). A obtenção de LIMs com alta magnetização, pode ser controlada de acordo com a aplicação desejada, e esses FMs se mostraram estáveis por mais de 200 horas. Esses LIMs podem ser utilizados em diversas aplicações tecnológicas, uma vez que apresentam baixa pressão de vapor e alta estabilidade térmica, como no caso de sistemas de ultra alto vácuo, altas temperaturas ou sondas espaciais.

2) A geração de nanopartículas magnéticas em líquidos iônicos é uma excelente alternativa para substituição de solventes orgânicos tradicionais na obtenção desses materiais. Em apenas uma etapa, em temperaturas e tempos menores do que os reportadas na literatura, foram obtidas NPs magnéticas do tipo MFe₂O₄ (M=Fe, Co, Ni e Mn), contendo a superfície modificada com uma monocamada de oleilamina e totalmente dispersas em solventes não polares.

Foi observado que a temperatura e o tempo de reação influenciam no tamanho e na morfologia das partículas. O aumento na temperatura de síntese ou no tempo de reação proporcionou NPs maiores e com morfologia mais uniforme, com menor polidispersão.

Outro destaque deve ser dado ao fato de que com uma pequena quantidade de LI é possível gerar diversas vezes essas NPs, uma vez que uma das propriedades mais marcantes desse solvente é a possibilidade de reciclo devido a sua estabilidade térmica.

Capítulo 06

Bibliografía

6 Bibliografia

1. Ganguly, R.; Gaiind, A. P.; Sen, S.; Puri, I. K. *J. Magn. Magn. Mat.* **2005**, *289*, 331.
2. Kuznetsov, A. A.; Filippov, V. I.; Kuznetsov, O. A.; Gerlivanov, V. G.; Dobrinsky, E. K.; Malashin, S. I. *J. Magn. Magn. Mat.* **1999**, *194*, 22.
3. Aimi, M.; Nemori, R.; Kojima, M.; Fuji Film Corp (Fujf): **2007**.
4. Jordan, A.; Scholz, R.; Maier-Hauff, K.; van Landeghem, F. K. H.; Waldoefner, N.; Teichgraeber, U.; Pinkernelle, J.; Bruhn, H.; Neumann, F.; Thiesen, B.; von Deimling, A.; Felix, R. *J. Neuro-Oncol.* **2006**, *78*, 7.
5. Jung, C. W.; Rogers, J. M.; Groman, E. V. *J. Magn. Magn. Mat.* **1999**, *194*, 210.
6. Jacinto, M. J.; Kiyohara, P. K.; Masunaga, S. H.; Jardim, R. F.; Rossi, L. M. *Applied Cat. A* **2008**, *338*, 52.
7. Zhang, T.C.; Suranipalli, R.Y., Lai, K.C.K.; Hu, Z. Tyagi, R.D., Lo, I.,M.C., Nanotechnologies for Water Enviroment Application, American Society of Civel Engeneers, **2009**.
8. Scheeren, C. W.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Morais, J.; Domingos, J. B.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13011.
9. Bitter, F. *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 507-515.
10. Elmore, W. C. *Phys. Rev.* **1938**, *54*, 309.
11. Papell, S. S., Vol. US Patent 3215572, **1965**.
12. Rosensweig, R. E.; Vol. US Patent 3917538, **1975**.
13. Rosensweig, R. E. *Ferrohydrodynamics*; Cambridge University Press: Cambridge, **1985**.
14. Massart, R. ; Vol. French Patent 7918842, **1979**.
15. Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Elst, L. V.; Muller, R. N. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064.
16. Massart, R. *IEEE Trans. Magn.* **1981**, *17* 1247.
17. Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R. *J. Mat. Sci.* **1990**, *25*, 3249.
18. Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Morais, P. C.; Macedo, L. G. In *Third International conference on Itelligent Materials*; SPIE, Ed. Bellingham, **1996**.
19. Gomes, J. D.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; da Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perzynski, R. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6220.
20. Raj, K.; Moskowitz, B.; Casciari, R. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *149*, 174.
21. Rinaldi, C.; Chaves, A.; Elborai, S.; He, X. W.; Zahn, M. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **2005**, *10*, 141.
22. Sousa, M. H.; Rubim, J. C.; Sobrinho, P. G.; Tourinho, F. A. *J. Magn. Magn. Mat.* **2001**, *225*, 67.
23. Tadmor, R.; Rosensweig, R. E.; Frey, J.; Klein, J. *Langmuir* **2000**, *16*, 9117.
24. Shen, L.; Stachowiak, A.; Fateen, S.-E. K.; Laibinis, P. E.; Hatton, T. A. *Langmuir* **2001**, *17*, 288.
25. Jacintho, G. V. M.; Kosaka, P. M.; Petri, D. F. S.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. *J. Nanosci. Nanotech.* **2008**, *8*, doi:10.1166/jnn.2008.NCT5.
26. Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R.; Perzynski, R. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1989**, *79*, 128.
27. Scherer, C.; Neto, A. M. F. *Braz. J. Phys.* **2005**, *35*, 718.
28. Kang, Y. S.; Risbud, S.; Rabolt, J. F.; Stroeve, P. *Chem. Mat.* **1996**, *8*, 2209.

29. Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Rubim, J. C. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31*, 185.
30. Sugimoto, T.; Matijevic, E. *J. Col. Interf. Sci.* **1980**, *74*, 227.
31. Suslick, K. S.; Fang, M. M.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11960.
32. Bhattacharyya, S.; Salvetat, J. P.; Fleurier, R.; Husmann, A.; Cacciaguerra, T.; Saboungi, M. L. *Chem. Com.* **2005**, 4818.
33. Hyeon, T.; Hyun, T. H.; Korea Nano Technology CO LTD (Kona-non-standard) Hyeon, T. (Hyeo-Individual): **2003**.
34. Hyeon, T.; Lee, S. S.; Park, J.; Chung, Y.; Bin Na, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12798.
35. Li, Z.; Chen, H.; Bao, H. B.; Gao, M. Y. *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 1391.
36. Park, J.; An, K. J.; Hwang, Y. S.; Park, J. G.; Noh, H. J.; Kim, J. Y.; Park, J. H.; Hwang, N. M.; Hyeon, T. *Nature Materials* **2004**, *3*, 891.
37. Pinna, N.; Grancharov, S.; Beato, P.; Bonville, P.; Antonietti, M.; Niederberger, M. *Chem. Mat.* **2005**, *17*, 3044.
38. Sun, S. H.; Zeng, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8204.
39. Sun, S. H.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 273.
40. Zhu, H.; Yang, D.; Zhu, L.; Yang, H.; Jin, D.; Yao, K. *J. Mat. Sci.* **2007**, *42*, 9205.
41. Woo, K.; Hong, J.; Choi, S.; Lee, H. W.; Ahn, J. P.; Kim, C. S.; Lee, S. W. *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 2814.
42. Kang, Y. S. (Kang-Individual): **2006**.
43. Pericas-Brondo, M. A.; Jimeno Mollet, C.; Lagunas Targarona, A.; Mairata Payeras, A.; Inst Catala Investigacio Quimica (CATA-Non-standard): **2006**.
44. Liang, X.; Wang, X.; Zuang, J.; Chen, Y.; Wang, D.; Li, Y.; *Adv. Func. Mat.*, **2006**, *16*, 1805.
45. Bilecka, I.; Djerdj, I.; Niederberger, M. *Chem. Com.* **2008**, 886.
46. Maity, D.; Choo, S.; Yi, J.; Ding, J.; Xue, J.M. *J. Magn. Mag Mat.* **2009**, *321*, 1256.
47. Xu, Z.; Shen, C; Hou, Y.; Gao, H., Sun, S. *Chem. Mat.* **2009**, *21*, 1778.
48. Mathew, D. S.; Juang, R. S. *Chem. Eng. J.* **2007**, *129*, 51.
49. <http://www.lutanho.net/drawlat/images/spinel.html>
50. Sheldon, R. *Chem. Com.* **2001**, 2399.
51. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
52. Endres, F.; El Abedin, S. Z.; Borissenko, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *220*, 1377.
53. Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Quim. Nova* **2001**, *24*, 830.
54. Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.
55. Earle, M. J.; Esperanca, J.; Gilea, M. A.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A. *Nature* **2006**, *439*, 831.
56. Earle, M. J.; Seddon, K. R. *Pure Appl.Chem.* **2000**, *72*, 1391.
57. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B. *Thermochimica Acta* **2000**, *357*, 97.
58. Dupont, J. *J.Braz.Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.
59. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441.
60. Borra, E. F.; Seddiki, O.; Angel, R.; Eisenstein, D.; Hickson, P.; Seddon, K. R.; Worden, S. P. *Nature* **2007**, *447*, 979.

61. Clavel, G.; Larionova, J.; Guari, Y.; Guerin, C. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3798.
62. Hayashi, S.; Hamaguchi, H. O. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 740.
63. Hayashi, S.; Hamaguchi, H. O. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1590.
64. Hayashi, S.; Saha, S.; Hamaguchi, H. O. *IEEE Trans. Magn.* **2006**, *42*, 12.
65. Migowski, P.; Teixeira, S. R.; Machado, G.; Alves, M. C. M.; Geshev, J.; Dupont, J. J. *Electron Spectrosc. Rel. Phen.* **2007**, *156*, 195.
66. Sitze, M. S.; Schreiter, E. R.; Patterson, E. V.; Freeman, R. G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2298.
67. Guerrero Sanches, C.; Rasa, M.; Schubert, S. U.; Vol. WO2008055523. **2008**
68. Guerrero Sanches, C.; Lara-Ceniceros, T.; Jimenez-Regalado, E.; Rasa, M.; Schubert, S. U. *Adv. Mat.* **2007**, *19*, 1740.
69. Wang, Y.; Maksimuk, S.; Shen, R.; Yang, H. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1051.
70. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principios de Analise Instrumental*; Bookman: Porto Alegre, **2002**.
71. Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*; Unesp: Sao Paulo, **1996**.
72. Atkins, P. W. *Fisico-quimica*; LTC: Rio de Janeiro, **1999**.
73. Tian, Z. Q. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 466.
74. Kudelski, A. *Talanta* **2008**, *76*, 1.
75. Flewitt, P. E. J.; Wild, R. K. *Physical Methods for Materials Characterisation*; Inst Phys: Bristol, **2004**.
76. Clarke, J.; Braginski, A. L. *The Squid Handbook: Applications of SQUIDs and SQUID Systems*; Wiley-VCH: Weinheim, Vol. I, **2004**.
77. Cassol, C. C.; Ferrera, B. C.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Costa Ferrera, B.; Petrobras Petroleo Brasil Sa (Petb): **2008**.
78. Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Adv. Synt. Catal.* **2006**, *348*, 243.
79. Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; Dullius, J. E. L.; de Souza, R. F.; Dupont, J. J. *Chim. Phys. Phys.Chim. Bio.* **1998**, *95*, 1626.
80. Liu, C.; Rondinone, A. J.; Zhang, Z. J. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 37.
81. Qu, Y. Q.; Yang, H. B.; Yang, N.; Fan, Y. Z.; Zhu, H. Y.; Zou, G. T. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 3548.
82. Jiang, H. G.; Ruhle, M.; Lavernia, E. J. *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 549.
83. Fonseca, F.C.; Goya, G.F; Jardim, R.F.; Carreno, N.L.V.; Muccillo, R; Longo, E; Leite, E.R *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 104406.
84. Jacintho, G. V. M.; Corio, P.; Rubim, J. C. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *603*, 27.
85. Rubim, J. C.; Sousa, M. H.; Silva, J. C. O.; Tourinho, F. A. *Braz. J. Phys.* **2001** *31*, 402
86. Berg, R. W. *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 1045.
87. de Faria, D. L. A.; Silva, S. V.; de Oliveira, M. T. J. *Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 873.
88. van Raap, M. B. F.; Sanchez, F. H.; Torres, C. E. R.; Casas, L.; Roig, A.; Molins, E. *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, 6519.
89. Schrekker, H. S.; Silva, D. O.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J. J. *Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 426.

90. Inaba, N.; Miyajima, H.; Takahashi, H.; Taketomi, S.; Chikazumi, S. *IEEE Trans. Magn.* **1989**, *25*, 3866.
91. Tang, J.; Myers, M.; Bosnick, K. A.; Brus, L. E. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7501.
92. Rey, I.; Johansson, P.; Lindgren, J.; Lassegues, J. C.; Grondin, J.; Servant, L. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3249.
93. Nasrazadani, S.; Namduri, H. *Spectroc. Acta B* **2006**, *61*, 565.
94. Klokkenburg, M.; Hilhorst, J.; Erne, B. H.; *Vibr. Spectrosc.* **2007**, *43*, 243.
95. Verwey, E. J. W. *Nature* **1939**, *144*, 327.
96. Subias, G.; Garcia, J.; Blasco, J.; Proietti, M. G.; Renevier, H.; Sanchez, M. *C. Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 156408-1.
97. Fonseca, F. C.; Ferlauto, A. S.; Alvarez, F.; Goya, G. F.; Jardim, R. F. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 044313.
98. Pinna, N.; Garnweitner, G.; Antonietti, M.; Niederberger, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5608.
99. Woo, K.; Hong, J. W. *IEE Trans Magn.* **2005**, *41*, 4137.
100. Talaty, E. R.; Raja, S.; Storhaug, V. J.; Dolle, A.; Carper, W. R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13177.
101. Stichauer, L.; Gavaille, G.; Simsa, Z. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 3645.
102. Shukla, N.; Liu, C.; Jones, P. M.; Weller, D. *J. Magn. Mag. Mat.* **2003**, *266*, 178.
103. Waldron, R.D. *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 1727.
104. Lopez, J. L.; Pfannes, H. D.; Paniago, R.; Sinnecker, J. P.; Novak, M. A. *J. Magn. Magn. Mat.* **2008**, *320*, 327.
105. Nathani, H.; Misra, R. D. K.; *Mater. Sci. Eng. B* **2004**, *113*.
106. Lopez, J. L.; Pfannes, H. D.; Paniago, R.; Tourinho, F. A.; *J. Magn. Magn. Mat.* **2001**, *230*, 1878.
107. Lu, H. M.; Zheng, W. T.; Jiang, Q.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 320.
108. Klokkenburg, M.; Hilhorst, J.; Erne, B. H.; *Vibr. Spectrosc.* **2007**, *43*, 243.