



Universidade de Brasília – UnB
Programa de Pós-Graduação em Física
Instituto de Física – IF

Arthur Silva Aguiar

TESE DE DOUTORADO

**Síntese de nanopartículas magnéticas em dispersões
de Laponita: Um estudo da hidrofiliçidade**

**Brasília - DF
Outubro de 2020**

Arthur Silva Aguiar

**Síntese de nanopartículas magnéticas em dispersões
de Laponita: Um estudo da hidrofiliçidade**

Tese apresentada ao
Programa de Pós-graduação
em Física da Universidade de
Brasília, como parte dos
requisitos para obtenção do
título de Doutor.

Orientador: **Prof. Dr. Geraldo José da Silva**

Co-orientadora: **Profa. Dra. Renata Aquino**

**Brasília - DF
Outubro de 2020**

*“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos
é um oceano.”*
(Isaac Newton)

Dedico

A Deus,

A meus pais Getulio e Maria Anita,

A minha avó Zorilda,

A meu irmão Allan,

A minha companheira, Priscila.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pelas inúmeras bênçãos e por mais essa vitória.

Em especial a minha Mãe Anita (*in memorian*) que mesmo não estando ao meu lado, sei que está olhando por mim onde estiver. Meu pai Getulio (*in memorian*), que ao seu modo foi pai e mãe e sempre me apoiou em tudo. A minha Vó Zorilda que na ausência de minha mãe me deu amor, carinho e conselhos inesquecíveis e ao meu Vô Moisés (*in memorian*) que era um bom companheiro.

À Priscila, minha eterna companheira, que esteve presente durante todo esse percurso, que foi e está sendo uma peça fundamental no meu crescimento, motivando-me a continuar sempre, obrigado meu amor!

Ao meu irmão Allan, amigo de todas as horas, muito mais que um irmão. A minha prima irmã Dani que sempre me ajudou e aos primos Léo, Hélder, Marcio, Daniel e Rodrigo parceiros de toda a vida. Ao tio Dão, Dio e Tia Cel, pessoas fundamentais que me deram segurança em momentos cruciais.

Às tias Ita, Graça e Gleide que estiveram presente nesta caminhada...

Enfim, a toda minha família.

Gostaria de agradecer ao meu orientador do Mestrado Professor Dr. Marco Amato, que, ao final daquela etapa, aconselhou-me a trabalhar com o Professor Dr. Geraldo José na nova etapa que estava por vir, o doutorado, e o apoio no momento de dificuldades do primeiro semestre do Doutorado.

Ao meu Orientador o Professor Dr. Geraldo José que, apesar de todas as minhas dificuldades, soube me conduzir de maneira extraordinária durante esse trabalho, me ajudou a crescer não só como pessoa, mas também como pesquisador, com os seus assertivos conselhos durante essa trajetória. Sei que ganhei não só um futuro colega de trabalho, mas um amigo para toda vida.

A minha Co-orientadora a Professora Dra. Renata Aquino que, mesmo com tempo escasso, contribuiu de maneira fundamental para o andamento deste trabalho.

A Professora Dra. Cynara Kern pelos ensinamentos e horas de bancada juntos no laboratório, o que foi de extrema importância para o andamento da pesquisa.

Aos Drs. Leander Michels, Franciscarlos G. da Silva e Guilherme Gomide que entraram no fim do trabalho, porém com contribuições que foram fundamentais para o termino desta etapa da pesquisa.

Ao professor Dr. Jerome Depeyrot pelas contribuições e sugestões durante a pesquisa.

E, como “O valor não está na forma em que você conquista, mas sim, na habilidade de manter o que você conquistou.” (Fernando Lapolli), nesse ciclo mágico de conquistas, uma delas foi a amizade de pessoas maravilhosas que Deus me presenteou durante essa jornada: Joelma, D. Raimunda, Tatiane Seixas, Vinicius Nonato, Edilson, Mario, Deborah Liguori, Caio Matheus, Carlos Domingos, Marcio, Thiago, Bárbara, Ruth, Rachel, Alex Fabiano, Rafael e toda a galera que compõe o GFC. Não poderia esquecer dos meus amigos de sempre: Marcão, Lydiane, Rodrigo, Moises, Deborah, Waldenor, Oscar, Meigga, Mônia, Sandra (Tata) e Deraldo (Dera).

Por fim, agradeço à equipe técnica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de luz XPD. À equipe técnica da Central Analítica do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília, ao Laboratório Multiusuário de Alta Resolução (Labmic) da Universidade Federal de Goiás e também ao Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada (LNAA) - Faculdade Planaltina pelo apoio com os instrumentos de medida. E à Agência de Fomento CAPES, pelo financiamento de doutorado número 1551154. C.M.F.

A todos que contribuíram para o meu sucesso, o meu muito obrigado!

Resumo

A literatura mostra que várias tentativas foram realizadas para sintetizar e, posteriormente, modificar as Nanopartículas Magnéticas com intuito de torná-las viáveis em diversas aplicações. Para aplicações biomédicas, Nanopartículas Magnéticas e minerais argilosos foram combinados com o propósito de formar um material estável e biocompatível. Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados compósitos com proporções de 4,70, 2,35 e 1,17 (peso / peso) de Ferrita de Cobalto e Laponita. Esses compósitos foram tratados com ácido e, conseqüentemente, a Laponita foi convertida em uma matriz de sílica amorfa ao redor das Nanopartículas Magnéticas. Essa morfologia foi confirmada usando espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios X (XRD). A distribuição de tamanho das partículas, obtida através das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), foi usada como parâmetro de entrada para a função de polidispersão na análise de Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS). Este último também foi aplicado para verificar as formas e agregados das partículas de cada compósito. Foi demonstrado por Análise Termogravimétrica (TGA) que esses materiais, com exceção do compósito com a maior proporção, adsorviam, pelo menos uma ordem de magnitude, mais água do que as Nanopartículas de Ferrita de Cobalto puras. Assim, aumentando as propriedades de hidrofiliçidade do sistema Ferrita de Cobalto - Laponita / Sílica. Um experimento preliminar de magnetização corroborou esses achados e mostrou que uma fração do sistema não está no regime superparamagnético à temperatura ambiente.

Palavras-chaves: Nanopartículas Magnéticas, Laponita, Nanocompósito, Ferrita de Cobalto

Abstract

There are several attempts recorded on the literature to synthesize and later modify Magnetic Nanoparticles with the intent of adapting them to several applications. For biomedical applications, Magnetic Nanoparticles and clay minerals were combined to form a material that is simultaneously stable and biocompatible. In this work, composites with ratios of 4.70, 2.35 and 1.17 (weight/weight) of Cobalt Ferrite and Laponite were synthesized and characterized. These composites were treated with acid, and consequently the Laponite was converted into an amorphous silica matrix around the magnetic nanoparticles. This morphology was confirmed using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD). The particle size distribution, obtained by Transmission Electron Microscopy (TEM), was used as an input parameter for the polydispersity function in the Small Angle X-ray Scattering (SAXS) analysis. The latter was also applied to verify the particle shapes and aggregates for each composite. It was demonstrated by Thermal Gravimetric Analysis (TGA) that these materials, with the exception of the composite with the highest ratio, adsorbed at least one order of magnitude more water than pure Cobalt Ferrite nanoparticles. Thus, increasing the hydrophilicity properties of the Cobalt Ferrite - Laponite/Silica system. A preliminary magnetization experiment corroborated with these findings and presented that a fraction of the system is not in the superparamagnetic regime at room temperature.

Keywords: Magnetic Nanoparticles, Laponite, Nanocomposite, Cobalt Ferrite

Lista de Figuras

- Figura 1.1:** **a)** Competição entre força gravitacional e energia térmica de uma partícula coloidal. Projeção do eixo vertical. **b)** Repulsão elétrica entre duas partículas coloidais. 26
- Figura 1.2:** Perfil do potencial DLVO: **a)** Para um par de partículas de maguemita de 20 nm de diâmetro em função da distância (D) entre as superfícies das mesmas. **b)** Em função da distância interpartícula para as diversas situações físico-químicas, em unidades arbitrárias. Figura adaptada de [76]. 28
- Figura 1.3:** Potencial de interação de par envolvido em coloides magnéticos, à base de nanopartículas de ferrita com diâmetro médio de 10 nm e pH igual a 2. Figura adaptada de [4]. 29
- Figura 1.4:** Representação de um ferrofluido. Fluido sintetizado em um curso no GFC (Grupo de Fluido Complexo), Instituto de Física (IF) da Universidade de Brasília (UnB) 30
- Figura 1.5:** Estrutura cristalina do tipo Espinélio. (Figura adaptada de [71]) 31
- Figura 1.6:** Diagrama esquemático da síntese de um fluido magnético do tipo EDL-MF 32
- Figura 1.7:** Representação da água absorvida no espaçamento lamelar, cristalina (hidroxila) dentro da estrutura, e adsorvida na superfície de grão [81]. 34
- Figura 1.8:** **a)** grãos de argila; **b)** partícula de argila na escala microscópica formada por aglomeramento de camadas; **c)** configuração de uma camada dentro da partícula; **d)** partícula de argila em escala atômica, estrutura cristalina [81]. 35
- Figura 1.9:** A estrutura cristalina da Laponita, com uma dupla camada de sítio tetraédrica e no meio uma camada octaédrica, figura adaptada [105]. 37
- Figura 1.10:** Partícula de Laponita em forma de disco em solução aquosa, com tamanho de 25 nm de diâmetro e 0,7 nm de espessura. Tem cargas negativas na face e pequena quantidade de cargas positivas na borda. 38
- Figura 1.11:** Configurações típicas de "castelos de cartas" com maior concentração da esquerda para a direita. Os anéis típicos de três e quatro plaquetas são esquematicamente ilustrados como insertos; As setas apontam para tais anéis que ocorrem dentro dos clusters [107]. 38
- Figura 1.12:** Diagrama de fase retirado das referências [105], [107], [110] e adaptado. 40
- Figura 2.1:** Fotos dos microscópios utilizados **a)** Microscópio Axiostar Plus, do GFC; **b)** Microscópio AusJena, do LENS. 43

Figura 2.2: Representação de fluidos magnéticos fotografados através de um microscópio. a) Mostra a formação de estruturas (aglomerados) devido à aproximação de um ímã. b) Representação de dois fluidos magnéticos homogêneos [58].	44
Figura 2.3: Descrição dos movimentos e/ou vibração dos átomos que compõem as moléculas.	46
Figura 2.4: Equipamento instalado no laboratório LNAA; a) Espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Frontier; b) Prensa hidráulica, usada para preparar as amostras a serem medidas, como as ilustradas na letra c)	47
Figura 2.5: Ilustração do processo de Dicromatometria.	50
Figura 2.6: Esquema do processo de preparação de amostra pra fazer medida de AAS. Cujos volumes pipetados $V_{FF} = 0,1\text{ml}$ e $V_{pB1} = 0,5\text{ml}$ podem variar de acordo com a diluição a ser realizada.	52
Figura 2.7: a) Foto do equipamento de AAS utilizado. b) Foto da chama. c) Foto tirada durante o procedimento de medida. d) Curvas de calibração para o Fe e o Co.....	53
Figura 2.8: Foto tirada do equipamento de EDX utilizado nesta pesquisa.....	54
Figura 2.9: Difratograma de um Fluido Magnético a base de Ferrita de Cobalto sintetizada pelo método do tipo EDL-MF. Esta medida foi realizada no LNLS na linha XPD (com 9keV e $\lambda = 0,1377\text{nm}$ por 45mim).	55
Figura 2.10: Difratômetro de Raios X de pó (XRD). a) Visão frontal do equipamento e b) Visão ampliada da parte interna do equipamento, onde se encontra no centro da imagem a fonte, o detector e o local que a amostra é colocada. Imagem ilustrativa adaptada da internet.	56
Figura 2.11: Fotos tiradas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, da Linha de Luz XPD. a) Visão de cima do Anel de Luz, da Linha de Luz XPD e da estação de trabalho. b) Estação de trabalho, c) Local onde vai a amostra com célula de controle de umidade no centro e d) Visão geral de onde vai amostra sem célula de umidade e do detector.	57
Figura 2.12: Cálculo do espalhamento a baixo ângulo de uma esfera de raio R . ($R = 100\text{Å}$, $R = 200\text{Å}$) [117]	58
Figura 2.13: Lei de escala da intensidade de dispersão em diferentes regiões de vetor de dispersão, onde L denota o comprimento de uma haste, R o raio de uma esfera ou uma plaquetas e RC o diâmetro de uma haste perpendicular à direção do comprimento, [105] modificado.	59
Figura 2.14: Xeuss 2.0 : Equipamento desenvolvido pela XENOCSS com a identificação de seus principais componentes. A câmara de vácuo na qual a amostra é posicionada	

em seu interior não está inclusa no modelo usado neste trabalho. Ilustração adaptada	60
Figura 2.15: Foto do beamstop	61
Figura 2.16: Ilustração dos porta-amostras usados para as medidas de SAXS com as respectivas dimensões. A coloração amarelada simboliza o <i>kapton</i> , e a mais escura a mostra a ser medida na letra a) fluidos magnéticos e na b) a pasta magnética, descrita na seção 3.2.4.	62
Figura 2.17: a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de uma ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) b) Histograma normalizado da distribuição em tamanho das nanopartículas elaborado a partir das imagens de TEM [47].	63
Figura 2.18: Foto tirada do Microscópio JEOL mod. JEM2100 – EDS que foi usado nas medidas	64
Figura 2.19: Diagrama de um equipamento para análises Termogravimétricas (como consta em [81]).	64
Figura 2.20: Foto tirada do equipamento de TGA usado para fazer as medidas [120].	65
Figura 2.21: Foto tirada do Magnetômetro SQUID S700X-R produzido pela CRYOGENIC Ltd usado para fazer as medidas magnéticas apresentadas nesta tese.	66
Figura 3.1: Equipamento e vidrarias utilizados no preparo da amostra. (1) Unidade eletrônica de estabilização de tensão, (2) pHmetro, (3) Béquer 500 ml (4) Béquer 100 ml, (5) Piceta, (6) Agitador, (7) Béquer de 1500 ml, (8) Vidro de relógio, (9) Espátula e (10) Pipeta.	68
Figura 3.2: Ilustração do porta-amostra. a) Esquema do porta-amostra com suas respectivas dimensões; b) Foto tirada do porta-amostra no suporte do XEUSS 2.0.	69
Figura 3.3: Diagrama esquemático da síntese de Ferrita de Cobalto em uma dispersão de Laponita.....	72
Figura 3.4: Esquema do processo de síntese de partículas magnéticas em dispersão de Laponita, com fotos tiradas durante este processo.	72
Figura 3.5: Ilustração representativa do procedimento de lavagem, passo a passo, por qual as partículas magnéticas foram submetidas após a síntese.	73
Figura 3.6: Esquema do tratamento ácido o qual todas as amostras de partículas magnéticas foram submetidas, as imagens são fotos tiradas durante o procedimento.	74
Figura 3.7: Esquema de preparo da pasta magnética.....	75
Figura 4.1: a) Curvas SAXS em função do tempo, com um <i>inset</i> mostrando a região de baixo q e b) Modelo de disco monodisperso ajustado aos dados da Laponita.	76

Figura 4.2: Gráfico do pH versus a concentração de Laponita em meio aquoso, onde o ponto verde simboliza a concentração de Laponita utilizada no trabalho. Figura adaptada de [125].	77
Figura 4.3: Gráfico do pH em função do tempo.....	78
Figura 4.4: Fotos tiradas das amostras logo após a síntese.	79
Figura 4.5: Imagens de microscopia óptica tiradas logo após a síntese, com uma lente que aumenta 10x.....	79
Figura 4.6: Curvas de SAXS referentes aos sobrenadantes das amostras A, B, C e da água deionizada.	80
Figura 4.7: Curva-mestra para medidas de SAXS das amostras de pasta magnética A, B e C, respectivamente. A simbologia nas figuras significa que: o primeiro número representa as alíquotas ou as janelas, as letras a e b são as posições de medida em cada alíquota e os últimos números representam a repetição das medidas em cada ponto, que ocorre a cada 6 horas para a amostra C e 10 horas para amostra A e B.	81
Figura 4.8: Espectro de Energia Dispersiva de fluorescência de Raios X, no qual os elementos de interesse para este trabalho estão em destaque com os nomes escritos em vermelho e azul para o caso da Laponita e da Ferrita de Cobalto respectivamente. a) Espectros das amostras A, B e C. b) Espectro da Laponita e c) Espectro da Ferrita de Cobalto.....	83
Figura 4.9: a) Difração de Laponita pura, MNp (ferrita de cobalto) pura, e nanocompósitos antes do tratamento com ácido. b) Região de interesse em que as amostras podem ser comparadas diretamente. As medidas foram realizadas no Síncrotron (LNLS) na linha XPD, com $\lambda = 0,1377\text{nm}$, energia de 9keV.....	84
Figura 4.10: a) Medidas de XRD dos compósitos após tratamento ácido. b) Região de interesse em que as amostras podem ser comparadas diretamente. As medidas foram realizadas no CAIQ com a D8 FOCUS e $\lambda = 0,1542\text{nm}$	85
Figura 4.11: Os resultados do infravermelho mostram o efeito do tratamento ácido em cada amostra.	86
Figura 4.12: Imagens TEM das amostras sintetizadas A, B e C, a) antes e b) após o tratamento ácido. Ao lado de todas as imagens, uma imagem ampliada mostra a distribuição dos discos de Laponita, bem como populações representativas de pequenas e grandes MNp (Ferrita de Cobalto).....	88
Figura 4.13: Histograma dos diâmetros obtidos pela técnica TEM e ajustados com duas distribuições Log-Normal para as três amostras após o tratamento com ácido. A	

inserção mostra os parâmetros de polidispersividade dos diâmetros com seus respectivos valores médios.....	88
Figura 4.14: Curvas SAXS das amostras A, B e C a) antes do tratamento com ácido, onde o modelo ajustado consiste em três contribuições principais, uma esfera polidispersa e um cilindro devido a Laponita juntamente com o parâmetro DAB e b) após o tratamento com ácido, ajustado com um modelo polidisperso em duas esferas e contribuição DAB. A contribuição de cada modelo é mostrada separadamente, o comprimento de correlação e os respectivos raios são mostrados na Tabela 5.	90
Figura 4.15: Resultados dos diâmetros (menor e maior) para as três amostras obtidas pela técnica de SAXS, XPD e TEM.	92
Figura 4.16: Ilustração esquemática representativa da Laponita que foi convertida em uma matriz de sílica amorfa ao redor das MNps após o tratamento ácido.	93
Figura 4.17: Gráficos feitos a partir das medidas de TGA. a) Perda de massa percentual das amostras em função do tempo isotérmico a 120°C. b) Comparação da perda percentual de água entre as amostras. A legenda é a mesma para os dois gráficos.	94
Figura 4.18: Loops de histerese obtidos para a amostra B em a) 300 K e b) 5 K, antes e após o tratamento com ácido. O <i>inset</i> em a) mostra uma vista detalhada da região de campo baixo para melhor visualização da área de campo coercitivo.	95
Figura A.1: a) Átomo de silício ligado a quatro oxigênios; b) Átomo de magnésio ligado a quatro átomos de oxigênio e duas hidroxilas. (Legenda e imagem [1]).....	111
Figura A.2: Diagrama esquemático da estrutura de camadas. a) Camada 1:1 normalmente sem carga elétrica líquida; b) Camada 2:1 com carga líquida nula; c) Camada 2:1 com um cátion entre as camadas e d) Camada 2:1+1 com a folha octaédrica entre as camadas positivamente carregadas. (Legenda e imagem [1])	112
Figura A.3: Representação da estrutura de argilas expansíveis em múltiplas escalas: camada, partícula e porosidade agregada e correspondente. Imagem adaptada de [6].	113
Figura A.4: Esquema de uma argila do tipo esmectita com três estados de hidratação diferentes [1]......	114
Figura B.1: Descrição esquemática do interferômetro de Michelson, ilustração feita a partir de Stuart et al 2000 [1].	116
Figura C.1: Esquema funcional de um Espectrômetro de Absorção Atômica (AAS) [1], [2].	123

Figura C.2: Ilustração de uma nanopartícula magnética, Ferrita de Cobalto com Shell de Óxido de Ferro, onde e é a espessura do Shell e D_c o diâmetro do Core.....	124
Figura D.1: Exemplo da interação da radiação com a rede cristalina periódica de distância interplanar “d” utilizada para dedução da lei de Bragg.	127
Figura D.2: Desenho esquemático da formulação da lei de Scherrer estudando a contribuição do cristal como um todo para a difração.	130
Figura D.3: Simulação das distribuições Gaussiana, Lorentziana e Voigt com os parâmetros utilizados exibidos na figura. Mostra como o formato da distribuição Gaussiana e Lorentziana influenciam no formato da função Voigt.....	134
Figura D.4: Espectro de difração da Alumina, dado obtido na linha XPD do LNLS utilizando um comprimento de onda de 0.1377 nm.....	135
Figura D.5: Comportamento da Largura de linha em função da posição 2θ , valores foram obtidos após o ajuste da distribuição Lorentziana nos picos de difração para o Al_2O_3 . Um modelo linear foi ajustado aos dados e os valores calculados para esse modelo são apresentados na própria figura.	136
Figura E.1: Radiação eletromagnética interagindo com a matéria.	138
Figura E.2: a) Descrição esquemática das partes essenciais de um sistema de SAXS, b) Linhas de luz com detectores 1D e 2D.	139
Figura E.3: Representação de uma partícula do tipo disco.	142
Figura E.4: Gráfico da curva da intensidade para sistemas monodispersos, linha contínua azul, e polidispersos linhas tracejadas vermelha e verde [5].	144
Figura E.5: Gráfico representativo do modelo Debye Anderson Brumberger (DAB) com valores diferentes para o comprimento de correlação (ξ) e com $IBkg= 0,001$. 146	
Figura F.1: a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de alta resolução de uma partícula magnética (linha tracejada), o gráfico (Valor de Cinza X Distância) são variações senoidais de contraste que representam os planos cristalinos. b) Resultado de FFT da imagem da letra a [1].	147
Figura F.2: a) Área selecionada para a realização da medida de difração eletrônica. b) Padrão bidimensional obtido por difração eletrônica da região selecionada na letra a. c) Difratoograma eletrônico obtido através das intensidades distribuídas radialmente. A imagem ao fundo representa o negativo de uma parte da figura b) em coordenadas polares (Imagem e legenda [1]).	148

Lista de Tabelas

Tabela 1: Tipos diferentes de coloides de acordo com os estados físicos das fases dispersantes (Vertical) e dispersas (Horizontal). Tabela adaptada de [58], [59]. ...	24
Tabela 2: Lista de reagentes (Sais, Ácidos e Bases), com suas respectivas Fórmulas e algumas observações adicionais.	71
Tabela 3: Os nomes das amostras e sua razão de massa WMNp / WLp. A faixa de Fe e χM a fração molar de metal divalente. Além do pH medido ao fim da síntese e/ou dispersão e a razão massiva FeCo	82
Tabela 4: Resultados obtidos a partir das medidas de EDX.	83
Tabela 5: Os diâmetros e polidispersividades resultantes, obtidos por SAXS e XPD para amostras antes do tratamento com ácido. Devido à alta densidade de partículas, não foi possível obter tamanhos de TEM para essas amostras.	91
Tabela 6: Os diâmetros resultantes, em nm, e polidispersividade obtidos por SAXS, XRD e TEM para amostras após o tratamento com ácido. A medição do tamanho das partículas foi realizada com diâmetros para TEM e duas vezes o raio obtido no SAXS.	91
Tabela 7: Mostra a perda de massa em porcentagem das amostras após 15 minutos a 120 ° C.	94

Lista de Símbolos / Abreviaturas

$J_1(x)$	<i>Função Bessel de primeira ordem</i>
K_α e K_β	<i>Linhas de energia do equipamento XRF/EDX, cujo os comprimentos de onda são característicos de cada elemento</i>
L_α e L_β	<i>Linhas de energia do equipamento XRF/EDX, cujo os comprimentos de onda são característicos de cada elemento</i>
U_{Mag}	<i>Potencial Magnético</i>
U^{X-DLVO}	<i>Potencial X-LDVO</i>
U_{elec}	<i>Potencial eletrostático</i>
U_{vW}	<i>Potencial de Van der Waals</i>
χ_M	<i>Fração Molar em Metal Divalente</i>
AAS	<i>Atomic absorption spectrometry – Espectrometria de Absorção Atômica</i>
C₄H₁₃NO	<i>Fórmula química do Tetrametilamônio</i>
CAIQ	<i>Central Analítica do Instituto de Química</i>
CH₃COCH₃	<i>Fórmula química da Acetona</i>
CoCl₂.6H₂O	<i>Fórmula química do Cloreto de Cobalto II Hexahidratado</i>
Co-Fe₂O₄	<i>Fórmula química geral de uma Ferrita de Cobalto</i>
d₀	<i>Diâmetro médio, usado para partículas magnéticas, na técnica de TEM</i>
d₀₀₁	<i>É distância, na direção z, entre duas camadas da argila mineral que representa o pico de difração de raios x de maior intensidade</i>
DLVO	<i>Teoria Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek para descrever a interação entre partículas.</i>
DTA	<i>Differential Thermal Analysis – Análise Térmica Diferencial</i>
EDL-MF	<i>Electric Double Layered Magnetic Fluids – Fluido Magnético de dupla camada elétrica</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray spectroscopy – Espectroscopia de Raio X de energia Dispersiva</i>
FeCl₃.6H₂O	<i>Fórmula química do Cloreto de Ferro III Hexahidratado</i>
FF	<i>Ferro Fluido</i>

FM	<i>Fluidos Magnéticos</i>
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy – Infravermelho por Transformada de Fourier</i>
FWHW	<i>Full Width at Half Maximum – Largura Total à Meia Altura</i>
GFC	<i>Grupo de fluidos Complexos</i>
H₂SO₄	<i>Fórmula química do Ácido Sulfúrico</i>
H₃PO₄	<i>Fórmula química do Ácido Fosfórico</i>
HCl	<i>Fórmula química do Ácido Clorídrico</i>
HNO₃	<i>Fórmula química do Ácido Nítrico</i>
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy – Transmissão Eletrônica de Alta Resolução</i>
ICDD	<i>The International Centre for Diffraction Data</i>
IG	<i>Isotropic Gel – Gel Isotrópico</i>
IL	<i>Isotropic Liquid – Líquido Isotrópico</i>
IR	<i>Infrared Spectroscopy – Espectroscopia de Infravermelho</i>
K₂Cr₂O₇	<i>Fórmula química geral do Dicromato de Potássio</i>
LabMic	<i>Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução</i>
Lap	<i>Laponita</i>
LENS	<i>Laboratório de Estudos em Nanossilicatos</i>
LNLS	<i>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron</i>
M-Fe₂O₄	<i>Fórmula química geral de uma Ferrita</i>
MgAl₂O₄	<i>Fórmula química de um mineral espinélio</i>
MgCl₂	<i>Fórmula química do Cloreto de Mercúrio</i>
MNp	<i>Nanopartículas Magnéticas</i>
MNp-Lap	<i>Compósito de Nanopartículas Magnéticas e Lap sintetizado e estudado neste trabalho</i>
MRI	<i>Magnetic Resonance Imaging – Imagem de ressonância magnética</i>
Na-U	<i>Faixa de detecção das linhas de energia (K_{α}, K_{β}, L_{α} e L_{β}) do equipamento XRF/EDX</i>
NG	<i>Nematic Gel – Gel Nemático</i>

SAXS	<i>Small Angle X-ray Scattering – Espalhamento de Raio X a Baixo Ângulo</i>
SnCl₂	<i>Fórmula química do Cloreto de Estanho</i>
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device – Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>
TGA	<i>Thermal Gravimetric Analysis – Análise Termogravimétrica</i>
Ti-U	<i>Faixa de detecção das linhas de energia (K_{α}, K_{β}, L_{α} e L_{β}) do equipamento XRF/EDX</i>
UFG	<i>Universidade Federal de Goiás</i>
W_{Lap}	<i>Massa de Lap</i>
W_{MNP}	<i>Massa de Nanopartículas Magnéticas</i>
X-DLVO	<i>Teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek que descreve a interação global entre duas superfícies iguais e carregadas, o X é referente a uma força magnética</i>
XPD	<i>Powder X-ray Diffraction - Difração Raios X de Pó</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction – Difração de raios X</i>
XRF/EDX	<i>Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva</i>
$P(d)$	<i>Função log normal</i>
$\mathcal{F}(Q)$	<i>Fator de forma para uma partícula esférica</i>
$\mathcal{P}(q)$	<i>Fator de forma para partículas cilíndricas</i>

Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xv
Lista de Símbolos / Abreviaturas	xvi
Introdução	21
1 Nanopartículas Magnéticas e Nanossilicatos	24
1.1 Coloides	24
1.2 Fluidos Magnéticos.....	25
1.2.1 Nanopartículas no campo gravitacional	26
1.2.2 Interações Atrativas de Van der Waals (U_{vw}).....	27
1.2.3 Teoria x-DLVO para fluidos magnéticos	27
1.2.4 Fluidos Magnéticos à base de nanopartículas de Ferrita de Cobalto	30
1.2.5 Síntese de um fluido magnético do tipo EDL-MF	32
1.3 Nanossilicatos	33
1.3.1 Intercalação de água	34
1.3.2 Esmeclitas.....	35
2 Técnicas Experimentais	43
2.1 Microscopia óptica.....	43
2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	45
2.2.1 Instrumento de Medida	46
2.2.2 Métodos de medidas	47
2.2.3 Análise Espectral.....	48
2.3 Dicromatometria	49
2.4 Espectrometria de Absorção Atômica.....	51
2.5 Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva (EDX).....	53
2.6 Difração de raios X (XRD)	54
2.7 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS).....	57
2.7.1 Função de espalhamento	57

2.7.2	Interpretação das funções de espalhamento	59
2.7.3	Aparato Experimental (XEUSS 2.0)	60
2.8	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	62
2.9	Análise Termogravimétrica (TGA)	64
2.10	Magnetômetro SQUID	65
3	Preparação das Amostras	67
3.1	Dispersão de Laponita	67
3.1.1	Material Utilizado:	68
3.1.2	Porta-amostra:	68
3.2	Elaboração de Nanocompósitos	69
3.2.1	Materiais e Reagentes	69
3.2.2	Síntese de Nanopartículas de Ferrita de Cobalto em dispersão de Lap 1%(w/w) 71	
3.2.3	Tratamento ácido	74
3.2.4	Pasta Magnética	75
4	Resultados e Discussões	76
4.1	Dispersão de Laponita	76
4.2	Nanocompósito (MNp-Lp): Ferrita de cobalto (MNp) + Laponita (Lap)	78
	Conclusão e Perspectivas	97
	Referências Bibliográficas	100
	Apêndices	110
	Apêndice A	111
	Apêndice B	116
	Apêndice C	123
	Apêndice D	126
	Apêndice E	138
	Apêndice F	147
	Anexo	149

Introdução

Nas últimas décadas, tem havido um interesse crescente pelas nanopartículas magnéticas (MNp) que é atribuído, principalmente, às suas propriedades elétricas, estruturais, ópticas e magnéticas [1]–[4]. Os materiais de nanopartículas de ferritas de espinélio são bons candidatos para muitas aplicações, por exemplo, em fluidos magnéticos [5]–[8], nanoeletrônica [5], [8]–[10] e em aplicações biomédicas, como em imagem de ressonância magnética (RMI) e magneto hipertermia [11]–[17]. Especificamente, as nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) apresentam excelente estabilidade química e térmica [18]–[20], alta coercividade e forte anisotropia magnetocristalina [21], [22]. Um dos principais desafios para essas aplicações é ter uma distribuição estreita de tamanho e controlar os parâmetros magnéticos, como constante anisotrópica.

Por outro lado, os minerais argilosos representam alguns dos materiais mais abundantes do planeta e, apesar de conterem muitas impurezas e serem altamente polidispersos quando naturais, suas propriedades físicas e químicas podem ser controladas sintetizando-os [23]. Os minerais de argila têm uma ampla variedade de características devido à sua carga de camada e cátions intercalares, como interações com dióxido de carbono [24]–[28] e água [27], [29]–[37] e encapsulamento de moléculas, [38]–[42]. A Laponita (Lap) é um exemplo de argila mineral sintética em camadas 2:1, conhecida por sua alta pureza, distribuição estreita de tamanho, transparência óptica e estabilidade de dispersão coloidal [43]. A vantagem da Lap, quando comparada com outros minerais argilosos, é o pequeno diâmetro de suas plaquetas, o que permite interação entre partículas simplificadas [44].

Projetar um material que contenha as propriedades dos minerais de argila e das MNp ainda é um desafio. Um caminho promissor é usar o primeiro como uma matriz para encapsular e isolar o último. Este procedimento evita a degradação de partículas enquanto introduz propriedades hidrofílicas. Não apenas Lap, mas outros minerais de argila também foram usados como matriz para uma variedade de estabilização de MNp. Essa escolha se deve principalmente à sua morfologia e cargas lamelares, que fornecem locais para hospedar essas partículas [45]–[49]. Um sistema com Lap, também chamado de Lap magnética [50], foi relatado como um possível removedor de poluentes [51], [52] e uma solução biocompatível de baixo custo para aplicações industriais.

Em um trabalho anterior [53], [54] foi investigada a estrutura local por Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) de uma dispersão da argila Lap em uma fase líquida isotrópica, misturada com um ferrofluido citratado baseado em MNp de ferrita de cobalto, preparado pelo método de coprecipitação. Eles trabalharam com pH e força iônica, no qual ambos os sistemas coexistiram em um líquido isotrópico sem degradação. Seus estudos revelaram que essas misturas passam por uma separação parcial de fases, em que a MNp se comportava de maneira semelhante a um gás perfeito de partículas isoladas. No presente trabalho, investigamos MNp de ferrita de cobalto, sintetizados em uma suspensão Lap de 1% (peso/peso), que substitui o meio alcalino na síntese tradicional de coprecipitação [55], [56].

Na elaboração de Fluidos Magnéticos aquosos em meio ácido, uma das etapas implica em submeter as MNp a um banho ácido que induz a formação de cargas superficiais e remover subprodutos e óxidos amorfos gerados pelo processo de síntese. Adicionando este procedimento no presente sistema, as partículas de Lap foram convertidas em sílica amorfa, que se ligou as MNp. Nesse contexto, o objetivo é estudar as propriedades químicas e físicas dos compósitos Lap-MNp e sílica-MNp. Essas propriedades são investigadas experimentalmente e comparadas por diversas técnicas. A Difração de Raios X (XRD) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram usadas para investigar as propriedades microestruturais, como tamanho, forma e distribuição de tamanho (polidispersão) das MNp, e a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para observar vibrações características em função de preparação da amostra. A Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) foi usada para investigar as formas, tamanhos e agregados das partículas. Finalmente, para confirmar e quantificar a hidrofiliabilidade (captação de água) dos compósitos e verificar suas propriedades magnéticas, foram realizadas Análise Termogravimétrica (TGA) e magnetização.

Esta tese está dividida em quatro capítulos: o Capítulo 1 (**Nanopartículas Magnéticas e Nanossilicatos**) apresenta uma revisão bibliográfica e as ferramentas teóricas necessárias para a compreensão dos principais aspectos e características que envolvem o entendimento dos fluidos magnéticos e das argilas, mais especificadamente a Lap. No Capítulo 2 (**Técnicas Experimentais**) são expostos todos os métodos e técnicas experimentais necessários para estudar, compreender e caracterizar física e quimicamente os nanocompósitos elaborados e estudados neste trabalho. O capítulo 3 (**Preparação das Amostras**) apresenta a elaboração e síntese de todos os nanocoloides a serem estudados. No capítulo 4 (**Resultados e Discussões**), os resultados encontrados são apresentados e discutidos. Finalmente, após

esses capítulos, apresentam-se **Conclusão e Perspectivas, Referências Bibliográficas, Apêndices e Anexo** .

Capítulo 1

Nanopartículas Magnéticas e Nanossilicatos

Neste capítulo, serão apresentadas definições e conteúdos necessários acerca dos materiais que compõem os nanocompósitos que foram sintetizados (vide capítulo 3) e caracterizados por diversas técnicas experimentais como apresentado nos capítulos 2 e 4, nesta pesquisa.

1.1 Coloides

A etimologia da palavra coloide é proveniente das palavras gregas *kolla* referente à “cola” e *oeides* que remete a “tipo” ou “forma”, sendo atribuída a essa classe de sistemas por Graham [57] devido à alta viscosidade que apresentavam coloides gelatinosos identificados por ele, em experimentos de difusão. As soluções verdadeiras (por exemplo, sal dissolvido em água) diferem dos sistemas coloidais, principalmente pelo fato dos sistemas coloidais possuírem ao menos duas fases (dispersa e dispersante) desde que, uma delas esteja na escala de tamanho nanoscópica ou microscópica [58], [59].

Ambas as fases podem variar entre os estados sólido, líquido ou gasoso, possibilitando diversos tipos de dispersões, como os exemplos apresentados na tabela 1. Os coloides não estão fixados em cada categoria, podendo ocorrer o trânsito (estável ou instável) de uma para outra, de acordo com as propriedades físico-químicas e interações de seus componentes [58].

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

Tabela 1: Tipos diferentes de coloides de acordo com os estados físicos das fases dispersantes (Vertical) e dispersas (Horizontal). Tabela adaptada de [58], [59].

As leis fundamentadas na Física e Química regem as misturas, desde compósitos macroscópicos a soluções moleculares, porém, com aplicações inovadoras, propriedades incomuns surgirão nesse tipo de arranjo coloidal. Essas características distintas ocorrem, principalmente, devido às suas propriedades de superfície, que são evidenciadas em pequena escala pelo aumento da interface em detrimento do volume. Tais fenômenos estão associados às características estruturais individuais dos objetos dispersos como: geometria, composição química, flexibilidade, tamanho e densidade eletrônica; e às propriedades decorrentes de interações da fase dispersa/dispersante: afinidade e reatividade do disperso com o dispersante, adsorção específica, molhamento, tensão superficial, viscosidade, interações magneto-eletrônicas, entre outras. Um desafio experimental é conseguir um ajuste fino dessas propriedades para encontrar um conjunto que maximize a aplicabilidade do material para a finalidade desejada [58].

As partículas coloidais possuem dimensões da ordem de 1nm a 1000nm. Nestas dimensões, a estabilidade coloidal é importante para evitar a separação macroscópica das diferentes fases. Alguns parâmetros influenciam esta estabilidade: a dimensão, a morfologia, a densidade superficial de carga, a força iônica, o estado físico-químico da superfície e etc. [47].

1.2 Fluidos Magnéticos

Fluidos Magnéticos (FM), denominados também como líquidos magnéticos, coloides magnéticos, e mais genericamente ferrofluidos, são dispersões de nanopartículas em um meio, o líquido carreador. Não são encontrados na natureza, mas são sintetizados em laboratórios químicos e suas características químico-físicas estudadas [60].

Em 1779 foi realizada a primeira tentativa de obtenção de um fluido magnético através da moagem de blocos sólidos de ferro, que foram dispersos em água [61]. Entretanto, não possuía estabilidade coloidal ou química devido ao tamanho das partículas (micropartículas) e oxidação do ferro, respectivamente.

Utilizando este mesmo método foi elaborado o que seria um ferrofluido aquoso à base de partículas de magnetita [62] e [63], porém também não era estável devido ao tamanho dos grãos. Décadas mais tarde, com o aumento da tecnologia dos processos de obtenção das partículas, agora com tamanhos nanométricos, e a utilização de novos procedimentos de peptização, foi possível produzir ferrofluidos estáveis [64]–[66].

Na década de 1960 foi desenvolvido, pela NASA, um método do tipo “*top down*” [67], que consistia na moagem de um material magnético maciço, geralmente a magnetita, até a escala nanométrica, na presença de surfactantes e a sua posterior solubilização em um meio apolar. No entanto, este método era muito lento, caro e não produzia um fluido magnético estável por um longo período [65].

O método de síntese do tipo “*bottom-up*” foi proposto no início dos anos de 1980 [68], [69]. Esse método consiste em nanopartículas quimicamente sintetizadas e dispersas em um meio aquoso. Estas novas partículas têm superfícies ricas em sítios metálicos hidratados, capazes de trocar cargas com a dispersão, o que pode gerar uma densidade de carga negativa, de acordo com o pH do meio, que introduz forças repulsivas entre as partículas, evitando, assim, a formação de *clusters* e permitindo a formação de uma dupla camada elétrica. Os fluidos sintetizados por “*bottom-up*” foram denominados de *Electric Double Layered Magnetic Fluids* (EDL-MF) [70]. Os fluidos estudados neste trabalho foram sintetizados por um método inspirado no “*bottom-up*”, (vide as seções 1.2.5 e 3.2) [65].

1.2.1 Nanopartículas no campo gravitacional

Em um coloide magnético ou ferrofluido ocorre uma sedimentação natural das partículas devido à força gravitacional. Para evitar este problema, o diâmetro médio das partículas deve ser pequeno o suficiente para que a energia térmica seja superior à energia gravitacional (Vide Figura 1.1 a).

Todavia, a condição descrita acima não é suficiente para contrabalancear o efeito da energia gravitacional pela agitação térmica, pois é necessário considerar a interação entre partículas, o que pode ser resolvido eletrizando as superfícies dessas, sendo explicado nas seções 1.2.2, Interações Atrativas de Van der Waals (UvW), e 1.2.3, Teoria x-DLVO para fluidos magnéticos, e que pode ser observado na Figura 1.1 [47], [71].

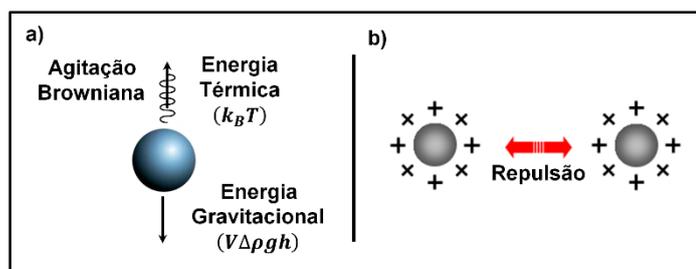


Figura 1.1: a) Competição entre força gravitacional e energia térmica de uma partícula coloidal. Projeção do eixo vertical. b) Repulsão elétrica entre duas partículas coloidais.

1.2.2 Interações Atrativas de Van der Waals (U_{vW})

No caso das soluções coloidais, as partículas magnéticas são submetidas às interações de Van der Waals (Forças de Keeson, Debye e London), que nestes casos serão sempre atrativas, pois as partículas são de mesma natureza, e tendem a desestabilizar o sistema.

A energia de interação de Van der Waals, normalizada pela energia de agitação térmica $k_B T$, entre duas partículas esféricas idênticas com diâmetro d e distância centro a centro r é dada por:

$$\frac{U_{vW}}{k_B T} = \frac{A}{6k_B T} \left[\frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \left(\frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right) \right] \quad (1.1)$$

sendo $\alpha = \frac{2r}{d}$, A , a constante de Hamaker, uma constante de proporcionalidade cujo valor varia normalmente entre $(0,4 \text{ e } 4,0) \times 10^{-19} \text{ J}$ para fases condensadas. A energia de interação apresenta magnitude consideravelmente grande, acima de $k_B T$, para curtas distâncias entre partículas [47], [72], [73].

1.2.3 Teoria x-DLVO para fluidos magnéticos

A estabilidade de um sistema coloidal depende diretamente de um complexo balanço das forças atrativas e repulsivas. As forças de Van der Waals desestabilizam a dispersão, uma vez que atraem as nanopartículas o que favorece a formação de *clusters*. Para equilibrar esta força, a interação repulsiva de longo alcance entre partículas coloidais é interposta pelo carregamento de suas superfícies em solventes polares [47].

A teoria DLVO, desenvolvida há mais de 50 anos por Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, descreve a interação global entre duas superfícies iguais e carregadas em meio eletrolítico. Essa teoria avalia as interações entre partículas por meio de um potencial de par que inclui interações repulsiva-eletrostáticas (U_{Elec}) resultante da superposição das duplas camadas elétricas difusas das partículas e atrativa de Van der Waals [47], [74], [75], ou seja:

$$U_{\text{DLVO}} = U_{vW} + U_{\text{Elec}} \quad (1.2)$$

O potencial DLVO possui um perfil, como mostrado na Figura 1.2. A letra a) apresenta um mínimo primário que acontece a curtas distâncias interpartículas e um mínimo secundário

a distâncias mais afastadas, ambos relacionados a fenômenos de agregação. Para o caso de partículas com maior tamanho, no geral, o mínimo secundário é moderadamente profundo, já para as partículas menores é bastante raso ou até mesmo inexistente. Também fica bem destacada uma barreira de energia, cuja altura determina o acesso aos mínimos e depende da força iônica e da temperatura da dispersão.

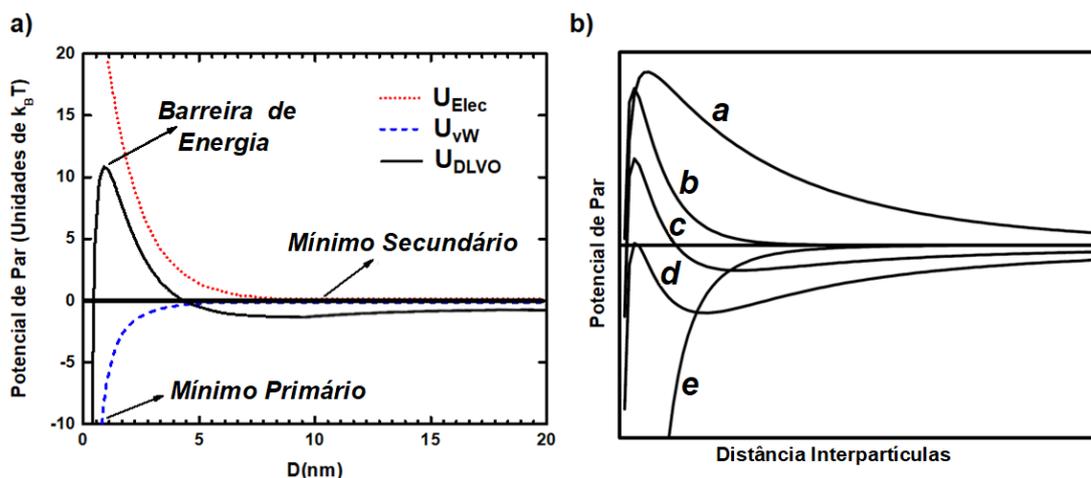


Figura 1.2: Perfil do potencial DLVO: **a)** Para um par de partículas de maguemita de 20 nm de diâmetro em função da distância (D) entre as superfícies das mesmas. **b)** Em função da distância interpartícula para as diversas situações físico-químicas, em unidades arbitrárias. Figura adaptada de [76].

De acordo com a força iônica e a temperatura da dispersão, existem vários regimes de interação para o perfil do potencial DLVO que estão ilustrados na letra **b)** da Figura 1.2. A curva **a** representa sistemas diluídos com partículas de superfícies altamente carregadas e apresenta intensa repulsão, mesmo a longas distâncias. Nesse caso, prevalecem as interações de dupla camada elétrica. Já em **b**, as partículas alcançam a estabilidade cinética, ou seja, mantêm-se dispersas e não têm tendência em se agregar fortemente, uma vez que não possuem energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia e serem conduzidas ao mínimo primário. Isto acontece com o aumento da força iônica ou diminuindo a temperatura do meio [76].

O aumento da força iônica ou diminuição da temperatura da dispersão de modo contínuo, promove um decréscimo significativo da altura da barreira de energia com decorrente formação de um mínimo secundário sensivelmente profundo, principalmente no caso de partículas de maior tamanho. Nessas condições, o sistema pode ser levado a floculação, que é uma agregação lenta e reversível caso referente à curva **c**, Figura 1.2. E

quando está acima da concentração crítica de coagulação, a barreira de energia cai abaixo de zero, levando ao mínimo primário, o que provoca uma agregação rápida e irreversível, chamada de coagulação, caso da curva **d**, Figura 1.2, [76].

Quando o potencial superficial se aproxima de zero (curva **e**, Figura 1.2), a interação torna-se exclusivamente de Van der Waals. Os mínimos primário e secundário colapsam-se e as partículas se atraem mutuamente, coagulando-se mesmo se estiverem a grandes distâncias [76].

Nos coloides magnéticos existe também a interação dipolar magnética (U_{Mag}), logo, é necessário adicionar à teoria DLVO um acoplamento magnético fraco, obtendo assim um perfil típico de potencial total de interação de par (x-DLVO), calculado e representado na Figura 1.3.

Na Figura 1.3 são apresentadas as curvas das três interações que compõem a energia de interação x-DLVO em termos de unidades de $k_B T$, que mostram que a barreira de potencial tem que ser suficientemente alta para a obtenção de coloides estáveis. Com a barreira na ordem de alguns $k_B T$, as flutuações térmicas são suficientes para desestabilizar o coloide que floclula no mínimo primário. Essa altura depende de vários parâmetros: o pH que fixa o valor do potencial de superfície, a força iônica que controla a “blindagem” deste potencial. Também é preciso levar em consideração a interação eletrostática e as interações atrativas, que dependem, dentre outros, do tamanho e do material [47].

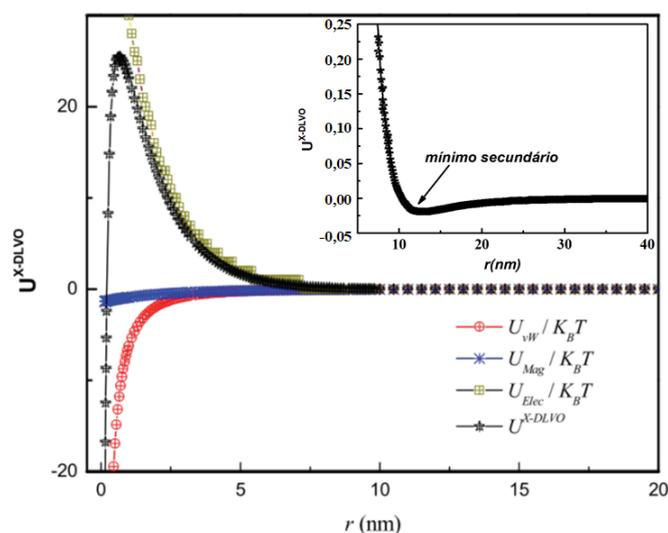


Figura 1.3: Potencial de interação de par envolvido em coloides magnéticos, à base de nanopartículas de ferrita com diâmetro médio de 10 nm e pH igual a 2. Figura adaptada de [4].

Para garantir uma altura de barreira máxima, com as superfícies das partículas saturadas em carga e a blindagem suficientemente pequena para garantir uma repulsão eficaz, usualmente nos ferrofluidos, o pH é fixado entre 2 e 2,5, e a força iônica é inferior a 10^{-2}mol/L [47].

Geralmente, o que rege os sistemas coloidais em meio aquoso é o equilíbrio entre as forças atrativas (Van der Waals e dipolar magnética) e as forças repulsivas (eletrostática e estérica) e é bem descrito por teorias clássicas, tais como a DLVO. Mas, quando o próprio solvente é composto exclusivamente de íons ou moléculas carregadas, como no caso dos líquidos iônicos, o papel da eletrostática é mais difícil de ser avaliado. Teorias clássicas, como a equação de Poisson-Boltzmann, não conseguem explicar o comportamento desses novos solventes porque, até mesmo algumas propriedades físicas, como a constante dielétrica ou a força iônica, são difíceis de definir [47].

Após discutir as interações atrativas de Van der Waals e as x-DLVO, que são a base da estabilidade dos fluidos magnéticos, mais detalhes podem ser encontrados na referência [47]. Na próxima seção é feito o estudo das nanopartículas magnéticas de Ferrita de Cobalto.

1.2.4 Fluidos Magnéticos à base de nanopartículas de Ferrita de Cobalto

Dispersões coloidais de partículas magnéticas nanométricas formam os líquidos magnéticos ou ferrofluidos, (vide Figura 1.4). Suas propriedades são compostas da combinação das características do fluido como o estado macroscópico e a ordem local da dispersão com as características individuais e/ou interativas dos nanocristais magnéticos.



Figura 1.4: Representação de um ferrofluido. Fluido sintetizado em um curso no GFC (Grupo de Fluido Complexo), Instituto de Física (IF) da Universidade de Brasília (UnB)

1.2.4.1 Estrutura Cristalina de Nanopartículas de Ferritas de Cobalto

A estrutura cristalina das nanopartículas de Ferrita de Cobalto ($CoFe_2O_4$) é do tipo espinélio, (vide Figura 1.5), ou seja, uma estrutura análoga a do “mineral espinélio”, cuja fórmula química é $MgAl_2O_4$. Esses materiais serão denominados ferritas quando um dos cátions metálicos for um ferro trivalente.

A fórmula química geral de Ferritas do tipo espinélio é MFe_2O_4 na qual M é um metal divalente que segue a regra do período do ferro (por exemplo: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}), ou seja, um arranjo formado por um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio que produzem 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítios B). Os sítios A e B são parcialmente ocupados com 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos preenchidos por cátions metálicos [71].

É possível classificar os sítios em diretos, inversos e mistos, de acordo com a disposição dos cátions nos interstícios que é dada através da representação cristalográfica abaixo:



em que x é o parâmetro de ocupação dos sítios pelos íons metálicos e varia de 0 a 1.

Para $x = 0$, o espinélio é chamado de normal ou direto, e acontece somente quando existem íons divalentes M^{2+} nos sítios tetraédricos e os íons Fe^{3+} obedecendo à fórmula $[M^{2+}]_A [Fe^{3+}]_B O_4$. Quando $x = 1$, o espinélio é classificado como inverso, e acontece se, e somente se, íons de Fe^{3+} forem distribuídos igualmente entre os sítios A e B e os íons de metais divalentes repartidos nos sítios B restantes, ou seja, se representado pela fórmula $[Fe^{3+}]_A [Fe^{3+}M^{2+}]_B O_4$. Ambas as estruturas descritas representam casos extremos. A ferrita é dita mista quando a distribuição catiônica for intermediária.

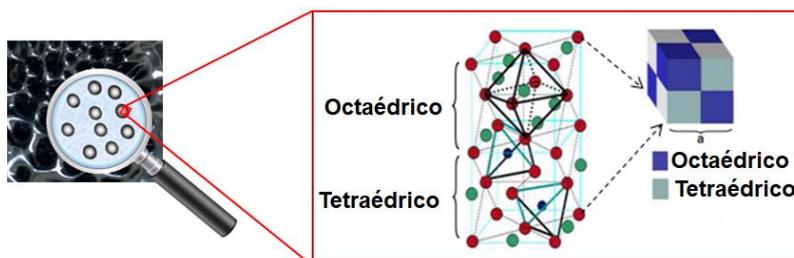


Figura 1.5: Estrutura cristalina do tipo Espinélio. (Figura adaptada de [71])

1.2.5 Síntese de um fluido magnético do tipo EDL-MF

Nesse tópico, o objetivo é compreender a elaboração de nanocoloides magnéticos, ou síntese de nanopartículas magnéticas que, de modo geral, é constituída de três etapas, como pode ser observado na Figura 1.6.

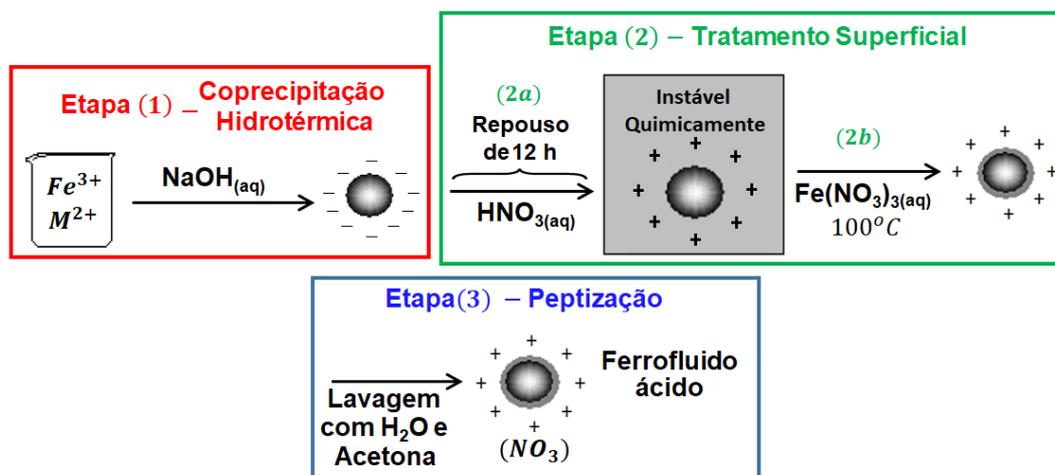


Figura 1.6: Diagrama esquemático da síntese de um fluido magnético do tipo EDL-MF

Na etapa (1) ocorre a coprecipitação, isto é, uma condensação química, no caso uma mistura de cátions divalentes M^{2+} e de Fe^{3+} , em um meio alcalino, para obter nanopartículas de ferrita [77]. Sendo que M^{2+} pode ser Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} .

No mecanismo de condensação das partículas, ocorrem dois processos simultâneos: a nucleação, ou formação de germes cristalinos, e o crescimento cristalino da partícula¹. O mecanismo de condensação tem seu início logo após a supersaturação das espécies iniciais e término quando a concentração dessas espécies se torna bastante pequena. Quando a nucleação é predominante, torna-se preferencial a formação de partículas pequenas, em caso contrário, partículas com maiores tamanhos são esperadas [78].

O monitoramento desses dois fenômenos torna possível o controle de várias propriedades das partículas que serão obtidas, tais como: morfologia e distribuição

¹ Fenômeno predominante quando os precursores condensam-se em torno dos germes existentes.

geométrica. Propriedades do fluido resultante, como a magnetização de saturação e a anisotropia ótica (birrefringência) também podem ser monitoradas, uma vez que as características estruturais e morfológicas das nanopartículas sintetizadas prevalecem [78]. Ao término desta etapa, obtém-se nanopartículas na forma de precipitado.

A etapa (2), denominada de tratamento superficial, é dividida em duas partes: (2a) onde o sistema é acidificado com ácido Nítrico e deixado em repouso por 12h, depois as partículas ficam carregadas positivamente, e (2b) na qual a dispersão coloidal magnética é fervida a 100°C na presença de uma solução de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), por aproximadamente 15 minutos [71], [79].

Ao fim da etapa (2b) a força iônica é muito alta para permitir a peptização das partículas, então é preciso realizar sucessivas lavagens da solução com uma solução de água/acetona, agitando as partículas que serão decantadas sobre uma placa magnética, antes da aspiração do sobrenadante e controlar a força iônica de modo a permitir a dispersão das nanopartículas dentro de uma solução aquosa de pH aproximadamente 2. Esse procedimento corresponde à etapa (3) da Figura 1.6 [71].

A síntese de nanopartículas magnéticas é usualmente realizada em um meio aquoso homogêneo. Neste estudo, visando o desenvolvimento de novos materiais avançados, utilizamos um meio de síntese complexo: uma dispersão aquosa de Lap 1%, cujo preparo será descrito detalhadamente na seção 3.1.

1.3 Nanossilicatos

Um dos minerais mais abundantes no solo, as argilas² formam um pequeno grupo de minerais dentro dos nanossilicatos³ que são compostos de partículas micro-cristalinas [44]. Muito utilizadas em uma gama de processos industriais [80] como matéria-prima para diversos processos e produtos fabricados pelo homem, desde materiais de construção e cerâmica à catálise e armazenamento de lixo radioativo de alto nível de periculosidade[81].

² Não existe uma nomenclatura uniforme para as argilas, porém segundo o Handbook of Clay Science, 2006, Elsevier, as argilas minerais, esmectitas ou nanossilicatos fazem parte de uma classe de filossilicatos hidratados que compõem parte de rochas, sedimentos e o solo. Nesta tese só será considerado esse tipo de argila [81].

³ **Nanopartículas** cujo tamanho situa-se entre 1 e 100 nanômetros (nm) **Silicato** é um composto de silício e oxigênio (Si_xO_y), com um ou mais metais e algumas vezes hidrogênio.

As Argilas naturais contêm muitas impurezas e uma alta heterogeneidade dificultando seu estudo e entendimento. No entanto, com o avanço da química moderna, argilas sintéticas, com propriedades físico-químicas controladas, começaram a ser produzidas, proporcionando estudos na área teórica [82]–[84] e experimental [85]–[88], o que possibilita o uso como sistemas modelo [89], [90] e aplicações tecnológicas no ramo de novos nanomateriais [91]. A vantagem das argilas sintéticas é o fato de possuírem uma distribuição de carga mais homogênea e um número significativo menor de impurezas (como carbonatos hidróxidos, sílica e matéria orgânica) quando comparado com suas contrapartes naturais [81], [92]. Mais detalhes sobre argila sintética podem ser vistos no Apêndice A.

1.3.1 Intercalação de água

As argilas são altamente hidrofílicas⁴. Quando submetidas à umidade, ocorrem dois processos de hidratação: a absorção e a adsorção, ilustradas na Figura 1.7.

A absorção é um processo de hidratação no qual os cátions das intercâmbios que estão livres são solvatados pela água, essa interação depende diretamente de três parâmetros: a temperatura, a pressão e a umidade. Outro processo de absorção ocorre quando a água se insere na argila ficando presa na estrutura cristalina octaédrica das camadas, existindo até aproximadamente 500 °C [81].

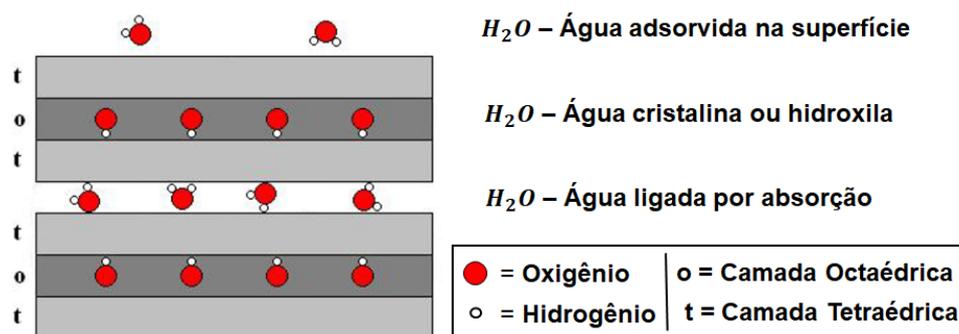


Figura 1.7: Representação da água absorvida no espaçamento lamelar, cristalina (hidroxila) dentro da estrutura, e adsorvida na superfície de grão [81].

⁴ Hidrofílico vem de hidrófilo (que gosta de água), que é uma molécula ou outra entidade molecular que é atraída pelas moléculas de água e tende a ser dissolvida pela água.

A adsorção é o processo que ocorre quando a água é atraída para a superfície da argila ficando presa na estrutura interna como hidroxilas (OH^-) ou nos espaços interlamelares na forma de água o que provoca uma expansão basal, que depende da carga líquida das camadas e das contribuições Coulombianas entre cátions vizinhos e a camada hospedeira.

A capacidade de adsorver e absorver água são duas das características mais importantes da argila, por essa razão são classificadas como expansível ou não expansível. Porém, é importante salientar que todas as argilas adsorvem, mas não necessariamente absorvem água.

1.3.2 Esmectitas

As Esmectitas compõem um grupo de argila mineral cujos grãos (Figura 1.8 (a)) são formados por partículas de escala microscópica, provenientes de um aglomerado de camadas (Figura 1.8 (b)) que possui uma estrutura de empilhamento, como ilustrado na Figura 1.8 (c). Estas características são conseqüências das propriedades de carga elétrica da cada camada intercalar (Figura 1.8 (d)). Um fato importante a ressaltar é que o íon intercalante pode ser substituído por outro íon através do processo de troca iônica [88], [93]–[99].

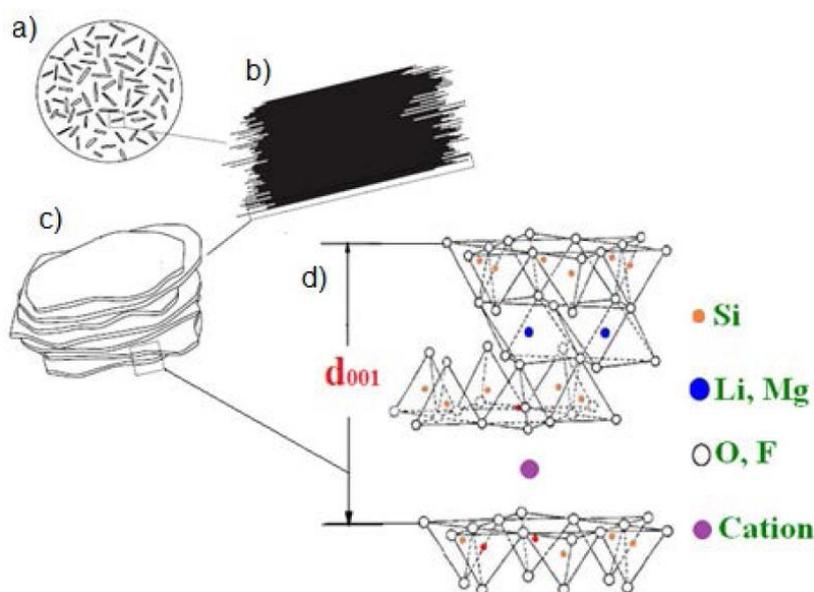


Figura 1.8: a) grãos de argila; b) partícula de argila na escala microscópica formada por aglomeramento de camadas; c) configuração de uma camada dentro da partícula; d) partícula de argila em escala atômica, estrutura cristalina [81].

A célula unitária de uma esmectita é composta por 20 átomos de oxigênio e 4 grupos hidroxilas em um arranjo com 8 tetraedros, 6 octaedros e 4 cavidades hexagonais formadas por átomos de oxigênio na superfície, que formam uma camada octaédrica entremeadada por duas camadas tetraédricas idênticas.

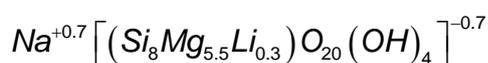
O principal interesse científico e tecnológico em esmectitas se deve a sua capacidade de expandir, mais comumente causada pelas interações com a água. Raramente são encontradas na natureza sem a presença de água, conseqüentemente, estas interações com água devem ser consideradas, em qualquer estudo realizado com este tipo de argila, como no caso da captura de CO [29], [100], [101], armazenamento de resíduos nucleares [102], remoção de metais pesados [103] ou para liberação de drogas [104]. Embora as interações H₂O-esmectitas venham sendo extensivamente estudadas e relatadas, muitos casos reais ainda não estão completamente esclarecidos [81].

As argilas são divididas em alguns subgrupos: montemorilonitas, bedeitas, hectoritas, saponitas, nontronitas. Neste trabalho, a argila que será utilizada como meio de síntese, como está descrito nas seções 3.1 e 3.2, e comumente estudada é a Lap, que faz parte do grupo das montemorilonitas.

1.3.2.1 Laponita

A Laponita (Lap) é uma argila inteiramente sintética do tipo esmectita, formada pela combinação de sais de magnésio de sódio e lítio com silicato de sódio a taxas e temperatura cuidadosamente controladas, originando um precipitado amorfo que é cristalizado parcialmente à temperatura elevada. Este produto resultante é filtrado, lavado, seco e moído resultando em um póbranco e fino com densidade igual a 2,53g/cm³, com os cristais dispostos em pilhas mantidas eletrostaticamente por compartilhamento de íons de sódio na região intercalar entre cristais adjacentes.

Existem diferentes tipos de Lap disponíveis, sendo os mais estudados a Lap RD e a Lap XLG, tendo este último com menor teor de metais pesados. A composição química, no caso de uma Lap de Sódio típica (Lap RD, como a que foi usada neste trabalho), é 66,2% de SiO₂, 30,2% de MgO, 2,9% de Na₂O e 0,7% de Li₂O dada pela seguinte fórmula química [105]:



A fórmula química acima mostra a presença de átomos de oxigênio e grupos OH⁻, enquanto alguns átomos de magnésio são substituídos por lítio, formando uma carga negativa líquida que é balanceada por cátions intercalares, predominantemente íons sódio.

A Lap pertence à família das argilas expansíveis 2:1 que possui mesoestrutura de silicato em camadas. Sua célula unitária é composta por seis íons octaédricos de magnésio sanduichados entre duas camadas de átomos de silício tetraédricos equilibrados por grupos de vinte átomos de oxigênio e quatro grupos de hidroxilas formando a estrutura cristalina como mostrado na Figura 1.9.

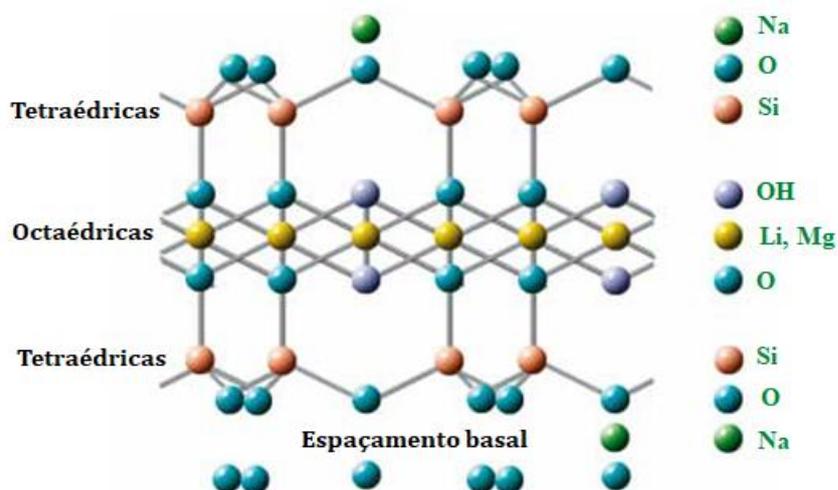


Figura 1.9: A estrutura cristalina da Laponita, com uma dupla camada de sítio tetraédrica e no meio uma camada octaédrica, figura adaptada [105].

Altamente hidrofílico, o pó da Lap hidrata e incha na presença de umidade. Quando disperso em água, uma suspensão coloidal de nanopartículas carregadas com o formato de discos, oriundas da união de aproximadamente 1500 células unitárias é formada. A liberação dos íons de sódio (Na⁺) leva a uma carga negativa nas faces, com os íons formando camadas duplas em torno deles, enquanto um processo de protonação dos grupos OH, localizado onde a estrutura cristalina termina, forma uma carga positiva na borda, conforme a Figura 1.10. Isto ocorre quando a dispersão é realizada em condições experimentais normais, ou seja, o pó de Lap é adicionado à água deionizada, sem pH fixo, o que proporciona um pH resultante de aproximadamente 10 [43], [106]. Assim, as dispersões de Lap são, geralmente, consideradas suspensões monodispersas de plaquetas únicas de alta pureza, formando um sistema de modelo rígido com nanopartículas que possuem, aproximadamente, 25nm de diâmetro e 0,7nm de espessura, como mostra a Figura 1.10, além de uma carga total de $1,05 \times 10^3 e^-$ possui uma área superficial igual a $370m^2/g$.

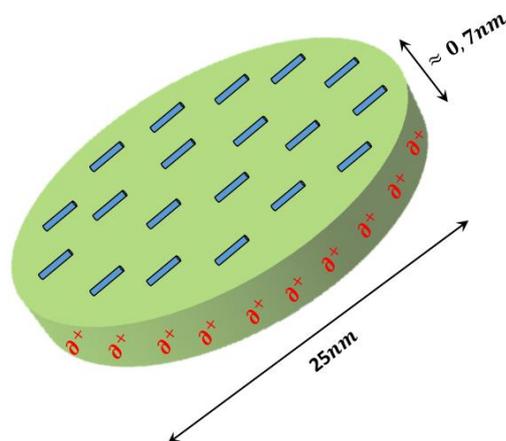


Figura 1.10: Partícula de Laponita em forma de disco em solução aquosa, com tamanho de 25 nm de diâmetro e 0,7 nm de espessura. Tem cargas negativas na face e pequena quantidade de cargas positivas na borda.

Existem alguns tipos de interações Lap-Lap relevantes que podem estar presentes nas dispersões de Lap, como a atração Van der Waals (isotrópica), bem como a interação eletrostática complexa (e anisotrópica), que pode ser repulsiva (face – face, aro – aro) ou atraente (aro – face), como mostra a Figura 1.11. Estas estruturas são as mais estudadas, tanto em trabalhos com simulações teóricas quanto experimentais.



Figura 1.11: Configurações típicas de "castelos de cartas" com maior concentração da esquerda para a direita. Os anéis típicos de três e quatro plaquetas são esquematicamente ilustrados como inserts; As setas apontam para tais anéis que ocorrem dentro dos clusters [107].

A Figura 1.11 mostra as interações atraentes (aro – face) que são formadas a partir dos íons sódio mantidos em uma região difusa nos dois lados do cristal de Lap disperso, conhecidos como camadas duplas elétricas (Figura 1.9). A adição de compostos polares na solução (por exemplo, sais simples, surfactantes ou aditivos etc.) reduzirá a pressão osmótica, o que torna a camada dupla elétrica mais fina e permite que as cargas positivas mais fracas

na borda dos cristais interajam com as superfícies negativas de cristais adjacentes. Esse processo pode continuar e formar uma estrutura denominada de "castelo de cartas" [105], [108].

Próximo passo é abordar e entender a dinâmica do envelhecimento e o problema da reprodutibilidade, a fim de esclarecer as duas principais questões que causaram ao longo dos anos uma considerável controvérsia sobre a Lap e o preparo das dispersões à luz dessas duas questões. Em seguida, uma breve discussão sobre o diagrama de fases.

(i) **Envelhecimento e Reprodutibilidade:**

Os estudos experimentais sobre suspensões de Lap devem levar em consideração a evolução do envelhecimento das amostras, que ocorre em uma gama muito grande de concentrações de argila e sal, acima da fração volumétrica de 0,4% (W/W)[105]. Uma vez que as amostras de Lap envelhecem de um estado inicialmente líquido até um estado na forma de gel dentro de um intervalo de tempo (minutos / horas / meses) que varia de acordo com as concentrações de argila e sal, ou seja, são dispersões altamente tixotrópicas⁵ [108] e esse envelhecimento interfere na observação da maioria das características, logo, negligenciar a dependência do tempo de espera e o envelhecimento da amostra causa uma interpretação errônea das medidas e induz controvérsia e erros na comparação de diferentes resultados [108].

O envelhecimento das suspensões de Lap está bem documentado em [106], [108]. Os autores mostram que, para concentrações abaixo de 1%, existe uma separação de fases definitiva em amostras com idade superior a um ano. No entanto, com suspensões com concentrações de aproximadamente 1%, as partículas de Lap permanecem em um estado de líquido isotrópico mesmo após o envelhecimento.

A reprodutibilidade foi bem discutida em [108], onde é afirmado que, embora uma comparação quantitativa em termos de tempos de espera obtidos por experimentos baseados em diferentes métodos de preparação ou mesmo em diferentes lotes de Lap não seja possível, as fenomenologias básicas obtidas em diferentes concentrações de argila e sal poderiam ser comparadas. De fato, diferentes procedimentos de preparação das amostras, diferentes tipos/lotos de Lap e diferentes concentrações de sal e Lap, podem interferir na velocidade de envelhecimento e, dessa forma, na reprodutibilidade.

⁵ Propriedade de um fluido não-newtoniano ou pseudoplástico. É uma designação dada para o fenômeno no qual um coloide muda sua viscosidade, ou seja, do estado de gel para líquido ou líquido para gel.

(ii) Rota de preparo das dispersões:

Na literatura existem várias rotas de preparo para as dispersões de Lap e as usadas neste trabalho estão devidamente citadas no capítulo 3. Pelas razões discutidas acima, um protocolo preciso e sempre idêntico para a preparação de amostras é crucial para obter resultados confiáveis e reproduzíveis. Em poucas palavras, as etapas necessárias para esse fim são:

1. Dispersar o pó da Lap em água deionizada ou na concentração de sal desejada, onde o pó deve ser colocado de maneira sutil para não formar aglomerados;
2. Agitar o sistema vigorosamente por um tempo fixo. (Agitação mecânica ou magnética);

Alguns trabalhos da literatura indicam que as amostras devem passar por um processo de filtração após o término da agitação. E que devem ser produzidas e guardadas em um ambiente inerte, que pode ser obtido borbulhando N_2 [108].

(iii) Diagrama de fases:

As primeiras investigações que deram origem ao diagrama de fases da Lap, ilustrado na Figura 1.12, foram realizadas em 1995 por Mourchid e colaboradores [109], que relataram uma fenomenologia rica em diferentes concentrações de argila e forças iônicas, através de medidas reológicas, osmométricas e de birrefringência. Esse diagrama foi o mais usado e é o mais conhecido na literatura [106], [108].

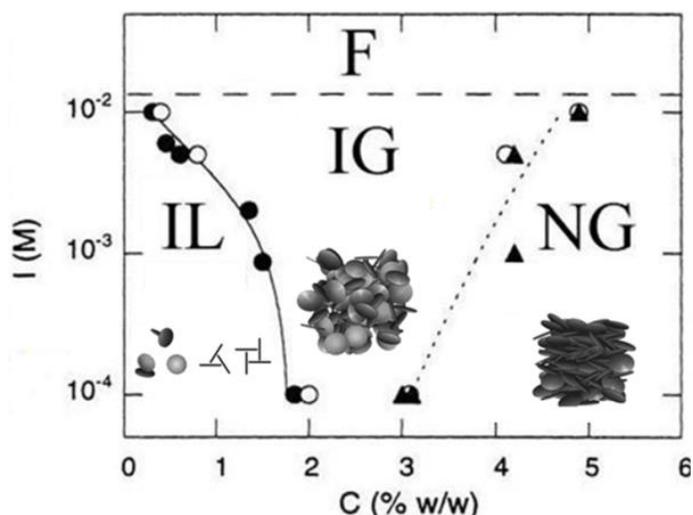


Figura 1.12: Diagrama de fase retirado das referências [105], [107], [110] e adaptado.

A Figura 1.12 apresenta o diagrama de fase de suspensões de Lap em água, no qual o NaCl foi utilizado como eletrólito. Várias regiões foram identificadas: com baixa força iônica, é encontrado um líquido isotrópico (IL) para baixa concentração de Lap, enquanto um gel isotrópico (IG), seguido de um gel nemático (NG), é obtido com aumento da concentração de Lap. A floculação (F) é observada com alta força iônica para todas as concentrações de argila investigadas.

Na região **F** da Figura 1.12, para qualquer quantidade de Lap em concentrações de eletrólito acima de $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$, a suspensão não é estável e verifica-se a separação da fase água-argila, ou seja, ocorre floculação, uma vez que o comprimento de *Debye*⁶ diminui com o aumento da força iônica.

Na região IL, os aglomerados, formados por plaquetas de Lap, têm a estabilidade coloidal garantida devido à interação eletrostática entre eles, via repulsão entre duplas camadas elétricas, além de estarem suspensos pelo movimento Browniano.

A densidade e o tamanho dos agregados dependem da concentração eletrolítica, pois esta influencia o comprimento de Debye. De uma maneira geral, nesta fase, a solução possui um aspecto líquido e transparente com uma viscosidade dependente da concentração do sal, e os aglomerados são bem pequenos. Com aplicação de altos valores de campo elétrico esta fase pode se tornar birrefringente e em regime diluído um líquido Newtoniano, entretanto, próximo à linha de transição IL-IG, a fase IL pode apresentar um comportamento não-Newtoniano, inclusive tixotrópico [111].

Na linha de transição IL-IG, a concentração em argila aumenta, ou seja, a estrutura de agregados gelifica. Motivo de diversos estudos experimentais, a natureza dessa transição ainda não é bem compreendida [71], [111].

Na região de IG, observa-se um gel no qual as plaquetas de Lap possuem orientação randômica do ponto de vista macroscópico, e onde o arranjo detalhado local das plaquetas depende da concentração do eletrólito. Por exemplo, se a concentração for abaixo de 0,001 - 0,01 mol/L a solução será transparente o olho nu, porém, ao se aproximar da região **F**, a estrutura torna-se micrométrica espalhando luz visível, logo, um gel opaco.

⁶ Corresponde é a escala de comprimento sobre a qual cargas elétricas projetam o campo elétrico em um coloide; Distância necessária para potencial eletrostático decair em $1/e$ e está relacionado à espessura da dupla camada elétrica difusa[47].

Na linha de transição IG-NG, as plaquetas e/ou pequenos aglomerados são orientados um em relação ao outro, em domínios de escala macroscópica. A natureza dessa transição é menos clara que o caso da transição IL-IG.

Na fase NG, observa-se uma ordem nemática macroscópica das plaquetas, no caso da birrefringência. Há poucos estudos experimentais detalhados desta fase, exceto em concentração alta de argila, ou seja, próxima à desidratação, onde estas argilas não devem ser discutidas mais como coloides e sim no contexto geral de intercalação composta.

As fases discutidas, a partir do diagrama da Figura 1.12, são bastante semelhantes àquelas encontradas nos cristais líquidos, quanto às dispersões coloidais de argila. As propriedades físico-químicas dessas suspensões são dependentes de parâmetros como pH, concentração de Lap e concentração do eletrólito.

O estudo de Mourchid que originou o diagrama de fases não levou em consideração o envelhecimento das amostras, o que proporciona uma interpretação errônea da região IL, pois uma amostra que pertence a essa região, quando envelhece, deixa de ser um líquido isotrópico. No entanto, abriu caminho para um grande número de investigações experimentais e teóricas subsequentes que partem desse estudo e consideram o envelhecimento das amostras no tempo. Com o aumento da concentração de partículas, embora ainda seja muito baixo para coloides normais, as soluções Laponita passam por transições líquido-sólido.

Existem ainda outras transições não contempladas no diagrama de Mourchid, são elas: transição de vidro de Wigner e transição nemática [52]. Essas transições ainda são motivo de controvérsia [56]. Enfim, apesar de muitas investigações experimentais [56] e teóricas [55], envolvendo as interações e transições que compõem um diagrama de fases ainda permanecem inúmeras questões em aberto a serem investigadas.

O próximo passo será entender os métodos que foram usados para analisar e compreender as amostras produzidas e estudadas no decorrer desta pesquisa.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

Este capítulo tem como objetivo a apresentação de todos os métodos experimentais utilizados para estudar, compreender e caracterizar física e quimicamente o material estudado neste trabalho. Como introdução a cada uma das técnicas, alguns aspectos físicos serão realçados, mais como caráter didático, pois não se pretende aqui entrar em detalhes de suas riquezas.

2.1 Microscopia óptica

As medidas de microscopia ótica foram realizadas em dois microscópios que estão situados nos laboratórios do Grupo de fluidos Complexos (GFC) e no Laboratório de Estudos em Nanossilicatos (LENS), do Instituto de Física (IF) da Universidade de Brasília (UnB). Estes microscópios estão ilustrados respectivamente nas fotos da Figura 2.1.

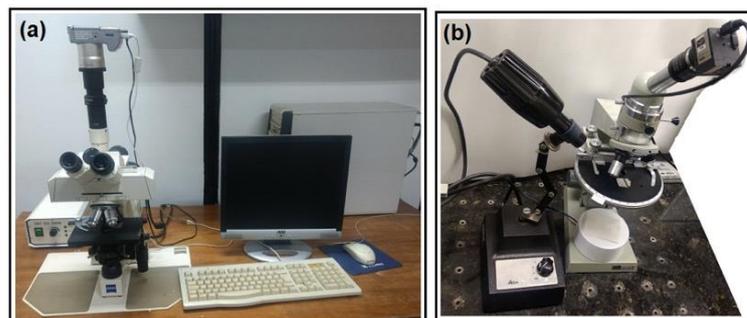


Figura 2.1: Fotos dos microscópios utilizados **a)** Microscópio Axiostar Plus, do GFC; **b)** Microscópio AusJena, do LENS.

O microscópio da Figura 2.1 a) é um Axiostar Plus com lente de aumento de 5x, 10x, 20x, 40x e 100x, foram usadas todas menos a de 100x, e equipado com uma câmera digital ligada a um computador. A Figura 2.1 b) representa um microscópio AusJena com lente de aumento de 5x, 10x, 15x, 25x e é equipado com uma câmera THORLABS Resolução de pixels

de 1024 x 768 ou 1280 x 1024, com 30fps ou 15fps e USB 2.0 ligada em um computador e a uma fonte de luz em que sua luminosidade pode ser controlada para permitir observações por reflexão e difração.

Essa técnica é utilizada com o intuito de observar se fluidos magnéticos, após serem sintetizados, são homogêneos ou heterogêneos nessa escala de observação e se possuem aglomerados. Exemplos para estes casos podem ser vistos na Figura 2.2.

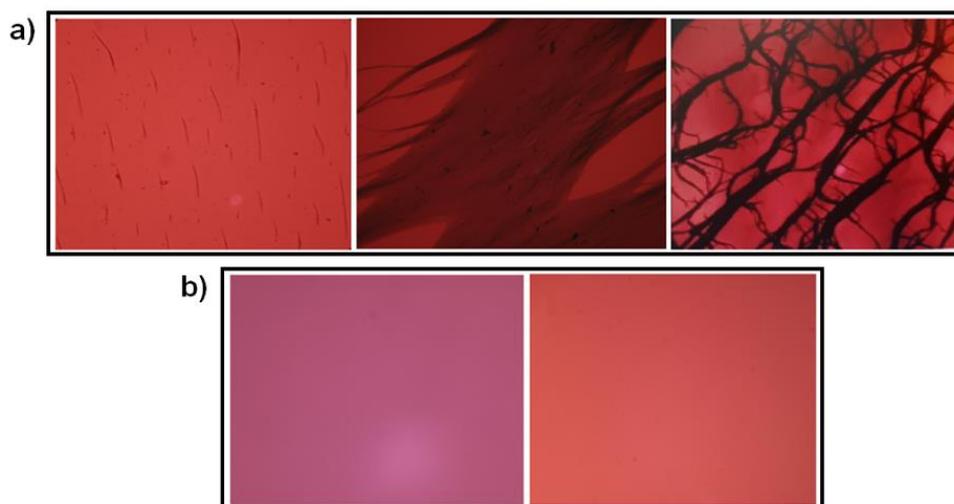


Figura 2.2: Representação de fluidos magnéticos fotografados através de um microscópio. **a)** Mostra a formação de estruturas (aglomerados) devido à aproximação de um ímã. **b)** Representação de dois fluidos magnéticos homogêneos [58].

Quando uma dispersão com nanopartículas é observada em um microscópio, encontra-se a imagem representada pela letra b) da Figura 2.2, uma vez que não é possível ver partículas nanométricas nestes aparelhos e esse aspecto não muda mesmo quando um ímã é aproximado. Em fluidos magnéticos com aglomerados, com o processo de encostar e afastar o ímã várias vezes, pode-se observar a formação de estruturas, como ilustrado na letra a) da Figura 2.2. Isto ocorre porque estes *clusters* se orientam com as linhas do campo magnético. É importante ressaltar que, antes de encostar o ímã, a imagem vista é homogênea como as imagens mostradas na letra b) da Figura 2.2. As estruturas citadas acima podem aparecer também em casos de fluidos magnéticos homogêneos com nanopartículas perfeitamente dispersas, quando nestes existe uma grande concentração de nanopartículas. Maiores detalhes em [58].

2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica sintonizada nas vibrações dos átomos de uma molécula. O espectro é obtido a partir de uma fração da radiação de IR incidente absorvida em uma energia específica após atravessar uma amostra, e os picos gerados no espectro são devidos às frequências de vibração das moléculas que compõem a amostra. Uma molécula mostra absorções por infravermelho quando possui uma característica específica, ou seja, o seu momento de dipolo elétrico deve mudar durante o movimento [112].

A interação da radiação com a matéria está relacionada com as mudanças nos dipolos moleculares⁷ que, por sua vez, estão associadas as vibrações e rotações. Para uma molécula absorver a luz infravermelha são necessárias duas condições: a primeira é que a molécula deve ter uma vibração durante a qual a mudança no momento dipolar (μ) em relação à distância (x) é diferente de zero, ou seja, $(\frac{\partial\mu}{\partial x} \neq 0)$, caso contrário, as vibrações são inativas no infravermelho, logo $(\frac{\partial\mu}{\partial x} = 0)$; a segunda, é que a energia da luz que incide sobre uma molécula deve ser igual à diferença do nível de energia vibracional dentro da molécula⁸ (ΔE_{Vib})[113].

Os átomos que compõem uma molécula podem se movimentar um com relação aos outros, podendo sair do seu plano atual ou provocar alterações no comprimento das ligações químicas [112]. Estes movimentos estão demonstrados na Figura 2.3.

Uma molécula que possui átomos terminais diferentes, os dois modos de alongamento não são mais vibrações simétricas e assimétricas de ligações semelhantes, mas terão proporções variáveis do movimento de alongamento de cada grupo ilustrado da Figura 2.3. E, mesmo para moléculas bastante simples, sempre pode haver muitas vibrações diferentes a serem observadas [112].

⁷ O momento dipolar é uma medida da assimetria de carga de uma molécula, uma quantidade vetorial, tendo magnitude e direção. A magnitude do momento dipolar é calculada a partir da equação, $\mu = qr$, onde μ é a magnitude do momento de dipolo, q a carga do dipolo e r a distância entre os átomos[113].

⁸ $\Delta E_{Vib} = hcW$, é a diferença de nível de energia vibracional em uma molécula, onde c a velocidade da luz (3×10^{10} cm/s), h a constante de Plank (6.63×10^{-34} Js) e W o número de onda em cm^{-1} [113].

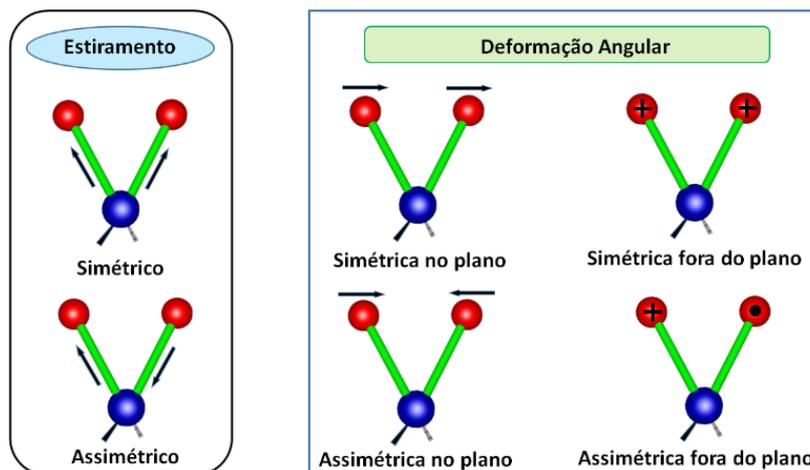


Figura 2.3: Descrição dos movimentos e/ou vibração dos átomos que compõem as moléculas.

Os espectrômetros de IR vão desde sofisticados instrumentos de bancada a instrumentos portáteis, possuem um interferômetro e utilizam um processo bem estabelecido da transformada de Fourier.

2.2.1 Instrumento de Medida

Em um espectrômetro, a radiação passa através de um interferômetro para a amostra antes de atingir um detector. Um filtro elimina as contribuições de alta frequência ampliando o sinal, depois, com um conversor, os dados são passados de um formato analógico para um digital e transferidos para o computador onde será efetuada uma transformada de Fourier [112]. Uma descrição mais detalhada do funcionamento pode ser vista no Apêndice B.

A resolução de um instrumento é dada pela diferença máxima de caminho (cm) entre os dois feixes, o qual delimita a resolução do comprimento de onda (cm^{-1}). Não é fácil obter alta resolução, uma vez que a precisão óptica e do mecanismo de movimento do espelho é difícil de ser atingida em deslocamentos mais longos.

Os espectros FTIR analisados nesta pesquisa foram medidos usando um espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Frontier, (vide Figura 2.4), que possui um espectro com comprimentos de onda (λ) situado entre 4000 a 400cm^{-1} e resolução de 4cm^{-1} . Além do Software Spectrum 1 DTM, com recursos completos para controle do instrumento e gerenciamento dos dados, permitindo facilmente a aquisição e o processamento dos dados. Este equipamento está instalado no Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada (LNAA) da Universidade de Brasília – UnB.

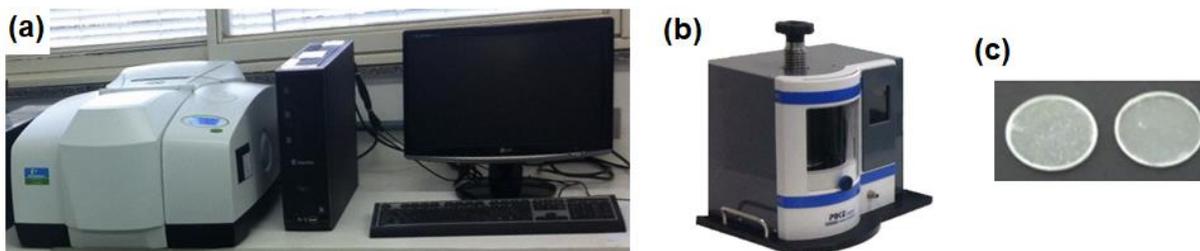


Figura 2.4: Equipamento instalado no laboratório LNAA; a) Espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Frontier; b) Prensa hidráulica, usada para preparar as amostras a serem medidas, como as ilustradas na letra c).

Existem vários métodos de fazer medidas de FTIR para adquirir os espectros a serem analisados. O método usado será descrito e discutido na seção 2.2.2.

2.2.2 Métodos de medidas

Com entendimento acerca da técnica de IR e o funcionamento básico dos aparatos experimentais, o próximo passo é compreender o método de medida usado. Existem vários métodos que podem ser aplicados para medir os mais diversos tipos de amostras, sejam elas líquidas, sólidas ou gasosas.

A espectroscopia de transmissão é um método baseado na absorção da IR, no qual a radiação, com comprimentos de onda específicos, atravessa a amostra. Essa análise é possível para amostras líquidas, sólidas ou gasosas [112]. Há diferentes tipos de células usadas para colocar as amostras durante as medidas de FITR, que variam de acordo com o estado físico da amostra em questão.

As amostras sólidas podem ser preparadas de três maneiras para serem medidas. A primeira forma é fazer discos de halogenetos cristalinos. O halogeneto⁹ mais usado é o brometo de potássio (KBr). Ele é macerado e uniformizado com um pouco de amostra em um almofariz, (ambos macerados o máximo possível e separadamente), depois prensado a uma pressão de 10 toneladas com uma prensa hidráulica (vide Figura 2.4 b) o que forma um disco (vide Figura 2.4 c)) que deve ser fino o suficiente para manusear e não absorver muita

⁹ É um grupo de minerais que possuem como ânion principal os íons halogênicos Cl⁻, Br⁻, F⁻ e I⁻. De acordo com o ânion predominante, (ânion coordenador e/ou centralizador) os minerais deste grupo podem ser subdivididos em: fluoretos, cloretos, brometos e iodetos. Os halogenetos constituem cerca de 141 minerais (fluoretos: 46, cloretos: 72, brometos: 4 e iodetos: 6). No caso, o KBr é completamente transparente na região do infravermelho médio [144].

radiação, ou seja não ficarem opacas. As outras formas de preparo para medir por transmissão e outras formas de medidas podem ser vistas no Apêndice B.

2.2.3 Análise Espectral

Um espectro de infravermelho, geralmente, é dividido em três regiões denominadas de acordo com o comprimento de onda, são elas: infravermelho distante ($< 400\text{cm}^{-1}$) que fornece informações sobre as vibrações de moléculas com átomos pesados, o médio (4000 a 400cm^{-1}) e o próximo (13.000 a 400cm^{-1}) [114].

- a) **Infravermelho distante ($< 400\text{cm}^{-1}$):** fornece informações sobre as vibrações de moléculas com átomos pesados, vibrações de esqueleto molecular, torções moleculares e vibrações de uma rede cristalina [112].

- b) **Infravermelho médio (4000 a 400cm^{-1}):** nesta região estão compreendidas uma vasta gama de bandas e/ou ligações, divididas em 4 novas regiões descritas abaixo com seus respectivos exemplos [112]:
 - (i) São as vibrações das ligações fundamentais, ou simples que ocorrem entre 4000 a 2500cm^{-1} , geralmente devido ao alongamento das ligações O–H, N–H e C–H.
 - (ii) De 2000 a 1500cm^{-1} encontram-se as bandas decorrentes do alongamento das ligações duplas, como exemplo: C=C, C=O e C=N.
 - (iii) As absorções de alongamento de ligação tripla aparecem nos espectros entre 2500 a 2000cm^{-1} , por causa da alta força constante dessas ligações, como no caso de C≡C, C≡N. Entre 2400 e 2200cm^{-1} também é possível encontrar algumas absorções de alongamento X–H, sendo X o átomo mais pesado, com exemplo o Si e P.
 - (iv) É a região entre 1500 e 600cm^{-1} , conhecida como Impressão digital da amostra, geralmente contém uma série complicada de bandas de absorção produzindo um padrão para cada.

- c) **Infravermelho próximo (13.000 a 400cm^{-1}):** são sobreposições e/ou combinações das bandas de alongamento (C–H, N–H e O–H) fundamentais que ocorrem nos comprimentos de 3.000 a 1700cm^{-1} , possuem pouca

intensidade, de modo que geralmente não são utilizadas para fazer análises qualitativas [112].

Na literatura existe uma imensa gama de espectros de IR conhecidos, sendo assim, muitos tipos de ligações químicas que já foram identificadas, de modo que a análise feita pico a pico no espectro propicia o reconhecimento das ligações presente no composto a ser analisado [112], [114]. Outro tipo de análise que pode ser efetuada é a quantitativa e pode ser vista mais detalhadamente no Apêndice B.

2.3 Dicromatometria

A dicromatometria é um método que se baseia na titulação do ferro, vastamente utilizada na determinação do seu teor, ou seja, de sua dosagem em determinadas amostras de minérios, fluidos magnéticos, dentre outras. É um procedimento dividido em 8 etapas que estão ilustradas na Figura 2.5 e que serão descritas e explicadas a seguir:

- 1) Preenchimento da bureta com Dicromato de Potássio ($K_2Cr_2O_7$) com concentração de 0,05M. O procedimento é colocar o $K_2Cr_2O_7$ acima do nível do 0 e abrir a válvula até o menisco chegar no zero. É importante salientar que não pode ficar nenhuma bolha.
- 2) Preparar a solução do Cloreto de Estanho ($SnCl_2$) com concentração de 0,4M, esta precisa ser feita no dia de realização da titulação, pois é muito instável e pode oxidar.
- 3) Uma alíquota de $100\mu L$ de FF (Ferrofluido) é aberta com $10mL$ de HCl concentrado e colocada sobre aquecimento até levantar fervura, forma-se uma solução verde.
- 4) Adicionar $20ml$ de água deionizada. Neste momento a solução torna-se amarela.
- 5) Adicionar $SnCl_2$, gota a gota, na solução fervente até o desaparecimento da cor amarela ou mudança de cor, e, por fim, mais duas gotas de excesso.
- 6) A seguir, a solução deve ser resfriada rapidamente, com auxílio de um banho de gelo e agitação manual, e acrescentar $10ml$ de Cloreto de Mercúrio ($HgCl_2$) saturado mantendo a agitação: irá formar um precipitado branco prateado.

- 7) Na sequência, acrescenta-se 5ml e 2ml de Ácido Fosfórico (H₃PO₄) e Sulfúrico (H₂SO₄) respectivamente, ambos concentrados. Finalizando com 8 gotas do Indicador Difenilamina Sulfonato de Sódio. Sempre com agitação manual para misturar.
- 8) Finalmente, é realizada a titulação do Fe com o K₂Cr₂O₇ que será colocado por meio da bureta, gota a gota, até a mudança de cor para violeta, acrescentando, no fim, uma gota de excesso.

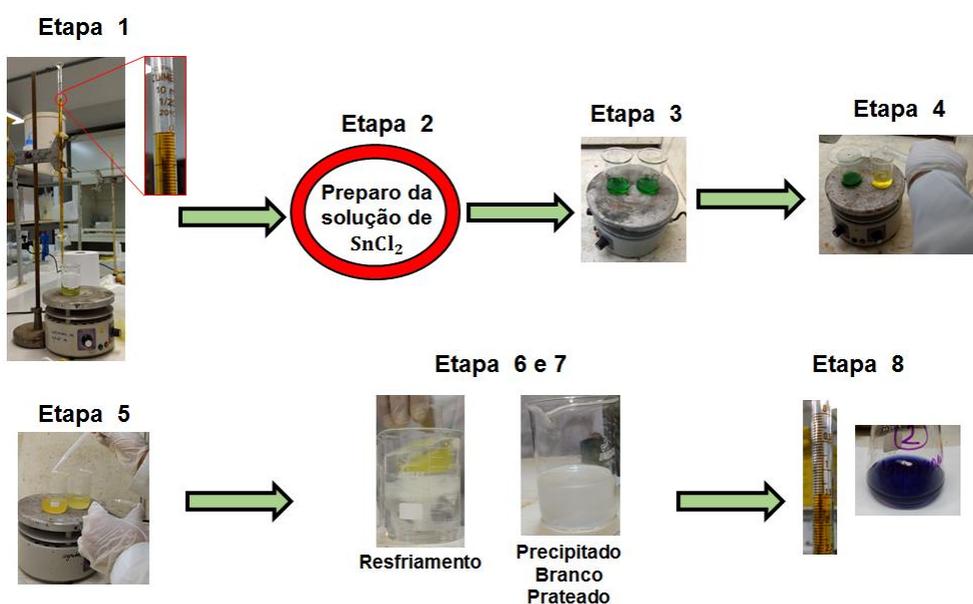
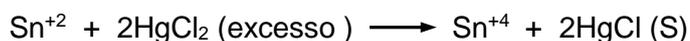


Figura 2.5: Ilustração do processo de Dicromatometria.

O HCl tem como objetivo diluir todo Fe contido na amostra sólida deixando-o na forma de Fe⁺³ que será reduzido para Fe⁺² pelo estanho proveniente do SnCl₂ (Sn foi usado em excesso). Esta redução termina quando acontece a mudança de cor ou desaparecimento da cor amarela. Esse processo pode ser observado na reação química abaixo:



O excesso de Sn⁺² é retirado após a adição rápida da solução de HgCl₂ em excesso, o que provoca o aparecimento do precipitado branco prateado, que ocorre de acordo com a reação química a seguir:



Finalmente, o Fe^{+2} é titulado com a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que oxida o ferro transformando-o novamente em Fe^{+3} , de acordo com a reação química abaixo:



A dicromatometria se baseia nas três reações químicas escritas acima cuja estequiometria está ligada diretamente ao cálculo do teor de ferro descrito abaixo:

$$\eta_{\text{Fe}} = C_{\text{Fe}} \cdot V \quad \text{como,} \quad \eta_{\text{Fe}} = 6 \cdot \eta_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-}$$

então,

$$C_{\text{Fe}} = \frac{6 \cdot \eta_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-}}{V} \quad (2.1)$$

sendo η o número de mol, C a concentração em mol/L e V o volume de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ utilizado na titulação em L.

Todas as soluções que compõem o processo de dicromatometria devem ser preparadas antes e podem ser usadas posteriormente, com exceção do SnCl_2 que é instável. A solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ é pura o bastante para ser considerado como um padrão primário e suas soluções são bem estáveis. A massa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ é pesada de acordo com a concentração molar e ele é dissolvido apenas em água deionizada, geralmente faz-se 1L desta solução e a concentração mais usada é 0,05M.

Para a solução de SnCl_2 (0.04M) dissolve-se 4,55g de SnCl_2 com 3ml de HCl e completa-se com água deionizada em um balão de 50ml. Para obter a solução saturada de HgCl_2 , dissolve-se 61,3g em 200ml de água deionizada sob o aquecimento constante a 100°C . Por fim, para fazer a solução de Difenilamina, dissolve-se 1g em 100ml de H_2SO_4 concentrado.

2.4 Espectrometria de Absorção Atômica

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) se fundamenta na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas, não excitadas e em estado gasoso, como por exemplo: os átomos de ferro, zinco e cobalto.

Para iniciar as medidas de AAS é necessário abrir as amostras de modo a obter apenas uma solução diluída de íons metálicos. As amostras podem ser FF como apresentado no procedimento da Figura 2.6, ou amostras na forma de pó e, neste caso, uma massa precisa é recolhida e submetida ao procedimento de abertura de amostra. Após a abertura, as

amostras a serem analisadas são, então, diluídas de modo que elas possam se encaixar na faixa de concentração adequada para execução das medidas sem que haja efeitos de interferência, são elas: 1 a 5mg/L e 0,5 a 2,5mg/L para Fe e Co respectivamente. Em vista disso, a dicromatometria (vide seção 2.3) pode ser um ponto de partida para as medidas de AAS, pois, com a concentração de Fe conhecida, sabe-se exatamente o quanto se deve diluir ou concentrar, caso contrário, teria que ser feito AAS pelo método da tentativa e erro [65].

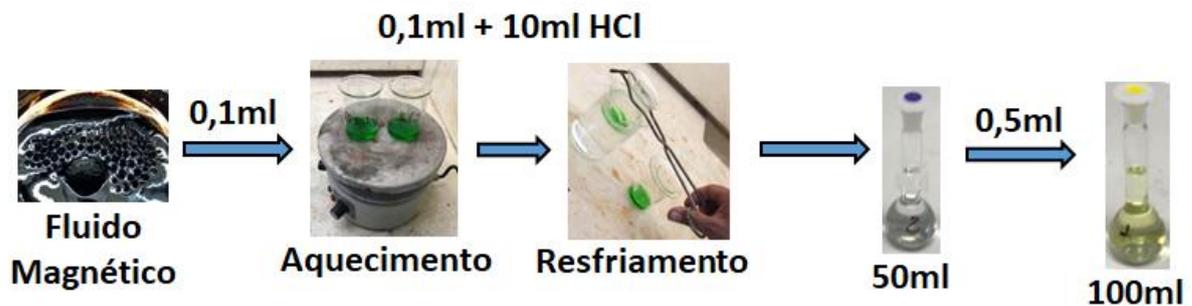


Figura 2.6: Esquema do processo de preparação de amostra pra fazer medida de AAS. Cujos volumes pipetados $V_{FF} = 0,1\text{ml}$ e $V_{PB1} = 0,5\text{ml}$ podem variar de acordo com a diluição a ser realizada.

No geral, o processo de medida inicia construindo uma curva de calibração a partir de soluções padrão dos analitos (vide a Figura 2.7 d)), na qual é realizado um ajuste linear, cujo erro quadrado deve ser, no máximo, de 0,5%. Estas soluções deverão ter concentrações iguais às da faixa de absorção entre 1e 5mg/L no caso do Fe e entre 0,5 e 2,5mg/L para o Co. Com o equipamento calibrado, realiza-se a medição em triplicata, em que cada medida é uma média de uma triplicata realizada pelo próprio equipamento. O valor encontrado tem que estar dentro da faixa de concentrações descritas acima.

No processo de síntese, uma ferrita estequiometricamente homogênea do tipo CoFe_2O_4 foi obtida e sua fração molar, em metal divalente (χ_M), é dada por :

$$\chi_M = \frac{[\text{Co}^{+2}]}{[\text{Co}^{+2}] + [\text{Fe}^{+3}]} = 0,33 \quad (2.2)$$

$[\text{Co}^{+2}]$ e $[\text{Fe}^{+3}]$ as concentrações medidas na AAS de Fe e Co respectivamente. O valor de 0,33 é o valor ideal de χ_M para a etapa 1 da síntese de estequiometria 1:2 e, no caso das outras etapas, este valor tende a diminuir devido a incorporação do Fe^{+3} que forma o *shell*. O fator de diluição, as frações volumétricas e espessura, também calculados a partir das concentrações medidas, são melhores explicados no Apêndice C

As medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Fluidos Complexos (GFC) situado na Universidade de Brasília (UnB), em um espectrômetro de absorção atômica fabricado pela Termo Scientific®, modelo S Series AA Spectrometer, equipado com lâmpadas próprias para determinar ferro, zinco e cobalto. Geralmente, as raias de absorção são escolhidas a fim de evitar efeitos de interferência, são elas: 372,0nm, 240,7nm e 213,9nm para o ferro, cobalto e zinco respectivamente. A chama (veja a Figura 2.7 b)) utilizada para a atomização é obtida pela mistura dos gases ar comprimido e acetileno. A partir das curvas de calibração (observe a Figura 2.7 d), o software chamado Solaar, do próprio equipamento, calcula e fornece as concentrações médias em ppm (partes por milhão) dos metais que compõem as amostras analisadas [65].

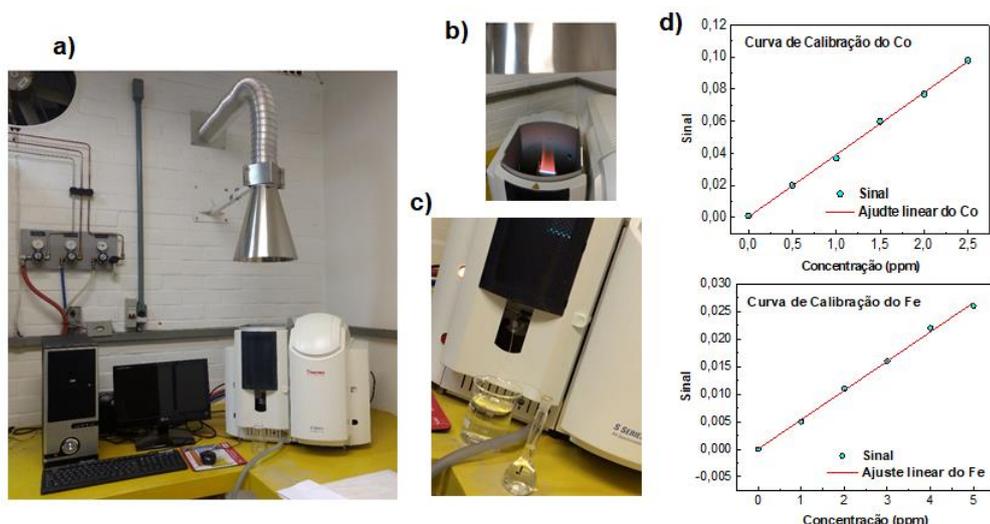


Figura 2.7: a) Foto do equipamento de AAS utilizado. b) Foto da chama. c) Foto tirada durante o procedimento de medida. d) Curvas de calibração para o Fe e o Co.

2.5 Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva (EDX)

A técnica de EDX estuda as interações eletromagnéticas entre a radiação e a matéria, uma vez que cada elemento possui uma estrutura atômica única. O processo de funcionamento consiste em: o feixe de elétrons incide sobre a amostra e os elétrons mais externos dos átomos que estão inicialmente em repouso na amostra, em seus estados fundamentais, são excitados juntamente com os íons constituintes mudando de nível

energético, passando para um nível de energia mais alto. Quando retornam para seus estados iniciais, emitem energia com comprimento de onda da ordem do espectro de raios X, que será absorvida e/ou detectada. Por meio desta energia faz-se a determinação dos elementos químicos que estão presentes na amostra analisada [65].

O método de análise escolhido foi o semiquantitativo que, através da intensidade teórica, determina a sensibilidade para os elementos da amostra e, por consequência, os teores dos elementos relacionados com as intensidades, ou seja, a porcentagem em massa de cada elemento contido na amostra e, após isso, a construção do espectro relativo ao número de contagens em função da energia em keV.

O Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (tubo de Rh) por Energia Dispersiva (XRF/EDX) usado foi produzido pela Shimadzu, modelo EDX-720, (veja a foto da Figura 2.8), que analisa a faixa de elementos que vai do sódio (11Na) ao urânio (92U). O equipamento detecta os comprimentos de onda das linhas Ka, Kb, La, Lb de cada elemento presente nas amostras (que esteja na faixa Na-U e Ti-U). Possui um recipiente para colocar os porta-amostras de tamanho de 300mm (diâmetro) x 150mm (altura), com trocador automático de colimadores, sistema de câmera CCD para visualização de amostra, motor acionador de carrossel para amostras líquidas e sólidas. E como acessórios, bomba de vácuo, porta-amostras e filmes para amostras sólidas e líquidas. Este equipamento está localizado na Central Analítica do Instituto de Química IQ/UnB, o CAIQ.

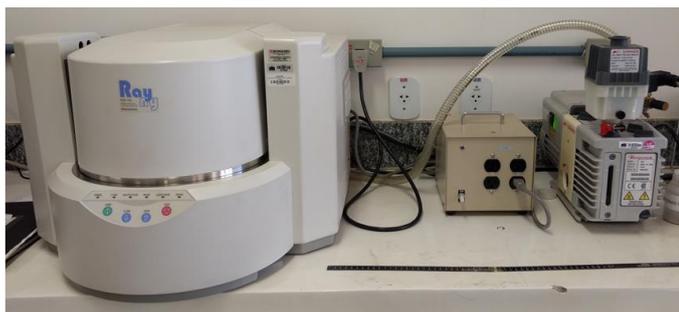


Figura 2.8: Foto tirada do equipamento de EDX utilizado nesta pesquisa.

2.6 Difração de raios X (XRD)

Quando o assunto é a caracterização estrutural, a técnica mais usada para este fim é a difração de raios X que produz difatogramas, como o da Figura 2.9, no qual o perfil dos picos

são analisados através de uma comparação direta com os picos de difração correspondentes de padrões tabelados pelo Centro Internacional de Dados de Difração (*The International Centre for Diffraction Data – ICDD*) que permite obter informações como a cristalinidade da amostra, o grupo espacial, parâmetro de malha e etc. Para mais detalhes sobre os princípios e deduções acerca do XRD, veja o Apêndice D.

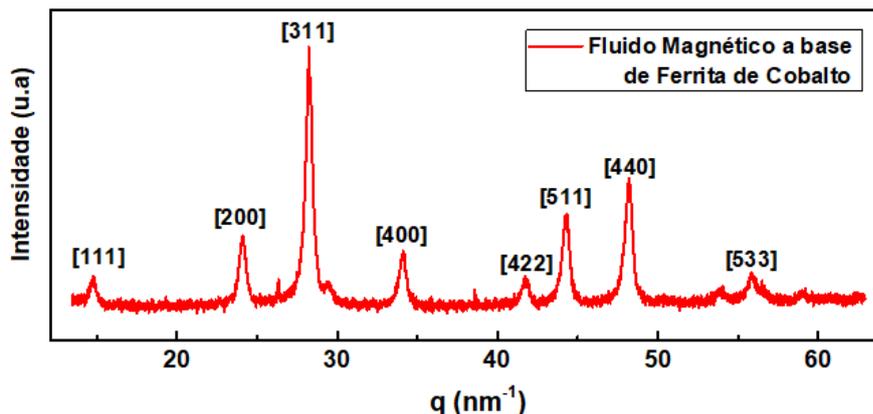


Figura 2.9: Difratograma de um Fluido Magnético a base de Ferrita de Cobalto sintetizada pelo método do tipo EDL-MF. Esta medida foi realizada no LNLS na linha XPD (com 9keV e $\lambda = 0,1377\text{nm}$ por 45mm).

A condição matemática necessária para que a difração de raios X ocorra, foi corretamente expressa pelo físico W.L. Bragg (1890 – 1971) em uma elegante equação conhecida como “Lei de Bragg”, que foi expressa da seguinte forma:

$$m\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.3)$$

A equação (2.3) diz que para um específico ângulo θ , comumente chamado de ângulo de Bragg, ocorrerá interferências construtivas devido à periodicidade da rede cristalina, que estatisticamente tem uma distância interplanar d , que pode ser determinada. Note que, devido ao fator m inteiro, a difração ocorre para qualquer plano cristalino paralelo, não somente planos adjacentes.

O que se verifica experimentalmente é que os picos de intensidade têm uma largura de linha intrínseca, fato que se explica devido ao cristal ter dimensões finitas e não ser perfeito, tendo planos que se sobrepõe uns aos outros. A equação (2.4) é conhecida como fórmula de Scherrer e permite calcular o tamanho de um cristal (τ) sabendo sua largura de linha $\Delta\theta$ (Largura a Meia Altura - FWHM), β é uma constante que pode variar de 0,7 até 1,7 e no caso de partículas esféricas 0,9 e 1,0 para argilas, e λ o comprimento de onda. O valor de $\Delta\theta$

usualmente é encontrado através do ajuste dos picos de difração com as funções Gaussiana, Lorentziana e mais comumente usada, a Voigt, que é a convolução das duas funções citadas anteriormente.

$$\tau = \frac{\beta\lambda}{2\Delta\theta \cos(\theta)} \quad (2.4)$$

A dedução e mais discussões sobre a Lei de Bragg e a fórmula de Scherrer podem ser vistas no Apêndice D.

As medidas foram realizadas com o pó das amostras, obtido após secagem do compósito em uma estufa e sua maceração. Foram mantidos em um recipiente fechado, ambientalizado com sílica gel para manter sem umidade até o momento da medida, uma vez que o pó obtido tem características higroscópicas.

Os experimentos de Difração de Raios X (XRD) foram realizados em dois equipamentos: na Linha de feixe de Difração de Raios X de Pó – XPD no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), projeto #20180416, com $\lambda = 0,1377\text{nm}$ e energia de 9keV [115], como mostrado na Figura 2.10, e no modelo Bruker D8-114 FOCUS modelo MAS-9-RI-220 / C que possui $\lambda = 0,1542\text{nm}$ e está situado na Central Analítica do Instituto de Química IQ/UnB, o CAIQ [116].

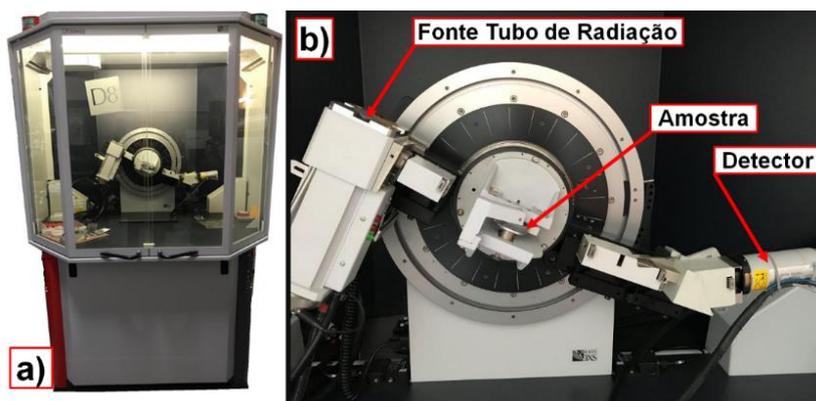


Figura 2.10: Difratômetro de Raios X de pó (XRD). **a)** Visão frontal do equipamento e **b)** Visão ampliada da parte interna do equipamento, onde se encontra no centro da imagem a fonte, o detector e o local que a amostra é colocada. Imagem ilustrativa adaptada da internet.

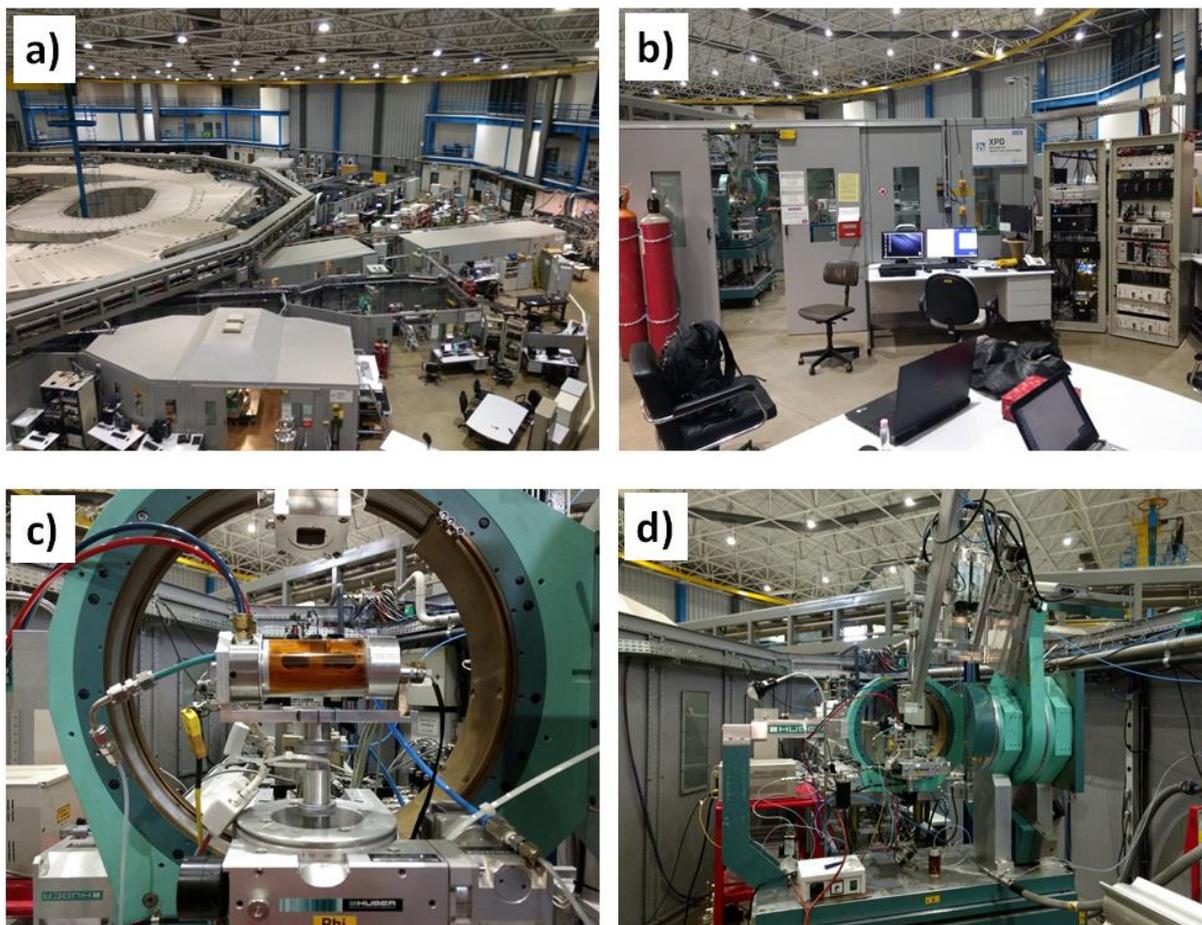


Figura 2.11: Fotos tiradas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, da Linha de Luz XPD. **a)** Visão de cima do Anel de Luz, da Linha de Luz XPD e da estação de trabalho. **b)** Estação de trabalho, **c)** Local onde vai a amostra com célula de controle de umidade no centro e **d)** Visão geral de onde vai amostra sem célula de umidade e do detector.

2.7 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

A interação entre radiação eletromagnética e matéria gera diversos processos que dependem da energia da onda incidente, mais detalhes no Apêndice E. Um desses processos é a técnica de Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo, que fornece informações sobre as características estruturais das partículas de tamanho coloidal, bem como sua correlação espacial [105], [117].

2.7.1 Função de espalhamento

O fator de forma depende da morfologia da partícula (tamanho e forma) através da integral sobre o seu volume. Geralmente, só pode ser calculado analiticamente em alguns

casos, como exemplo para partículas esféricas e cilíndricas, que serão discutidas nos próximos tópicos e são essenciais no decorrer da pesquisa.

2.7.1.1 Partículas esféricas

O fator de forma $\mathcal{F}(q)$ para uma partícula esférica de raios R será utilizado para introduzir as aproximações de Guinier e Porod no Apêndice E de maneira didática, onde $\mathcal{F}(q)$ é dado por [117]:

$$\mathcal{F}(q) = 3 \left[\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{q^3 R^3} \right] \equiv \frac{3J_1(qR)}{qR} \quad (2.5)$$

Onde $J_1(x)$ é a função de Bessel do primeiro tipo e Q o vetor de espalhamento [117].

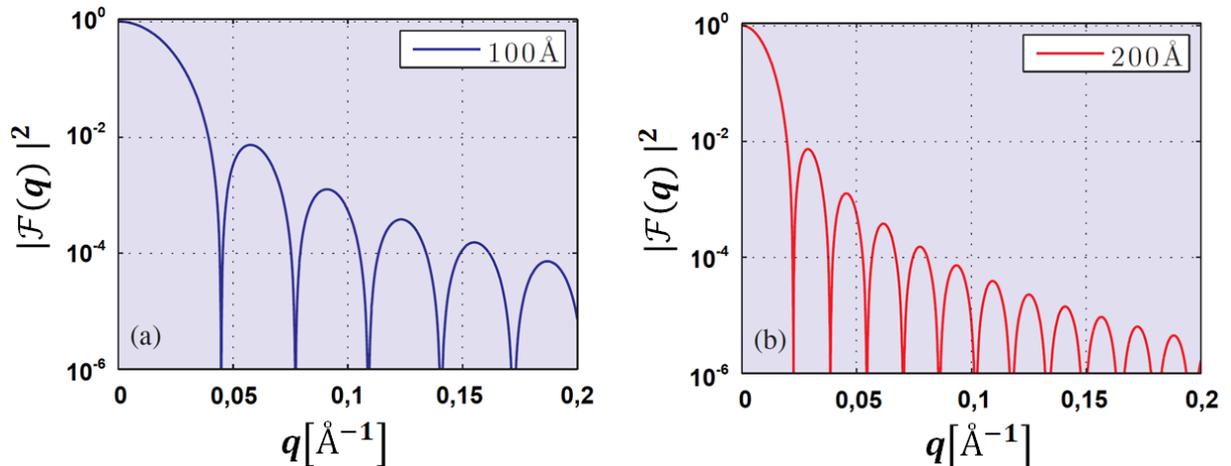


Figura 2.12: Cálculo do espalhamento a baixo ângulo de uma esfera de raio R . ($R = 100\text{Å}$, $R = 200\text{Å}$) [117]

2.7.1.2 Partículas cilíndricas

Uma vez vista a função de espalhamento para esfera, o próximo passo será estudar as partículas cilíndricas, já que a interpretação do padrão de dispersão dessas partículas nano-dimensionadas será importante para o presente trabalho. Em geral, o fator de forma de partículas cilíndricas orientadas aleatoriamente em um meio homogêneo com raio R e comprimento H é dado por:

$$\mathcal{P}(q) = 4 \int_0^{\pi/2} \left(\frac{J_1[qR \sin \varphi] \sin[q(H/2) \cos \varphi]}{qR \sin \varphi [q(H/2) \cos \varphi]} \right) \sin \varphi d\varphi \quad (2.6)$$

J_1 é a função Bessel de primeira ordem e $\mathcal{P}(q)$ o fator de forma para partículas cilíndricas. Os padrões de dispersão mostram características peculiares para partículas na forma de haste ou barra longa, e na forma de discos, que serão discutidas, respectivamente [105], [118]. Usualmente, a equação acima é dividida em duas aproximações para efeito de análises: Quando $H \gg R$ é o caso das hastes longas e $H \ll R$, discos. Como no caso da Lap, a razão $\frac{R}{H} \geq 10$, será considerada a aproximação discoidal.

Aproximações como a de Guinier, Porod e casos específicos para partículas cilíndricas, como discos, foram discutidos no Apêndice E.

2.7.2 Interpretação das funções de espalhamento

Do ponto de vista experimental, o procedimento de interpretação da função de dispersão pode ser resumido como está exemplificado na Figura 2.13:

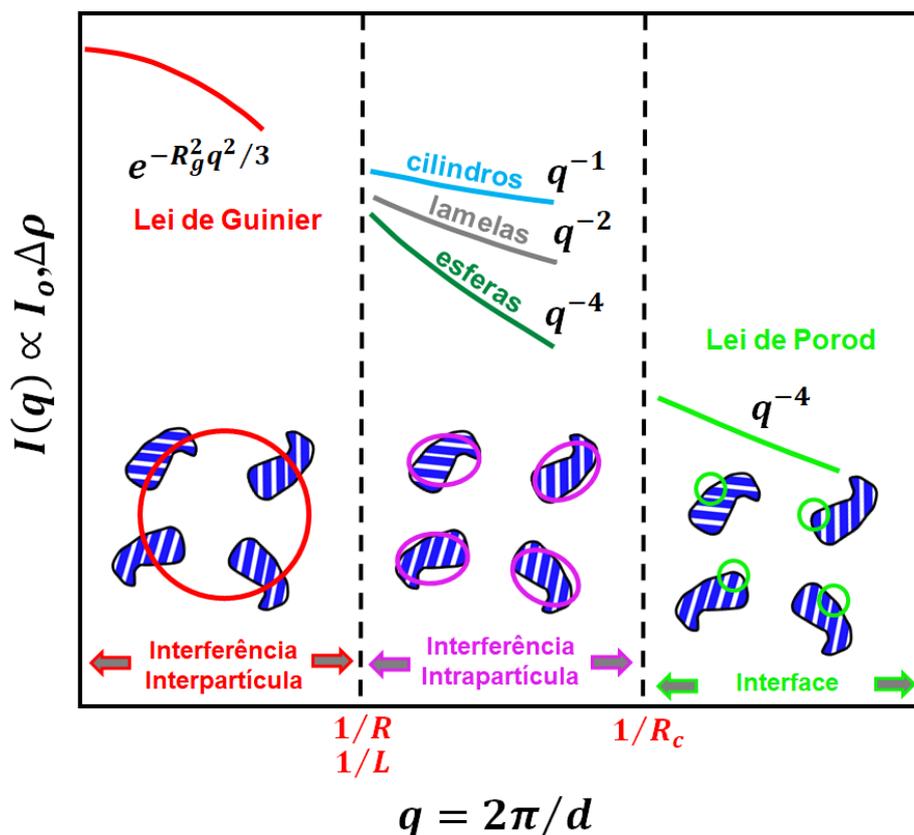


Figura 2.13: Lei de escala da intensidade de dispersão em diferentes regiões de vetor de dispersão, onde L denota o comprimento de uma haste, R o raio de uma esfera ou uma plaquetas e RC o diâmetro de uma haste perpendicular à direção do comprimento, [105] modificado.

Na menor faixa de q , a Lei de Guinier, a interferência entre partículas para soluções medidas experimentalmente é considerada, mesmo para soluções diluídas. A intensidade de dispersão resultante de partículas únicas pode, então, ser usada para determinar o raio de giração (R_g) de partículas em solvente e seu peso molecular MW [105].

No intervalo intermediário q , a resolução espacial é melhorada e as correlações dentro das partículas são observadas, isto é, a função de dispersão é o fator de forma das partículas nesta faixa. Por exemplo, um decaimento de q^{-1} implica que uma partícula tem a forma cilíndrica.

Para altos q , Lei Porod, ou seja, na extremidade da função de dispersão (próximo ao limite do ruído), a estrutura da interface deve ser observada, desde que exista uma superfície interna bem definida.

2.7.3 Aparato Experimental (XEUSS 2.0)

Essa seção aborda de maneira geral a descrição do Xeuss 2.0, observe a Figura 2.14, equipamento desenvolvido pela XENOCs e capaz de efetuar medidas de SAXS/WAXS/GISAXS.

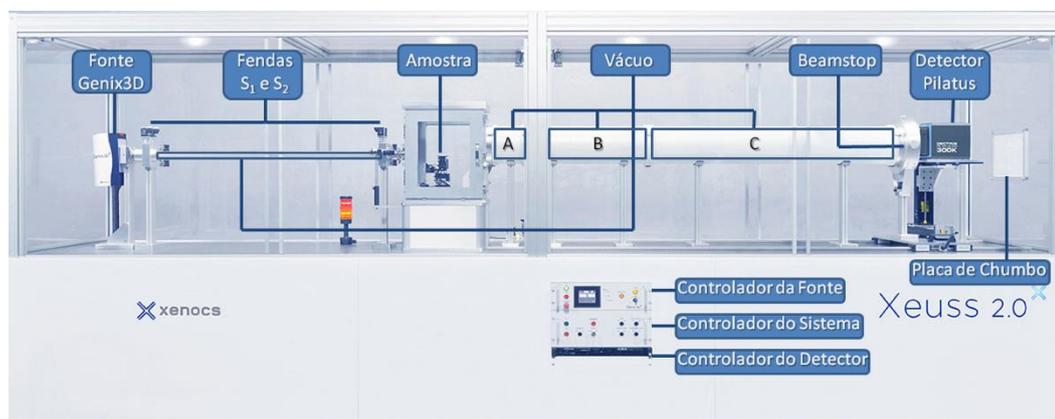


Figura 2.14: Xeuss 2.0 : Equipamento desenvolvido pela XENOCs com a identificação de seus principais componentes. A câmara de vácuo na qual a amostra é posicionada em seu interior não está incluída no modelo usado neste trabalho. Ilustração adaptada

A Figura 2.14 representa um esquema com os principais elementos que integram o Xeuss 2.0. O sistema é fechado por 8 janelas de policarbonato que correm horizontalmente permitindo acesso aos seus componentes, as quais servem como mecanismo de segurança

para que os usuários não sejam expostos acidentalmente e de maneira direta ao feixe: quando abertas, o obturador do feixe sempre será fechado. Além disso, há uma placa de chumbo localizada no vidro lateral. O sistema completo conta com um computador que, por meio de um software, faz a integração dos três controladores (fonte, sistema e detector) gerenciando todos os mecanismos necessários para a realização das medidas.

A fonte é uma Genix3D do tipo *microsource*, isto é, os elétrons são focados em uma área reduzida, da ordem de μm , o que lhe garante as vantagens de ter uma densidade de fluxo fotônico (brilho) similar a uma fonte de tubo regular, no caso de colimações estreitas, com menos gasto de eletricidade, um sistema de refrigeração mais simples, maior facilidade de colimação e tudo isso em um equipamento de pequeno porte.

O detector é um equipamento Pilatus3R 200k-a da *detrics*, nomeado a partir da abreviatura de **Pixel Apparatus for the SLS** (Swiss Light Source), desenvolvido originalmente pelo Instituto Paul Scherrer para a cristalografia de proteínas. A principal vantagem do sistema desse detector é que ele realiza uma contagem única de fóton, transformando os raios X diretamente em carga elétrica. Por fim, a imagem obtida possui um pixel de tamanho $172 \mu m$ x $172 \mu m$.

O *beamstop*, (Figura 2.15), consiste de um material denso que bloqueia o feixe direto, impedindo que o mesmo incida diretamente no detector. O Pilatus pode receber o feixe diretamente. Porém, o retroespalhamento do feixe advindo do detector causa um sinal intenso em baixos q 's que se sobrepõem ao sinal da amostra. Por isso, o *beamstop*, que possui motores que o movem em duas direções (x,z) controladas pelo software no computador, deve ser alinhado com o feixe direto reduzindo ao máximo o sinal indesejado.



Figura 2.15: Foto do beamstop

As amostras medidas com a técnica de SAXS eram fluidas e/ou pasta, e o porta-amostra usado foi uma janela de *kapton*, montado com uma estrutura de plástico (o espaçador) com 0.041 mm de espessura e fita de *kapton*, como mostrado na Figura 2.16, outro tipo de porta-amostra usado está descrito no capítulo 3. Ambos porta-amostras são feitos manualmente, logo os valores das dimensões são aproximados.

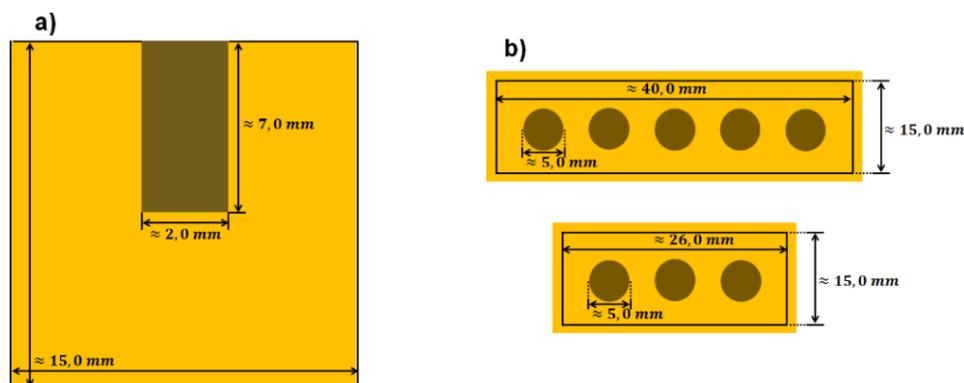


Figura 2.16: Ilustração dos porta-amostras usados para as medidas de SAXS com as respectivas dimensões. A coloração amarelada simboliza o *kapton*, e a mais escura a mostra a ser medida na letra **a)** fluidos magnéticos e na **b)** a pasta magnética, descrita na seção 3.2.4.

2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) é uma técnica que permite a compreensão da morfologia e da estrutura cristalina da amostra a ser analisada. Além de informações importantes tais como a cristalinidade, parâmetro de malha e grupo espacial, a partir de comparação direta com materiais de referência disponibilizados na literatura [47].

A partir da micrografia de TEM é possível verificar o formato das partículas (esferas, discos, cilindros, etc), realizar uma contagem em tamanho, realizada com o auxílio do *software* livre ImageJ[®] [119] e fazer um histograma de distribuição, ajustado por meio de uma função *log* normal dada pela equação (2.7) que permite determinar o tamanho cristalino e a polidispersão dos materiais investigados [47].

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma d}} e^{\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left(\ln \frac{d}{d_0}\right)^2\right]} \quad (2.7)$$

onde d_0 é o diâmetro característico sendo $\ln(d_0) = \langle \ln(d) \rangle$ e σ é o desvio padrão que caracteriza a polidispersão. A esta distribuição em tamanhos, são associados os momentos da distribuição definidos por:

$$\langle d^n \rangle = \int d^n P(d) Dd = d_0^n e^{\left(\frac{n^2 \sigma^2}{2}\right)} \quad (2.8)$$

e o diâmetro mais provável, $d_{mp} = d_0 e(-\sigma^2)$. A Figura 2.17 mostra um exemplo de um histograma obtido da amostra de ferrita de cobalto CoFe_2O_4 .

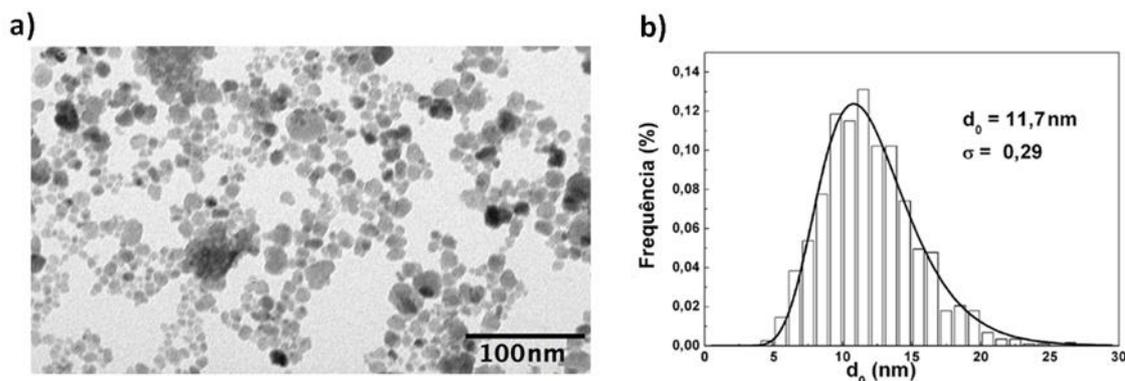


Figura 2.17: a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de uma ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) b) Histograma normalizado da distribuição em tamanho das nanopartículas elaborado a partir das imagens de TEM [47].

Com esta técnica é possível também fazer imagens de microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM) e imagem que permite fazer um espectro de difração de elétrons, mais detalhes estão disponíveis no Apêndice F.

As amostras (pó ou fluido) a serem investigadas são bastante diluídas em meios de pH neutro, geralmente etanol ou água tipo 1, depois sonicadas em um aparelho de ultrassom para serem melhor dispersadas e, por fim, depositadas em uma tela própria para microscopia de transmissão, onde ficam até a evaporação de todo o líquido, para se obter uma fina camada de nanopartículas dispersas formando um substrato e finalmente realizar as medidas.

O equipamento usado foi um microscópio JEOL mod. JEM2100–EDS (Vide Figura 2.18) operando a 200kV com uma resolução ponto a ponto de $\pm 0,19\text{nm}^{-1}$, e um ângulo sólido de 0,28sr (na configuração de alta resolução e um detector de 50mm^2) no caso da difração eletrônica. Está locado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), na Universidade Federal de Goiás (UFG).



Figura 2.18: Foto tirada do Microscópio JEOL mod. JEM2100 – EDS que foi usado nas medidas

2.9 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análise Termogravimétrica (TGA) empregada para medir a variação da massa de uma amostra em função da variação da temperatura ou do tempo em um ambiente controlado (temperatura e pressão) e com atmosfera inerte.

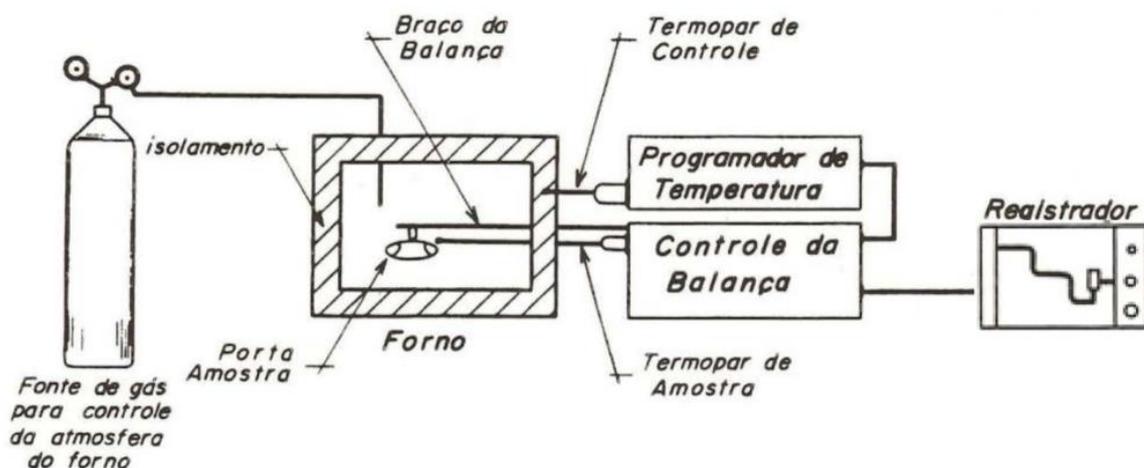


Figura 2.19: Diagrama de um equipamento para análises Termogravimétricas (como consta em [81]).

O equipamento de TGA é composto uma balança de precisão, forno, termopares e um sistema de passagem de gás (comumente chamado de purga) e tem como acessórios os cadinhos feitos de material inerte, onde as amostras são inseridas e levadas ao forno em um

suporte ligado à balança. A temperatura é programada para variar no tempo de acordo com critérios pré-definidos, enquanto a balança fornece os dados da massa da amostra em função do tempo [81].

O analisador Termogravimétrico usado foi produzido pela Shimadzu, modelo DTG-60H. Esse equipamento permite fazer análises simultâneas de TGA e DTA (Análise Térmica Diferencial) com atmosfera inerte e oxidativa. Tem como acessórios Cadinhos de alumina, cadinhos de platina, haste DTG-60H, prato de platina. Está situado na Central Analítica do Instituto de Química IQ/UnB, o CAIQ [120].



Figura 2.20: Foto tirada do equipamento de TGA usado para fazer as medidas [120].

2.10 Magnetômetro SQUID

Superconducting Quantum Interference Device ou SQUID, é um sensor bastante sensível e versátil capaz de medir qualquer quantidade física que possa ser convertida em fluxo magnético como, por exemplo: o campo magnético, o gradiente de campo magnético, a susceptibilidade magnética, corrente, voltagem ou deslocamento mecânico. Tem seu funcionamento a partir da combinação do efeito Josephson e da quantização de fluxo em um anel supercondutor. Devido a sua sensibilidade, pode ser usado para amplificar corrente de baixo ruído, como sensor de corrente em um captador supercondutor ou na leitura de detectores criogênicos. Além de poder ser usado para a medição de sinais magnéticos como os gerados no cérebro e por campos geomagnéticos flutuantes em áreas remotas para a detecção de ondas gravitacionais, e para a observação de ruído de spin em um conjunto de núcleos magnéticos [121].

As medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Fluidos Complexos (GFC) situado na Universidade de Brasília – UnB, em um Magnetômetro SQUID S700X-R produzido pela CRYOGENIC Ltd (veja a Figura 2.21), e tem como principal característica o fato de possuir um supercondutor magnético de 7T, tem sensibilidade de até $10^{-8} emu$ para medição do momento magnético total, possui operação contínua de 400K a 1.6K, resolução mínima para o campo 0,1mT [122].



Figura 2.21: Foto tirada do Magnetômetro SQUID S700X-R produzido pela CRYOGENIC Ltd usado para fazer as medidas magnéticas apresentadas nesta tese.

Capítulo 3

Preparação das Amostras

Neste capítulo será descrita a metodologia usada na elaboração dos nanocompósitos. Primeiro será relatado o procedimento e elaboração das dispersões de Lap 1% (w/w) a serem utilizadas como meio de síntese para as nanopartículas magnéticas. Serão apresentados os métodos usados durante e após o preparo do nanocompósito e o rol dos materiais e reagentes utilizados.

3.1 Dispersão de Laponita

Entre as argilas sintéticas expansíveis, a Laponita em suspensão é uma das mais estudadas em suas propriedades estruturais por ter comportamento coloidal devido a suas dimensões nanométricas. Como descrito anteriormente, seu diagrama de fases é rico, e uma de suas características típicas é sofrer envelhecimento conforme o seu processo de preparação.

Baseado nas experiências de outros autores [43], [105], [123]–[128], estabelecemos um procedimento sistemático para compreender a estabilidade da nossa dispersão de Lap (1% w/w) à luz do processo de envelhecimento que este tipo de amostra apresenta.

Foi decidido, então, preparar 3 dispersões de Lap, em dias distintos, cada uma com volume de 1L, quantidade mais que suficiente para sínteses futuras. Todas as amostras foram acompanhadas com medidas periódicas de SAXS, com ênfase às primeiras horas, durante o processo de preparação e depois em tempos espaçados de dias.

O processo foi dividido em 3 passos:

- I. 50g de Lap foram colocadas em uma estufa à temperatura de 80°C durante 17h para passar por um processo de secagem e retirar possíveis moléculas de água adsorvidas em sua superfície.
- II. 1L de água tipo 1 foi posto em agitação vigorosa em um béquer de 1,5L no qual 10g de Lap foram diluídas lentamente para evitar a formação de aglomerados. Ao término

desse procedimento, o pH foi medido e a hora zero estabelecida. Por 12h, o processo agitação foi mantido.

- III. Durante essas 12h de agitação, foram feitas 5 medidas no SAXS, nos intervalos de 1h, 3h, 6h, 9h e 12h. Cada medida teve a duração de 3600s. Antes da retirada de cada alíquota, o pH da solução foi medido. Por fim, antes de guardar a amostra em um frasco âmbar, o pH voltou a ser medido.

3.1.1 Material Utilizado:

A Figura 3.1 apresenta as vidrarias e equipamentos utilizados no processo de diluição da Lap na água tipo 1.

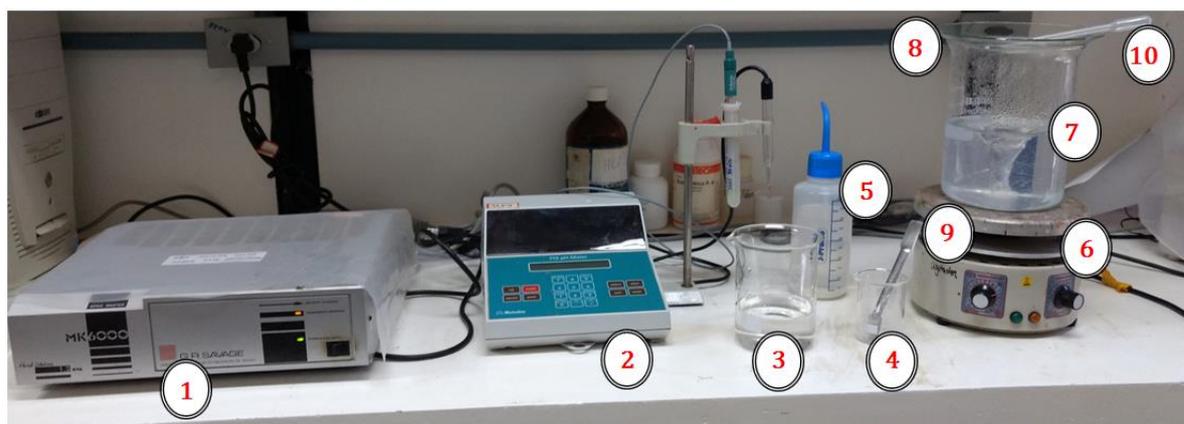


Figura 3.1: Equipamento e vidrarias utilizados no preparo da amostra. (1) Unidade eletrônica de estabilização de tensão, (2) pHmetro, (3) Béquer 500 ml (4) Béquer 100 ml, (5) Piceta, (6) Agitador, (7) Béquer de 1500 ml, (8) Vidro de relógio, (9) Espátula e (10) Pipeta.

Além desses equipamentos e vidrarias citados a cima, ainda foram usados uma estufa e uma balança analítica tipo *RD* para secar e pesar a Lap, fornecida pela Buntech: Código: S/11671/1 e Data: 07/05/2010 0. Para fazer as medidas SAXS utilizou-se o XEUSS 2.0.

3.1.2 Porta-amostra:

O porta-amostra foi feito em um suporte de pvc com 2 mm de espessura (caminho ótico) e janelas de *Kapton* (material transparente aos raios X). Suas dimensões foram adaptadas para o suporte, (Figura 3.2 c), do Xeuss 2.0.

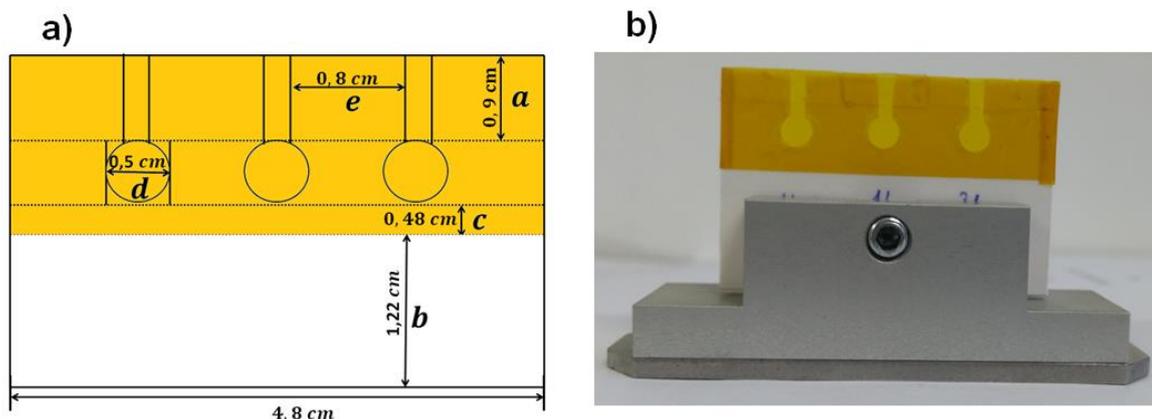


Figura 3.2: Ilustração do porta-amostra. **a)** Esquema do porta-amostra com suas respectivas dimensões; **b)** Foto tirada do porta-amostra no suporte do XEUSS 2.0.

3.2 Elaboração de Nanocompósitos

Aqui estão listados os reagentes, (vide Tabela 2), utilizados para a elaboração dos nanocompósitos (nanopartículas de Lap + nanopartículas de Ferrita de Cobalto) a serem investigados neste trabalho. Será descrito também o processo de síntese das nanopartículas magnéticas do tipo ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) em uma dispersão de Lap. Além disso, cabe destacar que os produtos químicos presentes neste trabalho possuem grau de pureza comercial.

3.2.1 Materiais e Reagentes

Reagentes	Fórmula Química	Observações
Cloreto de Cobalto II Hexahidratado	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	P.A – ACS CAS [7791-13-1] PM = 237,93 Teor: 98,0 – 102,0% Fabricação: 02/2014 Validade: 02/2018 Lote: 64931 Código: 1166-1 Conteúdo: 250g Dinâmica Química Contemporânea Ltda
Cloreto de Ferro III Hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	P.A PM = 270,33

		<p>Teor: 97,0 – 102,0% R: 22-36/38 S: 2-13-39 ONU: 3260 Classe: 8 Nº Risco: 80 Fabricação: 8/2011 Validade: 8/2013 Lote: 1106026 Código: 00034208 Conteúdo: 500g Química Fina Vetec – Sigma Aldrich</p>
<p>Tetrametilamônio Hidróxido Solução a 25%</p>	<p>C₄H₁₃NO</p>	<p>PM = 91,15 1L ≅ 1,02Kg Teor: 24 – 27% Cód. 1060 R: 25-34-52/53 S: 26-36/37/39-45-61 ONU: 1835 Classe: 8 Nº Risco: 80 Fabricação: 11/2011 Validade: 11/2014 Lote: 1108808 Código: 00106005 Conteúdo: 500ml Química Fina Vetec – Sigma Aldrich</p>
<p>Ácido Clorídrico</p>	<p>HCl</p>	<p>P.A - ACS PM = 36,46 Ensaio: 36,5 – 38,0% Densidade (25°C): 1,181 g/mL Cód. 1017-1 ONU 1789 Conteúdo: 1000ml Dinâmica® Química Contemporânea Ltda.</p>
<p>Água tipo 1 ou Água deionizada</p>	<p>H₂O</p>	<p>Equipamento usado para produzir água Elga:</p>

		 <p>PURELAB Option – Q ELGA, Instalado no laboratório do Grupo de fluidos Complexos (GFC) do Instituto de Física (IF) da Universidade de Brasília (UnB).</p>
Acetona	CH_3COCH_3	<p>P.A. - ACS PM = 58,08 Cód. 1239 -1 P.10.0015.000.00.81 ONU 1090 Ensaio Min. 99,5% Densidade (25°C): 0.7910 g/mL Conteúdo: 1000ml Dinâmica® Química Contemporânea Ltda.</p>
Ácido Nítrico 65%	HNO_3	<p>P.A Dosagem: 64 a 66% Cód. 191 R = 35 S = 2 - 23 - 26 – 36 Conteúdo: 1000ml Química Fina Vetec – Sigma Aldrich</p>

Tabela 2: Lista de reagentes (Sais, Ácidos e Bases), com suas respectivas Fórmulas e algumas observações adicionais.

3.2.2 Síntese de Nanopartículas de Ferrita de Cobalto em dispersão de Lap 1%(w/w)

O método de obtenção destas ferritas de cobalto foi inspirado na primeira etapa da síntese clássica de nanocoloides descrito anteriormente na seção 1.2.5. No entanto, o processo de coprecipitação hidrotérmica foi realizado em uma dispersão de Lap, cuja elaboração foi relatada na seção 3.1. Essa síntese segue de acordo com o esquema da Figura 3.3.

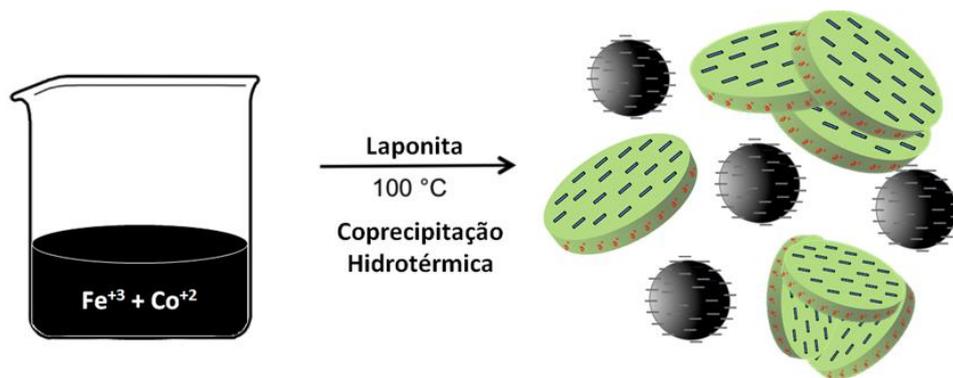


Figura 3.3: Diagrama esquemático da síntese de Ferrita de Cobalto em uma dispersão de Laponita

A síntese foi dividida em duas etapas. Na primeira etapa, as soluções dos metais (Fe e Co) são produzidas, e na segunda ocorre todo o procedimento da síntese que está descrito, passo a passo, na Figura 3.4.



Figura 3.4: Esquema do processo de síntese de partículas magnéticas em dispersão de Laponita, com fotos tiradas durante este processo.

A Figura 3.4, traz um esquema com o passo a passo da síntese. As soluções mostradas na etapa 1 foram feitas em três concentrações molares distintas 2,0M, 1,0M e

0,5M, todas com Cloreto de Cobalto II Hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Cloreto de Ferro III Hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e para diluir os sais, água deionizada e ácido clorídrico. A etapa 2 mostra o procedimento da síntese no qual foi utilizado 50ml de dispersão de Lap a 1% (vide seção 3.1), e 5 ml de mistura de 1:2 de Co:Fe (3,667ml de FeCl_3 e 1,333ml de CoCl_2 ambas a mesma concentração), a mistura de metais é adicionada à dispersão de Lap que está sob agitação constante. Durante o processo, o pH foi monitorado, já que o mesmo deve permanecer próximo de 11. Para isso, foi necessário adicionar o hidróxido de tetrametilamônio gota a gota. A mistura foi levada à ebulição e permaneceu em refluxo por 30 minutos. Após esse tempo, o béquer foi colocado sobre um ímã para decantar e o sobrenadante ser separado e guardado para análise posterior.

O decantado obtido apresentava características de um material compósito líquido, não se assemelhando a um pó de partículas precipitadas. Deste modo, esse fluido decantado, foi estudado imediatamente após o término da síntese por microscopia ótica e depois passou por um processo de lavagem com água deionizada e finalizado com acetona e o fluido/pó encontrado pós-lavagem foi estudado para compreensão de sua composição química e estrutural através de várias técnicas analíticas.

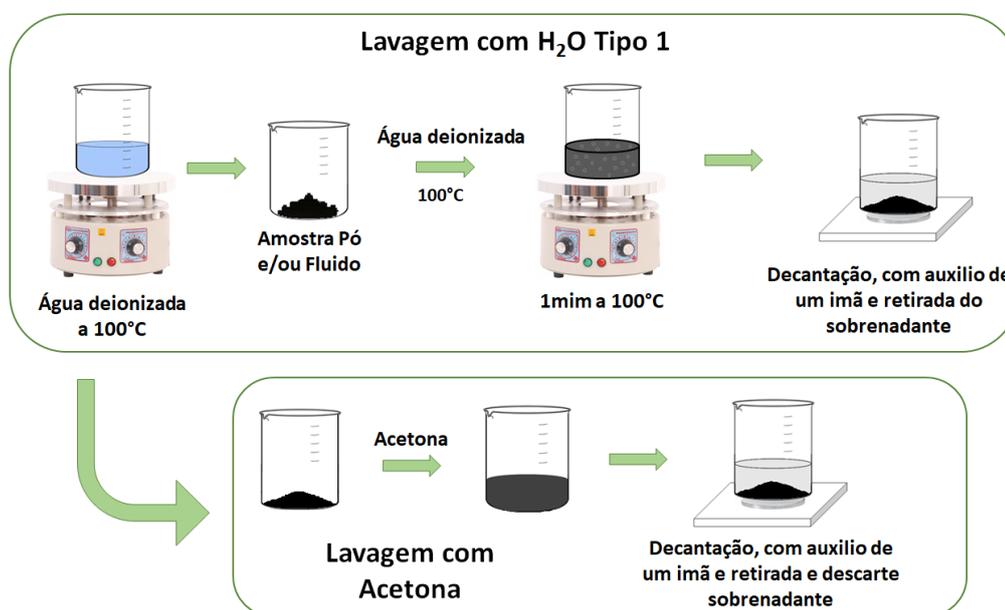


Figura 3.5: Ilustração representativa do procedimento de lavagem, passo a passo, por qual as partículas magnéticas foram submetidas após a síntese.

A lavagem foi realizada de acordo com o processo da Figura 3.5 a água deionizada é colocada para aquecer até 100°C, depois uma pequena quantidade dela é colocada no béquer

que contém amostra. Este novo béquer também será levado ao aquecimento até levantar fervura, a partir desse momento, o aquecimento é mantido por 1min.. A amostra é colocada sob um imã para decantar e retira-se o sobrenadante. Este processo se repete até o sobrenadante ficar transparente e, por último, é feita uma lavagem com acetona, sem a parte do aquecimento, para facilitar a secagem. O sobrenadante referente à acetona é descartado.

3.2.3 Tratamento ácido

A fim de tirar impurezas e eliminar o excesso de plaquetas de Lap, um tratamento com ácido nítrico (HNO_3) foi realizado por 8 horas, veja a Figura 3.6, em todas as amostras na forma de pó. Esse procedimento foi finalizado com a mesma lavagem com água deionizada e acetona que o fluido passou pós-síntese e colocado na estufa para secar e assim iniciar as novas análises química e estrutural.

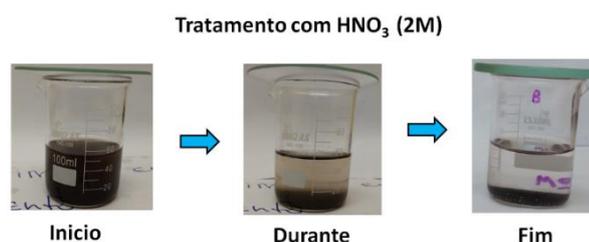


Figura 3.6: Esquema do tratamento ácido o qual todas as amostras de partículas magnéticas foram submetidas, as imagens são fotos tiradas durante o procedimento.

A Figura 3.6 ilustra três momentos do tratamento ácido, o início, o “meio” e o fim, quando o sobrenadante é retirado, o decantado passa por uma lavagem, feita de acordo com o processo da Figura 3.5 iniciada. Durante esse processo, a amostra ficou sobre observação constante, pois quando o sobrenadante ficasse com tons de roxo, significaria que íons de Co estariam sendo perdidos e partículas corroídas, momento que encerraria o tratamento ácido. Porém, depois do pó decantar o sobrenadante se manteve transparente e o banho ácido teve seu término com 8h. Todos sobrenadantes, tanto o ácido, quanto o da lavagem, foram guardados para serem analisados por dicromatometria, como descrito na seção 2.3, para garantir que não houve perda de íons de Fe.

Três amostras foram preparadas mantendo a mesma quantidade de Lap e variando a concentração de sal de MNp CoFe de 2, 1 e 0,5 molares, com a razão $W_{\text{MNp}} / W_{\text{Lp}}$ sendo: 4,7, 2,35 e 1,17, denominados A, B e C, respectivamente. O que totaliza 6 amostras, considerando

todas antes e após o tratamento ácido. E como referência, foi usada, também, uma Ferrita de Cobalto “tradicional” (vide a seção 1.2.5) e uma alíquota de Lap pura em pó e fluida (dispersa em água tipo 1, como explicado na seção 3.1).

3.2.4 Pasta Magnética

Após confirmar que a concentração de Lap se manteve constante, como mostrado na seção 4.1, e que, microscopicamente, as amostras são heterogêneas, o que foi observado em um primeiro momento com a técnica de microscopia ótica, (vide a seção 4.2). Pensando no estudo futuro de adsorção de água, foi realizado um estudo sistemático, através das medidas de SAXS, com as três amostras: foram misturadas pequenas quantidades do pó (amostra) e água deionizada, gerando uma textura parecida com a de uma pasta, como pode ser observado no passo 3 da Figura 3.7, e foi denominada e referida no trabalho como pasta magnética.

A pasta foi produzida com 1,144mg, 0,74mg e 0,087mg de pó misturado com 64 μL , 50 μL e 15 μL para as amostras A, B e C respectivamente. Para homogeneizar esta mistura, utilizou-se um agitador vórtex e uma Centrifuga de Ependorf. Foram agitadas por 5h, divididas em intervalos de 30min agitando e 10min de pausa, na qual as amostras foram centrifugadas. Ao fim do preparo, foram realizadas medidas de SAXS. Esses passos estão demonstrados na Figura 3.7.

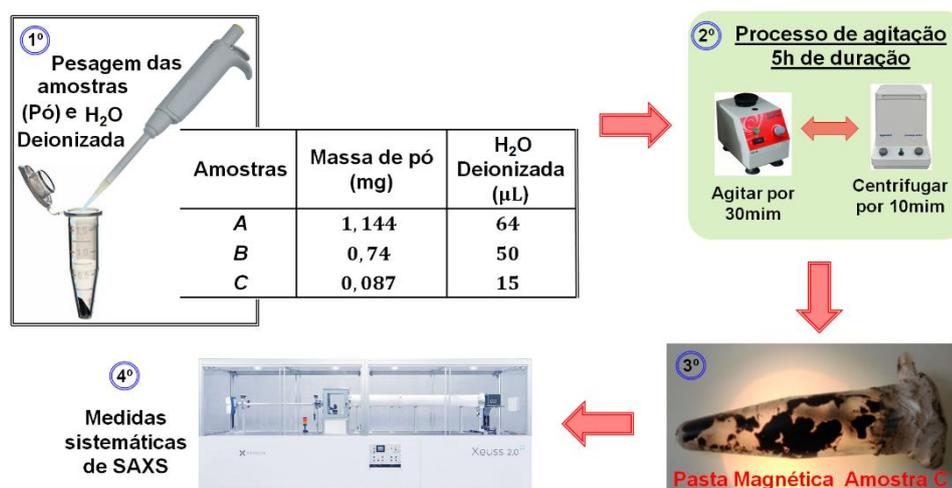


Figura 3.7: Esquema de preparo da pasta magnética.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nesta pesquisa, com as suas respectivas discussões. Inicialmente serão mostrados os resultados referentes a Lap (dispersões com 1% w/w). O capítulo encerra com as análises acerca do nanocompósito sintetizado neste trabalho. As técnicas usadas nestas análises foram descritas e discutidas no capítulo 2.

4.1 Dispersão de Laponita

O conhecimento da dispersão de Lap, 1% em massa, no que diz respeito a composição estrutural durante o envelhecimento, foi essencial para garantir que os resultados dos estudos com os nanocompósitos sintetizados, MNp fossem confiáveis.

Para observar os efeitos de estabilidade e envelhecimento da suspensão de Lap 1% em massa, foram realizadas medidas sistemáticas de SAXS em função do tempo, durante e após a sua preparação. Os resultados podem ser vistos na Figura 4.1.

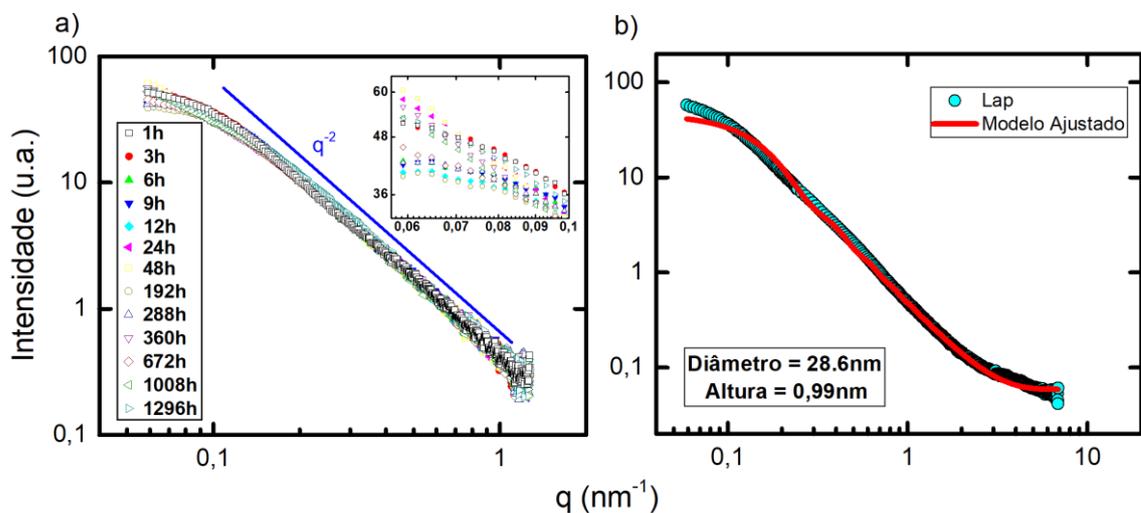


Figura 4.1: a) Curvas SAXS em função do tempo, com um *inset* mostrando a região de baixo q e b) Modelo de disco monodisperso ajustado aos dados da Laponita.

As curvas SAXS na Figura 4.1 a) mostram a intensidade de espalhamento, em função do vetor de espalhamento q , para suspensões de Lap, durante o preparo como descrito na seção 3.1 e após em um período próximo de 2 meses.

Observa-se que as partículas Lap produzem uma inclinação de intensidade com q^2 , que é consistente com a dispersão dos discos ou sistema predominantemente bidimensionais. Os agregados de Lap estão mudando com o tempo, conforme observado pela intensidade de dispersão em ângulo baixo da Figura 4.1 a), mas sua forma global é constante. A forma da Lap é bem conhecida por ser um disco com característica aproximadamente monodispersa, na faixa de q apresentada. Isso é destacado na Figura 4.1b), em que um fator de forma para discos monodispersos foi ajustado nos dados de espalhamento da Lap. Essa característica das partículas de Lap é uma das principais razões para seu uso em muitos tipos de suspensões. Importante ressaltar que a Figura 4.1 é representativa para as três dispersões de Lap elaboradas neste trabalho (vide a seção 3.1).

Outra análise feita para as suspensões de Lap foi relacionada ao pH que em estudos anteriores [125], mostram haver existência da relação entre a concentração de Lap em meio aquoso e o pH, Figura 4.2. Nessa figura o pH da dispersão de Lap a 1% w/w é da ordem de 9,7, representado pelo ponto verde.

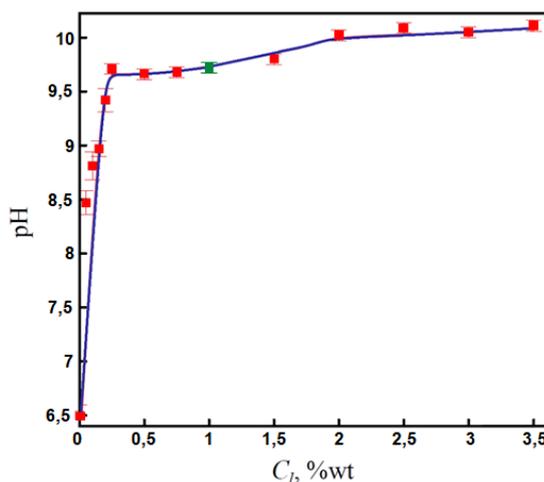


Figura 4.2: Gráfico do pH versus a concentração de Laponita em meio aquoso, onde o ponto verde simboliza a concentração de Laponita utilizada no trabalho. Figura adaptada de [125].

Conforme descrito na seção 3.1, as dispersões foram monitoradas durante o processo de preparação e o pH medido. O resultado pode ser observado na Figura 4.3, onde cada

ponto representa o pH e o instante em que foi medido, em horas, no processo de dissolução da Lap. A linha vermelha é o pH médio calculado a partir das outras linhas rosa, azul e verde, que representam amostras diferentes.

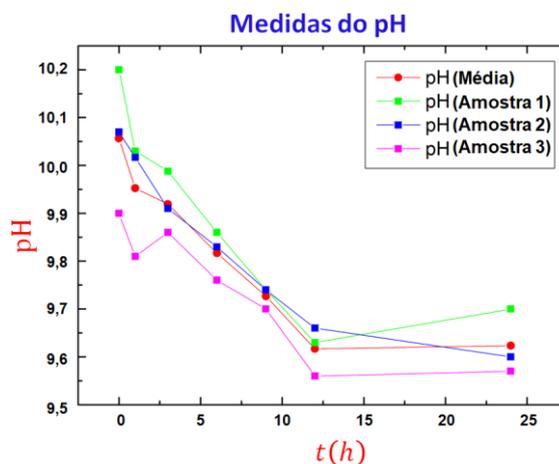


Figura 4.3: Gráfico do pH em função do tempo.

A partir desse resultado pode-se observar o mesmo comportamento do pH em função do tempo para as três dispersões, cujo valor final está coerente com os relatados na literatura [125], conforme a Figura 4.2, para a concentração a qual as amostras foram preparadas.

Como o objetivo é usar essas amostras como meio de síntese a temperaturas elevadas, o comportamento relevante é a estabilidade, que foi comprovada através da análise do pH, que está de acordo com os resultados encontrados na literatura e pelo gráfico da Figura 4.1 a), ou seja, as dispersões obtidas possuem forma global constante com discos de Lap que possuem característica aproximadamente monodispersa, isto é, as suspensões permanecem em um estado de líquido isotrópico mesmo após o envelhecimento, corroborando com os resultados encontrados por Ruzicka [106], [108] para concentrações de aproximadamente 1%. Em outras palavras, as amostras são propícias para serem usadas como meio de síntese.

4.2 Nanocompósito (MNp-Lp): Ferrita de cobalto (MNp) + Laponita (Lap)

A formação e viabilidade de um nanocompósito magnético MNp-Lap para fins de adsorção de água requer uma caracterização completa das distribuições de tamanho de agregados das partículas e do cristalino.

O nanocompósito obtido apresentou características de um material líquido, não se assemelhando a um pó de partículas precipitadas, com um comportamento homogêneo do ponto de vista macroscópico, como mostrado na Figura 4.4. Desse modo, os fluidos foram inicialmente estudados por microscopia ótica para se obter uma visão do seu comportamento microscópico. O compósito é completamente heterogêneo, como pode ser observado na Figura 4.5, e quando o teste com imã, (vide seção 2.1), foi aplicado, nada aconteceu, diferente de um fluido magnético “perfeito”, retratado no texto como tradicional. Não foi possível afirmar que possuem aglomerados e nem uma alta concentração de partículas, pois existem, entre as partículas magnéticas, muitas plaquetas de Lap, o que pode alterar o resultado deste teste.

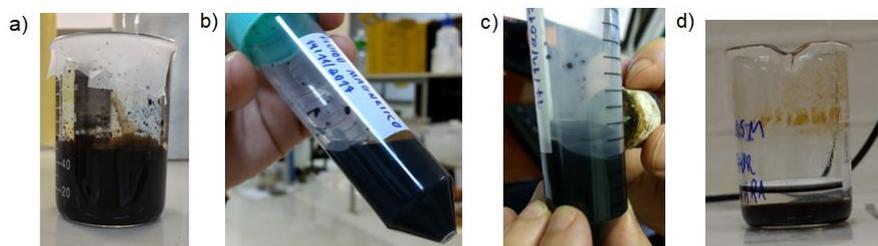


Figura 4.4: Fotos tiradas das amostras logo após a síntese.

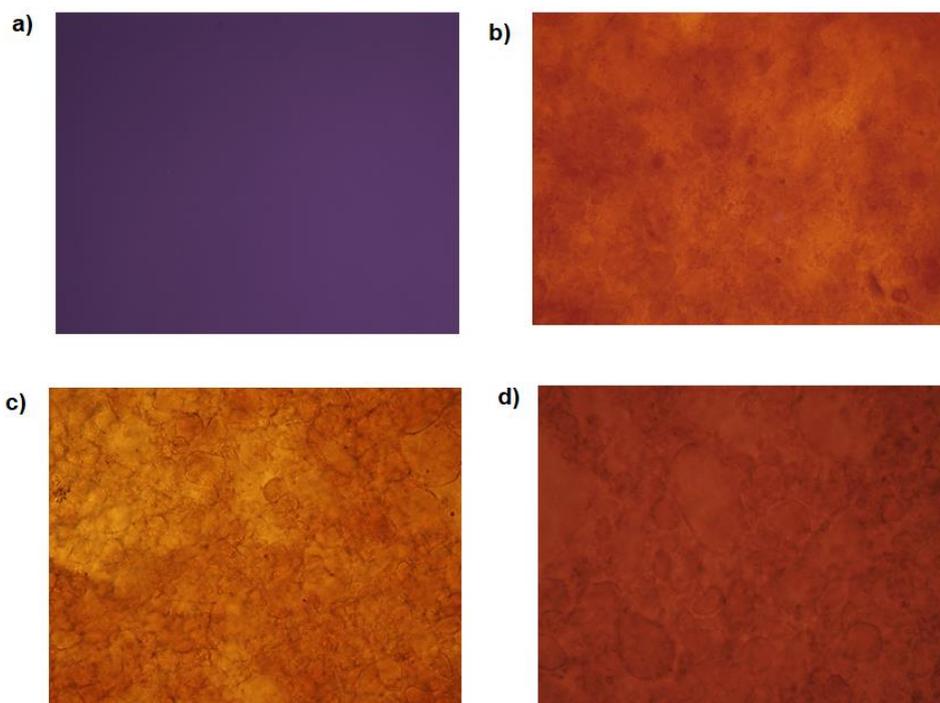


Figura 4.5: Imagens de microscopia ótica tiradas logo após a síntese, com uma lente que aumenta 10x.

As Figura 4.4 e Figura 4.5 mostram os fluidos logo após a síntese e as fotos retiradas no microscópio respectivamente. A letra a) representa a Ferrita de Cobalto tradicional usada como referência durante todo o processo, já as letras b), c) e d) são os compostos denominados de A, B e C (Tabela 3) respectivamente, que serão os objetos de estudo desta pesquisa.

Com intuito de manter uma coerência e não mascarar futuros resultados, foi realizado um estudo com medidas de SAXS dos sobrenadantes retirados e guardados após a síntese, como descrito na seção 3.2.2. Estes resultados podem ser observados na Figura 4.6.

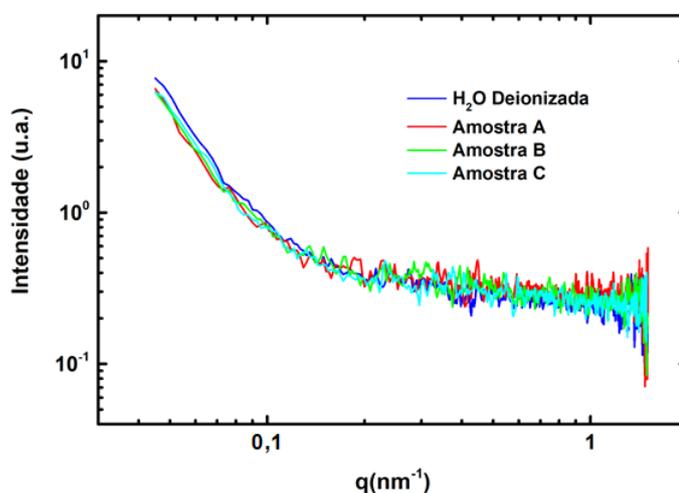


Figura 4.6: Curvas de SAXS referentes aos sobrenadantes das amostras A, B, C e da água deionizada.

A Figura 4.6 mostra o resultado referente às medidas de SAXS dos sobrenadantes das amostras A, B e C comparadas a uma medida da mesma água deionizada usada para preparar as dispersões de Lap. Como é possível observar, todas as curvas possuem comportamento semelhante, assim, pode-se afirmar que não houve perda de partículas de Lap quando os sobrenadantes foram retirados, mantendo a mesma concentração inicial da dispersão usada na síntese.

Após confirmar que a concentração de Lap se manteve constante, e que microscopicamente as amostras são heterogêneas, pensando no estudo futuro de adsorção de água, foi realizado um estudo sistemático com as três amostras na forma de pasta magnética (vide seção 3.2.4). Para cada amostra foi preparado um porta-amostra com 5 janelas de *kapton* onde foram colocadas 5 alíquotas diferentes de cada amostra, que foram medidas durante a secagem em dois pontos diferentes em cada janela, com exceção da

amostra C cujo porta-amostra continha 3 janelas, (vide Figura 2.16 b), o que aconteceu devido a quantidade de amostra preparada. Os resultados podem ser observados na Figura 4.7.

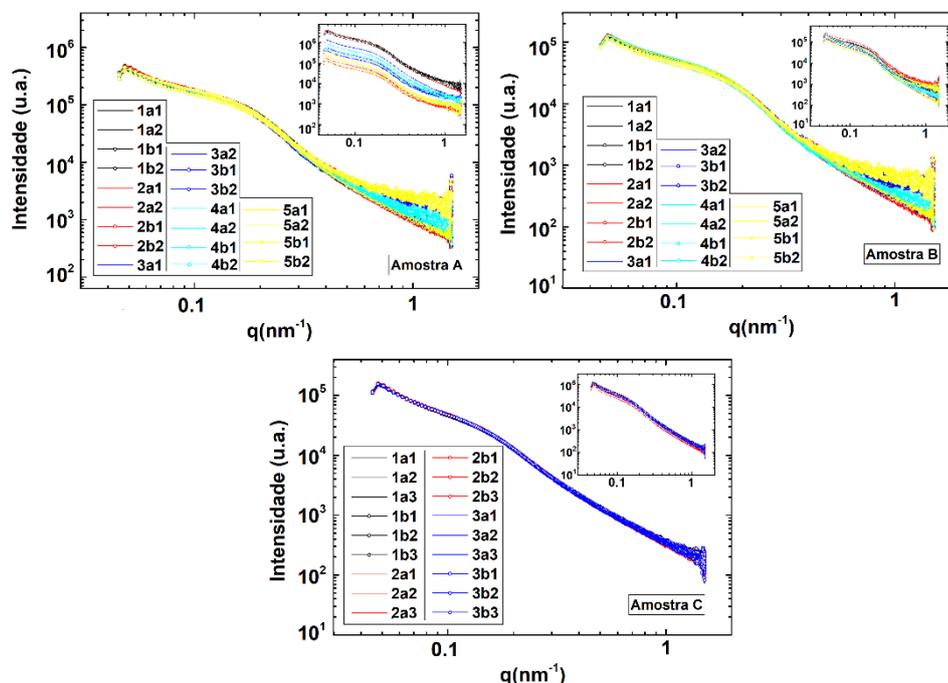


Figura 4.7: Curva-mestra para medidas de SAXS das amostras de pasta magnética A, B e C, respectivamente. A simbologia nas figuras significa que: o primeiro número representa as alíquotas ou as janelas, as letras a e b são as posições de medida em cada alíquota e os últimos números representam a repetição das medidas em cada ponto, que ocorre a cada 6 horas para a amostra C e 10 horas para amostra A e B.

A Figura 4.7 mostra as medições feitas no SAXS com a pasta magnética: foram 20 medidas para as amostras A e B, e 18 medidas para a amostra C, cada medida com duração de 1h. Os gráficos mostram que, mesmo com a heterogeneidade das MNp-Lap as curvas possuem um comportamento similar, independente do tempo de secagem ou do ponto de medida das alíquotas (letras da legenda da figura).

Feita esta análise prévia com a pasta magnética, a conclusão foi o comportamento global reprodutivo durante a secagem, apesar da heterogeneidade da amostra. Com os sobrenadantes, confirmou-se que a concentração de Lap foi mantida constante. E com o estudo das dispersões de Lap, que mostrou sua estabilidade e formação de partículas discoides aproximadamente monodispersos, que é de fundamental importância para o compreensão MNp-Lap.

A etapa seguinte inicia com a análise química. Posteriormente, uma caracterização completa das distribuições de tamanho de agregados das partículas e do cristalino, como foi mencionado anteriormente, o que corrobora com a análise magnética e com o entendimento a cerca da adsorção de água.

A caracterização química das amostras teve início com a técnica de dicromatometria, como descrito na seção 2.3, para titular o teor de Fe. Como os compósitos são heterogêneos, foi necessário fazer 10 análises para cada amostra, ou seja, 10 alíquotas por amostra, e assim encontrar uma faixa de concentração de Fe (vide Tabela 3). A dicromatometria também foi usada para verificar que não havia Fe nos sobrenadantes.

Outro aspecto a se verificar é χ_M , cujo valor ideal para a etapa 1 da síntese, (veja a seção 1.2.5), de estequiometria 1:2 deve ser 0,33. A técnica analítica usada para este fim foi a espectrometria de absorção atômica (AAS), além da relação massiva Fe/Co e o pH, que foram medidos após a síntese e/ou dispersão. Os valores/resultados encontrados estão relacionados e comparados com a Lap e MNp na Tabela 3.

Amostras	w_{MNP}/w_{Lp}	Faixa de Fe (g/L)	pH	Fe (mg/L)	Co (mg/L)	χ_M	Fe/Co
A	4,70	3,36 → 13,44	11,57	2,40	1,24	0,34	1,92
B	2,35	3,36 → 10,08	11,09	3,38	1,67	0,33	2,02
C	1,17	1,01 → 4,03	12,03	2,80	1,46	0,33	1,92
Lap	--	--	9,7	--	--	--	--
MNp	--	--	--	3,55	1,26	0,26	2,82

Tabela 3: Os nomes das amostras e sua razão de massa w_{MNP} / w_{Lp} . A faixa de Fe e χ_M a fração molar de metal divalente. Além do pH medido ao fim da síntese e/ou dispersão e a razão massiva Fe/Co .

Neste trabalho, para concluir a caracterização química das amostras e complementar a análise de AAS, foi usada a técnica de EDX de modo semi-quantitativo, o que permite encontrar o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, possibilitando, assim, identificar os elementos presentes na amostra e determinar as razões massivas (Fe/Co e Fe/Si) e o χ_M entre os elementos. Os resultados foram listados na Tabela 4 e comparados com a Lap e as MNp. A figura 4.8 mostra os espectros obtidos com a técnica de EDX, em que os elementos presentes nas amostras foram destacados. As medidas foram realizadas com as amostras na forma de pó, que foi obtido após a secagem e moagem das referidas amostras.

Amostras	% Fe	% Co	% Si	% Mg	χ_M	Fe/Co	Fe/Si
A	49,30	27,80	14,40	7,81	0,36	1,80	3,43
B	46,10	24,20	18,80	10,25	0,34	1,90	2,45
C	33,30	17,82	31,20	16,60	0,35	1,90	1,10
Lap	--	--	70,21	25,35	--	--	--
MNp	74,12	25,10	--	--	0,25	2,82	--

Tabela 4: Resultados obtidos a partir das medidas de EDX.

As relações Fe/Co e Fe/Si e o χ_M calculados a partir dos dados de EDX estão em comum acordo com os resultados na AAS, porém é perceptível uma pequena variação entre os resultados obtidos nas duas técnicas, o que é explicado pela heterogeneidade das amostras e o fato de que o EDX varre uma região da amostra promovendo uma estatística localizada e, no caso da AAS, a amostra é totalmente aberta, o que proporciona uma estatística sobre toda amostra.

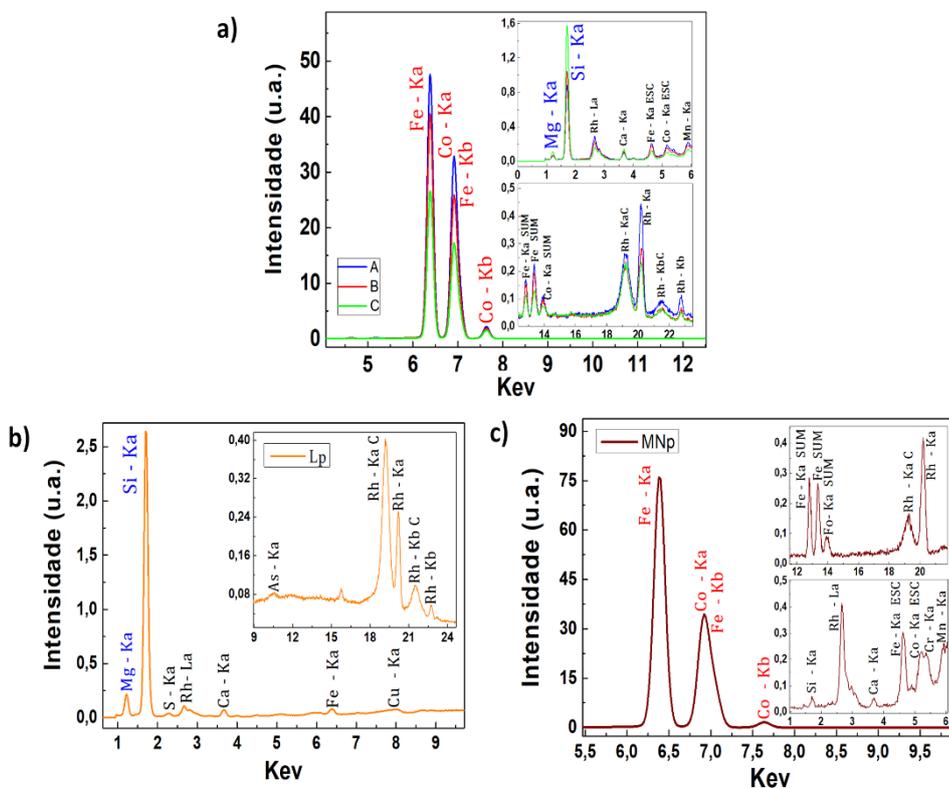


Figura 4.8: Espectro de Energia Dispersiva de fluorescência de Raios X, no qual os elementos de interesse para este trabalho estão em destaque com os nomes escritos em vermelho e azul para o caso da Laponita e da Ferrita de Cobalto respectivamente. a) Espectros das amostras A, B e C. b) Espectro da Laponita e c) Espectro da Ferrita de Cobalto.

A Figura 4.8 contém os Espectros de Energia dispersiva de fluorescência de raios X, destacando os elementos de interesse para este trabalho com os nomes escritos em vermelho para as MNp e azul para a Lap. Na letra a) aparece a comparação entre os espectros dos nanocompósitos, onde as intensidades dos elementos em destaque estão de acordo com a razão de massa W_{MNp} / W_{Lp} . As letras b) e c) mostram os espectros da Lap e da Ferrita de Cobalto, respectivamente.

Na análise química, ficou demonstrado que, durante o processo de síntese, não houve perda significativa dos elementos químicos que compõem os nanocompósitos e que as proporções usadas foram mantidas após a síntese. Em seguida, avaliou-se a estrutura dos compósitos MNp-Lp, com o pó obtido das suspensões depois de secar e macerar. Para isso, utilizou-se a técnica de XRD. Os padrões de difração integrados são mostrados na Figura 4.9.

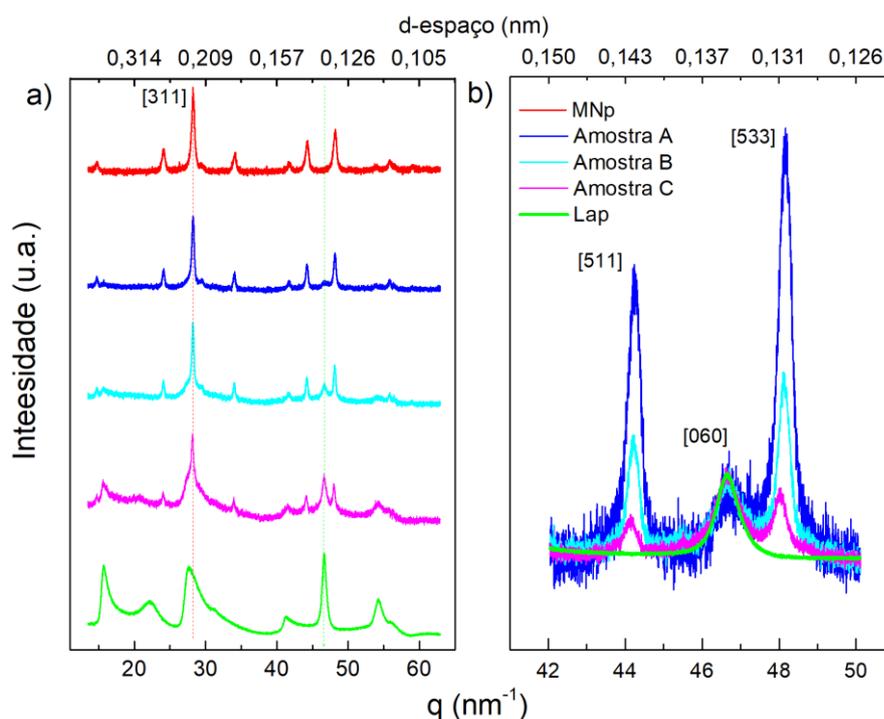


Figura 4.9: a) Difração de Laponita pura, MNp (ferrita de cobalto) pura, e nanocompósitos antes do tratamento com ácido. b) Região de interesse em que as amostras podem ser comparadas diretamente. As medidas foram realizadas no Síncrotron (LNLS) na linha XPD, com $\lambda = 0,1377\text{nm}$, energia de 9keV.

A Figura 4.9 a) mostra os padrões de XRD para Lap, MNp e os compósitos A, B e C. Um pico característico de MNp e, geralmente, usado para calcular o diâmetro, é a reflexão (311), que se sobrepõe a um pico de Lap. Assim, para avaliar os compósitos, foi utilizada a região entre as reflexões (511) e (533) do MNp, uma vez que existe um pico de Lap (060) no

meio não sobrepondo nenhum outro pico, como mostra a Figura 4.9 b). Os espectros mostrados na Figura 4.9 b) foram normalizados pelo pico (060) da Lap. Consequentemente, é possível inferir que o aumento nas intensidades dos picos de reflexão está relacionado ao aumento da concentração de sal de Co e Fe usado para obter as partículas de MNp. Com base nesses espectros, o procedimento de síntese formou nanopartículas magnéticas, preservando a estrutura da Lap.

Em ambos os gráficos de XRD (Figura 4.9 e Figura 4.10) foi acrescentado um eixo referente ao espaço das distâncias, d^{10} , como uma informação adicional, uma vez que não houve deslocamento dos picos de reflexão. Com o objetivo de retirar impurezas e eliminar o excesso de Lap, foi realizado um tratamento ácido em todos os compósitos, e os efeitos na estrutura foram observados ao comparar os espectros de XRD da Figura 4.10 com os da Figura 4.9.

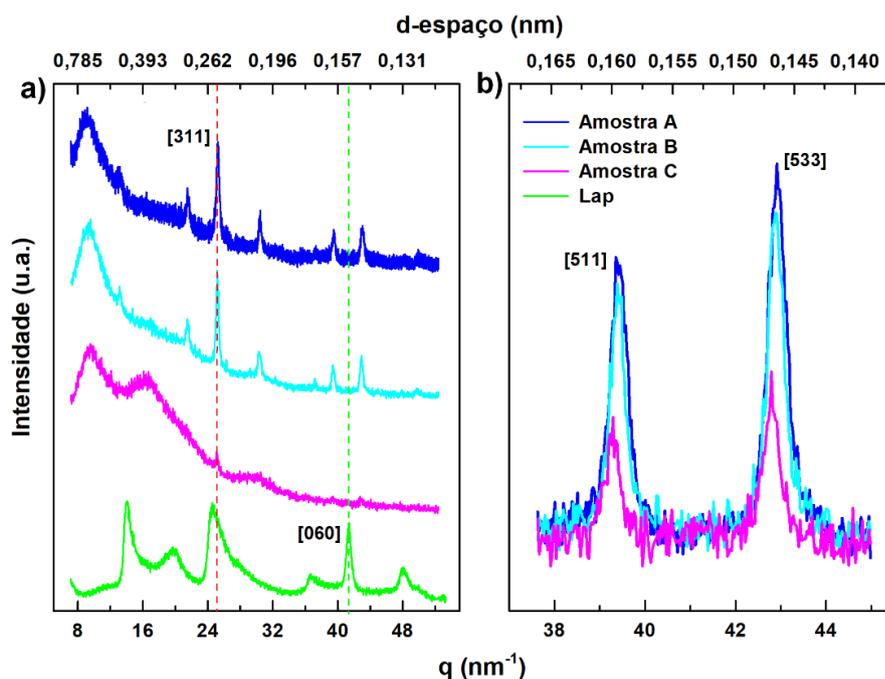


Figura 4.10: a) Medidas de XRD dos compósitos após tratamento ácido. b) Região de interesse em que as amostras podem ser comparadas diretamente. As medidas foram realizadas no CAIQ com a D8 FOCUS e $\lambda = 0,1542\text{nm}$.

¹⁰ A relação entre a distância entre os planos atômicos (d) e o vetor de espalhamento (q) é dado pela equação $d = \frac{2\pi}{q}$. Esta relação é obtida a partir da Lei de Bragg e da Fórmula de Scherrer, ambas deduzidas no Apêndice D.

Os padrões de XRD dos compósitos mostram o efeito do tratamento ácido. Os picos característicos de Lap desapareceram, vide Figura 4.10 b), e uma característica de XRD, típica para materiais como os silicatos amorfos, foi pronunciada, ou seja, um levantamento na linha de base dos espectros que pode ser visto claramente na Figura 4.10 a). Os picos de MNp ainda estão presentes em todas as amostras. Para estimar o tamanho das partículas de cada amostra, as reflexões de Bragg relacionados ao MNp foram ajustados usando a função Pseudo Voigt.

As larguras à meia altura (FWHM) foram extraídas a partir dos picos (511) e (533), ambos mostrados na letra b) das Figura 4.9 e Figura 4.10, e usada como entrada para a fórmula de Scherrer (equação (2.4)), e assim, os diâmetros calculados. Os resultados estão listados na Tabela 5 e Tabela 6. As amostras foram ainda caracterizadas com medições de FTIR, o que proporcionou um melhor entendimento acerca do tratamento ácido. Os resultados podem ser vistos Figura 4.11.

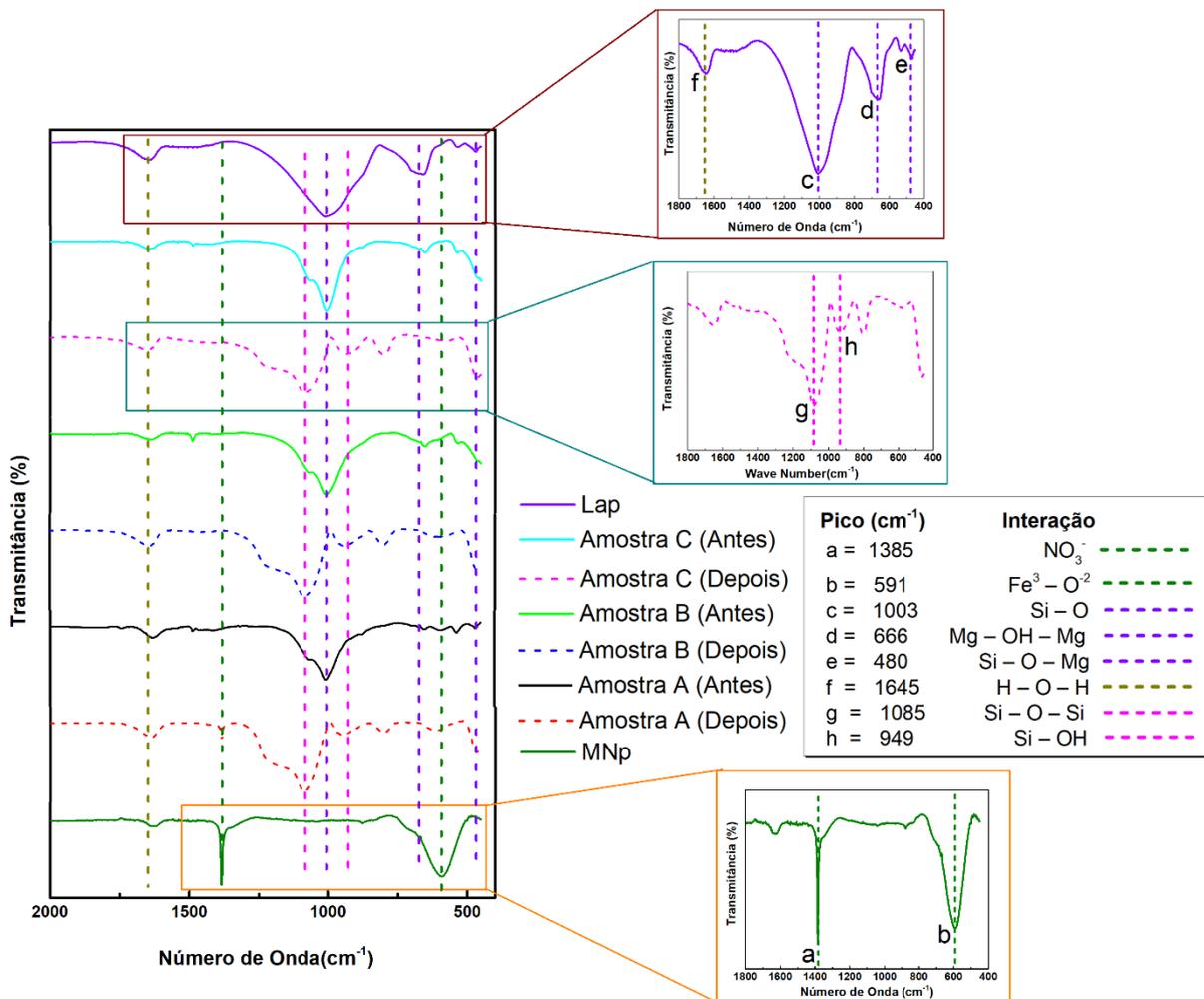


Figura 4.11: Os resultados do infravermelho mostram o efeito do tratamento ácido em cada amostra.

Os espectros de IR na Figura 4.11 mostram as vibrações características das partículas de Lap e MNp ao lado dos compósitos sintetizados. Para Lap, o pico a 666cm^{-1} é a vibração de flexão de Mg-OH-Mg e a 1003cm^{-1} , é a vibração de estiramento de Si-O . Os dois estão relacionados às estruturas octaédricas e tetraédricas de Lap, respectivamente. Esses picos estão presentes em todos os compósitos antes do tratamento com ácido. Após o tratamento com ácido, o pico de Si-O muda para altos números de onda e os espectros mostram dois picos extras: (1) a 949cm^{-1} atribuídos à vibração assimétrica de flexão e alongamento do Si-OH , o que é consistente com a formação de uma fase de SiO_2 e (2) a 1083cm^{-1} do pico de absorção de água, atribuído à vibração de estiramento assimétrico de Si-O-Si [129]. Sabe-se que os minerais argilosos em ambiente ácido podem perder os elementos metálicos presentes nas camadas octaédricas [130]. Esse fenômeno é chamado de ataque ácido ou lixiviação. No caso da Lap, isso significa que os cátions Mg e Li estão sendo liberados na solução e as camadas de silicato se tornam uma sílica amorfa, o que pode ser visto nos resultados do XRD a Figura 4.10, [131].

Para MNp, o pico em 1385cm^{-1} relacionado ao NO_3^- , mostra um forte alongamento assimétrico, enquanto o pico em 591cm^{-1} mostra as vibrações de alongamento do $\text{Fe}^{+3}-\text{O}^{2-}$ nas ligações tetraédricas. Esses picos são característicos da Ferrita de Cobalto e permanecem inalterados após o tratamento com ácido, mostrando que o MNp permanece fazendo parte do compósito, não são muito perceptíveis devido ao “achatamento” ocasionado pela à alta intensidade dos picos de Lap.

Após análises sobre as estruturas do compósito antes e depois do ataque ácido por meio de XRD e FTIR, (vide Figura 4.9, Figura 4.10 e Figura 4.11), faz-se um estudo por meio da TEM, representado pela Figura 4.12, que possui uma imagem típica de TEM para cada composto. As imagens do MNp indicam que são aproximadamente esféricas, enquanto o Lap tem uma forma discoidal, com diâmetros variando de 25 a 30nm. A Figura 4.12 a) mostra que, antes do tratamento com ácido, todas as amostras têm uma grande densidade de partículas e agregados, de forma que não foi possível obter tamanhos de TEM para essas amostras. O efeito do tratamento com ácido é claramente visível na Figura 4.12 b), onde podem ser vistos aglomerados isolados. Para o último caso, uma distribuição de tamanho pode ser medida, uma vez que a densidade de partículas é pequena. Um histograma baseado em partículas em uma região quadrada com lados de 500nm foi obtido para cada amostra contando aproximadamente 200 nanopartículas. Foi possível distinguir o tamanho das nanopartículas e um indício da existência de duas populações, como mostrado na Figura 4.13.

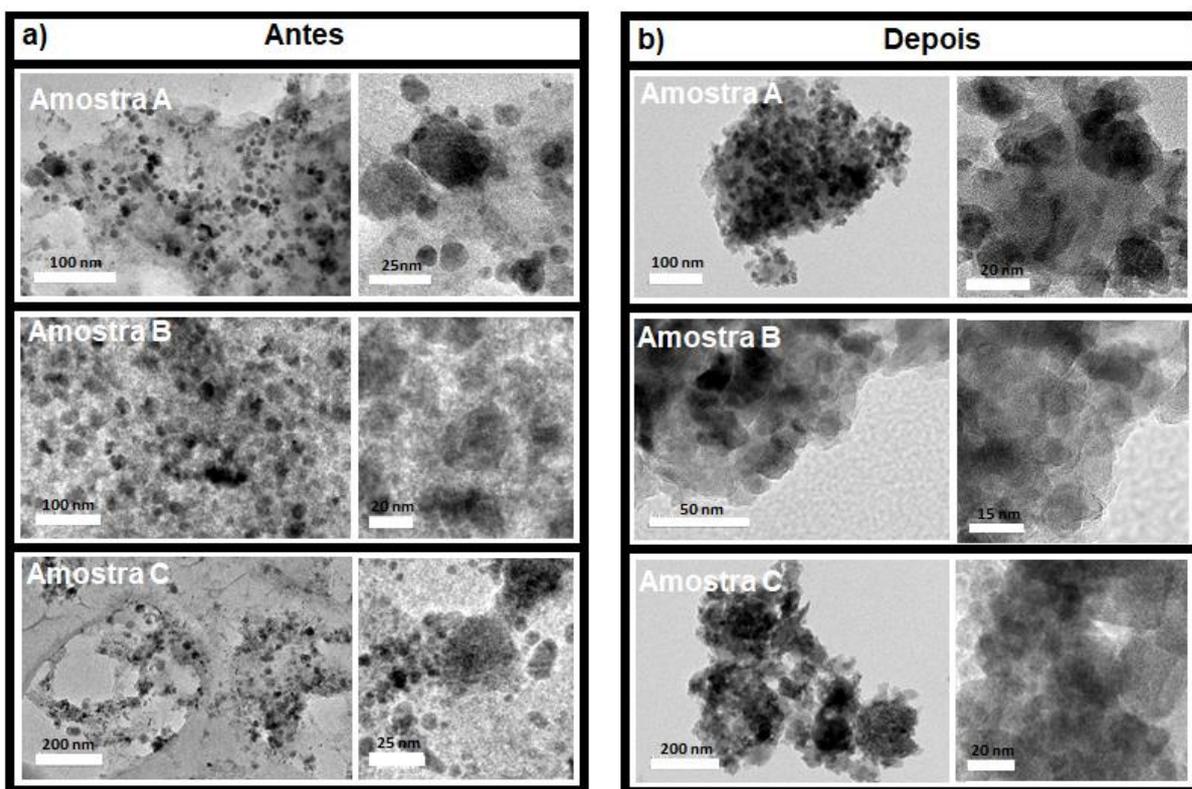


Figura 4.12: Imagens TEM das amostras sintetizadas A, B e C, a) antes e b) após o tratamento ácido. Ao lado de todas as imagens, uma imagem ampliada mostra a distribuição dos discos de Laponita, bem como populações representativas de pequenas e grandes MNp (Ferrita de Cobalto).

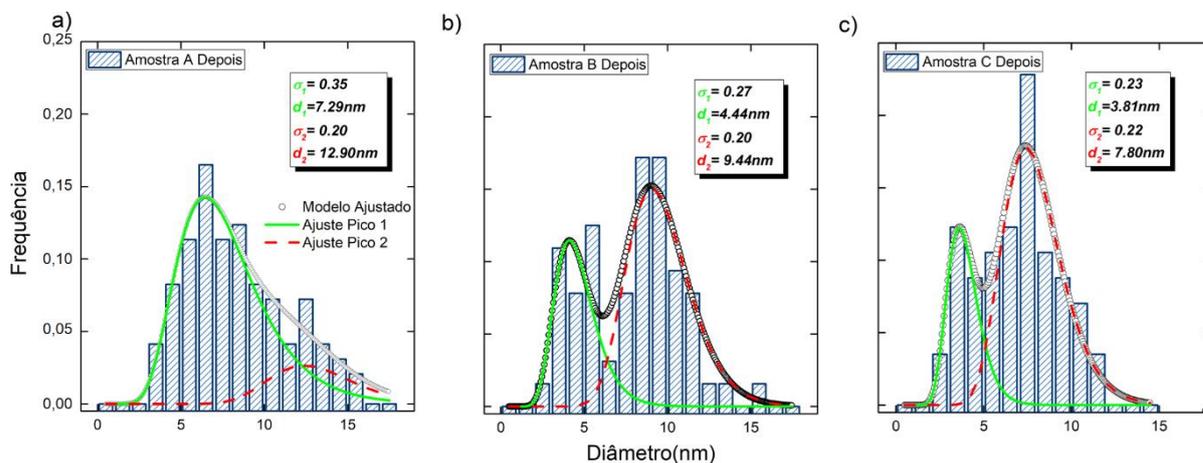


Figura 4.13: Histograma dos diâmetros obtidos pela técnica TEM e ajustados com duas distribuições Log-Normal para as três amostras após o tratamento com ácido. A inserção mostra os parâmetros de polidispersividade dos diâmetros com seus respectivos valores médios.

Esses histogramas da Figura 4.13 mostram um sistema polidisperso com uma distribuição de tamanho bimodal bem representada por duas populações. A Figura 4.13 a)

mostra o histograma da amostra A, em que partículas de menor diâmetro foram formadas com maior frequência, mascarando a população de partículas de maior diâmetro. Observe que a presença de partículas maiores é mais pronunciada nas amostras B e C, mostradas na Figura 4.13 b) e c), respectivamente. Os parâmetros de distribuição obtidos a partir do histograma foram usados como dados de entrada para o fator de polidispersividade nas curvas SAXS.

As curvas de SAXS das amostras A, B e C foram modeladas usando a seguinte equação:

$$I(q) = F_p \left[P(q)S(q) + \frac{A_0 \xi^3}{[1 + (q \cdot \xi)^2]^2} \right] + I_{Bkg} \quad (4.1)$$

sendo F_p o parâmetro de escala proporcional ao produto do volume médio das partículas, sua fração volumétrica é o quadrado da densidade do comprimento de espalhamento. $P(q)$ é o fator de forma das partículas, $S(q)$ o fator de estrutura que descreve a correlação entre partículas, que é aproximadamente 1, $S(q) \approx 1$, devido à falta de um pico de correlação nos dados de espalhamento. A amplitude A_0 é proporcional à densidade numérica e volume dos domínios maiores, enquanto ξ é o comprimento de correlação relacionado ao seu tamanho característico, de acordo com o modelo de Debye-Andersen-Brumberger [132] e I_{Bkg} como o *background*. No presente trabalho, $P(q)$ é o fator de forma de uma esfera, no caso da modelagem de MNps de Ferrita de Cobalto, ou de cilindro no caso de partículas de Lap. O fator de forma da esfera é dado por:

$$P_{\text{sphere}}(q) = \left[\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (4.2)$$

R é o raio da esfera. Já para os cilindros de orientação aleatória, o fator de forma $P(q)$ é dado pela seguinte equação:

$$P_{\text{Cyl}}(q) = \int_0^{\pi/2} \left(\frac{2J_1(qR \cdot \sin \varphi) \sin(q(H/2) \cos \varphi)}{qR \cdot \sin \varphi \cdot (q(H/2) \cos \varphi)} \right) \sin \varphi d\varphi \quad (4.3)$$

$J_1(x)$ representa a função Bessel de primeira ordem, φ é o ângulo de orientação, R é o raio do cilindro e H é a altura do cilindro.

Os resultados dos ajustes feitos a partir das equações (4.1), (4.2) e (4.3), descritas acima, são mostrados na Figura 4.14 e com os respectivos valores resumidos nas Tabela 5 e Tabela 6.

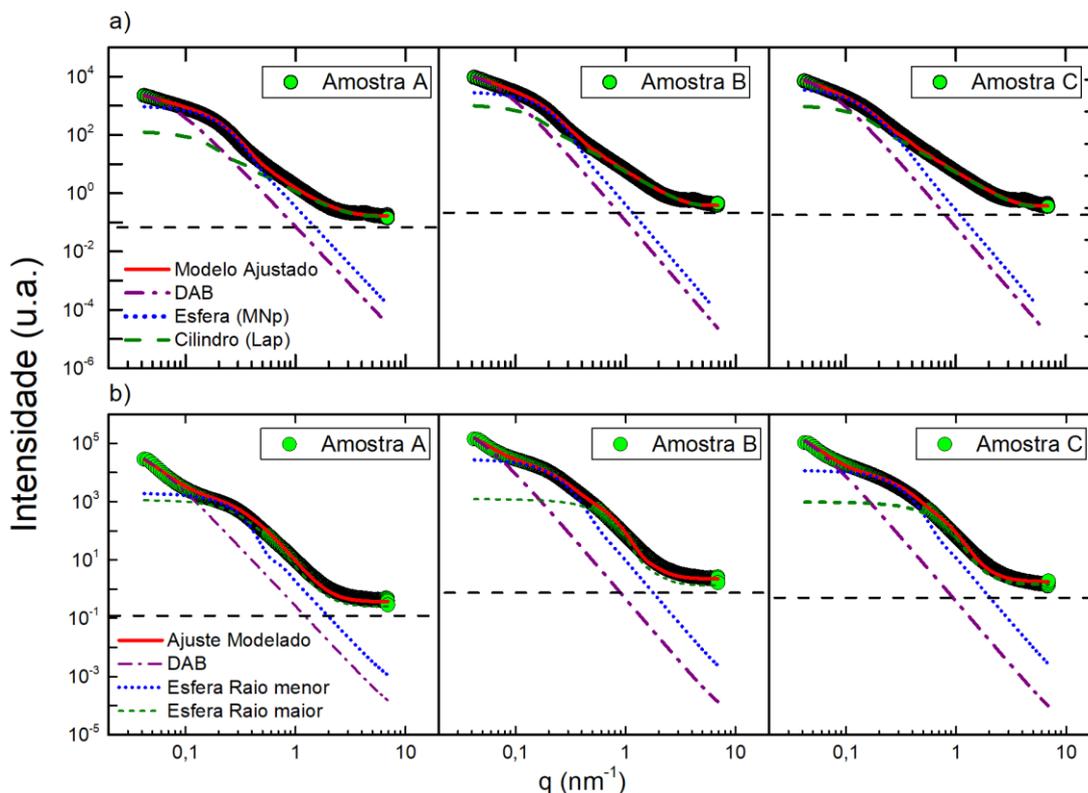


Figura 4.14: Curvas SAXS das amostras A, B e C **a)** antes do tratamento com ácido, onde o modelo ajustado consiste em três contribuições principais, uma esfera polidispersa e um cilindro devido a Laponita juntamente com o parâmetro DAB e **b)** após o tratamento com ácido, ajustado com um modelo polidisperso em duas esferas e contribuição DAB. A contribuição de cada modelo é mostrada separadamente, o comprimento de correlação e os respectivos raios são mostrados na Tabela 5.

A Figura 4.14 mostra as curvas obtidas com as medidas de SAXS, onde a intensidade foi normalizada em função do vetor de espalhamento q . Os ajustes globais foram feitos usando o pacote SASView [133]. A faixa de baixo q foi descrita usando o modelo DAB, que produziu informações dos domínios característicos de MNp e Lap. As amostras A, B e C, antes do tratamento com ácido, foram ajustadas com os modelos de esfera e cilindro, conforme as equações (4.1) e (4.3). O primeiro é usado para modelar a contribuição de dispersão das partículas nas MNp, enquanto o segundo é responsável pela contribuição de Lap. Os painéis superiores, na Figura 4.14 a), mostram as amostras antes do tratamento com ácido. Na região de baixo q , o comprimento de correlação ξ possui valores na faixa entre 16,4 e 17,3nm, o que reflete a distância média dos agregados. O tamanho médio da esfera está entre 11,4 e 15,9nm, enquanto o tamanho de Lap foi o mesmo para todas as amostras. O tratamento ácido teve um efeito claro na morfologia das amostras. O comprimento de correlação quase dobrou, o que pode estar relacionado à formação de agregados mais compactos, o que também é consistente com as imagens TEM e com os resultados de XRD. Para as amostras B e C, os

tamanhos das partículas das MNp foram divididos em dois domínios. As partículas maiores de MNp têm tamanhos variando de 12,6nm a 10,8nm para as amostras B e C, respectivamente. As menores partícula MNp têm uma faixa de tamanho entre 4,4 e 5,3nm. Os diâmetros medidos nas amostras por meio do SAXS são consistentes com os obtidos no TEM. Para a amostra A, após o tratamento com ácido, os dados de espalhamento mostram que as partículas de maior tamanho mascaram as menores.

Amostras Antes	SAXS (nm)					XPD (nm)
	MNp Esfera		Lap Cilindro		Comprimento de Correlação	Espessura do Cristalito
	$2R_{\text{sphere}}$	σ_{Menor}	$2R_{\text{cilindro}}$	H	ξ	d_{XPD}
A	15,2	0,29	28,6	0,99	16,4	15,2 ± 0,2
B	15,9	0,29	28,6	0,99	16,1	15,6 ± 0,2
C	11,4	0,48	28,6	0,99	17,3	11,3 ± 0,3

Tabela 5: Os diâmetros e polidispersividades resultantes, obtidos por SAXS e XPD para amostras antes do tratamento com ácido. Devido à alta densidade de partículas, não foi possível obter tamanhos de TEM para essas amostras.

Amostras Depois	TEM (nm)				SAXS (nm)					XPD (nm)
	Menor		Maior		Menor		Maior		Comprimento de Correlação	Espessura do cristalito
	d_0	σ_0	d_0	σ_0	$2R_{\text{Menor}}$	σ_{Menor}	$2R_{\text{Maior}}$	σ_{Maior}	ξ	d_{XPD}
A	7,3	0,35	12,90	0,20	4,9	0,49	14,3	0,20	29,3	13,2 ± 0,7
B	4,4	0,3	9,44	0,20	5,3	0,24	12,6	0,30	27,3	12,3 ± 0,9
C	3,8	0,23	7,80	0,22	4,4	0,30	10,8	0,26	27,3	11,1 ± 1,0

Tabela 6: Os diâmetros resultantes, em nm, e polidispersividade obtidos por SAXS, XRD e TEM para amostras após o tratamento com ácido. A medição do tamanho das partículas foi realizada com diâmetros para TEM e duas vezes o raio obtido no SAXS.

Com base nas informações obtidas a partir das diferentes técnicas usadas até aqui, isto é, XRD, TEM e SAXS, os diâmetros das partículas podem ser comparados mais facilmente por intermédio dos resultados descritos como os ilustrados no gráfico da Figura 4.15.

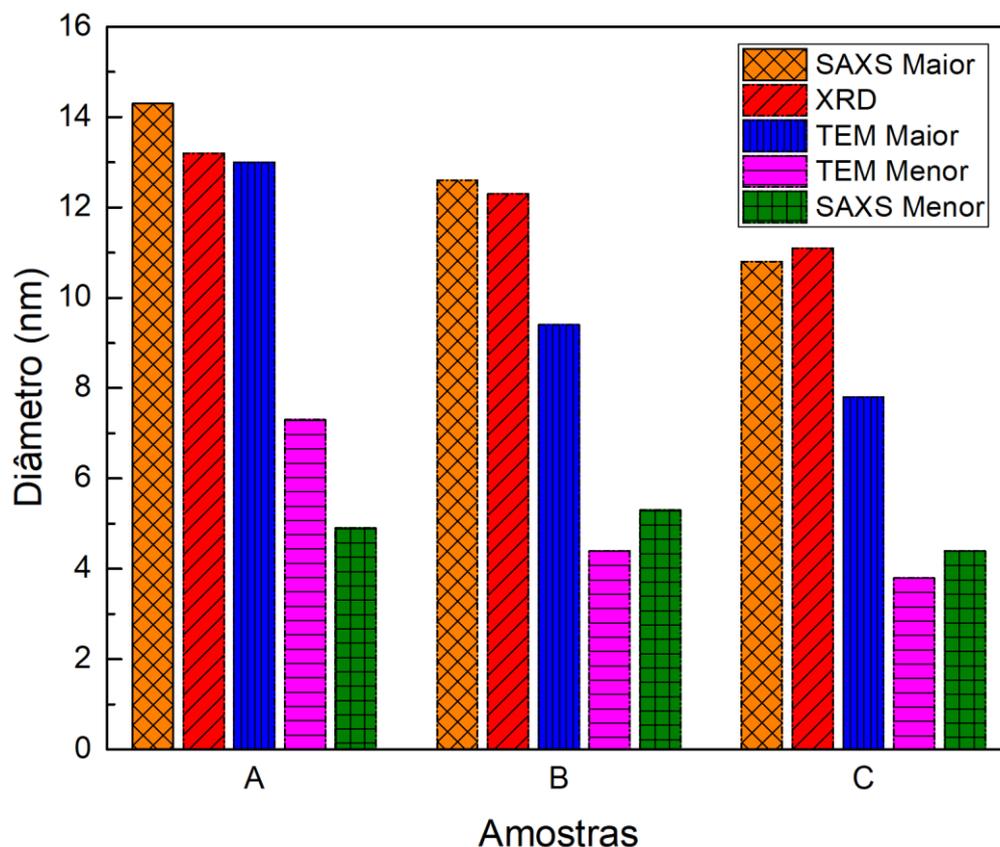


Figura 4.15: Resultados dos diâmetros (menor e maior) para as três amostras obtidas pela técnica de SAXS, XRD e TEM.

A Figura 4.15 mostra uma comparação do diâmetro das partículas obtido com base nas diferentes técnicas descritas até aqui. Os maiores diâmetros foram obtidos com XRD e a partir do raio das partículas medido pelo SAXS, calculado por intermédio do modelo de esfera polidispersa. Embora o diâmetro das partículas obtido com o TEM tenha flutuado entre os dois domínios, seus resultados são consistentes com os obtidos usando SAXS e XRD. Nota-se que os tamanhos das medições de XRD são uma média da dispersão em massa das amostras, ou seja, a população com maior frequência domina o padrão de difração. Isso é confirmado pelos histogramas da Figura 4.13 e pelo modelo SAXS para partículas maiores de MNp.

Discussões

A descrição da nucleação e crescimento de MNp em minerais argilosos pode ser descrita pelo modelo de LaMer [134], onde o MNp nucleia, principalmente nas superfícies carregadas dos minerais argilosos, e cresce por difusão. Nesse sentido, a Lap apresenta uma vantagem significativa quando comparada com outras esmectitas, devido à sua alta área

superficial específica e à sua menor densidade de carga, o que deve impedir agregações (veja a Figura 4.12). São necessárias modificações na superfície do mineral argiloso para combiná-las com outros materiais como MNp, o que é facilmente alcançado por ácidos ou álcalis.

O encapsulamento das MNp por sílica amorfa já foi estudado [135]–[137] e a maioria deles exige que a superfície da MNp seja funcionalizada com grupos hidroxila. No presente caso, esses grupos de hidroxila foram fornecidos por uma suspensão de Lap. Após o tratamento ácido, o substrato da Lap se transformou em sílica amorfa, que se ligou aos grupos OH na superfície da MNp como ilustrado na Figura 4.16.

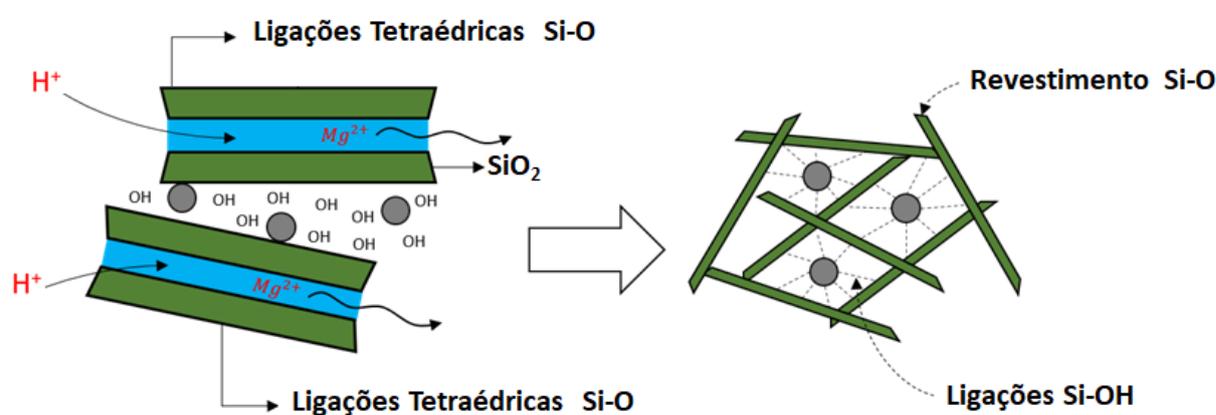


Figura 4.16: Ilustração esquemática representativa da Laponita que foi convertida em uma matriz de sílica amorfa ao redor das MNps após o tratamento ácido.

Os espectros XRD e de IR dos compósitos resultantes concordam com os sistemas de sílica-MNp publicados anteriormente [137]. Conseqüentemente, esse processo deve aumentar a hidrofiliabilidade dos compósitos. Para avaliar o potencial de hidrofiliabilidade da mistura, antes e após o tratamento com ácido, foram realizadas isotermas de TGA a $120^\circ C$ nessas amostras com umidade relativa controlada de aproximadamente 90%. Essa temperatura foi escolhida para evitar o efeito Hoffman-Klemen¹¹ [138], [139]. Os resultados são mostrados na Figura 4.17.

¹¹ Hofmann e Klemen (1950) mostraram que o aquecimento da bentonita de Geisenheim saturada com Li^+ , a baixas temperaturas ($200^\circ - 300^\circ C$), causou fixação de íons Li^+ previamente trocáveis e perda de CEC (*cation-exchange capacity*; capacidade de troca cationica) e expansibilidade do principal mineral de argila presente na bentonita. Ensaios posteriores provaram que esse comportamento, atualmente conhecido como efeito Hofmann-Klemen, é restrito a montmorilonitas [138], [139].

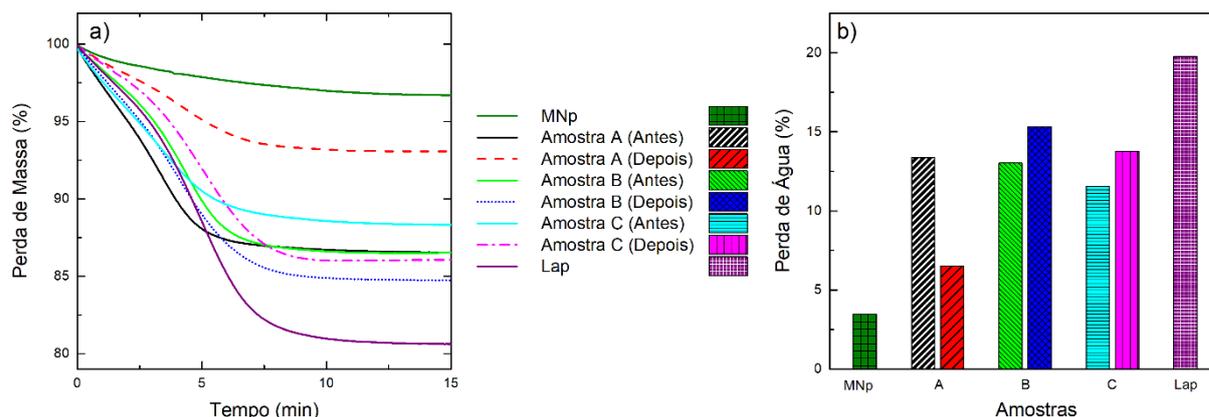


Figura 4.17: Gráficos feitos a partir das medidas de TGA. **a)** Perda de massa percentual das amostras em função do tempo isotérmico a 120°C. **b)** Comparação da perda percentual de água entre as amostras. A legenda é a mesma para os dois gráficos.

A Figura 4.17 a) mostra a perda de massa de cada composto em função do tempo durante um tratamento isotérmico. Os materiais puros, isto é, MNp e Lap, são justamente as amostras que adsorveram a quantidade mínima e máxima de água, que é de aproximadamente 3% e 20%, respectivamente. Um resumo dos resultados é mostrado na Tabela 4.

Amostras	Antes do tratamento ácido	Depois do tratamento ácido
	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)
<i>Ferrita de Cobalto (MNp)</i>	3,46	--
<i>Lap (Lap)</i>	19,76	--
<i>Compósito A</i>	13,35	6,52
<i>Compósito B</i>	13,01	15,32
<i>Compósito C</i>	11,55	13,77

Tabela 7: Mostra a perda de massa em porcentagem das amostras após 15 minutos a 120 ° C.

Todas as amostras apresentaram valores de adsorção de água acima do MNp, mas abaixo do de Lap. A amostra A, que possui a maior concentração de MNp, foi o único composto que adsorveu menos água após o tratamento com ácido. Enquanto a amostra B, após o tratamento com ácido, foi o composto que adsorveu a quantidade máxima de água.

A letra b) da Figura 4.17 revela que a amostra B é o composto mais promissor em termos de adsorção de água. Para avaliar suas propriedades magnéticas, os *loops* de histerese magnética da amostra B, antes e após o tratamento com ácido, foram medidos em 300 K e 5 K. E estes resultados estão apresentados na Figura 4.18.

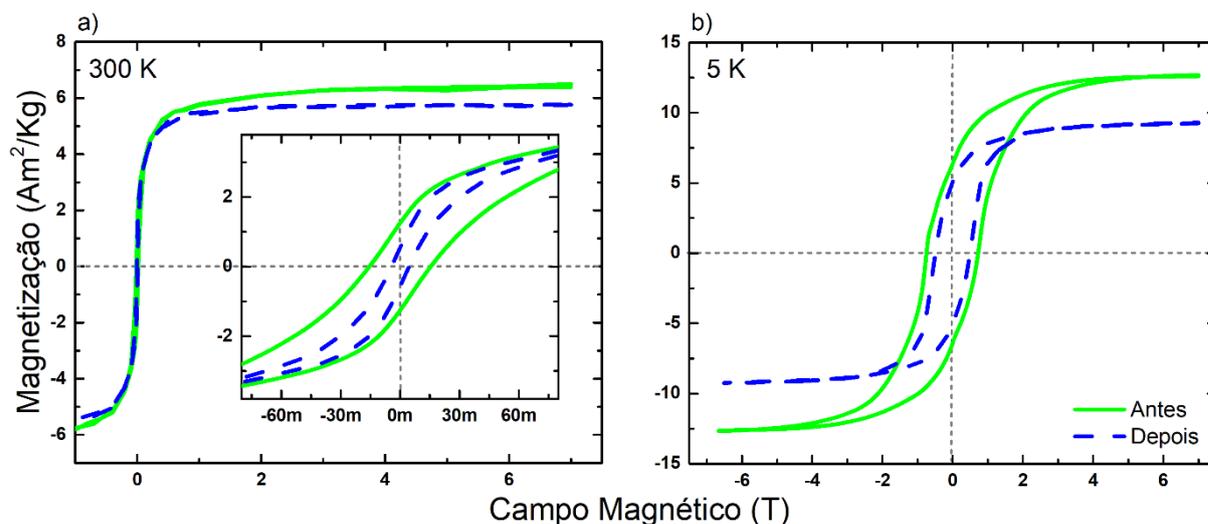


Figura 4.18: Loops de histerese obtidos para a amostra B em **a)** 300 K e **b)** 5 K, antes e após o tratamento com ácido. O *inset* em **a)** mostra uma vista detalhada da região de campo baixo para melhor visualização da área de campo coercitivo.

À temperatura ambiente, um comportamento típico dos MNps é detectado [140]. Para campos magnéticos moderados, a saturação da magnetização tem valores esperados para MNps nessa faixa de tamanho, veja a Figura 4.18. Além disso, um campo coercitivo muito pequeno é detectado, sendo um pouco menor para a amostra tratada. A presença de coercividade indica que uma fração dos MNps na amostra não está no regime superparamagnético [141].

À baixa temperatura (5K), é detectado um aumento na magnetização de saturação, enquanto a coercividade é muito mais proeminente e segue a mesma tendência observada à temperatura ambiente. Isso significa que a amostra tratada mostra um campo coercitivo ligeiramente menor. Sob uma observação mais cuidadosa, percebe-se que as curvas apresentam uma torção sutil próxima à remanência que pode ser associada à distribuição de tamanho bimodal.

Após o tratamento ácido, uma redução na coercividade, em 300K e 5K, pode ser associada a uma diminuição no tamanho médio. A taxa de coercividade entre as curvas de 300K e 5K para a amostra após o tratamento com ácido é quase 50% menor quando comparada com a amostra B original. Esse recurso é consistente com a hipótese de redução de tamanho, uma vez que a transição para o estado superparamagnético ocorre mais rapidamente na amostra após o tratamento ácido [142].

Em ambas as temperaturas, a magnetização de saturação é muito menor do que se espera para MNPs de CoFe_2O_4 de tamanhos semelhantes, valor que normalmente varia de $60\text{Am}^2/\text{kg}$ a 300K a $80\text{Am}^2/\text{kg}$ a 5K [143]. Como a análise estrutural indica a formação da ferrita de cobalto típica, os valores de saturação da magnetização permitem estimar a concentração de MNPs (W/W) que é de $12 \pm 2\%$ e $11 \pm 1\%$ antes e após o tratamento ácido, respectivamente. Essa pequena alteração na concentração pode estar associada a um aumento na hidrofiliabilidade, uma vez que a fração mássica total do material não magnético foi maior devido ao aumento da adsorção da água.

Conclusão e Perspectivas

As nanopartículas magnéticas do tipo espinélio são candidatas a inúmeras aplicações nanoeletrônicas, biomédicas, como em imagem de ressonância magnética (RMI), magneto hipertermia, etc, o que torna este material uma fonte de grande interesse nas últimas décadas, devido, principalmente, às suas propriedades elétricas, estruturais, ópticas e magnéticas. Especificamente, as nanopartículas de Ferrita de Cobalto ($\text{Co-Fe}_2\text{O}_4$) apresentam excelente estabilidade química e térmica, alta coercividade e forte anisotropia magnetocristalina.

Já os minerais argilosos, além de serem encontrados na natureza, representam um dos materiais mais abundantes do planeta, porém, quando adquiridos naturalmente contém muitas impurezas e são altamente polidispersos. Quando sintetizados em laboratório, suas propriedades físicas e químicas podem ser controladas, tornando-os um material muito promissor. A Lap é uma argila sintética em camadas 2:1, bastante conhecida por sua alta pureza, distribuição estreita de tamanho, transparência óptica e estabilidade de dispersão coloidal e quando comparada com outras, sobressai devido ao pequeno diâmetro de suas plaquetas, o que permite que as interações entre partículas sejam simplificadas.

Na literatura, várias tentativas foram realizadas para sintetizar e posteriormente modificar as nanopartículas magnéticas com intuito de torná-las viáveis para diversas aplicações. Para potencializar, principalmente as aplicações biomédicas, as nanopartículas magnéticas e minerais argilosos foram combinados com o propósito de formar um material estável, biocompatível, que proporciona também várias outras aplicações como a remoção de poluentes, solução biocompatível de baixo custo para aplicações industriais, hipertermia, etc.

As sínteses dos nanocompósitos estudados nesta pesquisa passam por um processo, no qual o primeiro passo é o entendimento da suspensão de Lap 1% (peso/peso), que substitui o meio alcalino na síntese tradicional de coprecipitação (vide a seção 1.2.5), pois é necessário considerar o envelhecimento da suspensão quando se trata de Lap. Como documentado por Ruzicka (2011; 2013) em [106], [108], suspensões com concentrações de aproximadamente 1%, as partículas de Lap permanecem em um estado de líquido isotrópico mesmo após o envelhecimento, permanecendo sem alterações, o que foi provado através de medidas sistemáticas de SAXS e, paralelamente, aferições de pH, cujos resultados estão de acordo com (V. Savenko, 2013).

Nanopartículas de ferrita de cobalto foram sintetizadas em uma suspensão de Lap. para aumentar a hidrofiliabilidade desses materiais. As amostras foram denominadas de A, B e C de acordo com as 4,70, 2,35 e 1,17 (w_{MNp}/w_{Lap}) respectivamente. Esses compósitos tiveram suas propriedades estudadas antes e após um tratamento ácido. As primeiras análises realizadas foram de cunho químico, foram verificadas a faixa de Fe, a fração molar em metal divalente (χ_M), além das concentrações de Co, Si, Mg e das razões massivas Fe/Co e Fe/Si, por meio da Dicromatometria, AAS e do EDX. Os resultados encontrados estão em acordo com a estequiometria da síntese das amostras e as técnicas, concordando entre si.

Os resultados de FTIR e XRD mostraram que o tratamento ácido dissolveu as partículas de Lap, convertendo-a em sílica amorfa. O TEM mostrou uma distribuição de tamanho bimodal para as nanopartículas de ferrita de cobalto, esses resultados foram utilizados como parâmetros de entrada para os dois modelos de esferas polidispersas no SAXS. O comprimento de correlação, obtido pelo modelo DAB, aumentou após o tratamento ácido, apontando agregados mais compactos, consistentes com as imagens de TEM. Os tamanhos de partícula obtidos de SAXS, XRD e TEM são comparáveis, com uma tendência de partículas da amostra C serem um pouco menores.

Os resultados do TGA mostram que todos os compósitos adsorveram mais água do que as nanopartículas de ferrita de cobalto (MNp) e, para as amostras B e C, o tratamento com ácido aumentou ainda mais a adsorção de água. Um experimento preliminar de magnetização realizado na amostra B corroborou com esses achados e mostrou que uma fração do sistema não está no regime superparamagnético à temperatura ambiente.

A partir do tema abordado neste trabalho temos a perspectiva de expandir os estudos da seguinte forma:

Ainda com os nanocompósitos produzidos durante este trabalho, realizar medidas magnéticas para se obter um estudo mais completo sobre o magnetismo, além de medidas de hipertermia. E para maior compreensão dos nanocompósitos formados por MNps sintetizadas em suspensão de Lap serão realizadas novas sínteses mantendo as mesmas concentrações de metais usadas nesta pesquisa, porém alterando as concentrações das dispersões de Lap para valores menores e/ou maiores de 1% e assim ampliar o conhecimento acerca desses tipos de materiais e poder determinar as suas melhores aplicações.

Uma vez que as propriedades magnéticas desses compósitos é uma função da sua distribuição de tamanho, controlar a carga da camada de esmectitas é uma maneira possível de influenciar diretamente o tamanho das partículas.

Foi produzida também uma pasta, aqui denominada pasta magnética, a partir do pó dos nanocompósitos, o que foi possível devido a Lap e sua alta hidrofiliabilidade. No presente trabalho foi utilizada, em um estudo prévio, para ver a secagem (adsorção) por meio de medidas de SAXS. Entretanto, pensando em encontrar outras aplicações, a pasta será submetida aos mesmos estudos magnéticos que serão realizados com os nanocompósitos futuramente e, de acordo com os resultados, preparar e estudar novas pastas para cada síntese realizada.

Trabalhos futuros incluirão um estudo completo de vários compósitos com diferentes tipos de minerais argilosos. E estabelecer uma rota de síntese de MNps em dispersões de Lap com diferentes concentrações, baseado no processo realizado neste trabalho, e a partir deste entendimento, uma rota para diferentes tipos de minerais argilosos.

Referências Bibliográficas

- [1] I. H. Gul, W. Ahmed, and A. Maqsood, "Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrite synthesis by co-precipitation route," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 3–4, pp. 270–275, 2008.
- [2] J. F. Hochepped and M. P. Pileni, "Magnetic properties of mixed cobalt-zinc ferrite nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 5, pp. 2472–2478, 2000.
- [3] T. J. Gutiérrez and V. A. Alvarez, *Nanoparticles for Hyperthermia Applications*, no. July. Elsevier Inc., 2018.
- [4] F. R. Mariosi, J. Venturini, A. da Cas Viegas, and C. P. Bergmann, "Lanthanum-doped spinel cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles for environmental applications," *Ceram. Int.*, 2019.
- [5] D. Jamon *et al.*, "Experimental investigation on the magneto-optic effects of ferrofluids via dynamic measurements," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 9, pp. 1148–1154, 2009.
- [6] G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, and R. Arulmurugan, "Structural and magnetic properties of Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ nanoparticles by co-precipitation method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 313, no. 2, pp. 293–299, 2007.
- [7] P. F. G. Coppola, S. G. Gomide, A. F. C. C. R. Perzynski, and C. K. J. Depeyrot, "Hydrothermal synthesis of mixed zinc – cobalt ferrite nanoparticles : structural and magnetic properties," 2016.
- [8] P. Kopcansky *et al.*, *Magnetic fluids and their complex systems*, vol. 197. 2018.
- [9] D. M. Jnaneshwara *et al.*, "Effect of zinc substitution on the nanocobalt ferrite powders for nanoelectronic devices," *J. Alloys Compd.*, vol. 587, pp. 50–58, 2014.
- [10] M. Sugimoto, "The Past, Present, and Future of Ferrites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 2, pp. 269–280, Dec. 2004.
- [11] Z. Beji *et al.*, "Magnetic properties of Zn-substituted MnFe₂O₄ nanoparticles synthesized in polyol as potential heating agents for hyperthermia. Evaluation of their toxicity on endothelial cells," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 19, pp. 5420–5429, 2010.
- [12] S. Dürr *et al.*, "Magnetic nanoparticles for cancer therapy," *Nanotechnol. Rev.*, vol. 2, no. 4, pp. 395–409, 2013.
- [13] G. F. Goya, V. Grazu, and M. R. Ibarra, "Magnetic nanoparticles for cancer therapy," *Curr. Nanosci.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–16, 2008.
- [14] M. Jeun *et al.*, "Effects of Mn concentration on the ac magnetically induced heating characteristics of superparamagnetic Mn_xZn_{1-x}Fe₂O₄ nanoparticles for hyperthermia," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 20, pp. 2008–2011, 2010.
- [15] B. Pacakova, S. Kubickova, A. Reznickova, D. Niznansky, and J. Vejpravova, "Spinel Ferrite Nanoparticles: Correlation of Structure and Magnetism," *Magn. Spinel - Synth.*

- Prop. Appl.*, pp. 3–30, 2017.
- [16] S. K. Sharma, *Complex magnetic nanostructures: Synthesis, assembly and applications*. 2017.
- [17] S. Bandyopadhyay *et al.*, “Synthesis and in vitro cellular interactions of superparamagnetic iron nanoparticles with a crystalline gold shell,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 316, no. 1, pp. 171–178, 2014.
- [18] S. H. Xiao, W. F. Jiang, L. Y. Li, and X. J. Li, “Low-temperature auto-combustion synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowder,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 106, no. 1, pp. 82–87, 2007.
- [19] T. Prabhakaran, R. V. Mangalaraja, J. C. Denardin, and J. A. Jiménez, “The effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of co-precipitated CoFe₂O₄ nanoparticles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 716, pp. 171–183, 2017.
- [20] G. Chandra, R. C. Srivastava, V. R. Reddy, and H. M. Agrawal, “Effect of sintering temperature on magnetization and Mössbauer parameters of cobalt ferrite nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 427, no. June 2016, pp. 225–229, 2017.
- [21] A. J. Rondinone, A. C. S. Samia, and Z. J. Zhang, “Characterizing the magnetic anisotropy constant of spinel cobalt ferrite nanoparticles,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 24, pp. 3624–3626, 2000.
- [22] N. Daffé *et al.*, “Magnetic anisotropies and cationic distribution in CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by co-precipitation route: Influence of particle size and stoichiometry,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 460, pp. 243–252, 2018.
- [23] M. Stöter, S. Rosenfeldt, and J. Breu, “Tunable Exfoliation of Synthetic Clays,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 45, no. 1, pp. 129–151, Jul. 2015.
- [24] G. M. Bowers *et al.*, “Chemical Trapping of CO₂ by Clay Minerals at Reservoir Conditions: Two Mechanisms Observed by in Situ High-Pressure and -Temperature Experiments,” *ACS Earth Sp. Chem.*, vol. 3, no. 6, pp. 1034–1046, Jun. 2019.
- [25] V. N. Romanov, “Evidence of irreversible CO₂ intercalation in montmorillonite,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 14, pp. 220–226, May 2013.
- [26] L. Michels *et al.*, “Intercalation and Retention of Carbon Dioxide in a Smectite Clay promoted by Interlayer Cations,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 8775, Aug. 2015.
- [27] L. P. Cavalcanti, G. N. Kalantzopoulos, J. Eckert, K. D. Knudsen, and J. O. Fossum, “A nano-silicate material with exceptional capacity for CO₂ capture and storage at room temperature,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–6, 2018.
- [28] A. Busch *et al.*, “Carbon dioxide storage potential of shales,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 2, no. 3, pp. 297–308, Jul. 2008.
- [29] L. Michels, J. O. Fossum, Z. Rozynek, H. Hemmen, K. Rustenberg, and P. A. Sobas, “Intercalation and Retention of Carbon Dioxide in a Smectite Clay promoted by Interlayer Cations,” pp. 2–10, 2015.
- [30] L. Michels *et al.*, “Water vapor diffusive transport in a smectite clay: Cationic control of normal versus anomalous diffusion,” *Phys. Rev. E*, vol. 99, no. 1, pp. 1–12, 2019.
- [31] E. Ferrage, “Investigation of the interlayer organization of water and ions in smectite

- from the combined use of diffraction experiments and molecular simulations. A review of methodology, applications, and perspectives," *Clays Clay Miner.*, vol. 64, no. 4, pp. 348–373, 2016.
- [32] T. R. Underwood and I. C. Bourg, "Large-Scale Molecular Dynamics Simulation of the Dehydration of a Suspension of Smectite Clay Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 6, pp. 3702–3714, Feb. 2020.
- [33] H. N. Bordallo *et al.*, "Quasi-elastic neutron scattering studies on clay interlayer-space highlighting the effect of the cation in confined water dynamics," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 36, pp. 13982–13991, Sep. 2008.
- [34] M. A. S. Altoé *et al.*, "Continuous water adsorption states promoted by Ni 2+ confined in a synthetic smectite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 123, pp. 83–91, 2016.
- [35] G. J. da Silva, J. O. Fossum, E. DiMasi, K. J. Måløy, and S. B. Lutnæs, "Synchrotron x-ray scattering studies of water intercalation in a layered synthetic silicate," *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, vol. 66, no. 1, pp. 1–8, 2002.
- [36] W. P. Gates *et al.*, "Neutron time-of-flight quantification of water desorption isotherms of montmorillonite," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 9, pp. 5558–5570, Mar. 2012.
- [37] E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, and V. A. Drits, "Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I: Montmorillonite hydration properties," *Am. Mineral.*, vol. 90, no. 8–9, pp. 1358–1374, Aug. 2005.
- [38] G. J. da Silva *et al.*, "The pH influence on the intercalation of the bioactive agent ciprofloxacin in fluorohectorite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 166, no. May, pp. 288–298, 2018.
- [39] E. C. Dos Santos *et al.*, "Ciprofloxacin intercalated in fluorohectorite clay: Identical pure drug activity and toxicity with higher adsorption and controlled release rate," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 43, pp. 26537–26545, May 2017.
- [40] L. Valdés *et al.*, "Incorporation of tramadol drug into Li-fluorohectorite clay: A preliminary study of a medical nanofluid," *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 225, no. 4, pp. 767–771, 2016.
- [41] L. A. de S. Rodrigues *et al.*, "The systems containing clays and clay minerals from modified drug release: A review," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 103. Elsevier, pp. 642–651, Mar-2013.
- [42] C. Viseras, P. Cerezo, R. Sanchez, I. Salcedo, and C. Aguzzi, "Current challenges in clay minerals for drug delivery," *Applied Clay Science*, vol. 48, no. 3. Elsevier, pp. 291–295, Apr-2010.
- [43] H. Z. Cummins, "Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 41–43, pp. 3891–3905, 2007.
- [44] F. Bergaya *et al.*, "Handbook of clay science," *Dev. Clay Sci.*, vol. 1, pp. 1021–1095, 2006.
- [45] L. C. . Oliveira, R. V. R. . Rios, J. D. Fabris, K. Sapag, V. K. Garg, and R. M. Lago, "Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water," *Appl. Clay Sci.*, vol. 22, no. 4, pp. 169–177, Feb. 2003.

- [46] L. Chen, C. Hui, S. Fiore, D. Shen, H. Zhang, and C. Sheng, "Applied Clay Science Functional magnetic nanoparticle / clay mineral nanocomposites: preparation, magnetism and versatile applications," *Appl. Clay Sci.*, vol. 127–128, pp. 143–163, 2016.
- [47] C. B. Kern, "Dispersão de nanopartículas magnéticas em meios complexos biodegradáveis," Universidade de Brasília-UnB, 2016.
- [48] F. Barraqué, M. L. Montes, M. A. Fernández, R. C. Mercader, R. J. Candal, and R. M. Torres Sánchez, "Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic-organo-montmorillonite: Surface sites involved on cobalt sorption," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 466, pp. 376–384, Nov. 2018.
- [49] K. Hou *et al.*, "Sepiolite/Fe₃O₄ composite for effective degradation of diuron," *Appl. Clay Sci.*, vol. 181, p. 105243, Nov. 2019.
- [50] V. Tzitzios *et al.*, "Immobilization of magnetic iron oxide nanoparticles on laponite discs – an easy way to biocompatible ferrofluids and ferrogels," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 26, p. 5418, 2010.
- [51] G. R. Mahdavinia, Z. Rahmani, A. Mosallanezhad, S. Karami, and M. Shahriari, "Effect of magnetic laponite RD on swelling and dye adsorption behaviors of κ-carrageenan-based nanocomposite hydrogels," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 43, pp. 20582–20596, 2016.
- [52] G. R. Mahdavinia, M. Soleymani, M. Sabzi, H. Azimi, and Z. Atlasi, "Novel magnetic polyvinyl alcohol/laponite RD nanocomposite hydrogels for efficient removal of methylene blue," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2617–2630, Jun. 2017.
- [53] F. L. O. Paula *et al.*, "Small-angle X-ray and small-angle neutron scattering investigations of colloidal dispersions of magnetic nanoparticles and clay nanoplatelets," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 40, no. SUPPL. 1, pp. 269–273, 2007.
- [54] F. L. O. Paula *et al.*, "Gravitational and magnetic separation in self-assembled clay-ferrofluid nanocomposites," *Brazilian J. Phys.*, vol. 39, no. 1a, pp. 163–170, Apr. 2009.
- [55] R. Tourinho, Francisco Augusto Franck and R. Massart, "Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites," vol. 25, pp. 3249–3254, 1990.
- [56] J. D. A. Gomes *et al.*, "Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: Chemical and magnetic analysis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 16, pp. 6220–6227, 2008.
- [57] T. Graham, "Liquid Diffusion Applied to Analysis.," *Proc. R. Soc. London*, vol. 11, pp. 243–247, 1860.
- [58] T. Lima da S. Fiuza, "Estudo da Microestrutura de Nanocoloides Magnéticos por Espalhamento de Raio-X em Baixo Ângulo," Universidade de Brasília -UnB, 2016.
- [59] J. Goodwin, *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*, Second Edi. A John Wiley and Sons, Ltd, 2009.
- [60] F. G. DA SILVA, "Propriedades magnéticas, desordem de superfície e polarização por Intercâmbio de nanopartículas magnéticas," Tese (doutorado)—Universidade de Brasília, Instituto de Física, 2013. Tese de doutorado em co-tutela entre a Universidade de Brasília e a Université Paris VI., 2013.

- [61] E. Wohlfarth, *Handbook of Magnetic Materials*, Volume 3, 3rd ed., vol. 3. North-Holland, 1982.
- [62] F. BITTER, "Experiments on the Nature of Ferromagnetism," vol. 1903, no. 1931, 1932.
- [63] W. C. Elmore, "Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures," *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 4, p. 309, 1938.
- [64] P. de S. R. Coppola, "Elaboração e caracterização de nanocoloides magnéticos em elevadas frações volumétricas," Universidade de Brasília, 2010.
- [65] P. de S. R. Coppola, "Elaboração de nanopartículas de ferritas do tipo $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@y-Fe_2O_3$, visando à elaboração de novos fluidos magnéticos para aplicações em hipertermia," Universidade de Brasília, 2016.
- [66] C. J. D. da Cruz, "SÍNTESE BOTTON UP DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS CORE-SHELL DO TIPO $\gamma-Fe_2O_3@CoFe_2O_4$ VISANDO APLICAÇÕES EM MAGNETO-HIPERTERMIA," UnB - Planaltina, 2013.
- [67] R. E. Rosensweig, "Ferrohydrodynamics Cambridge University Press Cambridge," *New York, Melb.*, 1985.
- [68] R. Massart, "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 17, no. 2, pp. 1247–1248, 1981.
- [69] R. Massart, J. Roger, and V. Cabuil, "New Trends in Chemistry of Magnetic Colloids: Polar and Non Polar Magnetic Fluids, Emulsions, Capsules and Vesicles," vol. 25, no. 2, 1995.
- [70] F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. Da Silva, and M. C. L. Lara, "Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF) based on spinel ferrite nanostructures [(M1-x+ 2Fex+ 3)] A [(Fe2-x+ 3 Mx+ 2)] BO4-2," *Brazilian J. Phys.*, vol. 28, no. 4, p. 0, 1998.
- [71] D. A. de Andrade, "Síntese de Nanopartículas de Ferita de Cobalto em Solução de Laponita," Universidade de Brasília - UnB, 2013.
- [72] R. M. P. and M. E. Karaman, *Applied Colloid and Surface Chemistry*, vol. 143. 2004.
- [73] C. Ménager, L. Belloni, V. Cabuil, M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki, and T. Zemb, "Osmotic Equilibrium between an Ionic Magnetic Fluid and an Electrostatic Lamellar Phase," *Langmuir*, vol. 12, no. 10, pp. 3516–3522, 1996.
- [74] P. M. Chaikin, P. Pincus, S. Alexander, and D. Hone, "BCC-FCC, melting and reentrant transitions in colloidal crystals," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 89, no. 2, pp. 555–562, 1982.
- [75] M. O. Robbins, K. Kremer, and G. S. Grest, "Phase diagram and dynamics of Yukawa systems," *J. Chem. Phys.*, vol. 88, no. 5, p. 3286, 1988.
- [76] A. F. C. Campos, "Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos : uma abordagem eletroquímica," Universidade de Brasília - UnB, 2005.
- [77] A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. Da Silva, M. C. F. L. Lara, and J. Depeyrot, "Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach," *Eur. Phys. J. E*, vol. 6, no. 1, pp. 29–35, 2001.

- [78] F. L. de O. Paula, "Investigação da ordem local de nanocolóides magnéticos por espalhamento em baixo ângulo," Universidade de, 2009.
- [79] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, and M. C. F. L. Lara, "New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 1168–1175, 2001.
- [80] G. SPOSITO, N. T. SKIPPER, R. SUTTON, S.-H. PARK, A. K. SOPER, and J. A. GREATHOUSE, "Surface geochemistry of the clay minerals," vol. 96, no. March, pp. 3358–3364, 1999.
- [81] M. A. S. Altoé, "Transições entre Estados de Hidratação em Nanossilicatos Sintéticos," Uiversidade de Brasilia - Unb, 2015.
- [82] N. T. SKIPPER, A. K. SOPER, J. D. C. McCONNELL, and K. REFSON, "THE STRUCTURE OF INTERLAYER WATER IN A HYDRATED 2: 1 CLAY," vol. 166, no. 2, pp. 141–145, 1990.
- [83] N. T. Skipper, K. Refson, J. D. C. Mcconnell, N. T. Skipper, K. Refson, and J. D. C. Mcconnell, "Computer simulation of interlayer water in 2 : 1 clays," vol. 7434, 1991.
- [84] N. T. Skipper, A. K. Soper, J. D. C. Mcconnell, N. T. Skipper, A. K. Soper, and J. D. C. Mcconnell, "The structure of interlayer water in vermiculite," vol. 5751, no. May 2013, 1991.
- [85] G. J. Silva and J. O. Fossum, "Synchrotron x-ray scattering studies of water intercalation in a layered synthetic silicate," pp. 1–8, 2002.
- [86] G. J. Silva and J. O. Fossum, "Hydration transitions in a nanolayered synthetic silicate : A synchrotron x-ray scattering study," vol. 6, no. 7491, pp. 1–6, 2003.
- [87] Y. Méheust *et al.*, "Using synchrotron X-ray scattering to study the diffusion of water in a weakly-hydrated clay sample," *Clay Sci.*, vol. 12, no. Supplement2, pp. 66–70, 2006.
- [88] G.Løvoll *et al.*, "Dynamics of water intercalation fronts in a nano-layered synthetic silicate : A synchrotron X-ray scattering study," vol. 370, pp. 90–98, 2005.
- [89] H. Hemmen, L. R. Alme, J. O. Fossum, and Y. Meheust, "X-ray studies of interlayer water absorption and mesoporous water transport in a weakly hydrated clay," pp. 1–11, 2010.
- [90] J. O. Fossum, "Physical phenomena in clays 1," vol. 270, pp. 270–277, 1999.
- [91] L. E. M. B. Miranda, "Dinâmica da umidade no preenchimento de meso-e nanoporos em nanossilicatos sintéticos," p. 90, 2012.
- [92] R. P. Tenório, M. Engelsberg, J. O. Fossum, and G. J. da Silva, "Intercalated Water in Synthetic Fluorhectorite Clay," vol. 26, no. 23, pp. 9703–9709, 2010.
- [93] M. McBride, T. J. Pinnavaia, and M. M. Mortland, "Electron Spin Relaxation and the Mobility of Manganese(II) Exchange Ions in Smectites M.," *Am. Mineral.*, vol. 60, no. II, pp. 66–72, 1975.
- [94] L. Tang and D. L. Sparks, "Cation-Exchange Kinetics on Montmorillonite Using Pressure-Jump Relaxation," *n Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, pp. 42–46, 1984.
- [95] K. Verburg, P. Baveye, and M. B. McBride, "Cation-Exchange Hysteresis and Dynamics

- of Formation and Breakdown of Montmorillonite Quasi-Crystals,” pp. 1268–1273, 1969.
- [96] C. CHISHOLM-BRAUSE, S. D. CONRADSON, C. T. BUSCHER, P. GARY ELLER, and E. DAVID MORRIS, “Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite,” vol. 58, pp. 3625–3631, 1994.
- [97] C. Papelis and F. Kim Hayes, “Distinguishing between interlayer and external sorption sites of clay minerals using X-ray absorption spectroscopy,” vol. 107, pp. 89–96, 1996.
- [98] F. Muller, G. Besson, and A. Manceau, “Distribution of isomorphous cations within octahedral sheets in montmorillonite from Camp-Bertaux,” pp. 159–166, 1997.
- [99] M. L. Schlegel, L. Charlet, and A. Manceau, “Sorption of Metal Ions on Clay Minerals - II. Mechanism of Co Sorption on Hectorite at High and Low Ionic Strength and Impact on the Sorbent Stability Michel,” vol. 405, pp. 392–405, 1999.
- [100] P. Giesting, S. Guggenheim, A. F. Koster, V. Groos, and A. Busch, “Interaction of carbon dioxide with Na-exchanged montmorillonite at pressures to 640 bars : Implications for CO₂ sequestration,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 8, pp. 73–81, 2012.
- [101] H. T. Schaef, E. S. Ilton, O. Qafoku, P. F. Martin, A. R. Felmy, and K. M. Rosso, “In situ XRD study of Ca²⁺ saturated montmorillonite (STX-1) exposed to anhydrous and wet supercritical carbon dioxide,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 6, pp. 220–229, 2012.
- [102] P. SELLIN and O. X. LEUPIN, “THE USE OF CLAY AS AN ENGINEERED BARRIER IN RADIOACTIVE-WASTE MANAGEMENT – A REVIEW,” vol. 61, no. 6, pp. 477–498, 2013.
- [103] W. Oueslati, H. Ben Rhaiem, and A. Ben Haj, “XRD investigations of hydrated homoionic montmorillonite saturated by several heavy metal cations,” *DES*, vol. 271, no. 1–3, pp. 139–149, 2011.
- [104] C. Aguzzi *et al.*, “Intercalation of tetracycline into layered clay mineral material for drug delivery purposes Intercalation of tetracycline into layered clay mineral material for drug delivery purposes,” vol. 7857, no. February, 2016.
- [105] L. M. S. Li, D. Zur Erlangung, and L. M. S. Li, “Structural Analysis of Cylindrical Particles by Small Angle X-ray Scattering,” Universidade de Bayreuth, 2005.
- [106] R. Angelini *et al.*, “Observation of empty liquids and equilibrium gels in a colloidal clay,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1518, no. 1, pp. 384–390, 2013.
- [107] M. Dijkstra, J. P. Hansen, and P. A. Madden, “Gelation of a clay colloid suspension,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 11, pp. 2236–2239, 1995.
- [108] B. Ruzicka and E. Zaccarelli, “REVIEW A fresh look at the Laponite phase diagram,” pp. 1268–1286, 2011.
- [109] A. Mourchid, A. Delville, J. Lambard, E. Lécolier, and P. Levitz, “Phase Diagram of Colloidal Dispersions of Anisotropic Charged Particles: Equilibrium Properties, Structure, and Rheology of Laponite Suspensions,” *Langmuir*, vol. 11, no. 6, pp. 1942–1950, Jun. 1995.
- [110] A. Mourchid, E. Lécolier, H. Van Damme, and P. Levitz, “On Viscoelastic, Birefringent, and Swelling Properties of Laponite Clay Suspensions: Revisited Phase Diagram,” *Langmuir*, vol. 14, no. 17, pp. 4718–4723, 1998.

- [111] M. Kroon, G. Wegdam, and R. Sprik, “Dynamic light scattering studies on the sol-gel transition of a suspension of anisotropic colloidal particles.,” *Phys. Rev. E. Stat. Phys. Plasmas. Fluids. Relat. Interdiscip. Topics*, vol. 54, no. 6, pp. 6541–6550, 1996.
- [112] B. Stuart, “Infrared spectroscopy,” *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, pp. 1–18, 2000.
- [113] B. C. Smith, *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. CRC press, 1998.
- [114] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, vol. 53, no. 9. Wiley, 2004.
- [115] “XPD – LNLS.” [Online]. Available: <https://www.lnls.cnpm.br/facilities/xpd/>. [Accessed: 30-Jan-2020].
- [116] “CAIQ - Difratômetro de Raios X de pó (DRX).” [Online]. Available: <http://caiq.unb.br/equipamentos/471-difratometro-de-raios-x-de-po>. [Accessed: 30-Jan-2020].
- [117] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, D. M. E. Jens Als-Nielsen, J. Als-Nielsen, D. McMorrow, and D. M. E. Jens Als-Nielsen, *Elements of Modern X-ray Physics*, Second Edi. London: John Wiley & Sons, 2011.
- [118] A. Guiner, G. Fournet, and C. B. Walker, *Small angle scattering of X-rays*. 1955.
- [119] “ImageJ.” [Online]. Available: <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>. [Accessed: 18-Jun-2020].
- [120] “CAIQ - Analisador Termogravimétrico (TGA).” [Online]. Available: <http://caiq.unb.br/equipamentos/465-analisador-termogravimetrico>. [Accessed: 20-Jan-2020].
- [121] “SQUID – Wikipédia, a enciclopédia livre.” [Online]. Available: <https://pt.wikipedia.org/wiki/SQUID>. [Accessed: 19-Jan-2020].
- [122] “Cryogenic Limited - S700X SQUID Magnetometer.” [Online]. Available: <https://www.cryogenic.co.uk/products/s700x-squid-magnetometer>. [Accessed: 19-Jan-2020].
- [123] B. Ruzicka *et al.*, “Observation of empty liquids and equilibrium gels in a colloidal clay,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 1, pp. 56–60, 2010.
- [124] D. W. Thompson and J. T. Butterworth, “The Nature of Laponite and Its Aqueous Dispersions pH Titration of Laponite Dispersions Analysis of Laponite Dispersion Media and Cation-Exchange Capacity (CEC) Measurements,” vol. 15, no. 1, pp. 236–243, 1992.
- [125] V. Savenko, L. Bulavin, M. Rawiso, M. Loginov, E. Vorobiev, and N. I. Lebovka, “Sedimentation stability and aging of aqueous dispersions of Laponite in the presence of cetyltrimethylammonium bromide,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 88, no. 5, pp. 1–8, 2013.
- [126] P. Mongondry, T. Nicolai, and J.-F. Tassin, “Influence of pyrophosphate or polyethylene oxide on the aggregation and gelation of aqueous laponite dispersions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 275, no. 1, pp. 191–196, 2004.
- [127] T. Nicolai and S. Cocard, “Light scattering study of the dispersion of laponite,” *Langmuir*, vol. 16, no. 21, pp. 8189–8193, 2000.

- [128] S. L. Tawari, D. L. Koch, and C. Cohen, "Electrical Double-Layer Effects on the Brownian Diffusivity and Aggregation Rate of Laponite Clay Particles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 240, no. 1, pp. 54–66, 2001.
- [129] S. C. Feifel and F. Lisdat, "Silica nanoparticles for the layer-by-layer assembly of fully electro-active cytochrome c multilayers," *J. Nanobiotechnology*, vol. 9, no. 1, p. 59, 2011.
- [130] P. Komadel, "Dissolution of Hectorite in Inorganic Acids," *Clays Clay Miner.*, vol. 44, no. 2, pp. 228–236, 1996.
- [131] G. W. (George W. Brindley and G. (George) Brown, *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, 1980.
- [132] P. Debye, H. R. Anderson, and H. Brumberger, "Scattering by an Inhomogeneous Solid. II. The Correlation Function and Its Application," *J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 6, pp. 679–683, Jun. 1957.
- [133] A. Doucet, Mathieu; Cho, Jae Hie; Alina, Gervaise; Bakker, Jurrian; Bouwman, Wim; Butler, Paul; Campbell, Kieran; Gonzales, Miguel; Heenan, Richard; Jackson, Andrew; Juhas, Pavol; King, Stephen; Kienzle, Paul; Krzywon, Jeff; Markvardsen, Anders; Nielsen, Tor, "SasView version 4.1," *Zenodo*, 2017.
- [134] V. K. LaMer and R. H. Dinagar, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, no. 11, pp. 4847–4854, Nov. 1950.
- [135] Y. Sun *et al.*, "An improved way to prepare superparamagnetic magnetite-silica core-shell nanoparticles for possible biological application," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 285, pp. 65–70, 2005.
- [136] D. K. Yi, S. S. Lee, and J. Y. Ying, "Synthesis and Applications of Magnetic Nanocomposite Catalysts," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 10, pp. 2459–2461, May 2006.
- [137] M. Zhang, B. L. Cushing, and C. J. O'Connor, "Synthesis and characterization of monodisperse ultra-thin silica-coated magnetic nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 8, 2008.
- [138] W. F. Jaynes and J. M. Bigham, "Charge reduction, octahedral charge, and lithium retention in heated, Li-saturated smectites.," *Clays Clay Miner.*, vol. 35, no. 6, pp. 440–448, 1987.
- [139] P. Komadel, J. Madejová, and J. Bujdák, "Preparation and properties of reduced-charge smectites - A review," *Clays Clay Miner.*, vol. 53, no. 4, pp. 313–334, 2005.
- [140] V. Pilati *et al.*, "Core/Shell Nanoparticles of Non-Stoichiometric Zn-Mn and Zn-Co Ferrites as Thermosensitive Heat Sources for Magnetic Fluid Hyperthermia," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 5, pp. 3028–3038, Feb. 2018.
- [141] C. P. Bean and J. D. Livingston, "Superparamagnetism," *J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 4, pp. S120–S129, 1959.
- [142] E. F. Kneller and F. E. Luborsky, "Particle size dependence of coercivity and remanence of single-domain particles," *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 3, pp. 656–658, 1963.
- [143] A. López-Ortega, E. Lottini, C. D. J. Fernández, and C. Sangregorio, "Exploring the

- Magnetic Properties of Cobalt-Ferrite Nanoparticles for the Development of a Rare-Earth-Free Permanent Magnet,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 11, pp. 4048–4056, 2015.
- [144] “Halogenetos - Museu Heinz EbertMuseu Heinz Ebert.” [Online]. Available: <https://museuhe.com.br/minerais/halogenetos/>. [Accessed: 27-Oct-2020].

Apêndices

Apêndice A

A.1 Argilas

As argilas pertencem ao grupo dos filossilicatos¹². São formadas por silicatos que se organizam na forma de várias placas (também denominadas de lamelas, folhas ou camadas) empilhadas. A partícula/placa individual é cristalina, porém a organização (posição e orientação) dessas partículas é bastante aleatória. Estas placas normalmente são compostas de seções tetraédricas que, geralmente, são formadas por átomos de silício ligados a quatro átomos de oxigênio (SiO_4) e octaédricas, que são formadas por alumínio, magnésio, sódio ou algum íon metálico ligado a seis átomos de oxigênio ou hidroxilas (OH) [1], (vide Figura A.1).

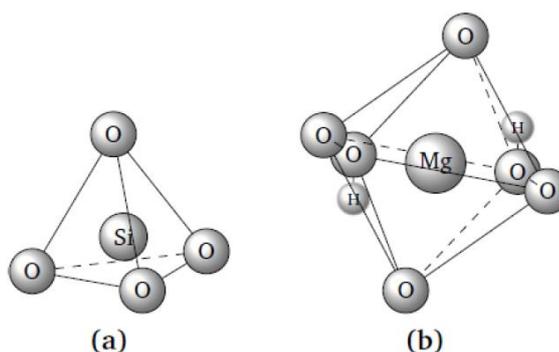


Figura A.1: a) Átomo de silício ligado a quatro oxigênios; b) Átomo de magnésio ligado a quatro átomos de oxigênio e duas hidroxilas. (Legenda e imagem [1])

As estruturas cristalinas das placas das argilas podem ser descritas por células unitárias. No caso das esmectitas, (vide seção 1.3.2), por exemplo, a célula unitária é composta por uma camada octaédrica entre duas camadas tetraédricas, arranjo muito comum também em outros tipos de argilas. Uma categoria muito comum de argila é a dioctaédrica, que é composta de uma estrutura tetraédrica e outra octaédrica, que é o caso da caulinita, uma argila muito comum em todo solo brasileiro [1], [2].

¹² A palavra filossilicato deriva do grego *phylon*, que significa folha. É uma classe de minerais silicáticos que se caracterizam por uma estrutura cristalográfica de tetraedros de SiO_4 que se unem em duas dimensões.

O estudo das argilas tem tido grande relevância por causa das condições físico-químicas e devido ao interesse de perfuração de petróleo e armazenamento de dióxido de carbono, além dos já conhecidos desastres, causados pelo deslizamento de terra, e dos prejuízos de milhões de dólares devido ao entupimento de alguns poços de petróleo, entre outras possíveis aplicações nestes ramos [3]. Em virtude da sua semelhança com outros materiais, tais como, sistemas coloidais, polímeros e cristais líquidos tem atraído foco significativo de cientistas de um amplo espectro interdisciplinar [1], [4].

A.2 Sub Grupos das Argilas

As argilas, juntamente com seus compostos de intercalação, são divididos em alguns subgrupos, de acordo com a estrutura e a carga elétrica das camadas, são eles: camadas com estrutura 1:1, camadas com estrutura 2:1 (neutra e carregada) e camadas com estrutura 2:1+1, que pode ser observado na Figura A.2, com destaque para a distância basal¹³ característica de cada uma.

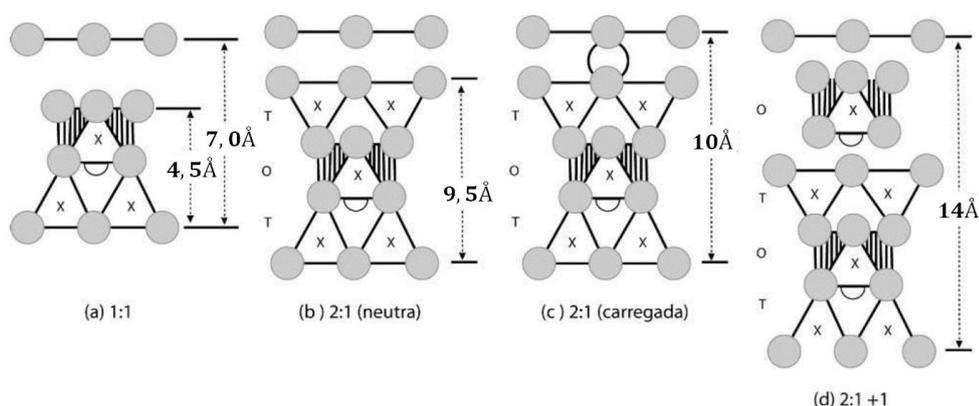


Figura A.2: Diagrama esquemático da estrutura de camadas. a) Camada 1:1 normalmente sem carga elétrica líquida; b) Camada 2:1 com carga líquida nula; c) Camada 2:1 com um cátion entre as camadas e d) Camada 2:1+1 com a folha octaédrica entre as camadas positivamente carregadas. (Legenda e imagem [1])

As camadas com estrutura 1:1 e 2:1+1 ((a) e (d) da Figura A.2, respectivamente), geram um cristal estável, pois quando um tetraedro e um octaedro formam a superfície de

¹³ Distância de separação entre duas plaquetas

plaquetas adjacentes, surge uma força devido à ligação dos átomos de hidrogênio e oxigênio, associados ao cátion do arranjo tetraédrico e o íon hidroxila associado ao octaédrico.

Já nas camadas com estrutura 2:1 (neutra e carregada), duas camadas tetraédricas constituem a superfície de plaquetas adjacentes, não há átomos de hidrogênio para criar estas ligações, assim, as folhas são mantidas por forças eletrostáticas entre as duas plaquetas.

Quando o valor da carga elétrica está situado entre 0,9 e 1,0 C por célula unitária, as ligações entre as camadas são muito fortes. Entretanto, para valores entre 0,2 e 0,9 C por célula unitária, a força eletrostática não é tão forte, o que permite que moléculas polares como a água, CO₂ [3] e as moléculas de drogas [5] penetrem entre as camadas, resultando no aumento da distância basal. Neste caso, em outras palavras, pode-se dizer que as argilas apresentam poros onde ocorre a maior parte das interações com a água. Estes poros (Figura A.3) são classificados de acordo com o tamanho, da seguinte forma:

- (i) **Nanoporos:** é a região em que as argilas intercalam íons e/ou moléculas convidadas, e seu tamanho da ordem de 10 nm.
- (ii) **Mesoporos:** é a região dos espaços entre as partículas de argila com da tamanho médio de 1 μm ,
- (iii) **Macroporos:** normalmente é resultado de uma má preparação da amostra, é a região originada do processo de empacotamento.

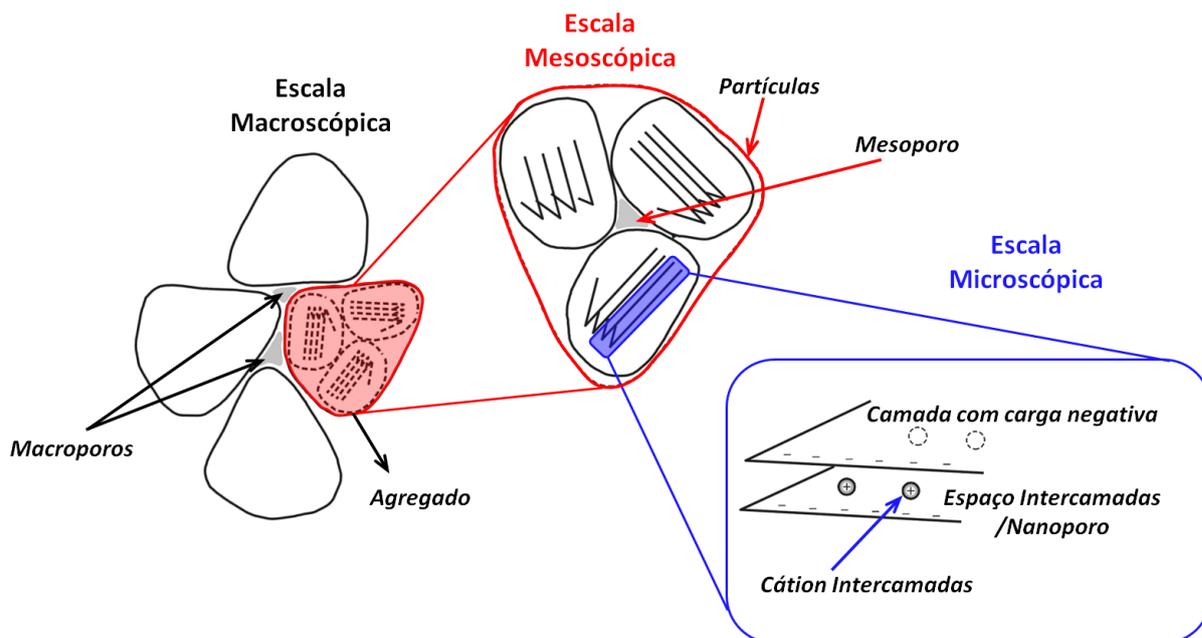


Figura A.3: Representação da estrutura de argilas expansíveis em múltiplas escalas: camada, partícula e porosidade agregada e correspondente. Imagem adaptada de [6].

A.3 Camadas de Água

A temperatura, a pressão e a umidade, são parâmetros cuja a variação promove alguns regimes de hidratação, característicos da formação de camadas de água (*water layers* ou WL) nos nanoporos, que são observados até 120°C.

A expansão cristalina (intercalação), ou osmótica (esfoliação), ocorre quando partículas de argila interagem com moléculas estranhas, tais como água [3], [7] ou CO₂ [3], [8], [9].

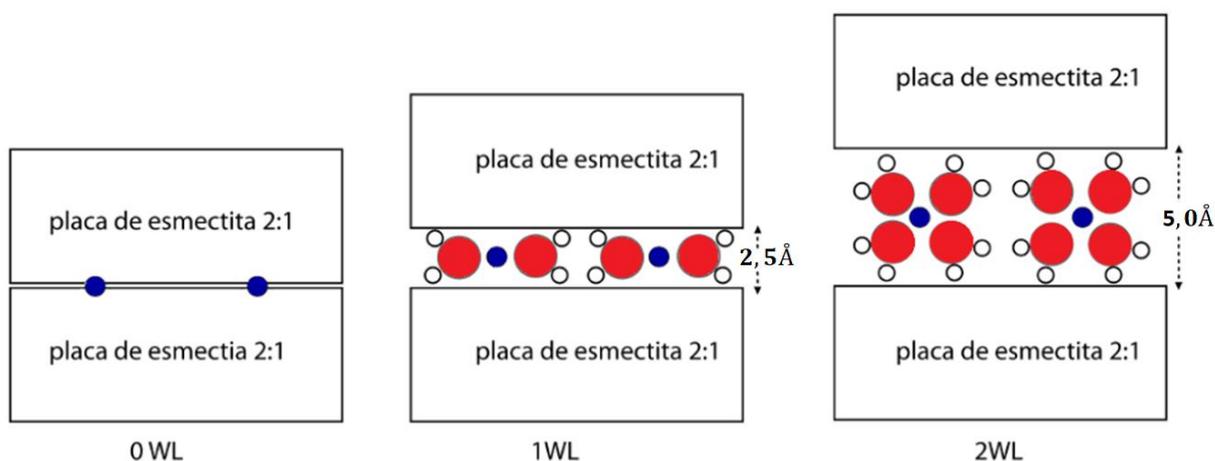


Figura A.4: Esquema de uma argila do tipo esmectita com três estados de hidratação diferentes [1].

As variações do espaçamento basal de esmectitas hidratadas são causadas principalmente, pelo número de moléculas de água intercaladas dentro das camadas devido ao deslocamento do equilíbrio para diferentes umidades relativas. As moléculas de água podem ser dispostas no interior do espaço interplanar da estrutura das esmectitas correspondente a números inteiros de camadas de água (WL) como ilustrado na Figura A.4 [10], [11]. Porém, a interação entre os cátions, as camadas, as moléculas de água e a superfície carregada das argilas geram estruturas estáticas e dinâmicas de hidratação que ainda não são bem entendidas, e uma mudança de cátion entre as camadas ou de metais no plano cristalino pode afetar a absorção de água no espaço entre as camadas [1].

Referências:

- [1] M. A. S. Altoé, “Transições entre Estados de Hidratação em Nanossilicatos Sintéticos,” Uiversidade de Brasilia - Unb, 2015.
- [2] J. E. Gardolinski, H. Paiva, and M. Filho, “Thermal behavior of hydrated kaolinite,” vol. 26, no. 1, pp. 30–35, 2003.
- [3] H. Hemmen, E. G. Rolseth, D. M. Fonseca, E. L. Hansen, and J. O. Fossum, “X-ray Studies of Carbon Dioxide Intercalation in Na-Fluorohectorite Clay at Near-Ambient Conditions,” 2012.
- [4] S. A. Solin, “NOVEL PROPERTIES OF INTERCALATED,” vol. 27, pp. 293–303, 1984.
- [5] V. A. Online, M. Ghadiri, H. Hau, W. Chrzanowski, H. Agus, and R. Rohanizadeh, “RSC Advances Laponite clay as a carrier for in situ delivery of tetracycline,” pp. 20193–20201, 2013.
- [6] F. Salles, O. Bildstein, J. M. Douillard, M. Jullien, J. Raynal, and H. Van Damme, “On the cation dependence of interlamellar and interparticular water and swelling in smectite clays,” *Langmuir*, vol. 26, no. 7, pp. 5028–5037, 2010.
- [7] R. P. Tenório, M. Engelsberg, J. O. Fossum, and G. J. da Silva, “Intercalated Water in Synthetic Fluorhectorite Clay,” vol. 26, no. 23, pp. 9703–9709, 2010.
- [8] P. Giesting, S. Guggenheim, A. F. K. Van Groos, and A. Busch, “X-ray Di ff raction Study of K- and Ca-Exchanged Montmorillonites in CO 2 Atmospheres,” 2012.
- [9] L. Michels, J. O. Fossum, Z. Rozynek, H. Hemmen, K. Rustenberg, and P. A. Sobas, “Intercalation and Retention of Carbon Dioxide in a Smectite Clay promoted by Interlayer Cations,” pp. 2–10, 2015.
- [10] E. Ferrage, B. Lanson, L. J. Michot, and J. Robert, “Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge . Part 1 . Results from X-ray Diffraction Profile Modeling,” pp. 4515–4526, 2010.
- [11] K. TAMURA, H. YAMADA, and H. NAKAZAWA, “Stepwise hydration of high-quality synthetic smectite with various cations,” vol. 4, no. 3, pp. 400–404, 2000.

Apêndice B

B.1 Funcionamento de um instrumento de medida

O interferômetro mais comum utilizado em medidas de FTIR é o de Michelson o qual é composto por dois espelhos planos perpendiculares, um dos quais pode ser deslocado na direção perpendicular ao plano, (vide Figura B.1). Um filme semirefectivo, o Divisor de Feixe, corta os planos desses dois espelhos e deve ser escolhido de acordo com a região a ser examinada, por exemplo: os filmes orgânicos finos, como tereftalato de polietileno, são usados na região do infravermelho distante, já no caso de materiais como germânio ou óxido de ferro revestidos, com brometo de potássio ou iodeto de césio, que são transparentes ao feixe, são usados para produzir divisores de feixe para as regiões de infravermelho médio ou próximo (vide Figura B.1).

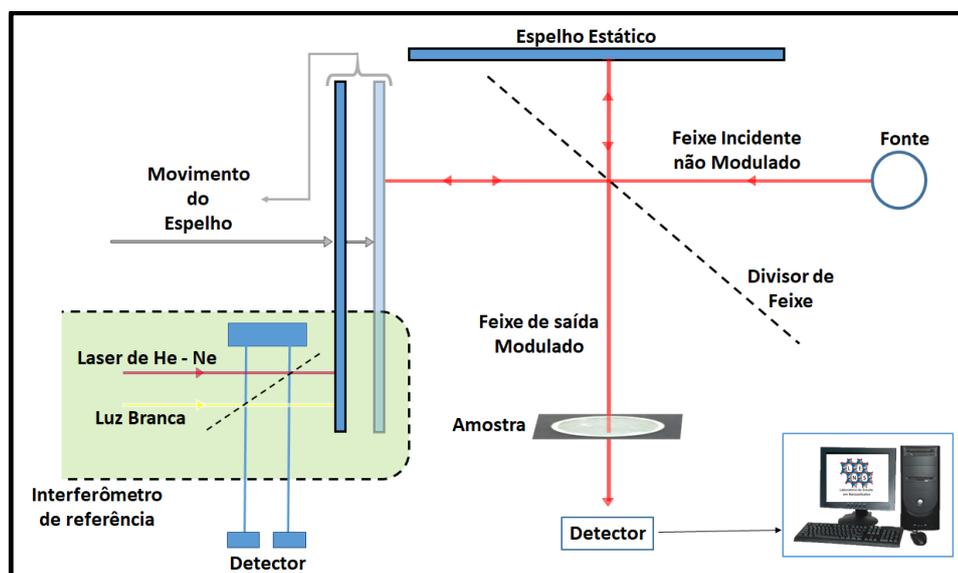


Figura B.1: Descrição esquemática do interferômetro de Michelson, ilustração feita a partir de Stuart et al 2000 [1].

Para aparelhos de FTIR, as fontes mais comuns usadas são: a Globar (carboneto de silício), a Nernst (uma mistura de óxido) ambas para a região médio. No caso da região de próximo e distante opera-se com lâmpadas de tungstênio-halogênio e mercúrio de alta pressão, respectivamente. Os detectores empregados com mais frequência são dois dispositivos para região de médio: o piroelétrico, que incorpora sulfato de deutériotriglicina

(DTGS) em uma janela de iodetos alcalinos resistente à temperatura e telureto de mercúrio e cádmio (MCT), que deve ser resfriado a temperatura equivalente a do nitrogênio líquido. Dispositivos de germânio ou índio-antimônio, operando a temperaturas similares às do hélio líquido, em região de distante. Por fim, para região de próximo, geralmente usa-se detectores fotocondutores de sulfeto de chumbo [1].

B.2 Métodos de medidas

Com entendimento acerca da técnica de FTIR e o funcionamento básico dos aparatos experimentais, é mister compreender algumas maneiras possíveis de efetuar as medidas.

B. 2.1 Transmissão

Para amostras líquidas existem alguns tipos de células como: células seladas que possuem caminho ótico fixo e são usadas geralmente para líquidos voláteis, as células semipermanentes, que podem ser desmontadas, limpas e reutilizadas e células com comprimento de caminho ótico ajustável, com muita precisão através de um dispositivo tipo o de Vernier¹⁴, empregadas em análise quantitativa, pois o caminho ótico é conhecido. As células devem ser transparentes à radiação infravermelha, que é o caso dos halogenetos alcalinos. Os materiais mais usados e mais acessíveis para fazê-las são: cloreto de sódio (NaCl), brometo de potássio (KBr) e fluoreto de cálcio (CaF₂). Outro método que pode ser utilizado é o de filmes líquidos, neste, uma gota de amostra é colocada entre duas placas montadas em um suporte de célula. Em algumas situações é necessário fazer solução com um solvente que deve ser o menos polar possível, para minimizar as interações soluto-solvente e transparente para IR [1].

As amostras sólidas podem ser preparadas de três maneiras para serem medidas. A primeira forma é fazer discos de halogenetos cristalinos. O segundo método é o Mull ou dispersão concentradas em óleos e/ou Nujol¹⁵, no qual a amostra é colocada em suspensão em algumas gotas do óleo dispersante, quimicamente inerte e com espectro de IR conhecido, geralmente o Mull, a amostra, então é impressada entre duas placas de halogenetos alcalinos. É usado como camada protetora para amostras altamente reativas. O terceiro e último método

¹⁴ Pierre Vernier construiu instrumentos de metrologia com escalas muito precisas (Escala de Vernier), inspirado no dispositivo de nônio inventado por Pedro Nunes para medir ângulos com muito rigor [4].

¹⁵ Nujol é um óleo mineral de parafina pesado produzido pela Plough Inc, com densidade 0,838 g/mL a 25 ° [5].

é o denominado de filme, neste, a amostra é fundida (derretida) ou dissolvida em um líquido (que deve obedecer às características dos materiais descritos acima para produzir um filme homogêneo), a amostra fluida, a diluição, deve ser derramada em uma placa de vidro bem uniforme e colocada em uma estufa/aquecedor para secar, o que produzirá um filme para ser medido. As amostras que são derretidas devem ser colocadas entre duas placas de metal aquecidas e prensadas com uma prensa hidráulica, o que formará um filme [1].

Para os gases que possuem densidades bem menores quando comparados com líquidos e sólidos, faz-se necessário o uso de células com caminhos ópticos bem grandes, geralmente 10 cm ou mais [2], o que também facilita a análise e o rastreamento de impurezas. Porém, o tamanho do compartimento do instrumento onde a célula é colocada é limitado, assim, uma célula de gás tem uma série de espelhos que produzem múltiplas reflexões para produzir comprimento de caminho ópticos maiores.

B. 2.2 Refletância

As técnicas de amostragem por refletância se tornaram mais populares nos últimos anos para análises de rotina. Em várias aplicações, as técnicas de refletância podem substituir as técnicas tradicionais de transmissão que podem exigir pré-tratamento de amostra. Uma variedade de acessórios de amostragem de refletância comercial está disponível para atender a uma variedade de tipos de amostra [1].

A espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) é uma técnica destrutiva, útil para estudos de superfície, filmes e soluções, amostras sólidas e líquidas. É fundamentada no fenômeno da reflexão interna total, ou seja, um feixe de radiação entra no cristal, passa por uma reflexão interna total quando o ângulo de incidência na interface entre a amostra e o cristal for maior que o ângulo crítico¹⁶. As células para ATR são feitas com materiais de baixa solubilidade em água e com índice de refração alto, como o brometo de tálio / iodeto de tálio (KRS-5), germânio (Ge) e o seleneto de zinco (ZnSe). A técnica de Refletância Interna Múltipla (MIR) é semelhante à técnica de ATR, porém, produz espectros mais intensos a partir de múltiplas reflexões e usa cristais de formas especiais que causam muitas reflexões internas, já na técnica de ATR, o cristal usado é um prisma [1].

A espectroscopia de refletância especular é usada em substratos refletivos para investigar filmes finos ou monocamadas. Ocorre quando o ângulo refletido da radiação é igual

¹⁶ O ângulo crítico é uma função dos índices de refração das duas superfícies.

ao ângulo de incidência. Nestes casos, os dados obtidos são corrigidos usando uma transformação Kramers-Kronig (ou transformação K-K) tornando-os mais próximos dos espectros de transmissão convencionais [1].

A espectroscopia fotoacústica (PAS) é usada em amostras gasosas, líquidas ou sólidas. É uma técnica não invasiva, a profundidade de penetração vai da ordem de micrômetros a várias camadas moleculares. É particularmente útil para amostras de alta absorção ou pretas. O efeito fotoacústico ocorre quando a superfície de uma amostra, em uma câmara preenchida com um gás inerte e acusticamente isolada, absorve luz modulada em intensidade. A energia absorvida neste processo, na forma de fótons da radiação modulada, é liberada como calor gerado pela amostra, o que provoca flutuações de temperatura e subsequentemente ondas acústicas periódicas. Estas ondas são medidas por um microfone que detecta as alterações de pressão resultantes, posteriormente convertidas em um sinal elétrico que será transformado em um espectro de infravermelho característico através da transformada de Fourier [1].

B.2.3 Microamostragem ou técnicas microscópicas FTIR

Usado para analisar amostras muito pequenas, da ordem de micrômetros, a microamostragem é uma técnica que combina um espectrômetro infravermelho com um microscópio. Na microscopia FTIR, o feixe de IR do espectrômetro é focado em uma amostra. Neste caso, com o auxílio de um microscópio padrão no qual a amostra está localizada, e pode ser coletado por uma objetiva de Cassegrain que produz uma imagem no microscópio que possui objetivas de vidro, permitindo a inspeção visual da amostra. Através da troca de espelhos, o microscópio pode ser convertido do modo de transmissão para o modo de refletância. Existem alguns acessórios especiais para serem utilizados em medidas de microamostragem como, por exemplo: microcélulas com capacidade de 4 ml e caminho ótico de até 1 mm, Células de diamante (Diamond Anvil Cell - DCA) constituídas de dois diamantes que comprimem a amostra até uma espessura adequada para medição e aumenta a área da superfície, além de poder ser utilizada em amostras aplicadas a altas pressões [1].

Uma abordagem eficaz para esta técnica é a imagem infravermelha bidimensional ou tridimensional das propriedades das amostras. Isso é possível porque, além de ler o sinal de um detector convencional de FTIR, um grande número de elementos detectores é lido durante o processo de aquisição dos espectros, o que se tornou viável após o desenvolvimento de

detectores de matriz de plano focal (FPA). Geralmente, utiliza-se a técnica de imagem no estudo de amostras complexas ou heterogêneas [1].

B.2.4 Infravermelho por cromatografia

A IR pode ser combinada com técnicas cromatográficas, sendo denominadas de espectroscopia de infravermelho por cromatografia gasosa ou líquida (GC-IR ou LC-IR, respectivamente), devido ao desenvolvimento de componentes modulares para espectrômetros. No GC, a amostra, em uma fase móvel gasosa, é introduzida em uma coluna, contendo uma fase estacionária líquida ou sólida, que é alojada em um forno por injeção em uma extremidade e um detector monitora o efluente na outra extremidade. Um tubo a gás, ou seja, uma célula de fluxo aquecida que permite a varredura contínua do efluente emergente para a coluna GC é a maneira mais comumente usada para acoplar um cromatógrafo a gás a um espectrômetro FTIR. O GC-IR permite, a partir de um cromatógrafo a gás, identificar os componentes eluídos. Na LC usa-se uma célula de fluxo líquido na qual o efluente de um cromatógrafo líquido pode atravessar. Existe, também, a cromatografia de fluido supercrítico (SFC), em que o CO₂ supercrítico é normalmente usado como uma fase móvel para melhorar os limites de detecção [1].

B.2.5 Infravermelho por análise térmica

Instrumentos de análise térmica, quando combinados com Espectrômetros de infravermelho, tornam possível obter uma imagem completa das alterações químicas e físicas que ocorrem nos processos térmicos. O instrumento mais comum combinado com um espectrômetro FTIR é o TGA, descrito na seção 2.9, que permite uma análise criteriosa de um gás, da seguinte forma: a amostra é submetida a uma sequência de aquecimento, “análise de TGA”, depois os gases evoluídos são transportados do forno para o espectrômetro e, assim, examinados, com o auxílio de uma célula de gás com um longo caminho óptico [3].

B.2.6 Emissão

Na espectroscopia de emissão, diferente das técnicas descritas até aqui, a amostra é a fonte de infravermelho, o que acontece devido à temperatura. A emissividade de uma amostra é determinada pela razão das emissões da amostra e de um corpo negro, ambas a

mesma temperatura. A lei de Kirchhoff afirma que cada comprimento de onda deve ser igual a quantidade de radiação infravermelha emitida e absorvida por um corpo em equilíbrio térmico. Esta técnica é geralmente usada em amostras remotas, como: gases quentes ou revestimentos finos em substratos metálicos.

B.3 Método de Análise Quantitativa

Outro tipo de análise que pode ser efetuada é a quantitativa baseada na lei de Beer-Lambert, que demonstra que absorvância de uma solução é diretamente proporcional à espessura e à concentração da amostra a ser analisada, como pode ser observada na equação (B.1):

$$A = \epsilon cl \quad (\text{B.1})$$

A absorvância da solução é representada por **A**, ϵ é a absorvidade molar, **c** é a concentração e **l** é o comprimento do caminho óptico da amostra. Esta equação é usada nos casos de amostras sólidas e líquidas; para gases, a equação (B.1) é associada com a lei do gás ideal, uma vez que a concentração de um gás em uma célula infravermelha é dada por: $c = n/V$ sendo **n** o número de mols e **V** o volume, de modo que a equação (B.1) será reescrita da seguinte maneira:

$$A = \frac{P\epsilon l}{RT} \quad (\text{B.2})$$

P é a pressão, **R** a constante universal dos gases e **T** é a temperatura, assim fica claro que para gases a absorvância depende da pressão e da temperatura do gás.

Finalmente, para análise de grandes quantidades de dados é necessário o uso de software concomitante com métodos estatísticos que permitem a aplicação de análise estatística e a expansão da espectroscopia infravermelha quantitativa. Os métodos estatísticos regularmente empregados em espectroscopia são os mínimos quadrados clássicos (CLS), mínimos quadrados parciais (PLS) e regressão de componentes principais (PCR)[1], [3].

Referências:

- [1] B. Stuart, "Infrared spectroscopy," *Kirk- Othmer Encycl. Chem. Technol.*, pp. 1–18, 2000.
- [2] H. Günzler and H.-U. Gremlich, *IR spectroscopy. An introduction*. 2002.
- [3] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, vol. 53, no. 9. Wiley, 2004.
- [4] "Nónio – Wikipédia, a enciclopédia livre." [Online]. Available: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Nónio>. [Accessed: 21-Jan-2020].
- [5] "Nujol - Wikipedia." [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nujol>. [Accessed: 21-Jan-2020].

Apêndice C

C.1 Funcionamento de um instrumento de medida de AAS

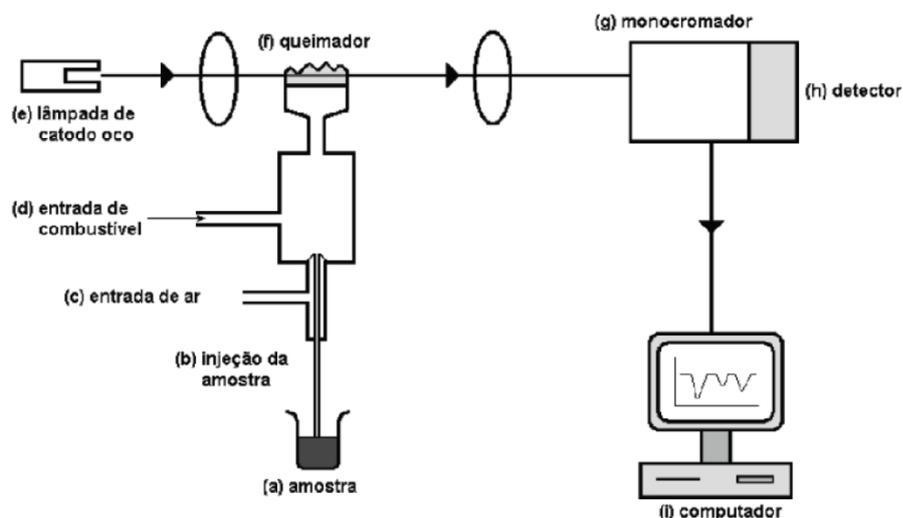


Figura C.1: Esquema funcional de um Espectrômetro de Absorção Atômica (AAS) [1], [2].

A Figura C.1 ilustra o procedimento funcional de um equipamento de AAS. Este equipamento é usado para determinar a absorvância, que é proporcional à concentração ou quantidade dos elementos químicos. Para realizar a medida é necessário aquecer os analitos por meio de uma chama até a condição de dispersão atômica gasosa (Figura C.11 (f)) que será atravessada por um feixe de radiação proveniente de uma fonte apropriada (Figura C.1 (e)). Esta fonte é uma lâmpada de cátodo oco que emite radiação na região do comprimento de onda no qual o elemento químico a ser analisado absorve, assim, é necessária a mudança de lâmpada de acordo com o elemento a ser analisado, ou seja, para cada espécie atômica existe um espectro de absorção formado a partir de uma série estreita de características devido às transições eletrônicas, que envolvem os elétrons externos e com comprimento de ondas nas regiões ultravioletas e visíveis. Então, a absorvância da amostra é obtida através da diferença entre a radiação emitida da lâmpada e a que chega ao detector [1], [2].

A absorção atômica, ou a energia quantizada, é uma medida da população de átomos do analito (presente na chama) que é proporcional a sua concentração e, como na IR (vide equação (B.1)), é baseada na lei de Lei de *Beer-Lambert* (vide equação (C.1)) [2], [3].

$$A = \varepsilon bc \quad (C.1)$$

em que ε é a absorvidade, A a absorbância, b o comprimento da chama e c a concentração do analito.

C.2 Informações que são adquiridas com AAS

O fator de diluição (F_D) é calculado a partir do processo descrito na Figura 2.6, da seguinte forma:

$$F_D = \frac{V_{B1}V_{B2}}{V_{FF}V_{PB1}} \quad (C.2)$$

V_{B1} e V_{B2} o volume do primeiro balão e do segundo balão, V_{FF} e V_{PB1} o volume pipetado de FF e do primeiro balão.

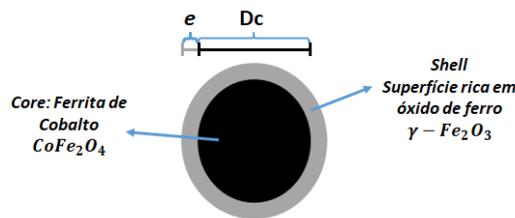


Figura C.2: Ilustração de uma nanopartícula magnética, Ferrita de Cobalto com Shell de Óxido de Ferro, onde e é a espessura do Shell e D_c o diâmetro do Core.

A fração volumétrica das nanopartículas magnéticas (ϕ_P), é a soma das frações volumétricas relativas ao core (ϕ_C) e das frações volumétricas relativas ao shell (ϕ_S), que são definidas como mostrado nas equações abaixo:

$$\phi_P = \phi_C + \phi_S \quad (C.3)$$

$$\phi_C = [Co]V_{M_C} \quad (C.4)$$

$$\phi_S = \frac{([Fe] - 2[Co])}{2} V_{M_S} \quad (C.5)$$

sendo, $[Co] = [Co^{+2}]F_D$ e $[Fe] = [Fe^{+3}]F_D$ as a concentrações de Co e Fe, V_{M_C} e V_{M_S} o volume molar do core e do *shell* respectivamente, e seu valor para Ferrita de Cobalto é $43,53 \times 10^{-3}l/mol$ e para o Óxido de Ferro $32,0 \times 10^{-3}l/mol$ [2].

O cálculo da espessura (e) pode ser efetuado por meio da fórmula abaixo:

$$e = \frac{d_{RX}}{2} \left\{ 1 - \left[\left(\frac{\phi_P}{\phi_C} - 1 \right) \frac{n_C}{n_S} + 1 \right]^{-\frac{1}{3}} \right\} \quad (C.6)$$

d_{RX} é o diâmetro encontrado através das medidas de XRD, n_C o número de átomos por malha no *core*, no caso da Ferrita de Cobalto o valor é 24 e n_S o número de átomos por malha no *shell* no caso do Óxido Ferro é 21[2].

Referências:

- [1] M. de A. Ferreira, "Caracterização eletroquímica de colóides magnéticos visando a aplicações nanotecnológicas nanobiotecnológicas," 2008.
- [2] P. de S. R. Coppola, "Elaboração de nanopartículas de ferritas do tipo $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@y-Fe_2O_3$, visando à elaboração de novos fluidos magnéticos para aplicações em hipertermia," Universidade de Brasília, 2016.
- [3] D. J. Harvey, "Modern Analytical Chemistry," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.

Apêndice D

D.1 Difração de raios X (XRD)

Técnicas de espalhamento em geral se mostram de grande utilidade no estudo da estrutura dos materiais, por permitir que se extraia informação de estruturas que a priori não são possíveis de se ver a olho nu. Entre elas, utilizar raios X como fonte espalhadora tem se mostrado fundamental nesse estudo, fato que se comprova nos últimos anos, devido ao aumento do financiamento de Laboratórios de Luz Síncrotron onde o feixe de raios X utilizado, oriundo de um feixe de elétrons movendo-se a velocidades relativísticas que são defletidos de sua trajetória circular por campos magnéticos muito intensos, é de altíssima intensidade, coerente e colimado; por isso, a chamada radiação Síncrotron possibilita um aumento significativo da qualidade e confiabilidade dos resultados sobre a estrutura dos materiais.

Dessa forma, estudos nas mais diversas áreas da ciência são conduzidos com o auxílio dos raios X, especificamente a técnica de difração de raios X (XRD) tem se mostrado a principal e a mais essencial técnica nesse tipo de estudo, fato que só é possível devido ao comprimento de onda do raio X ser da ordem das dimensões típicas das distâncias atômicas nas redes cristalinas dos materiais. Estruturas como as das proteínas, ácidos nucleicos, cristais líquidos, nanossilicatos, ferrofluidos e filmes metálicos são determinados com o auxílio dessa técnica. Atualmente, há grandes estudos feitos na área de nanotecnologia a partir do uso do XRD, principalmente para identificar interações que ocorrem na superfície de materiais com moléculas orgânicas presentes no corpo humano.

Historicamente, a descoberta dos raios X data de 1895, pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen (1845-1923). Desde então, o raio X é utilizado como ferramenta principal para o estudo e caracterização estrutural da matéria. Para entender como é possível caracterizar estruturas cristalinas com o uso do raio X, é importante entender como ocorre a interação entre essa radiação com a matéria. O físico alemão Max von Laue (1879–1960) aceitou esse problema e raciocinou que, se o raio X fosse um tipo de radiação eletromagnética e a estrutura de cristais fossem composta de uma rede átomos igualmente espaçados que serviriam de centro de espalhamento para o raio X, fato que na época não havia comprovação ainda, então as distâncias interatômicas do material poderiam ser determinadas por meio de experimentos de difração.

A teoria da difração da luz era bem conhecida na época, entretanto, experimentos nessa direção só seriam possíveis se o comprimento de onda do raio X fosse da mesma ordem dessas distâncias interatômicas. Pelo sucesso desses experimentos, restava ainda a dúvida de qual seria a condição matemática necessária para que a difração de raios X ocorresse. Tal condição foi corretamente expressa pelo físico W.L. Bragg (1890 – 1971) em uma elegante equação conhecida como “Lei de Bragg”.

D.2 Lei de Bragg

Para compreender essa lei, deve-se entender como ocorre o espalhamento de uma frente de onda de raio X com uma interface plana por uma rede cristalina periódica, essa periodicidade é a base para que ocorram interferências construtivas cuja soma resulta no fenômeno de difração.

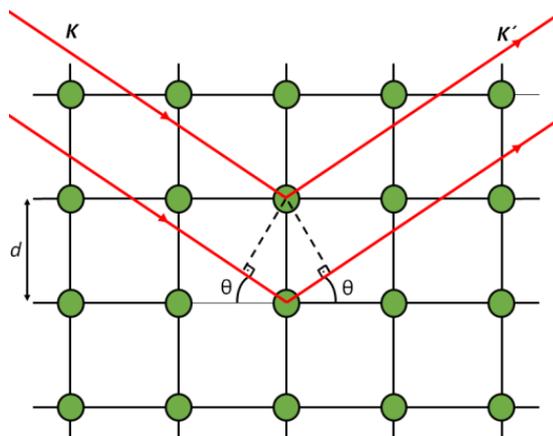


Figura D.1: Exemplo da interação da radiação com a rede cristalina periódica de distância interplanar “d” utilizada para dedução da lei de Bragg.

A Figura D.1 ilustra um modelo de interação usado para deduzir a lei de Bragg. Considere um feixe de radiação incidente com vetor de onda \mathbf{K} incidindo em um plano cristalino, com distância interplanar d e seu feixe espalhado ao incidir em um átomo da rede com vetor de onda \mathbf{K}' . O ângulo de incidência da onda em relação ao plano é de θ . Devido a periodicidade da rede cristalina, a diferença de caminho entre a onda \mathbf{K} e \mathbf{K}' em relação à mesma onda no plano logo abaixo é de $2d \cdot \sin(\theta)$.

Para que haja uma interferência construtiva entre esses dois feixes é necessário que a diferença de fase entre as duas ondas seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ do feixe, que, neste caso, corresponde à situação onde o λ seja um múltiplo inteiro da diferença de caminho óptico entre as duas ondas. Dessa forma a condição matemática expressa pela lei de Bragg para que esses feixes que sofrem espalhamento se somem e ocorra a difração dos raios X é dada por:

$$m\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{D.1})$$

A equação (D.1) diz que para um específico ângulo θ , comumente chamado de ângulo de Bragg, ocorrerá interferências construtivas devido à periodicidade da rede cristalina, que estatisticamente tem uma distância interplanar d , que pode ser determinada. Devido ao fator m inteiro, a difração ocorre para qualquer plano cristalino paralelo, não somente planos adjacentes.

Alguns pontos devem ser comentados sobre a equação (D.1) e sua formulação, imagine que dois feixes incidam na rede cristalina com ângulos diferentes dos de Bragg, conseqüentemente, a diferença de fase entre esses dois feixes espalhados não será um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação. Dessa forma a difração dos feixes não será tão forte para ângulos próximos do de Bragg e será muito fraca para ângulos diferentes do de Bragg, para a configuração imaginada na Figura D.1.

Além disso, apesar da construção feita a partir da Figura D.1 a lei de Bragg vale para quaisquer planos cristalinos definidos pelos indices ***hkl*** de Miller que se repetem na estrutura do material em estudo. Portanto, não somente distâncias interplanares como as da Figura D.1 podem ser determinadas, mas também qualquer distância entre planos cristalinos ***hkl*** que se repitam pela estrutura do material, dado que se saiba o ângulo de Bragg para que as interferências entre os raios sejam construtivas.

Devido a esse fato, um possível uso da equação (D.1) sugere um método para se estudar a difração dos raios X, visto que as condições impostas em λ e θ são bem específicas. Dessa forma, uma maneira de satisfazer a lei de Bragg é fixar o comprimento de onda da radiação usada e variar o ângulo de incidência θ . Sendo assim, para todos os possíveis ângulos de Bragg, serão levados em consideração as interferências construtivas dos vários planos cristalinos ***hkl***.

Ao efetuar uma espectroscopia da intensidade de raio X difratada em relação ao ângulo de incidência pode-se fazer uma caracterização completa de todos os planos cristalinos ao analisar para quais ângulos há picos de intensidade de difração, visto que, como comentado para ângulos diferentes dos de Bragg as interferências serão fracas e a intensidade dos raios difratados será pequena devido às interferências destrutivas que ocorrem. O gráfico dessa espectroscopia de intensidade de raios X *versus* o ângulo de difração é comumente chamado de *difratograma*, caracterizando o principal meio de análise de difração de raios X.

D.3 Método do pó

Seguindo o raciocínio de executar uma espectroscopia da intensidade de raios X difratado em relação ao ângulo de incidência, um cuidado importante que se deve ter é com a preparação da amostra para a medida. Para garantir que todos os planos *hkl* sofram difração, sem a preferência exclusiva de uma família de planos, o chamado método do pó é utilizado.

Nesse método, o material a ser analisado é macerado até virar um pó bem fino de grãos microscópicos, desse modo, cada grão será considerado como um pequeno cristal orientado de forma aleatória em relação ao feixe incidente. Portanto, todos os possíveis planos cristalinos são levados em consideração e sofrem difração da mesma forma, dando uma visão completa da estrutura do material a ser analisado. De fato, a massa do pó será equivalente a um único cristal girando em torno de todos os possíveis eixos de rotação do cristal.

D.4 Fórmula de Scherrer

Pelo o método descrito acima, dado um comprimento de onda fixo e a condição de difração de Bragg respeitada, é possível determinar a distância entre planos cristalinos a partir da equação (D.1). Dessa forma, o difratograma, idealmente, seria composto por uma série de linhas ou deltas nos ângulos caracterizados pelos planos *hkl*, as linhas seriam deltas, pois os planos cristalinos seriam planos infinitos, sem nenhuma imperfeição ou deformação. Entretanto, o que se verifica experimentalmente é que os picos de intensidade têm uma largura de linha intrínseca, fato que se explica devido ao cristal ter dimensões finitas e não ser perfeito, tendo planos que se sobrepõem uns aos outros.

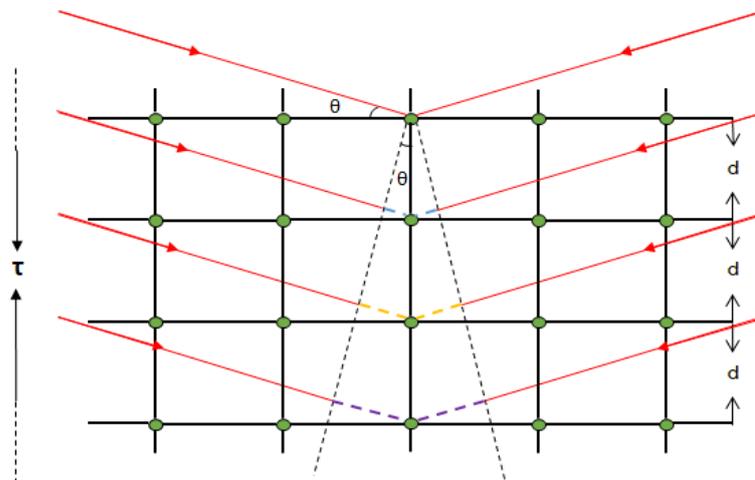


Figura D.2: Desenho esquemático da formulação da lei de Scherrer estudando a contribuição do cristal como um todo para a difração.

Dessa forma, o correto estudo da contribuição dos diversos planos cristalinos para a difração deve levar em consideração um pequeno desvio $\Delta\theta$ do ângulo de Bragg onde a difração, apesar de não ser totalmente construtiva, ainda ocorre, pois, a diferença do caminho óptico ainda é muito próxima de λ . Logo, pode-se partir da equação (D.1) e ver a consequência desse pequeno desvio para a condição de difração formulada até aqui.

Partindo da Figura D.2 e da lei de Bragg, a equação (D.1), considerando-se, a título de exemplificação, a difração para planos de distância $2d$, tem-se que a diferença do caminho óptico, representado pela linha tracejada amarela, tem que ser o dobro do comprimento de onda para ocorrer a difração, isto é:

$$2\lambda = 4d \text{sen}(\theta)$$

De maneira geral, para planos distantes de md , sendo m um inteiro positivo:

$$m\lambda = m2d \text{sen}(\theta)$$

Definindo md como sendo τ , o tamanho do cristal, tem-se que:

$$m\lambda = 2\tau \text{sen}(\theta) \tag{D.2}$$

Partindo do pressuposto que existe um pequeno desvio $\Delta\theta$ da condição de Bragg, pode-se variar a equação acima em relação a esse pequeno desvio, obtendo:

$$\Delta(m\lambda) = \Delta(2\tau \text{sen}(\theta))$$

Como o lado direito da equação é uma constante, tem-se, pela regra de derivação:

$$0 = \Delta\tau \operatorname{sen}(\theta) + \tau \cos(\theta) \Delta\theta$$

A menor distância $\Delta\tau$ entre os planos cristalinos é d , portanto, substituindo isso na equação a cima e usando a condição de difração de Bragg:

$$0 = d \operatorname{sen}(\theta) + \tau \cos(\theta) \Delta\theta$$

$$0 = \lambda + 2\tau \cos(\theta) \Delta\theta$$

O desvio previsto será em módulo:

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{2\tau \cos(\theta)} \quad (\text{D.3})$$

Se o cristal fosse infinito, ou seja, $\tau \rightarrow \infty$, o desvio previsto seria nulo e o difratograma realmente, seria apenas linhas nos ângulos θ de Bragg. No entanto, devido à existência dessa largura de linha, pode-se usar a equação acima para calcular o tamanho do cristal:

$$\tau = \frac{\lambda}{2\Delta\theta \cos(\theta)} \quad (\text{D.4})$$

A equação (D.4) é conhecida como fórmula de Scherrer e permite calcular o tamanho de um cristal sabendo sua largura de linha $\Delta\theta$. Para medir $\Delta\theta$, usualmente, ajustam-se os picos de difração às funções de distribuição em formatos de sinus, tais como a Gaussiana, Lorentziana e, mais comumente, a Voigt, que é a convolução das duas funções citadas anteriormente.

Uma última consideração deve ser feita sobre a lei de Scherrer demonstrada a partir do desenho esquemático da Figura D.2: apenas contribuições dos planos $(00l)$ foram levados em consideração. Como nem sempre isso pode ser levado em consideração, é introduzido, então, um termo de correção para a constante β que multiplica o lado direito da equação (D.4) que depende dos indices hkl dos planos de difração, da largura do feixe e, sobretudo, da dimensão das partículas em estudo. Esse termo de correção pode variar de 0,7 até 1,7.

A expressão (D.4) toma a forma final ao introduzir o fator β :

$$\tau = \frac{\beta\lambda}{\Delta\theta \cos(\theta)} \quad (\text{D.5})$$

Para nanossilicatos em geral, principalmente no caso das argilas, a contribuição da camada 001 é predominante, visto que este material, que são largas folhas, tende a se empilhar, o valor de β é de 1,0. Partículas esféricas como as partículas magnéticas apresentam contribuições consideráveis nas outras direções e, na literatura, o valor de β mais usado é de 0,9.

Como foi visto, existe um método para analisar a geometria de um cristal através de uma condição em que o espalhamento da radiação nos planos cristalinos ocorra de forma construtiva. Mas, a depender dos átomos que compõem a rede cristalina desse material, podemos ter uma maior contribuição para a intensidade espalhada que chega ao detector. Para levar esse fato em consideração, é preciso aperfeiçoar o modelo de difração para considerar o quanto cada átomo espalha o raio X. Assim, deve-se considerar o espalhamento de um único elétron, de dois elétrons, de um átomo, de uma coleção de átomos a fim de entender as contribuições para a intensidade espalhada e, por último, o espalhamento de um material amorfo. Todas essas contribuições são bem descritas na literatura [1]–[4].

D.5 Análise de dados de difração de Raios X

A partir das informações obtidas para basear o entendimento teórico de um experimento de espalhamento de raios X, pode-se analisar dados experimentais. Retomando a seção D.2, na qual a lei de Bragg foi discutida: a difração ocorre somente quando interferências construtivas entre a radiação espalhada pelos planos cristalinos acontecem, de maneira que a diferença de caminho que a radiação deve percorrer entre dois planos adjacentes tem que ser um múltiplo do comprimento de onda dessa radiação.

Dessa maneira, o que se observa devido às interferências construtivas em determinados ângulos, são picos de intensidade de raios X difratados. Esses picos podem ser correlacionados a um fator de estrutura do material que, com o auxílio das equações (D.1) e (D.5), informar os aspectos quantitativos sobre a estrutura, seja o tamanho do seu cristal ou a distância entre seus planos cristalinos.

Uma forma de modelar esses picos de difração é com funções de distribuição, para isso, as duas principais contribuições para seu formato que têm que ser levadas em consideração, são: a largura de linha devido ao cristal sendo analisado e a largura de linha

devido ao feixe de raios X utilizado. Cada contribuição é associada a uma distribuição específica, que pode, de forma geral, ser caracterizada pela função Voight, que foi usada neste trabalho.

A função Voight é a convolução entre duas funções distribuições, a Gaussiana e a Lorentziana, que pode ser definida sem perda de generalidade como:

$$\phi(w_l, w_g, x_c) \equiv G(x, x_c, w_g) \otimes L(x', w_l) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x - x_c; w_g) L(x' - x; w_l) dx \quad (D.6)$$

O símbolo \otimes denota a convolução entre as distribuições Gaussiana $G(t, x_c, w_g)$ e a Lorentziana $L(t', w_l)$, x_c é o valor crítico cuja distribuição está centralizada, w_g e w_l são, respectivamente, as larguras das distribuições Gaussiana e Lorentziana.

Para fazer essa convolução é necessário pegar o valor das duas distribuições em um dado ponto x e multiplicá-los; ao fazer isso para todo intervalo $(-\infty, \infty)$ e somar o valor resultante, o valor da função Voigt será numericamente determinado. Para determinar numericamente o ajuste dessa função, qualquer programa, preferencialmente de mínimos quadrados, pode ser usado. A forma explícita da Voigt, usada para ajustar os picos de difração, é dada por:

$$\phi(w_l, w_g, x_c) = y_o + A \frac{2 \ln(2)}{\pi^{3/2}} \left(\frac{w_l}{w_g} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} Y(x') dx' \quad (D.7)$$

com,

$$Y(x') = \frac{e^{(x')^2}}{\left(\sqrt{\ln(2)} \frac{w_l}{w_g} \right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln(2)} \frac{x - x_c}{w_g} - t \right)^2}$$

Por causa das dificuldades numéricas de ajustar a expressão (D.7), usualmente é utilizada uma aproximação da função Voigt que é definida como a soma linear das distribuições Gaussiana e Lorentziana, chamada de *Pseudo-Voigt*. Sua fórmula é dada abaixo:

$$\Phi(x) = \mu \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{4(x - x_c)^2 + \Gamma^2} + (1 - \mu) \frac{\sqrt{4 \ln(2)}}{\Gamma \sqrt{\pi}} \exp \left[\frac{-4 \ln(2)(x - x_c)^2}{\Gamma^2} \right] \quad (D.8)$$

com a largura instrumental dos picos de difração representada por Γ e μ uma constante de proporcionalidade responsável que pode variar de zero a um e é responsável pelo formato do

pico ser mais Gaussiano ou Lorentziano. As constantes Γ e μ podem ser usadas para determinar w_l e w_g a partir das relações empíricas abaixo:

$$\mu = 1,36603 \left(\frac{w_l}{\Gamma}\right) - 0,47719 \left(\frac{w_l}{\Gamma}\right)^2 + 0,11116 \left(\frac{w_l}{\Gamma}\right)^3 \quad (D.9)$$

$$\Gamma = (w_G^5 + 2,69269w_G^4w_L + 2,42843w_G^3w_L^2 + 4,47163w_G^2w_L^3 + 0,07842w_Gw_L^4 + w_L^5)^{1/5} \quad (D.10)$$

A partir do ajuste da função de distribuição, calcula-se a posição do pico de difração em 2θ , que é dado por x_c ; a distância entre planos cristalinos através da lei de Bragg, a equação (D.1); os valores de w_g e w_l , usados para calcular o tamanho do cristal com a lei de Scherrer, a equação (D.4). A distribuição Voigt, juntamente com as distribuições Gaussiana e Lorentziana são apresentadas na Figura D.3:

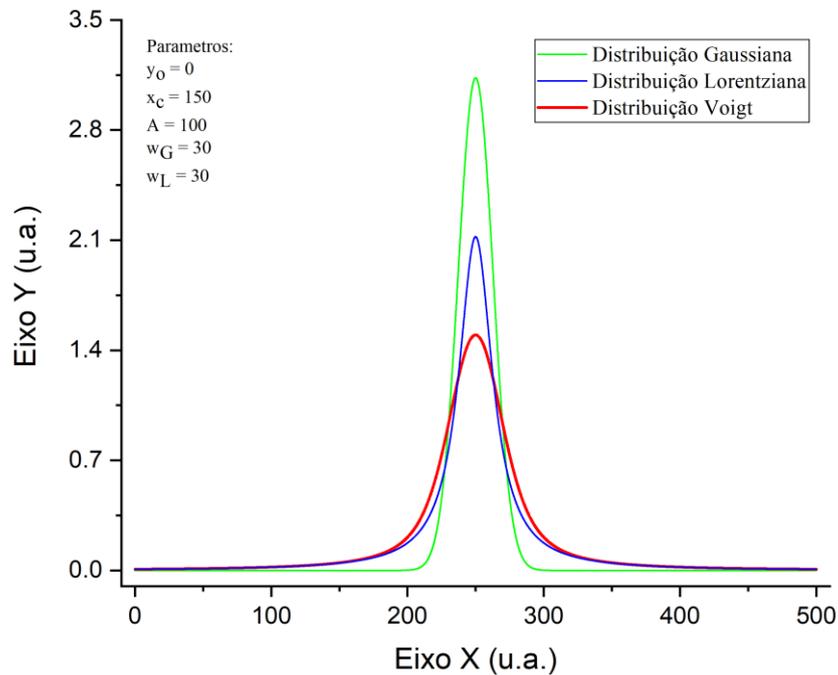


Figura D.3: Simulação das distribuições Gaussiana, Lorentziana e Voigt com os parâmetros utilizados exibidos na figura. Mostra como o formato da distribuição Gaussiana e Lorentziana influenciam no formato da função Voigt.

A modelagem a partir da equação (D.7) leva em conta as duas contribuições que foram apontadas no início desta seção: a largura de linha do feixe de raios X é atribuída à distribuição

Lorentziana e, a distribuição gaussiana à largura de linha devido ao cristal sendo analisado. Sendo assim, o valor de w_g é utilizado na Lei de Scherrer equação (D.4), enquanto o valor de w_l pode ser descoberto utilizando uma amostra de referência e/ou padrão cujo espectro é conhecido e bem caracterizado, como, por exemplo, o espectro da Alumina (Al_2O_3).

D.6 Largura de linha associada ao feixe de raios X – Espectro do Al_2O_3

A largura de linha do feixe dos raios X é correspondente ao erro experimental, que pode influenciar no resultado da largura de linha em um experimento de difração usual. Portanto, considerando que uma amostra tenha uma difração muito bem conhecida e cujo resultado seja reprodutível, esta será associada à precisão do instrumento de medida de difração. Para encontrar o valor de w_l para a determinada posição em 2θ neste trabalho, foi usado o espectro de difração da alumina (Al_2O_3) mostrado na Figura D.4.

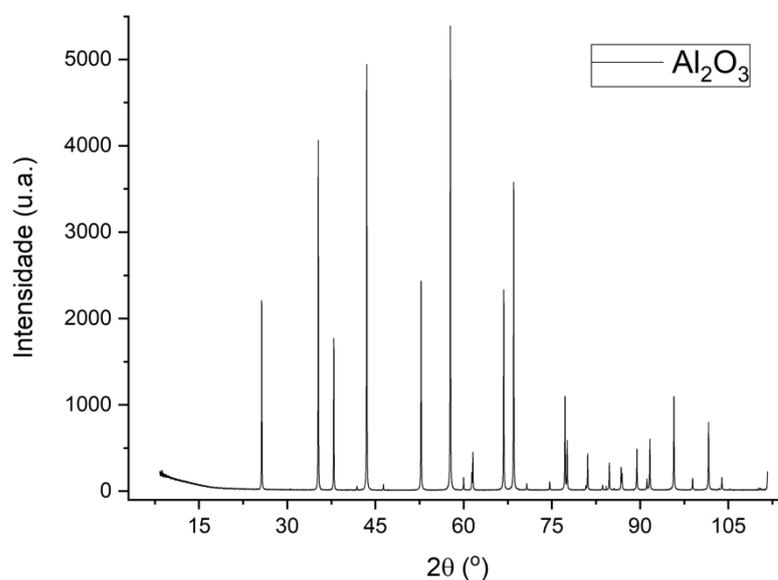


Figura D.4: Espectro de difração da Alumina, dado obtido na linha XPD do LNLS utilizando um comprimento de onda de 0.1377 nm

O espectro de difração da Figura D.4 é muito limpo, o que é esperado do espectro de uma substância utilizada como referência ou padrão. Para conseguir montar uma escala e determinar a largura de linha instrumental em uma determinada posição 2θ , é ajustada uma

distribuição Lorentziana em cada pico de difração e realizado um estudo de como o valor de w varia em função de 2θ . Os valores para esses ajustes podem ser vistos na Figura D.5.

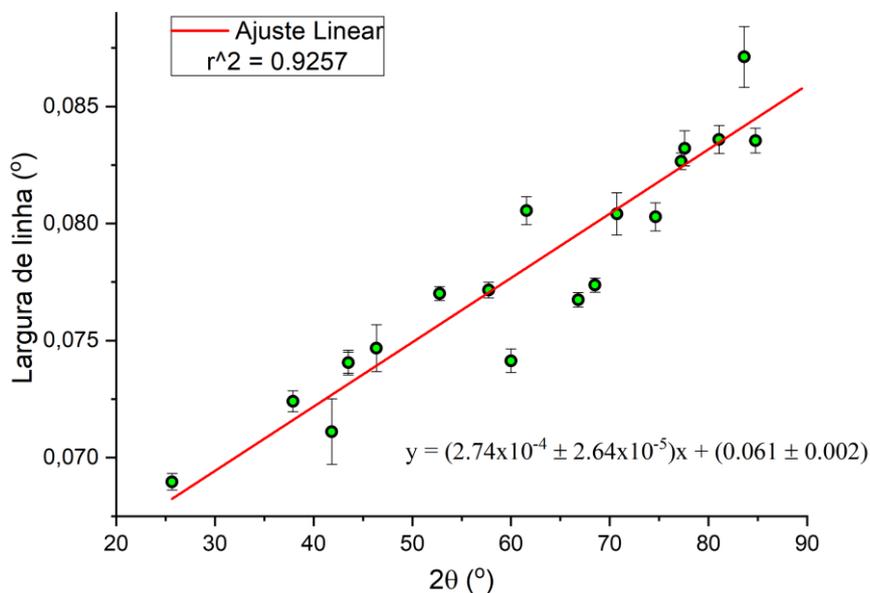


Figura D.5: Comportamento da Largura de linha em função da posição 2θ , valores foram obtidos após o ajuste da distribuição Lorentziana nos picos de difração para o Al_2O_3 . Um modelo linear foi ajustado aos dados e os valores calculados para esse modelo são apresentados na própria figura.

Dentro da região de interesse, onde a ocorrerá a análise dos dados das amostras sintetizadas no presente trabalho, um modelo linear foi ajustado, ou seja, uma interpolação, para que a largura de linha possa ser determinada para a dada posição 2θ dos picos de difração de interesse. Logo, ao utilizar esse modelo, cujos valores são apresentados na própria Figura D.5, é possível inserir o valor de w_l na equação (D.7) e assim obter a largura de linha da distribuição gaussiana associada a distribuição Voigt e, por consequência, determinar o $\Delta\theta$ na lei de Scherrer, a equação (D.4).

Referências:

- [1] B. E. (Bertram E. Warren, *X-ray diffraction*. Dover Publications, 1990.
- [2] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, "Elements of modern X-ray physics," *Phys. Today*, vol. 55, no. 3, p. 63, 2002.
- [3] B. Post, "X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. Harold P. Klug and Leroy E. Alexander, John Wiley & Sons, New York, 1974, pp. 960. \$37.50," *X-Ray Spectrom.*, vol. 4, no. 4, pp. A18–A18, 1975.
- [4] B. O. B. B. He, *TWO-DIMENSIONAL X-RAY DIFFRACTION*. .

Apêndice E

E.1 Espalhamento de Raio X a Baixo Ângulo (SAXS)

E.1.1 Espalhamento de raios X por partículas

A interação entre radiação eletromagnética e matéria gera diversos processos que dependem da energia da onda incidente. No geral podem ocorrer quatro processos, todos ilustrados na Figura E.1. São eles: Espalhamento elástico ou coerente (Rayleigh), Efeito Fotoelétrico, ambos na faixa de raios X entre 7 – 12 keV, Espalhamento Compton, para faixa de raios X com energias próximas a de Produção de pares, para energias acima de 1 MeV [1].

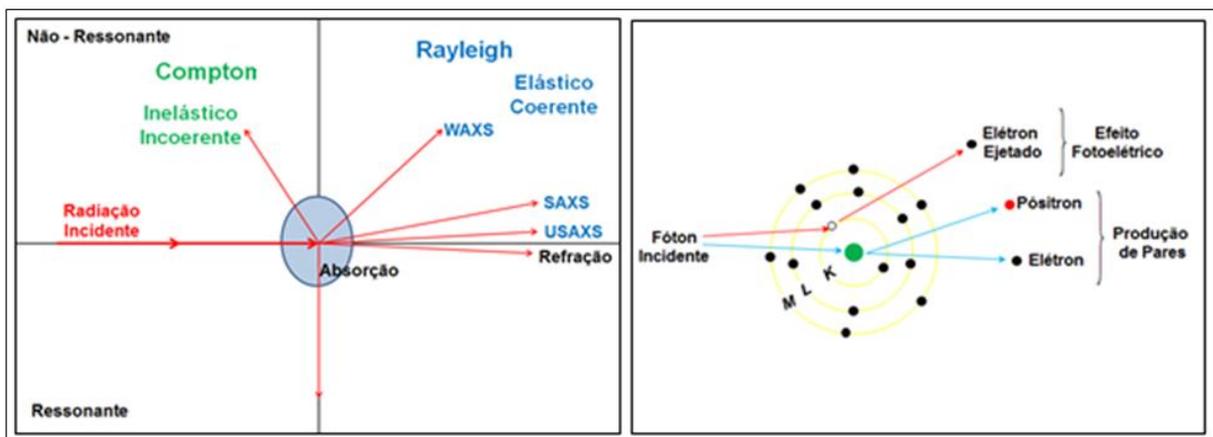


Figura E.1: Radiação eletromagnética interagindo com a matéria.

O feixe de raio X, ao incidir em qualquer forma de matéria, tem uma parte transmitida e outra absorvida. A fração diminuída na intensidade I de um feixe de raios X quando este atravessa qualquer substância homogênea é proporcional à distância atravessada x , ou seja,

$$-\frac{dI}{I} = \mu dx \rightarrow I = I_0 e^{-\mu x} \quad (\text{E.1})$$

sendo μ o coeficiente de absorção linear e proporcional a densidade, logo, a quantidade será uma constante do material e, independente de seu estado físico, chamada de coeficiente de absorção de massa, que é usualmente tabelada [2]. Assim, a equação (E.1) fica:

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{d}\right) \cdot d \cdot x} \quad (\text{E.2})$$

No geral, o coeficiente de absorção aumenta com o comprimento de onda, de uma forma não contínua, como no caso das energias conhecidas como bordas de absorção [2].

O espalhamento para elementos muito leves é responsável apenas por uma pequena fração da absorção total. Assim, no efeito fotoelétrico tem-se a absorção real do material. Como os efeitos de absorção real e espalhada são independentes, a absorção total de um material pode ser escrita como a seguinte soma:

$$\mu = \mu_1 = \sigma_1 + \tau_1 \quad (\text{E.3})$$

com σ_1 e τ_1 sendo as seções de espalhamento e da absorção real, respectivamente [1], [3].

E.1.2 Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

A técnica de Espalhamento de raio X a Baixo Ângulo fornece informações sobre as características estruturais das partículas de tamanho coloidal, bem como sua correlação espacial [4], [5].

O Princípio físico do SAXS é o seguinte: o campo elétrico da onda incidente induz as oscilações dos dipolos nos átomos. As cargas aceleradas geram ondas secundárias que adicionam em grande distância (aproximação de campo distante) à amplitude de dispersão total. Todas as ondas secundárias têm a mesma frequência, mas podem ter fases diferentes causadas por diferentes comprimentos de percurso [4], [5].

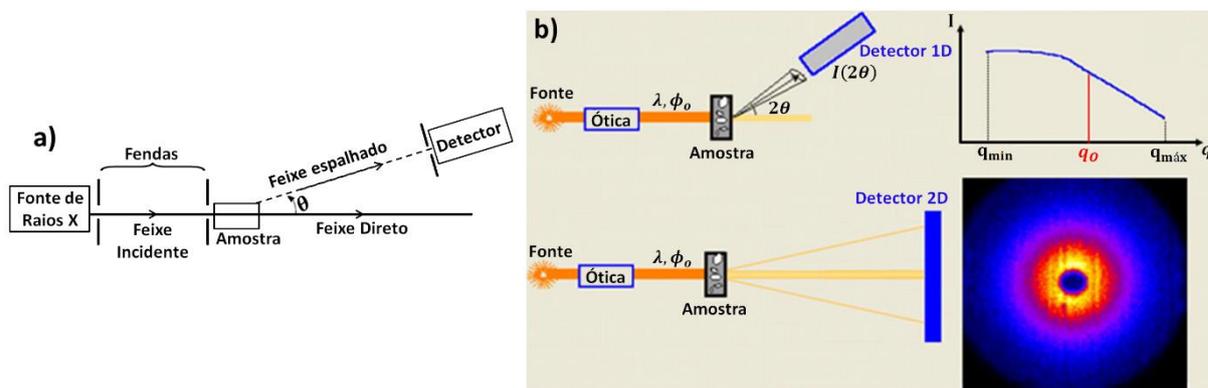


Figura E.2: a) Descrição esquemática das partes essenciais de um sistema de SAXS, b) Linhas de luz com detectores 1D e 2D.

A Figura E.2 traz *layout* experimental típico de uma linha de luz para determinar a dispersão de ângulo pequeno de estruturas de grande porte e é extremamente simples. O feixe de raios X primeiro passa através de um monocromador (não mostrado), após o qual uma série de fendas são usadas para controlar a divergência de alinhamento. O feixe de raios X então invade a amostra, a partir da qual é espalhada em ângulos baixos para um detector.

Nas linhas de luz modernas de Espalhamento de raios X de a Baixo Ângulo (SAXS) há um detector bidimensional, mostrado Figura E.2 sensível à posição. Essa Figura ilustra também o *layout* de linhas de luz com detectores com uma dimensão.

E.1.3 O fator de forma para partículas isoladas

A intensidade de espalhamento a baixo ângulo pode ser reformulado da seguinte forma:

$$I(Q) = \left| \int_V \rho_{sl} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})} dV \right|^2, \quad (\text{E.4})$$

Sendo, $\rho_{sl} = [f(\mathbf{q})]^2 \rho_{at}$ que multiplicado por r_o , o comprimento do espalhamento de Thompson ($2,82 = 10^{-5}\text{\AA}$), dá a densidade do tamanho da dispersão, ρ_{at} a densidade superficial média e $f(\mathbf{q})$ o fator de forma atômica ou molecular[5].

Em situações reais, as partículas estão em um solvente (ou matriz) com uma dada densidade eletrônica $\rho_{sl,o}$, e, normalmente, admite-se que correlações entre partículas sejam desprezadas e que são idênticas. A densidade do comprimento de dispersão de cada partícula é uniforme e representada por $\rho_{sl,p}$ [5]. A intensidade espalhada por uma única partícula será:

$$I(\mathbf{q}) = \Delta\rho^2 V_p |\mathcal{F}(\mathbf{q})|^2, \quad (\text{E.5})$$

Sendo $\Delta\rho = (\rho_{sl,p} - \rho_{sl,o})$ chamado de contraste de espalhamento, ou seja, o espalhamento da radiação não será dado pelo valor particular de cada uma das densidades, mas sim, devido ao contraste entre as densidades eletrônicas da partícula e solvente, V_p , o volume de uma partícula, e $\mathcal{F}(\mathbf{q})$ o fator de forma de uma única partícula dado por:

$$\mathcal{F}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dV_p \quad (\text{E.6})$$

O fator de forma depende da morfologia da partícula (tamanho e forma) através da integral sobre o seu volume, V_p . Geralmente, só pode ser calculado analiticamente em alguns casos, como nos casos de uma esfera e um cilindro, que serão discutidos nos próximos

tópicos. Quando não for possível, as integrais apropriadas devem ser avaliadas numericamente.

E.1.4 Análise de Guinier

No limite de longo comprimento de onda, $qR \rightarrow 0$. Aplicando este limite na equação (2.5) e fazendo a expansão apropriada das funções trigonométricas encontram-se os seguintes valores para o fator de forma e intensidade:

$$\mathcal{F}(q) \approx 1 - \frac{q^2 R^2}{10} \quad (\text{E.7})$$

$$I(q) \approx \Delta\rho^2 V_p^2 e\left(-\frac{q^2 R^2}{5}\right) \quad qR \ll 1 \quad (\text{E.8})$$

A equação encontrada demonstra que no limite de comprimento de onda longo, a variação da intensidade espalhada com o aumento do vetor de onda pode ser usada para determinar o raio R da partícula [5].

E.1.5 Raio de Giro ou Giração

A análise Guinier pode ser aplicada não só às esferas, mas à dispersão de ângulo pequeno de qualquer sistema diluído contendo partículas de forma arbitrária. Nesse caso, o raio da esfera deve ser substituído por uma medida mais geral do tamanho da partícula, conhecido como o raio de giro [4], [5].

O raio de giração de uma partícula é definido como a distância quadrática média do centro de gravidade da partícula. Se a densidade do comprimento da dispersão for uniformemente distribuída, e tiver simetria esférica, o raio de giração quadrado é dado por:

$$R_g^2 = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} r^2 dV_p \quad (\text{E.9})$$

Pode ser, também, relacionado com densidade eletrônica da partícula, da seguinte forma:

$$R_g^2 = \frac{\int_{V_p} \rho_{sl,p}(r) r^2 dV_p}{\int_{V_p} \rho_{sl,p}(r) dV_p} \quad (\text{E.10})$$

Para partículas homogêneas, o raio de giração está apenas relacionado aos parâmetros geométricos de corpos triaxiais simples. $R_g = \sqrt{\frac{3}{5}}$, no caso de uma esfera de raio

R . Já para partículas cilíndricas de raio R e comprimento H , $R_g = \left[\frac{R^2}{2} + \frac{H^2}{12} \right]$, quando $R \gg H$, a partícula será da forma de disco e para $H \gg R$, a partícula terá a forma de uma barra longa. As Partículas cilíndricas foram estudadas detalhadamente na seção 2.7.1 [4], [5].

Ao traçar um gráfico $\ln[I(q)q^2] \times q^2$, obtém-se uma linha reta cuja inclinação dará o raio de giro e/ou raio de giração.

A expressão da intensidade de espalhamento da equação (E.8) pode ser escrita em função do raio de giro da seguinte forma:

$$I(q) = \Delta\rho^2 V_p^2 e^{\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right)} \quad (\text{E.10})$$

Para comprimentos de onda pequenos em comparação com o tamanho de partícula, isto é, $qR \gg 1$, porém, grande em comparação com espaçamentos interatômicos, o fator de forma da equação (2.5) para uma esfera fica:

$$\mathcal{F}(q) = 3 \left[-\frac{\cos(qR)}{q^2 R^2} \right] \quad (\text{E.11})$$

Sendo assim, a intensidade de espalhamento para uma esfera será:

$$I(q) = \frac{2\pi\Delta\rho^2}{q^4} S_p \quad (\text{E.12})$$

S_p representa a superfície da esfera que pode ser encontrado através da relação $V_p^2 = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) R^3 \right]^2 = \left(\frac{4\pi}{9} \right) R^4 S_p$ sendo V_p o volume da esfera.

A intensidade de espalhamento do SAXS, no regime de Porod, é proporcional à área superficial da esfera e inversamente proporcional à quarta potência de q . Isto é, em um gráfico logarítmico duplo, $|\mathcal{F}(q)|^2 \times qR_g$, a curva cai com um gradiente de -4, no caso da esfera [5].

E.1.6 Discos ($R \gg H$):

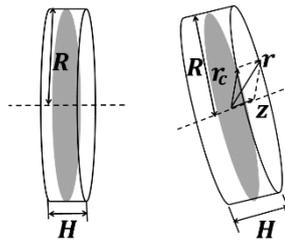


Figura E.3: Representação de uma partícula do tipo disco.

Para partículas na forma de discos, Figura E.3, a equação (2.6), para a intensidade de dispersão $I_o(q)$ de plaquetas finas pode ser expressa como [4], [6]:

$$I_o(q) = I_A I_T \cong A \frac{2\pi}{q^2} I_T(q) \quad (\text{E.13})$$

O primeiro termo se refere a um plano muito grande de área A, e o segundo fator leva em consideração a interferência ao longo da superfície normal [4]. Para partículas homogêneas, a $I_T(q)$ será:

$$I_T(q) = (\Delta\rho)^2 H^2 \left[\frac{\sin\left(\frac{qH}{2}\right)}{\frac{qH}{2}} \right]^2 \quad (\text{E.14})$$

fazendo a aproximação de Guinier como foi feita anteriormente $I_o(q)$ assume a seguinte forma:

$$I_o(q) \cong AH^2 (\Delta\rho)^2 \frac{2\pi}{q^2} e^{-R_T^2 q^2} \quad \text{para } qR_T < 1 \quad (\text{E.15})$$

com $R_T = \frac{H}{\sqrt{12}}$, logo, a espessura H das partículas pode ser extraída a partir do gráfico $\ln[I(q)q] \times q^2$ para os dados experimentais medidos para sistemas discoidais [4].

E.1.7 Polidispersão

Até aqui, o estudo realizado para a teoria de SAXS foi para um conjunto diluído (ou seja, não interagindo) de partículas idênticas, e com mesmo tamanho, ou seja, um conjunto monodisperso. Quando essas suposições não se aplicam o sistema é denominado como polidisperso, que é o caso de sistemas reais.

A polidispersividade torna a análise dos experimentos SAXS um pouco mais complicada, técnica que tem como um dos pontos fortes a capacidade de fornecer informações sobre a distribuição estatística dos tamanhos das partículas. Nesses casos, os tamanhos de partículas R será representado pela função $D(R)$, desse modo, a intensidade de espalhamento da equação (E.4) deve ser alterada para a forma:

$$I(q) = \Delta\rho^2 \int_0^\infty D(R) V_p^2(R) |\mathcal{F}(q, R)|^2 dR \quad (\text{E.16})$$

A função de distribuição de tamanho de partícula é normalizada de modo que $\int_0^\infty D(R) dR = 1$. Diversas funções podem ser usadas para representar a distribuição de tamanho de partícula e acordo com o problema em questão. Uma função muito utilizada para espalhamento a baixo ângulo é a de Schulz que é definida pela seguinte equação:

$$D(R) = \left[\frac{z+1}{\bar{R}} \right]^{z+1} \frac{R^z}{\Gamma(z+1)} e^{-(z+1)\frac{R}{\bar{R}}} \quad (\text{E.17})$$

\bar{R} e z , o tamanho médio de partícula, e uma medida da propagação em tamanhos de partículas respectivamente. E a função gama, $\Gamma(z + 1)$ com $z \rightarrow \infty$.

No entanto, para as partículas magnéticas, a função mais usada que rege a sua polidispersão é a *log normal* que pode ser vista mais detalhadamente na seção 2.8.

Qualitativamente, a polidispersividade muda as características da curva SAXS o que pode ser observado na Figura E.4: a linha azul sólida representa as oscilações de intensidade conhecidas e bem definidas, ou seja, um sistema de esferas monodisperso, com a introdução de uma disseminação em tamanho de partícula de $p = 10\%$ ($z = 99$, linha vermelha tracejada) leva a um rápido amortecimento das oscilações de intensidade. Para a linha tracejada verde, a propagação é duplicada ($p = 20\%$ e $z = 24$) as oscilações de intensidade quase desaparecem [5].

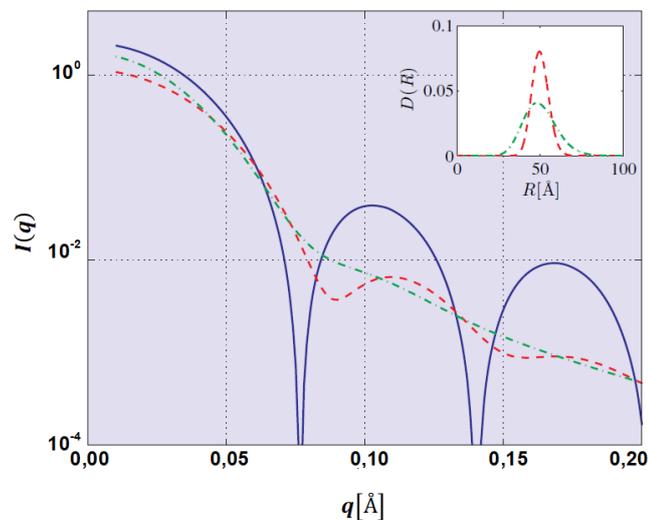


Figura E.4: Gráfico da curva da intensidade para sistemas monodispersos, linha contínua azul, e polidispersos linhas tracejadas vermelha e verde [5].

E.1.8 Interações entre partículas

Toda teoria estudada até aqui foi para partículas isoladas, tanto para sistemas polidispersos quanto para o monodisperso, agora será considerada a dispersão por um

sistema concentrado de partículas, que pode ser explicado pela introdução de um fator de estrutura $S(q)$ dado pela seguinte equação [5]:

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi}{q} \int_0^{\infty} r[\rho(r) - \rho_{at}] \sin(qR) dr \quad (\text{E.18})$$

de modo que a equação da intensidade fica:

$$I(q) = \Delta\rho^2 V_p^2 |\mathcal{F}(q)|^2 S(q) \quad (\text{E.19})$$

Assim, a partir do limite de detecção de uma amostra diluída, o aumento da concentração de partículas conduzirá progressivamente a picos adicionais na intensidade como uma função de q . Poucas das fórmulas derivadas nesta seção são específicas de SAXS, pois podem ser aplicadas também à dispersão de nêutrons a baixo ângulo, por exemplo [5].

E.1.8 Modelo Debye Anderson Brumberger (DAB)

Quando o sistema de análise é heterogêneo e possui duas fases distribuídas aleatoriamente que interagem entre si, ele é caracterizado por uma única escala de comprimento, o comprimento de correlação, que é uma medida do espaçamento médio entre regiões da fase 1 e fase 2.

A dispersão para estes sistemas pode ser calculada com base no modelo descrito por Debye Anderson Brumberger (DAB), mais detalhes em [7], [8], onde a função de espalhamento $I(Q)$ é dada por:

$$I(q) = F_p S(q) \frac{\xi^3}{[1 + (q \cdot \xi)^2]^2} + I_{Bkg} \quad (\text{E.20})$$

Sendo F_p o parâmetro de escala proporcional ao produto do volume médio das partículas que compõem o sistema, sua fração volumétrica, o quadrado da densidade do comprimento de espalhamento, $S(q)$, o fator de estrutura, ξ é o comprimento de correlação, que é uma medida do espaçamento médio entre regiões da fase 1 e fase 2 e I_{Bkg} como o background.

O modelo também assume interfaces suaves entre as fases e, portanto, exibe o comportamento de Porod ($I \sim q^{-4}$) em geral Q , ($q\xi \gg 1$). O modelo DAB é representado pelo gráfico da Figura E.5. Um gráfico teórico, feito no programa SasView, com comprimento de relação variando entre 10 e 100 e com o background igual a 0,001.

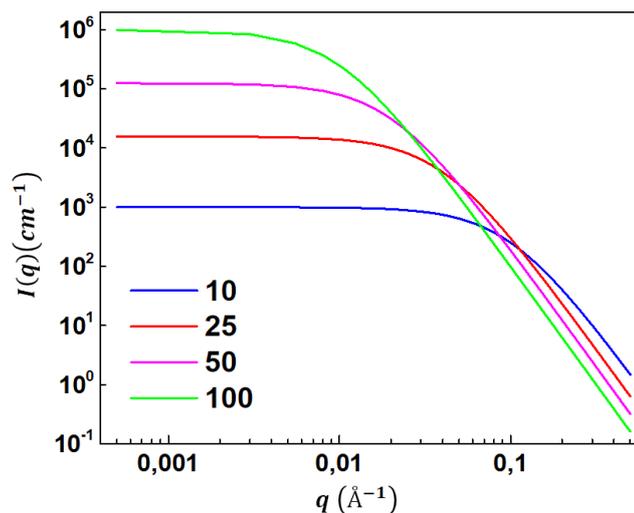


Figura E.5: Gráfico representativo do modelo Debye Anderson Brumberger (DAB) com valores diferentes para o comprimento de correlação (ξ) e com $I_{Bkg} = 0,001$.

Referências:

- [1] C. L. P. de Oliveira, "Estudos de Espalhamento de Raios X a Teoria e Aplicações IFGW - UNICAMP," Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2005.
- [2] A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Second., vol. 87, no. 1. San Francisco e London, 1963.
- [3] B. D. Cullity, *Elements of DIFFRACTION*, SECOND. Reading, Massachusetts - Menlo Park, California London- Amsterdam - Don Mills, Ontario - Sydney, Massachusetts - Menlo Park, California London- Amsterdam - Don Mills, Ontario - Sydney, 1978.
- [4] L. M. S. Li, D. Zur Erlangung, and L. M. S. Li, "Structural Analysis of Cylindrical Particles by Small Angle X-ray Scattering," Universidade de Bayreuth, 2005.
- [5] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, D. M. E. Jens Als-Nielsen, J. Als-Nielsen, D. McMorrow, and D. M. E. Jens Als-Nielsen, *Elements of Modern X-ray Physics*, Second Edi. London: John Wiley & Sons, 2011.
- [6] A. Guiner, G. Fournet, and C. B. Walker, *Small angle scattering of X-rays*. 1955.
- [7] P. Debye, H. R. Anderson, and H. Brumberger, "Scattering by an Inhomogeneous Solid. II. The Correlation Function and Its Application," *J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 6, pp. 679–683, Jun. 1957.
- [8] P. Debye and A. M. Bueche, "Scattering by an inhomogeneous solid," *J. Appl. Phys.*, vol. 20, no. 6, pp. 518–525, 1949.

Apêndice F

F.1 Transmissão Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM)

Através das imagens de microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM), (vide Figura F.1 a)), é realizada uma investigação da cristalinidade dos materiais a partir de um processamento digital das micrografias obtidas também com o *software livre ImageJ*[®].

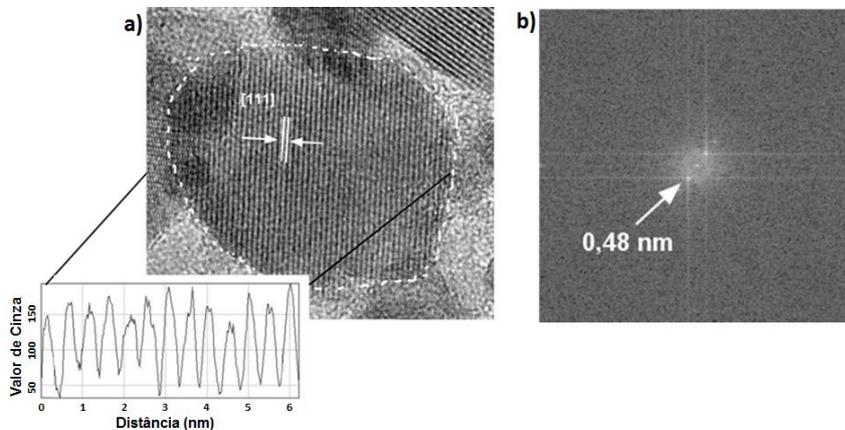


Figura F.1: a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de alta resolução de uma partícula magnética (linha tracejada), o gráfico (Valor de Cinza¹⁷ X Distância) são variações senoidais de contraste que representam os planos cristalinos. b) Resultado de FFT da imagem da letra a [1].

O processamento digital mostrado na Figura F.1 é a Transformada de Fourier (TF) que converte uma determinada função f em uma combinação de senos e cossenos, definindo-a no espaço das frequências ou recíproco. É possível descrever o objeto investigado com uma boa resolução para observar um padrão discreto das imagens bem mais resolvido através da aplicação da FFT (Fast Fourier Transform), para uma imagem 2D de tamanho $n \times n$, que é descrita da seguinte forma:

$$\mathfrak{F}(k, l) = \sum_{x=0}^{n-1} \sum_{y=0}^{n-1} f(x, y) e^{-i2\pi\left(\frac{kx}{n} + \frac{ly}{n}\right)} \quad (\text{F.1})$$

¹⁷ O nível de cinza ou o valor de cinza indica o brilho de um pixel. O nível mínimo de cinza é 0. O nível máximo de cinza depende da profundidade da digitalização da imagem. Para uma imagem com 8 bits de profundidade, é 255. Por outro lado, em uma imagem em escala de cinza ou colorida, um pixel pode assumir qualquer valor entre 0 e 255 [1].

$\mathfrak{S}(k, l)$ é a imagem no domínio espacial antes da TF e o termo exponencial é a função de base no espaço recíproco. Assim, cada frequência existente no espaço recíproco ou espaço de Fourier corresponderá a um pixel na imagem original, proporcionando uma imagem resultante da TF de mesmo tamanho da original.

F.2 Difração de elétrons

A difração de elétrons ou difração eletrônica determina os mesmos parâmetros estruturais que a técnica de XRD, porém, no caso de algumas características existem vantagens e desvantagens. Os elétrons possuem um poder de penetração menor quando comparado com os raios X, são absorvidos facilmente pela atmosfera, o que provoca a ionização das moléculas de ar. Logo, para evitar estes problemas é necessário trabalhar em uma câmara de vácuo com as amostras que devem ser finas o suficiente e utilizar feixes energéticos. Com o feixe de elétrons é possível selecionar uma área de aproximadamente $0,1 - 1 \mu m^2$ para varrer as amostras o que aumenta a resolução e a sensibilidade das medidas, para completar, o feixe de elétrons possui um espalhamento mais intenso do que os raios X, o que reduz o tempo de coleta dos padrões.

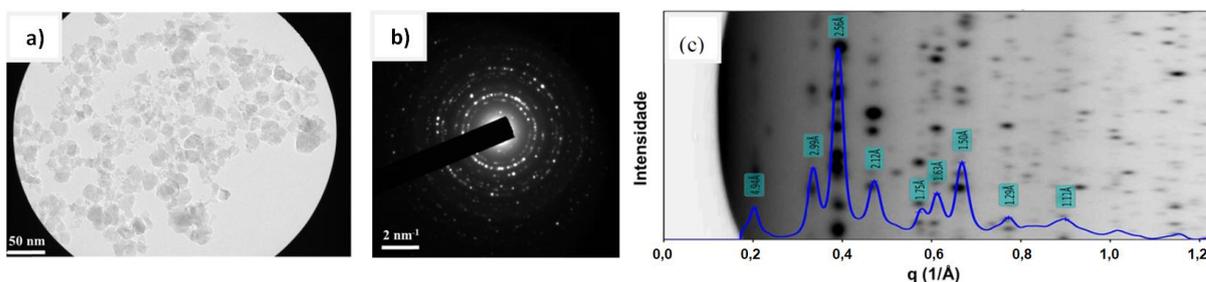


Figura F.2: **a)** Área selecionada para a realização da medida de difração eletrônica. **b)** Padrão bidimensional obtido por difração eletrônica da região selecionada na letra a. **c)** Difratoograma eletrônico obtido através das intensidades distribuídas radialmente. A imagem ao fundo representa o negativo de uma parte da figura b) em coordenadas polares (Imagem e legenda [1]).

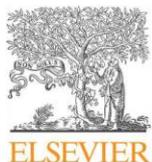
Referências:

- [1] F. H. M. da Silva, "Estudo Estrutural, Distribuição Catiônica e Estado de Oxidação em Nanopartículas Magnéticas de Ferrita do Tipo Core-Shell Estudo Estrutural, Distribuição Catiônica e Estado de Oxidação em Nanopartículas Magnéticas de Ferrita do Ti," UnB; UPMC, 2016.

Anexo

Artigo Publicado

*(The Use of a Laponite Dispersion to Increase the Hydrophilicity of Cobalt-Ferrite
Magnetic Nanoparticles)*



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/clay

Research Paper

The use of a laponite dispersion to increase the hydrophilicity of cobalt-ferrite magnetic nanoparticles

A.S. Aguiar^a, L. Michels^b, F.G. da Silva^c, C. Kern^c, G. Gomide^a, C.M. Ferreira^a, J. Depeyrot^a, R. Aquino^c, G.J. da Silva^{a,*}

^a Instituto de Física, Universidade de Brasília (UnB), 70919-970, DF, Brasília, Brazil

^b Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), NO-7491 Trondheim, Norway

^c Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada (LNAA), Faculdade Planaltina, Universidade de Brasília, 73330-000, Brasília, DF, Brazil



ABSTRACT

In the literature, several attempts have been made to synthesize and later to modify magnetic nanoparticles to make them feasible for several applications. For biomedical applications, magnetic nanoparticles and clay minerals were combined to form a material that is both stable and biocompatible. In this context, composites with ratios of 4.70, 2.35 and 1.17 (weight/weight) of Cobalt Ferrite and Laponite were synthesized and characterized. These composites were treated with acid, and consequently the laponite was converted into an amorphous silica matrix around the magnetic nanoparticles. This morphology was confirmed using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD). The particle size distribution, obtained by Transmission Electron Microscopy (TEM), was used as an input parameter for the polydispersity function in the Small Angle X-ray Scattering (SAXS) analysis. The latter was also applied to verify the particle shapes and aggregates for each composite. It was demonstrated by Thermal Gravimetric Analysis (TGA), that these materials, except for the composite with the highest ratio, adsorbed at least one order of magnitude more water than pure Cobalt Ferrite nanoparticles. Thus, increasing the hydrophilicity properties of the Cobalt Ferrite - laponite/silica system. A preliminary magnetization experiment corroborated with these findings and showed that a fraction of the system is not in the super-paramagnetic regime at room temperature.

1. Introduction

In the last decades, there has been an increasing interest on magnetic nanoparticles (MNp), which mainly attributed to their electrical, structural, optical and magnetic properties (Hochepped and Pileni, 2000; Gul et al., 2008; Gutiérrez and Alvarez, 2018; Mariosi et al., 2019). Spinel ferrites nanoparticle materials are good candidates for many applications, for example, in magnetic fluids (Vaidyanathan et al., 2007; Jamon et al., 2009; Coppola et al., 2016; Kopcansky et al., 2018), nanoelectronics (Sugimoto, 2004; Jamon et al., 2009; Jnaneshwara et al., 2014; Kopcansky et al., 2018), and in biomedical applications such as in magnetic resonance imaging (MRI) and magneto hyperthermia (Beji et al., 2010; Jeun et al., 2010; Dürr et al., 2013a, 2013b; Bandyopadhyay et al., 2014; Pacakova et al., 2017; Sharma, 2017). Specifically, cobalt ferrite ($Co-Fe_2O_4$) nanoparticles, have excellent chemical and thermal stability (Xiao et al., 2007; Chandra et al., 2017; Prabhakaran et al., 2017), high coercivity and strong magneto-crystalline anisotropy (Rondinone et al., 2000; Daffé et al., 2018). One of the main challenges to these applications is to have a narrow size distribution and to control the magnetic parameters such as anisotropy constant.

On the other hand, clay minerals represent one of the most

abundant materials on the planet, and despite containing many impurities and being highly polydisperse when acquired naturally, their physical and chemical properties can be controlled by synthesizing them (Stöter et al., 2015). Clay minerals have a wide variety of features due to its layer charge and interlayer cations, such as interactions with carbon dioxide (Busch et al., 2008; Romanov, 2013; Michels et al., 2015; Cavalcanti et al., 2018a; Bowers et al., 2019) and water (da Silva et al., 2002; Ferrage et al., 2005; Bordallo et al., 2008; Gates et al., 2012; Michels et al., 2015; Altoé et al., 2016; Ferrage, 2016; Cavalcanti et al., 2018b; Michels et al., 2019; Underwood and Bourg, 2020) and drug encapsulation (Viseras et al., 2010; de Rodrigues et al., 2013; Valdés et al., 2016; Dos Santos et al., 2017; dos Santos et al., 2018). Laponite (Lap) is a 2:1 layered synthetic clay mineral that is known for its high purity, narrow size distribution, optical transparency and its colloidal dispersion stability (Cummins, 2007). The advantage of Lap when compared with other clay minerals is the small diameter of its platelets, which allows the interparticle interactions to be simplified (Bergaya et al., 2006).

Designing a material that contains the properties of both clay minerals and MNp is still challenging. A promising way forward is where the former is used as a matrix for encapsulating and isolating the latter. This procedure prevents particle degradation while introducing

* Corresponding author.

E-mail address: geraldo@unb.br (G.J. da Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105663>

Received 22 January 2020; Received in revised form 10 April 2020; Accepted 4 May 2020
0169-1317/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

hydrophilic properties. Not only Lap, but other clay minerals have also been used as a matrix for a variety of MNp stabilization. This choice is mainly due to their lamellar morphology and charges, that provide sites to host such particles (Oliveira et al., 2003; Chen et al., 2016; Kern, 2016; Barraqué et al., 2018; Hou et al., 2019). A system with laponite, also called magnetic laponite (Tzitzios et al., 2010), have been reported as potential pollutant removal (Mahdavinia et al., 2016, 2017), and a low-cost biocompatible solution for industrial applications.

In a previous work, Paula et al. (Paula et al., 2007, 2009) investigated the local structure by Small Angle X-ray Scattering (SAXS) of a laponite clay dispersion in an isotropic liquid phase, mixed with a citrated ferrofluid based on cobalt ferrite MNps prepared by the coprecipitation method. They worked in a pH and ionic strength where both systems coexisted in an isotropic liquid without degradation. Their studies revealed that these mixtures undergo a partial phase separation, where the MNp behaved similarly to a perfect gas of isolated particles. In the present work, we investigate cobalt ferrite MNps, synthesized in a 1% (weight/weight) Lap suspension, which replaces the alkaline medium on the traditional co-precipitation synthesis (Tourinho et al., 1990; Gomes et al., 2008). In a conventional MNp synthesis, an acid bath is prepared to induce surface charges and remove by-products and amorphous oxides generated by the synthesis process. Interestingly, by adding this procedure in the present system, the Lap particles were converted into amorphous silica, which bonded with the MNp. In this context, the purpose is to study the chemical and physical properties of the Lap-MNps composites. These properties are experimentally investigated and crosschecked by several techniques. X-ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM) were used to investigate the microstructural properties, such as crystallite thickness and size distribution, of the MNps, Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) to see characteristic vibrations as a function of sample preparation. Small Angle X-ray Scattering was used to investigate the particles shapes, sizes and aggregates. Finally, to confirm and quantify the hydrophilicity (water uptake) of the composites and to verify its magnetic properties, Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and magnetization measurements were performed.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Laponite (Lap), is a synthetic smectite clay with a nominal chemical composition $\text{Na}^{+0.7}[(\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0.7}$, where $\text{Na}^{+0.7}$ is the interlayer cation. The silicate layer of a Lap particle consists of two SiO_4 tetrahedral sheets connected by an octahedral sheet composed by $\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3}$. Lap samples were supplied by BUNTECH. The 1% weight/weight (w/w) laponite-nanoparticle suspensions were prepared as described in (Cummins, 2007), i.e. 10 g of Lap is dissolved in 1000 ml of deionized water under strong magnetic stirring for 12 h with the suspension's pH monitored during the process.

The ageing of Lap suspensions is well documented in (Ruzicka and Zaccarelli, 2011). The authors show that for concentrations below 1%, there is a definite phase separation in samples aged for more than one year. However, suspensions with concentrations at approximately 1%, the laponite particles remain in a state of isotropic liquid even after ageing.

2.2. Synthesis of cobalt ferrite magnetic nanoparticles

All chemicals used to synthesize the magnetic nanoparticles were either AR or GR-grade (Sigma or Merck) and therefore used without any purification. Metal salt solutions of CoCl_2 and FeCl_3 were prepared with three different molar concentrations (2 M, 1 M and 0.5 M) by using hydrochloric acid (HCl) and deionized water.

Reference cobalt ferrite MNps were synthesized by hydrothermal coprecipitation using a 2:1 volume mixture of iron III and cobalt II salt

solutions (both 0.5 M) and alkalinizing it with NaOH 2 M (pH = 14) at 100 °C under vigorous stirring. Then they are dispersed in an acid medium as thoroughly described in (Tourinho et al., 1990; Sousa et al., 2001; Gomes et al., 2008) to obtain an aqueous ferrofluid with long term stability

Magnetic composites based on cobalt ferrite nanoparticles and laponite (MNp-Lap) were obtained by hydrothermal coprecipitation of a 2:1 volume mixture of FeCl_3 and CoCl_2 solutions in a modified alkaline medium made of laponite (Lap) dispersion (1% w/w, pH = 10). The Lap dispersion is first heated up to its boiling point, and the salts solutions are added. As the pH of the mixture abruptly decreases after additions of metal solutions addition. The pH was adjusted and monitored by adding tetramethylammonium hydroxide ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$). This procedure was repeated three times by changing the concentration of the salt solution, generating three samples, namely A (salt concentration: 2 M), B (1 M) and C (0,5 M).

In each case, after the coprecipitation step, the slurry was decanted, and the supernatant was removed. The weight ratio between MNp and Lap was determined by measuring iron III concentration using dichromatometry. The weight ratio $w_{\text{MNp}}/w_{\text{Lap}}$ found for the three samples A, B and C were 4.7, 2.35 and 1.17, respectively. Part of each sample was washed with H_2O and acetone and dried at 80 °C to obtain powder samples. The excess of Lap platelets was removed by performing a nitric acid treatment (HNO_3). The samples A and B were treated for 8 h. Sample C was treated for 4 h, since it completely dissolves beyond this time.

Altogether, six samples were prepared, referred to as samples A, B and C before and after acid treatment. This classification will be carried on throughout the whole text. Besides, pure Lap and CoFe_2O_4 MNp were also used as references. Table 1 shows a summary of the sample preparation.

2.3. Methods

SAXS experiments were carried out using a XENOCs device installed at Instituto de Física-UnB, with a Cu- K_α source ($\lambda = 0.154 \text{ nm}^{-1}$) and a PILATUS3 R-200 K 2D detector setup. The modulus of the scattering vector q , defined as $q = 4\pi \sin \theta/\lambda$, ranged from 0.042 to 14.2 nm^{-1} .

XRD experiments were performed at X-ray Powder Diffraction - XPD beamline at the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS) with $\lambda = 0.1377 \text{ nm}$ and using a Bruker D8-FOCUS model MAS-9-RI-220/C with $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$.

TEM images were taken at the High-Resolution Multiuser Laboratory (LabMic) of the Universidade Federal de Goiás using a JEM2100 -EDS microscope operating at 200 kV with a point to point resolution of 0.19 nm^{-1} .

Magnetization measurements were performed in both room and low temperatures with a Cryogenic S700X-R SQUID magnetometer with a maximum field of 7 T, at Instituto de Física-UnB.

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra was recorded using a Perkin Elmer FTIR Spectrometer Frontier, at the Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada (LNAA-UnB), from 4000 to 400 cm^{-1} with a 4 cm^{-1} resolution.

The measure of the hydrophilicity was done by placing the synthesized composites and the original powders of Lap and MNp at a controlled relative humidity, of approximately 90%, overnight. The

Table 1

Sample names and physical-chemical parameters. $w_{\text{MNp}}/w_{\text{Lap}}$ is the weight ratio between MNp and M_{Lap} and X_M is the cobalt fraction of cobalt ferrite MNps.

Sample	$w_{\text{MNp}}/w_{\text{Lap}}$	Fe Range (g/L)	X_M
A	4.70	3.36–13.44	0.34
B	2.35	3.36–10.08	0.33
C	1.17	1.01–4.03	0.33

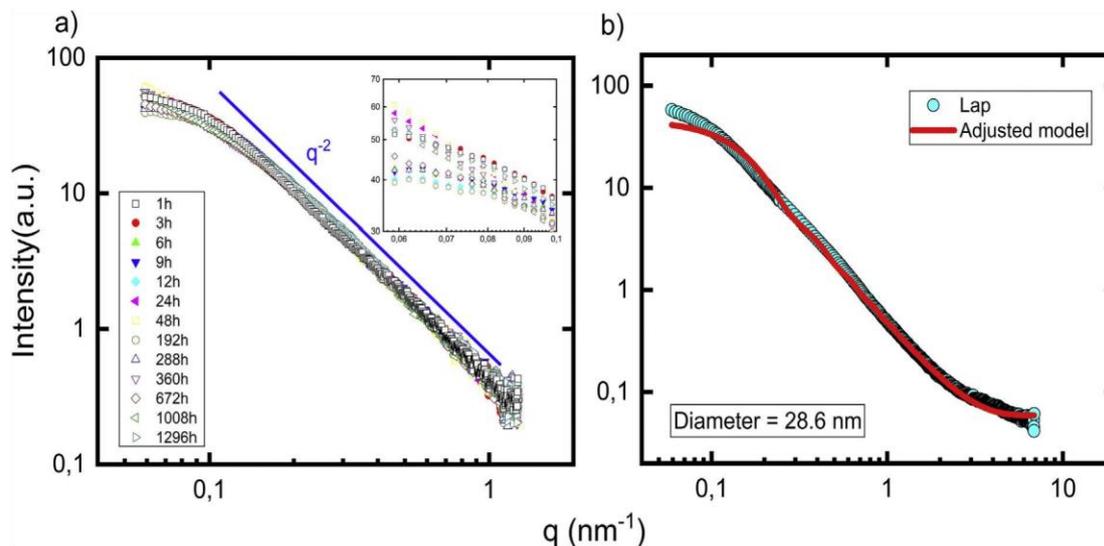


Fig. 1. (a) SAXS curves as a function of time, with the inset showing the low q region, and (b) monodisperse disc model adjusted to the Lap data.

water adsorbed was quantified using isothermal TGA measurements at 120 °C in a low flux N₂ atmosphere with 10 °C/min step.

3. Results

The feasibility of MNp-Lap for water adsorption purposes requires a thorough characterization of size distributions of the particles. The stability and ageing effects of a 1% Lap suspension was measured by SAXS as a function of time after its preparation. The results can be seen in Fig. 1.

The SAXS curves in Fig. 1 (a) shows the scattering intensity, as a function of the scattering vector q , for Lap suspensions at different times. Note that the Lap particles produces an intensity slope with q^{-2} , which is consistent with scattering from discs. The laponite aggregates are changing with time, as seen by the low angle scattering intensity of Fig. 1 (a), but its global shape is constant. Lap shape is well known for its disc and approximately monodisperse feature in the presented q -range. This is highlighted in Fig. 1 (b), where a form factor for monodisperse discs was fitted in the laponite scattering data. This feature of Lap particles is one of the main reasons for its use in many kinds of suspensions.

To assess the structure of the MNp-Lap composites, powders obtained from the suspensions were measured using XRD. The integrated diffraction patterns are shown in Fig. 2.

Fig. 2 (a) shows XRD patterns for Lap, MNp and the composites A, B and C. A characteristic MNp feature is the (311) reflection, which overlaps with a Lap reflection. To evaluate the composites, the region between the (511) and (533) reflections of the MNp were utilized, since there is a Lap reflection (060) in between, as seen in Fig. 2 (b). The spectra are shown in Fig. 2 (b) were normalized by the (060) Lap reflection. Consequently, it is possible to infer that the increase in the reflection intensities is related to the increasing Co and Fe salt concentration used to obtain the MNp particles. Based on these spectra, the synthesis procedure formed magnetic nanoparticles while preserving the Lap structure. The effect of the acid treatment on the composites can be seen in Fig. 3.

The XRD patterns of the composites show the effect of the acid treatment. The Lap reflections disappeared, and a spectra, typical of amorphous material became pronounced. The MNp reflections are still present in all samples. To estimate the particle thickness of each sample, the Bragg reflections related to the MNp were adjusted using a Pseudo Voigt function. The extracted full width at half maximum (FWHM), from the (511) and (533) reflections, were used as an input

for the Scherrer formula and the results are listed in Tables 2 and 3. The samples were further characterized with FTIR measurements. The results can be seen in Fig. 4.

The IR spectra, in Fig. 4, show the characteristic vibrations from both Lap and MNp particles alongside the synthesized composites. For Lap, the peak at 666 cm⁻¹ is the Mg-OH-Mg bending vibration and at 1003 cm⁻¹ is Si-O stretching vibration. Both are related to the octahedral and tetrahedral structures of Lap, respectively. These peaks are present in all composites before the acid treatment. After the acid treatment, the Si-O peak shifts to high wavenumbers and the spectra show two extra peaks: (1) at 949 cm⁻¹ ascribed to the asymmetric bending and stretching vibration of Si-OH, which is consistent with the formation of a SiO₂ phase, and (2) at 1083 cm⁻¹ the water absorption peak, assigned to the Si-O-Si asymmetric stretching vibration (Feifel and Lisdat, 2011). It is known that clay minerals in acid environment can lose the metallic elements present in the octahedral layers (Komadel, 1996). This phenomenon is called leaching or acid attack. In the case of Lap, this means that Mg²⁺ and Li⁺ cations are being released into the solution and the silicate layers becomes an amorphous silica (Brindley and Brown, 1980), which can be seen from the XRD results.

For MNp, the peak at 1385 cm⁻¹, related to NO⁻³, shows a strong asymmetric stretch, while the peak at 591 cm⁻¹ shows the stretching vibrations of Fe⁺³ - O⁻² in the tetrahedral sites. These peaks are characteristic of cobalt ferrite, and remain unchanged after the acid treatment, indicating that MNp remain part of the composite.

Fig. 5 illustrates a typical TEM image for each composite. The images of the MNp indicate that they are approximately spherical, while Lap has a discoidal shape with diameters ranging from 25 to 30 nm. Fig. 5 (a) shows that, before the acid treatment, all the samples have a large density of particles and aggregates. The effect of acid treatment is visible in Fig. 5 (b), where isolated clusters can be seen. For the latter case, a size distribution could be measured since the particle density is small. A histogram, based on particles in a square region with sides of 500 nm, was obtained for each sample by counting of approximately 200 nanoparticles. It was possible to distinguish two populations sizes, shown in Fig. 6.

These histograms show a polydisperse system with a bimodal size distribution well accounted for two populations. Fig. 6 (a) shows the histogram for sample A, where particles with smaller diameter were formed with higher frequency, which masks the population of particles with a larger diameter. Note that the presence of larger particles is more pronounced in samples B and C, shown in Fig. 6 (b) and (c) respectively.

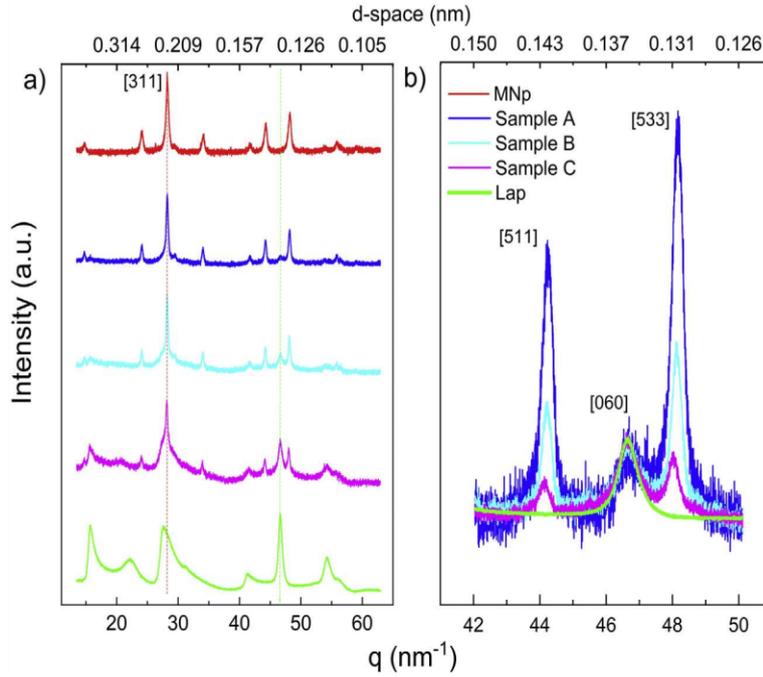


Fig. 2. (a) Diffraction of pure laponite, pure MNp (Cobalt Ferrite), laponite and the nanocomposites before the acid treatment. (b) Region of interest where the samples can be directly compared.

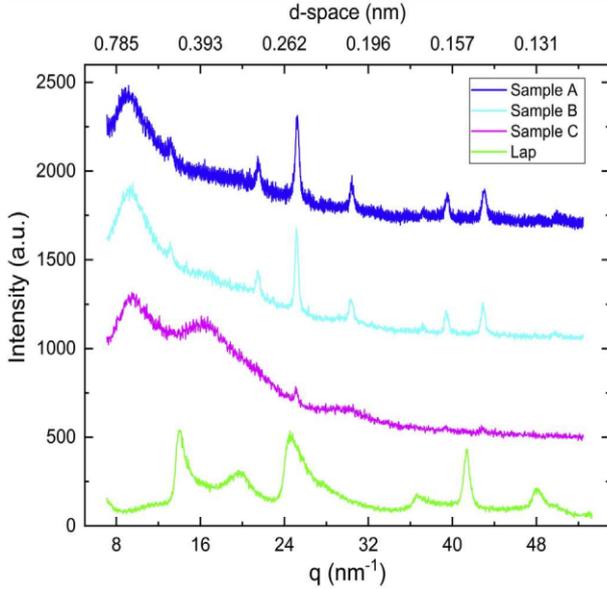


Fig. 3. XRD of the composites after acid treatment.

Table 2

The resulting diameter and polydispersity obtained by SAXS and XPD for samples before the acid treatment. Due to the high density of particles, it was not possible to get TEM sizes for these samples.

Sample before	SAXS (nm)					XRD (nm)
	MNp sphere		Lap cylinder		Correlation length	Crystallite thickness
	$2R_{\text{sphere}}$	α_{sphere}	$2R_{\text{cylinder}}$	H	ξ	
A	15.2	0.29	28.6	0.99	16.4	15.2 ± 0.2
B	15.9	0.29	28.6	0.99	16.1	15.6 ± 0.2
C	11.4	0.48	28.6	0.99	17.3	11.3 ± 0.3

The distribution parameters obtained from the histogram can be used as an input for the polydispersity factor in the SAXS curves.

The SAXS curves from samples A, B and C were modelled using the following equation:

$$I(q) = F_p \left[P(q)S(q) + \frac{A_0 \xi^3}{[1 + (q \cdot \xi)^2]^2} \right] + I_{\text{Bkg}} \quad (1)$$

where F_p is the scaling parameter proportional to the product of the mean volume of the particles, their volume fraction and the square of the scattering length density. $P(q)$ is the form factor of the particles, $S(q)$ the structure factor describing the correlation between particles, which is approximated to $S(q) \approx 1$ due to lack of a correlation peak in the scattering data in this q -range. The amplitude A_0 is proportional to the number density and volume of the larger domains, ξ is the correlation length related to their characteristic size according to the Debye-Andersen-Brumberger model (Debye et al., 1957) and I_{Bkg} is the background. In the present work, $P(q)$ is the form factor for a sphere, in the case of modelling cobalt-ferrite MNPs, or for cylinder in the case of laponite particles. The sphere form factor is given by:

$$P_{\text{sphere}}(q) = \left[\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (2)$$

where R is the radius of the sphere, while the form factor for randomly oriented cylinders is given by:

$$P_{\text{cyl}}(q) = \int_0^{\pi/2} \left(\frac{2J_1(qR \sin \varphi) \sin(q(H/2) \cos \varphi)}{qR \sin \varphi \cdot (q(H/2) \cos \varphi)} \right) \sin \varphi d\varphi \quad (3)$$

where $J_1(x)$ denotes the Bessel function of the first order, φ is the orientation angle, R is cylinder radius, and H is the cylinder height. The fitting results are shown in Fig. 7 and summarized in Tables 2 and 3.

Fig. 7 shows the SAXS normalized intensity as a function of the scattering vector q . SASView package was used to perform the global fits (Doucet et al., 2017). The low q range was described using the DAB model, which yielded information on the specific domains of the MNp and Lap. The samples A, B and C, before acid treatment, were adjusted with a sphere and cylinder models, according to Eqs. (1) and (3). The former is used to model the scattering contribution of the MNp

Table 3

The resulting diameters and polydispersity obtained by SAXS, XPD and TEM for samples after the acid treatment. The measurement of particle size was done using diameters for TEM and two times the radius obtained in SAXS.

Sample after	TEM				SAXS				Correlation length ξ	Crystallite thickness d_{XRD}
	Smaller d_0	σ_0	Larger d_0	σ_0	Smaller $2R_{smaller}$	$\sigma_{smaller}$	Larger $2R_{larger}$	σ_{larger}		
A	7.3	0.35	12.90	0.20	4.9	0.49	14.3	0.20	29.3	13.2 ± 0.7
B	4.4	0.3	9.44	0.20	5.3	0.24	12.6	0.30	27.3	12.3 ± 0.9
C	3.8	0.23	7.80	0.22	4.4	0.30	10.8	0.26	27.3	11.1 ± 1.0

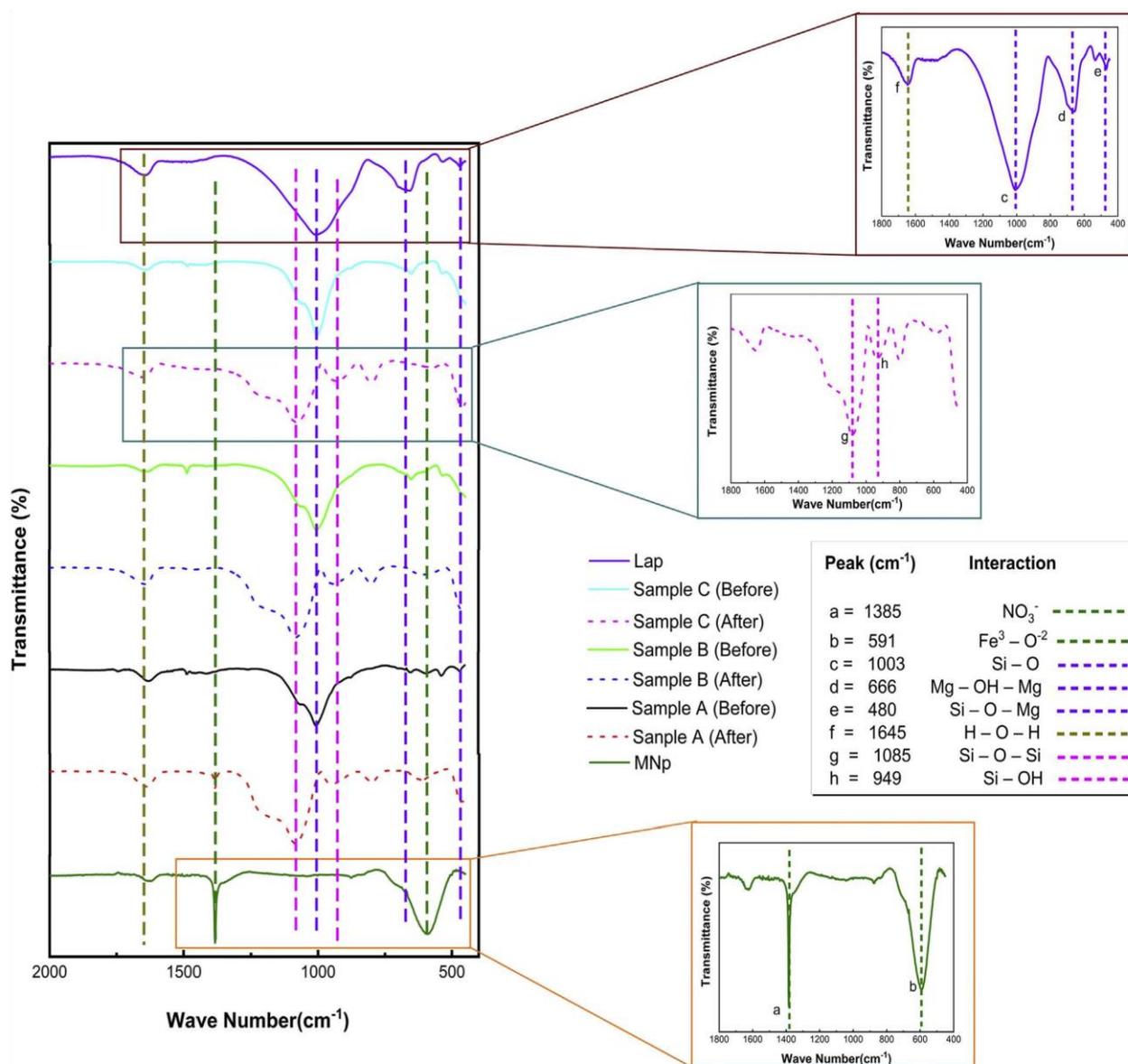


Fig. 4. The results of the infrared showing effect of acid treatment in each sample.

particles, while the latter accounts for the Lap contribution. The upper panels, in Fig. 7 (a), show the samples before the acid treatment. In lower q region, the correlation length ξ has values in the range between 16.4 and 17.3 nm, which reflects the average distance of aggregates. The average sphere size is between 11.4 and 15.9 nm, while the Lap size was the same for all samples. The acid treatment had a clear effect on the morphology of the samples. The correlation length almost doubled, which is related to the formation of more compact aggregates, which is also consistent with the TEM images. For samples B and C, the sizes of MNP particles were broken into two domains. The larger MNP particles

have sizes ranging from 12.6 nm to 10.8 nm for samples B and C, respectively. The smallest MNP particle has a size range between 4.4 and 5.3 nm. The diameters measured in the SAXS samples are consistent with those obtained from the TEM. For sample A after the acid treatment, the scattering data shows that the larger sized particles shadow the smaller ones.

Using the information obtained with different techniques, i.e. XRD, TEM and SAXS, the particle diameters can be compared. The results can be seen in Fig. 8.

Fig. 8 shows a comparison of the particle diameter obtained using

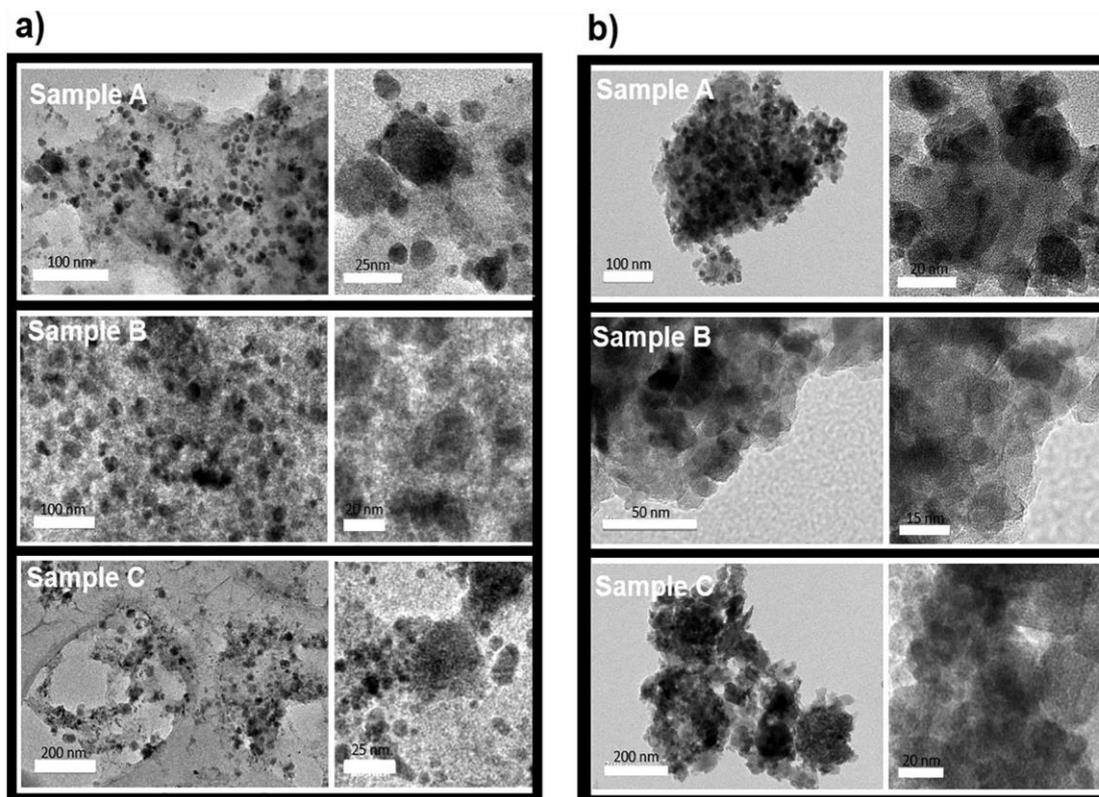


Fig. 5. TEM images of the synthesized samples A, B and C, (a) before and (b) after the acid treatment. Next to every picture, a zoomed image shows the distribution of Laponite discs, as well as representative populations of small and large Cobalt Ferrite MNP.

different techniques. The largest diameters were obtained with XRD, and from the particle radius measured by SAXS. Although the particle diameter obtained from TEM fluctuated between the two domains, their results are consistent with those obtained using SAXS and XRD. Note that the sizes from XRD measurements are an average from the bulk scattering of the samples. This is confirmed by the histograms in Fig. 6 and by the SAXS model for larger MNP particles.

4. Discussions

The description of the nucleation and growth of MNP on clay

minerals could be described by LaMer model (LaMer and Dinegar, 1950) where the MNP will nucleate mainly on the charged surfaces of the clay minerals and grow by diffusion. In this regard, laponite has a significant advantage when compared with other smectites, due to its high specific surface area and its lower charge density, which should prevent aggregations (see Fig. 5). Surface modifications of the clay mineral are necessary in order to combine them with other materials like MNP, which is easily achieved by acids or alkalis.

The encapsulation of MNP by amorphous silica has been studied before (Sun et al., 2005; Yi et al., 2006; Zhang et al., 2008), most of them require that the surface of the MNP be functionalized with

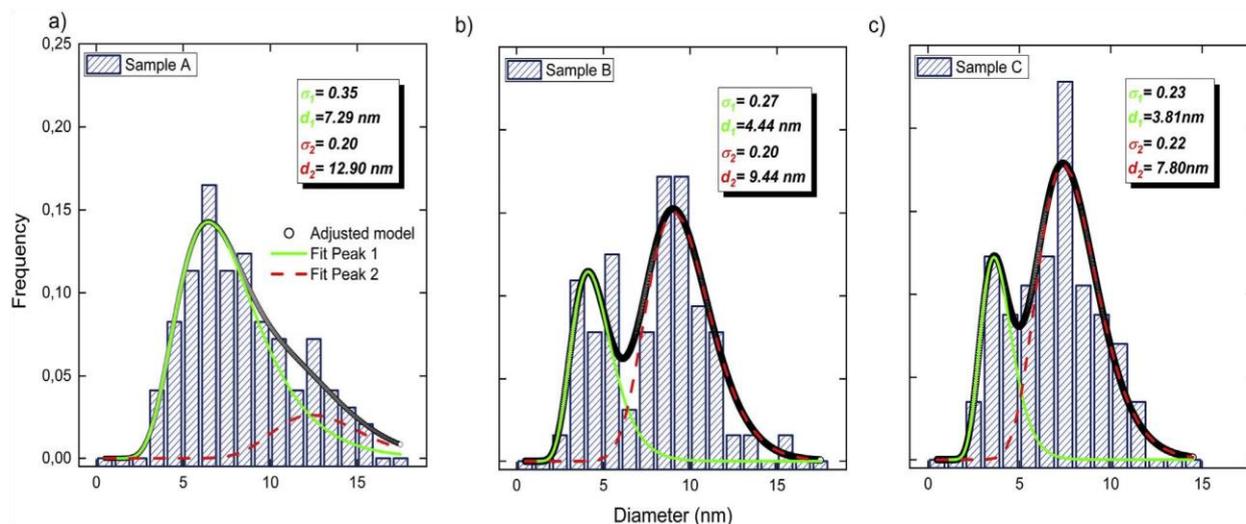


Fig. 6. Histogram of the diameters obtained using TEM and adjusted with two Log-Normal distributions for the three samples after the acid treatment. The insert shows the diameters polydispersity parameters with their respective mean value.

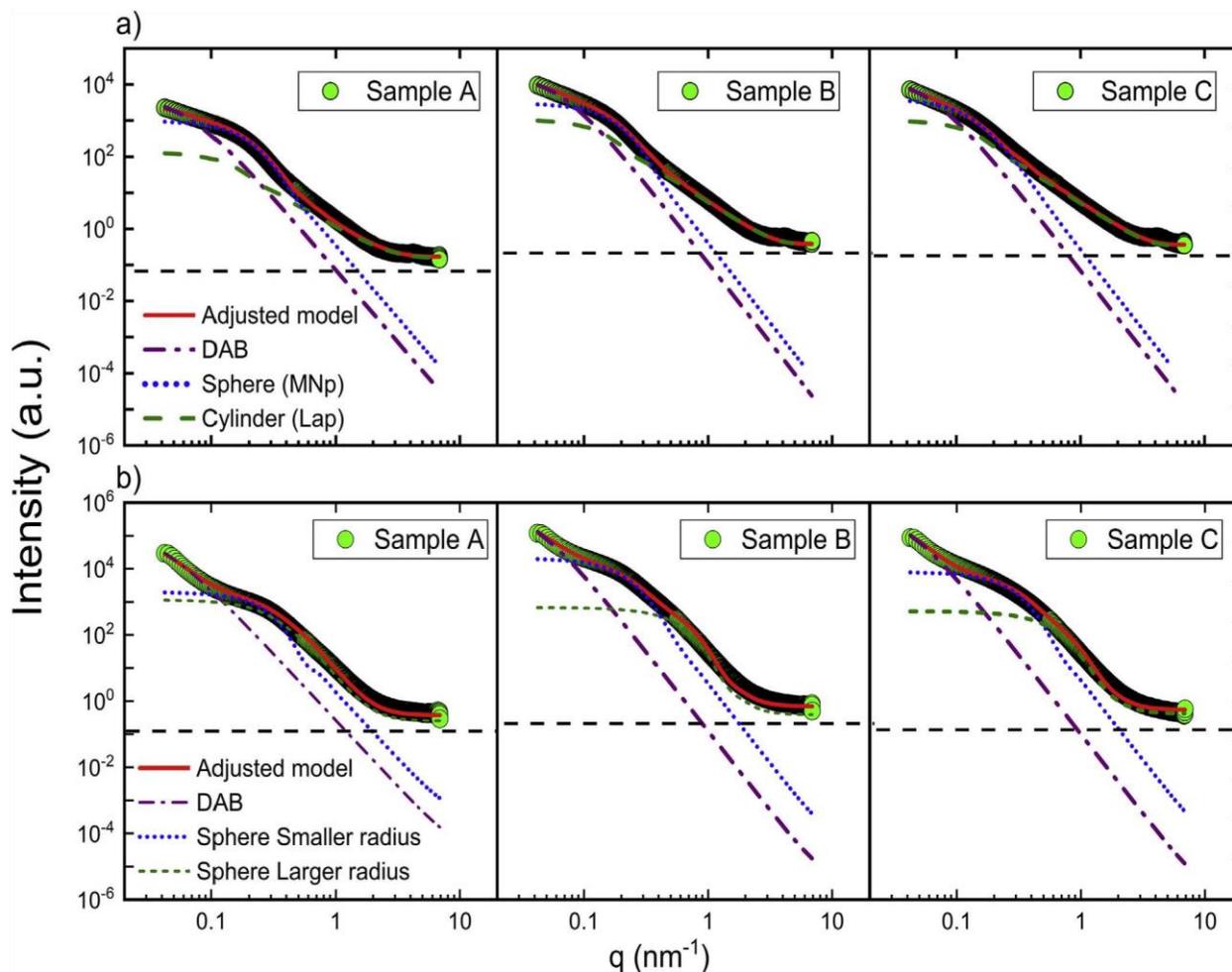


Fig. 7. SAXS curves of the samples A, B and C (a) before the acid treatment, were the adjusted model consists of three main contributions, a polydisperse sphere and cylinder together with the DAB parameter, and (b) after the acid treatment, adjusted with a two-sphere polydisperse model and DAB contribution. The contribution of each model is showed separately, and the coherence length and respective ratios are indicated in Table 2.

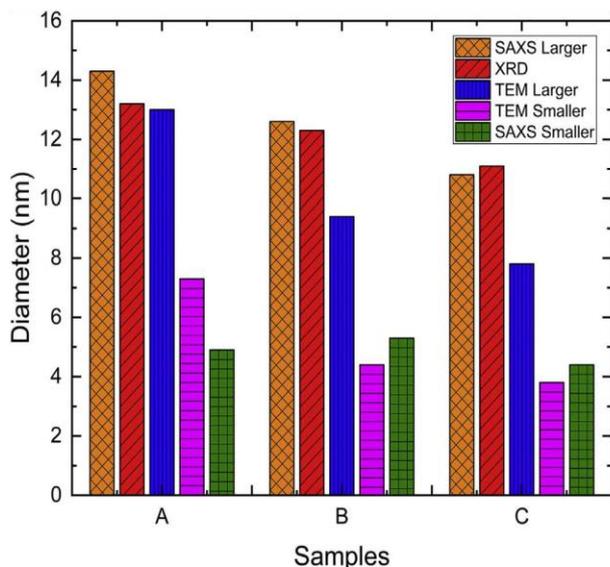


Fig. 8. The results of the diameters (Smaller and Larger) for the three samples obtained by the technique of SAXS, XPD and TEM.

hydroxyl groups. In the present case, these hydroxyl groups were provided by a laponite suspension. After the acid treatment, the laponite substrate transformed into an amorphous silica, which bonded with the OH groups on the surface of the MNp. The XRD and IR spectra of the resulting composites agree with silica-MNp systems published before (Zhang et al., 2008). Consequently, this process should increase the hydrophilicity of the composites. To evaluate the hydrophilicity potential of the mixture, before and after the acid treatment, TGA isotherms at 120 °C were performed on these samples with a controlled relative humidity of approximately 90%. This temperature was chosen to avoid the Hoffman-Klemen effect (Jaynes and Bigham, 1987; Komadel et al., 2005). The results are shown in Fig. 9.

Fig. 9 (a) shows the mass loss of each compound as a function of time during an isothermal treatment. Note that the pure materials, i.e. MNp and Lap, are the samples that adsorbed the minimum and the maximum amount of water, which is approximately 3% and 20% respectively. A summary of the results is shown in Table 4.

All samples showed values for water adsorption above the MNp, but below that of Lap. Note that sample A, which has the highest concentration of MNp, was the only composite that adsorbed less water after the acid treatment. While Sample B, after the acid treatment, was the composite that adsorbed the maximum amount of water.

Fig. 9 (b) shows that sample B is the most promising composite in terms of water adsorption. In order to evaluate its magnetic properties before and after the acid treatment, magnetic hysteresis loops were measured at 300 K and 5 K. The results are presented in Fig. 10.

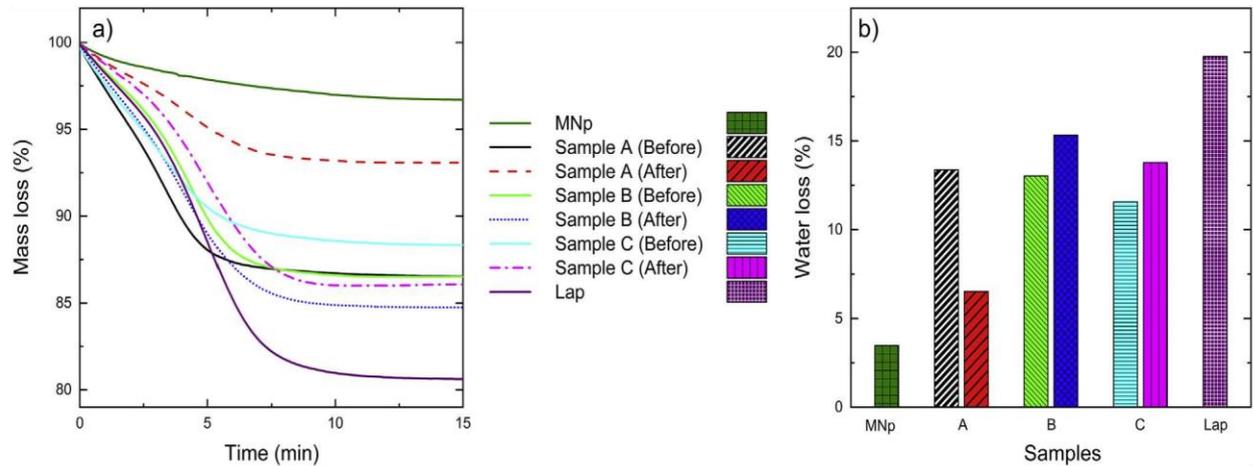


Fig. 9. (a) Percentual mass loss of the samples as a function of time in the isothermal at 120 °C. (b) Comparison of the percentual water loss between the samples, the legend is the same for both graphs.

Table 4
Mass loss in percentage of the samples after 15 min at 120 °C.

Sample	Before acid treatment	After acid treatment
	Mass loss (%)	Mass loss (%)
Co-Fe magnetic nanoparticles	3.46	-
Laponite	19.76	-
Composite A	13.35	6.52
Composite B	13.01	15.32
Composite C	11.55	13.77

At room temperature, a typical behaviour of the MNPs is detected (Pilati et al., 2018). For moderate magnetic fields, the magnetization saturation has values expected for MNPs at this size range (see Fig. 8). Also, a small coercive field is detected, being slightly lower for the treated sample. The presence of coercivity indicates that a fraction of the MNPs is not in the superparamagnetic regime (Bean and Livingston, 1959).

In the low temperature (5 K), an increase in the magnetization saturation is detected, while the coercivity is more prominent and follows the same trend seen at room temperature. This means that the treated sample shows a slightly smaller coercive field. Under a more careful

observation, one can see that the curves present a subtle kink in the open-loop zone, which can be associated to the bimodal size distribution.

After the acid treatment, a reduction in the coercivity, at 300 K and 5 K, can be associated to a decrease in average size. The coercivity ratio between the 300 K and 5 K curves for the sample after the acid treatment is lower when compared with the original sample B, nearly half. This feature is consistent with the size reduction hypothesis, since the transition to the superparamagnetic state occurs faster in the sample after acid treatment (Kneller and Luborsky, 1963).

At both temperatures, the saturation magnetization is much smaller than one expects for CoFe_2O_4 NPs of similar sizes, a value that typically ranges from 60 Am^2/kg at 300 K to 80 Am^2/kg at 5 K (López-Ortega et al., 2015). Since structural analysis indicates the formation a typical cobalt ferrite nanoparticle, the magnetization saturation values allow an estimation of the MNPs concentration (w/w), which is $12 \pm 2\%$ and $11 \pm 1\%$ before and after the acid treatment respectively. This small change in concentration can be associated with an increase in hydrophilicity, since the total mass fraction of non-magnetic material was higher due to more the water adsorbed.

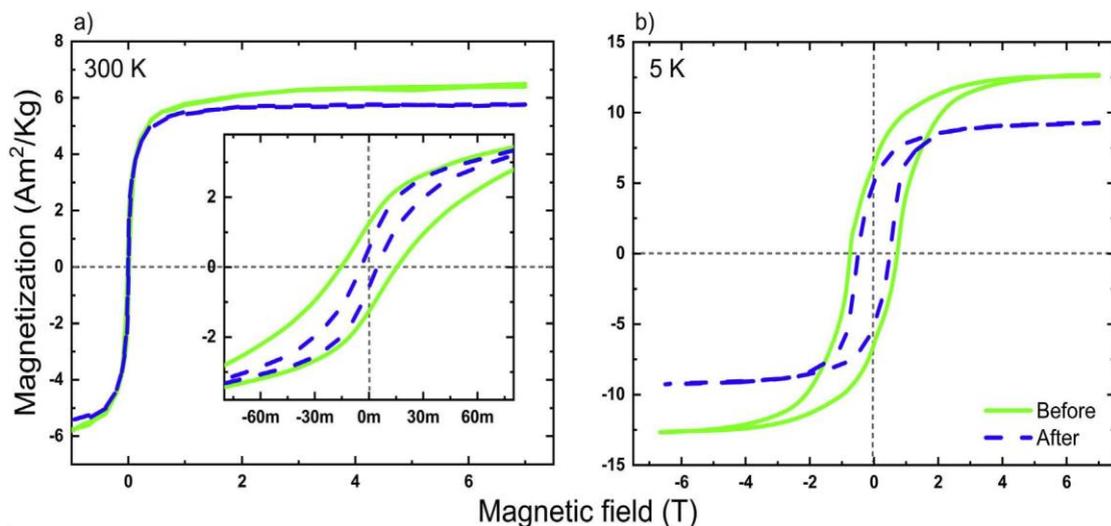


Fig. 10. Hysteresis loops obtained for sample B at (a) 300 K and (b) 5 K, both before and after the acid treatment. The inset on (a) shows a detailed view of the low field region for better visualization of the coercive field area.

5. Conclusions

Cobalt Ferrite nanoparticles were synthesized in a laponite suspension. The ratios 4.70, 2.35 and 1.17 (weight/weight), called samples A, B and C respectively, to increase the hydrophilicity of these materials. These composites had its properties studied before and after an acid treatment. FTIR and XRD results showed that the acid treatment dissolved the laponite particles, converting it into an amorphous silica.

TEM showed a bimodal size distribution for the Cobalt Ferrite nanoparticles. These results were used as input parameters for the two polydisperse sphere models in SAXS. The correlation length, obtained by the DAB model, increased after the acid treatment, pointing to more compact aggregates, consistent with the TEM images. The particle sizes obtained from SAXS, XRD and TEM, are comparable, with a tendency of particles of sample C being slightly smaller.

TGA results show that all composites adsorbed more water than original Cobalt Ferrite nanoparticles, and for samples B and C the acid treatment increased the water adsorption even more. A preliminary magnetization experiment done in sample B corroborated with these findings and showed that a fraction of the system is not in the superparamagnetic regime at room temperature.

The magnetic properties of such composites is a function of their size distribution. Controlling the layer charge of smectites is a possible way to influence their particle size directly. Future work will include a thorough study of several composites with different types of clay minerals.

Author contribution

G.J.S., R.A., J.D., F.G., L.M. designed the experiments. R.A., C.K., A.A. synthesized and prepared the samples. C.K., A.A., C.F. performed the FT-IR measurements. The XRD data at LNLS was collected by G.J.S., A.A., C.K., and C.F. TEM measurements were done by F.S., A.A. and G.J.S. SAXS experiments were done by A.A., C.F., G.J.S. The magnetization experiments were designed and performed by G.G., F.S. J.D. and R.A. G.J.S., L.M., F.S., R.A., G.G., J.D., C.F., A.A. discussed the results. L.M., G.J.S., F.G., G.G. wrote the paper. All the authors revised the manuscript.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgement

The authors acknowledge the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) technical staff at the XPD beamline. The authors also wish to thank the technical staff of Central Analítica from Instituto de Química (IQ) of Universidade de Brasília and the High-Resolution Multiuser Laboratory (Labmic) from Universidade Federal de Goiás for the support with the instruments and also Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada (LNAA) – Faculdade Planaltina. A.S.A. acknowledges CAPES for the doctoral funding number 1551154. C.M.F. acknowledges FAPDF for PIC scholarship program 3187 and R.A. acknowledges Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for grant number 313161/2018-6.

References

Altoé, M.A.S., Michels, L., do Santos, E.C., Droppa, R., Grassi, G., Ribeiro, L., Knudsen, K.D., Bordallo, H.N., Fossum, J.O., da Silva, G.J., 2016. Continuous water adsorption states promoted by Ni²⁺ confined in a synthetic smectite. *Appl. Clay Sci.* 123, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.012>.

Bandyopadhyay, S., Singh, G., Sandvig, I., Sandvig, A., Mathieu, R., Kumar, P.A.,

Robertglomm, W., 2014. Synthesis and in vitro cellular interactions of superparamagnetic iron nanoparticles with a crystalline gold shell. *Appl. Surf. Sci.* 316, 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.081>.

Barraqué, F., Montes, M.L., Fernández, M.A., Mercader, R.C., Candal, R.J., Torres Sánchez, R.M., 2018. Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic-organo-montmorillonite: surface sites involved on cobalt sorption. *J. Magn. Magn. Mater.* 466, 376–384. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.052>.

Bean, C.P., Livingston, J.D., 1959. Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.* 30, S120–S129. <https://doi.org/10.1063/1.2185850>.

Beji, Z., Hanini, A., Smiri, L.S., Gavard, J., Kacem, K., Villain, F., Grenèche, J.M., Chau, F., Ammar, S., 2010. Magnetic properties of Zn-substituted MnFe₂O₄ nanoparticles synthesized in polyol as potential heating agents for hyperthermia. Evaluation of their toxicity on endothelial cells. *Chem. Mater.* 22, 5420–5429. <https://doi.org/10.1021/cm1001708>.

Bergaya, F., Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., Taviot-Gueho, C., Theng, B.K.G., Lagaly, G., 2006. *Handbook of clay science*. *Dev. Clay Sci.* 1, 1021–1095.

Bordallo, H.N., Aldridge, L.P., Churchman, G.J., Gates, W.P., Telling, M.T.F., Kiefer, K., Fouquet, P., Seydel, T., Kimber, S.A.J., 2008. Quasi-elastic neutron scattering studies on clay interlayer-space highlighting the effect of the cation in confined water dynamics. *J. Phys. Chem. C* 112, 13982–13991. <https://doi.org/10.1021/jp803274j>.

Bowers, G.M., Loring, J.S., Schaefer, H.T., Cuniff, S.S., Walter, E.D., Burton, S.D., Larsen, R.K., Miller, Q.R.S., Bowden, M.E., Ilton, E.S., Kirkpatrick, R.J., 2019. Chemical trapping of CO₂ by clay minerals at reservoir conditions: two mechanisms observed in situ high-pressure and -temperature experiments. *ACS Earth Sp. Chem.* 3, 1034–1046. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00038>.

Brindley, G.W., George, W., Brown, G., George, January 01, 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Mineral. Soc.* 5 (3), 234–235. <https://doi.org/10.1180/mono-5>. ISBN electronic: 9780903056373.

Busch, A., Alles, S., Gensterblum, Y., Prinz, D., Dewhurst, D.N., Raven, M.D., Stanjek, H., Krooss, B.M., 2008. Carbon dioxide storage potential of shales. *Int. J. Greenh. Gas Control* 2, 297–308. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.03.003>.

Cavalcanti, L.P., Kalantzopoulos, G.N., Eckert, J., Knudsen, K.D., Fossum, J.O., 2018a. A nano-silicate material with exceptional capacity for CO₂ capture and storage at room temperature. *Sci. Rep.* 8, 11827. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30283-2>.

Cavalcanti, L.P., Kalantzopoulos, G.N., Eckert, J., Knudsen, K.D., Fossum, J.O., 2018b. A nano-silicate material with exceptional capacity for CO₂ capture and storage at room temperature. *Sci. Rep.* 8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30283-2>.

Chandra, G., Srivastava, R.C., Reddy, V.R., Agrawal, H.M., 2017. Effect of sintering temperature on magnetization and Mössbauer parameters of cobalt ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 427, 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.082>.

Chen, L., Zhou, C.H., Fiore, S., Tong, D.S., Zhang, H., Li, C.S., Ji, S.F., Yu, W.H., 2016. Functional magnetic nanoparticle/clay mineral nanocomposites: Preparation, magnetism and versatile applications. *Appl. Clay Sci.* 127–128, 143–163. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.009>.

Coppola, P.F.G., Gomide, S.G., Perzynski, A.F.C.C.R., Depeyrot, C.K.J., 2016. Hydrothermal Synthesis of Mixed Zinc – Cobalt Ferrite Nanoparticles: Structural and Magnetic Properties. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3430-1>.

Cummins, H.Z., 2007. Liquid, glass, gel: the phases of colloidal laponite. *J. Non-Cryst. Solids* 353, 3891–3905. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.066>.

da Silva, G.J., Fossum, J.O., DiMasi, E., Måløy, K.J., Lutnæs, S.B., 2002. Synchrotron x-ray scattering studies of water intercalation in a layered synthetic silicate. *Phys. Rev. E Stat. Phys. Plasmas Fluids Relat. Interdiscip. Top.* 66, 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.011303>.

Daffé, N., Choueikani, F., Neveu, S., Arrio, M.A., Juhin, A., Ohresser, P., Dupuis, V., Saintavrit, P., 2018. Magnetic anisotropies and cationic distribution in CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by co-precipitation route: Influence of particle size and stoichiometry. *J. Magn. Magn. Mater.* 460, 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.03.041>.

de Rodrigues, L.A.S., Figueiras, A., Veiga, F., de Freitas, R.M., Nunes, L.C.C., da Silva Filho, E.C., da Silva Leite, C.M., 2013. The systems containing clays and clay minerals from modified drug release: a review. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.10.068>.

Debye, P., Anderson, H.R., Brumberger, H., 1957. Scattering by an inhomogeneous solid. II. The correlation function and its application. *J. Appl. Phys.* 28, 679–683. <https://doi.org/10.1063/1.1722830>.

Dos Santos, E.C., Rozynek, Z., Hansen, E.L., Hartmann-Petersen, R., Klitgaard, R.N., Løbner-Olesen, A., Michels, L., Mikkelsen, A., Plivelic, T.S., Bordallo, H.N., Fossum, J.O., 2017. Ciprofloxacin intercalated in fluorohectorite clay: identical pure drug activity and toxicity with higher adsorption and controlled release rate. *RSC Adv.* 7, 26537–26545. <https://doi.org/10.1039/c7ra01384a>.

dos Santos, E.C., Gates, W.P., Michels, L., Juranyi, F., Mikkelsen, A., da Silva, G.J., Fossum, J.O., Bordallo, H.N., 2018. The pH influence on the intercalation of the bioactive agent ciprofloxacin in fluorohectorite. *Appl. Clay Sci.* 166, 288–298. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.029>.

Doucet, Mathieu, Cho, Jae Hie, Alina, Gervaise, Bakker, Jurrian, Bouwman, Wim, Butler, Paul, Campbell, Kieran, Gonzales, Miguel, Heenan, Richard, Jackson, Andrew, Juhas, Pavol, King, Stephen, Kienzle, Paul, Krzywon, Jeff, Markvardsen, Anders, Nielsen Tor, A., 2017. SasView version 4.1. Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.438138>.

Dürr, S., Janko, C., Lyer, S., Tripal, P., Schwarz, M., Zaloga, J., Tietze, R., Alexiou, C., 2013a. Magnetic nanoparticles for cancer therapy. *Nanotechnol. Rev.* 2, 395–409. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2013-0011>.

Dürr, S., Janko, C., Lyer, S., Tripal, P., Schwarz, M., Zaloga, J., Tietze, R., Alexiou, C., 2013b. Magnetic nanoparticles for cancer therapy. *Nanotechnol. Rev.* <https://doi.org/10.1515/ntrev-2013-0011>.

- Feifel, S.C., Lisdas, F., 2011. Silica nanoparticles for the layer-by-layer assembly of fully electro-active cytochrome c multilayers. *J. Nanobiotechnol.* 9, 59. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-9-59>.
- Ferrage, E., 2016. Investigation of the interlayer organization of water and ions in smectite from the combined use of diffraction experiments and molecular simulations. A review of methodology, applications, and perspectives. *Clay Clay Miner.* 64, 348–373. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2016.0640401>.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: part I: montmorillonite hydration properties. *Am. Mineral.* 90, 1358–1374. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1776>.
- Gates, W.P., Bordallo, H.N., Aldridge, L.P., Seydel, T., Jacobsen, H., Marry, V., Churchman, G.J., 2012. Neutron time-of-flight quantification of water desorption isotherms of montmorillonite. *J. Phys. Chem. C* 116, 5558–5570. <https://doi.org/10.1021/jp2072815>.
- Gomes, J.D.A., Sousa, M.H., Tourinho, F.A., Aquino, R., Da Silva, G.J., Depeyrot, J., Dubois, E., Perzynski, R., 2008. Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: chemical and magnetic analysis. *J. Phys. Chem. C* 112, 6220–6227. <https://doi.org/10.1021/jp7097608>.
- Gul, I.H., Ahmed, W., Maqsood, A., 2008. Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrite synthesis by co-precipitation route. *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.05.032>.
- Gutiérrez, T.J., Alvarez, V.A., 2018. Nanoparticles for hyperthermia applications. In: *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813351-4.00032-8>.
- Hochepeid, J.F., Pileni, M.P., 2000. Magnetic properties of mixed cobalt-zinc ferrite nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 87, 2472–2478. <https://doi.org/10.1063/1.372205>.
- Hou, K., Wang, G., Zhu, Y., Ezzatahmedi, N., Fu, L., Tang, A., Yang, H., Xi, Y., 2019. Sepiolite/Fe₃O₄ composite for effective degradation of diuron. *Appl. Clay Sci.* 181, 105243. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105243>.
- Jamon, D., Donatini, F., Siblini, A., Royer, F., Perzynski, R., Cabuil, V., Neveu, S., 2009. Experimental investigation on the magneto-optic effects of ferrofluids via dynamic measurements. *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 1148–1154. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.10.038>.
- Jaynes, W.F., Bigham, J.M., 1987. Charge reduction, octahedral charge, and lithium retention in heated, Li-saturated smectites. *Clay Clay Miner.* 35, 440–448. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1987.0350604>.
- Jeun, M., Moon, S.J., Kobayashi, H., Shin, H.Y., Tomitaka, A., Kim, Y.J., Takemura, Y., Paek, S.H., Park, K.H., Chung, K.W., Bae, S., 2010. Effects of Mn concentration on the ac magnetically induced heating characteristics of superparamagnetic Mn_xZn_{1-x}Fe₂O₄ nanoparticles for hyperthermia. *Appl. Phys. Lett.* 96, 2008–2011. <https://doi.org/10.1063/1.3430043>.
- Jnaneswara, D.M., Avadhani, D.N., Daruka Prasad, B., Nagabhushana, B.M., Nagabhushana, H., Sharma, S.C., Prashantha, S.C., Shivakumara, C., 2014. Effect of zinc substitution on the nanocobalt ferrite powders for nanoelectronic devices. *J. Alloys Compd.* 587, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.146>.
- Kern, C.B., 2016. *Dispersão de nanopartículas magnéticas em meios complexos biodegradáveis*. Universidade de Brasília-UnB.
- Kneller, E.F., Luborsky, F.E., 1963. Particle size dependence of coercivity and remanence of single-domain particles. *J. Appl. Phys.* 34, 656–658. <https://doi.org/10.1063/1.1729324>.
- Komadel, P., 1996. Dissolution of hectorite in inorganic acids. *Clay Clay Miner.* 44, 228–236. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440208>.
- Komadel, P., Madejová, J., Bujdák, J., 2005. Preparation and properties of reduced-charge smectites - a review. *Clay Clay Miner.* <https://doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530401>.
- Kopcansky, P., Timko, M., Koneracka, M., Zavisova, V., Kubovcikova, M., Molcan, M., Balejckova, L., Tomasovicova, N., Rajnak, M., Gdovinova, V., 2018. Magnetic fluids and their complex systems. In: *Springer Proceedings in Physics*, https://doi.org/10.1007/978-3-319-61109-9_8.
- LaMer, V.K., Dinegar, R.H., 1950. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4847–4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>.
- López-Ortega, A., Lottini, E., Fernández, C.D.J., Sangregorio, C., 2015. Exploring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoparticles for the development of a rare-earth-free permanent magnet. *Chem. Mater.* 27, 4048–4056. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01034>.
- Mahdavinia, G.R., Rahmani, Z., Mosallanezhad, A., Karami, S., Shahriari, M., 2016. Effect of magnetic laponite RD on swelling and dye adsorption behaviors of κ-carrageenan-based nanocomposite hydrogels. *Desalin. Water Treat.* 57, 20582–20596. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1111808>.
- Mahdavinia, G.R., Soleymani, M., Sabzi, M., Azimi, H., Atlasi, Z., 2017. Novel magnetic polyvinyl alcohol/laponite RD nanocomposite hydrogels for efficient removal of methylene blue. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 2617–2630. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.017>.
- Mariosi, F.R., Venturini, J., da Cas Viegas, A., Bergmann, C.P., 2019. Lanthanum-doped spinel cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles for environmental applications. *Ceram. Int.* <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.266>.
- Michels, L., Fossum, J.O., Roznyek, Z., Hemmen, H., Rustenberg, K., Sobas, P.A., Kalantzopoulos, G.N., Knudsen, K.D., Janek, M., Plivelic, T.S., da Silva, G.J., 2015. Intercalation and retention of carbon dioxide in a smectite clay promoted by inter-layer cations. *Sci. Rep.* 5, 8775. <https://doi.org/10.1038/srep08775>.
- Michels, L., Méheust, Y., Altoé, M.A.S., Dos Santos, É.C., Hemmen, H., Droppa, R., Fossum, J.O., Da Silva, G.J., 2019. Water vapor diffusive transport in a smectite clay: Cationic control of normal versus anomalous diffusion. *Phys. Rev. E* 99, 1–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.013102>.
- Oliveira, L.C., Rios, R.V.R., Fabris, J.D., Sapag, K., Garg, V.K., Lago, R.M., 2003. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Appl. Clay Sci.* 22, 169–177. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00156-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00156-4).
- Pacakova, B., Kubickova, S., Reznickova, A., Niznansky, D., Vejpravova, J., 2017. Spinel ferrite nanoparticles: correlation of structure and magnetism. *Magn. Spinel Synth. Prop. Appl.* 3–30. <https://doi.org/10.5772/66074>.
- Paula, F.L.O., Aquino, R., Da Silva, G.J., Depeyrot, J., Tourinho, F.A., Fossum, J.O., Knudsen, K.D., 2007. Small-angle X-ray and small-angle neutron scattering investigations of colloidal dispersions of magnetic nanoparticles and clay nanoplatelets. *J. Appl. Crystallogr.* 40, 269–273. <https://doi.org/10.1107/S0021889807009181>.
- Paula, F.L.O., da Silva, G.J., Aquino, R., Depeyrot, J., Fossum, J.O., Knudsen, K.D., Helgesen, G., Tourinho, F.A., 2009. Gravitational and magnetic separation in self-assembled clay-ferrofluid nanocomposites. *Braz. J. Phys.* 39, 163–170. <https://doi.org/10.1590/S0103-97332009000200007>.
- Pilati, V., Cabreira Gomes, R., Gomide, G., Coppola, P., Silva, F.G., Paula, F.L.O., Perzynski, R., Goya, G.F., Aquino, R., Depeyrot, J., 2018. Core/shell nanoparticles of non-stoichiometric Zn-Mn and Zn-Co ferrites as thermosensitive heat sources for magnetic fluid hyperthermia. *J. Phys. Chem. C* 122, 3028–3038. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11014>.
- Prabhakaran, T., Mangalaraja, R.V., Denardin, J.C., Jiménez, J.A., 2017. The effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of co-precipitated CoFe₂O₄ nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 716, 171–183. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.048>.
- Romanov, V.N., 2013. Evidence of irreversible CO₂ intercalation in montmorillonite. *Int. J. Greenh. Gas Control* 14, 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.01.022>.
- Rondinone, A.J., Samia, A.C.S., Zhang, Z.J., 2000. Characterizing the magnetic anisotropy constant of spinel cobalt ferrite nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* 76, 3624–3626. <https://doi.org/10.1063/1.126727>.
- Ruzicka, B., Zaccarelli, E., 2011. A fresh look at the laponite phase diagram. In: *Soft Matter*, pp. 1268–1286. <https://doi.org/10.1039/c0sm00590h>.
- Sharma, S.K., 2017. Complex magnetic nanostructures: synthesis, assembly and applications. In: *Complex Magnetic Nanostructures: Synthesis, Assembly and Applications*, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-52087-2>.
- Sousa, M.H., Tourinho, F.A., Depeyrot, J., Da Silva, G.J., Lara, M.C.F.L., 2001. New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures. *J. Phys. Chem. B* 105, 1168–1175. <https://doi.org/10.1021/jp0039161>.
- Stöter, M., Rosenfeldt, S., Breu, J., 2015. Tunable exfoliation of synthetic clays. *Annu. Rev. Mater. Res.* 45, 129–151. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070214-020830>.
- Sugimoto, M., 2004. The past, present, and future of ferrites. *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 269–280. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1999.tb20058.x>.
- Sun, Y., Duan, L., Guo, Z., Duanmu, Y., Ma, M., Xu, L., Zhang, Y., Gu, N., 2005. An improved way to prepare superparamagnetic magnetite-silica core-shell nanoparticles for possible biological application. *J. Magn. Magn. Mater.* 285, 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.07.016>.
- Tourinho, F.A., Franck, R., Massart, R., 1990. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *J. Mater. Sci.* 25, 3249–3254. <https://doi.org/10.1007/BF00587682>.
- Tzitzios, V., Basina, G., Bakandritsos, A., Hadjipanayis, C.G., Mao, H., Niarchos, D., Hadjipanayis, G.C., Tucek, J., Zboril, R., 2010. Immobilization of magnetic iron oxide nanoparticles on laponite discs - an easy way to biocompatible ferrofluids and ferrogels. *J. Mater. Chem.* 20, 5418–5428. <https://doi.org/10.1039/c0jm00061b>.
- Underwood, T.R., Bourg, I.C., 2020. Large-scale molecular dynamics simulation of the dehydration of a suspension of smectite clay nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 124, 3702–3714. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11197>.
- Vaidyanathan, G., Sendhilnathan, S., Arulmurugan, R., 2007. Structural and magnetic properties of Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ nanoparticles by co-precipitation method. *J. Magn. Magn. Mater.* 313, 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.01.010>.
- Valdés, L., Hernández, D., de Ménorval, L.C., Pérez, I., Altschuler, E., Fossum, J.O., Rivera, A., 2016. Incorporation of tramadol drug into Li-fluorohectorite clay: a preliminary study of a medical nanofluid. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 2016, 767–771. <https://doi.org/10.1140/EPJST/E2015-50323-X>. 2254 225.
- Viseras, C., Cerezo, P., Sanchez, R., Salcedo, I., Aguzzi, C., 2010. Current challenges in clay minerals for drug delivery. *Appl. Clay Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.01.007>.
- Xiao, S.H., Jiang, W.F., Li, L.Y., Li, X.J., 2007. Low-temperature auto-combustion synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowder. *Mater. Chem. Phys.* 106, 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.05.021>.
- Yi, D.K., Lee, S.S., Ying, J.Y., 2006. Synthesis and applications of magnetic nanocomposite catalysts. *Chem. Mater.* 18, 2459–2461. <https://doi.org/10.1021/cm052885p>.
- Zhang, M., Cushing, B.L., O'Connor, C.J., 2008. Synthesis and characterization of monodisperse ultra-thin silica-coated magnetic nanoparticles. *Nanotechnology* 19. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/8/085601>.